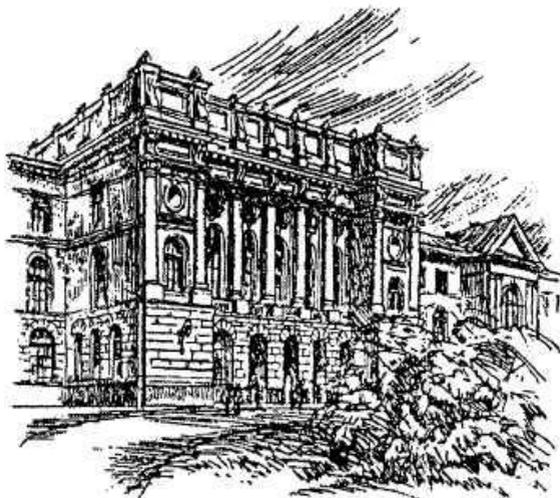


**Федеральное агентство по образованию
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

А.Л. Куранов, А.В. Корабельников, А.М. Михайлов

**ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ
И МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ
ЗАЩИТЫ ГИПЕРЗВУКОВОГО
ЛЕТАТЕЛЬНОГО АППАРАТА**

Учебное пособие



**Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2014**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Анализ состояния разработок по ГЛА на углеводородном топливе.....	6
1.1. Зарубежные программы.....	6
1.2. Схемы теплозащиты и организации сверхзвукового горения в КС ГПВРД.....	31
Контрольные вопросы к главе 1.....	43
Глава 2. Активная тепловая защита и термохимическое преобразование углеводородного топлива.....	46
2.1. Химическая регенерация тепла как основа АТЗ.....	46
2.2. Паровая конверсия углеводородов как основной процесс ХРТ.....	49
2.3. Теплосъем с поверхности катализатора.....	53
Контрольные вопросы к главе 2.....	62
Глава 3. Бортовые катализаторы конверсии углеводородов....	64
3.1. Технология планарных катализаторов.....	66
3.2. Технология каркасных катализаторов.....	93
Контрольные вопросы к главе 3.....	102
Глава 4. Математическое моделирование ТХР.....	104
4.1. Расчет ТХР на основе приближения узкого канала.....	104
4.2. Расчет ТХР с использованием одномерных уравнений тепломассопереноса.....	138
Контрольные вопросы к главе 4.....	157
Глава 5. Исследовательский стенд для тепловых испытаний ТХР.....	159
5.1. Описание стенда.....	159
5.2. Используемые измерительные приборы.....	162
5.3. Разработка системы управления и регистрации параметров стенда.....	167
Контрольные вопросы к главе 5.....	195
Глава 6. Экспериментальные исследования паровой	

конверсии углеводородного топлива.....	197
6.1. План первого этапа экспериментов и анализ полученных результатов.....	197
6.2. План второго этапа экспериментов и анализ полученных результатов.....	209
Контрольные вопросы к главе 6.....	223

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в ведущих странах при проведении исследований в области новых видов авиационно-космической техники большое внимание уделяется разработке ключевых технологий создания гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА), особенно гиперзвуковых крылатых ракет (ГКР) со скоростью $M = 6-8$. Интерес, проявляемый к ГКР, обусловлен перспективой получения следующих боевых преимуществ: малое подлетное время (до 10 мин и менее при дальности пуска около 1000 км), сравнительно низкая уязвимость средств воздушно-космического нападения, способных выполнять крейсерский полет со скоростями $M = 6-8$ и более на высотах 35-40 км, от современных и перспективных средств ПВО; универсальность применения (самолеты стратегической и тактической авиации, надводные корабли и подводные лодки, баллистические ракеты).

Чтобы ГЛА удовлетворяли предъявляемым к ним требованиям, разрабатываемые для них силовые установки должны обладать высокими тягово-экономическими характеристиками при относительно малой массе конструкции. В качестве основных силовых установок на современном этапе рассматриваются гиперзвуковые прямоточные воздушно-реактивные двигатели (ГПВРД) со сверхзвуковой скоростью потока в камере сгорания, имеющие наибольшее значение удельного импульса в требуемом диапазоне скоростей и использующие углеводородное топливо.

Основные усилия разработчиков, занимающихся исследованием ГЛА и их силовых установок, направлены на создание научно-технического и технологического задела, способного обеспечить разработку и принятие на вооружение данного вида техники в ближайшее десятилетие. Среди наиболее сложных технологических проблем, возникающих при этом, центральное место занимают следующие: создание новых силовых

установок и топлив для них, интеграция силовой установки и планера ЛА, разработка перспективных высокотемпературных материалов, а также принципов и систем управления отдельными системами и ЛА в целом.

Наибольший объем исследований в этой области выполняется в США. Аналогичные исследования ведутся во Франции, Германии и Японии, причем ближайшей целью разработчиков является создание экспериментальных образцов ГЛА и их силовых установок, на базе которых в ближайшие 5-10 лет возможно создание ГКР различных классов большой дальности, а в дальнейшем перспективных пилотируемых гиперзвуковых самолетов.

Глава 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ РАЗРАБОТОК ПО ГЛА НА УГЛЕВОДОРОДНОМ ТОПЛИВЕ

1.1. Зарубежные программы

Применение конверсии углеводородных топлив для целей охлаждения теплонапряжённых частей высокоскоростных ЛА и организации их горения в сверхзвуковом потоке воздуха рассматриваются специалистами с 60-х годов прошлого века [1]. Современные обзоры по управлению тепловым состоянием ГЛА и жидким углеводородным топливам для гиперзвуковых полётов представлены в [2,3].

В 1989 г. в результате совместных усилий НАСА и ВМФ США был разработан проект палубного самолета с крейсерской скоростью 5М, взлетным весом 36т, радиусом действия 2000 км и максимальной высотой полета 27000м. В проекте предусматривалось, что камера сгорания и сопло двигателя будут охлаждаться специальной жидкостью “Syltherm 800” ($t_{\text{зам}} = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $p=1\text{атм}$), которая будет отдавать тепло в кожухотрубном теплообменнике-реакторе для проведения каталитической реакции дегидрирования метилциклогексана C_7H_{14} . Принципиальная схема системы охлаждения аппарата приведена на рис.1.1 Разложение C_7H_{14} на толуол и водород происходит на платиновом катализаторе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре $t=450^{\circ}\text{C}$ и давлении 42 атм. При 100% степени конверсии поглощение тепла составляет 2,3 МДж/кг. Вес двухконтурной системы охлаждения, включая панели охлаждения теплонапряженных частей, составляет 13% от взлетного веса. Системы охлаждения прошли стендовые испытания, однако о дальнейшей судьбе проекта ничего не известно.

В 1992г. Martin Marietta Astronautics Group представила проект аэрокосмического самолета с метан-ацетиленовым циклом (рис.1.2). Этот проект (MACASP) предлагался как альтернативный

проекту NASP с одним лишь отличием от последнего, а именно, водород заменяется на метан, который проходит по трубам вдоль передних кромок крыльев и за счет тепла аэродинамического нагрева разлагается в реакции термического крекинга на водород и ацетилен, которые затем поступают в камеру сгорания: $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$

По утверждению авторов, стоимость выведения 1 кг полезной нагрузки на орбиту для их самолета на порядок ниже, чем у проекта NASP. Однако они отдают себе отчет в том, что их концептуальная конструкция самолета нуждается в глубокой и тщательной проработке, в том числе и в части организации конверсии метана в полете, и изучении кинетики горения получаемой смеси в сверхзвуковом потоке воздуха.

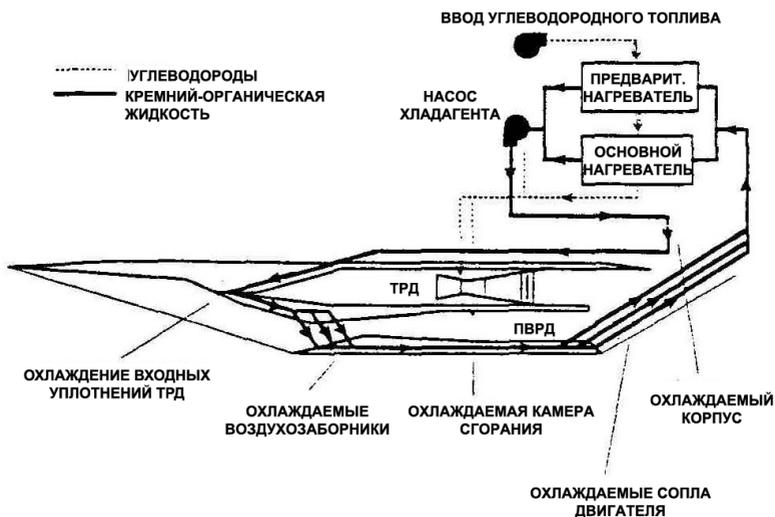


Рис.1.1. Принципиальная схема системы охлаждения самолёта с $M=5$

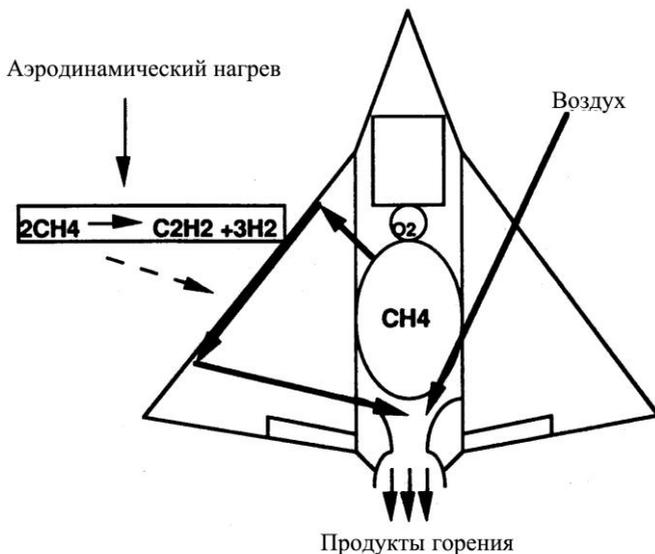


Рис.1.2. Аэрокосмический самолет с метан - ацетиленовым циклом

В 1995 г. началась программа военно-воздушных сил США по гиперзвуковым технологиям (HyTech) [4]. Цель этой программы – разработка демонстрационного образца гиперзвукового воздушно-реактивного двигателя на углеводородном топливе для чисел $M = 4 - 8$. Ближайший объект применения – крылатая ракета с дальностью полёта 1400 км (рис. 1.3). Хотя эта программа была направлена на создание одноразовых систем со временем полета не более 12 мин, она закладывает научно-техническую и технологическую базу для разработки гиперзвуковых аппаратов на эндотермическом углеводородном топливе широкого спектра применения: ракеты, самолеты, трансатмосферные аппараты многократного использования.

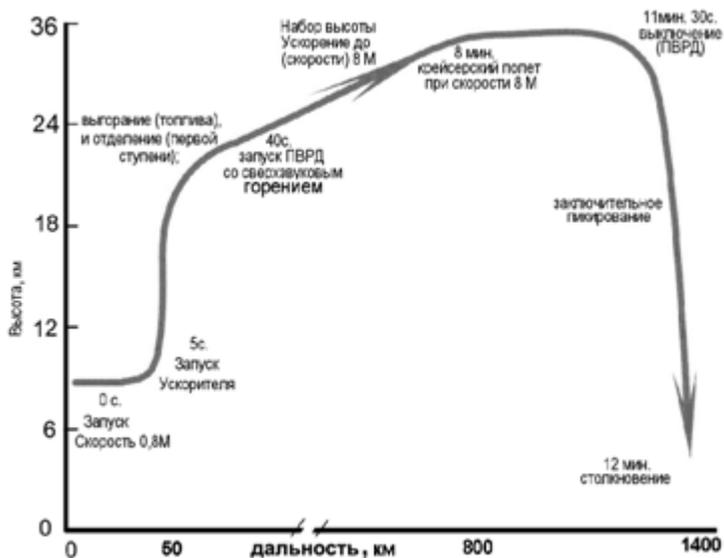


Рис. 1.3. Траектория полёта гиперзвуковой ракеты, разрабатываемой по программе НуТеш

Программа НуТеш была рассчитана на 9 лет (рис. 1.4). В период 1995-2001 г.г. разрабатывалась концепция аппарата в целом и его отдельных частей (воздухозаборник, камера сгорания, теплообменники-реакторы, сопло и др.), а также проходили их испытания (рис. 1.5).

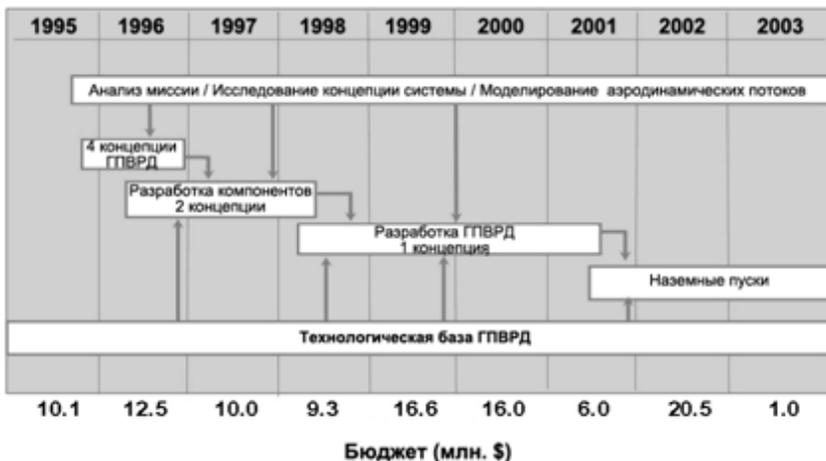


Рис. 1.4. План разработки программы НуTech

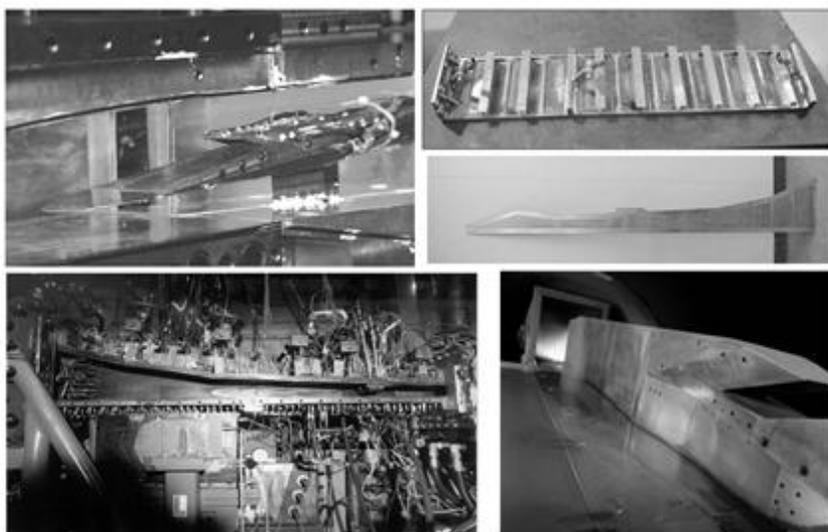


Рис.1.5. Компоненты ГПВРД на углеводородном топливе

Период наземных испытаний был разбит на 3 этапа (рис.1.6). На этапе PTE (Performance Test Engine) изготовлен и испытан двигатель тяжёлого веса. Следующий двигатель GDE-1 (Ground Demonstration Engine) представлял собой лёгкий двигатель лётного

типа, но с тяжёлыми компонентами топливной системы, причём топливо подавалось отдельно для охлаждения конструкции и в камеру сгорания, хотя в последнем случае оно и подвергалось частичному крекированию в специальном блоке. Сделано это было на первом этапе для отработки отдельных подсистем топливной системы.

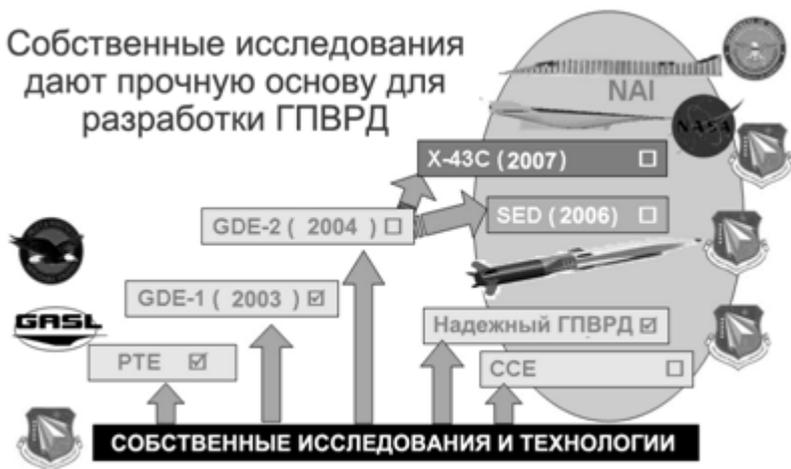


Рис. 1.6. План испытаний ГПВРД по программе НуTech

Общая схема топливной системы ГПВРД с использованием эндотермического топлива JP-7 представлена на рис.1.7. Функциональная схема испытаний GDE-1 дана на рис.1.8, а на рис. 1.9 приведена фотография испытательного стенда в исследовательском центре GASL (Ронкомкома). Стендовые испытания GDE-1 при $M=4,5$ и $M=6,5$ были успешно проведены в июне 2003 г.



Технические проблемы:

- 1) соотношение тепловой нагрузки, отвода тепла и потребности в продуктах разложения топлива
- 2) работоспособность и управляемость
- 3) конструкционная устойчивость к высоким температурам
- 4) коксование топлива
- 5) работа камеры сгорания в условиях полёта

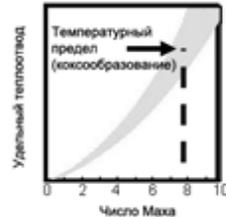


Рис.1.7. Схема топливной системы ГПВРД

Цели:

- конструкционные и тепловые испытания
- проверка работоспособности и управляемости на конвертированном эндотермическом топливе (керосин JP-7)

Разработки:

- конструкция охлаждаемого топливом двигателя
- стендовая топливная система



Рис.1.8. Функциональная схема испытаний GDE-1



Рис.1.9. Стендовые испытания GDE-1 в исследовательском центре GASL

У двигателя GDE-2 топливная система выполнена в легком полётном варианте по замкнутой схеме (рис. 1.10), т.е. топливо, пройдя по теплозащитным панелям, поступало в камеру сгорания. Дополнительной особенностью GDE-2 является воздухозаборник с изменяемой геометрией, показанный на рис.1.11. Первоначально испытания GDE-2 должны были быть завершены к 2004 г, однако их проведение отложилось до 2005 г, когда финансовым партнёром BBC стало оборонное агентство перспективных исследовательских проектов DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency). Двигатель GDE-2 прошёл успешные испытания в марте 2006 в 8-футовой высокотемпературной трубе NASA.

Цели:

- снижение рисков при летных испытаниях
- разработка и демонстрация топливной системы замкнутого цикла

Разработки:

- конструкция охлаждаемого топливом двигателя
- топливная система, применимая в условиях полета
- электродвигатель/контроллер и насос
- измерение, управление и распределение потоков топлива



Рис.1.10. Функциональная схема испытаний GDE-2

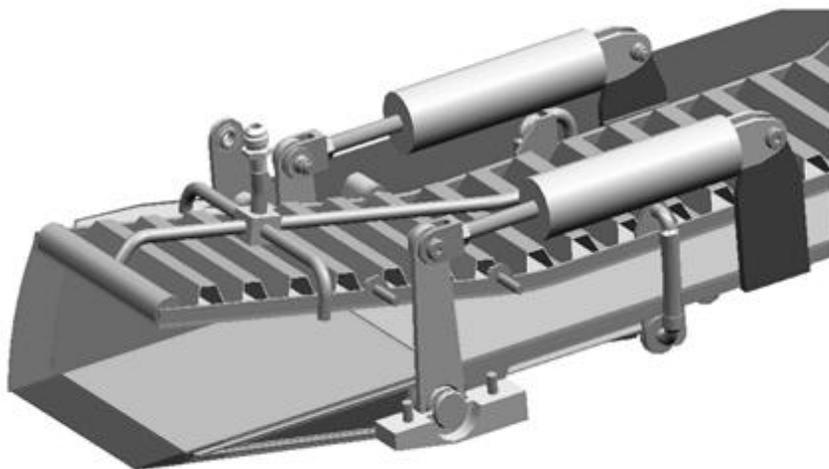


Рис.1.11. Воздухозаборник с изменяемой геометрией

Следующим этапом в разработке ГЛА на углеводородном топливе должны были стать лётные испытания двигателя HyTech по программе SED (Scramjet Engine Demonstrator) и в составе

опытного ЛА Х-43С (рис 1.6). Известно, что NASA провело 3 испытания ГПВРД на водороде (рис.1.12), два из которых на М=7 и 10 прошли успешно, однако программа Х-43 в дальнейшем была закрыта.

Программа НАСА "Hyper-X"

Цели: продемонстрировать, подтвердить и развить технологии для создания гиперзвукового самолета на базе планера с интегрированным ГПВРД

защелкивающиеся интеркоммерсы
высокотемпературные материалы
прогнозные экраны
инструменты разработки

Летные испытания Х-43:
- три одноразовых
исследовательских ЛА
(два для М = 7, один для М = 10)

Результаты программы:

- 1. Планируемая скорость: М=7*
- 2. Скорость: М=10,1*
- 3. Высота: М = 9.68*

2 июня 2002. Отказ бустера.

27 марта 2004. Успешно.

16 ноября 2004. Успешно.



Рис. 1.12. Программа NASA Hyper-X

Профинансировав наземные испытания двигателя GDE-2, DARPA стало и партнёром BBC в реализации программы SED, получившей название проекта X-51 [5].

Основными целями проекта X-51A (буква А указывает на вариант дизайна в серии аппаратов) являются:

- испытание в полете двигателя ГПВРД (HyTech), работающего на эндотермическом топливе в диапазоне $M = 4.5 \div 6.5$;

- получение данных наземных и летных испытаний активно-охлаждаемого работающего двигателя ГПВРД с автоматическим управлением;
- демонстрация жизнеспособности ГПВРД на эндотермическом топливе в полетных условиях;
- создание тяги, превышающей лобовое сопротивление, что послужит доказательством жизнеспособности ЛА с ГПВРД в автономном полете.

Летательный аппарат Х-51 в сборе (рис. 1.13) состоит из планера-волнолёта с ГПВРД (экспериментальный модуль), переходного отсека и твёрдотопливного ракетного ускорителя. Длина аппарата в сборе – 7,6 м, вес – 1780 кг. Длина экспериментального модуля – 4,3 м, ширина 0,58 м, вес – 670 кг, включая 120 кг топлива JP-7. Всего планировалось провести 4 лётных эксперимента с работающим ГПВРД, начиная с августа 2009 года. Примерная траектория полётов представлена на рис 1.14. Аппарат Х-51А в сборе будет устанавливается под крылом бомбардировщика Б-52, который поднимет его с базы ВВС Эдвардс в Калифорнии на высоту 15 км ($M = 0,8$). Далее ускоритель разгонит экспериментальный модуль в течение приблизительно 35 сек до высоты ~ 18 км и скорости $M=4,5$, что будет достаточно для запуска ГПВРД. После отделения разгонщика волнолёт самостоятельно ускорится до $M=6$ и будет продолжать горизонтальный полёт на высоте 25-30 км. Работа двигателя планируется в течение 240 сек до полного выгорания топлива. Далее следует пассивный спуск и торможение до момента падения в океан примерно в 750 км от точки отделения экспериментального модуля от разгонщика. Спасение аппарата после приводнения не предусматривается.

При создании двигателя SJX61-1 для полётов Х51А использовались опыт и технические решения, полученные в ходе разработки двигателя GDE-2, многие их части практически

аналогичны, хотя воздухозаборник имеет фиксированную геометрию. Общий вид двигателя с системой охлаждения топливом показан на рис. 1.15. Жидкое топливо JP-7, протекая по панелям теплообменника по направлению от воздухозаборника к соплу, охлаждает теплонапряжённые части конструкции, а само нагревается. Система управления двигателя регулирует давление подачи топлива так, чтобы по мере его нагрева не допустить кипения. К тому времени, когда топливо покидает теплообменник, оно приходит в сверхкритическое термодинамическое состояние. Затем топливо направляется к распределительным клапанам, проходя через которые оно расширяется и переходит в парообразное состояние. В таком виде топливо инжектируется в камеру сгорания. Для первоначального запуска двигателя и подготовки топлива JP-7 в рабочее состояние на борту X51A имеется некоторое количество дополнительного топлива – этилена.

К настоящему времени закончились наземные испытания двигателя X51A в режимах, моделирующих по скорости и динамическому напору условия предстоящих полётов.

Программа лётных испытаний ГПВРД на эндотермическом углеводородном топливе должна была завершиться в 2010 году. Проект X51A, на финансирование которого выделено 246 миллионов долларов, охватывает 7-летний период и является плодом совместных усилий ВВС США, DARPA, NASA, компаний Boeing, Pratt and Whitney.



Рис. 1.13. Аппарат X-51A в сборке

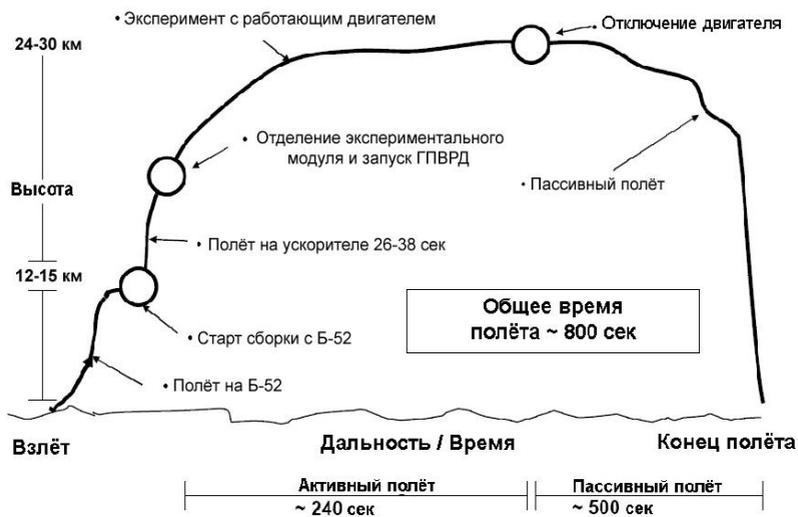


Рис. 1.14. Траектория полёта X-51A

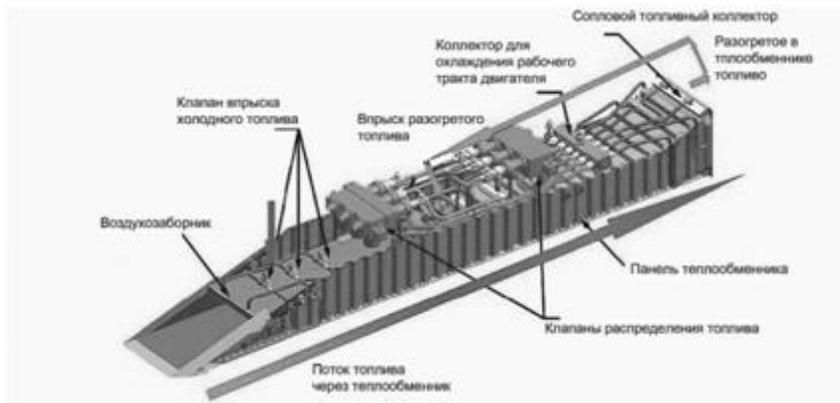


Рис. 1.15. Общий вид двигателя для наземных испытаний

Первый полет аппарата X-51A состоялся 26 мая 2010г.[6] Аппарат был поднят самолетом-носителем Б-52 на высоту около 15 км и сброшен, после чего включился твердотопливный ракетный ускоритель, разогнавший ЛА до скорости $M=4,8$ на высоте 19,8 км. После отделения разгонной ступени включился двигатель X-51A, работая сначала на смеси этилена и авиационного керосина JP-7, а затем на продуктах термодеструкции JP-7. Максимальная высота полета X-51A составила 21 км, а максимальная скорость $M=4.88$. После 143-х секундного полета начались перебои со связью, аппарат стал терять скорость и на 200 секунде был уничтожен. Таким образом, расчетные параметры ($M=6$ и время полета 300сек) не были достигнуты. В качестве причины не до конца выполненной программы полёта называется прорыв горячих продуктов сгорания во внутренний отсек аппарата и выход вследствие этого системы телеметрии.

Второе летное испытание X-51 состоялось 13 июня 2011 года. После сброса с самолёта-носителя В-52 аппарат был разогнан до скорости немного большей $M=5$, двигатель включился, используя этилен в качестве горючего, но топливо JP-7 не воспламенилось, произошел незапуск («unstart»)

воздухозаборника, и X-51A упал в море на трассе полета. Во время третьего полета 14 августа 2012 года, когда ещё работал твердотопливный ускоритель, произошёл отказ в работе одного из стабилизаторов ГЛА, в результате чего дальнейший полёт был невозможен и аппарат потерян.

В конце 2003 г. в США началась новая совместная программа DARPA и ВВС США под названием FALCON (Force Application and Launch from Continental USA) [7]. Конечная цель этой программы – обеспечить к 2025 г. вооруженные силы США летательным аппаратом многоразового использования, имеющим гиперзвуковую крейсерскую скорость с числом $M = 7$ и выше, что дает возможность обеспечить срочную доставку боеприпасов к враждебному объекту в любом месте Земного шара в течение 2-х или менее часов с нанесением удара в 3 или менее метрах от цели на скорости 1200м/сек. Этот аппарат HCV (hypersonic cruise vehicle) должен взлетать и садиться «по самолетному» с обычной взлетно-посадочной полосы, неся при этом 5-тонную нагрузку в виде крылатых ракет, небольшого диаметра авиабомб, планирующих гондол с военным снаряжением и т.д. Вкладом проекта FALCON в будущее, помимо усиления мощи и эффективности вооруженных сил США, могут стать коммерческие рейсы между Вашингтоном и Сингапуром или им подобные.

Для достижения поставленной цели в программе намечено создание ряда технологических аппаратов НТВ (Hypersonic Technology Vehicles) [8], призванных продемонстрировать ключевые гиперзвуковые технологии (рис.1.16).



Рис. 1.16. Серия аппаратов, разрабатываемых по программе FALCON

В результате решения сложных научно-технических и конструкторско-технологических задач будут разработаны:

- аэродинамическая схема аппарата, обеспечивающая высокое качество на гиперзвуковых скоростях;
- высокоскоростные двигатели комбинированного цикла ТРД-ПВРД-ГПВРД;
- высокотемпературные материалы и конструкции;
- системы теплозащиты и управления тепловым состоянием ГЛА;
- системы связи (в том числе через плазменную оболочку), навигации, наведения и управления на гиперзвуковых скоростях.

Рассмотрим кратко назначение каждого из технологических аппаратов НТВ и состояние разработок на сегодняшний день.

НТВ-1 – это аппарат без двигательной установки, предназначенный исключительно для наземных испытаний ряда конструкционных материалов, а также аэродинамических и термочрезносных характеристик отдельных элементов ЛА.

НТВ-2 – это гиперзвуковой планирующий аппарат с

ракетным стартовым ускорителем (boost-glide vehicle). Он сможет совершать длительные внутриатмосферные гиперзвуковые полёты большой продольной и боковой дальности. Фаза атмосферного планирования будет достигать 50 минут, и этим НТВ-2 значительно отличается от традиционных спускаемых по баллистической траектории космических аппаратов с кратковременным нахождением в плотных слоях атмосферы (рис.1.17). Продольная дальность планирующих полётов после отделения от ракеты-носителя составит 9000 морских миль (около 17 тыс. км), а боковая - 3000 морских миль (около 6 тыс. км).

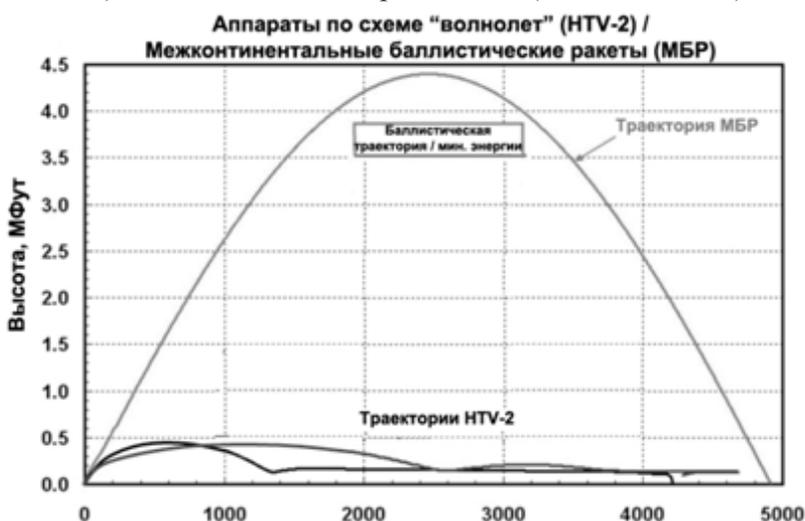


Рис. 1.17. Сравнение траекторий НТВ-2 и баллистического аппарата

Всего планировалось провести два отличающихся по степени риска полёта в мае и октябре 2009 г. Длительный гиперзвуковой атмосферный полёт налагает особые требования к аэродинамической схеме аппарата и термомеханической прочности его конструкции, поэтому в настоящее время выполняется обширная программа наземных испытаний в аэродинамических трубах в диапазоне предполагаемых полётов со скоростями $M=6-16$, определяются характеристики металлических,

композиционных и теплоизоляционных материалов, используемых в НТВ-2, разрабатываются и тестируются программы вычислительной гидродинамики. Также готовится к работе комплект бортовой контрольно-измерительной аппаратуры для сбора и передачи на Землю необходимой информации: датчики температуры, давления, ускорения, калориметры, инерциальные датчики, гироскопы, зонды для исследования плазмы и ряд других. Большинство методик измерения были апробированы NASA при полётах гиперзвукового аппарата Х43А.

Третий из серии технологических аппаратов НТВ-3Х – это ГЛА многоразового использования с комбинированной двигательной установкой на углеводородном топливе. Он будет взлетать и садиться «по-самолётному» и иметь крейсерскую скорость $M=6$. НТВ-3Х призван продемонстрировать ключевые гиперзвуковые технологии, которые будут лежать в основе дальнейшего развития гиперзвуковой техники для полётов со скоростями $M=9$ и более. Именно такие скорости, по мнению разработчиков программы FALCON, позволят им реализовать главную цель программы – быстрое оперативное достижение любой точки мира с территории континентальной части США. В долгосрочной перспективе это будут аппараты на водородном топливе. Однако на сегодняшний день небольшой аппарат на углеводородном топливе поможет значительно снизить стоимость программы, продемонстрировав тем не менее осуществимость создания гиперзвукового самолёта.

Двигательная система многоразового ГЛА должна работать в широком диапазоне эксплуатационных условий. Концепция комбинированной ДУ для НТВ-3Х представлена на рис.18. Это трехступенчатая двигательная система:

1-я ступень: ТРД с $M = 0 \div 4$

2-я ступень: ПВРД с $M = 2,5 \div 5$ (дозвуковое горение в КС)

3-я ступень: ГПВРД с $M = 5 \div 6$ (сверхзвуковое горение в КС)



Рис. 1.18. Концепция комбинированной ДУ

ДУ имеет два воздушных тракта. В верхнем (низкоскоростном) тракте расположены турбины, в нижнем (высокоскоростном) – двухрежимный ПВРД. Интеграция обоих воздушных трактов в единую систему с общими воздухозаборником и соплом представляет собой труднейшую задачу, стоящую перед конструкторами НТВ-3Х. Положение ещё усложняется тем, что на определённой фазе полёта функционируют одновременно оба тракта с горением в каждом из них. Для решения этой задачи предусматривается изменяемая в полёте геометрия воздухозаборника и сопла. Общий вид ДУ НТВ-3Х показан на рис.1.19.

Разработка комбинированной двигательной установки ведётся одновременно по двум программам – HiSTED (High Speed Turbine Engine Demonstration) и FaCET (Falcon Combined-cycle Engine Technology).

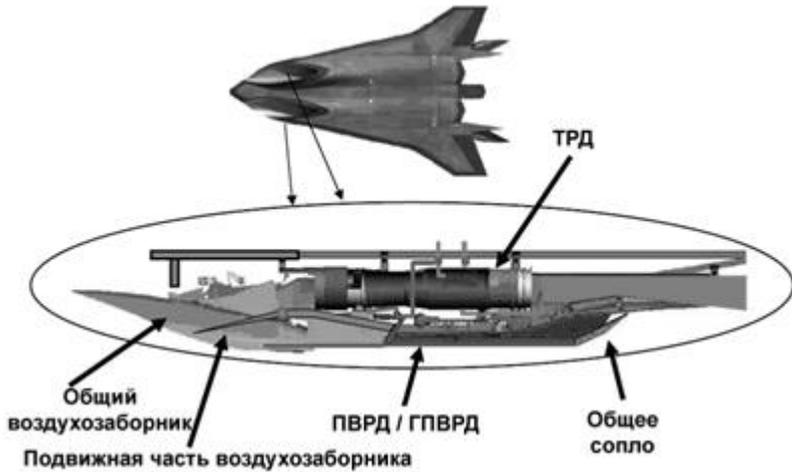


Рис.1.19. Общий вид ДУ НТВ-3Х

Цель программы HiSTED – проведение наземных испытаний турбореактивного двигателя, способного развить скорость $M=4$. Две двигателестроительные компании Williams International (Детройт, шт. Мичиган) и Liberty Works (Индианаполис, шт. Индиана) осуществляют доводку своих двигателей под условия полёта НТВ-3Х. Цель программы FaCET – проведение наземных испытаний сначала каждого из элементов тракта ДУ по отдельности (воздухозаборник, камера сгорания, сопло), а затем комбинированного двигателя в целом.

К настоящему моменту времени проведены испытания небольших моделей воздухозаборника (рис. 1.20) и сопла (рис. 1.21) в испытательном центре компании Lockheed Martin, а также модели камеры сгорания ПВРД в исследовательском технологическом центре UTRC (рис. 1.22).

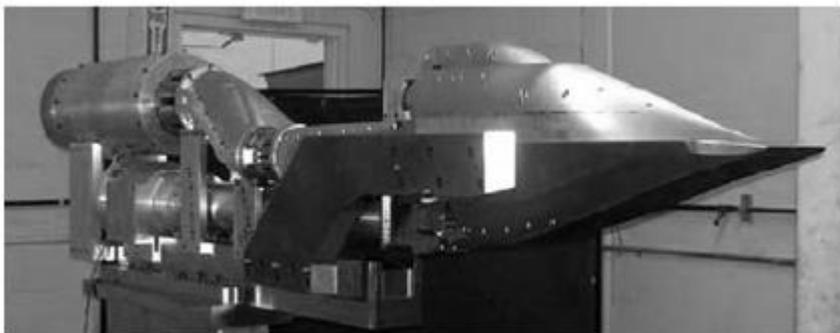


Рис. 1.20. Модель воздухозаборника на испытательном стенде



Рис. 1.21. Модель сопла на испытательном стенде



Рис. 1.22. Исследовательский центр UTRC

Начало наземных испытаний макета комбинированной ДУ было запланировано на конец 2008 г. в Центре им. Арнольда в

Теннеси. Учитывая колоссальный объём и сложность предстоящей работы, первый полёт НТВ-3Х был условно намечен на 2012 год.

Во Франции наряду с военной гиперзвуковой программой «Promethee» с 2003 года проводится программа создания ГЛА под названием LEA [9], основными целями которой являются:

- определение методологии разработки гиперзвукового ЛА, включающей наземные испытания и численное моделирование;
- разработка необходимых для этого инструментов (как экспериментальных, так и численных);
- применение этой методологии к разработке упрощённого экспериментального образца ГЛА
- подтверждение осуществимости гиперзвукового полёта в заданном диапазоне скоростей в серии лётных испытаний.

В программе LEA предусматривается проведение 4 лётных испытаний одноразовых ГЛА в диапазоне $M=4-8$ в период 2011-2013 гг. Концепция испытаний во многом напоминает программу полётов американского проекта X-51 и показана на рис.1.23. Запускаемый с самолёта ракетный ускоритель разгонит экспериментальный ЛА до скорости, необходимой для запуска ПВРД, после чего полёт продолжится уже в автономном режиме в течение 20-30 сек. Данные о полёте будут передаваться телеметрией на наземный центр управления. Спасение аппаратов не предусматривается.



Рис. 1.23. План полёта аппарата LEA

Основные принципы конструирования экспериментального ГЛА и его ДУ были определены в 2006 г. В настоящее время выполняется рабочий проект ЛА, а в 2010 году прошли испытания аэродинамической конфигурации аппарата методом обдува в свободной струе. Большое внимание в программе уделяется разработке технологии ПВРД. Исследования ведутся по различным направлениям, в том числе:

- изменяемая геометрия тракта двигателя для оптимизации его работы во всём диапазоне полётных чисел Маха;
- выбор топлива как для охлаждения конструкции, так и для организации эффективного горения в КС;
- процессы смешения, воспламенения и горения на смесях различного состава и продуктах конверсии углеводородного топлива, а также проверка влияния химического состава горючего на задержку воспламенения и другие характеристики горения.

Концепция изменяемой геометрии двигателя представлена на рис. 1.24. В ней используется продольное перемещение

обечайки двигателя и его тепловое дросселирование. Однако в объявленной программе испытаний геометрия двигателя будет меняться не в процессе полёта, а от полёта к полёту, т.е. каждой фиксированной геометрии двигателя будет соответствовать своё расчётное число M полёта.



Рис. 1.24. Концепция изменяемой геометрии двигателя

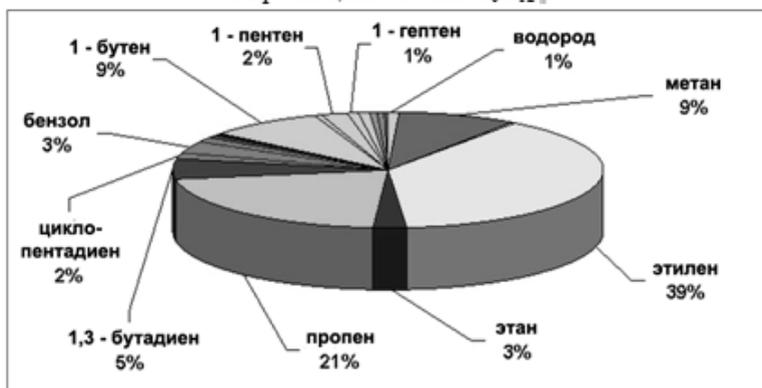
В качестве топлива в программе LEA выбрана смесь газообразных метана и водорода, что позволяет повысить плотность топлива и уменьшить размер топливного бака. Соотношение CH_4/H_2 будет меняться в процессе полёта для обеспечения надёжного воспламенения и управления тепловыделением по длине камеры сгорания.

Наряду с изучением горения смесей типа CH_4/H_2 , во Франции исследуется также горение продуктов пиролиза синтетических углеводов, содержащих в своём составе такое высокорекреационное вещество как этилен C_2H_4 . На рис. 1.25 в качестве примера приведён состав термического разложения циклогексана C_6H_{12} и n -додекана $C_{12}H_{26}$, рассматриваемых в качестве заменителей реактивного топлива.

Свой вклад в программу LEA вносят и российские учёные. Так в МАИ проводятся испытания модели КС на смесях CH_4/H_2 и H_2 /керосин в режимах, соответствующих числу $M=2-7$, а в ЦАГИ исследуются аэродинамические характеристики сборки ЛА с ракетным ускорителем.



Пиролиз циклогексана C_6H_{12}



Пиролиз н-додекана $C_{12}H_{26}$

Рис. 1.25. Состав продуктов термического разложения углеводородов

1.2. Схемы теплозащиты и организации сверхзвукового горения в КС ГПВРД

Способы сжигания углеводородов в сверхзвуковом потоке воздуха рассматриваются в литературе с конца 50-х годов прошлого века. В прикладном плане это было сделано сначала применительно к гиперзвуковым ракетам ограниченного объёма. Схема ракетного двухкамерного ПВРД показана на рис. 1.26 [10].

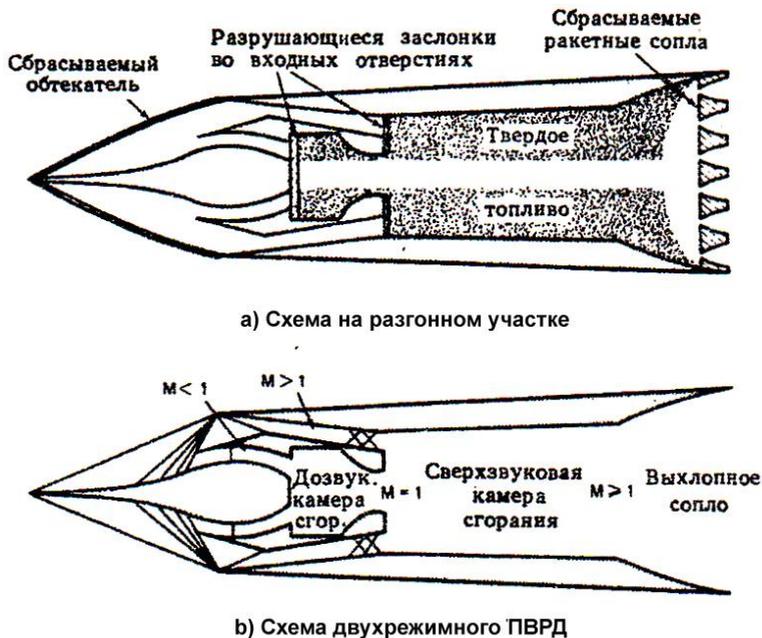


Рис. 1.26. Схема комбинированного двухкамерного ракетно-прямоточного ВРД

Во время разгона (рис. 1.26а) камеры сгорания заполнены твёрдым ракетным топливом, воздушные каналы закрыты разрушающимися заслонками, а внешние лобовые поверхности закрыты обтекаемым кожухом. После выгорания ракетного топлива выходные сопла, разрушающиеся заслонки входных каналов и входной кожух сбрасываются, воздух поступает внутрь

и двигатель начинает работать как двухкамерный ПВРД (рис. 1.26b). Сжатый снаружи поток воздуха распределяется с помощью внутреннего обтекаемого разделителя таким образом, что меньшая его часть поступает в небольшую дозвуковую камеру сгорания, которая играет роль генератора обогащённого топливом горячего газа для камеры со сверхзвуковым горением. Основная часть воздуха обтекает газогенератор и подаётся по воздушным каналам в камеру со сверхзвуковым горением, где он сгорает, смешиваясь с газом, вытекающим из газогенератора. Возникновение скачков уплотнения, показанных в конце сверхзвукового канала, обусловлено воздействием возмущений давления, которые генерируются в камере сгорания в процессах смешения и тепловыделения.

