УДК 536.24:665.642

Л.С. Яновский

ОБРАЗОВАНИЕ КОКСООТЛОЖЕНИЙ В ТРАКТЕ ОХЛАЖДЕНИЯ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ, РАБОТАЮЩИХ НА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГОРЮЧИХ

Приведены результаты экспериментальных исследований и предложена математическая модель процесса образования коксоотложений при течении углеводородных горючих в каналах тракта охлаждения жидкостных ракетных двигателей.

Условия применения углеводородных горючих в жидкостных ракетных двигателях (ЖРД) характеризуются их нагревом преимущественно в каналах регенеративной системы охлаждения. Несмотря на то, что ЖРД работают десятки минут в каналах охлаждения образуются коксоотложения, которые увеличивают гидравлические потери в тракте охлаждения и в силу низкой теплопроводности ухудшают теплопередачу из камеры сгорания [1]. Все это приводит к снижению эксплуатационной надежности ЖРД, особенно многоразового запуска.

В литературе имеются неоднозначные сведения о влиянии одних и тех же режимных параметров, например расхода горючего, на закономерности образования коксоотложений в двигателях [2]. Это обусловлено тем, что работы в данном направлении до сих пор носили эмпирический характер и не опирались на научные представления о механизме образования кокса.

В настоящее время установлено, что скорость образования отложений в общем случае определяется как химическими реакциями, происходящими в горючем, так и процессами массопереноса продуктов этих реакций, которые зависят от целого ряда факторов, а именно: химического состава и фазового состояния горючего, температур потока и стенки, давления и скорости потока, материала и состояния поверхностей, контактирующих с горючими веществами стенок.

В связи с этим расчет и проектирование систем охлаждения ЖРД, определение ресурса и эксплуатационных свойств двигателей требуют знания механизмов и кинетики реакций, происходящих при нагреве, а также закономерностей тепло- и массообмена в углеводородных горючих при сверхкритических давлениях.

Целью настоящей работы является определение закономерностей образования коксоотложений при турбулентном течении в каналах

углеводородных горючих сверхкритического давления в условиях интенсивного нагрева.

Экспериментальные исследования. Эксперименты проводились на установке, содержащей разомкнутый гидравлический контур с проточным реактором, нагреваемым переменным током [3]. Испытывались горючие вещества Т-6, Т-1, н-С₈Н₁₈. Реактор выполнен в виде сменной трубки Ø1...4 мм из стали 10Х18Н9Т и меди М-1. На входе в трубку давление горючего составляет 3...8 МПа, температура — 20...50 °C, температура на выходе — до 900 °C, режимы течения турбулентный, ламинарный, переходный.

Установлено, что при постоянных режимных параметрах турбулентного потока горючего вещества температура стенок по мере наработки возрастает, что обусловлено образованием коксоотложений. При этом максимум перегрева стенки локализован по длине трубки (рис. 1). Величина максимума и область его локализации зависят от вида горючего, его температуры на входе в канал, скорости потока и тепловой нагрузки. При этом предварительная очистка горючего от нерастворимых смол и растворенного кислорода способствует уменьшению количества отложений, а те отложения, которые все же



Рис. 1. Влияние времени наработки на профиль температуры трубки: горючее Т-6 [O₂]=4,12 %; трубка \emptyset 1×1000; $T_{\text{вх}} = 50^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{вых}} = 300^{\circ}\text{C}$; P = 