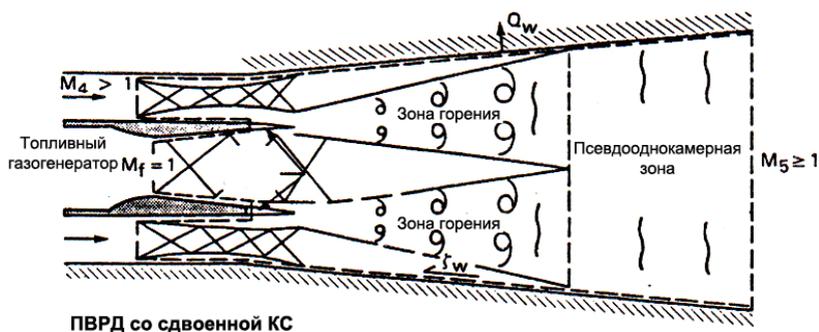


Рис. 1.27. Картина течения в двухкамерном ПВРД

Рис. 1.27 иллюстрирует картину течения в двухкамерном ПВРД, которая кроме наличия скачков уплотнения и погранслоёв, значительно усложнена возникающими в месте соприкосновения потоков воздуха и «нового» топлива сдвиговым течением с поперечным градиентом скорости. Именно последнее явление в значительной мере управляет процессами смешения и горения в данной аэродинамической конфигурации камеры сгорания. Вообще современная теория процесса горения опирается на синтез таких областей науки, как химическая кинетика, с одной стороны,

и теория теплопередачи, диффузии и аэрогидродинамика – с другой.

Воспламенение и горение углеводородных топлив нельзя осуществить в сверхзвуковой камере сгорания приемлемых размеров и необходимо специально инициировать воспламенение. Об одной из первых попыток сжигания углеводородного топлива в сверхзвуковом потоке сообщалось в работах Исаака и Куксона [11]. В проведенных ими экспериментах топливо вводилось в воздушный поток через отверстия в стенках камеры сгорания, поскольку такой способ подачи топлива является общепринятым для ПВРД с небольшими камерами сгорания. Керосин и метан были выбраны как типичные жидкое и газообразное топлива. Сильно подогретый воздух подавался из регенеративного теплообменника с галечным нагревателем через сопло прямоугольного сечения. Статическое давление в потоке составляло около $101,3 \text{ кН/м}^2$, а число Маха было равно 2, максимальное значение температуры торможения равнялось 1800 К. Было установлено, что при описанных выше условиях водород легко воспламеняется и сгорает, однако при этих же условиях для метана и керосина необходимо специально инициировать воспламенение. При добавлении небольшого количества водорода в основной поток было достигнуто устойчивое горение как метана, так и керосина.

На рис.1.28 и рис.1.29 представлено изменение отношения массовых расходов водорода и углеводородного горючего при наступлении воспламенения в зависимости от относительного давления впрыска горючего P_j / P_a и P_j / P_b , где P_j - давление впрыска горючего, P_a - статическое давление воздушного потока, P_b - эффективное противодавление. Отметим, что относительное давление впрыска для жидкого горючего несколько отличается от соответствующего давления для газообразного горючего.



Рис. 1.28. Минимальное количество водорода, необходимое для воспламенения керосина

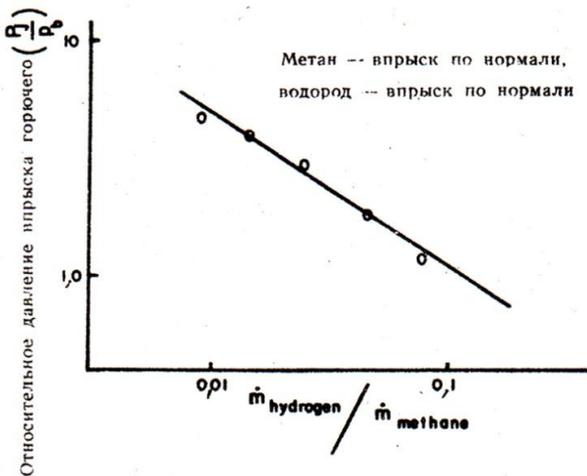


Рис. 1.29. Минимальное количество водорода, необходимое для воспламенения метана

Из рис.1.28 и рис.1.29 следует, что пламена керосина и метана можно поддерживать в условиях относительно низкой энтальпии, имевших место при проведении настоящих исследований, путем ввода в поток небольшого количества

водорода. Из этих рисунков также видно, что количество водорода, необходимое для поддержания пламени углеводородных горючих, уменьшается с увеличением давления впрыска горючего. Следовательно, ясно, что условия, необходимые для наступления воспламенения, обеспечиваются возмущениями при поперечном впрыске горючего, и чем больше глубина проникновения струи (сильнее возмущение), тем больше вклад этого возмущения. Механизм действия впрыска в данном случае может быть выявлен с помощью визуализации зоны отрыва и возвратного течения вблизи струи, появление которых ведет к увеличению времени пребывания. В то же время образование скачка уплотнения вызывает повышение местной статической температуры, а поперечный впрыск вовлекает воздух в зону возвратного течения в результате макросмещения. Если положение точки впрыска водорода близко к сечению ввода основного горючего, что приводит к короткому диффузному пути, условия вниз по потоку за струей горючего будут способствовать воспламенению и сгоранию смеси углеводородного горючего с воздухом.

Идея генерации высокореакционных компонентов из углеводородного топлива в полете была в дальнейшем развита и реализована в ряде стран в том или ином виде. Так, например, в ХК «Ленинец» в 80-х годах XX в. была разработана энергетически целостная концепция ГЛА на углеводородном топливе под названием «Аякс».[12,13] Эта концепция основана на активном энергетическом взаимодействии системы с обтекающим ее воздушным потоком. Гиперзвуковой летательный аппарат концепции “Аякс” представляет собой открытую аэротермодинамическую систему (рис.1.30). Ассимилируемая подсистемами аппарата кинетическая энергия гиперзвукового воздушного потока преобразуется в широкий спектр полезных работ. Этот подход дает возможность кардинально переосмыслить все аспекты дальнейшего развития авиационной и

аэрокосмической техники. Активное охлаждение конструкции осуществляется с использованием паровой конверсии обычного углеводородного авиационного топлива, которое и является основным энергоносителем. Получающийся в результате разложения углеводородов водород используется для улучшения параметров состояния топливной смеси. Получение водорода и использование МГД-систем торможения и ускорения воздушного потока открывает перспективу создания прямоточного воздушно-реактивного двигателя со сверхзвуковым горением. При этом достигается энерговооруженность, существенно превосходящая энерговооруженность существующих систем. Полученную электроэнергию можно применять в системах плазменного обтекания с целью увеличения аэродинамического качества ГЛА.

В рамках концепции “Аякс” предложены новые технологии освоения гиперзвуковых скоростей полета, применение которых позволяет создать:

1. Активную тепловую защиту (АТЗ) ГЛА, основанную на принципе химической регенерации тепла, и получить одновременно водородосодержащее топливо.
2. Магнитоплазмохимический двигатель (МПХД), оказывающий энергетическое воздействие на гиперзвуковой поток и использующий продукты конверсии углеводородов.
3. Плазменное устройство воздействия на аэродинамические характеристики воздушного потока.

АТЗ ГЛА по концепции “Аякс” [14] основывается на химическом эндотермическом преобразовании исходного углеводородного топлива за счет утилизации тепловых потерь, связанных с аэродинамическим нагревом планера и работой силовой установки. Это преобразование осуществляется в каталитических термохимических реакторах (ТХР), размещаемых в теплонапряженных частях аппарата и позволяет:

- увеличить хладоресурс топлива посредством физико-

- химических превращений исходных компонентов;
- обеспечить охлаждение конструкции не только за счет отвода тепла конвекцией и излучением, но и поглощая его в процессе химической реакции непосредственно на защищаемой поверхности;
 - получить водородосодержащую топливную смесь, направляемую в камеру сгорания и улучшающую энергетические и экологические характеристики процесса горения.

Далее мы будем рассматривать одну из основных гиперзвуковых технологий, позволяющую и создать систему АТЗ, и подготовить новое модифицированное топливо. Основная идея использования химической регенерации тепла для охлаждения и преобразования топлива ГЛА базируется на том, что энергоносители, нагревание которых сопровождается протеканием в них эндотермических химических реакций, оптимально решают обе поставленные задачи. Привлекательность химически реагирующей смеси как охладителя определяется совместным действием конвективного и диффузионного теплопереноса, а также увеличением теплоёмкости смеси из-за изменения её химического состава, в частности, появления водорода. Принципиальная схема преобразования топлива на борту ГЛА с использованием паровой конверсии углеводородов, разработанная в ХК «Ленинец», показана на рис. 1.31. На рис. 1.32 представлены отдельные варианты термохимических реакторов панельного типа с односторонним нагревом, представляющим основной интерес для систем теплозащиты, а на рис. 1.33, 1.34 приведены фотографии макетов термохимических реакторов прямоугольного и круглого сечения.

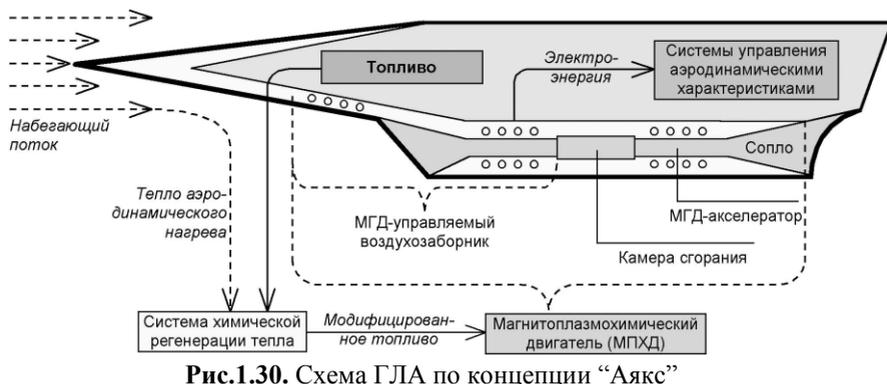
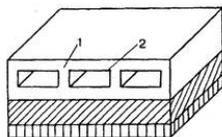


Рис. 1.31. Принципиальная схема преобразования топлива

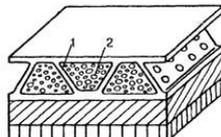
КОНСТРУКЦИИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПАНЕЛЕЙ - ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

целая модель реактора с каталитическим покрытием $q=0,1-0,5 \text{ МВт/м}^2$,



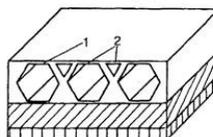
1. Сталь
2. $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$

панель-реактор с блочным катализатором $q=0,1-1 \text{ МВт/м}^2$,



1. Сталь
2. ВПЯМ, $\text{Ni/Cr}_2\text{C}_3$

панель-реактор из композитных материалов $q=0,1-2 \text{ МВт/м}^2$,



1. Карбид кремния
2. Ni/SiC



теплоизолирующий слой



обшивка планера

Рис. 1.32. Варианты конструкций ТХР



Рис. 1.33. Комбинированная многослойная панель

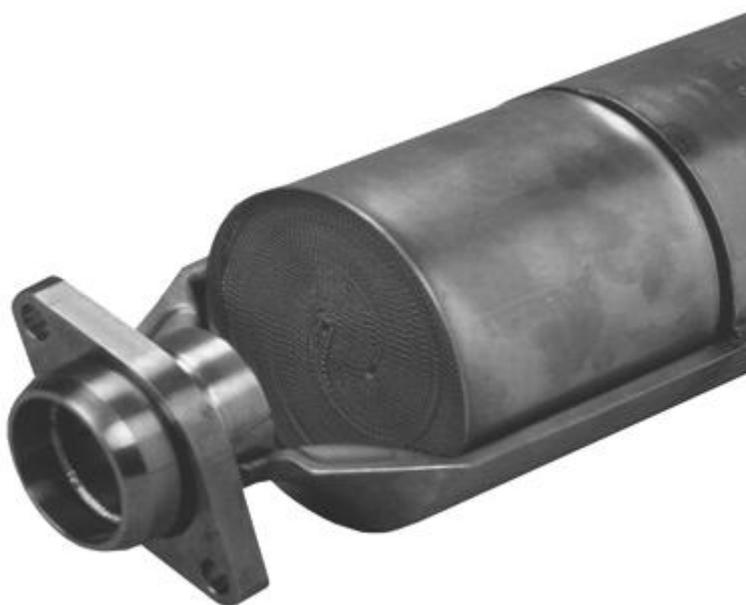


Рис. 1.34. Газогенератор с катализатором на металлической ленте

Работы по проблемам, связанным с созданием ВРД на эндотермических топливах ведутся также в ЦИАМе и ЦАГИ. В

ЦИАМе создан гиперзвуковой стенд периодического действия для испытания крупномасштабных моделей и модулей высокоскоростных ПВРД и ГПВРД при $M=4-7$ [15]. Для комплексных экспериментальных исследований предложены схемы модельных осесимметричных гиперзвуковых ПВРД, работающих на эндотермическом топливе в режимах до- и сверхзвукового горения. В этих схемах охлаждаемые топливом стенки камеры сгорания модельного ПВРД являются теплообменником-реактором оболочковой конструкции с винтовыми каналами, в которых осуществляется разложение эндотермического топлива. На основании расчетных исследований такого модельного гиперзвукового двухрежимного ПВРД при $M_H=5-7$ и $q_H=20-100$ кПа выбраны размеры проточного тракта, в котором рабочий процесс реализуется по циклу: жидкое топливо – система охлаждения проточного тракта с нагревом, газификацией и разложением топлива – впрыск и горение газообразных продуктов термодеструкции в камере. Определено, что двигатель работает в режимах дозвукового горения при $M_H=5-6$ и коэффициентах избытка топлива $\beta > 0.3$ и в режимах сверхзвукового горения при $M_H=7$ в области $\beta < 0.1$. В камере модельного ДГПВРД можно обеспечить эффективное сжигание продуктов термодеструкции. Так, при $M_H=7$ и $\beta < 0.67$ коэффициент полноты сгорания не ниже $\eta_{КС} \approx 0.75$, что можно считать приемлемым для первого этапа исследований.

Большое внимание разработке перспективных ПВРД с использованием высокореакционных добавок в топливо и проведением термохимической конверсии жидких углеводородов уделяется в ЦАГИ [16]. Экспериментальные исследования горения керосина, барботированного водородом (2,5%) в условиях $M_H=5-6$, показали высокую эффективность горения ($\eta=0,9$). В качестве примера на рис.1.35 приведено распределение давления в ступенчатой КС, полученное в одном из экспериментов.

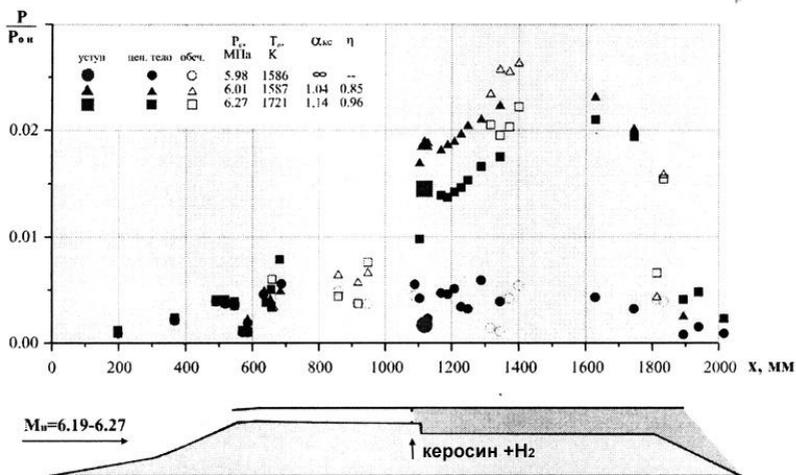


Рис. 1.35. Схема барботирования топлива водородом

В ЦАГИ рассмотрено также несколько схем КС с термохимическими реакторами. Конверсия углеводородного топлива может осуществляться в реакторе проточного типа (рис.1.36), расположенном непосредственно в основной камере сгорания ПВРД или в автономном реакторе (рис.1.37). Рабочий процесс в проточном реакторе осуществляется при давлениях и скоростях потока, близких к их значениям в основной КС. Проточный реактор состоит из двух контуров. В первом контуре осуществляется сжигание части топлива. Выделившееся при этом тепло расходуется на нагрев, испарение и разложение оставшейся части топлива во втором контуре. В результате этого, поступающие в основную камеру сгорания, горючие газы содержат высокоактивные компоненты (H , H_2 , C_2H_4) и имеют высокую температуру (1300-1500 К), что благоприятно отражается на процессе горения.

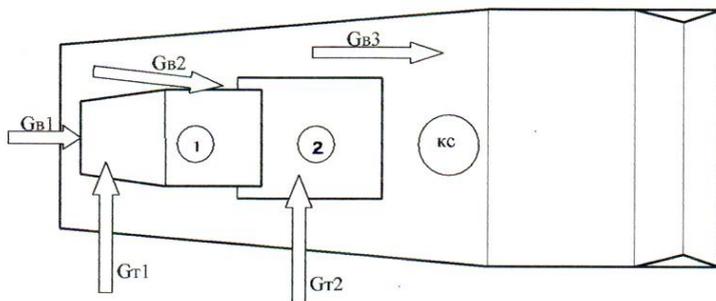


Рис. 1.36 Схема расположения прямоточного реактора в камере сгорания ПВРД

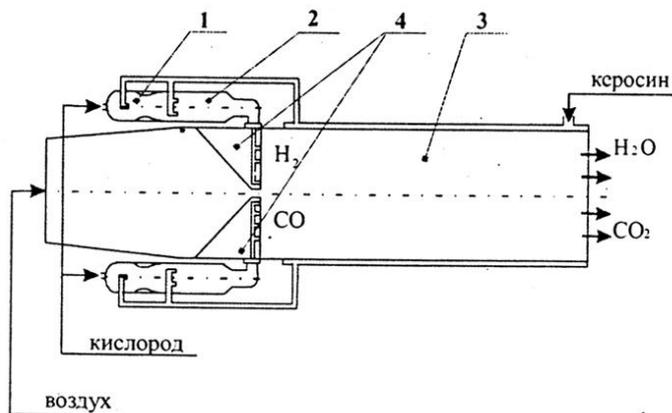


Рис. 1.37. Схема камеры сгорания с автономным реактором:
1- газогенератор; 2 – реактор; 3- камера сгорания; 4 – инжекторы

Проведение термохимического процесса в автономном реакторе предоставляет большую свободу, как по гидродинамическим условиям, так и по выбору возможных реакций процесса. Одной из разновидностей автономного реактора является рубашка охлаждения топливом самой камеры сгорания (рис.1.38).

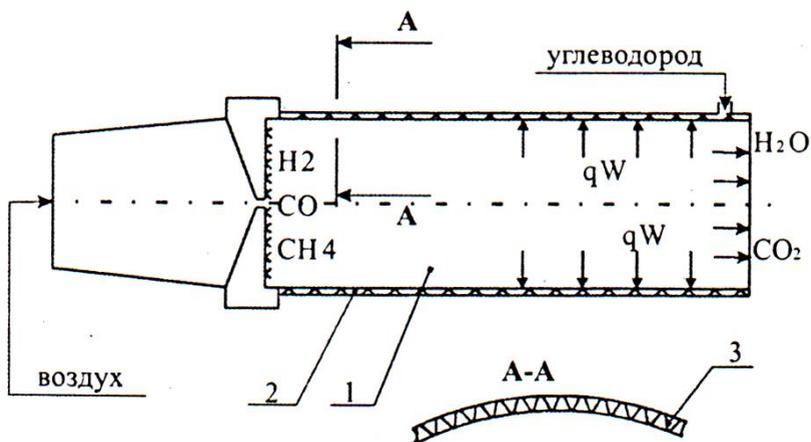


Рис. 1.38. Схема камеры сгорания с химической регенерацией теплоты:
 1- КС; 2 – реактор углеводорода; 3 – рубашка с катализатором

Контрольные вопросы к главе 1:

- 1) Какие технологии являются ключевыми для создания ГЛА?
- 2) Какова роль топлива на борту ГЛА?
- 3) Как осуществляется поджиг керосина в камере сгорания ГПВРД?
- 4) В чем заключаются особенности концепции «Аякс»?

Список использованных источников

1. Lander H., Nixon A. Endothermic fuels for hypersonic vehicles. AIAA 68-997, p 1-12
2. Griethuysen V.J, Glickstein M.R. Petley D.H. et al. High-speed flight thermal management. – In.: Progress in Astronautics and Aeronautics, 1996, v. 165., pp 517-579
3. Maurice L., Edwards T. Liquid hydrocarbon fuels for hypersonic propulsion. – In.: Progress in Astronautics and Aeronautics, 2000, v.189, pp. 757-822
4. A.Boudreau. Status of the U.S.AF HyTech program. – AIAA 2003 – 6947
5. J.Hank, J.Murphy, R.Mutzman. The X-51A Scramjet engine flight demonstration program. – AIAA 2008 – 2540
6. Р.В. Балмина, А.А. Губанов, М.А. Иванькин, Д.А. Лапинский. Состояние и перспективы разработки гиперзвукового вооружения. «Техническая информация», ЦАГИ, 2012, вып.1-2, с.1-72.
7. S.Walker, F.Rodgers. The joint DARPA/Air Force FALCON program. – AIAA 2005-3253
8. S.Walker, J.Sherk, D.Shell et al. The DARPA/AF Falcon program: The Hypersonic Technology Vehicle#2 (HTV-2) Flight demonstration phase. – AIAA 2008-2539, p 1-9
9. F.Falempin, L.Serre. The French LEA flight test program – Status in 2008. – AIAA 2008- 2541, pp 1-13
10. F.Billig, P.Waltrup, R.Stockbridge. Integral-Rocket dual-combustion Ramjets. – J.Spacecraft, 1980, v.17, №5, pp 416-424
11. Isaac J.J., Cookson R.A. Supersonic combustion aid for liquid and gaseous fuels. – AIAA Journal, 1973, v 11, № 7, pp. 1036-1037
12. А.А.Турчак, В.Л.Фрайштадт, А.Л.Куранов. Новые гиперзвуковые технологии по концепции «Аякс» - Полет, №9, 1999

13. A. Kuranov, A. Korabelnikov. Atmospheric cruise flight challenges for hypersonic vehicles under the Ajax concept. *J. of Propulsion and Power*, 2008, v.24, №6
14. Куранов. А.Л., Корабельников А.В. Теплозащита и термохимическое преобразование углеводородного топлива в ГЛА по концепции «Аякс». *Полет*, №6, 2000
15. Ю.М.Шихман, В.Е.Шлякотин и др. Исследования высокоскоростных ВРД, использующих топлива повышенного хладоресурса. – *Фундаментальные и прикладные проблемы космонавтики*. №4, 2000, с.33-41
16. В.Н. Серманов, С.А. Зосимов, А.Ф.Чевагин. Использование термохимической конверсии углеводородного топлива в прямоточном двигателе для повышения его тяговых характеристик. *Авиакосмическая техника и технология*, 2009, №1.

Глава 2. АКТИВНАЯ ТЕПЛОВАЯ ЗАЩИТА И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

2.1. Химическая регенерация тепла как основа АТЗ

Идеология построения ГЛА по концепции «Аякс» основана на органичном энергообмене аппарата с окружающей средой. Одним из каналов энергообмена является система активной тепловой защиты.[1] Она представляет собой совокупность рекуперативных теплообменников, размещаемых в наиболее теплонапряженных частях конструкции планера и двигателя, в которых осуществляются различные физические и химические процессы, начиная от элементарного нагрева теплоносителей и кончая эндотермическими каталитическими реакциями. Одним из теплоносителей и реагентом является углеводородное топливо – авиационный керосин, а источником энергии для проведения физико-химических превращений – утилизируемое тепло аэродинамического нагрева и силовой установки. Таким образом, с точки зрения энергетики, аппараты по концепции «Аякс» более полно по сравнению с другими конструкциями используют первичную энергию, запасенную на борту в виде химической энергии топлива, что способствует увеличению эффективности (КПД) термодинамического цикла их двигателей.

Рассматриваемая система теплозащиты выполняет не только традиционную функцию, обеспечивая нормальный температурный режим конструкции аппарата, но и служит одновременно системой подготовки нового топлива, содержащего молекулярный водород. Она является ярким примером использования в авиации термохимического преобразования углеводородного топлива на основе метода химической регенерации тепла (ХРТ) [2].

Поскольку этот метод имеет самое непосредственное отношение к рассматриваемому в данной главе вопросу,

остановимся на нем более подробно.

Анализ работы многих энергетических агрегатов показывает, что эффективность использования органического топлива в них все еще остается низкой, не более 40%. Объясняется это тем, что в существующих тепловых устройствах преобразование энергии топлива сопровождается большими потерями в результате теплообмена с окружающей средой, а также в процессе сжигания самого топлива. В значительной мере указанных потерь можно избежать, утилизируя ранее безвозвратно теряемое тепло в специальных каталитических реакторах – теплообменниках, преобразуя при этом исходное органическое топливо в новое топливо, так называемый синтез-газ (смесь H_2 и CO). Сравнительный термодинамический анализ процессов сжигания первичного и конвертированного топлива показывает, что величина необратимых потерь в последнем случае также меньше. Таким образом, химическая утилизация тепла и сжигание преобразованного топлива приводят к повышению КПД энергетических устройств и экономии топлива. Более того, при сжигании синтез-газа уменьшается количество вредных выбросов в атмосферу. Поэтому рассматриваемый процесс химической регенерации тепла является примером новой энергосберегающей, экологически чистой технологии.

Многогранны различные аспекты использования метода ХРТ. Это и утилизация тепла теплоэнергетических и теплотехнологических установок с одновременным получением водородосодержащего топлива, и способ тепловой защиты элементов конструкций, подвергающихся воздействию больших тепловых потоков, и, наконец, возможное средство аккумулирования и транспортировки энергии, вырабатываемой на солнечных и ядерных энергетических установках.

Если в традиционных установках энергия топлива превращается в теплоту в одну стадию путем его

непосредственного сжигания, то в установках с ХРТ процесс превращения энергии топлива разбивается на две стадии. Первая стадия – съем тепла с нагреваемой поверхности и проведение эндотермической реакции конверсии исходного топлива. Вторая стадия – сжигание продуктов реакции, т.е. конвертированного топлива, имеющего большую теплотворную способность по сравнению с исходными реагентами.

Необходимо подчеркнуть, что первая стадия представляет самостоятельный интерес как метод охлаждения (теплозащиты) теплонапряженных элементов конструкций. Тепловая защита обеспечивается не только за счет отвода тепла конвекцией и излучением, но и посредством поглощения его при фазовых и химических превращениях, причем последние не носят деструктивный характер, как в случае разрушающихся теплозащитных материалов, а служат способом получения нового топлива.

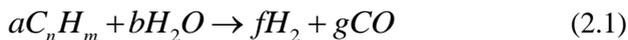
2.2. Паровая конверсия углеводородов как основной процесс ХРТ

Среди множества возможных эндотермических каталитических реакций превращения углеводородов на борту ЛА нами была выбрана реакция паровой конверсии. Выбор был сделан по ряду критериев, в частности, по количеству получаемого водорода (до 70% об.) и величине среднего молекулярного веса продуктов реакции, теплоте реакции, ее температурному уровню и скорости, приросту теплотворной способности, величине утилизируемого теплового потока и другим.

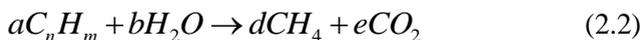
Теплота реакции оказывает существенное влияние на количество тепла, поглощаемого в термохимическом реакторе. Рассмотрим для примера реакцию паровой конверсии метана при стехиометрическом соотношении компонентов (0,47 кг CH_4 и 0,53 кг H_2O). Изменение энтальпии исходных компонентов реакции на стадии подготовки (так называемый физический хладоресурс) является результатом проведения процессов нагрева, испарения и перегрева смеси воды и метана. В диапазоне от $t = 0^\circ\text{C}$ до $t = 727^\circ\text{C}$ он составляет $\Delta H_{\text{физ.}} = 3,3$ МДж/кг смеси. Химический хладоресурс, равный теплоте реакции, $\Delta H_{\text{хим.}} \approx 6,6$ МДж/кг смеси. Таким образом, полный хладоресурс $\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_{\text{физ.}} + \Delta H_{\text{хим.}} = 9,9$ МДж/кг смеси. По располагаемому хладоресурсу композиция метана с водой, подвергнутая описанному выше преобразованию, приближается к варианту охлаждения жидким водородом. Кроме того, продукты реакции имеют более высокую газовую постоянную R , что повышает работоспособность топлива. Именно эти два обстоятельства позволяют рассматривать применение углеводородных топлив с термохимическим преобразованием для реализации более эффективных циклов, чем традиционный для воздушно-реактивных двигателей цикл Брайтона.

Конкретный вид реакции паровой конверсии зависит от

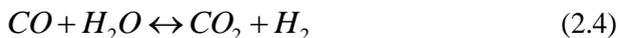
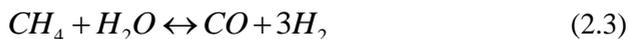
условий проведения процесса (температура, давление, отношение вода/углеводород и др) [3]. Так, при высоких температурах ($t > 1000^\circ\text{C}$) реакции практически идут до образования только H_2 и CO (высокотемпературная конверсия):



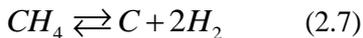
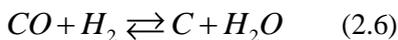
При низких температурах ($t < 400^\circ\text{C}$) выход продуктов сильно смещен в сторону образования CH_4 и CO_2 и результирующую реакцию газификации можно представить в виде (низкотемпературная конверсия):



В общем случае реакции (2.1) и (2.2) сопровождаются еще двумя независимыми обратимыми реакциями, которые и определяют равновесный состав конвертированного газа:



К сожалению, процесс разложения углеводородов осложнен и нежелательными реакциями образования свободного углерода (кокса), которые приводят к зауглероживанию катализаторов. Кокс, отлагаясь на поверхности катализатора, дезактивирует его, блокируя активные центры, а забивая поры, приводит к разрушению катализатора вследствие различия коэффициентов расширения материалов. Углерод может образовываться по следующим реакциям:



а также в результате термического пиролиза углеводородов по схеме



Равновесная термодинамика дает возможность определить границы выпадения углерода при различных условиях проведения реакции. Так как реакции (2.5) и (2.6) экзотермические, то при повышении температуры их равновесие сдвигается влево и выпадение кокса маловероятно. Но эндотермическая реакция (2.7) дает противоположный эффект. Можно рассчитать также термодинамически минимальные критические отношения H_2O/C , ниже которых всегда будет образовываться углерод. Но нередко на практике система не находится в равновесии и отложение кокса зависит уже в значительной степени от кинетики протекающих реакций, на которую в свою очередь, влияют такие «индивидуальные» свойства как состав катализатора и природа углеводорода. Улучшение селективности катализатора, например, щелочными добавками, промотирующими реакции газификации углерода, позволяет приблизиться к термодинамически определяемым границам коксообразования.

На практике отложение кокса можно уменьшить, повысив отношение H_2O/C , однако, на Земле это не всегда экономически целесообразно, а для ЛА и невозможно по весовым и энергетическим соображениям.

Следующей мерой, направленной на снижение закоксованности катализатора, является устранение локальных падений температуры, из-за которых возможно ускорение реакций (2.5) и (2.6). Поэтому интенсификация теплообмена в реакционном пространстве, достигающаяся различными приемами его рациональной организации, имеет большое значение и широко используется в предлагаемых нами конструкциях реакторов теплозащиты.

Далее, исследование скорости отложения кокса на поверхности обычно применяемых при паровой конверсии углеводородов никельсодержащих катализаторов показало, что она уменьшается в ряду: этилен > бензол > гептан > гексан >

бутан > метан. Кроме того, отношение C/H в молекуле метана минимально. Поэтому, если сырьем служит метан, образование углеродных отложений не является сложной проблемой в целом. Отсюда следует вывод, что организовать процесс разложения первоначально жидкого углеводорода (керосина) нужно так, чтобы в наиболее ответственных, больших по площади и трудно ревизуемых местах конструкции теплозащиты конверсии подвергался бы газообразный метан. Такая возможность имеется при использовании двухступенчатой схемы паровой конверсии жидких углеводородов. По этой схеме процесс осуществляется в две стадии. Сначала жидкие углеводороды газифицируются при низкой температуре ($t = 300-450^{\circ}\text{C}$) посредством реакции (2.2). На второй стадии продукты газификации преобразовываются согласно реакциям (2.3, 2.4) при температуре $700-900^{\circ}\text{C}$. Такая схема организации рабочего процесса имеет ряд преимуществ перед одноступенчатой. На высокотемпературную конверсию подают не пары жидких углеводородов, а газовую смесь, состоящую из метана, устойчивого к зауглероживанию, диоксида углерода и небольшого количества водорода, тормозящих реакции крекинга. В результате опасность зауглероживания катализатора существенно уменьшается. Это дает также возможность снизить избыточное количество водяного пара на конверсию, приближаясь к стехиометрическому соотношению исходных компонентов.

Таким образом, возможны следующие пути уменьшения коксообразования: 1) соответствующий выбор исходного топлива; 2) промотирование катализаторов и периодическая их регенерация; 3) повышение против стехиометрического отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$; 4) мероприятия по рациональной организации процесса и реакционного пространства (двухступенчатая схема разложения, оптимальная форма катализаторов и др.); 5) применение специальных присадок к топливу.

2.3. Теплосъем с поверхности катализатора

Газообразные теплоносители, нагревание которых сопровождается протеканием в них эндотермических химических реакций, привлекают внимание как высокотемпературные теплоносители, обладающие потенциально высокой охлаждающей способностью [4]. Привлекательность химически реагирующего газа как охладителя определяется двумя факторами. Во-первых, вследствие теплового эффекта эндотермической реакции существенно увеличивается теплоемкость газа, поэтому при том же температурном подогреве газа можно значительно увеличить теплосъем с охлаждаемой поверхности. Во-вторых, процесс теплообмена в химически реагирующем газе, наряду с обычным конвективным переносом тепла, включает в себя диффузионный перенос скрытой теплоты реакции, который в отличие от конвективного теплопереноса не создает значительных перепадов температуры. Поэтому при параллельном действии обоих видов теплопереноса в пограничном слое на охлаждаемой стенке наблюдается существенное увеличение интенсивности суммарной теплоотдачи.

Рассмотрение термохимического принципа охлаждения с помощью эндотермических каталитических реакций привело к необходимости провести анализ эффективности теплосъема в условиях диффузионных ограничений, связанных с переносом вещества и тепла.

Макет обогреваемой стенки с нанесенным каталитическим пористым покрытием и схема процесса тепломассообмена в такой системе показаны на рис.2.1. Для его анализа примем следующие предположения:

- пористое покрытие толщиной L_{Π} изотропно, и его геометрические характеристики можно выразить с помощью двух параметров – пористости Π и диаметра пор d_{Π} ;

- кинетика реакции на поверхности контакта описывается уравнением

$$j_{1C} = B \exp\left[-E/(\tilde{R}T_c)\right] P_{1C}, \quad (2.9)$$

где j_{1C} – массовый поток метана на единицу геометрической поверхности каталитической стенки; P_{1C} – парциальное давление метана в газовой фазе на стенке.

- наружная непроницаемая стенка некаталитична, имеет малую толщину, поэтому перепадом температур в ней можно пренебречь, а тепловой контакт между стенкой и покрытием является идеальным;
- движением газа внутри покрытия можно пренебречь и рассматривать лишь массоперенос путем диффузии.

При указанных допущениях теплопередачу стенки с каталитическим покрытием можно определить путем совместного решения уравнений теплопроводности пористой структуры.

$$\lambda_{\Pi} (1 - \Pi) \frac{d^2 T}{dy^2} = q_v, \quad (2.10)$$

и диффузии метана:

$$\rho D_1 \Pi \frac{d^2 c_1}{dy^2} = j_{1v}, \quad (2.11)$$

где λ_{Π} – эффективный коэффициент теплопроводности пористого покрытия; q_v – объемная мощность внутренних стоков тепла, обусловленных химической реакцией; j_{1v} – объемная скорость реакции; D_1 – эффективный коэффициент диффузии метана в порах покрытия, который в первом приближении определяется как:

$$1/D_1 = (1/D_{1M} + 1/D_{1K}) \delta \quad (2.12)$$

Здесь D_{1M} – коэффициент молекулярной диффузии; D_{1K} – коэффициент кнудсеновской диффузии; $\delta = 4$ – коэффициент «извилистости» пор. Значения λ_{Π} и ρD_1 в (2.10) и (2.11) приняты

постоянными. В отношении температурной зависимости этих величин это оправдывается тем, что значительные перепады температуры в каталитическом слое недопустимы по технологическим соображениям, и соответствующие ситуации рассматриваться не будут. Как показывают оценки, масштаб изменений ρD_1 в зависимости от состава находится в пределах изменений молекулярной массы смеси. В изотропной конвертируемой смеси при увеличении степени конверсии X от 0 до 1 молекулярная масса M уменьшается в 2 раза при $\nu = 1$ и в 1,67 раза при $\nu = 2$ (ν – коэффициент избытка воды). В действительности максимальные изменения M по глубине каталитического слоя будут меньше вследствие обеднения смеси водородом, который обладает значительно более высокой диффузионной способностью, чем CO и CO_2 . Для некоторой компенсации зависимости ρD_1 от состава смеси в расчетах использовались минимальные значения D_{1M} (при $X \rightarrow 0$) и среднее D_{1K} при $(M/M_1)_{\text{cp}} = 0,75$. Отметим также, что D_{2M} всегда больше D_{1M} , а $D_{2K} < D_{1K}$. Однако различие коэффициентов кнудсеновской диффузии водяного пара и метана составляет всего 6%, поэтому ситуации, когда реакция может тормозиться из-за дефицита воды, маловероятны.

В рамках сделанных допущений, используя соотношение между объемом пористого тела и площадью поверхности пор $S_{\Pi}/V = 4\Pi/d_{\Pi}$, выражения для q_v и j_{1v} можно записать в виде:

$$q_v = \frac{4\Pi}{d_{\Pi}} q_x = Q_p \frac{4\Pi}{d_{\Pi}} j_{1s}; \quad j_{1v} = \frac{4\Pi}{d_{\Pi}} j_{1s}, \quad (2.13)$$

где в соответствии с (2.9)

$$j_{1s} = Bp(M/M_1) \exp\left[-E/(\tilde{R}T)\right] c_1, \quad (2.14)$$

Q_p – теплота реакции конверсии.

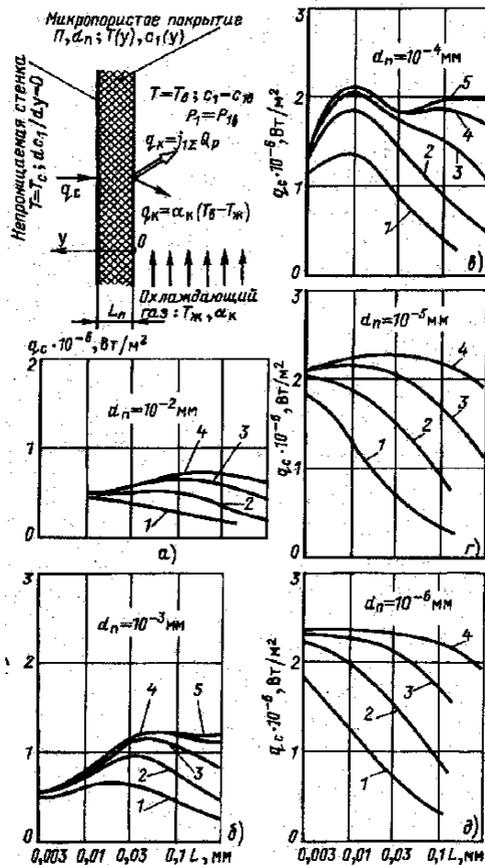


Рис. 2.1. Макет обогреваемой стенки с микропористым каталитическим покрытием, схема процесса тепломассоотдачи и локальные значения тепловых потоков при $T_c = 1200 \text{ К}$ в зависимости от толщины и теплопроводности покрытия при пористости $\Pi = 50\%$ и различных диаметрах пор.

$$p_b = 0,3 \text{ МПа}, c_{1b} = 0,376, \alpha_k = 1150 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К}); T_{ж} = 800\text{К};$$

$$\lambda_{\Pi}, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}): 1 - 0,2; 2 - 1,0; 3 - 5; 4 - 25; 5 - 125.$$

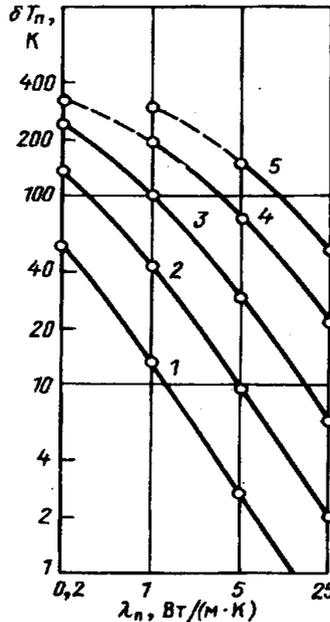


Рис. 2.2. Термическое сопротивление пористого каталитического покрытия ($\Pi = 50\%$, $d_{\Pi} = 10\text{-}5$ мм) при $T_c = 1200\text{K}$, $p_v = 0,3$ МПа, $\alpha_k = 2100$ Вт/(м²·К) (остальные параметры соответствуют рис.2.1).
 1 – $L_{\Pi} = 0,003$ мм; 2 – 0,01 мм; 3 – 0,03 мм; 4 – 0,1 мм; 5 – 0,3 мм.
 Пунктиром показаны ненадежные результаты расчета при $b_T > 3$.

Значение M/M_1 принималось постоянным и равным 0,75. Поскольку величина q_x зависит от поля концентраций, а j_{1S} – от поля температуры, уравнения (2.10) и (2.11) являются сопряженными. Для получения ориентировочных оценок использовался следующий метод учета этой сопряженности:

1. В формуле (2.10) предположим, что величины j_{1S} и q_x в пленке катализатора распределены по закону:

$$j_{1S}/j_{1B} = q_x/q_{xB} = \exp(-\alpha_D y/L_{\Pi}), \quad (2.15)$$

где α_D – параметр диффузионной сопряженности.

2. В формуле (2.11) будем считать, что распределение

обратной температуры $1/T$ по толщине покрытия можно аппроксимировать линейной зависимостью:

$$1/T = 1/T_B - AT_y/L_{II}, \quad (2.16)$$

и тогда

$$\exp\left[-E/(\tilde{R}T)\right] = \exp\left[-E/(\tilde{R}T_B)\right] \exp(b_T y/L_{II}), \quad (2.17)$$

где $b_T = A_T E/\tilde{R}$ – параметр неизотермичности. После указанных упрощений (2.10) примет вид

$$\frac{d^2 T}{dy^2} - \frac{4\Pi}{1-\Pi} \frac{q_{XB}}{\lambda_{II} d_{II}} \exp(-a_D y/L_{II}) = 0 \quad (2.18)$$

с граничными условиями (рис.3):

$$y = 0; T = T_B;$$

$$\lambda_{II} (1-\Pi) \frac{dT}{dy} = \alpha_K (T_B - T_{ж}) + (1-\Pi) q_{XB}. \quad (2.19)$$

Решение уравнения (2.18), как это нетрудно показать, после определения констант из граничных условий имеет вид

$$T = T_B + \frac{Bi}{1-\Pi} \left\{ \left[\Delta T_K + \Delta T_X \left(1 - \Pi + 4\Pi \frac{L_{II}/d_{II}}{a_D} \right) \right] \times y/L_{II} - 4\Pi \Delta T_X \frac{L_{II}/d_{II}}{a_D^2} \right\} \quad (2.20)$$

Для T_c и q_c на обогреваемой стороне стенки будем иметь

$$T_c = T_B + \frac{Bi}{1-\Pi} \left\{ \Delta T_K + \Pi \Delta T_X \times \left[\frac{1-\Pi}{\Pi} + 4 \frac{L_{II}/d_{II}}{a_D} \left(1 - \frac{1-e^{-a_D}}{a_D} \right) \right] \right\}; \quad (2.21)$$

$$q_c = \alpha_K \left\{ \Delta T_K + \Pi \Delta T_X \times \left[\frac{1-\Pi}{\Pi} + 4 \frac{L_{II}/d_{II}}{a_D} \left(1 - e^{-a_D} \right) \right] \right\}, \quad (2.22)$$

где $\Delta T_K = T_B - T_{ж}$; $\Delta T_X = q_{XB}/\alpha_K$; $Bi = \alpha_K L_{II}/\lambda_{II}$.

Уравнение (2.11) после упрощений (2.16), (2.17) и некоторых

преобразований примет вид

$$\frac{d^2\tilde{c}}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{d\tilde{c}}{dz} - \tilde{c} = 0, \quad (2.23)$$

где $\tilde{c} = c_1/c_{1B}$; $z = 2\sqrt{a_T \exp(b_T y/L_{II})}$; $a_T = A_0/b_T^2$ – параметр термической сопряженности;

$$A_0 = \frac{4Bpd_{II}}{\rho D_1} \left(\frac{M}{M_1} \right)_{cp} \left(\frac{L_{II}}{d_{II}} \right)^2 \exp\left(-\frac{E}{\tilde{R}T_B} \right) \quad (2.24)$$

Решение (2.23) с учетом граничных условий для процесса диффузии

$$y = 0; \tilde{c} = 1; y = L_{II}; d\tilde{c}/dy = 0 \quad (2.25)$$

записывается в виде

$$\tilde{c} = \left[\omega I_0(z) + K_0(z) \right] / \left[\omega I_0(2\sqrt{a_T}) + K_0(2\sqrt{a_T}) \right], \quad (2.26)$$

где $\omega = K_1(2\sqrt{a_T \exp b_T}) / I_1(2\sqrt{a_T \exp b_T})$; I_0 , I_1 , K_0 , K_1 – функции Ханкеля. Поверхностная скорость реакции внутри пористого слоя

$$j_{1s}/j_{1B} = \tilde{c} \exp(b_T y/L_{II}), \quad (2.27)$$

так что a_T является параметром экспоненциальной аппроксимации произведения (2.27). В частном случае изотермической реакции в каталитическом покрытии ($b_T = 0$) получаем следующее решение:

$$\left(j_{1s}/j_{1B} \right)_{\text{изо}} = \tilde{c}_{\text{изо}} = \text{ch} \left[\sqrt{A_0} (1 - y/L_{II}) \right] / \text{ch} \sqrt{A_0} \quad (2.28)$$

Были проведены расчеты значений \tilde{c} и $\tilde{c}_{\text{изо}}$ в диапазоне изменения параметров A_0 , характеризующего соотношения скоростей реакции и диффузии, от 10⁻⁴ до 10⁶ и b_T от 0,3 до 3, представляющем практический интерес. Результаты расчетов позволяют сделать следующие выводы:

при $A_0 \leq 10^{-3}$, $\tilde{c} = \tilde{c}_{\text{изо}} \approx 1$, т.е. внутреннее диффузионное торможение несущественно, и на реакцию эффективно работает весь слой катализатора, а ее скорость вместе с температурой возрастает по глубине слоя;

при $10^{-3} < A_0 < 10^{-2}$ указанная закономерность практически сохраняется, появляется лишь слабая тенденция отхода от нее;

при $A_0 \geq 10^3$, $j_{1S}/j_{1B} \approx \tilde{c}_{\text{изо}}$, т.е. на реакцию работает лишь очень тонкий наружный слой пористого катализатора вблизи омываемой газом поверхности, в пределах которого изменение температуры мало и не может заметно повлиять на скорость реакции. В глубине же пористого покрытия реакция блокируется процессом диффузии, т.е. находится в режиме внутреннего диффузионного торможения;

при $1_{02} \leq A_0 \leq 1_{03}$ с точностью до 10% сохраняются режим внутреннего диффузионного торможения и независимость скорости реакции от изменения температуры в слое катализатора;

в диапазоне $0,1 \leq A_0 \leq 10$ наблюдается паритетное влияние процессов диффузии и теплопроводности на результирующую скорость реакции и другие характеристики процесса.

Результаты расчетов диффузионной кинетики реакции в неизотермических условиях были аппроксимированы аналитическими выражениями:

$$a_D = CA_0^n - b_T; C=f_1(A_0, b_T); n=f_2(A_0, b_T),$$

имеющими точность, достаточную для анализа результирующих характеристик процесса: q_c , T_c и $j_1 \Sigma = [q_c - \alpha_k(T_B - T_J)]/Q_p$ – эффективной скорости реакции в расчете на единицу видимой (омываемой газом) поверхности стенки. Расчет указанных величин проводился по формулам (2.21), (2.22) следующим образом: при заданных значениях T_B , c_{1B} , p , α_k и T_J итерационным путем определялись значения b_T и T_c . Путем варьирования T_B расчетные значения T_c подгонялись к желаемому уровню.

Важнейшие результаты расчетных оценок эффективности микропористого каталитического покрытия иллюстрируют графики рис.2.1,а-д, на которых показаны значения локальной плотности теплового потока на стенке с покрытием, имеющим пористость $\Pi=50\%$ и разную толщину* и диаметр пор при $p = 0,3$ МПа, $T_c=1200\text{K}$, $T_{ж}=800\text{K}$, $\alpha_k=1150 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{K})$, $c_{1В} = 0,376$ (что при $v = 1$ соответствует степени конверсии $X=20\%$).

Данные рис.2.1. не следует воспринимать буквально, так как с изменением исходных данных изменятся и значения приводимых величин, что, однако, позволяет сделать несколько важных с практической точки зрения выводов:

- покрытия со сравнительно крупными порами ($d\Pi=10\text{-}3$ мм и более) малоэффективны; наибольшие значения q_c достигаются при $d_{\Pi} < 10\text{-}4$ мм, однако при $d_{\Pi} < 10\text{-}5$ мм прирост q_c почти прекращается;
- отчетливо видны оптимальные толщины покрытия в зависимости от λ_{Π} и d_{Π} ; для покрытий с мелкими порами и хорошей теплопроводностью оптимум L_{Π} составляет примерно $0,01$ мм;
- радикальным средством достижения высокой эффективности микропористого покрытия является увеличение его теплопроводности; наиболее актуальным является преодоление дистанции по λ_{Π} от $0,2$ (это значение характерно для носителей на основе $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) до $1\text{-}5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$; при более высоких λ_{Π} дальнейший выигрыш будет уже небольшим.

На рис.2.2 показаны значения перепада температуры в пористом покрытии с $\Pi=50\%$ и $d_{\Pi}=10\text{-}5$ мм. Остальные параметры соответствуют рис. 2.1., только $\alpha_k=2100 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{K})$, и,

* Значения $L_{\Pi} < 0,003$ мм, как технологически трудно контролируемые, не рассматривались

следовательно, значения q_c несколько выше. Как видно и с точки зрения термического сопротивления каталитического слоя увеличение $\lambda_{\text{П}}$ является весьма актуальной технологической задачей.

Контрольные вопросы к главе 2:

- 1) Что такое химическая регенерация тепла?
- 2) Что такое хладоресурс топлива и из чего он складывается?
- 3) По каким критериям сделан выбор паровой конверсии в качестве основного процесса ХРТ?

Список использованных источников

1. Куранов А.В., Корабельников А.В. Теплозащита и термохимическое преобразование топлива в ГЛА по концепции «Аякс». //Полет № 6, 2000г. с.8-16.
- 2.А.В. Корабельников, А.Л. Куранов, С.С. Рыжиков. Химическая регенерация тепла и преобразование топлива в энергетических установках. www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-10-12-002.pdf
- 3.Н.Я. Усачев, В.В. Харламов, Е.П. Беланов и др. Проблемы и перспективы конверсии углеводородов в синтез-газ. Нефтехимия, 2011г., т.51, №2
4. Курганов В.А., Зейгарник Ю.А., Корабельников А.В. и др. Термохимический принцип охлаждения на основе реакций паровой конверсии метана. – Теплоэнергетика, 1996, № 3, с.18-29.

Глава 3. БОРТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Как известно, процесс паровой конверсии углеводородов является основным промышленным методом получения технического водорода в многотоннажных производствах аммиака и метанола. Он осуществляется в трубчатых колоннах-печах, обогреваемых снаружи газовыми горелками и заполненных внутри гранулированной каталитической насадкой. Насыпной катализатор имеет весьма развитую поверхность контакта, которая работает, однако, неэффективно, так как химической составляющей теплового потока на пути от греющей, практически некаталитической, стенки к поверхности катализа приходится преодолевать каскад термических сопротивлений – от греющей стенки к газу, от газа к омываемой поверхности гранулы и от нее внутрь гранулы к поверхности пор. Таким образом, в данной схеме происходит не параллельное и, как отмечалось выше, благоприятное для интенсификации теплоотдачи протекание конвективного и диффузионного теплопереносов, а последовательное – через конвективный к диффузионному. В результате температура химической реакции даже на поверхности гранул оказывается в среднем существенно ниже температуры греющей стенки, и влияние химической реакции на теплоотдачу греющей стенки много ниже потенциально возможного. Кроме этого, принципиально важного для эффективности теплосъема фактора, практически все реакторы с неподвижным зернистым слоем имеют следующие недостатки: значительные радиальные градиенты температур и концентраций; низкая степень использования объема катализатора; высокое гидравлическое сопротивление слоя гранул; неравномерность механических нагрузок на катализатор по высоте.

Использование гранулированных катализаторов на борту летательного аппарата вообще нежелательно, ибо в условиях

подвижности самого реакционного пространства склонность гранул к миграции и переупаковке только усилится, что приведет к их интенсивному истиранию и крошению. Поэтому повышение интенсивности каталитических процессов в промышленности, а также разработка новой технологии ХРТ применительно к тепловым машинам различного назначения требуют и нового подхода к созданию, как самих катализаторов, так и блоков конверсии в целом [1]. Бортовые катализаторы помимо традиционных требований к активности, селективности, ресурсу работы должны удовлетворять еще и ряду специфических, а именно: представлять единое целое с теплопередающей поверхностью, обладать высокой теплопроводностью, термоциклической прочностью и химической жаростойкостью, устойчивостью к ударным нагрузкам и вибрациям, работать в условиях воздействия больших по величине и переменных во времени тепловых потоков. Для удовлетворения этим требованиям при изготовлении термохимических реакторов с совмещенными тепло- и массообменными поверхностями мы использовали технологию газотермического напыления каталитических покрытий (планарные катализаторы) [2,3] и технологию нанесения кермета на металлические высокопористые ячеистые материалы (каркасные катализаторы) [4]. Кратко опишем эти технологии и результаты лабораторных исследований полученных образцов катализаторов.

3.1. Технология планарных катализаторов

К основным качественным показателям, характеризующим и существенно влияющим на эксплуатационные свойства каталитических покрытий, относятся: открытая пористость, термоциклическая прочность при теплосменах, удельная поверхность и каталитическая активность. В свою очередь величина данных показателей в значительной степени зависит от химического и фракционного состава исходного порошка, способа и условий напыления, а также структуры и плотности покрытий.

Оценка пористости и плотности покрытий состоит в определении гидростатическим методом массы нанесенного покрытия на воздухе и в дистиллированной воде. Методика основана на ГОСТ 18898-73.

Термоциклическую прочность определяли по количеству теплосмен, которые выдерживает покрытие на цилиндрическом стальном образце без разрушений при его нагреве до 1073 К и охлаждении в воде. Для сокращения времени температурные условия испытаний взяты более жесткими, чем это принято для катализаторов ГИАП-3, ГИАП-16 и др.

Исследование структуры покрытий осуществляли металлографическим методом на образцах с нанесенным покрытием без травления поперечных шлифов.

Методика макрокинетических испытаний заключалась в определении степени конверсии метана в кольцевом зазоре трубчатого реактора на поверхности восстановленного водородом каталитического покрытия при температуре стенки реакционных труб 1073-1173К, соотношении газ : пар, равном 1 : 1 ÷ 3 и перепаде давления в реакторе 0,1-1,4 МПа.

Степень конверсии определяли путем отбора проб конвертированного газа с последующим хроматографическим анализом.

Удельную поверхность отделенных от металлической

основы (корковых) покрытий определяли по адсорбции воздуха при температуре жидкого азота. Данная методика, основанная на предложениях Клячко-Гурвича и широко применяющаяся в ГИАП, позволяет измерять несколько точек адсорбционной изотермы и выполнять расчет удельной поверхности методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ).

При формировании гранул композиционного порошка с помощью связующих веществ (лаков, жидкого стекла и др.) в зависимости от размеров исходных порошков получают гетеродисперсное (при соотношении зернистости, составляющем $d_m/d_n \geq 5$) или гомодисперсное (при $d_m/d_n < 5$) строение конгломератов, где d_m – средний размер частиц матричного порошка (порошка с крупным размером частиц) в мкм; d_n – средний размер частицы покрывающего порошка в мкм.

При этом в зависимости от процентного и объемного соотношения составляющих конгломерата получают плотную (при $C = G_n/G_m$), неплотную (при $C \geq G_n/G_m$) или многослойную плотную (при $C \leq G_n/G_m$) упаковку частиц матричного и покрывающего порошков.

$$\text{Здесь } C = \frac{\pi d_n \rho_n (d_m + d_n)^2}{d_m^3 \rho_m} - \text{условие плотной упаковки}$$

для идеализированного случая, когда принята сферическая форма частиц; ρ_n, ρ_m – массовая плотность материала соответственно покрывающего и матричного порошков, г/см³; G_n, G_m – их вес.

В случае сферических частиц количество слоев покрывающего порошка определяется:

$$K_{cl} = \frac{G_n}{G_m \cdot C}$$

В реальных условиях, когда форма частиц отличается от

сферической, в частности, при использовании порошков нихрома, никеля, алюминия, оксидов и др., в соответствии с ГОСТ 25849-83 форма частиц определяется фактором формы K_ϕ :

$$K_\phi = \frac{l_{\max}}{l_{\min}},$$

где l_{\max} , l_{\min} – соответственно среднестатистический и минимальный размеры частиц порошка.

При этом в расчетах следует использовать приведенные по объему диаметры частиц, полученные из следующих уравнений:

$$d_{np.o} = l_{\max} \sqrt[3]{\frac{1}{K_\phi^2}}, \text{ мкм} - \text{ для округлой (вытянутой) формы};$$

$$d_{np.o} = l_{\max} \sqrt[3]{\frac{2}{\pi \cdot K_\phi^2}}, \text{ мкм} - \text{ для угловатой (осколочной) формы}.$$

В случае большого разброса зернистости для каждой группы определяется средняя зернистость. Тогда аддитивную зернистость определяют:

$$d_{ad} = \frac{100}{\frac{P_1}{d_1} + \frac{P_2}{d_2} + \dots + \frac{P_H}{d_H}}, \text{ мкм},$$

где P_1, P_2, \dots, P_H – процентное содержание данной зернистости;
 d_1, d_2, \dots, d_H – средняя зернистость групп.

При расчете количества связки учитывается содержание в ней сухой составляющей, выраженное в % массовых и приведенное, как правило, в сертификате на связку. Однако, учитывая возможность испарения растворителя в процессе хранения связки и отсутствия необходимых паспортных данных, процент сухой составляющей вычисляют по формуле:

$$P_{cc} = \frac{G_{cn}}{G_{cg}} \cdot 100, \% \text{ масс},$$

где G_{cn} – масса связки после сушки в сушильном шкафу при 100°C в течение 2-4 часов и охлаждения в эксикаторе, г;
 G_{cg} – масса связки до сушки, г.

При определении сухой составляющей (табл.2.1) экспериментальным путем за результат принимают среднее двух параллельных замеров. Замер массы ведут с точностью до 0,001 г.

Расчет количества связки по сухой составляющей при плотной упаковке осуществляется по формуле:

$$V_{св.с} = \frac{\left| \frac{G_m}{\rho_m} (K_{yn} - 1) - \frac{G_n}{2\rho_n} \right|}{K_{yn}}, \text{ см}^3,$$

$$\text{где } K_{yn} = \begin{cases} \frac{(d_m + d_n)^3}{d_m^3} \left(\begin{matrix} \text{плотная} \\ \text{упаковка} \end{matrix} \right) \\ \frac{\pi d_n \cdot \rho_n (d_m + d_n)^2}{d_m^3 \cdot \rho_m} \cdot \frac{G_m}{G_n} \left(\begin{matrix} \text{неплотная} \\ \text{упаковка} \end{matrix} \right) \end{cases}.$$

При многослойной упаковке (когда имеет место неравенство $C < G_n/G_m$) общее количество связки определяется по формуле $V_{св.с} = V_{св.с1} \cdot K_{сл}$, см^3 , где $V_{св.с1}$ – количество связки, необходимое для однослойной плотной упаковки, см^3 ; $K_{сл}$ – количество слоев.

В случае необходимости получения частиц композиционного порошка гетеродисперсного строения с несколькими плакирующими составляющими в расчетных формулах вместо d_n применяют аддитивный приведенный по объему диаметр, определяемый по формуле:

$$d_{np.ад} = \frac{100}{\frac{P_{d_{np1}}}{d_{np1}} + \frac{P_{d_{np2}}}{d_{np2}} + \dots + \frac{P_{d_{np.n}}}{d_{np.n}}},$$

где $d_{np1}, d_{np2}, \dots, d_{npn}$ – приведенные диаметры по объему для каждой составляющей, мкм; $P_{d_{np1}}, P_{d_{np2}}, \dots, P_{d_{npn}}$ – процентное содержание данного приведенного по объему размера зерна.

Вместо плотности материала лакирующего порошка (ρ_n) используется расчетная плотность порошковой смеси лакирующих составляющих по зависимости:

$$\rho_{np} = \frac{\rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \dots \cdot \rho_n \cdot 100}{P_1 \cdot \rho_2 \cdot \dots \cdot \rho_n + P_2 \cdot \rho_1 \cdot \rho_3 \cdot \dots \cdot \rho_n + \dots + P_n \cdot \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \dots \cdot \rho_{n-1}},$$

г/см³

В дальнейшем расчет связки ведется по аналогии с расчетом для одной лакирующей составляющей.

В таблице 3.2 приведены данные для наиболее распространенных связующих веществ, выбор которых зависит от требований, предъявляемых к химической чистоте порошка по отношению к примесям, привносимым связующим веществом в процессе напыления, качеством конгломерирования и др.

Таблица 3.1. Исходных и расчетных данных для определения сухой составляющей для получения КППМ

Параметр	Материал			
	X20H80 – 5 Al	X20H80 – 20 Al	70 Al ₂ O ₃ – 20Ni ₂ O ₃ – 10Ni	90ГИАП – 10Ni
ρ_m	8,2	8,2	3,5	4,5
ρ_n	2,7	2,7	—	8,9
ρ_{ag}	—	—	7,4	—
l_{max}	100	100	69	15
l_{min}	22	22	19	5
K_ϕ	4,45	4,45	3,69	3,0
d_m , мкм	82	82	60	10
d_n , мкм	18,5	18,5	9,2	5,3
S_y , м ² /г	—	—	—	0,24
$V_{cc}/100$	0,45	3,16	2,6	5,4

Примечания:

1. В качестве связки использовали цаппон-лак № 95, $P_{cc} = 11,4\%$, $\rho_{cc} = 1,72 \text{ г/см}^3$; $\rho_{св} = 1,15 \text{ г/см}^3$.

2. Строение конгломератов составов №№ 1,2,3 гетеродисперсное, № 4 – гомодисперсное.

Таблица 3.2. Связующие вещества и растворители

СВЯЗУЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО			РАСТВОРИТЕЛЬ			
Наименование	ГОСТ, ТУ	Кол-во сухого остатка, % мас.	Наименование	ГОСТ, ТУ	Температура, °С (кипен.)	Темп. конгл., °С
Лак НЦ-62	ГОСТ 610-391-84	11,4	Ацетон технический Растворитель 646	ГОСТ 2768-84 ГОСТ 18188-72	55-57 109-111	80 80
Бакелитовый ЛБС-1	ГОСТ 901-78	52,5	Спирт этиловый	ГОСТ 18188-72	109-111	80
Фенол-спирт	ТУ 6-05-1164-86	47,9	Дистиллированная вода	ГОСТ 6709-72		110
Каменноугольный лак	ГОСТ 1709-75	41,27	Уайтспирит	ГОСТ 3134-78	165-200	140
Силикат натрия (жидкое стекло)	ГОСТ 13078-81		Вода			110

Материалы и оборудование

Для приготовления композиционных порошковых смесей в качестве исходных использовали следующие порошки:

- а) нихром ПХ20Н80 ГОСТ 13084-67 округлой формы; размер частиц 20 - 100 мкм, из них 30% составляют частицы размером 20 – 63 мкм; плотность $8,2 \text{ г/см}^3$;
- б) окись никеля черная Ni_2O_3 ГОСТ 4331-78, плотность $6,8 \text{ г/см}^3$, размер частиц $\approx 5 \text{ мкм}$;

- в) окись алюминия α - Al_2O_3 ТУ 6-09-426-75, плотность 3,50 г/см³; размер частиц 20-100 мкм, из них 40% составляют частицы 20-50 мкм;
- г) никель карбонильный ПНК-2А5 ГОСТ 9722-79, плотности 8,9 г/см³, размер частиц ≈ 7 мкм;
- д) алюминий АСД-1 ТУ 48-5-100-77, плотность 2,7 г/см³, размер частиц 3 – 20 мкм;
- е) катализатор ГИАП-16-01 ТУ 113-03-352-87, размер частиц после дробления и отсева 5-20 мкм.

Для подготовки составляющих и приготовления композиционных порошков использованы следующие приборы и оборудование:

- весы лабораторные аналитические ВЛА-200 ГОСТ 24104-88;
- весы лабораторные технические ВЛТ-1000;
- сушильный шкаф СНО - 5,3 5/5ИИ; ТУ 16-639-78;
- конгломератор шнековый конструкции БИМСХ;
- установка лабораторная 029; ТУ 2-043-520-84;
- смеситель типа «пьяная бочка»;
- микроскоп ММУ-3 ГОСТ 8074-82.

В соответствии с заданным массовым процентным содержанием смесь составляющих засыпается в порошковый смеситель типа «пьяная бочка» и перемешивается в течение 1 часа при $n = 60$ об/мин. Полученную порошковую смесь через приемник засыпают в шнековый конгломератор и заливают рассчитанный объем связки, приведенный в табл.2.1, затем включают привод конгломератора и нагреватели. При этом образуется сметанообразная масса. По мере необходимости для улучшения смачиваемости составляющих к связующему добавляют растворитель (до 50% от объема связки). Температура нагрева 343-353 К. После полного испарения растворителя полученный сухой композиционный порошок высыпают на противни и досушивают в вакуумном сушильном шкафу при

температуре 353 К в течение 1 часа. Полученный сухой порошок охлаждают в сушильном шкафе и затем проводят рассев по фракциям, используя установку 029. Визуальный контроль качества порошковой смеси ведут с использованием микроскопа ММУ-3 ГОСТ 8074-82.

Качественной считается смесь, у которой выход годной для напыления фракции составляет около 80%.

В настоящее время в промышленном производстве водорода путем паровой конверсии природного газа, метана и нефтезаводских газов наиболее широкое применение из отечественных катализаторов получили ГИАП-16 и КНГ-1, а из зарубежных – 46-1 (фирма ICI, Англия), РК-1 и R-67 (фирма Topsøe, Дания). Химический состав данных катализаторов включает (% об.): 9 – 26 NiO, 32 – 85 Al₂O₃, остальное – примеси оксидов кремния и щелочных металлов.

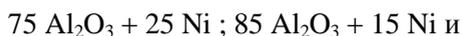
Активным компонентом в данных катализаторах является никель – наиболее экономичный среди металлов, активных в данном процессе.

Для интенсивной работы и повышения активности катализатора поверхность никеля в нем должна быть возможно максимальной.

Одним из главных факторов, влияющих на активность никеля, является подбор носителя, обеспечивающего большую механическую и термоциклическую прочность, термостойкость, пористость и высокоразвитую поверхность. В свою очередь достижение необходимых качественных показателей покрытий во многом зависит от условий газотермического напыления.

В результате экспериментальных исследований по получению оксидных плазменных покрытий было установлено, что такие покрытия обладают сравнительно низкой термоциклической прочностью (3-6 теплосмен). Несмотря на это, использование оксидных носителей перспективно из-за их низкой

стоимости. В связи с этим нами была предпринята попытка улучшить физико-механические свойства таких покрытий путем модифицирования наносимого порошка каталитически активным металлом, в частности, никелем и оптимизировать условия его нанесения. Для этой цели с учетом вышеизложенного методом конгломерирования были изготовлены следующие композиционные порошковые смеси (% масс.):



В качестве связки в данных смесях применяли цаппон-лак. Строение конгломератов данных смесей приведено на рис.3.1. Покрытия наносили плазменным методом с использованием установки УПН-45.

Испытания проводили на стальных трубчатых образцах размером $32 \times 3 \times 30$ мм с нанесенным снаружи покрытием.





Рис. 3.1. Структура частиц конгломерированных композиционных порошков и их составляющих.

а) частицы порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером 20-100 мкм, $\times 500$

б) гетеродисперсные конгломераты состава $70(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)+20\text{Ni}_2\text{O}_3+10\%\text{Ni}$ с размером частиц 40-100 мкм, $\times 250$

б) гетеродисперсные конгломераты состава $90(\text{ГИАП-16})+10\%\text{Ni}$ с размером частиц 20-80 мкм, $\times 100$

В процессе исследований по подбору состава порошковой смеси изменяли условия нанесения каталитических покрытий, применяя различные по составу плазмообразующие газы. В качестве транспортирующего газа во всех экспериментах использовали азот. Перед напылением механических смесей на поверхность образцов с использованием плазмы азота и сплава ПН85Ю15 ОМ наносили подслои толщиной 0,05 мм.

При нанесении основного покрытия с использованием плазмы различных газов стремились по возможности поддерживать постоянной величину мощности плазмы, независимо от состава порошковой смеси на основе оксидов алюминия и никеля.

Для повышения стабильности работы плазмотрона напыляемые смеси подавали под срез сопла на расстоянии 3-4 мм.

В тех случаях, когда производительность процесса напыления была ниже 1 кг/час, режимы корректировались, но незначительно.

Как видно из табл.3.3, в первой серии экспериментов при нанесении смесей 85 (α -Al₂O₃) + 5 Ni и 75 (α -Al₂O₃) + 25 Ni с размером частиц 20-50 мкм в плазме азота (на режимах: I = 420 А, U = 90 В, Q_{N₂} = 30-32 л/мин., L = 110 мм) удельная поверхность покрытий толщиной 0,20 мм на 25-30% выше по сравнению с аналогичными, выполненными с использованием плазмы аргона. Это объясняется тем, что мелкие частицы, попадая в струю плазмы аргона, обладающей высокой температурой и скоростью, успевают в достаточной степени прогреться, быстро достичь напыляемой поверхности, и, деформируясь при ударе, образовать более плотное покрытие. Однако, термоциклическая прочность покрытий, выполненных в плазме азота, ниже по сравнению с выполненными в плазме аргона. По нашему мнению, это связано с разностью остаточных внутренних напряжений в сформированном покрытии после его охлаждения. При напылении плазмой азота благодаря ее более высокому теплосодержанию и относительно низкой скорости, частицы прогреваются сильнее и в большем объеме, что вызывает повышение внутренних напряжений в сформированном покрытии. Кроме того, керамическое покрытие в данном случае нанесено на стальную основу, поэтому меньше оказывается разность их коэффициентов линейного расширения, что снижает устойчивость покрытия против трещинообразования при испытаниях термоциклированием (15 теплосмен при нагреве до 1073 К и охлаждении в воде). Открытая пористость таких покрытий сравнительно невысокая и достигает 18%, а каталитическая активность (обобщенная каталитическая характеристика) не превышает 0,2 (ч·К)⁻¹.

Увеличение содержания никеля в данной смеси до 25% позволило повысить на 50% каталитическую активность

покрытий, а термоциклическую прочность – в 3 раза (до 45 теплосмен). Для сравнения следует отметить, что каталитические покрытия, полученные путем пропитки напыленного носителя Al_2O_3 раствором $Ni(NO_3)_2$ выдерживают без разрушения 3-6 теплосмен.

Учитывая недостаточную активность покрытий, выполненных порошковыми смесями $85 Al_2O_3 + 15 Ni$ и $75 Al_2O_3 + 25 Ni$, для следующей серии экспериментов были изготовлены порошки, полученные дроблением промышленного катализатора ГИАП-16 с последующим его конгломерированием.

Термоциклическая прочность покрытий, нанесенных с использованием плазмы азота мощностью 38 кВт, не превышала 25 теплосмен.

Состав модифицировали путем дополнительного введения 10% масс порошка карбонильного никеля с получением смеси гомодисперсного строения (рис.3.1в). Результаты исследований показали, что при напылении покрытий с использованием плазмы азота и смеси 50% N_2 + 50% Ar открытая пористость составляет 17-17,5%, а удельная поверхность – 20-22 м²/г, тогда как термоциклическая прочность возрастает в 4 раза и составляет более 100 теплосмен. Применение для плазмообразования 50%-ной смеси азота и аргона было продиктовано необходимостью максимально использовать динамические и теплофизические свойства каждой из составляющих.

Каталитическая активность восстановленных водородом при 1073 К в течение 4 часов покрытий, выполненных данным композиционным порошком, модифицированным никелем, с использованием плазмы азота составила 0,74 (ч·К)⁻¹. Активность покрытий оценивалась в условиях паровой конверсии метана на режимах: расход метана, м³/ч – от 1 до 3; удельный расход пара, м³/ч CH_4 – от 1,5 до 4; перепад давления в реакторе, МПа – от 0,01 до 1,0; температура стенки реакционных труб, К – от 923 до 1123.

Испытания проводили на лабораторной установке, предназначенной для макрокинетических исследований катализаторов, покрытий и конструкций реакционных элементов. Испытания покрытий, выполненных плазмой смеси азота и аргона, продолжаются. Учитывая высокую трудоемкость приготовления катализатора ГИАП-16 (более 50 часов), нами была изготовлена опытная партия композиционной смеси, близкой к нему по химическому составу, в частности, $70 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 20 \text{ Ni}_2\text{O}_3 + 10 \text{ Ni}$, с размером конгломератов 40-100 мкм.

Как показали испытания на технологичность, при напылении данной смеси плазмой азота или смесью азота с аргоном (1:1) производительность процесса на 25% выше, ниже яркость факела и меньше газовых выделений по сравнению с напылением порошка ГИАП-16, модифицированного никелем. Это объясняется, на наш взгляд, разностью в размере составляющих композиций и наличием в составе ГИАП-16 свободного углерода и оксидов щелочных металлов, частично выгорающих при интенсивном нагреве частиц в плазменной струе.

Исследованиями определено, что при нанесении покрытий толщиной 0,15 мм с использованием смеси $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{Ni}$ указанного состава и плазмы азота мощностью 45 кВт открытая пористость достигает 40%, что значительно выше, чем при напылении плазмой смеси аргона и азота (15%). Величина удельной поверхности у них соизмерима и составляет около 22 м²/г.

Каталитическая активность этих покрытий близка к активности покрытий выполненных порошком на основе ГИАП-16.

Металлографические исследования показали, что все покрытия, выполненные порошками оксидов с добавкой никеля, имеют неярко выраженное слоистое строение с распределенными крупными порами размером до 1 мкм. Металлический никель

относительно равномерно распределяется между основными структурными составляющими (Al_2O_3 и NiO). Связь покрытия с основой обеспечивается за счет выполненного подслоя ПН85Ю15 (рис.3.4). По характеру структуры покрытий, выполненных порошком катализатора ГИАП-16, можно предполагать образование в них шпинельных соединений. Для правильного ответа на данный вопрос необходимо дополнительно выполнить рентгено-фазовый анализ полученных покрытий.

Обобщая результаты исследований, приведенные в табл. 3.3 и проиллюстрированные на рис.3.1, можно считать:

- промышленный катализатор ГИАП-16 может быть использован для приготовления композиционных порошков и плазменного нанесения каталитических покрытий для конверсии углеводородов;
- дополнительное введение в состав напыляемого порошка никелевых катализаторов типа ГИАП-16 до 10% масс. никеля позволяет в 15-20 раз увеличить термоциклическую прочность каталитического покрытия;
- каталитические покрытия типа ГИАП-16, дополнительно модифицированные никелем, можно наносить плазменным напылением с использованием плазмы азота или смеси азота с аргоном;
- применение плазмы азота для нанесения каталитических покрытий типа ГИАП-16 более эффективно;
- подтверждена удовлетворительная эффективность каталитических покрытий толщиной 0,15 мм.

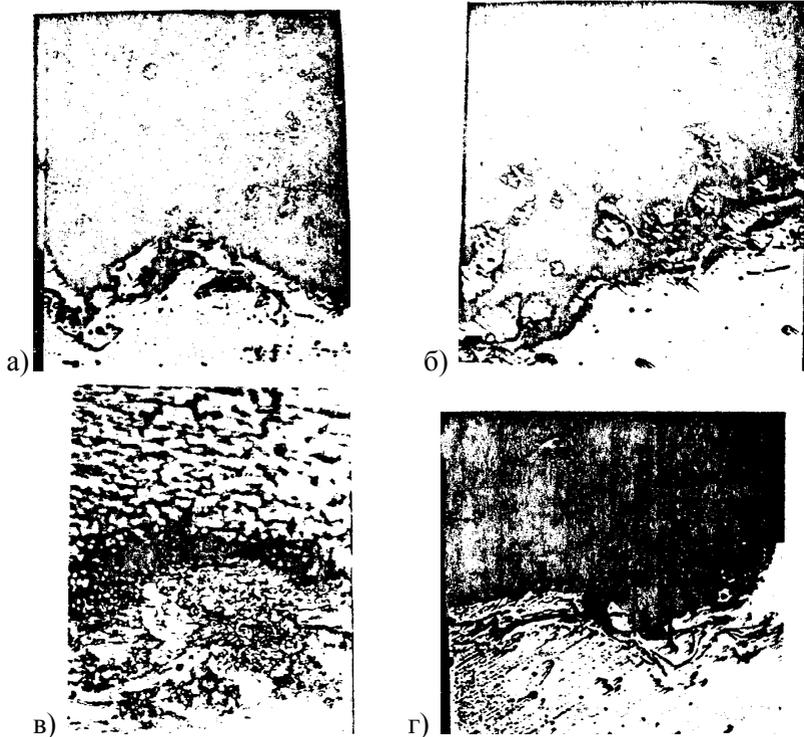


Рис. 3.2. Микроструктура каталитических покрытий, нанесенных плазменным методом с использованием подслоя ПН85Ю15

- а) (ГИАП-16)+ 10%Ni; плазма азота
 б) (ГИАП-16)+ 10%Ni; плазма смеси аргона и азота с соотношением 1:1
 в) $70\text{Al}_2\text{O}_3+20\text{Ni}_2\text{O}_3+10\%\text{Ni}$; плазма азота
 г) $70\text{Al}_2\text{O}_3+20\text{Ni}_2\text{O}_3+10\%\text{Ni}$; плазма смеси аргона и азота с соотношением 1:1

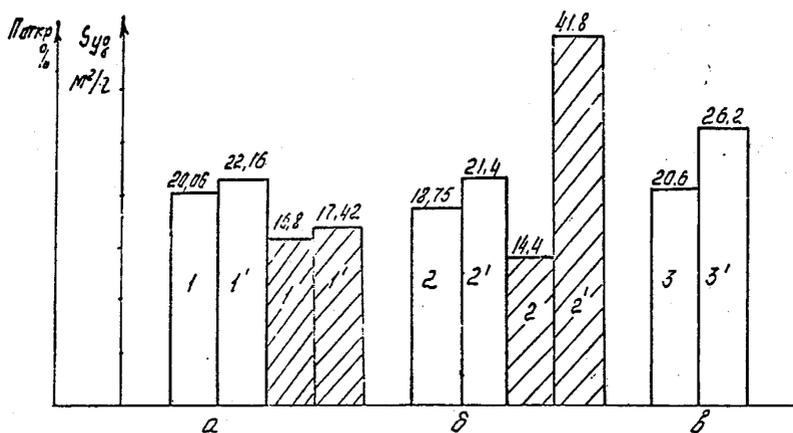


Рис. 3.3. Влияние состава плазмообразующего газа на величину удельной поверхности и открытой пористости каталитического покрытия

а – ГИАЛ – 16+10Ni 1, 2, 3 – 50N₂+50A₂

б – 70Al₂O₃+20Ni₂O+10Ni 1', 2', 3' – N₂

в – 25ПНЭ+70Al₂O₃

 удельная поверхность покрытий ($S_{уд}$)
 открытая пористость покрытий ($P_{откр}$)

Таблица 3.3. Физико-механические свойства опытных образцов алюминиевых каталитических покрытий

Состав напыляемого порошка, % мас.	Тип механ. смеси	Способ напыления	Толщина покрытия, мм	Показатели			
				Пористость открытая, %	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Термоциклическая прочность, теплосмен
85 (α - Al ₂ O ₃) + 15Ni	Без связки	Плазма N ₂	0,27	18,08	4,24	—	15
85 (α - Al ₂ O ₃) + 15Ni	—//—	—//—	0,25	15,51	3,29	—	10
85 (α - Al ₂ O ₃) + 15Ni	—//—	—//—	0,26	18,65	4,32	22,4	17
85 (α - Al ₂ O ₃) + 15Ni	—//—	—//—	0,28	19,80	3,66	—	22
85 (α - Al ₂ O ₃) + 15Ni	—//—	—//—	0,25	14,67	3,61	—	12
				П ср=17,4	ρ _{ср} = 3,83		
75 (α - Al ₂ O ₃) + 25Ni	Без связки	Плазма Ag	0,20	—	—	20,6	48
75 (α - Al ₂ O ₃) + 25Ni	Без связки	Плазма N ₂	0,20	—	—	26,2	30
90(ГИАП-16)+10Ni	На связке	Плазма N ₂	0,14	17,0	2,35	—	120
90(ГИАП-16)+10Ni	То же	То же	0,14	16,87	2,3	—	120
90(ГИАП-16)+10Ni	—//—	—//—	0,14	16,46	2,23	22,16	120
90(ГИАП-16)+10Ni	—//—	—//—	0,15	15,68	2,5	—	120

Таблица 3.3 (продолжение)

Состав напыляемого порошка, % мас.	Тип механ. смеси	Способ напыления	Толщина покрытия, мм	Показатели			
				Пористость открытая, %	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Термоциклическая прочность, теплосмен
90(ГИАП-16)+10Ni	—//—	—//—	0,14	16,89	2,5	—	120
90(ГИАП-16)+10Ni	На связке	Плазма N ₂	0,13	$\frac{18,84}{P_{cp}} = 16,8$	$\frac{2,09}{\rho_{cp}} = 2,3$	—	120
90(ГИАП-16)+10Ni	На связке	Плазма N ₂ /Ar=I	0,13	19,38	2,42	20,06	95
90(ГИАП-16)+10Ni	—//—	—//—	0,15	16,61	2,60	—	100
90(ГИАП-16)+10Ni	—//—	—//—	0,15	15,57	2,42	—	104
90(ГИАП-16)+10Ni	—//—	—//—	0,15	16,67	2,43	—	108
90(ГИАП-16)+10Ni	—//—	—//—	0,14	18,99	2,33	—	—
90(ГИАП-16)+10Ni	—//—	—//—	0,14	$\frac{17,42}{P_{cp}} = 17,42$	$\frac{2,42}{\rho_{cp}} = 2,43$	—	90
70 (α - Al ₂ O ₃) + 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	На связке	Плазма N ₂ /Ar=I	0,15	15,35	2,75	18,70	100
70 (α - Al ₂ O ₃)+ 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	То же	То же	0,17	10,89	2,79	—	100
70 (α - Al ₂ O ₃) + 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	—//—	—//—	0,15	15,93	2,74	18,75	100
70 (α - Al ₂ O ₃) + 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	—//—	—//—	0,14	17,46	2,70	—	—

Таблица 3.3 (продолжение)

Состав напыляемого порошка, % мас.	Тип механ. смеси	Способ напыления	Толщина покрытия, мм	Показатели			
				Пористость открытая, %	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Термоциклическая прочность, теплосмен
70 (α - Al ₂ O ₃) + 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	—//—	—//—	0,15	13,53	2,75	—	100
70 (α - Al ₂ O ₃) + 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	На связке	Плазма N ₂ /Ar=I	0,15	$\frac{12,87}{P_{\varphi}}=14,42$	$\frac{2,80}{\rho_{\varphi}}=2,75$	—	—
70 (α - Al ₂ O ₃) + 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	На связке	Плазма N ₂	0,15	41,87	2,63	—	67
70 (α - Al ₂ O ₃) + 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	То же	То же	0,15	39,0	3,14	—	—
70 (α - Al ₂ O ₃) + 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	—//—	—//—	0,15	43,63	3,56	—	60
70 (α - Al ₂ O ₃) + 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	На связке	Плазма N ₂	0,12	60,14	2,54	21,4	62
70 (α - Al ₂ O ₃) + 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	То же	То же	0,15	40,77	3,20	22,2	58
70 (α - Al ₂ O ₃) + 20Ni ₂ O ₃ +10Ni	—//—	—//—	0,17	$\frac{25,36}{P_{\varphi}}=41,80$	$\frac{2,33}{\rho_{\varphi}}=2,88$	—	—

Известно, что в условиях паровой конверсии углеводородов наиболее экономичны и достаточно активны никель-хромовые и алюминиевые катализаторы, у которых носители выполнены из оксидов хрома, никеля, алюминия, магния и др. металлов или их сплавов, а в качестве активной составляющей является никель. Одним из таких катализаторов является нихром, который в определенных условиях нанесения может обеспечить получение

необходимого покрытия газотермическим методом, в частности, газопламенным напылением.

Так, при напылении нихрома в окислительной среде материал покрытия содержит оксиды хрома и никеля, равномерно распределенные в матрице никель-хромового сплава. Последующее восстановление такого покрытия в токе водорода позволяет получить вторичную мелкопористую структуру и увеличить поверхность активных центров.

Однако нихром является относительно дорогим материалом, особенно, если он выполнен в виде порошка. Поэтому толщина покрытия должна быть по возможности минимальной. Кроме того, прочные нихромовые каталитические покрытия имеют недостаточную по величине первичную пористость и относительно малую удельную поверхность, что в значительной степени сказывается на их активности.

Исследования последних лет по созданию композиционных порошков показали, что покрытия, выполненные смесью нихрома и алюминия, обладают более высокой пористостью по сравнению с напыленными одним нихромом. При напылении алюминия в окислительной среде в покрытии могут образовываться промотирующие оксиды алюминия.

Для проведения исследований применительно к нанесению каталитических покрытий газопламенным напылением были изготовлены методом конгломерирования композиционные порошки на основе нихрома, содержащие 5-20% алюминия. В качестве матричного порошка использовали нихром ПХ20Н80 с размером частиц 20-100 мкм, а в качестве покрывающего слоя порошок алюминия АСД-1 фракции 10-25 мкм.

Частицы алюминия и нихрома имели округлую форму (по ГОСТ 25849-83), а полученные конгломераты – гетеродисперсное строение (рис.3.4).

Исследования проводили на стальных трубчатых образцах 32×3×30 мм, на наружную поверхность которых газопламенным напылением наносили каталитическое покрытие.

Для нанесения покрытий использовали промышленную горелку газопламенного порошкового напыления УПН-8 с модернизированной сопловой насадкой и порошковый питатель инжекционного типа.

Образцы перед напылением основного покрытия подвергали струйно-абразивной обработке корундом, и на подготовленную таким образом поверхность плазменным напылением наносили подслои ПХ20Н80. Напыление выполняли плазмой азота.

Режимы газопламенного напыления основного покрытия в окислительной среде, отработанные экспериментальным путем, оставались постоянными: $P_{C_2H_2} = 0,1$ МПа; $P_{O_2} = 0,5-0,55$ МПа; $Q_{C_2H_2} = 16$ л/мин; $Q_{O_2} = 80$ л/мин; $L = 260-280$ мм.

Результаты исследований по оценке влияния толщины никромового покрытия на его удельную поверхность и пористость, приведенные на рис. 3.5а, показали, что с увеличением толщины до 0,15 мм наблюдается значительное увеличение удельной поверхности, а затем при толщине около 0,2мм интенсивность роста несколько замедляется и при толщине 0,45мм составляет около 21 м²/г.

Открытая пористость по мере увеличения толщины снижается, переходя в закрытую пористость, что подтверждается металлографическими исследованиями.

При введении в состав композиционного порошка промотирующей добавки, в данном случае алюминия в количестве 5% масс., увеличивается открытая пористость покрытия толщиной 0,15 мм и его удельная поверхность (рис. 3.5б).

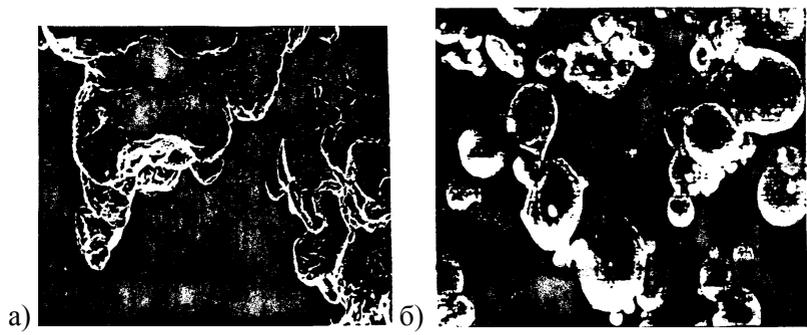


Рис. 3.4. Строение частиц составляющих никельхромовых композиционных порошков

- а) частицы порошка нихрома ПХ20Н80 размером 30-100 мкм, $\times 1000$
- б) частицы порошка алюминия АСД-1 размером 20-25 мкм, $\times 500$

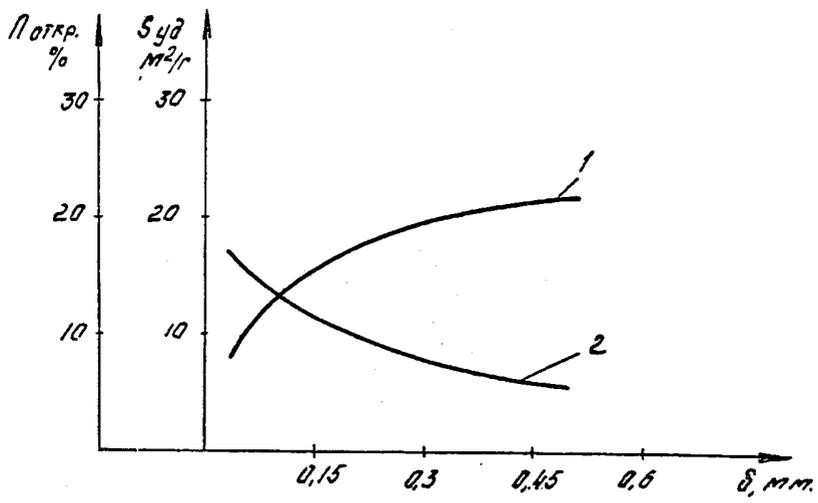


Рис. 3.5а. Влияние толщины каталитического покрытия на величину удельной поверхности и открытой пористости
 1 – $S_{уд}=f(\delta)$ 2 – $\text{Поткр}=f(\delta)$ материал – ПХ20Н80

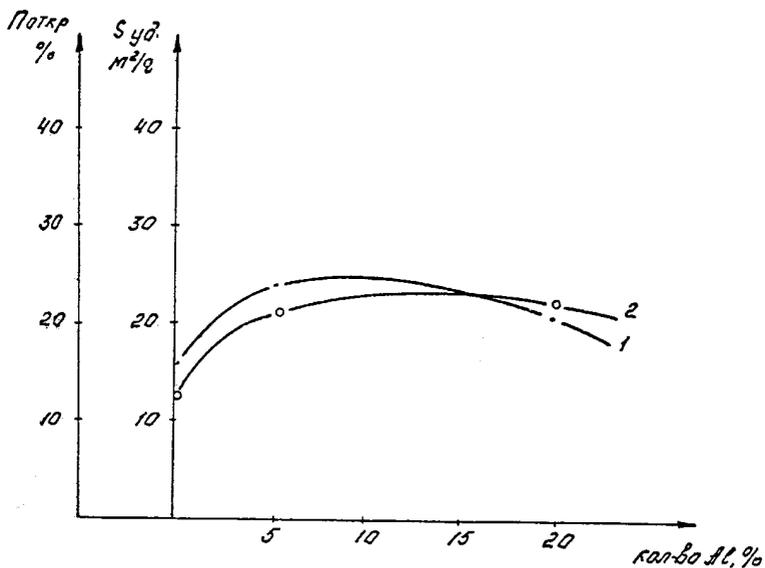


Рис. 3.56. Влияние легирующей добавки Al на пористость и удельную поверхность каталитического покрытия
 1 – $S_{уд}=f(\%Al)$ 2 – $Поткр=f(\%Al)$

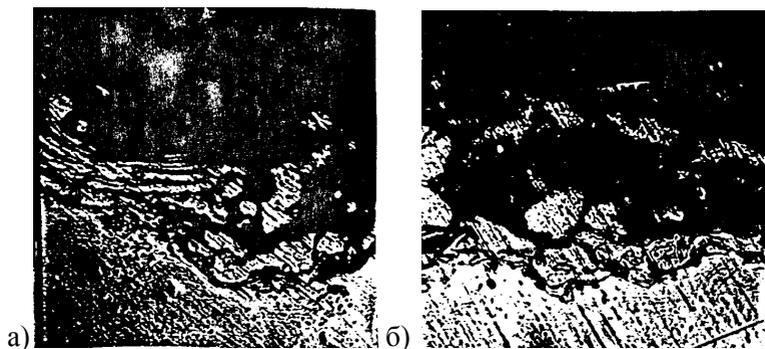


Рис. 3.6. Микроструктура промотированных никельхромовых каталитических покрытий, напыленных газоплазменным методом
 а) композиционный порошок ПХ20Н80+5Al $\times 300$
 б) композиционный порошок ПХ20Н80+20Al $\times 300$

Это объясняется тем, что наличие алюминия в никель-хромовой композиции при нагреве конгломератов в ацетиленокислородном пламени вызывает частичное образование интерметаллидов, сопровождающееся выделением тепла и газов при формировании покрытия, что способствует некоторому разрыхлению его.

С увеличением содержания алюминия до 20% эффект терморегулирования порошковой смеси возрастает и приводит к укрупнению структуры нанесенного покрытия и образованию в нем значительного количества интерметаллидных соединений и оксидов алюминия, обладающих низкой пластичностью, что отрицательно влияет на термоциклическую прочность покрытия. Структура покрытия приобретает менее выраженное слоистое строение, при котором оксиды алюминия, никеля и хрома в основном распределяются между зёрнами матричного сплава (рис.3.6).

Следует отметить, что при содержании алюминия в смеси около 20%, на 20% снижается производительность процесса формирования покрытия. Удельная поверхность таких покрытий на 30%, а каталитическая – на 50% ниже по сравнению с выполненными смесью, содержащей 5% Al.

В процессе исследований никель-хромовых покрытий экспериментально проверена возможность использования никель-титановых покрытий. Учитывая повышенную склонность титана к окислению при температурах 773-873 К, расход кислорода снижали до 54 л/мин., оставляя другие параметры без изменений. Эксперимент показал, что такие покрытия, обладающие удовлетворительной термоциклической прочностью, проявляют низкую каталитическую активность в реакциях паровой конверсии метана и являются менее эффективными по сравнению с никель-хромовыми.

Таким образом, никель-хромовые композиционные смеси, содержащие около 5% Al, при газопламенном напылении в окислительной среде, позволяют получить достаточно эффективное каталитическое покрытие для конверсии углеводородов.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что достаточно активные каталитические никельсодержащие покрытия могут быть получены и нанесены на металлическую поверхность методом газотермического напыления порошковых материалов.

Испытания по оценке каталитической активности покрытий, выполненных рядом опытных композиционных и серийных порошков, позволили выявить следующие перспективные составы (масс. %): 90 (ГИАП-16) + 10Ni; 70 Al₂O₃ + 20Ni₂O₃ + 10Ni ; 95 (X20H80) + 5Al и ПХ20H80.

Учитывая разность в себестоимости изготовления порошков и затратах на нанесение каталитического покрытия, дефицитность приобретения ряда материалов, на данном этапе работ для напыления каталитических покрытий могут быть рекомендованы следующие порошковые материалы: 90 (ГИАП – 16) + 10Ni и 95 (X20H80) + 5Al.

Технология нанесения каталитических покрытий методом напыления включает: подготовку напыляемой поверхности трубы; нанесение подслоя; нанесение основного покрытия; контроль качества нанесенного покрытия.

Подготовка поверхности трубы

Для повышения прочности сцепления напыленного покрытия с основой подлежащую напылению поверхность подвергают струйно-абразивной обработке корундом с размером зерна 0,5-1,0 мм при давлении сжатого воздуха, очищенного от влаги и масла, 0,5-0,6 МПа. Напыление подслоя производят не позднее, чем через 3 часа.

Напыление подслоя

Для нанесения подслоя используют порошки ПХ20Н80 или ПН85Ю15 с размером частиц 50-100 мкм, предварительно просушенные при температуре 388-423 К в течение 1,5 часов. Напыление осуществляют с использованием плазмы азота на плазменной установке УПУ-3Д (УПН-45, УПУ-8М и др.). Режимы напыления $I = 300-315$ А, $U = 85-90$ В, $Q_{пл N_2} = 30-32$ л/мин, $Q_{пр N_2} = 10-12$ л/мин; $L = 150-170$ мм; $V_{пер} = 350-400$ мм/мин; $\delta_n = 0,05$ мм. Количество проходов – 1-2; $Q_{пор} = 2,3-2,6$ кг/ч.

Нанесение каталитического покрытия

Для нанесения основного покрытия используют композиционные порошки 90 (ГИАП-16) + 10Ni и 95 (Х20Н80) + 5Al, полученные методом конгломерирования, с размером частиц 40-100 мкм. Перед использованием данные порошки необходимо просушить при температуре 348-363 К в течение 1,5 часов.

Порошок 90(ГИАП-16) + 10Ni наносят плазменным методом с использованием плазмы азота на следующих режимах: $I = 470-480$ А, $U = 95-100$ В, $P_{пл} = 0,3-0,32$ МПа; $Q_{пл} = 0,32-0,35$ л/мин, $P_{пр N_2} = 0,14-0,16$ МПа, $Q_{пр N_2} = 8-10$ л/мин, $L = 150-160$ мм, $\delta_n = 0,1-0,12$ мм.

Порошок 95(Х20Н80) + 5Al напыляют газопламенным методом в окислительном ацетилено-кислородном пламени с использованием установок УПН-8 с модернизированной сопловой насадкой, УПТР-87 и др.

Режимы напыления: $P_{C_2H_2} = 0,1$ МПа; $Q_{C_2H_2} = 15-16$ л/мин; $P_{O_2} = 0,45-0,5$ МПа; $Q_{O_2} = 78-80$ л/мин, $Q_{тр} = 6-8$ л/мин, $L = 250-270$ мм, $\delta_n = 0,8-0,10$ мм, $V_{пер} = 300-350$ мм/мин.

В обоих вариантах температура напыляемой поверхности не должна нагреваться в процессе нанесения покрытия выше 573 К.

Напыление труб длиной более 0,4 м необходимо производить в центрах.

Поверхности, подлежащие струйно-абразивной обработке, не должны иметь следов жировых пятен.

После напыления остывшие трубы подлежат внешнему осмотру для выявления макротрещин, отслоений и других дефектов покрытий. При внешнем осмотре методом микрометрирования определяют толщину покрытия. Замеры производят через каждые 200 мм длины трубы.

Неравномерность покрытия по толщине определяют с помощью прибора МТ-41Ц по всей длине трубы.

Наличие микротрещин в покрытии контролируют люминесцентным методом, основанным на введении в полость предполагаемого дефекта вещества – люминофора с последующим облучением данного участка ультрафиолетовыми лучами. Достижимые качественные характеристики покрытий: открытая пористость 16-23%, плотность 2,3-5,5 г/см³, термоциклическая прочность – не менее 56 теплосмен; каталитическая активность – не менее 0,65 (ч·К)⁻¹.

Каталитическая активность никромовых покрытий, наносимых по описанной выше методике, соизмерима с активностью промышленного катализатора ГИАП-16 для паровой конверсии метана. Зависимость степени превращения CH₄ от эффективной скорости процесса $W_{эф}$ представлена на рис.3.7.

Опыты проводились в электрообогреваемом реакторе с внутренним диаметром 21 мм, внутрь которого коаксиально был вставлен цилиндрический реакционный элемент с никромовым покрытием на боковой поверхности диаметром 17 мм при температуре стенки 900°C. При испытании образцов никромовых катализаторов в течение 20 часов работы при соотношении H₂O/CH₄ = 2 заметной дезактивации вследствие коксообразования обнаружено не было.

Дальнейшее использование этих катализаторов в составе ТХР дало удовлетворительные результаты и тем самым показало перспективность развития рассмотренной технологии для изготовления планарных катализаторов.

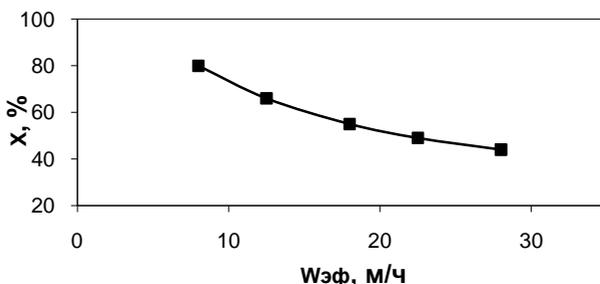


Рис. 3.7. Зависимость степени конверсии метана от эффективной скорости процесса

3.2. Технология каркасных катализаторов

Блочно-каркасный катализатор (БКК) представляет собой металлическую основу из высокопористого ячеистого материала (ВПЯМ), на которую нанесено керметное покрытие (композиция на основе системы $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ и затем дополнительно нанесены активный компонент (Ni) и промотор ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$).

Катализатор представляет собой блочную конструкцию темно-серого цвета, нерастворим в воде, спирте, ацетоне и органических кислотах. Слабо растворяется в сильных неорганических кислотах. (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и HClO_4) и царской водке ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$).

Температура плавления $>1200^\circ\text{C}$. Химическая формула состоит из следующих компонентов: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , NiO, Cr, Ni, Al_2O_3 и металлической основы (Ni, Cr, Fe).

Размер ячейки каркаса – 2-3 мм.

Порозность слоя – 85-90%.

Толщина соединительного элемента каркаса с керметным покры-

тием и активным компонентом – 0,5-1 мм.
 Содержание керметного покрытия на каркасе – 35-50%.
 Пористость керметного покрытия – 40-55%.
 Объемная плотность – 0,7-1,1 г/см³.
 Содержание активного компонента (по Ni на поверхности) – 3,5-4%.
 Содержание промотора (Al₂O₃) – 0,5-1,5%.
 Механическая прочность на сжатие – не менее 20 кг/см².

Готовый продукт – никелевый блочно-каркасный катализатор должен также соответствовать требованиям, указанным в таблице:

Таблица 3.4. Требования никелевым катализаторам

Наименование показателя	Нормы
Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂), % не более	0,5
Массовая доля серы (в виде сульфидов, сульфатов и др. сернистых соединений), % не более	0,01
Массовая доля хлора (в виде хлоридов и др. соединений), % не более	0,003
Массовая доля тяжелых металлов (сумма: свинец (Pb) + олово (Sn) + сурьма (Sb), % не более	0,02

Область применения

Катализатор предназначен для получения водородсодержащих технологических газов методом паровой конверсии метана (природного газа) при температурах 800-850°C и давлении до 3,0 МПа.

Описание технологического процесса и схемы

Катализатор получают путем нанесения на сформованный и предварительно обожженный блочно-каркасный носитель (БКН) активного компонента и промотора.

Таблица 3.5. Характеристика исходного сырья

Наименование сырья, материалов	ГОСТ или ТУ	Показатели, обязательные для проверки
Технический карбид хрома (Cr ₃ C ₂)	ТУ 6-09-03-416-75	П.П.П. не более 0,5%, (600°С, 1 ч) Сернистые соединения (в пересчете на серу), % не более 0,01 Содерж. Cr ₃ C ₂ не менее 98%
Оксид никеля (II) (NiO)	ГОСТ 10 932-64, марки А	Используется на основании показателей, указанных в сертификатах на сырье
Оксид хрома (III) (Cr ₂ O ₃)	ТУ 6-09-4272-84, чда	То же
Спирт этиловый ректификационный технический высший сорт	ГОСТ 18 300-72	То же
Вода дистиллированная		
Нитрат никеля, 6-ти водный (Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O)	ГОСТ 44 66-78, чда	Используется на основании показателей, указанных в сертификатах на сырье
Нитрат алюминия 9-ти водный (Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O)	ГОСТ 37 57-75, чда	—
Фосфорная кислота (НЗРО ₄)	ГОСТ 65 52-80, чда	—
Азотная кислота (HNO ₃)	ГОСТ 44 61-77, чда	—
Ангидрон (Mg(ClO ₄) ₂)	ТУ 6-09-3880-75	—

Испытание на каталитическую активность

а. Приготовление носителя

Носитель получают путем нанесения на металлическую основу (ВПЯМ) керметного покрытия с последующей термообработкой.

а.1. Подготовка сырья

Все сырье, необходимое для получения БКН и катализатора находится на складе сырья или в местах специально

предназначенных для его хранения.

Карбид хрома поступает в металлических банках емкостью 1 или 20 кг со средним размером частиц в интервале 7-14 мкм.

Перед использованием он должен быть проверен на содержание сернистых соединений. Для этого навеска (20 г) кипятится в течение 1 часа в растворе азотной кислоты (5%) объемом 50 мл. Затем раствор фильтруется через двойной бумажный фильтр, и в отфильтрованный раствор добавляется несколько капель насыщенного раствора $BaCl_2$. В случае наличия серы в карбиде хрома выпадает белый осадок $BaSO_4$. В этом случае вся партия карбида должна быть отмыта от сернистых соединений следующим образом: 1 кг Cr_3C_2 заливают 1,5 л раствора, содержащего 1470 г дистиллированной воды и 30 мл концентрированной азотной кислот (65%). Карбид выдерживают в этом растворе в течение суток при комнатной температуре, периодически его перемешивая. Затем избыток раствора сливают, промывают дистиллированной водой до отсутствия запаха азотной кислота и сушат в сушильном шкафу при 100-120°C в течение 3 часов. Качество отмытого карбида проверяют тем же способом.

Оксид никеля поступает в полиэтиленовых мешках емкостью 50 кг в деревянных ящиках или в стеклянной таре емкостью 1 кг. Используется на основании сертификата на сырье. Потери после сушки при 100-120°C в течение 3 час не должны превышать 1%. Оксид хрома поступает в полиэтиленовых пакетах по 0,9 кг в плотной бумажной упаковке. Используется на основании сертификата на сырье. Потери после сушки при 100-120°C в течение 3 часов не должна превышать 1%.

Сырье взвешивается на весах с точностью $\pm 0,1$ г.

а.2. Мокрое смешение компонентов

В фарфоровую (или агатовую) ступку (емкостью ~500 г), установленную в вытяжном шкафу выгружают предварительно взвешенные и проанализированные карбид хрома – 160 г, оксид

никеля – 40 г и оксид хрома – 10 г. Затем добавляют 120 мл разбавленного этилового спирта (спирт : вода = 3 : 7) и смесь непрерывно перемешивают в течение 1 часа. Операции смешения повторяют 3 раза. Полученную смесь подсушивают на воздухе в течение 2 часов, а затем в сушильном шкафу при 100°C в течение 3 часов.

Высушенную смесь до использования хранят в полиэтиленовом пакете в эксикаторе с гранулированным безводным ангидроном.

а.3. Подготовка ВПЯМ

Исходные металлические каркасы (ВПЯМ) поступают от предприятия РНТЦПМ (г. Пермь). Они выполнены из никельхромовых сплавов (Х25Н75 или Х5Н95), нержавеющей стали или никеля (не содержащего в своей структуре медной фазы).

Металлические каркасы должны обладать следующими свойствами:

Размер ячейки – не менее 2,5 мм.

Толщина соединительного элемента – не менее 0,25 мм.

Порозность слоя – не менее 60%.

Объемная плотность – 0,2-0,5 г/см³.

Прочность на сжатие (начало деформации образцов под нагрузкой) – не менее 1,0 кг/см².

Металлические каркасы обезжириваются в этиловом спирте, промываются дистиллированной водой и активируются в растворе азотной кислоты (5%) в течение 1 мин. Затем вновь промываются дистиллированной водой и высушиваются при 100°C в течение 1 часа. При необходимости хранения обезжиренные и активированные каркасы защищают от пыли.

а.4. Приготовление массы

Смесь сухих компонентов ($\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$), полученную по п.а.2 (200 г) загружают под тягой в фарфоровую

ступку емкостью на 500 г, добавляют 100 мл дистиллированной воды, перемешивают в течение 10 мин, затем добавляют смесь 6 мл фосфорной кислоты: (H_3PO_4 , 85%) в 6 мл этилового спирта и вновь перемешивают в течение 10 мин.

Массу готовят непосредственно перед использованием.

а.5. Нанесение массы на ВПЯМ

Полученную массу заливают в герметичную кювету из оргстекла емкостью 300 см^3 , сюда же опускают обезжиренные и активированные каркасы объемом около 100 см^3 , например, 10 шт. цилиндрических шайб диаметром 30 мм и высотой 15 мм. Кювету с массой и каркасами встряхивают, периодически вращая ее в вертикальной и горизонтальной плоскостях в течение 5 мин. Далее избыток массы сливают, высушивают каркасы, давая избытку массы стечь, и укладывают их на металлические сетки-поддоны.

Операцию нанесения повторяют после предварительной сушки каркасов с нанесенной массой (см. п.а.6).

Остаток массы может быть использован повторно, но не позднее чем через 3 часа после ее приготовления.

а.6. Сушка

Полученные по п.а.5 каркасы с нанесенной керметной массой и уложенные на металлические поддоны первоначально высушиваются на воздухе в течение 20-24 час., а затем в сушильном шкафу при скорости подъема температуры не более $50^\circ/\text{час}$ и при конечной температуре сушки $100-120^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 2 час.

На высушенные таким образом образцы повторно наносится керметная масса со связкой с повторением стадии сушки.

а.7. Обжиг

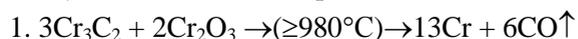
Обжиг осуществляется в вакуумных электропечах типа СНВ 3-1.3.1/16 ИЗ или И5.

Высушенные каркасы с нанесенной керметной массой загружают на поддон из молибдена, устанавливают в печь и

поднимают вакуум до 10-3 мм рт. ст. Скорость подъема температуры печи должна составлять не более 300°/час. Температуру поднимают до 1100°C (±20°), выдерживают 40-60 мин., затем с такой же скоростью осуществляют охлаждение печи до 400°C. Далее печь остывает произвольно.

Обожженные образцы (далее будут именоваться носителем) не должны иметь видимых сколов керметного покрытия и участков с оголенным металлическим каркасом.

В процессе обжига образцов в керметной массе происходят следующие химические реакции:



Выделяющийся оксид углерода необходимо сбрасывать в вытяжную вентиляцию, носитель должен иметь следующие физико-механические свойства:

Содержание керметного покрытия на каркасе – не менее 35%.

Прочность на сжатие (начало деформации образцов под нагрузкой) не менее 20 кг/см².

Пористость керметного покрытия не менее 40%.

Цвет – серый, без металлического блеска.

Перед нанесением активного компонента носитель подвергают термообработке в воздушной атмосфере при температуре 700°C в течение 2 час (при скорости подъема температуры не более 360°/час.)

В результате термообработки цвет носителя становится темно-серым.

б. Приготовление катализатора

Катализатор получают путем двукратной пропитки носителя при комнатной температуре концентрированным

раствором смеси нитрата никеля и нитрата алюминия с последующим прокаливанием.

б.1. Приготовление пропиточного раствора

Отдельно готовят раствор нитрата никеля (500 г/л) и нитрата алюминия (400 г/л). Для этого навеску соли шестиводного нитрата никеля (795 г) растворяют при нагревании 600 мл дистиллированной воды, после остывания раствора доводят его объем до 1 л.

Навеску соли девятиводного нитрата алюминия (704 г) растворяют при нагревании в 600 мл дистиллированной воды и доводят до объема 1 л.

Полученные растворы нитрата никеля и нитрата алюминия после охлаждения до комнатной температуры смешивают в соотношении 5:4 (по объему).

б.2. Нанесение активного компонента и промотора

Носитель, полученный по п.а.7 в количестве ~100 см³ прогревают при температуре 120°С в сушильном шкафу в течение 10 мин., затем сразу же опускают в пропиточный раствор, приготовленный по п.б.1, объемом достаточным для покрытия всего объема носителя (около 400 см³ пропиточного раствора). Носитель выдерживают в пропиточном растворе при комнатной температуре 10 мин, затем раствор сливают, а пропитанные образцы направляют на сушку.

Пропиточный раствор может быть использован многократно.

б.3. Сушка

Пропитанный носитель загружается в фарфоровые чашки и направляется в сушильный шкаф, где высушивается при температуре 180-200°С в течение 2 час.

б.4. Прокаливание

Высушенный носитель загружается в алундовый контейнер и направляется на прокаливании.

Прокаливание осуществляется в герметичной кварцевой печи, на выходе которой находятся ловушка и дрексель с концентрированным раствором щелочи NaOH или KOH объемом 200 см^3 для улавливания выделяющихся оксидов азота. Прокаливание проводится при температуре $400\text{-}450^\circ\text{C}$ с выдержкой при данной температуре 3 час. При прокаливании в кварцевую печь подается нейтральный газ (Ar или N_2), исходя из расхода 5 л/час. В результате прокаливания на поверхности носителя образуются NiO и Al_2O_3 . Далее носитель с нанесенным активным компонентом будет называться катализатором.

б.5. Восстановление

Для получения собственно катализатора нанесенный на поверхность носителя активный компонент (NiO) необходимо восстановить. Восстановление проводится в герметичном кварцевом или металлическом реакторе при температуре 700°C в течение 3 часов водородом или азото-водородной смесью ($\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$). Объемная скорость по водороду должна составлять не менее 1500 ч^{-1} .

Для получения активного катализатора операции б.2-б.5 повторяются. Цвет катализатора после восстановления черный с серым оттенком.

Таким образом, после повторения операции б.2-б.5 катализатор готов к использованию.

б.6. Испытание на каталитическую активность

Каталитическая активность каркасного катализатора оценивалась по степени превращения метана. Эксперименты проводились в кварцевом реакторе диаметром 30 мм с зоной изотермичности около 100 мм. В эту зону загружался катализатор в виде набора шайб высотой 15 мм. Результаты экспериментов приведены на рис.2.10. Видно, что при объемной скорости $w = 1700 \text{ ч}^{-1}$ степень превращения метана близка к равновесной во всем интервале температур. С увеличением объемной скорости степень

превращения снижается, что может быть связано с частичным проскоком метана через слой катализатора. Опыты проводились при соотношении $H_2O/C = 2$. Максимальная активность катализатора при $t = 800^\circ C$ устанавливается через 20 мин после начала подачи парометановой смеси. Потеря активности после 100 часов работы составила около 1%. Отложение кокса визуально не наблюдалось.

Контрольные вопросы к главе 3:

- 1) Почему гранулированные катализаторы непригодны для применения на борту ГЛА?
- 2) Каковы основные достоинства планарных и каркасных катализаторов?
- 3) Каковы основные стадии приготовления планарных и каркасных катализаторов?

Список использованных источников.

1. А.Л. Куранов, А.В.Корабельников, Б.В.Фармаковский,Т.С. Виноградова. Каталитические технологии в новых областях техники. Международный симпозиум «Термохимические и плазменные процессы в аэродинамике».СПб., 2002г.
2. А.Ф. Пузряков. Теоретические основы технологии плазменного напыления. Изд. МГТУ, 2008г., 360с.
3. Т.С. Виноградова, Б.В. Фармаковский, А.Л. Куранов, А.В. Корабельников. Разработка эффективных пористых каталитических носителей. II Симпозиум «Термохимические процессы в плазменной аэродинамике». СПб., 2001г.
4. Е.А. Власов, А.В. корабельников, А.Л. Куранов. Блочно-каркасные керметные катализаторы получение водородосодержащих газов. бой Международный симпозиум «Термохимические процессы в плазменной аэродинамике». СПб., 2008г.

Глава 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТХР

4.1 Расчет ТХР на основе приближения узкого канала

При моделировании ТХР можно представить как некоторую параллелепипедообразную фигуру с искривленными гладкими стенками (рис.4.1) [1].

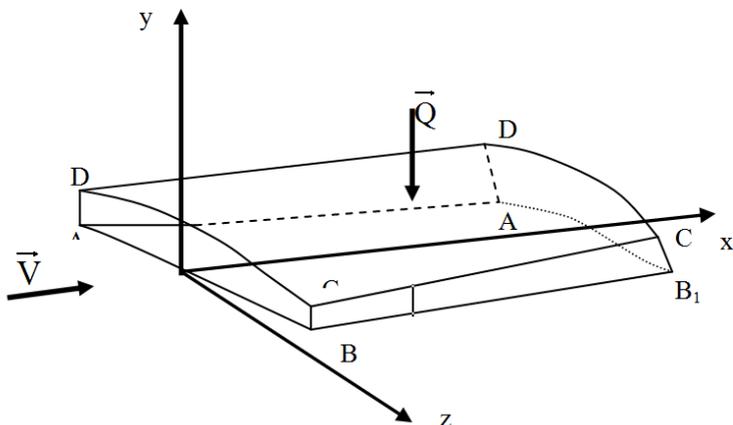


Рис. 4.1. Модель ТХР с искривленными стенками

Газовая смесь поступает в ТХР через сечения $ABCD$. Поверхность DCC_1D_1 является внешней и через нее к газовой смеси подводится тепловой поток извне, образующийся вследствие, например, взаимодействия ГЛА с воздушной средой. Поверхность ABB_1A_1 считается теплоизолированной из конструктивных соображений. Боковые поверхности BB_1C_1C и AA_1D_1D могут быть как теплоизолированные, так и теплопроводящие. Любая из стенок ТХР может быть покрыта катализатором, в этом случае химические реакции идут лишь на поверхности стенок внутри газовой смеси (гетерогенные реакции), или внутренний объем ТХР может быть заполнен ВПЯМ'ом, покрытым катализатором, и тогда после необходимого осреднения

можно говорить о реакциях, проходящих во всем газовом потоке (гомогенные реакции).

В общем случае при расчете ТХР необходимо решить задачу о сопряженном тепло- и массообмене между газовым потоком и твердыми проницаемыми стенками. Настоящая постановка задачи относится только к течению газа, поэтому все потоки от поверхностей, возможный вдув-отсос на стенках и т. д. считаются заданными и будут входить в граничные условия. Данная постановка может быть использована как часть общей постановки задачи.

Для строгого описания течения в ТХР необходимо использовать трехмерные уравнения Навье-Стокса, если течение ламинарное, трехмерные уравнения Рейнольдса, если течение турбулентное, или те и другие уравнения, если внутри течения встречаются как ламинарные, так и турбулентные участки. В последнем случае также необходимо привлекать какую-нибудь модель для учета и описания областей перемежаемости между ламинарным и турбулентным участками течения.

В настоящее время, по-видимому, пока не существует надежных численных методов для решения уравнений Навье-Стокса или Рейнольдса при наличии гетеро- или гомогенных химических реакций. К тому же численное решение подобных уравнений требует огромных затрат машинного времени.

Для течений типа течений в ТХР можно использовать приближение узкого канала [2]. В этом случае из полной системы уравнений Навье-Стокса получается приближенная система уравнений параболического типа, для которой разработаны и используются высокоэкономичные маршевые алгоритмы. Многочисленные расчеты показали, что применение приближения узкого канала приводит на начальном участке течения к ошибке, не превышающей 10-15%, а на расстоянии двух или более калибров она уменьшается до 1-2%.

Необходимым условием для успешного использования системы уравнений узкого канала является малость локальных углов наклона Θ стенок канала к продольной оси X , $\text{tg } \theta \ll 1$. На практике это означает: $|\theta| < 5-7$ градусов. Приближение узкого канала двумерное, поэтому оно не пригодно для прогнозирования процессов, протекающих вблизи боковых стенок. Однако для определения, например, теплосъема со стенки за счет эндотермических реакций оно вполне применимо, так как теплообмен между газом и боковыми поверхностями существенно менее интенсивен, чем между газом и верхней стенкой.

Согласно оценочным расчетам и экспериментальным результатам, удельный энергоъем с каталитической поверхности в результате эндотермических реакций между углеводородами и парами воды может достигать величин порядка 1-2 Мвт/м². В численных расчетах этот энергоъем не превышает 25 Квт/м². Подобные существенные различия в численных и экспериментальных результатах можно, по-видимому, объяснить тем, что течение в ТХР считалось ламинарным. Данное приближение, учитывая большую длину и сложную геометрическую форму трубопроводов, подводящих газовую смесь к ТХР, вряд ли можно считать справедливым. В ламинарных течениях тепло- и массообмен определяется в основном процессами молекулярной диффузии, в турбулентных – преобладают процессы конвективного тепло- и массообмена, которые значительно превосходят диффузионный тепло- и массообмен. Таким образом, при прочих равных условиях с точки зрения увеличения энергоъема с каталитической поверхности турбулентный режим течения всегда предпочтительнее ламинарного. Однако необходимо учитывать, что потери давления по длине при турбулентном течении могут быть существенно выше потерь при ламинарном течении.

К сожалению, в настоящее время не существует строго обоснованной и годной к практическому применению модели турбулентности для химически реагирующих газовых смесей. Поэтому для подобных течений применяется так называемое “квазиламинарное” приближение, согласно которому процессы тепло- и массообмена в турбулентных течениях подобны тем же процессам в ламинарных, но с другими коэффициентами пропорциональности. Этот подход позволяет ввести понятие эффективной вязкости:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu + \mu_t \quad (4.1)$$

где μ - коэффициент динамической вязкости, μ_t - его турбулентный аналог, то есть влияние турбулентности учитывается в основном только с помощью аддитивной добавки к коэффициенту вязкости. Подобный подход оправдан для течения с ясно выраженным доминирующим направлением движения, например, в гладких трубах и каналах, двумерных пограничных слоях и т.д. Очевидно, что в ТХР имеет место данный тип течения.

Таким образом, для описания течения химически реагирующей смеси в ТХР вполне возможно использовать модель, основанную на двух приближениях: узкого канала и “квазиламинарного” приближения для описания турбулентности. С учетом сказанного система уравнений, описывающая плоское или осесимметричное течение между двумя твердыми стенками будет выглядеть следующим образом [2,3]:

$$\frac{\partial}{\partial x}(y^\alpha \rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(y^\alpha \rho v) = 0, \quad (4.2)$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\gamma M_0^2} \frac{dp}{dx} + \frac{1}{\text{Re}_y \varepsilon \cdot y^\alpha} \frac{\partial}{\partial y}(y^\alpha \tau_\Sigma), \quad (4.3)$$

$$\rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} = \sum_{s=1}^{N_k} Da_s w_{i,s} - \frac{1}{\text{Re}_y Sc \varepsilon y^\alpha} \frac{\partial}{\partial y}(y^\alpha J_{i\Sigma}), \quad (4.4)$$

$$i = 1 - N_k,$$

$$\rho u \frac{\partial H}{\partial x} + \rho v \frac{\partial H}{\partial y} = -\frac{1}{\text{Pr} y^\alpha} \frac{\partial}{\partial y}(y^\alpha q_\Sigma) + \frac{M_0^2(\gamma-1)}{y^\alpha} \frac{\partial}{\partial y}(y^\alpha u \tau_\Sigma), \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0, \quad (4.6)$$

$$p = \frac{\rho T}{m}, \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{m} = \sum_{i=1}^{N_k} \frac{c_i}{m_i}, \quad (4.8)$$

Система (4.2)–(4.8) записана в безразмерном виде, любая величина Φ обезразмеривалась путем деления на некоторый масштаб Φ_0 . В (4.2)–(4.8) приняты следующие обозначения, в скобках указаны масштабы, использованные при обезразмеривании:

$\alpha = 0$ при плоском течении, $\alpha = 1$ – при осесимметричном течении,

x – продольная координата (x_0),

y – поперечная координата (y_0),

u – продольная составляющая вектора скорости (U_0),

v – поперечная составляющая вектора скорости ($U_0 y_0/x_0$),

ρ – плотность (ρ_0),

p – давление (p_0),

T – температура (T_0),

cp – удельная теплоемкость смеси при постоянном давлении (cp_0),

cv – удельная теплоемкость смеси при постоянном объеме (cv_0),

h – энтальпия смеси ($ср0T0$),

$$H = h + \frac{M_0^2(\gamma - 1)}{2} u^2 - \text{полная энтальпия смеси } (c_{p0}T_0),$$

λ – коэффициент молекулярной теплопроводности смеси (λ_0),

λ_T – коэффициент турбулентной теплопроводности (λ_0),

μ – коэффициент динамической вязкости смеси (μ_0),

μ_T – коэффициент турбулентности вязкости (μ_0),

q – проекция вектора плотности потока тепла на ось y ($\lambda_0 T_0 / y_0$),

q_T – турбулентный поток энергии ($\lambda_0 T_0 / y_0$),

$q_\Sigma = q + q_T$ – суммарный поток энергии ($\lambda_0 T_0 / y_0$),

τ – напряжение трения ($\mu_0 U_0 / y_0$),

τ_T – напряжение турбулентного трения ($\mu_0 U_0 / y_0$),

$\tau = \tau + \tau_T$ – суммарное напряжение ($\mu_0 U_0 / y_0$),

J_i – диффузионный поток i -й компоненты ($\rho_0 D_0 / y_0$),

J_i – турбулентный диффузионный поток i -й компоненты ($\rho_0 D_0 / y_0$),

D_0 – масштаб для коэффициентов диффузии,

c_i – массовая концентрация i -й компоненты,

$w_{i,s}$ – массовая скорость образования i -й компоненты в результате s -й реакции (w_{s0}),

$$w_{s0} = K_{s0}^+ (\rho_0)^{\sum_{k=1}^{N_k} \nu_{ks}} / (m_0)^{\sum_{k=1}^{N_k} \nu_{ks}}$$

K_s^+ – константа скорости прямой s -й реакции (K_{s0}^+),

K_{ps} – константа равновесия s -й реакции (K_{ps0}),

$$K_{ps0} = (P)^{\sum_{k=1}^{N_k} (v_{ks}'' - v_{ks}')}$$

$$P_0 = \rho_0 T_0 R / m_0$$

v_{ks}', v_{ks}'' – стехиометрические коэффициенты s-й химической реакции,

m – молекулярный вес смеси (m_0),

m_i – молекулярный вес i-й компоненты,

N_R – количество химических реакции,

N_k – число компонент смеси,

R – универсальная газовая постоянная

$a_0 = \sqrt{\gamma RT_0}$ – характерная скорость звука,

$\gamma = c_{p0} / c_{v0}$ – показатель адиабаты,

$M_0 = U_0 / a_0$ – число Маха,

$\varepsilon = y_0 / x_0$,

$Re_y = y_0 \rho_0 U_0 / \mu_0$ – число Рейнольдса,

$Sc = \mu_0 / \rho_0 D_0$ – число Шмидта,

$Pr = c \rho_0 \mu_0 / \lambda_0$ – число Прандтля,

Sc_T, Pr_T – соответствующие турбулентные аналоги чисел Шмидта и Прандтля,

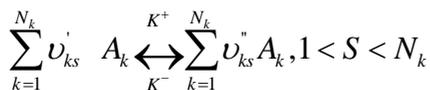
$Da_s = x_0 / u_0 K_{s0}^+ / (\frac{\rho_0}{m_0})^{1 - \sum_{k=1}^{N_k} v_{ks}'}$ – число Дамкелера

$$h = \sum_{i=1}^{N_k} c_i h_i$$

$$h_i = \int_{T_0}^T c_{pi}(T) dt + h_i^0 - \text{энтальпия } i\text{-й компоненты,}$$

h_i^0 – энтальпия образования i -й компоненты при температуре T_0 и стандартных условиях.

Химические реакции записываются в следующем виде:



A_k – химические символы реагирующих веществ.

Масштаб y_0 выбирается как характерная ширина канала, например, на входе в канал при $x=0$. Масштабы $U_0, T_0, \rho_0, c_{p0}, c_{v0}, \lambda_0, \mu_0, D_0$ определяется как характерные для начальных условий, например, U_0 можно определить как среднерасходную скорость:

$$U_0 = \frac{G_{pacx}}{y_0} \quad (4.9)$$

где $G_{pacx} \left[\frac{M^3}{сек} \right]$ удельный объемный расход подаваемый в

канал смеси. Масштаб x_0 удобно получить из условия $\varepsilon = \frac{1}{Re_y}$.

Масштаб K_{s0}^+ (или K_{s0}^-) определяется из рассмотрения конкретной s -й химической реакции таким образом, чтобы значение обезразмеренной константы скорости $\bar{K}_s^+ = K_s^+ / K_{s0}^+$ в исследуемом диапазоне физических параметров было близко к единице. На практике последнее требование сводится к следующим неравенствам:

$$10^{-3} - 10^{-2} < K_s < 1.$$

Из N_k уравнений (4.4) можно исключить одно, заменив его очевидным равенством:

$$\sum_{i=1}^{N_k} c_i = 1 \quad (4.10)$$

Прежде, чем перейти к определению коэффициентов и тепловых и диффузионных потоков, входящих в систему (4.2)-(4.8), необходимо сказать несколько слов о выборе модели турбулентности. Дело в том, что данная система не замкнута, так как пока не определены составляющие в уравнениях, описывающие турбулентность.

Выбранная модель турбулентности, если руководствоваться исключительно практическими целями, должна удовлетворять, во-первых, двум следующим требованиям: так как численное решение системы уравнений (4.2)–(4.8) представляет из себя громоздкую и трудоемкую задачу, то модель турбулентности должна быть достаточно проста. Несмотря на простоту, тем не менее, модель турбулентности должна учитывать все определяющие особенности, возникающие при течении химически реагирующей газовой смеси.

На основе обработки литературных данных можно сделать вывод, что для интегральных оценок, например, для определения теплосъема со стенок канала, по-видимому, будут пригодны алгебраические модели типа формулы Прандтля, а для учета особенностей химически реагирующих течений, скорее всего, будет достаточно однопараметрической модели типа К-1.

Для процессов тепло- и массообмена потока газа со стенкой турбулентность выступает в качестве “транспортного” средства: за счет интенсивного перемешивания газ, не взаимодействовавший со стенкой, подводится к вязкому подслою, расположенному непосредственно вблизи твердой поверхности и затем, проникая сквозь вязкий подслою с помощью механизмов молекулярной теплопроводности и диффузии, вступает во взаимодействие со стенкой. Поэтому, во-вторых,

необходимо, чтобы выбранная модель турбулентности была по меньшей мере двухслойной, включающей в себя вязкий подслой и турбулентную область. Пренебрежение влиянием вязкого подслоя в подавляющем большинстве приводит не только к количественным, но и к грубым качественным ошибкам по всем характеристикам потока, в том числе и по характеристикам тепло- и массообмена.

Подробное описание физических моделей, положенных в основу при определении недостающих коэффициентов, за исключением турбулентных, можно найти в [2,4], поэтому здесь будут приведены лишь выражения без комментариев.

$$\mu = 10^{-1} \sum_{i=1}^{N_k} \frac{\mu_i}{1 + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_k} G_{ik}} \left[\frac{\kappa \mathcal{Z}}{M C} \right] \quad (4.11)$$

$$x_i = \frac{c_i m}{m_i} - \text{мольная концентрация,} \quad (4.12)$$

μ_i – вязкость i -й компоненты,

$$G_{ik} = \frac{[1 + (\frac{\mu_i}{\mu_k})^{1/2} (\frac{m_k}{m_i})^{1/4}]^2}{2^{3/2} [1 + \frac{m_i}{m_k}]^{1/2}} \quad (4.13)$$

$$\mu_i = 266,93 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{m_i T}}{\sigma_i^2 \Omega^{(2,2)*}(T_i^*)} \left[\frac{\kappa \mathcal{Z}}{M C} \right] \quad (4.14)$$

σ_i - диаметр столкновения,

$$T_i^* = \frac{kT}{\varepsilon_i} - \text{характеристическая температура} \quad (4.15)$$

k – постоянная Больцмана, ε_i / k - параметр потенциальной

функции межмолекулярного взаимодействия, $\Omega^{(2,2)*}$ - интеграл соударений для переноса импульса,

$$\Omega^{(2,2)*} = 1,157 T_i^{*-0,1472} \quad (4.16)$$

Величины $\sigma_i, \varepsilon_i / k$ берутся из таблиц:

$$\lambda = 10^{-1} \sum_{i=1}^{N_k} \frac{\lambda_i'}{1 + 1.065 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_k} G_{ik} \frac{x_k}{x_i}} \quad [\text{кг/м с}] \quad (4.17)$$

$$\lambda_i' = \lambda_i (0.115 + 0.354 \frac{C_{pi}}{R_i}) \quad (4.18)$$

C_{pi} - удельная теплоемкость i -й компоненты при постоянном давлении, R_i - газовая постоянная i -й компоненты,

$$\lambda_i = \frac{15}{4} \mu_i \frac{R}{m_i} \quad (4.19)$$

$$w_{i,s} = m_i (v_{is}'' - v_{is}') K_{ps}^+ \cdot \rho^{\sum_{j=1}^{N_k} v_{js}'} \cdot \left[\prod_{j=1}^{N_k} \left(\frac{c_j}{m_j} \right)^{v_{js}'} \frac{1}{K_{ps}} (pm)^{\sum_{j=1}^{N_k} (v_{js}'' - v_{js}')} \cdot \prod_{j=1}^{N_k} \left(\frac{c_j}{m_j} \right)^{v_{js}''} \right] \quad (4.20)$$

K_{ps} - безразмерная константа равновесия s -й реакции.

Коэффициенты диффузии многокомпонентной смеси D_{is} определяются из следующей системы уравнений:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_k} \left(\frac{x_i x_j}{D_{ij}} + \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq i}}^{N_k} \frac{m_j x_j x_s}{m_i D_{is}} \right) D_{ij} = c_i - \delta_{is}, \quad 1 < i < N_k, \quad (4.21)$$

где δ_{ij} - символ Кронекера, D_{ij} - коэффициент диффузии бинарной смеси

$$D_{ij} = 2.68 \cdot 10^{-6} \frac{T^{3/2} \sqrt{(m_i + m_j)(2m_i m_j)}}{\rho \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1.1)*}(T_{ij}^*)} \left[\frac{M^2}{c} \right], \quad (4.22)$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2, \quad (4.23)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad (4.24)$$

$$\Omega_{ij}^{(1.1)*}(T_{ij}^*) = 1.074 \cdot T_{ij}^{*-0.1604}, \quad (4.25)$$

$$T_{ij}^* = \frac{KT}{\varepsilon_{ij}}, \quad (4.26)$$

$\Omega_{ij}^{(1.1)*}(T_{ij}^*)$ — интеграл соударений для переноса масс, T_{ij}^* — характеристическая температура, ε_{ij} / k — параметр потенциальной энергии молекул, характеризующий взаимодействие молекул i -го и j -го сортов,

σ_{ij} — эффективный диаметр столкновения молекул.

$$\tau_{\Sigma} = (\mu + \mu_T) \frac{du}{dy}, \quad (4.27)$$

$$q_{\Sigma} = q + q_T, \quad (4.28)$$

$$J_{i\Sigma} = J_i + J_{iT}, \quad (4.29)$$

где q и J_i — ламинарные, q_T и J_{iT} — турбулентные составляющие соответствующих потоков.

$$q = -\lambda \frac{dT}{dy} + \frac{\text{Pr}}{\text{Sc}} \sum_{j=1}^{N_k} J_j h_j, \quad (4.30)$$

$$J_i = -\rho c_i \sum_{j=1}^{N_k} D_{ij} \left[c_j \frac{m}{m_j} \right], \quad (4.31)$$

$$J_{iT} = -\frac{\text{Sc}}{\text{Sc}_T} \mu_T \frac{dc_i}{dy}, \quad (4.32)$$

$$q_T = -\frac{\text{Pr}}{\text{Pr}_T} \mu_T \frac{dT}{dy} + \frac{\text{Pr}}{\text{Sc}_T} \mu_T \sum_{i=1}^{N_k} \left(\frac{dc_i}{dy} h_i \right), \quad (4.33)$$

Если в (4.33) перейти от температуры к полной энтальпии, то после некоторых не сложных преобразований для q_Σ и $J_{i\Sigma}$ можно получить (баро- и термодиффузия не учитываются):

$$q_\Sigma = -\left(\lambda + \frac{\text{Pr}}{\text{Pr}_T} \mu_T \right) \frac{1}{\text{Cp}} \left[\frac{dH}{dy} - \frac{M_0^2 (\gamma - 1)}{2} \frac{dU^2}{dy} - \sum_{i=1}^{N_k} h_i \frac{dc_i}{dy} \right] - \frac{\text{Pr}}{\text{Sc}} \sum_{i=1}^{N_k} J_{i\Sigma} h_i, \quad (4.34)$$

$$J_{i\Sigma} = -\rho c_i \sum_{j=1}^{N_k} \left[D_{ij} \frac{d}{dy} \left(c_j \frac{m}{m_j} \right) \right] - \frac{\text{Sc}}{\text{Sc}_T} \mu_T \frac{dc_i}{dy} \quad (4.35)$$

Для замыкания системы уравнений (4.2)-(4.8) осталось поставить начальные и граничные условия.

Начальные условия

Начальные профили u, v, T, ρ, c_i , а также величины c_{pi}, c_{vi}, m_i , определяются после рассмотрения способов подачи смеси в канал. Начальные условия для u, v, T, ρ, c_i в общем виде выглядят следующим образом:

$$\Phi \Big|_{x=0} = \phi(y), \quad (4.36)$$

где φ любая из перечисленных величин. После определения профилей φ в сечении $x = 0$ вычисляются все остальные недостающие величины по выражениям, приведенным выше.

Граничные условия

Продольная составляющая скорости:

$$u|_{y_i=0} = 0 \text{ --(условие прилипания)} \quad i=1,2, \quad (4.37)$$

где y_1 – функция, описывающая нижнюю границу канала, y_2 – верхнюю границу канала.

Поперечная составляющая скорости:

$$v|_{y=y_i} = \frac{m_{fi}}{\rho w_i} \quad i=1,2, \quad (4.38)$$

где m_{fi} интенсивность вдува (отсоса) через пористую стенку, ρ_{w_i} – плотность вдуваемого (отсасываемого) газа. При отсутствии вдува (отсоса):

$$v|_{y=y_i} = 0 \quad i=1,2. \quad (4.39)$$

Для уравнения энергии возможна постановка граничных условий 1-го или 2-го рода.

Условия 1-го рода:

$$T|_{y=y_i} = T_i \quad i=1,2, \quad (4.40)$$

отсюда следует условие для полной энтальпии Н:

$$H|_{y=y_i} = \sum_{i=1}^{N_k} c_{i w j} \left(\int_0^{T_j} c_{pi} dT + h_i^0 \right) \quad j=1,2, \quad (4.41)$$

где $c_{i w j}$ – концентрации компонент на поверхности j .

Условия 2-го рода при $y=y_i$:

$$\left(-\frac{\lambda}{Cp} \frac{dH}{dy} + \frac{\lambda}{Cp} \sum_{j=1}^{N_k} h_j \frac{dc_i}{dy} + \frac{Pr}{Sc} \sum_{j=1}^{N_k} J_j h_j + P_r m_r \sum_{j=1}^{N_k} [c_j h_j - (c_j h_j)_-] \right) \Big|_{y=y_i} =$$

$$= q_w \Big|_{y=y_i} \quad i = 1, 2 \quad (4.42)$$

Подстрочный индекс “-” в последнем члене левой части (4.42) относится к параметрам внутри пористой среды и учитывает вдув (отсос) газа. При отсутствии вдува (отсоса) газа с помощью члена $(c_j h_j)_-$ можно учесть проникновение частиц внутрь катализатора. В этом случае для определения члена $(c_j h_j)_-$ необходимо привлекать модель, описывающую поведение частиц внутри катализатора.

Для концентрации компонент ставить условия первого рода нецелесообразно, так как аргіогі практически невозможно предсказать значения концентраций на поверхности, поэтому для уравнений диффузии используются граничные условия 2-го рода.

$$\left(J_i + Sc m_r [c_i - (c_i)_-] \right) \Big|_{y=y_i} = \left(\sum_{s=1}^{N_{rw}} Da_{sw} a_{is} \right) \Big|_{y=y_i} \quad \begin{matrix} 1 \leq i \leq N_k \\ i = 1, 2 \end{matrix} \quad (4.43)$$

где N_{rw} - число независимых гетерогенных реакций, протекающих на стенках,

q_{is} - безразмерная массовая скорость образования (исчезновения) i -й компоненты в результате протекания s -й реакции.

$$Da_{sw} = \frac{g_{s0} y_{s0} Re}{\rho_0 D_0} \quad (4.44)$$

g_{s0} - характерная скорость протекания s -й каталитической реакции на поверхности.

Приведем уравнения сохранения i -й компоненты в координатах (ζ, η) , которые будут использоваться при анализе частных случаев течения химически реагирующих смесей.

$$y_{\Delta}^2(\eta + f)^{\alpha} \rho u \frac{\partial c_i}{\partial \xi} - \frac{1}{y_{\Delta}^{\alpha-1}} \frac{d\psi}{d\xi} \frac{\partial c_i}{\partial \eta} = y_{\Delta}^2(\eta + f)^{\alpha} \sum_{s=1}^{N_k} Da_s w_{is} \quad (4.45)$$

$$+ \frac{1}{Sc} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(\eta + f)^{\alpha} \left(\frac{\rho}{B_i} + \frac{Sc}{Sc_T} \mu_T \right) \frac{\partial c_i}{\partial \eta} \right] - \frac{1}{Sc} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(\eta + f)^{\alpha} \rho J_{\eta} \right],$$

$$1 < i < N_k - 1,$$

Частные случаи течения химически реагирующих смесей

Уравнения сохранения i -й компоненты (4.45) в некоторых случаях может быть упрощено.

1. Характерное время протекания химических реакций ($t_{хим}$) существенно больше характерного времени течения газа ($t_{газ}$) – “замороженное” течение: $t_{хим} \gg t_{газ}$. В данном случае членом содержащим \dot{w}_{is} в (4.45), можно пренебречь, что значительно упрощает вычисления.

2. $t_{хим} \ll t_{газ}$ равновесное течение.

В этом случае можно отдельно записать уравнения (4.45) без члена, содержащего \dot{w}_{is} , а учет протекания химических реакций осуществляется системой алгебраических уравнений:

$$\dot{w}_{is} = 0.$$

Можно отметить, что в данном случае в (4.45) удобно перейти от уравнений сохранения i -й компоненты к уравнениям сохранения i -го элемента.

3. $t_{хим} \cong t_{газ}$.

Данный тип течений рассчитывать наиболее сложно. По имеющимся в литературных источниках рекомендациям наиболее удобным и эффективным для сходимости итераций является представление \dot{w}_{is}^{n+1} для каждого конкретного из уравнений (4.45) следующим образом:

$$\dot{w}_{is}^{n+1} = \Omega_{is}^n + \omega_{is}^n c_i^{n+1},$$

выражения для Ω_{is}^n и ω_{is}^n в виде их громоздкости здесь не приводятся.

Для химических каталитических реакций, протекающих на твердой поверхности, все указанные частные случаи также имеют место, но приближения входят не в сами уравнения (4.45), а в граничные условия (4.43). При протекании реакций только на поверхности член, содержащий \dot{w}_{is} , в (4.45) отсутствует.

Выше была обоснована физическая и математическая модель для численного расчёта течения химически реагирующей смеси в газогенераторе, а также создана соответствующая программа с использованием приближения «узкого» канала. Модель газогенератора представляет собой термохимический реактор (ТХР) в виде параллелепипеда длиной L , высотой h и шириной l , причём $L > h$. Одна из стенок реактора нагревается снаружи, внутренняя сторона этой стенки покрыта катализатором. Противоположная стенка теплоизолирована снаружи. На вход ТХР подается равномерно перемешанная смесь паров углеводорода C_mH_n и воды H_2O с известными параметрами: $P_{вх}, T_{вх}, U_{вх}(G_{вх})$, где

$P_{вх}$ – давление в смеси [Па],

$T_{вх}$ – температура смеси [$^{\circ}C$],

$U_{вх}$ – среднерасходная продольная скорость [м/с],

$G_{вх}$ – расход смеси [кг/с].

Для каждого набора параметров:

входные параметры смеси $P_{вх}, T_{вх}, U_{вх}$, состав смеси;

геометрический размер h [мм];

температура нагреваемой стенки T_w [C] или удельный тепловой поток через нагреваемую стенку Q [Вт/м²].

В ТХР реализуются четыре различных режима течения: ЛХ, ТХ, $L\bar{X}$, $T\bar{X}$, где Л – ламинарное течение, Т – турбулентное течение, \bar{X} – химически реагирующая смесь (стенка

каталитическая), \bar{X} - химически не реагирующая смесь (стенка некаталитическая).

Целями настоящего численного исследования являлись:

- определение возможностей плоского ТХР по утилизации тепловых потоков в зависимости от входных параметров и режимов течения;
- определение зависимости химического состава получаемой топливной смеси от входных параметров и режимов течения.

Газовая смесь, поступающая в ТХР, считалась равномерно перемешанной и равномерно прогретой, поэтому $T_{вх}$ и концентрации исходных компонент на входе полагались постоянными на высоте реактора. Для поперечной скорости v использовалось следующее начальное условие:

$$V(y)|_{x=0} = 0$$

Для входного профиля продольной скорости применялась парабола Пуазейля при ламинарном режиме течения и зависимость $U \sim y^2$ – при турбулентном режиме течения.

На твердых стенках для проекций скоростей U , V оставались обычные условия прилипания:

$$U|_{y=0,h} = V|_{y=0,h} = 0$$

Нижняя стенка считалась теплоизолированной, т.е.

$$\frac{\partial T}{\partial y}|_{y=0} = 0$$

На верхней нагреваемой стенке для температуры T ставились граничные условия 1-го рода:

$$T|_{y=h} = T_w$$

Применение граничных условий 1-го рода с математической точки зрения позволяет определить $Q_w(x)$, который поглощает данная конкретная газовая смесь при заданных входных параметрах. С физической точки зрения использование условной

1-го рода показывает, какой конкретный тепловой поток $Q_w(x)$ необходимо задать на верхней стенке, чтобы для данной газовой смеси температура нагреваемой поверхности оставалась постоянной.

Коэффициент турбулентной вязкости μ_T определяется по известной формуле Прандтля:

$$\mu_T = \rho \ell^2 \left| \frac{\partial U}{\partial y} \right|,$$

где

$$\ell = \begin{cases} D\pi y, & y > y_M \\ D\pi(h - y), & y < y_M, \end{cases}$$

y_M – координата максимума скорости, $\pi=0.4$,

$$D = 1 - \exp\left(-\frac{y^w}{2\sigma}\right) -$$

демпфирующий множитель Ван-Дриста, учитывающий взаимодействие молекулярного и молярного переносов в пристенной области,

$$y^+ = yV^+ / \nu, V^+ = (\tau_w / \rho)^{1/2}, \tau_w = \mu(\partial^4 / \partial y)_w$$

ρ - плотность, ν - кинематическая вязкость, μ - динамическая вязкость. Числа Pr_t и Sc_t полагались равными 1,0.

Как показали исследования механизма паровой каталитической конверсии жидких углеводородов на начальном этапе процесса происходит образование, в основном, метана с небольшим количеством водорода, затем при достаточно большом времени контакта идёт реакция метана с водяным паром, которая и рассматривается в данном исследовании.

Как отмечалось ранее, возможны три случая химического взаимодействия: $t_{хим} \gg t_{газ}$, $t_{хим} \ll t_{газ}$, $t_{хим} \approx t_{газ}$, здесь $t_{хим}$ – характерное время протекания химической реакции, $t_{газ}$ – характерное время для течения газовой смеси. Первый случай

соответствует отсутствию химических реакций в смеси, второй, так называемое равновесное течение, - бесконечно большой скорости химических реакций, третий, - конечной скорости химических реакций.

В настоящих расчетах рассматривался второй случай химического взаимодействия с постановкой граничных условий 1-го рода. Исследование равновесных течений позволяет произвести оценку сверху величины утилизируемого теплового потока и концентраций водорода H_2 и окиси углерода CO . Первый случай (отсутствие химических реакций, некаталитическая стенка) рассчитывался для оценки влияния химических реакций на работу ТХР.

При использовании приближения узкого канала для моделирования течения в ТХР ширина ТХР - l , не входит в число определяющих параметров задачи. Однако для нахождения соответствия между продольной скоростью $U_{вх}$ и расходом $G_{вх}$ величина l необходима. В настоящих расчетах полагалось, что $l=1м$, и, следовательно, для распространения полученных результатов на ширину $l \neq 1м$ достаточно считать расход $G_{вх}$ следующим образом

$$G_{вх}l=lG_{вх}$$

без изменения остальных входных параметров, т.е. результаты расчета, например, для $l=1м$ и $G_{вх}=1кг/с$ эквивалентны результатам для $l=0,1м$ и $G_{вх}=0,1кг/с$.

Длина ТХР - L , для удобства полагалась равной $1м$. В данном случае ($l=1м$, $L=1м$) полученная величина теплового потока ($Вт$) (интегрального теплосъема), снятого с нагретой стенки, совпадает по численному значению с удельным потоком ($Вт/м^2$). Информация о всех плоских ТХР с заданным набором параметров и $L < 1м$ содержится в приведенных ниже результатах, для получения ее необходимо лишь рассматривать изменение величин на отрезке $0 < x < L < 1м$.

Для определяющих параметров был установлен следующий диапазон их изменения:

$$T_{\text{вх}} = (400-700) \text{ }^{\circ}\text{C},$$

$$P = (0,1-0,3) \text{ МПа},$$

$$U_{\text{вх}} = (10-120) \text{ м/с},$$

$$T_{\text{ст}} = (700-1000) \text{ }^{\circ}\text{C},$$

$$h = (4-12) \text{ мм}.$$

Сочетание определяющих параметров, которые были исследованы, приведены в таблице 4.1.

На приведенных ниже рисунках представлены изменения различных средневзвешенных величин $\tilde{\Phi}(x_1)$ по длине ТХР, и некоторые профильные характеристики при конкретном значении $x=x_0=\text{const}$.

$$\tilde{\Phi}(x) = \frac{\int_0^h \rho(x, y)U(x, y)\Phi(x, y)dy}{\int_0^h \rho(x, y)U(x, y)dy}$$

При анализе возможностей ТХР по утилизации тепловых потоков необходимо знать не только общую величину поглощенного теплового потока, но и вклад различных процессов в поглощение данного потока.

Таблица 4.1. Сочетание определяющих параметров

№ вар	1	2	3	4
$T_{\text{вх}}[^{\circ}\text{C}]$	400	400	400	400
$P[\text{МПа}]$	0,3	0,1	0,2	0,2
$U_{\text{вх}}[\text{м/с}]$	120	60	10	10

$T_{ст}[C]$	1000	700	700	1000
$h[мм]$	12	4	8	8
$G_{вх}[кг/с]$	1,34	0,747	0,05	0,05

Таблица 4.2. Соотношение интегральных теплосъёмов

	1	2	3
$U_{вх}[м/с]$	60	120	10
$L\bar{X} / L\bar{X}$	1	1	1
$LX / L\bar{X}$	3,49	4,8	2,19
$T\bar{X} / L\bar{X}$	10,5	2,77	3,2
$TX / L\bar{X}$	29,5	10,0	4,9

Напишем следующее очевидное равенство:

$$\iint_S Q_w dS = \iint_S Q_{wt} dS + \iint_S Q_{wr} dS,$$

здесь Q_w – удельная плотность общего теплового потока, поступающего в газ от нагретой поверхности, Q_{wt} – удельная плотность теплового потока, поглощенного за счет теплопроводности, Q_{wr} – удельная плотность теплового потока, дополнительно к теплопроводности поглощенная за счет наличия химических реакций. Q_{wr} может быть представлена следующим образом:

$$Q_{wr} = Q_{xp} + Q_d + Q_t$$

здесь Q_{xp} – удельная плотность теплового потока, поглощенного за счет непосредственно химических реакций, Q_d и Q_t – удельные плотности тепловых потоков, дополнительно поглощенные из-за наличия химических реакций и, как следствие этого, изменения химического состава, т.е. изменения диффузионных и

теплофизических характеристик газовой смеси. В общем случае Q_d и Q_t могут быть как положительными, так и отрицательными. При отсутствии химических реакций $Q_w \equiv Q_{wt}$.

На рис. 4.2-4.6 приведено изменение поглощенных тепловых потоков Q_w по длине канала L для вариантов 1-4 (таблица 4.1) и различных режимов течения. На рис. 4.2 сравниваются Q_w для вариантов 1,2 и режимов течения ЛХ и $L\bar{X}$; на рис. 4.3 - Q_w для вариантов 1,2 и режимов течения ТХ и $T\bar{X}$; на рис. 4.4 - Q_w для вариантов 1,2 и режимов течения ЛХ и ТХ; на рис. 4 - Q_w для вариантов 3,4 и режимов течения ЛХ и ТХ; на рис. 4.6 - Q_w для вариантов 1,2 и режимов течения $L\bar{X}$ и $T\bar{X}$; Рис. 4.2, 4.3 показывают эффективность применения химических реакций для утилизации тепловых потоков для ламинарных и турбулентных течений, соответственно; рис. 4.4, 4.5 – сравнительную эффективность химически реагирующих смесей при ламинарном и турбулентном режимах течения; рис. 4.6 – сравнительную эффективность по утилизации тепловых потоков химически нереагирующих газовых смесей при ламинарном и турбулентном режимах течения. В таблице 4.2 для вариантов 1,2,3 приведены отношения интегрального теплосъема при различных режимах течения к интегральному теплосъему соответствующего варианта при режиме ЛХ. Ниже будет показано, что на эффективность работы ТХР большее влияние оказывает среднерасходная скорость $U_{вх}$, чем перепад температур ($T_w - T_{вх}$), поэтому можно сказать, что данные варианты в основном отличаются величинами $U_{вх}$ – во 2-м варианте она в два раза больше, чем в 1-м, и в шесть раз больше, чем в 3-м. Из таблицы 4.2 видно, что при скорости $U_{вх} = 60$ м/с химические реакции играют большую роль (для вариантов 1,3 интегральный теплосъем режима $T\bar{X}$ больше интегрального теплосъема ЛХ, для варианта 1-наоборот). Отсюда можно сделать предварительный вывод о том,

что для плоского ТХР существует некоторая среднерасходная скорость $U_{вх}$ (или диапазон скоростей), при которой химические реакции используются наиболее эффективно. Окончательно подтвердить или опровергнуть данный вывод можно после анализа состава смеси, получающейся на выходе из плоского ТХР.

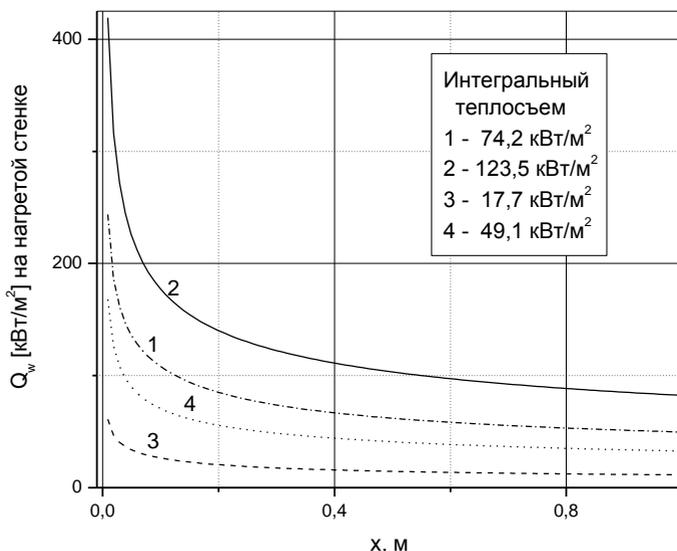


Рис.4.2. Поглощенные тепловые потоки по длине канала в зависимости от режима течения. Течение ламинарное, смесь в стехиометрическом соотношении.

Стенка: 1 – каталитическая,
3 – некаталитическая.

Параметры течения:

$T_{вх} - 400^{\circ}\text{C}$, $T_w - 700^{\circ}\text{C}$, $h - 4.0 \text{ mm}$,

$P = 0.1 \text{ МПа}$, $U = 60 \text{ м/о}$, $G = 0.0747$

кг/с

Стенка: 2 – каталитическая,

4 – некаталитическая.

Параметры течения:

$T_{вх} - 400^{\circ}\text{C}$, $T_w - 1000^{\circ}\text{C}$, $h - 12.0$
 mm ,

$P = 0.3 \text{ МПа}$, $U = 120 \text{ м/о}$, $G = 1.34$

кг/с

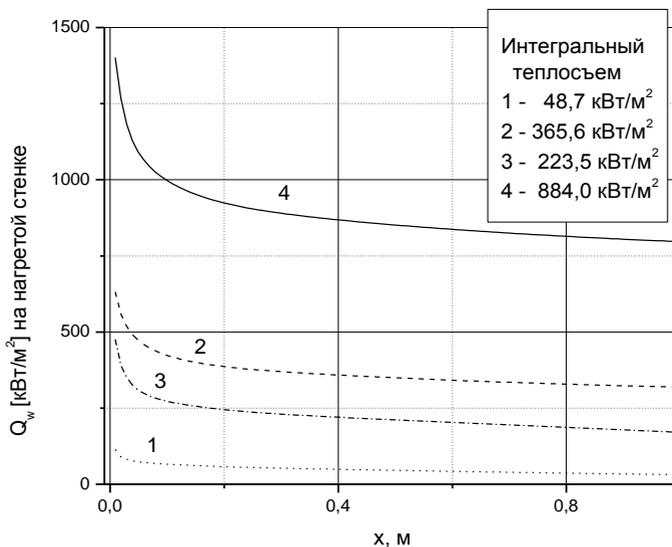


Рис. 4.3. Поглощенные тепловые потоки по длине канала в зависимости от режима течения. Течение турбулентное, смесь в стехиометрическом соотношении.

Стенка: 1 – некаталитическая,
3 – каталитическая.

Параметры течения:

$T_{\text{вх}} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{w}} - 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $h - 4.0 \text{ mm}$,
 $P = 0.1 \text{ МПа}$, $U = 60 \text{ м/о}$, $G = 0.0747 \text{ кг/с}$

Стенка: 2 – некаталитическая,
4 – каталитическая.

Параметры течения:

$T_{\text{вх}} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{w}} - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $h - 12.0 \text{ mm}$,
 $P = 0.3 \text{ МПа}$, $U = 120 \text{ м/о}$, $G = 1.34 \text{ кг/с}$

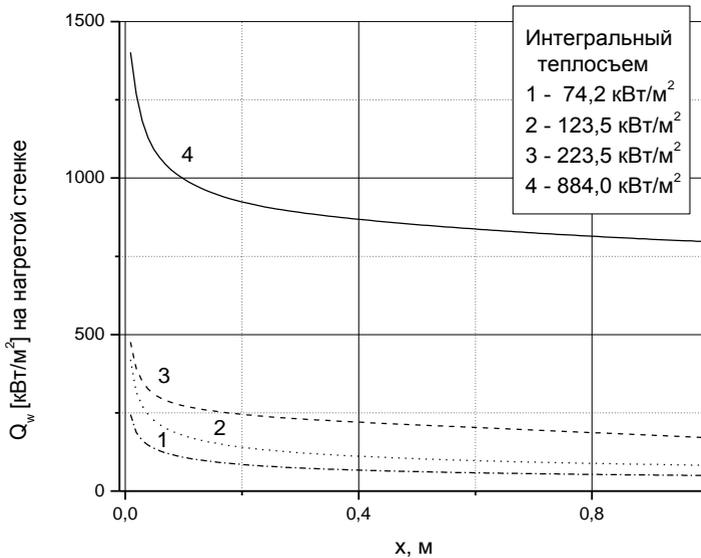


Рис. 4.4. Поглощенные тепловые потоки по длине канала в зависимости от режима течения. Химически реагирующая смесь в стехиометрическом соотношении.

Течение: 1 – ламинарное, 3 – турбулентное.

Параметры течения: $T_{\text{вх}} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{w}} - 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $h - 4.0 \text{ mm}$,
 $P = 0.1 \text{ МПа}$, $U = 60 \text{ м/о}$, $G = 0.0747 \text{ кг/с}$

Течение: 2 – ламинарное, 4 – турбулентное.

Параметры течения: $T_{\text{вх}} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{w}} - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $h - 12.0 \text{ mm}$,
 $P = 0.3 \text{ МПа}$, $U = 120 \text{ м/о}$, $G = 1.34 \text{ кг/с}$

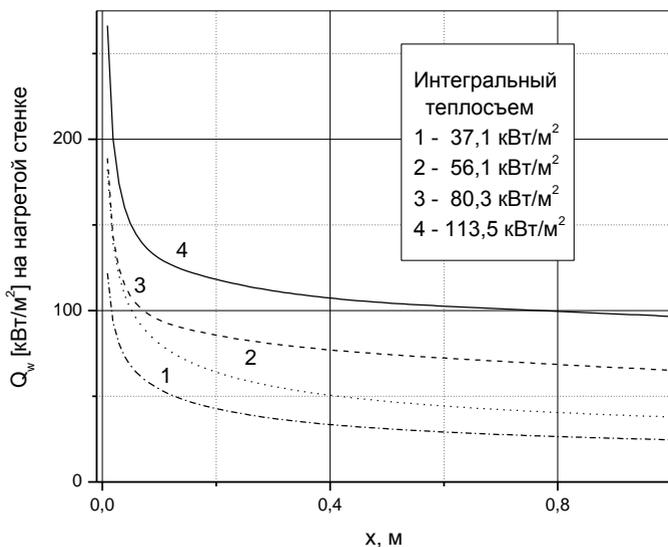


Рис. 4.5. Поглощенные тепловые потоки по длине канала в зависимости от режима течения. Химически реагирующая смесь в стехиометрическом соотношении.

Течение: 1 – ламинарное, 3 – турбулентное.

Параметры течения: $T_{\text{вх}} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{w}} - 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $h - 8.0\text{mm}$,

$P = 0.1 \text{ МПа}$, $U = 10 \text{ м/с}$, $G = 0.05 \text{ кг/с}$

Течение: 2 – ламинарное, 4 – турбулентное.

Параметры течения: $T_{\text{вх}} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{w}} - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $h - 8.0 \text{ mm}$,

$P = 0.2 \text{ МПа}$, $U = 10 \text{ м/с}$, $G = 0.05 \text{ кг/с}$

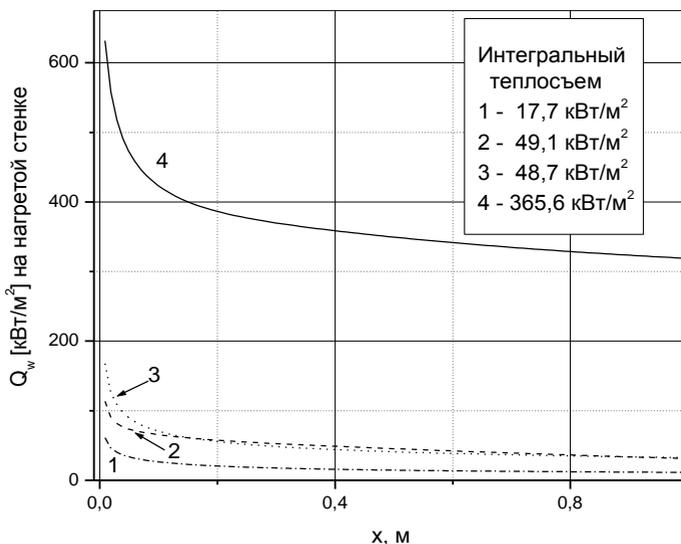


Рис. 4.6. Поглощенные тепловые потоки по длине канала в зависимости от режима течения. Химически нереагирующая смесь.

Течение: 1 – ламинарное, 3 – турбулентное.

Параметры течения: $T_{вх} - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_w - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $h - 4.0\text{ mm}$,

$P = 0.1\text{ МПа}$, $U = 60\text{ м/с}$, $G = 0.0747\text{ кг/с}$

Стенка а: 2 – ламинарное, 4 – турбулентное.

Параметры течения: $T_{вх} - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_w - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $h - 12.0\text{ mm}$,

$P = 0.3\text{ МПа}$, $U = 120\text{ м/с}$, $G = 1.34\text{ кг/с}$

Анализ приведенных зависимостей подтверждает достаточно очевидное предположение о том, что турбулентный режим течения является более благоприятным для обеспечения требуемых характеристик по утилизируемым тепловым потокам, чем ламинарный.

Наибольший интегральный теплосъем $0,97\text{ МВт/м}^2$ наблюдаются в варианте 1 при режиме ТХР. Данный результат показывает, что плоский ТХР способен утилизировать удельные

тепловые потоки до нескольких сотен киловатт на один квадратный метр. Однако сама величина указанного интегрального теплосъема - $0,97 \text{ МВт/м}^2$, является, по-видимому, завышенной. Дело в том, что в данном варианте среднерасходная скорость $U_{\text{вх}} = 120 \text{ м/с}$, следовательно, время контакта реагентов с каталитической поверхностью, определяемое отношением $L / U_{\text{вх}}$, в среднем менее 10 мс. Таким образом, в настоящем случае скорее всего неприменимо приближение равновесного взаимодействия, так как $t_{\text{хим}} \approx t_{\text{газ}}$.

Уменьшение среднерасходной скорости при сохранении величины расхода ведет к уменьшению потоков (ср. кривые 1 и 3 на рис.4.5 с кривыми 1 и 3 на рис.4.6) как при ламинарном режиме течения ($73,1 \text{ кВт/м}^2$ и $35,8 \text{ кВт/м}^2$), так и при турбулентном ($196,1 \text{ кВт/м}^2$ и $75,4 \text{ кВт/м}^2$). Однако уменьшение интегрального теплосъема непропорционально уменьшению $U_{\text{вх}}$: $U_{\text{вх}}$ уменьшилось в 6 раз, а интегральный теплосъем – в 2,0 раза при ламинарном режиме и в 2,6 раза при турбулентном. Подобное поведение утилизируемых тепловых потоков объясняется тем, что процессы тепло- и массообмена во многом определяются величиной $|\partial U / \partial y|$, а при уменьшении $U_{\text{вх}}$ естественно уменьшается и $|\partial U / \partial y|$, причем уменьшение $U_{\text{вх}}$ в большей степени должно сказываться на турбулентном режиме течения, так как при подобном режиме коэффициенты переноса явно зависят от $|\partial U / \partial y|$.

Необходимо отметить, что при турбулентном режиме течения интегральный теплосъем существенно выше, чем при ламинарном, например (рис. 4.4, кривые 2 и 3), даже без наличия химических реакций и меньшей скорости $U_{\text{вх}}$ интегральный теплосъем турбулентного режима больше, чем при ламинарном режиме с химическими реакциями ($196,1 \text{ кВт/м}^2$ и $112,0 \text{ кВт/м}^2$).

Характер изменения утилизируемых тепловых потоков Q_w по длине канала L показывает, что в плоском ТХР можно выделить два участка: начальный участок (для ламинарного течения при $x \leq 0.1$ м, для турбулентного – при $x \leq 0.03$), на котором происходит значительное уменьшение Q_w от начального утилизируемого потока при $x=0$, и основной участок (ламинарное течение – при $x > 0.1$ м, турбулентное – при $x > 0.03$ м), на котором уменьшение Q_w незначительно.

Расчеты, приведенные для длин $L > 1$ м, показали, что подобное поведение Q_w на основном участке сохраняется: для режимов ЛХ и $L\bar{X}$ до значений $L_{пр} = (3,5-4,0)$ м в зависимости от варианта, для режимов Т и $T\bar{X}$ - $L_{пр} = (2,5-3,0)$ м в зависимости от варианта. При $L > L_{пр}$ происходит быстрое уменьшение утилизируемых тепловых потоков вплоть до нуля, когда вся смесь прогрелась до температуры T_w и все реагенты провзаимодействовали между собой. Значительное теплопоглощение на начальном участке по сравнению с теплопоглощением на основном участке объясняется тем, что на входе в ТХР смесь еще холодная и тем, что в смеси присутствуют лишь реагенты и нет продуктов реакции, или их количество незначительно.

Из приведенного анализа поведения Q_w можно сделать вывод о том, что плоский ТХР способен утилизировать на достаточно большом протяжении, до 2 м, практически постоянный тепловой поток независимо от температуры смеси и ее химического состава.

На рис. 4.4-4.7 приведены зависимости Q_{wr} от X (Q_{wr} – тепловой поток, который дополнительно усваивается смесью вследствие наличия в ней химических реакций по сравнению со смесью химически нейтральной) для вариантов 1,2 и режимов ЛХ и ТХ.

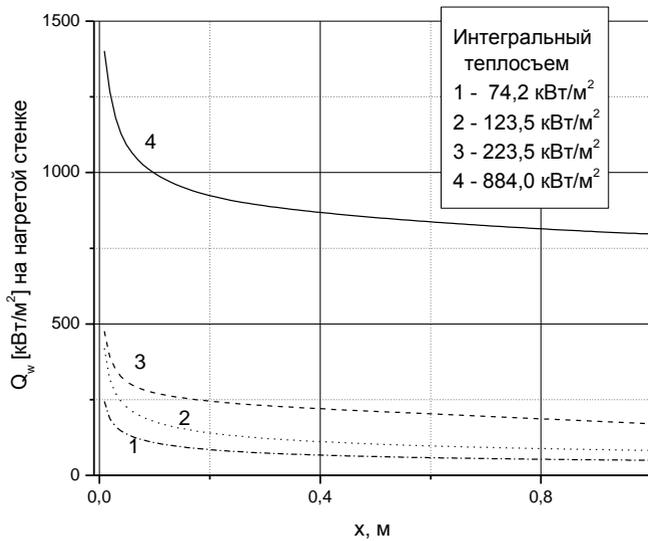


Рис. 4.7. Поглощенные тепловые потоки по длине канала в зависимости от режима течения. Химически реагирующая смесь в стехиометрическом соотношении.

Течение: 1 – ламинарное, 3 – турбулентное.

Параметры течения: $T = -400^\circ\text{C}$, $T_w = 700^\circ\text{C}$, $h = 4.0 \text{ mm}$,

$P = 0.1 \text{ МПа}$, $U = 60 \text{ м/о}$, $G = 0.0747 \text{ кг/с}$

Стенка а: 2 – ламинарное, 4 – турбулентное.

Параметры течения: $T_{\text{вх}} = 400^\circ\text{C}$, $T_w = 1000^\circ\text{C}$, $h = 12.0 \text{ mm}$,

$P = 0.3 \text{ МПа}$, $U = 120 \text{ м/о}$, $G = 1.34 \text{ кг/с}$

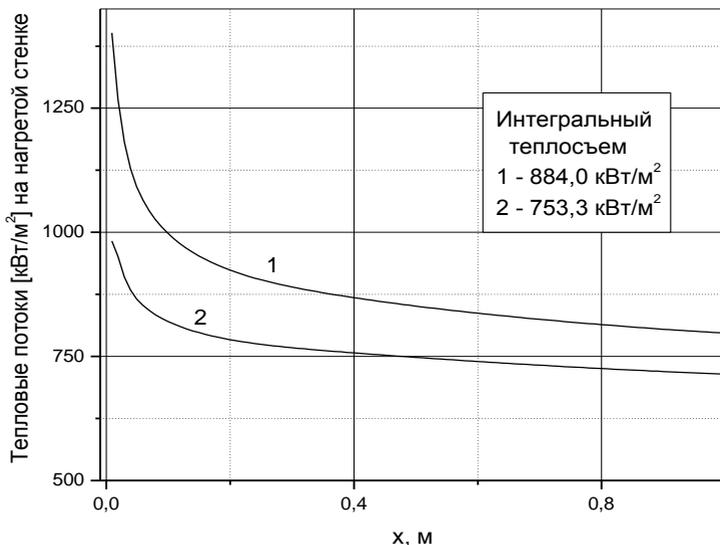


Рис. 4.8. Поглощенные тепловые потоки Q_w и Q_{wr} по длине канала. Химически реагирующая смесь в стехиометрическом соотношении. Течение турбулентное. Параметры течения:

$$T_{вх} = 400 \text{ }^\circ\text{C}, T_w = 1000 \text{ }^\circ\text{C}, h = 12.0 \text{ мм. } P = 0.3 \text{ МПа,}$$

$$U = 120 \text{ м/с, } G = 1.34 \text{ кг/с.}$$

1 – общий поток Q_w , 2 – поток, поглощенный химической реакцией Q_{wr}

На рис. 4.8 сравниваются общий тепловой поток Q_w и Q_{wr} для варианта 1 режима ТХ. Расчеты показали, что $Q_{xp} \approx 0,9 Q_{wr}$ (Q_{xp} – тепловой поток, утилизируемый непосредственно за счет эндотермических реакций), $Q_t \approx 0,1 Q_{wr}$, $Q_d \approx 0$ (Q_t и Q_d – дополнительные тепловые потоки, появившиеся из-за влияния химических реакций на теплофизические характеристики и состав смеси, соответственно).

Так как перепад температур $T_w - T_{смеси}$ (напомним, что $T_{смеси}$ – средневзвешенная температура) по длине канала в химически реагирующих по длине канала смесях практически одинаков, то

появление Q_t обуславливается в основном увеличением удельной теплоемкости C_p [Дж/(кгК)] химически реагирующей смеси по сравнению с химически не реагирующей.

Оценки показали, что энергоресурс реакции углеводорода с парами воды составляет ~ (2-5) МВт/кг смеси. Для варианта 1 $Q_{xp} \approx 0,4$ МВт/кг, т.е. в плоском ТХР для данного режима течения (рис. 4.8, кривая 2) использовано всего ~10% энергоресурса моделируемых химических реакций. Для варианта 2 режима ТХ $Q_{xp} \approx 1$ МВт/кг смеси, т.е. использовано ~ 30% энергоресурса химических реакций.

Полученные значения Q_{xp} согласуются с химическим составом смеси, образующейся в плоском ТХР. Изменение мольных концентраций CH_4 , H_2O , CO и CO_2 по длине канала для первого варианта приведено на рис.4.9. Изменение в смеси мольных концентраций указанных веществ по длине канала при режиме ЛХ аналогично изменению тех же концентраций при режиме ТХ, но концентрации H_2 и CO существенно ниже, а CH_4 и H_2O значительно выше при режиме ЛХ, чем при режиме ТХ, концентрация CO_2 при обоих режимах пренебрежимо мала. Максимально получаемые концентрации H_2 и CO наблюдается в варианте 2 режим ТХ и равны при $L=1$ м-0,38 и 0,12, соответственно.

Одним из важнейших показателей эффективности работы ТХР является количество получаемого водорода, поэтому проведем анализ работы плоского ТХР, основываясь на данном критерии. Гидравлическое сопротивление плоского ТХР во всех рассматриваемых случаях было незначительным и не превышало величины 1000 Па/м.

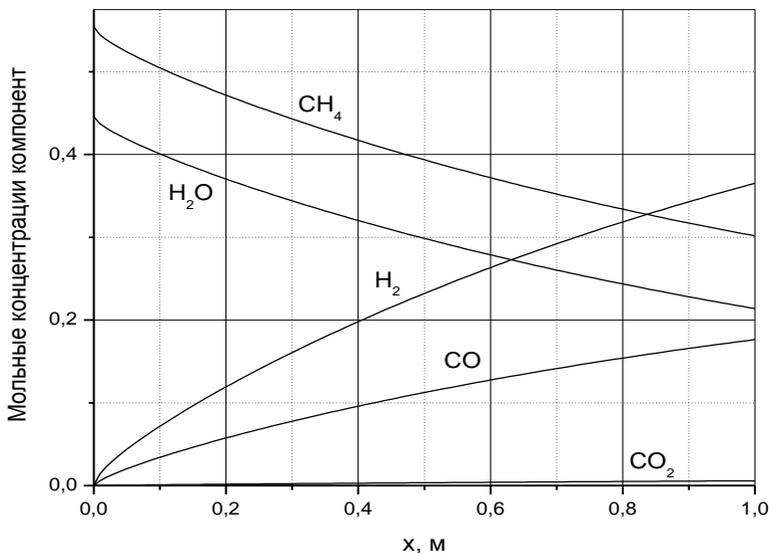


Рис. 4.9. Распределение мольных концентраций по длине канала.

Течение турбулентное, смесь в стехиометрическом соотношении.

Параметры течения: $T_{\text{вх}} = 400$ °C, $T_{\text{w}} = 700$ °C, $h = 4.0$ мм, $P = 0.1$ МПа,

$U = 60$ м/с, $G = 0.0747$ кг/с.

Приближение узкого канала не позволяет моделировать течение вблизи боковых стенок плоского ТХР и главное, вблизи граней, по которым соединяются верхняя и боковые стенки, так как в данных областях не выполняются одни из основных приближений модели узкого канала: $dp/dy=dp/dz=0$. При достаточно высоких температурах прогреваемой стенки в данных областях могут даже образовываться застойные зоны, что может повлечь за собой локальные прогары и разрушение ТХР. Механизм образования застойных зон можно схематично представить следующим образом: газ вблизи граней имеет наименьшую средневзвешенную по данной области скорость, поэтому быстро прогревается, следовательно, расширяется, в

данной области давление резко повышается, что ведет к еще большему уменьшению скорости и т.д. вплоть, возможно, до полной остановки газа. Для исследования течения вблизи граней плоского ТХР необходимо привлекать более сложные физические и математические модели, основанные, например, на трехмерных параболизированных уравнениях Навье-Стокса или Рейнольдса, что предполагается сделать в дальнейшем.

4.2 Расчет ТХР с использованием одномерных уравнений теплопереноса

Система связанных уравнений в частных производных, описывающая сопряженный теплоперенос в термохимическом реакторе (ТХР), в общем случае имеет вид [5,6]:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \bar{w} \nabla T = \frac{\lambda}{c_p r} \nabla^2 T + \frac{DQ^*}{c_p} \nabla^2 \rho_0 - \frac{h_0 - h_1}{c_p r} I_0 + \frac{q}{c_p r}, \quad (4.46)$$

$$\frac{d\rho_0}{dt} = \frac{\partial \rho_0}{\partial t} + \bar{w} \nabla \rho_0 = \frac{k_T D}{T} \nabla^2 T + D \nabla^2 \rho_0 - \frac{I_0}{r}, \quad (4.47)$$

$$(h_0 - h_\Sigma \approx c_x T)$$

Рассматривается двухкомпонентная смесь, в которой одним из компонентов является метан, а второй компонент является смесью всех остальных компонентов, участвующих в реакции в ТХР. Искомые функции - температура T и относительная плотность компонента смеси с номером "0" (всюду в дальнейшем индексом "0" будет отмечаться относительная плотность и другие характеристики метана, индексом «1» - сумма всех остальных компонентов смеси). Такой прием позволяет вести поэтапное уточнение получаемых решений. В явном виде температура и относительная плотность зависят от времени t и координат, зависимость от других величин, входящих в уравнения (4.36) и (4.37), удобнее формулировать при решении частных задач.

Введены следующие обозначения:

\vec{w} – скорость движения газовой смеси в ТХР, [м/с];

λ – коэффициент теплопроводности, [Вт/(м К)];

ρ – плотность, [кг/м³];

c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении [Дж/(кг К)];

D – коэффициент взаимной диффузии, [м²/с];

Q^* – удельная теплота изотермического процесса [Дж/кг];

h_0 и h_1 – удельная энтальпия метана и второго компонента смеси (пара) соответственно [Дж/кг];

I_0 – мощность источника массы метана (в уравнении он входит со знаком минус, что соответствует убыванию содержания метана в процессе реакций паровой конверсии), [кг/(м³ с)];

q – объемная мощность источника тепла [Вт/м³];

k_T – коэффициент термодиффузии, $\frac{h_0 - h_1}{c_p}$ вычисляется по

табличным данным для энтальпий метана h_0 и водяного пара h_1 .

Относительные концентрации метана и второго компонента смеси обычным образом связаны с соответствующими плотностями ρ_0 и ρ_1

$$\rho_0 = \frac{r_0}{r_0 + r_1} = \frac{r_0}{r}, \quad (4.48)$$

$$\rho_1 = \frac{r_1}{r_0 + r_1} = \frac{r_1}{r}, \quad (4.49)$$

причем $\rho_0 + \rho_1 = 1$.

Входными параметрами нашей задачи являются расход метана g_0 (кг/с) и расход паров воды g_1 , которая на входе в ТХР является единственным (кроме метана) компонентом смеси. Плотность метана в этом случае вычисляется по формуле

$$r_0 = \frac{g_0 L}{wV}, \quad (4.50)$$

где $V = Sh_r$, V - объем, S - площадь и h_r - высота (в направлении падающего теплового потока) ТХР, плотность паров воды по формуле

$$r_1 = \frac{g_1 L}{wV}, \quad (4.51)$$

что дает для полной плотности

$$r = r_0 + r_1 = \frac{g_0 + g_1}{wV} L. \quad (4.52)$$

Плотность r сохраняется постоянной по всей длине ТХР. Относительные весовые концентрации компонентов смеси на входе в ТХР (при $x=0$)

$$\bar{\rho}_i = \frac{r_i}{r} = \frac{g_i}{g_0 + g_1}, \quad i=0;1. \quad (4.43)$$

В системе уравнений (4.46) – (4.47) коэффициент диффузии, удельная теплоемкость и энтальпия являются функциями температуры. Учет этой зависимости делает невозможным аналитическое решение системы и не позволяет проводить решение каждого из уравнений независимо. Для расчета коэффициента диффузии можно воспользоваться известной формулой

$$D(T) = \frac{1.858 \cdot 10^{-7} T^{\frac{3}{2}}}{p\Omega \left(\frac{T}{\sqrt{\varepsilon_{k1} \varepsilon_{k0}}} \right) \left[\frac{\sigma_0 + \sigma_1}{2} \right]^2} \sqrt{\frac{m_0 + m_1}{m_0 m_1}} \quad (4.54)$$

где $\Omega(T)$ – интеграл столкновений, T – температура, m_0 и m_1 – молекулярные веса метана (или другого углеводорода, используемого в качестве топлива) и воды, σ_0 и σ_1 – размеры

молекул метана и воды, выраженные в ангстремах ($1\text{Å}=10^{-10}\text{ м}$), P – давление в атмосферах, ε_{k0} и ε_{k1} – параметры, определяемые для метана и паров воды. Для вычисления интеграла столкновений применима аппроксимационная формула. $Ist(x) = if(x < 5, 0.55933 + 0.88x^{-0.72876}, 0.11478 + 0.99833x^{-0.19866})$

Диффузия для смеси «метан - пары воды» может быть вычислена по более простой аппроксимационной формуле

$$D(T) = 2.1648 \cdot 10^{-9} \frac{T^{1.6724}}{P} \quad (4.55)$$

$$P = \left[\frac{g_0 R_0 + g_1 R_1}{w S_{nl}} T - \frac{\rho w^2}{2} \right] \frac{1}{101325} \quad (4.56)$$

где $R_0 = 519$ Дж/(кг К) и $R_1 = 461$ Дж/(кг К) газовая постоянная метана и воды, S – сечение ТХР (м^2), P – давление в атмосферах, S_{nl} – площадь сечения ТХР. Статическое давление P вычисляется из уравнения Бернулли.

Для вычисления теплоемкостей аппроксимационные формулы имеют следующий вид:

Для метана

$$c_{p0}(T) = \sum_{k=0}^3 a_k T^k \quad \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 734.9595352 \\ 4.97725524 \\ -1.16590314\text{E-}3 \\ -4.87633162\text{E-}8 \end{pmatrix} \quad (4.57)$$

Для воды

$$c_{p1}(T) = \sum_{k=0}^3 c_k T^k \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.76487776E+3 \\ 0.14086629 \\ 5.85561786E-4 \\ -2.0261683E-7 \end{pmatrix} \quad (4.58)$$

Теплоемкость смеси вычисляется по формуле:

$$c_p(T) = c_{p0}(T)\bar{\rho}_0 + c_{p1}(T)(1-\bar{\rho}_0) = \frac{c_{p0}(T)g_0 + c_{p1}(T)g_1}{g_0 + g_1} \quad (4.59)$$

Энтальпия паров метана (или этана) и воды вычисляется как интеграл от теплоемкости:

$$h_0(T) = \int_0^T c_{p0}(t) dt = \sum_{k=0}^3 a_k T^{k+1} \frac{1}{k+1} \quad (4.60)$$

$$h_1(T) = \sum_{k=0}^3 c_k T^{k+1} \frac{1}{k+1} \quad (4.61)$$

или аппроксимацией по таблице, подобно тому, как это сделано выше для C_p . При расчете на ЭВМ можно сразу использовать для получения зависимости энтальпии и теплоемкости от температуры простую программу интерполяции.

Отношение $\frac{h_0 - h_1}{c_p T}$ в первом приближении можно

вычислить как

$$\frac{h_0 - h_1}{c_p T} = \frac{h_0(T) - h_1(T)}{c_p(T)T} = \delta(T) \quad (4.62)$$

Для приближенных расчетов можно использовать среднее значение c_p , δ , D на интервале от начальной температуры T_0 до максимально достижимой в каждом случае T_{\max}

$$c_p = \bar{c}_p = \frac{\int_{T_0}^{T_{\max}} c_p(t) dt}{T_{\max} - T_0}, \quad \delta = \bar{\delta} = \frac{\int_{T_0}^{T_{\max}} \delta(t) dt}{T_{\max} - T_0}, \quad D = \bar{D} = \frac{\int_{T_0}^{T_{\max}} D(t) dt}{T_{\max} - T_0}, \quad (4.63)$$

$$\frac{h_0 - h_1}{c_p} = \frac{h_0(T) - h_1(T)}{c_p(T)} = \bar{\delta} T \quad (4.64)$$

Поскольку T_{\max} предсказать можно только по приближенному расчету, то для более точного расчета потребуется еще одна итерация.

Более точную аппроксимацию для зависимости $\frac{h_0 - h_1}{c_p} = \frac{h_0(T) - h_1(T)}{c_p(T)}$ от температуры можно получить, если заменить ее более точной линейной функцией, вид которой показан на рис. 4.10:

$$\frac{h_0(T) - h_1(T)}{c_p(T)} = j(T - T_{\min}), \quad (4.65)$$

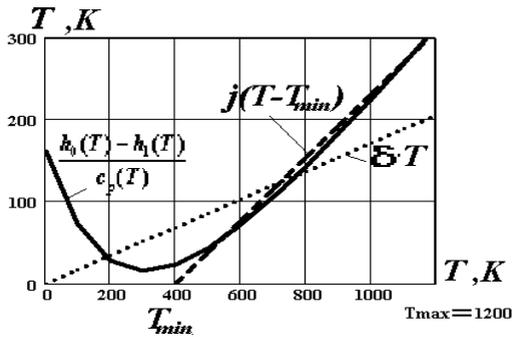


Рис. 4.10. Аппроксимация функции концентрации

где коэффициент j выбирается из условия равенства площадей под точной функцией $\frac{h_0(T) - h_1(T)}{c_p(T)}$ и линейной функцией

$$j(T - T_{\min}):$$

$$j = \frac{\int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \frac{h_0(T') - h_1(T')}{c_p(T')} dT'}{\frac{T_{\max}^2 - T_{\min}^2}{2} - T_{\min}(T_{\max} - T_{\min})}. \quad (4.66)$$

В нашем случае для метана $T_{\min} = 400K$, для этана $T_{\min} = 600K$ и ниже этой температуры реакция паровой конверсии практически не идет.

Формулы (4.54)-(4.66) позволяют получить все необходимые усредненные коэффициенты для последующего системы уравнений (4.46)-(4.47).

Описание внешнего теплового потока

Падающий на поверхность S тепловой поток можно характеризовать величиной мощности, приходящейся на единицу площади $q_0 [Bm / m^2]$, так что параметр $q = \frac{q_0}{h_r} \psi(x)$.

Распределение интенсивности пришедшего на поверхность теплового потока по длине термохимического реактора L характеризуется функцией $\psi(x)$ такой, что

$$\int_0^1 \psi(x) dx = 1. \quad (4.67)$$

Для линейного закона распределения теплового потока по поверхности ТХР:

$$\psi(x) = N_L(1 - \varepsilon_L x), \quad N_L = (1 - \varepsilon_L / 2)^{-1}, \quad (4.68)$$

при этом $\varepsilon_L < 1$, поскольку представляют интерес только те случаи, когда тепловой поток не обращается в нуль на всей поверхности ТХР, т.е. $\psi(x) \neq 0$ при $x < 1$. Для экспоненциального распределения

$$\psi(x) = N_e \exp(-\varepsilon_e x), \quad N_e = \frac{\varepsilon_e}{1 - e^{-\varepsilon_e}}. \quad (4.69)$$

Если необходимо совместить линейное и экспоненциальное распределение в начале ТХР, т.е. при $x=0$, то по заданному показателю экспоненциального распределения ε_e вычисляется ε_L

$$\varepsilon_L = 2 \left(1 - \frac{1 - \exp(-\varepsilon_e)}{\varepsilon_e} \right), \quad -\infty < \varepsilon_e \leq k_\varepsilon. \quad (4.70)$$

Если необходимо совместить линейное и экспоненциальное распределение в конце ТХР, т.е. при $x=1$, то по заданному показателю экспоненциального распределения ε_e вычисляется ε_L

$$\varepsilon_L = 1 + \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_e + 2[1 - \exp(\varepsilon_e)]}, \quad -k_\varepsilon \leq \varepsilon_e < \infty. \quad (4.70a)$$

где k_ε — есть корень уравнения $k_\varepsilon - 2[1 - \exp(-k_\varepsilon)] = 0$. (Область возможных значений ε_e определяется в этих случаях требованием $\psi(x) \geq 0$ при всех $0 \leq x \leq 1$).

Одномерное приближение уравнений тепломассопереноса

Система уравнений (4.46)-(4.47) в одномерном случае принимает вид (во всех последующих формулах принимается $\lambda = c_p Dr$, т.е. число Льюиса принимается равным 1):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - w \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{DQ}{c_p} \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x^2} - \frac{j(T - T_{\min})}{r(t)} I_0(t) + \frac{q(t, x)}{c_p r(t)}, \quad (4.71)$$

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x^2} - w \frac{\partial \rho_0}{\partial x} - \frac{I_0(t)}{r(t)} + \frac{k_T D}{T} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4.72)$$

Рассмотрим баланс количества метана в ТХР. В результате

паровой конверсии из всего объема ТХР уходит поток метана

$$\mu_{-} = I_0 L \quad (4.73)$$

На вход реактора поступает поток

$$\mu_{+} = \frac{g_0}{S_c} \cdot \quad (4.74)$$

где S_c – площадь поперечного сечения ТХР. Соответственно, на выходе из ТХР от этого потока остается только

$$\mu_o = \frac{g_0}{S} [1 - \chi(1)] \quad (4.75)$$

где $\chi(1)$ - степень конверсии метана на выходе ТХР. Но в соответствии с законом сохранения массы:

$$\frac{g_o}{S} = I_0 L + \frac{g_0}{S} [1 - \chi(1)] \quad (4.76)$$

откуда следует, что

$$I_0 = \frac{g_0}{V} \chi(1)$$

Нестационарный случай

Изменение интенсивности внешнего теплового потока требует соответствующей перестройки режима работы ТХР. Рассмотрим случай, когда в момент времени $t = 0$ начинается изменение внешнего теплового потока и поэтому необходимо изменить управляемые параметры ТХР для получения нужного теплового режима. Можно считать, что внешний тепловой поток меняется от начального значения q_0 (при $t = 0$) до нового

стационарного значения $q_n = \frac{q_n}{q_0} q_0 = s q_0$ (где $s = q_n / q_0$ есть

отношение величины нового теплового потока к величине старого) по закону

$$q(t) = q_0 \left[s + (1-s)e^{-\left(\frac{t}{\tau_q}\right)^2} \right] \quad (4.77)$$

где τ_q - характерное время, определяющее длительность перехода от начального режима внешнего нагрева к конечному. Для простоты анализа распределение теплового потока по длине здесь берём единичным.

Для перехода к нужному режиму работы ТХР можно изменять расход метана на входе в ТХР, сохраняя при этом суммарную плотность и скорость смеси «метан - водяной пар». Это значит, что в соответствии с изменением расхода метана мы изменяем соответствующим образом расход паров воды. Так же можно изменять общую плотность смеси на входе ТХР, оставляя прежним соотношение расхода метана и паров воды.

Система нестационарных уравнений при зависящей от температуры степени конверсии метана

В приведенных выше формулах степень конверсии метана определялась в соответствии с формулой (4.67) и полуэмпирической формулой (4.75)

$$\eta = \frac{Vx_0}{g_0} \left[i_0 + A(z_0 - z) \left(\frac{w}{w_0} - 1 \right) \right]. \quad (4.78)$$

Это допущение было справедливым, пока рассматривалась сравнительно небольшая область изменения температуры. В общем случае необходимо учитывать зависимость степени конверсии от температуры, приведенную на рис.4.11.

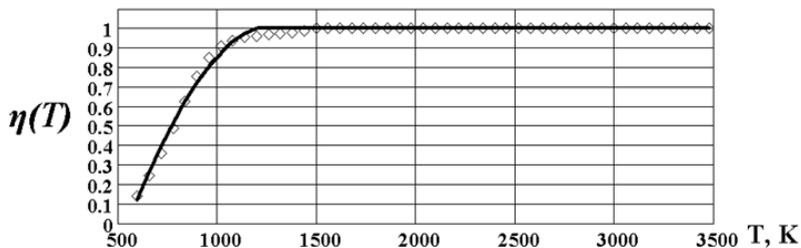


Рис. 4.11. Зависимость степени конверсии метана $\eta(T)$ от температуры

Для расчета величины I_0 - мощности источника массы метана надо использовать формулу (4.67) в виде

$$I_0 = \frac{g_0}{Vx_0} \eta(T), \quad (4.79)$$

где зависимость степень конверсии метана $\eta(T)$ от температуры можно описать формулой

$$\eta(T) \approx \begin{cases} 1 - (3.004 - 4.5728 \cdot 10^{-3} T + 1.7181 \cdot 10^{-6} T^2) & \text{при } T \leq 1200K \\ 1 & \text{при } T > 1200K \end{cases} \quad (4.80)$$

(в соответствии с рис.4.11). Величина I_0 входит в нестационарные уравнения (4.60) в составе параметра ω , который в нашем случае, согласно формулам (4.67) и (4.62), становится равным

$$\omega = \omega(T) = \overline{\rho_0} \eta(T) \quad (4.71)$$

Система нестационарных уравнений (4.60) принимает вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} - \frac{\partial \theta}{\partial y} + g \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial y^2} - \frac{j \overline{\rho_0} \eta((\theta+1)T_0)}{b} \left(\theta - \frac{T_x}{T_0} \right) + K \psi \left(\frac{y}{b} \right), \quad (4.82)$$

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial y^2} - \frac{\partial \rho_0}{\partial y} - \frac{\overline{\rho_0} \eta((\theta+1)T_0)}{b} + \frac{k_T}{\theta} \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}, \quad y = bx = \frac{w}{D} X. \quad (4.83)$$

Исследование математической модели термохимического реактора позволяет оценить величины параметров ТХР в заданных

условиях. К таким параметрам относятся: температура смеси, плотности реагирующих веществ, расходы компонентов и скорость течения смеси при необходимой величине и характере изменения внешнего теплового потока. Исследование математической модели термохимического реактора проводились в пакете прикладных программ Wolfram's Mathematica 6.0. Этот пакет ориентирован на решение математических задач любой сложности. Для решения дифференциальных уравнений подобных уравнениям, составляющим математическую модель ТХР, в этом пакете имеется специальная функция, позволяющая численно решить уравнения с заданной точностью, не прибегая к упрощениям и сложным дополнительным операциям [7]. Это является основным преимуществом пакета Mathematica над другими специализированными пакетами в данном случае.

Схема функционирования программы показана на рис 4.12. Сначала задаются значения коэффициентов уравнений (4.72)-(4.73). Потом определяется зависимости теплового потока, состава подаваемой реагирующей смеси и расхода от времени. Далее идет решение стационарного случая, на этом этапе определяются начальные значения для нестационарного решения. Потом решается нестационарный случай, в котором нагрев поверхности, плотность и состав смеси изменяются по заданным законам. Начальными условиями являются функции, полученные в стационарном решении,

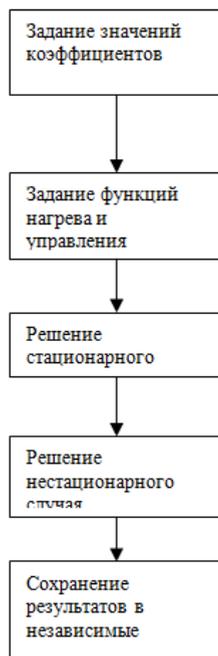


Рис. 4.12. Схема функционирования программы

краевыми – температура подаваемой смеси на входе ТХР и функция относительной плотности метана на входе и их производные. Диапазоны величин параметров для математической модели термохимического реактора представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Диапазоны параметров термохимического реактора

Наименование	Диапазон изменения
Расход углеводорода на входе в ТХР, кг/с	0.001 – 0.1
Расход паров воды на входе в ТХР, кг/с	~ 1 – 1.2 от №1
Температура на входе, К	600 - 850
Максимальная температура, К	от № 3 до 1200К
Скорость движения газовой смеси, м/с	1 – 20 м/с
Длина ТХР, м	0.4
Коэффициент термодиффузии	< 0.005
Удельная теплота процесса, Дж/кг	$10^6 - 10^7$
Внешний тепловой поток, Вт/м ²	$10^5 - 3 \cdot 10^6$

Первой для исследования на математической модели является задача выхода термохимического реактора в рабочую зону по теплонагрузению с плавным увеличением подаваемого теплового потока от нуля до заданной величины.

Для средней скорости движения смеси $w=5$ м/с зависимости

температуры и относительной концентрации метана от безразмерной пространственной координаты и времени представлены на рисунках 4.13 и 4.14.

Температура после выхода на стационарный уровень (справа на рис. 4.13) даже на конце реактора не превышает допустимых пределов. Резкое падение концентрации метана на участке от 0 до 0.15 длины реактора говорит об интенсивности протекания реакции (рис. 4.14). На этом участке даже при времени $t=30\text{c}$ заметно понижение температуры.

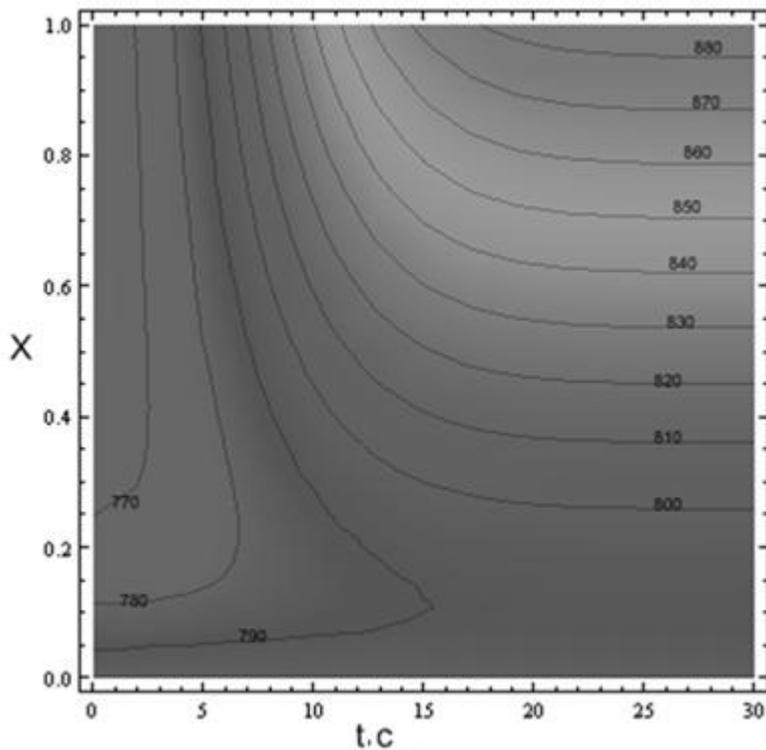


Рис. 4.13. Распределение температуры T , К по длине реактора x при времени t ; скорость потока $w=5\text{м/с}$, разница между линиями – 10°C

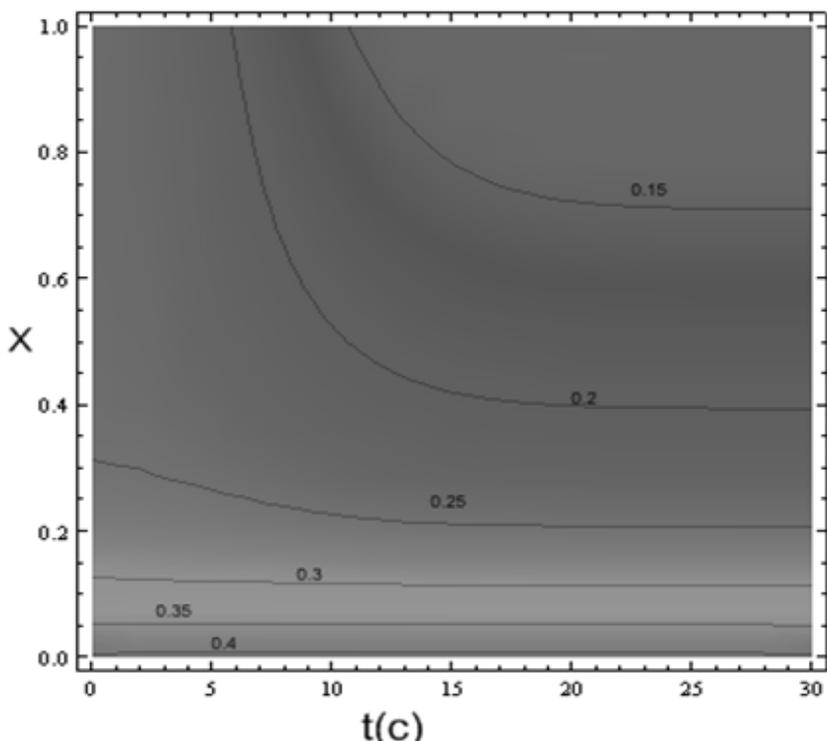


Рис. 4.14. Распределение концентрации метана ρ по длине реактора x при времени t ; скорость потока $w=5\text{м/с}$, разница между линиями – 0.05

Далее исследовалась реакция ТХР на резкие изменения теплового потока. После выхода на стационарный уровень подводимый поток тепла увеличивался в 1.5, 2, 2.5, 3 и 3.5 раза. Начальная плотность теплового потока составляла 106 Вт/м^2 . На рис. 4.15 представлены полученные величины температуры в момент времени 30 секунд, когда процесс уже установился после изменения теплового потока, по длине реактора. На рис. 4.16 - зависимости величины температуры на конце реактора от времени. На рис. 4.17 показана относительная концентрация метана в момент времени 30с. по длине реактора. На рис. 4.18 – зависимости концентрация метана на конце реактора от времени.

Для потока равного $3.5 \cdot 10^6$ Вт/м² характерным является то, что концентрация метана по ходу движения смеси в реакторе опускается почти до нуля (рис. 4.18). Следовательно, уменьшается до нуля вклад конверсии в теплопоглощение, что наглядно продемонстрировано нелинейностью графика температуры (рис. 4.15). Так же уменьшение концентрации оказывает влияние и при меньших величинах мощности теплового потока. Это можно определить по отклонению графиков температуры от асимптот.

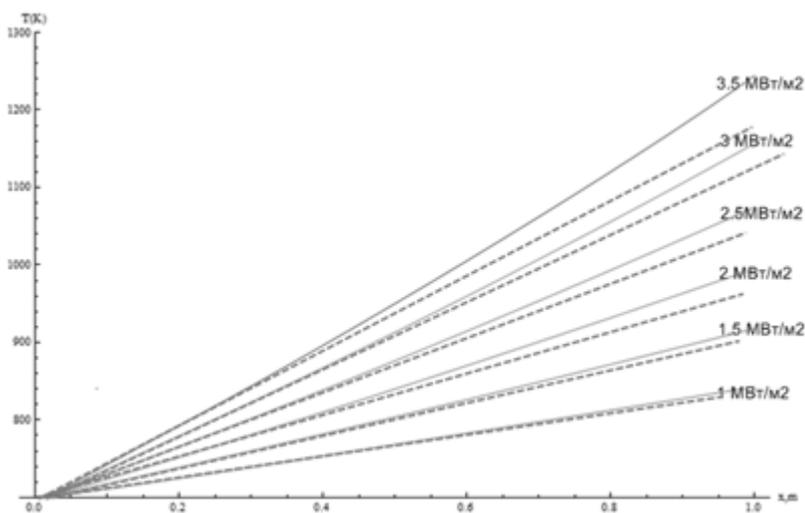


Рис. 4.15. Распределение температуры по длине реактора в момент времени $t=30с$, при скорости $w=1$ м/с и различных величинах плотности теплового потока. Пунктиром отмечены асимптоты.

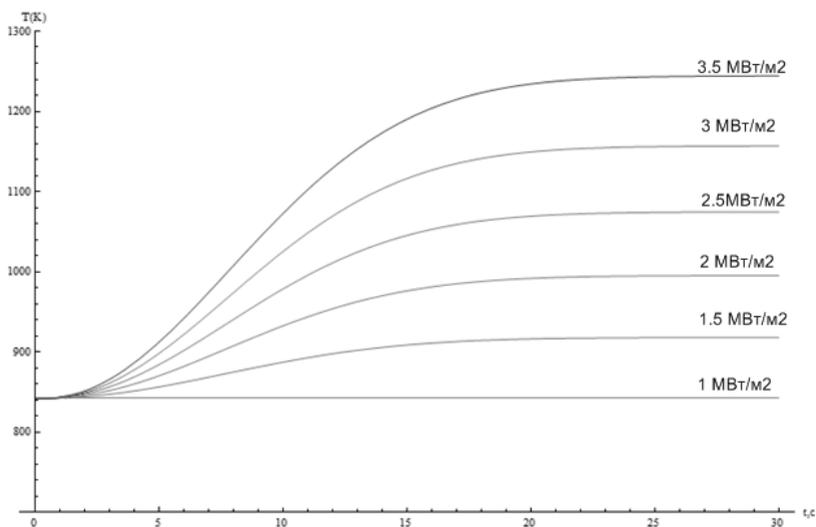


Рис. 4.16. Зависимость температуры от времени на конце ТХР при скорости смеси $w=1$ м/с и различных величинах плотности теплового потока

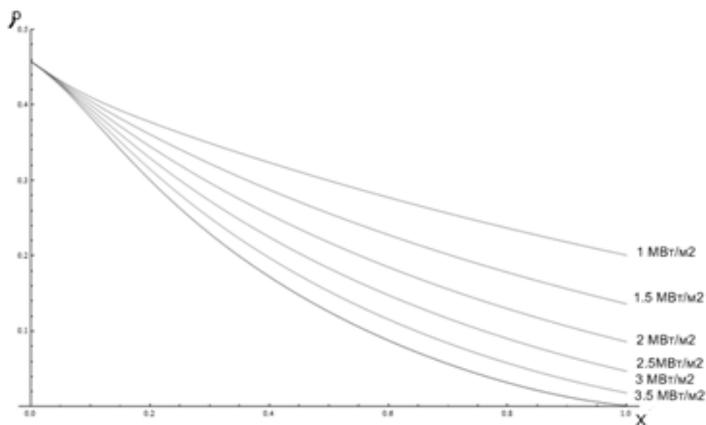


Рис. 4.17. Распределение относительной концентрации метана по длине реактора в момент времени $t=30$ с. при скорости $w=1$ м/с и величинах плотности теплового потока

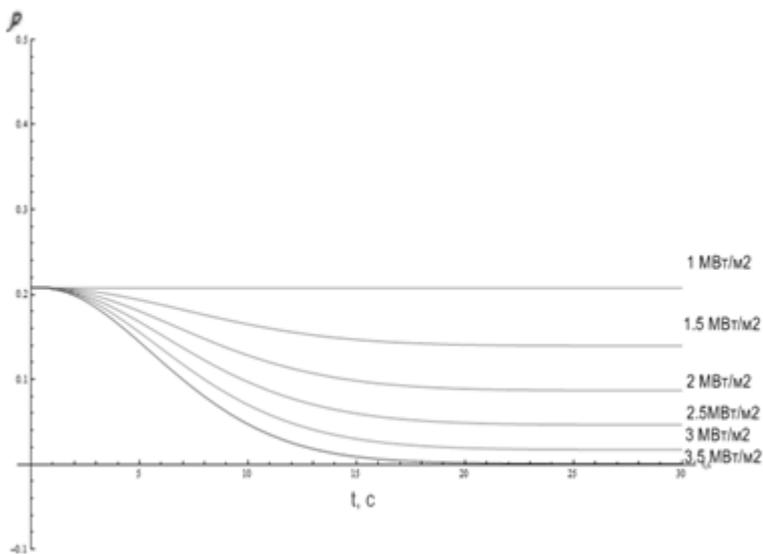


Рис. 4.18. Зависимость относительной концентрации метана от времени на конце ТХР при скорости смеси $w=1$ м/с и различных величинах плотности теплового потока

Не менее интересен эффект наблюдаемый при скорости движения смеси равной 5м/с. В этом случае концентрация метана за время пребывания в реакторе не успевает значительно уменьшиться (рис. 4.19), и вклад конверсии в теплопоглощение остается. Также из-за более высокой интенсивности реакции при возросшей температуре, её график отклоняется от асимптоты в сторону меньших значений (рис. 4.20).

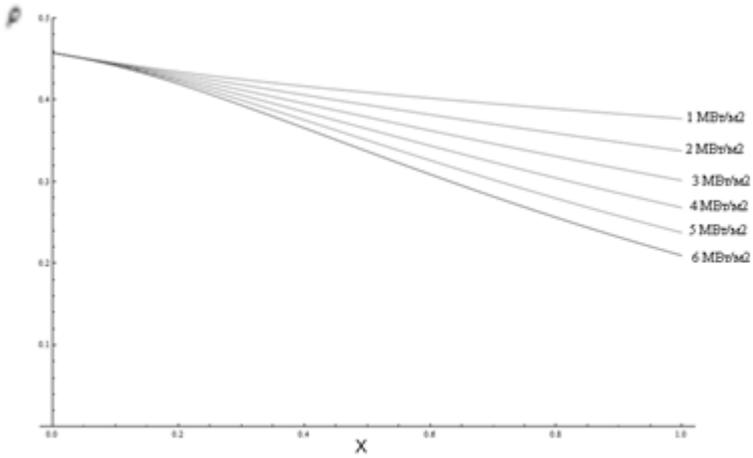


Рис. 4.19. Распределение относительной концентрации метана по длине реактора в момент времени $t=30$ с. при скорости $w=5$ м/с и различных величинах плотности теплового потока

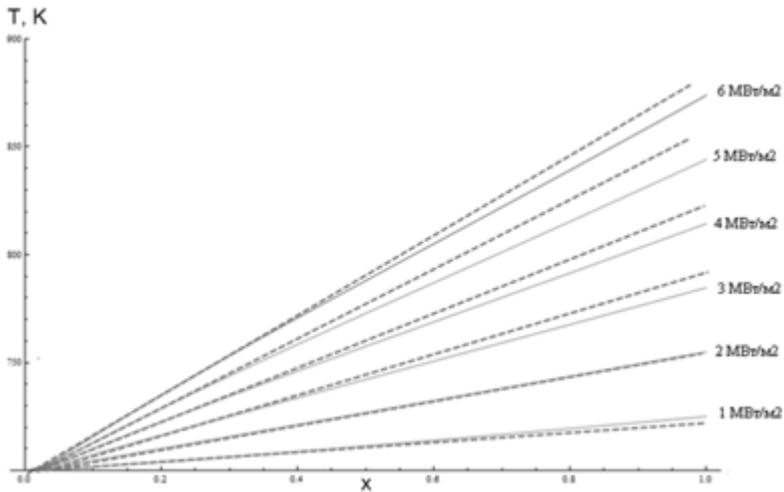


Рис. 4.20. Распределение температуры по длине реактора в момент времени $t=30$ с. при скорости $w=5$ м/с и различных величинах теплового потока. Пунктиром отмечены асимптоты

Контрольные вопросы к главе 4:

- 1) Каковы условия применимости модели узкого канала для расчета ТХР?
- 2) Как зависит величина поглощенного теплового потока от режима течения?
- 3) Чем определяется выход водорода из ТХР?
- 4) Какие характеристики процесса конверсии углеводородов рассчитываются на основе одномерных уравнений тепломассопереноса?

Список использованных источников

1. В.К. Васильев, А.В. Корабельников, А.В. Федотов. Численное исследование возможностей плоского термохимического реактора как элемента теплозащиты ГЛА. II Международный симпозиум «Термохимические процессы в плазменной аэродинамике», СПб., 2003г.
2. Ю.В.Лапин, М.Х. Стрелец “Внутренние течения газовых смесей”, М, Наука,1989,386с.
3. Л. Г. Лойцянский. Механика жидкости и газа. М.: Дрофа, 2003г.
4. Д. Ферцигер, Г. Капер “Математическая теория процессов переноса в газах”, М, Мир, 1976, 54с.
5. Л.Д. Ландау, ЕМ. Лившиц. Гидродинамика. Физматлит, 2006г.
6. А.В. Корабельников, А.Л. Куранов, В.В. Кучинский. Квазиодномерная математическая модель термохимического реактора, разрабатываемого по концепции «Аякс». Симпозиум Термохимические процессы в плазменной аэродинамике», 2000г.
7. Wolfram, Stephen. The Mathematica Book, 5th ed. б.м. : Wolfram Media, 2003.

Глава 5. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ СТЕНД ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ ИСПЫТАНИЙ ТХР

Стенд паровой конверсии метана предназначен для экспериментального исследования функционирования термохимического реактора (ТХР) в условиях воздействия стационарных и нестационарных тепловых потоков с целью определения предельного теплопоглощения, эксплуатационных характеристик ТХР и показателей процесса паровой конверсии, а также поиска оптимальных конструкций и технологии изготовления ТХР с применением планарных и каркасных катализаторов и средств интенсификации тепломассообмена.

5.1. Описание стенда

Принципиальная схема стенда, на котором проводились исследования паровой каталитической конверсии природного газа, состоящего на 98% из метана, представлена на рис.5.1. [1]

Стенд состоит из пяти основных узлов:

- опытного термохимического реактора (6);
- дугового плазменного нагревателя (плазмотрона) (5);
- испарителя воды (1) с электронагревателем (2);
- электронагревателя пара (3);
- электронагревателя природного газа (4).

Термохимический реактор имеет щелевую полость с высотой зазора $h = 2,5\text{мм}$, образованную двумя соосными цилиндрами. На внутреннюю поверхность этой полости нанесено каталитическое покрытие из нихрома марки ПХ20Н80. Подвод тепла к смеси природного газа с водяным паром осуществляется через внутреннюю стенку от высокотемпературной струи азота, поступающей из подогревателя в центральный канал установки.

Вдоль оси рабочего канала на внутренней стенке щелевой полости расположено шесть хромель-алюмелевых термопар, спай которых защищены от воздействия продуктов конверсии

специальными чехлами. Надежный тепловой контакт термопар со стенкой осуществляется с помощью поджимаемых пружин.

Наиболее теплонапряженным узлом установки является дуговой подогреватель ЭДП-109. Его максимальная мощность составляет 200 кВт. Плазмотрон имеет широкий диапазон регулирования по мощности (от 25 до 200 кВт). Это позволяет менять тепловой режим реактора в заданных пределах.

Для подачи водяного пара с заданным расходом в реактор установки используется специальный испаритель. Он представляет собой толстостенный сосуд из стали 12Х18Н10Т емкостью 40 литров. В нем размещаются два медных токоподвода с трубчатым спиральным нагревателем из стали 12Х18Н10Т. В сосуд погружена термопара в защитном чехле. Её спай располагается вблизи спирали нагревателя. Для вывода пара в верхней части сосуда размещена труба с защитным кожухом, выполненным из сетки. Он препятствует проникновению в выводную трубу вместе с паром капель неиспарившейся воды.

Вышедший из испарителя пар поступает в электронагреватель, в котором происходит его нагрев до температуры 500-700°С. Этот нагрев осуществляется прямым пропуском тока через змеевик, по которому проходит пар.

С помощью испарителя точно контролируется расход пара. Его величина при любых условиях в рабочем канале установки определяется только величиной электрической мощности, подведенной к испарителю, и тепловыми потерями во внешнюю среду. Для снижения тепловых потерь наружная поверхность испарителя снабжена толстым слоем теплоизоляции из керамзита.

Метан перед подачей в реактор нагревается до 500-700°С в змеевике, через который пропускается электрический ток, после чего он смешивается с перегретым паром и смесь поступает во входной коллектор реактора. Продукты конверсии из реактора по шести трубкам направляются во внутренний канал установки в

высокотемпературную струю азота. При смешении этой струи с воздухом на выходе из установки продукты конверсии сгорают.

На установке имеется система отбора проб продуктов конверсии на анализ их состава. Она состоит из семи пробоотборников, которые вакуумируются перед забором пробы. Вакуумируются также все линии, по которым газовые пробы поступают в пробоотборники. Каждый пробоотборник снабжен вакуумным вентилям, который закрывается после окончания эксперимента. Кроме этого перед каждым пробоотборником расположен отсечной клапан, который открывается перед отбором пробы и закрывается после ее отбора.

В проводившихся экспериментах отбор продуктов конверсии на анализ производился из трубки, по которой газ из реактора поступает в азотную струю.

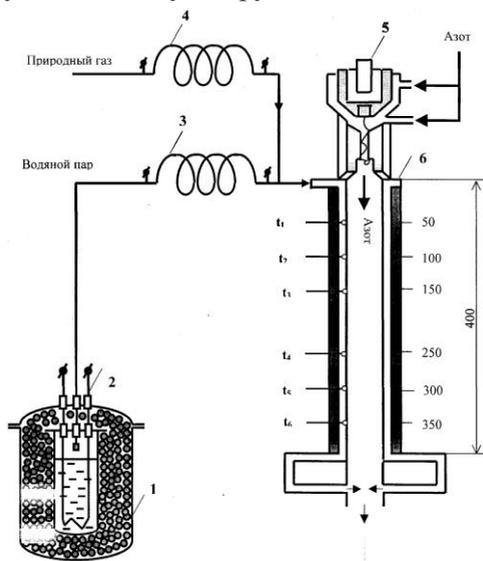


Рис. 5.1. Принципиальная схема стенда с термохимическим реактором. 1

- испаритель воды; 2 – электронагреватель испарителя;

3 - электронагреватель пара; 4 - электронагреватель метана;

5 - плазмотрон; 6 – термохимический реактор.

5.2. Используемые измерительные приборы

Средство измерений, реализующее измерительное преобразование, сравнение с мерой, воспроизведение величины заданного размера в комплексе, называется измерительным прибором.

Измерительный прибор предназначен для получения значений измеряемой величины в установленном диапазоне и снабжен, как правило, устройством для преобразования измеряемой величины в сигнал измерительной информации, а также устройством индикации сигнала в форме, наиболее доступной для восприятия [2]. Во многих случаях устройство для индикации имеет шкалу со стрелкой, диаграмму, цифровое табло или дисплей, благодаря которым может быть произведен отсчет или регистрация результата измерений. Различают следующие виды измерительных приборов: аналоговые (выходной сигнал является непрерывной функцией измеряемой величины) и цифровые (выходной сигнал представлен в цифровом виде), показывающие (допускают только отсчитывание показаний) и регистрирующие (предусмотрена регистрация результатов измерений), суммирующие (показания функционально связаны с суммой двух или нескольких величин) и интегрирующие (значение измеряемой величины определяется путем ее интегрирования по другой величине).

Различают также измерительные приборы прямого действия и сравнения. В измерительном приборе прямого действия результат измерений снимается непосредственно с устройства индикации. Измерения методом сравнения с мерой проводится с помощью измерительных приборов сравнения, называемых также компараторами. Измерительный прибор сравнения — измерительный прибор, предназначенный для непосредственного сравнения измеряемой величины с величиной, значение которой известно.

В качестве датчиков температуры на стенде используются термопары.

Термопара - датчик температуры, состоящий из двух соединенных между собой разнородных электропроводящих элементов. Действие термопары основано на эффекте Зеебека. Если контакты (обычно спаи) проводящих элементов, образующих термопару, находятся при разных температурах, то в цепи термопары возникает термо-ЭДС, величина которой однозначно определяется температурами горячего и холодного спаев и природой материалов, примененных в качестве термоэлектродов.

Термопары используются для измерения температуры различных типов объектов и сред, а так же в автоматизированных системах управления и контроля. Термопары из вольфрам-рениевого сплава являются самыми высокотемпературными контактными датчиками температуры. Такие термопары незаменимы в металлургии для контроля температуры расплавленных металлов.

К преимуществам термопар относят:

- Большой температурный диапазон измерения: от -200 °С до $1800—2500$ °С;
- Простота;
- Дешевизна;
- Надежность.

Недостатки же у термопар следующие:

- Точность более 1 °С труднодостижима, необходимо использовать термометры сопротивления или термисторы.
- На показания влияет температура свободных концов, на которую необходимо вносить поправку. В современных конструкциях измерителей на основе термопар используется измерение температуры блока холодных спаев с помощью встроенного термистора или полупроводникового сенсора и автоматическое введение поправки к измеренной ТЭДС.

- Эффект Пельтье (в момент снятия показаний, необходимо исключить протекание тока через термопару, так как ток, протекающий через неё, охлаждает горячий спай и разогревает холодный).
- Зависимость ТЭДС от температуры существенно не линейна. Это создает трудности при разработке вторичных преобразователей сигнала.
- Возникновение термоэлектрической неоднородности в результате резких перепадов температур, механических напряжений, коррозии и химических процессов в проводниках приводит к изменению градуировочной характеристики и погрешностям до 5 К.
- На большой длине термопарных и удлинительных проводов может возникать эффект «антенны» для существующих электромагнитных полей.

На стенде для тепловых испытаний ТХР используется два вида термопар: хромель-копелевые (ТХК) и хромель-алюмелевые (ТХА). Их характеристики приведены в таблице 5.1

Таблица 5.1. Характеристики ХА и ХК термопар

Тип термопа	Буквенное обозначение НСХ*	Материал термоэлектродов		Коэффициент термоЭДС, мкВ/°С (в диапазоне температур, °С)	Предельная температура при кратковременном применении, °С
		положительного	отрицательного		
ТХА	К	Сплав хромель (90,5% Ni + 9,5% Cr)	Сплав алюмель (94,5% Ni + 5,5% Al, Si, Mn, Co)	35-42 (0-1300)	1300
ТХК	L	Сплав хромель (90,5% Ni + 9,5% Cr)	Сплав копель (56% Si + 44% Ni)	64-88 (0-600)	800

Примечание: НСХ — номинальные статические характеристики преобразования по международной классификации ТСС

ТХК используются для измерения температуры компонентов и температуры воды в контуре охлаждения. ТХА используются для измерения температуры газовой смеси в реакторе, температуры стенок реактора и температуры компонентов после предварительного подогревания.

Датчики давления

Датчик давления — устройство, физические параметры которого изменяются в зависимости от давления измеряемой среды. В датчиках давление измеряемой среды преобразуется в унифицированный пневматический, электрический сигналы или цифровой код.

Датчик давления состоит из первичного преобразователя давления, в составе которого чувствительный элемент и приемник давления, схемы вторичной обработки сигнала, различных по конструкции корпусных деталей и устройства вывода. Основным отличием одних приборов от других является точность регистрации давления, которая зависит от принципа преобразования давления в электрический сигнал: тензометрический, пьезорезистивный, емкостной, индуктивный, резонансный, ионизационный [2].

Датчики давления представлены на стенде устройствами серии Метран-100. Интеллектуальные датчики давления серии Метран_100 предназначены для измерения и непрерывного преобразования в унифицированный аналоговый токовый сигнал и/или цифровой сигнал в стандарте протокола HART, или цифровой сигнал на базе интерфейса RS485 следующих входных величин: избыточного давления (Метран_100_ДИ), абсолютного давления (Метран_100_ДА), разрежения (Метран_100_ДВ), давления разрежения (Метран_100_ДИВ), разности давлений (Метран_100_ДД), гидростатического давления (Метран_100_ДГ).

Первичный преобразователь датчиков Метран- 100 основывается на тензометрическом методе. Электронное

устройство датчика преобразует электрический сигнал от тензопреобразователя в стандартный аналоговый сигнал постоянного тока и/или в цифровой сигнал в стандарте протокола HART, или цифровой сигнал на базе интерфейса RS485. В памяти сенсорного блока (АЦП) хранятся в цифровом формате результаты калибровки сенсора во всем рабочем диапазоне давлений и температур. Эти данные используются микропроцессором для расчета коэффициентов коррекции выходного сигнала при работе датчика. Цифровой сигнал с платы АЦП сенсорного блока вместе с коэффициентами коррекции поступает на вход электронного преобразователя, микроконтроллер которого производит коррекцию и линеаризацию характеристики сенсорного блока, вычисляет скорректированное значение выходного сигнала датчика и далее: для датчиков с кодами МП, МП1, МП2, МП3 передает его в цифроаналоговый преобразователь, который преобразует его в аналоговый выходной сигнал или цифровой в стандарте HART (коды МП2, МП3); для датчиков с кодами МП4, МП5 при помощи драйвера RS485 по запросу выдает значения давления (в заданном формате) в цифровую линию связи.

На стенде используются датчики избыточного давления и датчики разности давлений с кодом МП1, имеющие аналоговый выходной сигнал.

Для измерения расходов компонентов технологических жидкостей и газов используются расходомеры, принцип работы которых основан на методе переменного перепада давления на сужающих устройствах – диафрагмах. Этот метод является наиболее распространенным для решения задачи учета расхода и может использоваться для измерения расхода большинства газов, жидкостей и пара в широком диапазоне температур и давления в процессе. Для определения перепада давления используются датчики разности давлений Метран-100 ДД. Для установления соотношения перепада давления и расхода все диафрагмы были

тарированы метрологической службой.

Датчики тока предназначены для измерения постоянного или переменного токов с гальванической развязкой силовой цепи и цепей контроля. Конструкция датчиков тока включает в себя магнитопровод с зазором и компенсационной обмоткой, датчик Холла и электронную плату обработки сигналов. Магниточувствительный датчик Холла закреплен в зазоре магнитопровода и соединен с входом электронного усилителя.

При протекании измеряемого тока по шине, охватываемой магнитопроводом, в последнем наводится магнитная индукция. Датчик Холла, реагирующий на возникшее магнитное поле, вырабатывает напряжение, пропорциональное величине наведенной магнитной индукции. Выходной сигнал с датчика усиливается электронным усилителем и подается в компенсационную обмотку. В результате этого по обмотке течет компенсационный ток, пропорциональный измеряемому по величине и соответствующий ему по форме. Возникающее при этом магнитное поле компенсационной обмотки компенсирует магнитное поле измеряемого тока, и датчик Холла работает как «нуль-орган». При этом полоса частот, пропускаемая таким датчиком тока, составляет от 0 Гц (постоянный ток) до 200 кГц.

На стенде используются датчики постоянного и переменного тока ДТХ-500 и ДТХ-1500, имеющие пределы измерений от нуля до пятисот и тысячи пятисот ампер соответственно.

5.3 Разработка системы управления и регистрации параметров стенда

Анализ проектов автоматизированных систем регистрации и управления для широкого спектра областей применения позволяет выделить обобщенную схему их реализации, представленную на рисунке 5.2 [3].

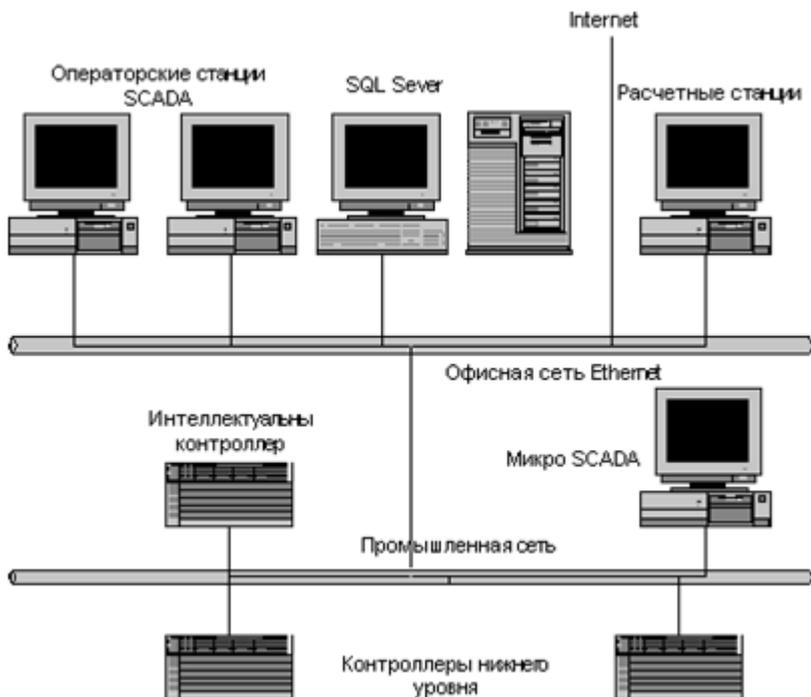


Рис.5.2. Обобщенная схема системы регистрации и управления

Как правило, это двухуровневые системы. Специфика каждой конкретной системы управления определяется используемой на каждом уровне программно - аппаратной платформой.

Нижний уровень - уровень объекта (контроллерный) - включает различные датчики для сбора информации о ходе технологического процесса, электроприводы и исполнительные механизмы для реализации регулирующих и управляющих воздействий. Датчики поставляют информацию локальным программируемым логическим контроллерам (PLC - Programming Logical Controoller), которые могут выполнять следующие функции:

- сбор и обработка информации о параметрах технологического

процесса;

- управление электроприводами и другими исполнительными механизмами;
- решение задач автоматического логического управления и др.

Так как информация в контроллерах предварительно обрабатывается и частично используется на месте, существенно снижаются требования к пропускной способности каналов связи.

В качестве локальных PLC в системах контроля и управления различными технологическими процессами в настоящее время применяются контроллеры как отечественных производителей, так и зарубежных. На рынке представлены многие десятки и даже сотни типов контроллеров, способных обрабатывать от нескольких переменных до нескольких сот переменных.

К аппаратно-программным средствам контроллерного уровня управления предъявляются жесткие требования по надежности, времени реакции на исполнительные устройства, датчики и т.д. Программируемые логические контроллеры должны гарантированно откликаться на внешние события, поступающие от объекта, за время, определенное для каждого события.

Разработка, отладка и исполнение программ управления локальными контроллерами осуществляется с помощью специализированного программного обеспечения, широко представленного на рынке.

Информация с локальных контроллеров может направляться в сеть диспетчерского пункта непосредственно, а также через контроллеры верхнего уровня (рисунок 5.2). В зависимости от поставленной задачи контроллеры верхнего уровня (концентраторы, интеллектуальные или коммуникационные контроллеры) реализуют различные функции. Некоторые из них перечислены ниже:

- сбор данных с локальных контроллеров;

- обработка данных, включая масштабирование;
- поддержание единого времени в системе;
- синхронизация работы подсистем;
- организация архивов по выбранным параметрам;
- обмен информацией между локальными контроллерами и верхним уровнем;
- работа в автономном режиме при нарушениях связи с верхним уровнем;
- резервирование каналов передачи данных и др.

Верхний уровень - диспетчерский пункт - включает, прежде всего, одну или несколько станций управления, представляющих собой автоматизированное рабочее место диспетчера/оператора. Здесь же может быть размещен сервер базы данных, рабочие места (компьютеры) для специалистов и т. д. Станции управления предназначены для отображения хода технологического процесса и оперативного управления. Эти задачи и призваны решать SCADA – системы.

Спектр функциональных возможностей определен самой ролью SCADA в системах управления и реализован практически во всех пакетах:

- автоматизированная разработка, дающая возможность создания ПО системы автоматизации без реального программирования;
- средства исполнения прикладных программ;
- сбор первичной информации от устройств нижнего уровня;
- обработка первичной информации;
- регистрация «алармов» и исторических данных;
- хранение информации с возможностью ее пост-обработки (как правило, реализуется через интерфейсы к наиболее популярным базам данных);
- визуализация информации в виде мнемосхем, графиков и т.п.;

Рассматривая обобщенную структуру систем управления, следует ввести и еще одно понятие - *Micro-SCADA*. *Micro-SCADA* - это системы, реализующие стандартные (базовые) функции, присущие SCADA - системам верхнего уровня, но ориентированные на решение задач автоматизации в определенной отрасли (узкоспециализированные). В противоположность им SCADA - системы верхнего уровня являются универсальными.

Все компоненты системы управления объединены между собой каналами связи. Обеспечение взаимодействия SCADA - систем с локальными контроллерами, контроллерами верхнего уровня, офисными и промышленными сетями возложено на коммуникационное ПО. Это достаточно широкий класс программного обеспечения, выбор которого для конкретной системы управления определяется многими факторами, в том числе и типом применяемых контроллеров, и используемой SCADA - системой.

Большой объем информации, непрерывно поступающий с устройств ввода/вывода систем управления, предопределяет наличие в таких системах баз данных . Основная задача баз данных - своевременно обеспечить пользователя всех уровней управления требуемой информацией. Но если на верхних уровнях АСУ эта задача решена с помощью традиционных БД, то этого не скажешь об уровне АСУ ТП. До недавнего времени регистрация информации в реальном времени решалась на базе ПО интеллектуальных контроллеров и SCADA - систем. В последнее время появились новые возможности по обеспечению высокоскоростного хранения информации в базах данных [4].

Основой нижнего уровня является подсистема ввода и первичной обработки информации. Эта система опирается на микропроцессорные средства сбора данных и управления их потоками. Учитывая особенности измерительной аппаратуры, для сбора данных используют аналогово-цифровые преобразователи.

Для первичной обработки и ввода данных в SCADA-систему используется программируемый логический микроконтроллер.

Современные аналогово-цифровые преобразователи (АЦП) представляют собой блочные микросхемы. В каждой микросхеме имеются блоки из четырёх преобразователей, объединенных одной системой питания и предохранителями, всего бывает от одного до четырёх блоков. Таким образом, одна плата с микросхемой АЦП может преобразовывать от четырёх до 16 сигналов.

Микросхемы АЦП преобразуют входной аналоговый сигнал в последовательность цифровых кодов. В общем случае микросхему АЦП можно представить в виде блока, имеющего один аналоговый вход, один или два входа для подачи опорного (образцового) напряжения, а также цифровые выходы для выдачи кода, соответствующего текущему значению аналогового сигнала (рис. 5.3).

Часто микросхема АЦП имеет также входы для подачи тактового сигнала CLK, сигнала разрешения работы CS и сигнала, говорящего о готовности выходного цифрового кода RDY. На микросхему подается одно или два питающих напряжения и подключается общий провод.

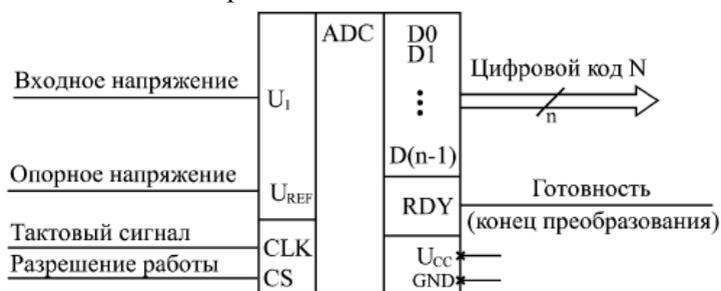


Рис. 5.3. Микросхема АЦП

Опорное напряжение АЦП задает диапазон входного напряжения, в котором производится преобразование. Оно может

быть постоянным или же допускать изменение в некоторых пределах. Иногда предусматривается подача на АЦП двух опорных напряжений с разными знаками, тогда АЦП способен работать как с положительными, так и с отрицательными входными напряжениями.

Выходной цифровой код N (n -разрядный) однозначно соответствует уровню входного напряжения. Код может принимать 2^n значений, то есть АЦП может различать 2^n уровней входного напряжения. Количество разрядов выходного кода n представляет собой важнейшую характеристику АЦП. В момент готовности выходного кода выдается сигнал окончания преобразования RDY, по которому внешнее устройство может читать код N .

Управляется работа АЦП тактовым сигналом CLK, который задает частоту преобразования, то есть частоту выдачи выходных кодов. Предельная тактовая частота — второй важнейший параметр АЦП. В некоторых микросхемах имеется встроенный генератор тактовых сигналов, поэтому к их выводам подключается кварцевый генератор или конденсатор, задающий частоту преобразования. Сигнал CS разрешает работу микросхемы.

Выпускается множество самых разнообразных микросхем АЦП, различающихся скоростью работы (частота преобразования от сотен килогерц до сотен мегагерц), разрядностью (от 6 до 24), допустимыми диапазонами входного сигнала, величинами погрешностей, уровнями питающих напряжений, методами выдачи выходного кода (параллельный или последовательный), другими параметрами. Обычно микросхемы с большим количеством разрядов имеют невысокое быстродействие, а наиболее быстродействующие микросхемы имеют небольшое число разрядов. Область применения любой микросхемы АЦП во многом определяется использованным в ней принципом преобразования, поэтому необходимо знать особенности этих

принципов. Для выбора и использования АЦП необходимо пользоваться подробными справочными данными от фирмы-производителя.

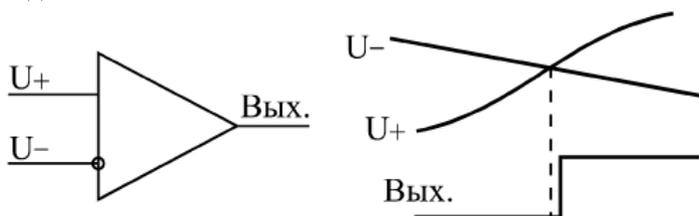


Рис. 5.4. Компаратор напряжения

В качестве базового элемента любого АЦП используется компаратор напряжения (рис. 5.4), который сравнивает два входных аналоговых напряжения и, в зависимости от результата сравнения, выдает выходной цифровой сигнал — ноль или единицу. Компаратор работает с большим диапазоном входных напряжений и имеет высокое быстродействие (задержка порядка единиц наносекунд).

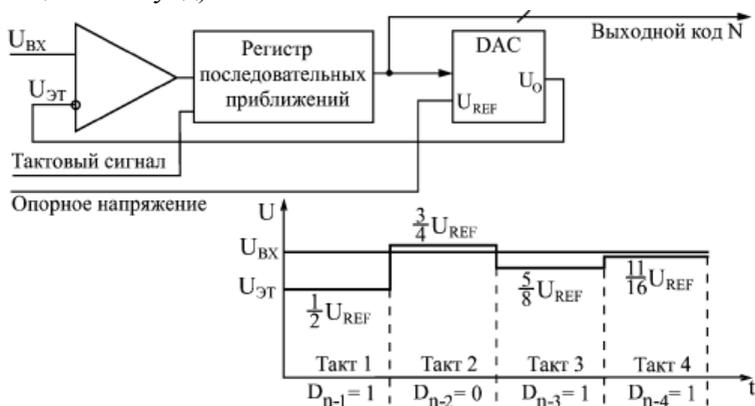


Рис. 5.5. АЦП последовательного типа

Существует два основных принципа построения АЦП: последовательный и параллельный [4].

В последовательном АЦП входное напряжение последовательно сравнивается одним единственным

компаратором с несколькими эталонными уровнями напряжения, и в зависимости от результатов этого сравнения формируется выходной код. Наибольшее распространение получили АЦП на основе так называемого регистра последовательных приближений (рис. 5.5).

Преобразование по такому принципу – процесс довольно медленный, требует нескольких тактов, причем в течение каждого такта должны успеть сработать компаратор, регистр последовательных приближений и ЦАП с выходом по напряжению. Поэтому последовательные АЦП довольно медленные, имеют сравнительно большое время преобразования и малую частоту преобразования.

Второй тип АЦП — АЦП параллельного типа — работает по более простому принципу. Все разряды выходного кода вычисляются в них одновременно (параллельно), поэтому параллельные АЦП гораздо быстрее, чем последовательные. Правда, они требуют применения большого количества компараторов ($2^n - 1$), что вызывает чисто технологические трудности при большом количестве разрядов (например, при 12-разрядном АЦП требуется 4095 компараторов).

Схема такого АЦП (рис. 5.6) включает в себя резистивный делитель из 2^n одинаковых резисторов, который делит опорное напряжение на $(2^n - 1)$ уровней.

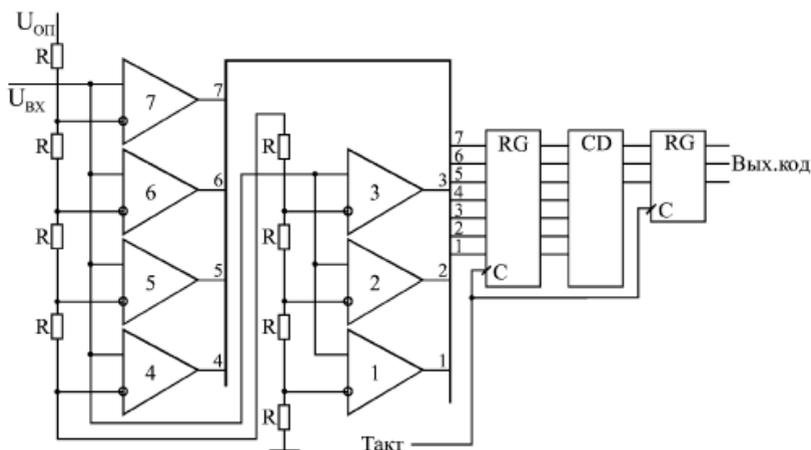


Рис. 5.6. 3-разрядный АЦП параллельного типа

Входное напряжение сравнивается с помощью компараторов с уровнями, формируемыми делителем напряжения. Выходные сигналы компараторов с помощью шифратора преобразуются в n -разрядный двоичный код. Шифратор выдает на выход номер последнего из сработавших (то есть выдавших сигнал логической единицы) компараторов. Например, в случае 3-разрядного АЦП при величине входного напряжения от 0 до $1/8$ опорного напряжения выходной код будет 000, при входном напряжении от $1/8$ до $2/8$ опорного напряжения сработает первый компаратор, что даст выходной код 001, при входном напряжении от $2/8$ до $3/8$ опорного напряжения сработают компараторы 1 и 2, что даст выходной код 010, и т.д. Процесс преобразования происходит в параллельном АЦП очень быстро, поэтому частота преобразования может достигать сотен мегагерц.

Для повышения быстродействия в параллельном АЦП иногда применяется конвейерный принцип: выходной код компараторов записывается в $(2^n - 1)$ -разрядный параллельный регистр, показанный на рис. 5.6. Выходной код шифратора также записывается в n -разрядный параллельный регистр. Оба регистра в

этом случае тактируются одним и тем же тактовым сигналом. Это снижает требования к быстродействию компараторов и шифратора. К сожалению, выходной код АЦП задерживается из-за таких регистров на два периода тактовой частоты [5].

Громоздкость структуры параллельного АЦП приводит к тому, что в некоторых АЦП применяется смешанный параллельно-последовательный принцип. Это несколько снижает быстродействие подобного АЦП по сравнению с параллельным АЦП, но зато позволяет получить большое число разрядов, не увеличивая количество компараторов до $(2^n - 1)$.

Для того чтобы АЦП любого типа работал с использованием всех своих возможностей, необходимо обеспечить согласование диапазона изменения входного аналогового сигнала с допустимым диапазоном (динамическим диапазоном) входного напряжения. Производителями АЦП выпускаются линейки АЦП специально подготовленные для преобразования стандартных сигналов от измерительной аппаратуры [5], в том числе используемых на стенде датчиков и термопар.

Контроллер

Контроллеру отводится роль сбора данных от микросхем АЦП, и передача их персональному компьютеру по стандартному интерфейсу, так же возможно некоторая первичная обработка, например выравнивание нелинейностей зависимости термо-ЭДС от температуры термопар.

В АСУ ТП обычно используются программируемые логические контроллеры (ПЛК). В отличие от компьютеров общего назначения, ПЛК имеют развитые устройства ввода-вывода сигналов датчиков и исполнительных механизмов, приспособлены для длительной работы без соответствующего обслуживания, а также для работы в неблагоприятных условиях окружающей среды [6]. ПЛК являются устройствами реального времени.

ПЛК, как правило, не имеют развитых средств пользовательского интерфейса, например, клавиатуры и дисплея, устанавливаются в шкафах, их программирование, диагностика и обслуживание производится подключаемыми для этой цели программаторами — специальными устройствами или устройствами на базе РС или ноутбука со специальным программным обеспечением, а возможно и со специальными интерфейсными платами. В системах управления технологическими процессами ПЛК взаимодействуют с системами человеко-машинного интерфейса: операторскими панелями или рабочими местами операторов на базе РС. Датчики и исполнительные устройства подключаются к ПЛК или централизованно: в стойку ПЛК устанавливаются модули ввода-вывода, подключенные к датчикам и исполнительным устройствам отдельными проводами, или по методу распределённой периферии: удалённые от ПЛК датчики и исполнительные устройства связаны с ПЛК через промышленную сеть.

Современные ПЛК реализуются на базе микропроцессоров. Типовой состав ПЛК включает центральный процессор, память, сетевые интерфейсы и устройства ввода-вывода (рис. 5.7). Иногда эта конфигурация дополняется устройством для программирования и пультом оператора, устройствами индикации, реже — принтером, клавиатурой, мышью или трекболом.

Процессорный модуль включает в себя микропроцессор (центральное процессорное устройство — ЦПУ), запоминающие устройства, часы реального времени и сторожевой таймер. Термины «микропроцессор» и «процессор» в настоящее время стали синонимами, поскольку все вновь выпускаемые процессоры выполняются в виде СБИС, т.е. являются микропроцессорами.

Основными характеристиками *микропроцессора* являются разрядность (в ПЛК используются 8-, 16- и 32-разрядные микропроцессоры), тактовая частота, архитектура, наличие

операций с плавающей точкой, типы поддерживаемых портов ввода-вывода, температурный диапазон работоспособности и потребляемая мощность.

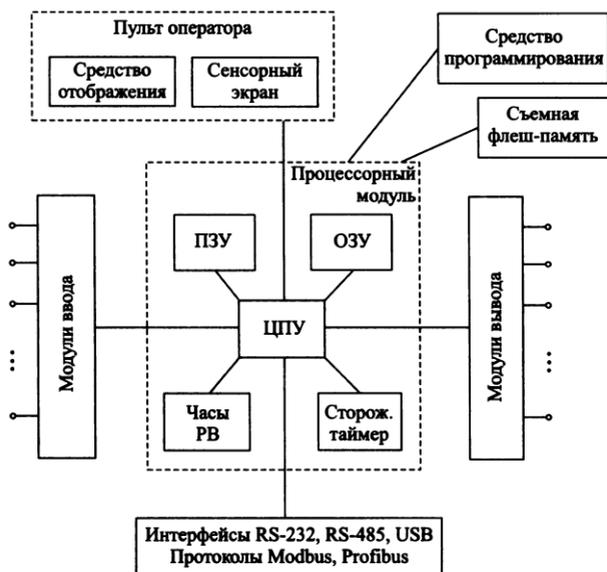


Рис. 5.7. Типовая архитектура ПЛК

Производительность микропроцессоров с одной и той же архитектурой пропорциональна тактовой частоте. Большинство контроллеров используют микропроцессоры с сокращенным набором команд (RISC — Reduced Instruction Set Computing), в которых используется небольшое количество команд одинаковой длины и большое количество регистров. Сокращенный набор команд позволяет строить более эффективные компиляторы и конвейер процессора, способный за каждый такт выдавать результат исполнения очередной команды [4].

Для контроллеров, выполняющих интенсивную математическую обработку данных, важно наличие математического сопроцессора (вспомогательного процессора, выполняющего операции с плавающей точкой) или сигнальных

процессоров, в которых операции типа $Y = AB + X$ выполняются за один такт. Сигнальные процессоры позволяют ускорить выполнение операций свертки или быстрого преобразования Фурье.

Емкость памяти определяет количество переменных (тегов), которые могут быть обработаны в процессе функционирования ПЛК. В микропроцессорах время доступа к памяти является одним из существенных факторов, ограничивающих быстродействие. Поэтому память делят на несколько уровней иерархии в зависимости от частоты использования хранящихся в ней данных и быстродействия. Иерархия памяти относится к существенным характеристикам архитектуры процессора, поскольку она позволяет снизить отрицательное влияние медленной памяти на быстродействие микропроцессора. Основными типами памяти является постоянное запоминающее устройство (ПЗУ), оперативное запоминающее устройство (ОЗУ) и набор регистров. Регистры являются самыми быстродействующими элементами памяти, поскольку они используются арифметико-логическим устройством (АЛУ) для исполнения элементарных команд процессора. ПЗУ используют для хранения редко изменяемой информации, такой, как операционная система, драйверы устройств, загрузчик, исполняемый модуль программы пользователя. ОЗУ используется для хранения данных, которые многократно изменяются в процессе работы контроллера, например значения тегов, результаты промежуточных вычислений, диагностическая информация, массивы, выводимые на дисплей графики, данные для отображения на дисплее.

В качестве ПЗУ (или ROM — Read Only Memory) обычно используется электрически стираемая перепрограммируемая память (EEPROM — Electrically Erasable Programmable ROM). В качестве ОЗУ современные микропроцессоры используют статическую память (SRAM — Static Random Access Memory) и

динамическую (DRAM — Dynamic Random Access Memory), SDRAM (Synchronous DRAM). SRAM выполняется на триггерах, информация в которых сохраняется неограниченно долго при наличии питания. В динамической памяти информация хранится на конденсаторах, и поэтому DRAM требует периодической регенерации (перезарядки конденсаторов). Оба типа памяти (DRAM и SRAM) не могут сохранять информацию при отключении питания ПЛК. Поэтому некоторые типы ПЛК используют батарейное питание памяти для сохранения работоспособности системы автоматизации после кратковременного прерывания питания.

Моноблочные и модульные контроллеры используют, как правило, параллельную шину для обмена данными с модулями ввода-вывода, что позволяет на порядок повысить быстродействие их опроса по сравнению с последовательной шиной. Параллельные шины могут быть стандартными (ISA, PC/104, PCI, CompactPCI, VME, CXM) или частными. Последовательная шина контроллера (на основе интерфейса RS-485) используется для подключения к нему удаленных (распределенных) модулей ввода-вывода.

Программирование контроллеров малой мощности выполняется с помощью кнопок, расположенных на лицевой панели или с помощью переносного пульта для программирования. В качестве пульта в последнее время используется компьютер формата «ноутбук». Программирование мощных контроллеров выполняется с помощью персонального компьютера, на котором устанавливается специальное программное обеспечение, выполняющее трансляцию технологического языка стандарта МЭК 61131-3 в исполняемый код процессора, который загружается в ПЗУ ПЛК, например, через порт Ethernet.

Сторожевой таймер (Watchdog Timer — WDT) представляет

собой счетчик, который считает импульсы тактового генератора и в нормальном режиме периодически сбрасывается (перезапускается) работающим процессором. Если процессор «зависает», то сигналы сброса не поступают в счетчик, он продолжает считать и при достижении некоторого порога вырабатывает сигнал «Сброс» для перезапуска «зависшего» процессора.

Часы реального времени (РВ) представляют собой кварцевые часы, которые питаются от батарейки и поэтому продолжают работать при выключенном ПЛК. Часы РВ используются, например, для управления уличным освещением в зависимости от времени суток, в системах охраны объектов и других случаях, когда необходима привязка данных или событий к астрономическому времени.

Процессорный модуль ПЛК выполняет следующие задачи:

- собирает данные из модулей ввода в память и отправляет данные из памяти в модули вывода;
- выполняет обмен данными с устройством для программирования контроллера;
- выдает метки часов реального времени;
- осуществляет обмен данными с промышленной сетью;
- реализует стек протоколов промышленной сети (для этой цели могут использоваться вспомогательные коммуникационные процессоры);
- выполняет начальную загрузку и исполнение операционной системы;
- исполняет загрузочный модуль пользовательской программы системы автоматизации;

Быстродействие процессорного модуля ПЛК обычно оценивают по времени выполнения логических команд, поскольку они наиболее распространены при реализации алгоритмов управления.

В качестве микропроцессорных средств автоматизации были использованы модули фирмы ОАО «ИНЭУМ», а именно два модуля МАВ 1.3.2, один модуль МАВ 1.3.1, два модуля МАВ 1.6.4 и модуль МП-3.

Модули МАВ 1.3.2 это модули аналогового ввода, основой которых является 15-ти разрядные АЦП. Эти модули разработаны для оцифровки сигналов термопар К-типа. Модуль МАВ 1.3.1 – тоже модуль аналогового ввода, но предназначенный для оцифровки показаний термопар L-типа. Каждый из этих модулей имеет разъёмы для подключения через кроссовые колодки 16-ти термопар.

Модули МАВ 1.6.4 предназначены для оцифровки сигналов передаваемых напряжением, но поскольку все датчики имеют стандартные токовые выходы, то были использованы колодки со встроенными резисторами с измеренной величиной сопротивления. Таким образом, значение параметра в цифровом коде зависит от входного тока по известной линейной функции. Модуль МАВ 1.6.4 имеет 16 разъемов для подключения источников сигнала, и при совместном использовании с резистивными колодками позволяет оцифровывать сигналы от датчиков всех распространённых стандартов: 0-5, 0-20 и 4-20.

Модуль МП-3 представляет собой стандартный ПЛК, предназначенный для использования в системах сбора информации. Основой его является микропроцессор KU80386EXTC-33. По системной шине процессор соединяется с блоками АЦП. Связь с компьютером осуществляется через установленный в блок COM порт по протоколу RS-232.

SCADA-системы

В настоящее время в целях автоматизации широкое распространение получили SCADA пакеты. SCADA-пакеты выполняют множество функций, которые можно разделить на несколько групп:

- настройка SCADA на конкретную задачу (т.е. разработка программной части системы автоматизации);
- диспетчерское управление;
- автоматическое управление;
- хранение истории процессов;
- выполнение функций безопасности;
- выполнение общесистемных функций.

Несмотря на множество функций, выполняемых SCADA, основным ее отличительным признаком является наличие пользовательского интерфейса. При отсутствии такого интерфейса перечисленные выше функции совпадают с функциями средств программирования контроллеров, а управление является автоматическим, в противоположность диспетчерскому, автоматизированному.

Качество решений, принятых оператором (диспетчером), часто влияет не только на качество производимой продукции, но и на жизнь людей. Поэтому комфорт рабочего места, понятность интерфейса, наличие подсказок и блокировка явных ошибок оператора являются наиболее важными свойствами SCADA, а дальнейшее их развитие осуществляется в направлении улучшения эргономики и создания экспертных подсистем.

В SCADA-пакетах используют понятие аларма и события. Событие — это изменение некоторых состояний в системе. Примерами событий могут быть включение перевалки зерна в элеваторе, завершение цикла периодического процесса обработки детали, окончание загрузки бункера, регистрация нового оператора и т.п. События не требуют срочного вмешательства оператора, а просто информируют его о состоянии системы.

В отличие от события, аларм (от английского alarm — сигнал тревоги) представляет собой предупреждение о важном событии, в ответ на которое нужно срочно предпринять некоторые действия. У английского слова «аларм» имеется точный русский

перевод — «сигнал тревоги» или «аварийный сигнал», однако термин «аларм» уже прочно вошел в лексикон промышленной автоматизации [7, 8].

В связи с тем, что алармы требуют принятия решения, их делят на подтвержденные и неподтвержденные. Подтвержденным называется аларм, в ответ на который оператор ввел команду подтверждения. До этого момента аларм считается неподтвержденным.

Одной из основных функций SCADA является разработка человеко-машинного интерфейса, т.е. SCADA одновременно является ЧМИ, и инструментом для его создания [3]. Быстрота разработки существенно влияет на рентабельность фирмы, выполняющей работу по внедрению системы автоматизации, поэтому скорость разработки является основным показателем качества SCADA с точки зрения системного интегратора. В процесс разработки входят следующие операции:

1. Создание графического интерфейса (мнемосхем, графиков, таблиц, всплывающих окон, элементов для ввода команд оператора и т.д.);
2. Программирование и отладка алгоритмов работы системы автоматизации. Многие SCADA позволяют выполнять отладку системы как в режиме эмуляции оборудования, так и с подключенным оборудованием;
3. Настройка системы коммуникации (сетей, модемов, коммуникационных контроллеров и т.п.); создание баз данных и подключение к ним SCADA.

Являясь системой диспетчерского управления, SCADA выполняет задачи, свойственные таким системам. Например, взаимодействие с оператором (выдача визуальной и слуховой информации, передача в систему команд оператора); помощь оператору в принятии решений (функции экспертной системы); автоматическая сигнализация об авариях и критических

ситуациях; выдача информационных сообщений на пульт оператора; ведение журнала событий в системе; извлечение информации из архива и представление ее оператору в удобном для восприятия виде; подготовка отчетов; учет наработки технологического оборудования.

Основная часть задач автоматического управления выполняется, как правило, с помощью ПЛК, однако часть задач может возлагаться и на SCADA. Кроме того, во многих небольших системах управления ПЛК могут вообще отсутствовать, и тогда компьютер с установленной SCADA-системой является единственным средством управления. SCADA может выполнять задачи автоматического управления, не требующие высокого быстродействия. Однако, в таком случае снижается надёжность системы, поскольку стабильность работы контроллеров значительно выше, чем персонального компьютера

Знание истории управляемого процесса позволяет улучшить будущее поведение системы, проанализировать причины возникновения опасных ситуаций или брака продукции, выявить ошибки оператора. Сбор и хранение истории является вторым основным назначением SCADA-систем. Храниться может не только история процесса, но и информация о принятых оператором решениях и его действиях, о функционировании системы. В современных системах хранение информации происходит на независимых серверах баз данных, что гарантирует сохранность исторической информации.

Поскольку SCADA обычно является единственной программой имеющей доступ к нижнему уровню системы автоматизации, на нее могут возлагаться также некоторые общесистемные функции: осуществление взаимодействий между несколькими SCADA, между SCADA и другими программами, диагностика аппаратуры, каналов связи и программного обеспечения, взаимодействия с автоматизированными системами

более высокого уровня.

Анализ свойств различных SCADA позволяет выбрать систему, оптимальную для решения поставленной задачи. К основным свойствам SCADA, влияющим на эффективность работы относят [7]:

- скорость разработки проекта;
- легкость освоения;
- поддерживаемые средства коммуникации;
- наличие функций для сложной обработки данных;
- наличие языков МЭК 61131-3 и универсального алгоритмического языка типа C++;
- степень открытости для разработчика;
- соответствие стандартам автоматизированных систем и стандартам отрасли
- качество технической документации;
- наличие режима эмуляции оборудования для отладки;
- наличие внутренних графических редакторов;
- качество технической поддержки.

На рынке программного обеспечения для автоматизации технологического процесса SCADA-системы занимают лидирующее место. Представлено множество разнообразных пакетов, имеющих как широкую, так и узкую специализацию, нацеленных на разработку систем различного размера и функциональности, интегрированных в автоматизированные системы управления предприятием и нет, поддерживающие связь по стандартным протоколам с микропроцессорными средствами любых производителей или использующие корпоративные протоколы и взаимодействующие только с продукцией этой корпорации.

Из всего спектра SCADA-пакетов прикладных программ было решено использовать пакет WinCC от корпорации Siemens. В

серии продуктов SIMATIC HMI для Мониторинга & Наблюдения WinCC выступает в качестве системы визуализации процесса и сбора информации [8].

WinCC – это мощная система человеко-машинного интерфейса, работающая под управлением операционной системы Microsoft Windows 2000 или Windows XP. Автоматизация процесса позволяет поддерживать фактический контроль над всем процессом. Для обеспечения контроля устанавливается с одной стороны связь между WinCC и оператором, а с другой стороны – между системой автоматизации и WinCC. WinCC используется для визуализации процесса и разработки графического интерфейса оператора.

WinCC позволяет оператору следить за процессом. Процесс отображается на экране графически. При этом отображение обновляется при каждом изменении состояния процесса. Также WinCC обеспечивает управление процессом со стороны оператора. Например, оператор может задавать значения уставок или открывать клапан с помощью пользовательского графического интерфейса. Система аварийных сообщений автоматически оповестит о критическом состоянии процесса. Если, например, превышено заранее заданное граничное значение, то на экране появится сообщение об этом. В WinCC значения процесса могут быть распечатаны или сохранены в электронном виде. Это облегчает процесс документирования процесса и позволяет анализировать технологические данные позднее.

Созданная конфигурация WinCC может быть изменена впоследствии в любое время и это изменение не вызовет конфликта с существующими проектами.

Структура WinCC

WinCC – это модульная система. Основными компонентами являются Система проектирования и Система исполнения.

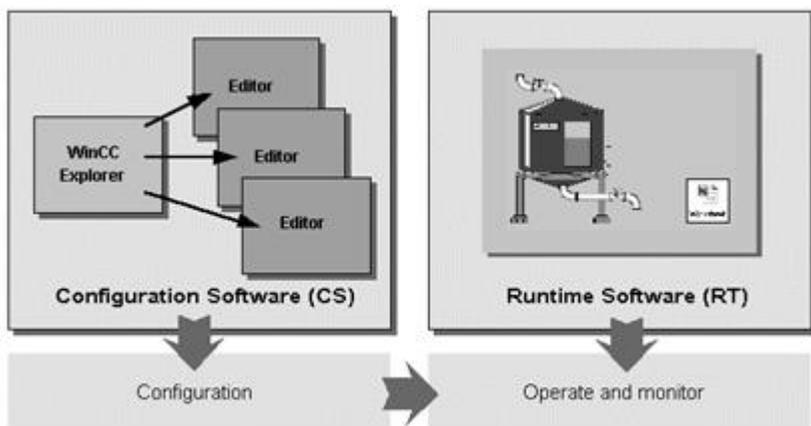


Рис. 5.8. Система проектирования в WinCC

Сразу после запуска WinCC открывается Проводник WinCC (WinCC Explorer). Проводник WinCC является ядром системы проектирования. В нем отображается структура всего проекта. Кроме того, здесь происходит администрирование проекта. Из проводника могут быть вызваны специальные редакторы, предназначенные для проектирования. Каждый редактор используется для создания специальной подсистемы WinCC.

Наиболее важными подсистемами WinCC являются:

- графическая система; редактор графической системы, используемый для создания кадров процесса, называется Графический дизайнер (Graphics Designer);
- система регистрации аварийных сообщений; процесс конфигурирования сообщений выполняется редактором Регистрация аварийных сообщений (Alarm Logging);
- система архивирования; редактор Регистрация тегов (Tag Logging) используется для определения данных, которые необходимо архивировать;
- система отчетов; редактор для создания шаблонов отчетов называется Дизайнер отчетов (Report Designer).

- система администрирования пользователей, редактор которой называется Администратор пользователей (User Administrator).
- система обмена данными (Communication) конфигурируется непосредственно в Проводнике WinCC.

Все данные конфигурации сохраняются в базе данных CS.

Система исполнения (Runtime software) позволяет пользователю следить и управлять процессом. Система исполнения в основном используется для решения следующих задач: чтения данных, сохраненных в базе данных CS; отображения кадров процесса на экране; взаимодействия с системой автоматизации; архивирования текущих данных процесса, например, значений процесса и сообщений о событиях; управления процессом.

Производительность непосредственно зависит от характеристик используемого аппаратного обеспечения ПК, а также от конфигурации создаваемой системы. Примеры различных групп систем можно найти в Справочной системе WinCC под заголовком "Performance data (Данные о производительности)".

Основные принципы построения системы, согласно ГОСТ 24.103-84 «АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ», при создании АСУ включают принципы системности, развития, совместимости, стандартизации и унификации, а также и эффективности.

Принцип системности заключается в том, что при создании, функционировании и развитии АСУ должны быть установлены и сохранены связи между структурными элементами, обеспечивающие ее целостность.

Принцип развития заключается в том, что АСУ должна создаваться с учетом возможности пополнения и обновления функций АСУ и видов ее обеспечения путем доработки

программных и (или) технических средств или настройкой имеющихся средств.

Принцип совместимости заключается в обеспечении способности взаимодействия АСУ различных видов и уровней в процессе их совместного функционирования.

Принцип стандартизации и унификации заключается в рациональном применении типовых, унифицированных и стандартизованных элементов при создании и развитии АСУ.

Принцип эффективности заключается в достижении рационального соотношения между затратами на создание АСУ и целевыми эффектами, получаемыми при ее функционировании.

Кроме упоминающихся в ГОСТе общих принципов создания АСУ, для создания автоматизированной системы в области научных исследований необходимо следовать ещё двум принципам [7].

Принцип достоверности показаний заключается в методически правильной обработке и интерпретации получаемых данных. Этот принцип позволяет избежать излишне высоких погрешностей измерения, например, корректируя показания приборов согласно метрологическим поверочным коэффициентам. Соблюдение этого принципа позволяет получить высокую степень научной достоверности результатов эксперимента.

Принцип высокой адаптивности, означающий легкую приспособляемость системы к изменению решаемых с ее помощью задач. При проведении научных исследований нередки случаи, когда в научных целях возникает необходимость изменения структуры и принципов измерения в системе сбора данных. А изменения в методах обработки получаемой информации происходят регулярно. В автоматизированную систему ещё на стадии проектирования должна закладываться возможность адаптации к изменению структуры или качества измеряемых сигналов и изменению принципов обработки.

Первым этапом построения системы является разработка схемы подключения блоков микропроцессоров к персональному компьютеру (рис.5.9). Блоки АЦП подключаются к микропроцессору, который в свою очередь подключается к компьютеру через COM-порт по интерфейсу RS-232. По сигналу с компьютера микропроцессор опрашивает порты к которым подключены АЦП и передает кодированную информацию персональному компьютеру. Связь программы в WinCC и через порт с контроллером осуществляется с помощью драйвера в специальной библиотеке DLL.

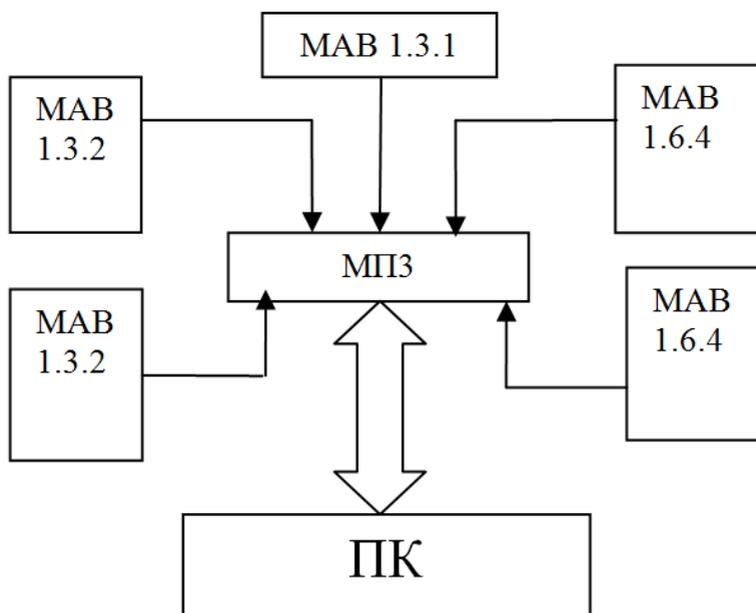


Рис. 5.9. Схема подключения блоков микропроцессоров

Вторым этапом является разработка программы в пакете WinCC. Работа в среде WinCC заключается в поэтапном создании приложений в подсистемах.

В первую очередь конфигурируются теги системы. В качестве тегов, во-первых, задаются все регистрируемые

параметры, как в двоичном коде так и после преобразования в физические величины. Во-вторых, для каждого сигнала задается тег состояния, в котором хранится информация о сигнале. В-третьих, создаются теги для всех вычисляемых параметров и для системной информации – времени, частоты опроса датчиков и т.п. Для тегов регистрируемых параметров настраиваются пределы, в случае выхода за которые происходит оповещение оператора.

Далее был создан пользовательский архив, где хранятся предыдущие значения всех параметров. Пользовательский архив осуществляет доступ к истории процесса, иначе говоря, регистрация параметров стенда осуществляется именно через него. Функциональность пакета позволяет осуществлять доступ к архиву из других приложений на этом же компьютере или через сеть, поскольку он хранится в базе данных на SQL-сервере.

Разработка графического пользовательского интерфейса осуществляется в специальном редакторе. Интерфейс должен быть прост, удобен и достаточно функционален. В графическом редакторе был разработан интерфейс, состоящий из пяти окон (рисунок 5.10). В главном окне находится мнемосхема стенда, на которой отражаются необходимые параметры процесса. В этом же окне есть кнопки включения и остановки регистрации. В окне диагностики расположены три блока, в первом блоке показывается информации о состоянии связи с микроконтроллером, во втором находятся все кнопки управления (подключения и отключения контроллера, включения и отключения регистрации) и заданные для произведения расчётов коэффициенты, в третьем блоке этого окна находится текстовое поле для диагностики макросов, в котором показываются ошибки, появившиеся при выполнении макросов в режиме реального времени. В окне трендов отображаются выбранные оператором параметры стенда в виде графиков. В окне диагностики сигналов показаны все сигналы, приходящие к АЦП. В окне вычислений показаны все

вычисляемые параметры. Во всех окнах есть поле, в котором появляются оповещения оператора о выходе значения тега за допустимые пределы.

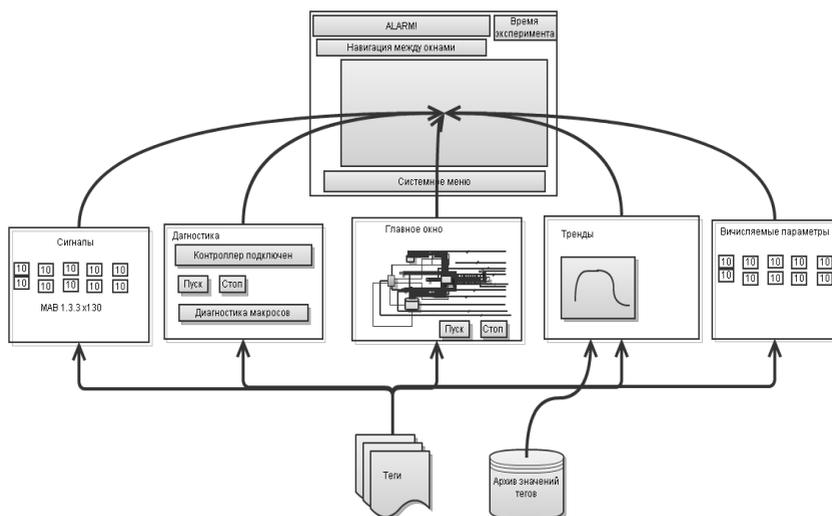


Рис. 5.10. Пользовательский интерфейс

Макросом в WinCC называется программа, выполняемая в случае срабатывания логического триггера. Триггер можно настроить либо на срабатывание по времени, либо с определённой периодичностью, либо по изменению значения тега. Был написан ряд макросов, основными из них являются: макрос опроса контроллера, макрос экспорта архива, макрос расчета параметров.

Макрос опроса контроллера осуществляет связь с контроллером, получение информации и её обработку. В нём задаются значения тегов измеряемых параметров и информация о сигналах. Триггер макроса опроса срабатывает периодически, период задаётся оператором.

Макрос расчета параметров выполняется по изменению значений тегов измеряемых параметров, на основании которых происходит расчет. Макрос Экспорта архива производит запись

всего архива в файл формата csv. Макрос экспорта срабатывает с заданной периодичностью, период срабатывания значительно больше периода макроса опроса. Для связи программы в WinCC с программами, написанными в других пакетах, был сконфигурирован OPC DA-сервер.

Средства WinCC позволяют производить испытание функционирования программы в режиме имитации входных сигналов. Испытания проводились на том компьютере, который будет использован в системе. В результате было установлено, что имеющейся вычислительной мощности хватает для опроса контроллера с периодичностью не менее секунды.

Контрольные вопросы к главе 5:

- 1) Из каких основных узлов состоит стенд для тепловых испытаний ТХР?
- 2) Какие типы измерительных приборов существуют? Какие из них используются на стенде?
- 3) Опишите обобщенную схему систем автоматизации.
- 4) Каковы основные принципы построения системы автоматического сбора данных?

Список использованных источников

1. Куранов. А.Л., Корабельников А.В. Теплозащита и термохимическое преобразование углеводородного топлива в ГЛА по концепции «Аякс». Полет, №6, 2000 г.
2. Аш, Жорж, Андре, Пьер и Бофрон, Жак. Датчики измерительных систем. Москва : Издательство "Мир", 1991г. Т.
3. Андреев, Е. Б., Куцевич, Н. А. и Синенко, О. В. SCADA-системы: взгляд изнутри. Москва : РТСофт, 2004г.
4. Корнеев, В. В. и Киселев, А. В. Современные микропроцессоры. Санкт-Петербург : БХВ-Петербург, 2003г.
5. Волович, Г. И. Схемотехника аналоговых и аналого-цифровых электронных устройств. Москва : Издательский дом «Додэка-XXI», 2005г.
6. Минаев, И. Г. Программируемые логические контроллеры : практическое руководство для начинающего инженера. Ставрополь : АГРУС, 2009г.
7. Денисенко, В. В. Компьютерное управление технологическим процессом, экспериментом, оборудованием. Москва : Горячая линия-Телеком, 2009г.
8. Siemens SIMATIC HMI. WinCC V6 Основная документация. Nuernberg : б.н., 2003г.

Глава 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ

6.1. План первого этапа экспериментов и анализ полученных результатов

При проведении исследований паровой каталитической конверсии природного газа преследовались две цели [1,2]. Первая связана с поиском условий проведения процесса, при которых достигается максимальная степень конверсии метана, концентрация которого в природном газе составляет 99%. Вторая цель относится к определению режимов, на которых реакция конверсии протекает с наибольшим теплоотводом от высокотемпературной струи азота. Оптимальные условия, отвечающие поставленным целям, реализуются на различных режимах. Поэтому при планировании эксперимента диапазон изменения одного из основных параметров процесса - массового расхода парогазовой смеси имел широкий диапазон варьирования (от 0,47 до 1,87 г/с).

При проведении экспериментов соотношение между расходами пара и природного газа выдерживалось близким к стехиометрическому. На всех режимах соотношение G_{H_2O} / G_{CH_4} поддерживалось на уровне 1,2. Также на всех режимах сохранялась примерно одинаковая температура парогазовой смеси на входе в реактор. Она в среднем составляла 546°C .

Тепловой режим реактора определяется температурой его стенки, через которую происходит подвод тепла к парогазовой смеси от высокотемпературной струи азота. Как показали предварительные эксперименты, максимальный нагрев этой стенки происходит в зоне третьей термопары. Поэтому значение температуры t_3 было выбрано за параметр, характеризующий тепловой режим реактора. Диапазон его варьирования был выбран в пределах 810 и 906°C .

Изменение теплового режима реактора при проведении экспериментов осуществлялось за счет изменения мощности плазмотрона (от 20 до 33 кВт), который работает на азоте при массовом расходе около 10 г/с.

При составлении плана экспериментов в качестве основных определяемых параметров были выбраны степень конверсии метана x и средний тепловой поток q_{cp} , поступающий в зону реакции. Методика определения степени конверсии описана в предыдущем разделе данного отчета. Распределение удельного теплового потока по длине реактора и расчет среднего его значения производятся по данным экспериментов.

В качестве изменяемых факторов, влияющих на величины x и q , были выбраны температура t_3 и скорость парогазовой смеси в начальном сечении реактора u , которая определяет массовый расход этой смеси. Эти факторы варьировались на трех уровнях. Значения этих уровней приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Уровни варьирования

Факторы	Уровни варьирования		
	u , м/с	5	10
t_3 , °C	810	858	906

В таблице 6.1 указаны средние значения температур t_3 . Эти значения для каждого уровня варьирования были получены осреднением экспериментальных значений. При проведении экспериментов выдерживать для каждого уровня точные значения t_3 было весьма затруднительно. Поэтому величины t_3 от опыта к опыту немного менялись.

Выбор двух факторов и трех уровней варьирования указывает на необходимость реализации факторного эксперимента типа 3^2 . Он предусматривает выполнение опытов на 9 режимах. Для оценки воспроизводимости эксперимента и проведения регрессионного анализа полученных результатов необходимо на каждом режиме выполнить несколько опытов. Поэтому при

планировании экспериментов были выбраны всего две реплики, т.е. по два опыта на каждом режиме. Таким образом, общее число опытов, которое необходимо было реализовать для выполнения всего плана эксперимента, соответствует 18.

Основные параметры режимов и результаты, полученные при выполнении экспериментов по намеченному плану, приведены в таблицах 6.2, 6.3 и 6.4. В таблице 6.2 под №1 указан также дополнительный опыт, который был проведен при соотношении $G_{H_2O} / G_{CH_4} = 4,9$. Он был сделан с целью выяснения влияния избытка водяного пара на степень конверсии метана.

Таблица 6.2. 1-й блок опытов. Линейная скорость смеси 20 м/с

	Параметры	№	1	2	3	4	5	6
Q	Полезная мощность дуги	кВт	22,4	27,5	31,3	26,2	22,4	33,
Gas _п	Расход азота в плазматрон	г/с	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
J	Энтальпия азота	кВт	25,3	30,3	34,2	29,1	25,2	36,
T _п	Среднемассовая температура плазмы	К	2267	2670	2990	2583	2270	313
G _м	Расход метана	г/с	0,88	0,82	0,84	0,84	0,84	0,8
W _{вд}	Мощность нагревателя воды	кВт	2,64	2,64	2,64	2,64	2,64	2,6
G _{вд}	Расход пара	г/с	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,0
t _{см}	Температура смеси на входе в реактор	°С	556	551	551	588	551	551
T ₁	Температура стенки реактора 1	°С	627	655	676	650	634	676
T ₂	Температура стенки реактора 2	°С	676	720	759	722	679	757
T ₃	Температура стенки реактора 3	°С	806	858	905	858	801	905
T ₄	Температура стенки реактора 4	°С	720	775	811	785	736	814
T ₅	Температура стенки реактора 5	°С	759	806	858	821	796	863
T ₆	Температура стенки реактора 6	°С	702	749	796	775	731	814
[CO ₂]	Концентрация CO ₂ на выходе	%об.	3,4	3,7	4,3	2,0	1,2	2,4
[CO]	Концентрация CO на выходе	%об.	7,5	8,3	10,6	5,6	2,1	8,1
[CH ₄]	Концентрация CH ₄ на выходе	%об.	77,6	70,6	63,9	75	86,2	70
[H ₂]	Концентрация H ₂ на выходе	%об.	11,5	17	21	17	10	19
X	Степень конверсии метана	%	12	14,5	18,8	9,0	3,7	13

Таблица 6.3 2-й блок опытов. Линейная скорость смеси 10 м/с

	Параметры	№	1	2	3	4	5	6
Q	полезная мощность дуги	кВт	20,6	25,4	21,8	29,1	20,8	17,5
G _{азп}	расход азота в плазматрон	г/с	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	9,9
J	энтальпия азота	кВт	23,6	28,4	24,8	32,1	23,9	20,5
T _п	среднемассовая температура плазмы	К	2041	2410	2131	2692	2058	1803
G _м	расход метана	г/с	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
W _{вд}	мощность нагревателя воды	кВт	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47
G _{вд}	расход пара	г/с	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
t _{см}	температура смеси на входе в реактор	°С	538	551	561	564	566	561
t ₁	температура стенки реактора 1	°С	626	699	660	723	668	637
t ₂	температура стенки реактора 2	°С	672	749	712	757	723	684
t ₃	температура стенки реактора 3	°С	806	905	853	910	858	806
t ₄	температура стенки реактора 4	°С	723	832	790	834	800	749
t ₅	температура стенки реактора 5	°С	755	855	832	879	834	785
t ₆	температура стенки реактора 6	°С	700	805	782	830	787	732
[CO ₂]	концентрация CO ₂ на выходе	%об.	7,1	6,2	8,8	7,8	7,8	7,3
[CO]	концентрация CO на выходе	%об.	9,8	13,9	8,1	13,9	9,5	7,2
[CH ₄]	концентрация CH ₄ на выходе	%об.	57,9	48,8	52,2	43,1	52,1	62,4
[H ₂]	концентрация H ₂ на выходе	%об.	25,4	31,2	30,9	35,1	30,5	23
x	степень конверсии метана	%	22,6	29,1	24,3	33,5	24,9	18,8

Таблица 6.4. 3-й блок опытов. Линейная скорость смеси 5 м/с

	Параметры	№	1	2	3	4	5	6	7
Q	полезная мощность дуги	кВт	21,1	21,1	20,5	25,3	23,8	22,3	22,4
Газ _n	расход азота в плазматрон	г/с	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
J	энтальпия азота	кВт	24,1	24,1	23,5	28,3	26,8	25,3	25,3
Tп	среднемассовая температура плазмы	К	2108	2108	2060	2448	2328	2209	2214
Gм	расход метана	г/с	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
Wвд	мощность нагревателя воды	кВт	2,65	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
Gвд	расход пара	г/с	1,03	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Tсм	температура смеси на входе в реактор	°С	580	575	562	523	504	494	478
t ₁	температура стенки реактора 1	°С	629	637	637	702	686	663	666
t ₂	температура стенки реактора 2	°С	660	673	676	751	745	712	710
t ₃	температура стенки реактора 3	°С	806	821	821	910	902	863	861
t ₄	температура стенки реактора 4	°С	764	788	790	876	889	853	842
t ₅	температура стенки реактора 5	°С	806	832	837	933	954	920	910
t ₆	температура стенки реактора 6	°С	734	736	780	834	897	874	863
[CO ₂]	концентрация CO ₂ на выходе	%об.	14,3	19,8	15	13,4	14,4	14,3	10,8
[CO]	концентрация CO на выходе	%об.	9,5	10,2	11,4	18,7	23,7	24,2	20,7
[CH ₄]	концентрация CH ₄ на выходе	%об.	35,2	35	28,4	18,7	20	22,3	19,5
[H ₂]	концентрация H ₂ на выходе	%об.	40,7	34,9	45	49,2	41,8	39,2	48,9
X	степень конверсии метана	%	40,3	46,2	48,1	63,2	65,6	63,3	61,7

На рис.6.1 для сравнения представлены две кривые, которые показывают как изменяется температура внутренней стенки реактора по длине на двух разных режимах (1-1 и 3-3).

Эти режимы имеют близкие значения t_3 (806 и 821°С), но существенно различаются величинами u (5 и 20 м/с). Из рис.6.51 видно, что нагрев парогазовой смеси на начальном участке реактора протекает приблизительно одинаково при одинаковых температурах, но при этом в электрическую дугу плазматрона приходится вкладывать различную мощность (22,4 кВт на режиме

1-1 и 20,5 кВт на режиме 3-3). Различие в температурах стенки реактора начинает наблюдаться только после третьей термопары. При этом сначала в районе четвертой термопары имеет место небольшое падение температуры. Этот эффект отмечается на всех режимах. Его можно объяснить более интенсивным развитием процесса конверсии парогазовой смеси на этом участке, который протекает при большой затрате тепла.

На рис.6.2 показано распределение плотности теплового потока по длине реактора для указанных выше режимов.

Из рисунка видно, что значения q , зафиксированные на режиме 1-1, неуклонно падают по длине, а на режиме 3-3 это падение прекращается в конце реактора, где отмечается даже небольшое увеличение q . Этот рост можно объяснить увеличением теплоподвода к парогазовой смеси, вызванным повышением интенсивности протекания процесса конверсии в конце реактора на этом режиме.

На рис.6.3 показано изменение среднemasсовой температуры струи азота по длине внутреннего канала реактора для режимов 1-1 и 3-3.

Эта температура уменьшается при течении азота по каналу, что и приводит к существенному снижению по длине реактора плотности теплового потока q .

На рис.6.4 и 6.5 приведены кривые изменения значений степени конверсии x и средней плотности теплового потока q_{cp} в зависимости от изменения факторов u и t_{3cp} , принятых в плане факторного эксперимента. Значения x и q_{cp} , приведенные на рисунках, получены осреднением данных параллельных опытов.

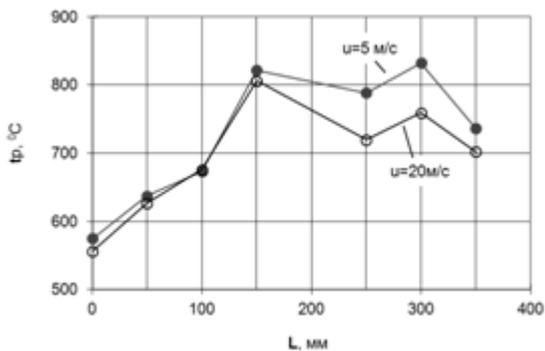


Рис.6.1. Распределение температуры внутренней стенки реактора по длине

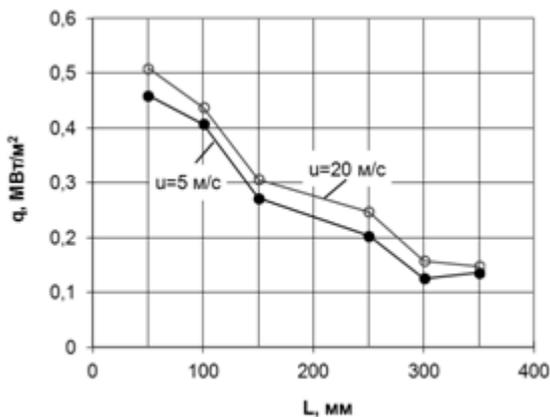


Рис.6.2. Распределение плотности теплового потока по длине реактора

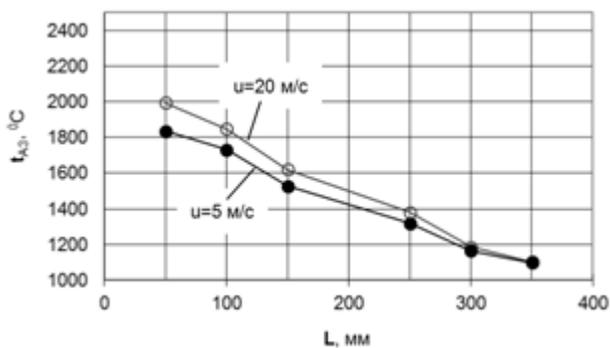


Рис.6.3. Изменение среднemasовой температуры струи азота по длине реактора

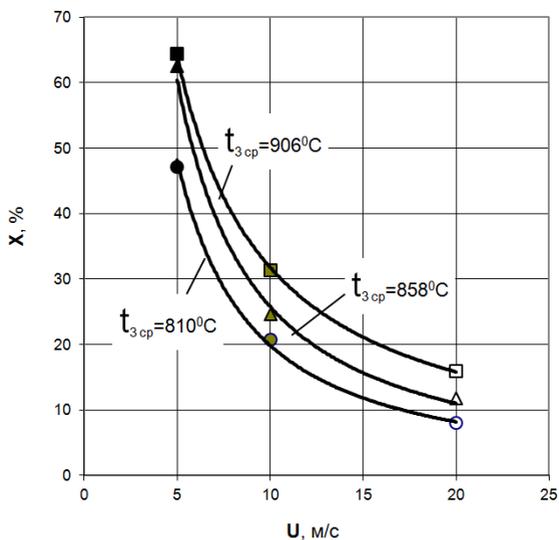


Рис. 6.4. Зависимость степени конверсии метана от скорости парогазовой смеси

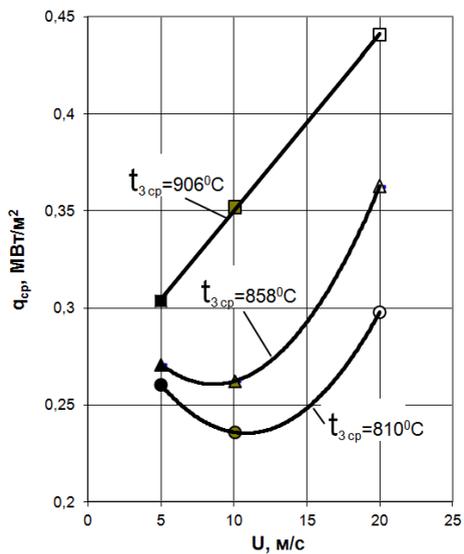


Рис. 6.5. Зависимость средней плотности теплового потока от скорости парогазовой смеси

Из рис.6.4 видно, что максимальная степень конверсии метана соответствует режиму, который характеризуется минимальной скоростью парогазовой смеси на входе в реактор $u = 5$ м/с и максимальным значением температуры $t_{3cp} = 906^{\circ}\text{C}$. Кривые, приведенные на этом рисунке, показывают, что наибольшее влияние на величину x оказывает фактор u . Второй фактор t_{3cp} влияет хотя и меньше, но все же его влияние достаточно заметно.

Средняя плотность теплового потока q_{cp} всегда уменьшалась с уменьшением значений t_{3cp} . Это видно из рис.6.5

Однако уменьшение значений второго фактора u не всегда приводило к уменьшению q_{cp} . При $t_{3cp} = 810^{\circ}\text{C}$ и $t_{3cp} = 858^{\circ}\text{C}$ на режимах с $u = 5$ м/с величины средних плотностей тепловых потоков оказались выше, чем при $u = 10$ м/с. Это объясняется более высокими значениями степеней конверсии метана на режимах с $u = 5$ м/с (см. рис.6.4).

Как было отмечено выше, в таблице 6.4 приведены данные для режима 3-1, который был реализован при соотношении $G_{H_2O}/G_{CH_4} = 4,9$ вместо соотношения 1,2. Это было сделано с целью выяснения влияния избытка расхода водяного пара на степень конверсии метана.

На рис. 6.6 и 6.7 показаны кривые, характеризующие зависимость величин x и q_{cp} от значений массовых расходов парогазовой смеси $G_{см}$ при $t_{3cp} = 810^{\circ}\text{C}$. На рисунках нанесены также значения x и q_{cp} , относящиеся к режиму 3-1. Из рисунков видно, что увеличение соотношения G_{H_2O}/G_{CH_4} при одних и тех же значениях $G_{см}$ привело к значительному повышению, как степени конверсии метана, так и средней плотности теплового потока.

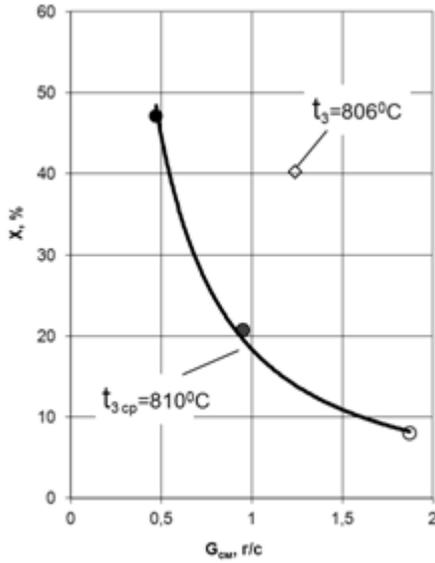


Рис.6.6. Зависимость степени конверсии метана от расхода парогазовой смеси

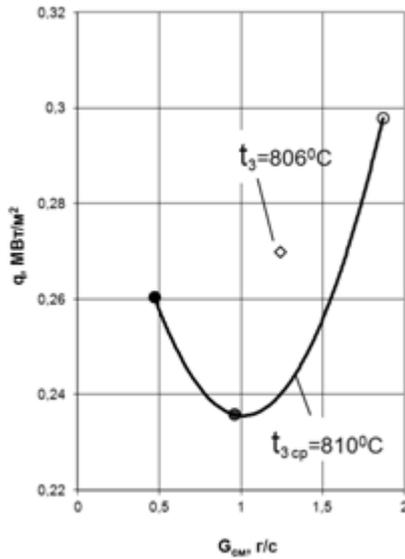


Рис.6.7. Зависимость средней плотности теплового потока от расхода парогазовой смеси

Результаты факторного эксперимента, необходимые для построения математической модели, отражающей влияние факторов на степень конверсии, приведены в таблице 6.5. Здесь представлены значения факторов (u и $t = t_{3cp}$) а также значения целевых функций - степени конверсии метана (x) и средней плотности теплового потока (q), полученные при двукратном дублировании спектра плана факторного эксперимента.

Таблица 6.5. Результаты факторного эксперимента по исследованию паровой каталитической конверсии метана

№	u , м/с	t , °С	x , %		q , МВт/м ²	
			1	2	1	2
1	5	821	46,2	48,1	0,267122	0,253751
2	5	862	63,3	61,7	0,269964	0,271625
3	5	906	63,2	65,6	0,318637	0,288761
4	10	806	22,6	18,8	0,263993	0,207512
5	10	856	24,3	24,9	0,270489	0,254205
6	20	908	29,1	33,5	0,323380	0,380326
7	20	804	12,3	3,7	0,300459	0,295183
8	20	858	14,5	9,0	0,374066	0,351092
9	20	905	18,8	13,0	0,427407	0,453963

Процедура построения математической модели включала следующие этапы:

1. Проверка предпосылок регрессионного анализа и выбор структуры регрессионной модели.
2. Расчет параметров регрессионной модели.
3. Проверка значимости параметров модели.
4. Проверка адекватности и работоспособности модели.

Для полученных результатов наблюдений была выполнена проверка однородности дисперсий воспроизводимости, являющаяся предпосылкой применения классического регрессионного анализа. Для выполнения этой проверки использовался критерий Бартлетта [3], в соответствии с которым

гипотеза об однородности (т.е. «одинаковой точности») результатов наблюдений для обеих целевых функций была принята с уровнем значимости 5%.

С учетом распределения полученных результатов наблюдений для искомых регрессионных зависимостей была выбрана полиномиальная структура модели, для расчета оценок параметров которой применялся метод наименьших квадратов.

Значимость параметров модели (с точки зрения их воздействия на величину целевой функции в сравнении с влиянием случайных возмущений) проверялась с помощью критерия Стьюдента [3]. Незначимые параметры исключались из модели. После чего возобновлялся расчет оценок параметров регрессионной модели для уточненной ее структуры.

Проверка полученных моделей с помощью критерия Фишера показала их адекватность и работоспособность (значимость коэффициента множественной корреляции). Иначе говоря, точность оценивания целевой функции по модели соответствует точности результатов наблюдений и эти оценки можно успешно использовать для предсказания значений отклика в исследованной области факторного пространства.

Регрессионная модель, полученная для степени конверсии метана (x) в зависимости от линейной скорости смеси (u) и температуры стенки реактора (t) имеет следующий вид:

$$x = 0,2089 t - 0,01317 t u + 0,00039 t u^2 - 73,69$$

Регрессионная модель, полученная для плотности теплового потока (q) в зависимости от линейной скорости смеси (u) и температуры стенки реактора (t) имеет следующий вид:

$$q = 0,0002712 t - 0,04719 u + 0,0000627 t u$$

При реализации факторного эксперимента по исследованию паровой каталитической конверсии природного газа были получены результаты, которые позволяют сделать следующие выводы:

1. Наибольшая степень конверсии метана, содержащегося в природном газе, $x = 65,5\%$ наблюдалась при наименьших значениях скорости парогазовой смеси на входе в реактор $u = 5$ м/с. Это свидетельствует о том, что при более высоких скоростях смеси время ее пребывания в реакторе с длиной 400 мм было недостаточным для получения высоких значений x .
2. Повышение нагрева внутренней стенки реактора высокотемпературной струей азота способствует увеличению степени конверсии метана. Так при $u = 5$ м/с подъем $t_{зср}$ с 810°C до 906°C привел к росту величины x с $47,15\%$ до $64,4\%$.
3. Эксперимент, проведенный с повышенным содержанием водяного пара в парогазовой смеси показал, что увеличение отношения $G_{\text{H}_2\text{O}}/G_{\text{CH}_4}$ более 1,2 способствует росту как степени конверсии, так и средней плотности теплового потока.
4. Регрессионный анализ результатов эксперимента свидетельствует о его воспроизводимости. Он позволил получить две адекватные и работоспособные регрессионные модели, которые связывают функции откликов x и $q_{ср}$ с двумя факторами u и $t_{зср}$.

6.2. План второго этапа экспериментов и анализ полученных результатов

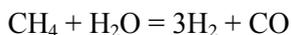
Оценивая результаты первого этапа исследований паровой каталитической конверсии природного газа, приведенные выше, необходимо отметить несколько важных обстоятельств.

Во время указанных исследований было отмечено, что изменение массового расхода парогазовой смеси в выбранном диапазоне сильно отражается на величине степени конверсии x . Максимальные значения x (около 65%) были получены при скорости парогазовой смеси на входе в реактор $u=5$ м/с. Однако с ростом величины этой скорости наблюдается резкое уменьшение степени конверсии, которая при $u=21$ м/с достигает всего 12-18%.

Эти результаты говорят о том, что заданный диапазон изменения расхода парогазовой смеси во время первого этапа исследований не соответствовал оптимальным условиям протекания реакции конверсии в реакторе с выбранными основными размерами. Очевидно, в данном случае время пребывания парогазовой смеси в канале реактора было недостаточным.

Было также обнаружено, что на степень конверсии существенное влияние оказывает температурный режим реактора. Так при $u=5$ м/с уменьшение температуры в третьей точке замера t_3 с 900 до 800⁰С привело к падению x на 20%.

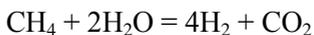
Следует отметить, что все эксперименты первого этапа проводились при постоянном соотношении расходов водяного пара и метана, которое поддерживалось на уровне $G_{H_2O} / G_{CH_4} = 1,2$. Это отвечало условиям реализации процесса конверсии соответственно реакции



Однако анализ проб продуктов конверсии показал, что они содержат наряду с СО значительное количество СО₂. В связи с этим можно предположить, что при выбранном соотношении G_{H_2O} / G_{CH_4} реализация процесса конверсии протекала с недостатком водяного пара, что приводило к уменьшению величины x . Кроме того, недостаток воды мог создавать условия, при которых в канале реактора появляется углерод. Он существенно снижает эффективность действия катализатора.

Приведенные выше результаты первого этапа исследований были учтены при составлении плана экспериментов, относящихся ко второму этапу. Этот план содержал следующие условия:

1. При проведении всех экспериментов соотношение между расходами водяного пара и природного газа поддерживалось на уровне 2. Это соотношение соответствовало условию реализации реакции конверсии, отвечающему формуле



2. Для достижения оптимальных условий протекания процесса конверсии был выбран диапазон изменения расходов парогазовой смеси, соответствующий небольшим ее скоростям на входе в щелевой канал реактора (1-5 м/с).

3. В связи с отмеченным ранее влиянием температурного режима реактора на процесс конверсии, эксперименты проводились только при максимальных температурах, которые ограничивались жаростойкостью реактора ($t_3 = 900-930^\circ\text{C}$).

В соответствии с принятым планом были определены три режима, на которых фиксировались основные параметры установки. Эти режимы определялись тремя значениями скорости парогазовой смеси на входе в реактор, которые соответствовали 1, 3 и 5 м/с. Парогазовая смесь перед подачей в реактор нагревалась до температуры $420-500^\circ\text{C}$.

Во время всех опытов за исключением одного пробы продуктов конверсии отбирались только на выходе из реактора. На одном опыте, который проводился при $u=5$ м/с отбор проб осуществлялся из семи точек отбора, расположенных вдоль оси реактора.

Предварительные эксперименты, которые были проведены на указанных выше режимах, показали, что вывод установки на заданный режим работы должен сопровождаться следующими условиями:

1. Достижение необходимого теплового режима реактора должно осуществляться только при быстром нагреве водяного пара и природного газа в электронагревателях. При медленном нагреве этих компонентов было зафиксировано существенное снижение степени конверсии, вызванное выделением углерода при длительной подаче в реактор относительно «холодной» парогазовой смеси.

2. Выход реактора на заданный тепловой режим должен

происходить при медленном увеличении мощности плазмотрона, начиная с температуры $t_3=800^{\circ}\text{C}$. При более быстром нагреве трудно добиться стационарного режима из-за большой массы реактора и относительно небольшого теплоотвода на нагрев и конверсию парогазовой смеси при ее малых расходах.

3. Перед каждым опытом необходимо пропаривание целевого канала реактора для его очистки от углерода, который оседает на стенках канала в процессе выполнения предыдущего опыта.

Полученные при принятых условиях пуска установки экспериментальные данные приведены в таблицах 6.6, 6.7 и 6.8. Каждая из этих таблиц соответствует режимам, которые определялись одним из трех значений u (1, 3 и 5 м/с).

Анализируя результаты, приведенные в указанных таблицах, можно отметить существенное увеличение степени конверсии природного газа на всех режимах по сравнению со значениями x , полученными при реализации первого этапа исследований. Указанные результаты в виде кривых приведены на рис. 6.8.

Как видно из этого рисунка, уменьшение значений u с 5 м/с до 1 м/с, которое соответствует уменьшению расхода парогазовой смеси, не оказывает сильного влияния на величину степени конверсии. Хотя небольшое увеличение значений x с уменьшением u можно проследить.

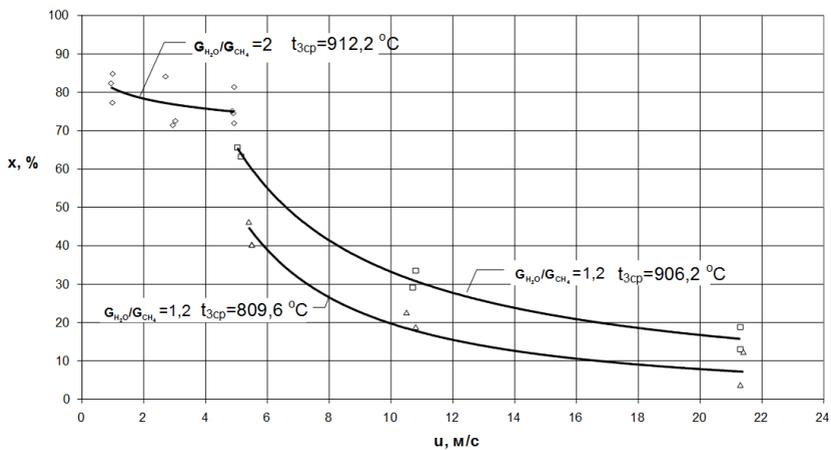


Рис. 6.8. Степень конверсии метана в зависимости от линейной скорости смеси

В таблицах 6.6, 6.7 и 6.8 приводится состав продуктов конверсии для каждого из режимов. Метод анализа проб газа на этих режимах описан выше. Как видно из таблиц, в составе продуктов конверсии не содержится паров воды. Это объясняется тем, что анализу подвергался только «сухой» газ. Пары воды предварительно вымораживались.

Приведенные в таблицах данные указанных анализов свидетельствуют о том, что в составе продуктов конверсии наряду с CO_2 присутствует окись углерода. Содержание CO значительно, но на большинстве режимов меньше содержания CO_2 . Присутствие CO в продуктах пиролиза в достаточно больших количествах указывает на то, что процесс окисления CO не успевает завершиться в реакторе при выбранной его длине $L=400$ мм.

Среди параметров, перечисленных в таблицах 6.6, 6.7 и 6.8 следует обратить внимание на значение температур, которые замерялись с помощью шести термопар, расположенных вдоль оси целевого канала и находящихся в контакте с его внутренней стенкой. Значения этих температур указывают на неравномерность нагрева внутренней стенки реактора. Относительно низкие температуры, зафиксированные первой и второй термопарами можно объяснить процессом нагрева парогазовой смеси, поступающей в реактор при более низкой температуре. Падение температуры в конце реактора, которое фиксировалось шестой термопарой, связано с оттоком тепла от внутренней стенки к массивному заднему фланцу, не имевшему наружной теплоизоляции.

В таблице 6.9 приведены экспериментальные результаты, полученные во время опыта с отбором проб продуктов пиролиза из семи мест отбора, расположенных вдоль оси реактора на расстоянии 50 мм друг от друга.

Таблица 6.6. Результаты первого блока опытов линейная скорость смеси 1 м/с

Параметры		ед. изм.	№ оп		
			1.1	1.2	1.3
I	ток дуги плазматрона	А	60	65	63
U	падение напряжения на дуге	В	340	320	320
W	мощность дуги	кВт	20,4	20,8	20,2
Кпд	кпд плазматрона	%	63,9	62,5	65,0
Газ _n	расход азота в плазматрон	г/с	8,87	8,87	8,87
J	энтальпия азота	кВт	15,7	15,7	15,8
Tп	среднемассовая температура плазмы	К	1572	1570	1579
Gм	расход метана	г/с	0,030	0,030	0,030
Wвд	мощность нагревателя воды	кВт	0,465	0,460	0,460
Gвд	расход пара	г/с	0,068	0,066	0,066
U	линейная скорость смеси	м/с	1,00	0,99	0,95
Tсм	температура смеси на входе в реактор	°С	483,6	494	461,8
t ₁	температура стенки реактора 1	°С	746,2	746,2	746,2
t ₂	температура стенки реактора 2	°С	852,8	845	865,8
t ₃	температура стенки реактора 3	°С	920,4	910	934,4
t ₄	температура стенки реактора 4	°С	938,6	936	904,8
t ₅	температура стенки реактора 5	°С	915,2	936	928,2
t ₆	температура стенки реактора 6	°С	829,4	855	842,4
[CO ₂]	концентрация CO ₂ на выходе	%об.	35,6	21,7	50,0
[CO]	концентрация CO на выходе	%об.	20,5	32,3	0,0
[CH ₄]	концентрация CH ₄ на выходе	%об.	10,0	15,9	10,7
[H ₂]	концентрация H ₂ на выходе	%об.	34,0	30,0	39,2
X	степень конверсии метана	%	84,8	77,2	82,3

Таблица 6.7. Результаты второго блока опытов линейная скорость смеси 3 м/с

Параметры		ед. изм.	№ оп		
			3.1	3.2	3.3
I	ток дуги плазматрона	А	67	65	68
U	падение напряжения на дуге	В	320	325	325
W	мощность дуги	кВт	21,44	21,13	22,1
Кпд	кпд плазматрона	%	67,0	68,0	66,0
Газ _п	расход азота в плазматрон	г/с	8,87	8,87	8,87
J	энтальпия азота	кВт	17,05	17,05	17,27
T _п	среднемассовая температура плазмы	К	1692	1692	1711
G _м	расход метана	г/с	0,089	0,089	0,089
W _{вд}	мощность нагревателя воды	кВт	0,764	0,764	0,764
G _{вд}	расход пара	г/с	0,201	0,201	0,201
U	линейная скорость смеси	м/с	2,71	2,94	3,02
T _{см}	температура смеси на входе в реактор	°С	423,8	483,6	504,4
t ₁	температура стенки реактора 1	°С	735,3	716,6	700,4
t ₂	температура стенки реактора 2	°С	846,0	828,9	823,7
t ₃	температура стенки реактора 3	°С	920,4	900,6	902,2
t ₄	температура стенки реактора 4	°С	906,9	887,6	889,2
t ₅	температура стенки реактора 5	°С	937,6	920,4	917,8
t ₆	температура стенки реактора 6	°С	856,0	834,6	832,0
[CO ₂]	концентрация CO ₂ на выходе	%об.	44,1	37,7	31,2
[CO]	концентрация CO на выходе	%об.	0,0	6,7	19,4
[CH ₄]	концентрация CH ₄ на выходе	%об.	8,4	17,8	19,2
[H ₂]	концентрация H ₂ на выходе	%об.	47,5	37,8	30,2
X	степень конверсии метана	%	84,0	71,4	72,5

Таблица 6.8. Результаты третьего блока опытов линейная скорость смеси 5 м/с

Параметры		ед. изм.	№ оп		
			5.1	5.2	5.3
I	ток дуги плазматрона	A	85	73	71
U	падение напряжения на дуге	B	320	333	320
W	мощность дуги	кВт	27,2	24,31	22,72
Кпд	кпд плазматрона	%	67,2	65,9	68,0
Газ _n	расход азота в плазматрон	г/с	8,87	8,87	8,87
J	энтальпия азота	кВт	20,96	18,70	18,14
Tп	ср.масс. температура плазмы	K	2038	1838	1788
Gм	расход метана	г/с	0,149	0,149	0,149
Wвд	мощность нагревателя воды	кВт	1,066	1,066	1,066
Gвд	расход пара	г/с	0,334	0,334	0,334
U	линейная скорость смеси	м/с	4,89	4,86	4,92
Tсм	тем-ра смеси на входе в реактор	°C	483,6	478,4	487,8
t ₁	температура стенки реактора 1	°C	730,6	722,8	694,2
t ₂	температура стенки реактора 2	°C	834,6	819,0	816,4
t ₃	температура стенки реактора 3	°C	910,0	904,8	897,0
t ₄	температура стенки реактора 4	°C	938,6	925,6	885,6
t ₅	температура стенки реактора 5	°C	941,2	930,8	915,2
t ₆	температура стенки реактора 6	°C	865,8	863,2	829,0
[CO ₂]	концентрация CO ₂ на выходе	%об.	22,5	31,1	29,7
[CO]	концентрация CO на выходе	%об.	28,7	20,9	18,5
[CH ₄]	концентрация CH ₄ на выходе	%об.	17,5	17,2	18,8
[H ₂]	концентрация H ₂ на выходе	%об.	31,3	30,8	33,0
X	степень конверсии метана	%	74,5	75,1	71,9

Таблица 6.9. Результаты опыта с отбором проб по длине реактора
линейная скорость смеси 5 м/с

параметры		Ед. изм.	№ оп.						
			5.4						
I	ток дуги плазматрона	А	76						
U	падение напряжения на дуге	В	331						
W	мощность дуги	кВт	25,16						
Кпд	кпд плазматрона	%	69,0						
Газ _n	расход азота в плазматрон	г/с	8,87						
J	энтальпия азота	кВт	20,05						
Тп	ср.масс. температура плазмы	К	1957						
Gм	расход метана	г/с	0,149						
Wвд	мощность нагревателя воды	кВт	1,066						
Gвд	расход пара	г/с	0,334						
U	линейная скорость смеси	м/с	4,93						
Tсм	темп-ра смеси на входе в реактор	°С	488,6						
Параметры		ед. изм.	Отбор проб по длине реактора:						
L	расстояние от входа в реактор до места отбора проб	мм	50	100	150	200	250	300	350
t _i	температура стенки реактора	°С	716,3	849,1	921,7		900,1	923,0	841,4
[CO ₂]	концентрация CO ₂ на выходе	%об	9,9	15,1	18,1	21,6	25,9	29,7	30,8
[CO]	концентрация CO на выходе	%об	4,4	7,0	8,7	11,3	15,4	17,8	22,0
[CH ₄]	концентрация CH ₄ на выходе	%об	77,3	63,3	54,8	43,5	30,6	20,0	12,1
[H ₂]	концентрация H ₂ на выходе	%об	8,4	14,5	18,3	23,6	28,0	32,5	35,1
X	степень конверсии метана	%	15,6	25,8	32,8	43,0	57,4	70,3	81,3

Изменение основных параметров процесса: температуры стенки реактора, степени конверсии и состава продуктов

конверсии по длине реактора представлены в виде кривых на рис. 6.9, 6.10, 6.11.

Данные в таблице и кривые на рисунках свидетельствуют о том, что реакция паровой каталитической конверсии природного газа в щелевом реакторе развивалась практически равномерно по его длине. Рост значений x соответствовал почти линейному закону. Также линейно шло изменение концентраций компонентов в продуктах пиролиза. При этом концентрация CH_4 падала, а содержание H_2 , CO_2 и CO линейно увеличивалась.

Из рис. 6.11 видно, что концентрация CO_2 во всех местах реактора, где производился отбор проб, была выше концентрации CO . Непрерывный и монотонный рост степени конверсии по длине реактора свидетельствует о том, что для полного завершения процесса конверсии и стабилизации состава продуктов конверсии не хватает длины реактора. Ее необходимо увеличивать.

Что касается вида температурной кривой, изображенной на рис. 6.11, то ее характер является типичным для всех режимов, относящихся ко второму этапу исследований.

На рис. 6.12 представлены зависимости средней плотности теплового потока от скорости ввода парогазовой смеси в реактор. Эти зависимости построены по данным, полученным при реализации первого и второго этапа исследований. Как видно из рис. 6.12, значения средних плотностей тепловых потоков, которые были зафиксированы во время экспериментов, относящихся ко второму этапу исследований, оказались существенно ниже значений q , полученных во время первого этапа. Это снижение можно объяснить двумя причинами.

Во-первых, в связи с уменьшением доли природного газа в парогазовой смеси при принятом соотношении $G_{\text{H}_2\text{O}} / G_{\text{CH}_4} = 2$, снизились затраты тепла на реализацию процесса паровой каталитической конверсии природного газа. Во-вторых, существенно уменьшилась теплоемкость парогазовой смеси,

поступающей в реактор также из-за уменьшения в ней доли природного газа, теплоемкость которого в два раза выше, чем теплоемкость паров воды при температурах, при которых происходил нагрев смеси в реакторе. Кроме того, следует отметить, что эксперименты второго этапа проводились при меньших расходах парогазовой смеси, чем эксперименты первого этапа. Это обстоятельство повлияло на уменьшение средней плотности теплового потока.

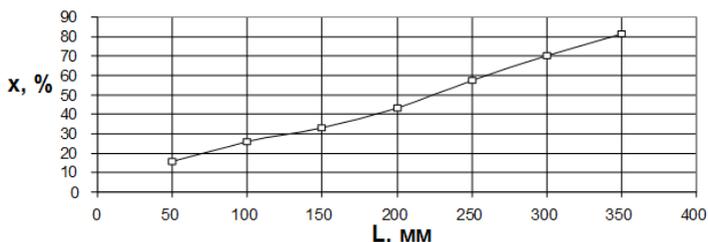


Рис. 6.9. Изменение степени конверсии метана по длине реактора

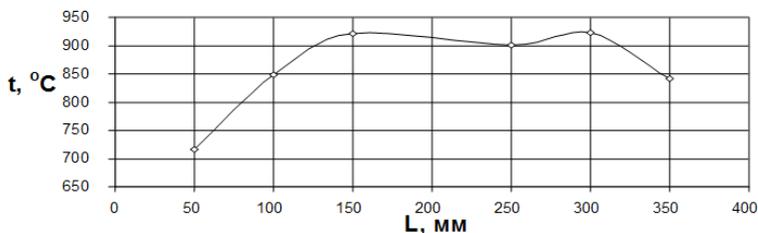


Рис. 6.10. Изменение температуры стенки по длине реактора

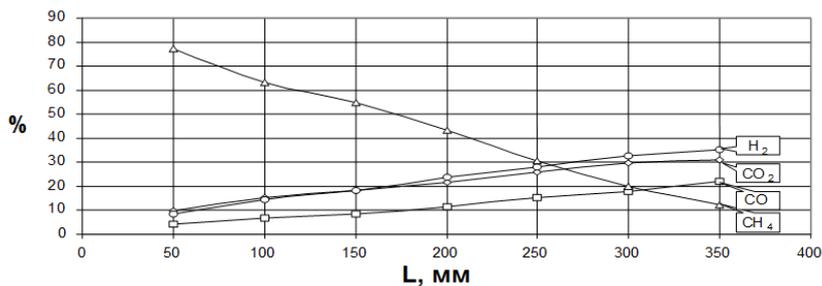


Рис. 6.11. Изменение концентрации продуктов конверсии по длине реактора

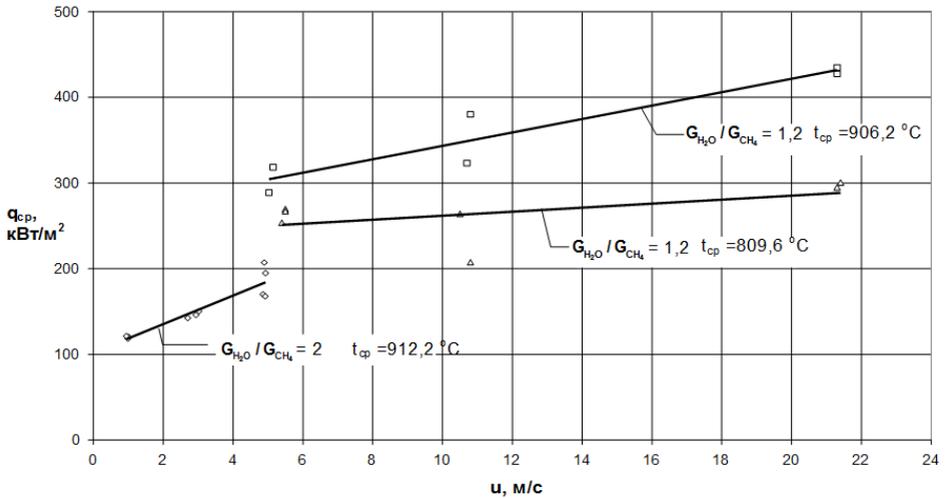


Рис. 6.12. Средняя плотность теплового потока в зависимости от линейной скорости смеси

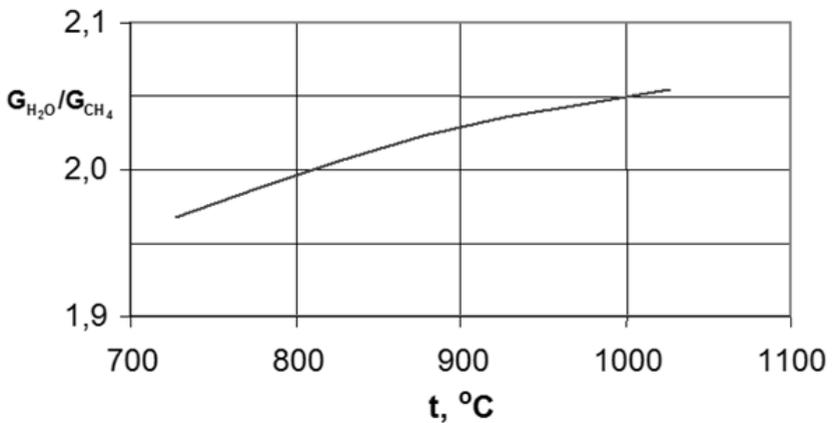


Рис. 6.13. Отношение теплоемкостей метана и воды в зависимости от температуры

Экспериментальные результаты, которые были получены при выполнении второго этапа исследований паровой каталитической конверсии природного газа в опытном щелевом

термохимическом реакторе, позволяют сделать следующие выводы:

1. Увеличение концентрации воды в парогазовой смеси, отвечающее соотношению $G_{H_2O} / G_{CH_4} = 2$, а также уменьшение расхода этой смеси, соответствующее скоростям на входе в реактор $u=1-5$ м/с, позволило добиться при максимальных температурах стенки щелевого канала реактора 900-940⁰С существенного увеличения степени конверсии природного газа (до $x=85\%$). При этом не было зафиксировано значительного снижения степени конверсии с увеличением скорости подачи парогазовой смеси в реактор в пределах выбранного диапазона скоростей.

2. Эксперимент, проведенный с отбором проб продуктов конверсии из мест отбора, расположенных вдоль оси реактора, показал, что степень конверсии природного газа на режиме, соответствующем $u=5$ м/с, монотонно и практически линейно растет при движении парогазовой смеси вдоль реактора, достигая максимального значения ($x=81,3\%$) на выходе. Это указывает на то, что для получения более высоких значений степени конверсии, а также для стабилизации состава продуктов конверсии, необходимо увеличение длины реактора.

3. Принятые условия проведения второго этапа исследований паровой каталитической конверсии природного газа ($G_{H_2O} / G_{CH_4} = 2$, $u=1-5$ м/с) показали, что они с одной стороны способствуют значительному увеличению степени конверсии, но с другой приводят к существенному снижению плотности теплового потока, поступающего через стенку в реактор. Сравнение данных, полученных во время реализации первого этапа исследований с результатами второго этапа при одинаковых значениях $u=5$ м/с, свидетельствуют о снижении значений средней плотности теплового потока с 300 кВт/м² до 200 кВт/м².

Обобщая результаты использования паровой конверсии метана в стандартных (промышленных) условиях и проводимых лабораторных исследований процесса при нелимитированном подводе тепла, можно сделать вывод о возможности термохимического преобразования исходного топлива с разной степенью конверсии (до 90% и более) при утилизации тепла в широком диапазоне тепловых нагрузок (0,05-0,5 МВт/м²).

Контрольные вопросы к главе 6:

- 1) Что определяет эффективность проведения процесса конверсии углеводородов?
- 2) Какие параметры смеси влияют на характеристики конверсии углеводородов?
- 3) Как влияет скорость движения смеси в ТХР на степень конверсии и величину и величину поглощаемого теплового потока?

Список использованных источников

1. Куранов. А.Л., Корабельников А.В. Теплозащита и термохимическое преобразование углеводородного топлива в ГЛА по концепции «Аякс». Полет, №6, 2000г.
2. А.В. Корабельников, А.Л. Куранов, С.С. Рыжиков. Химическая регенерация тепла и преобразование топлива в энергетических установках. www.chemphys.edu.ru/pdf/2006-10-12-002.pdf
3. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высшая школа, 2003г.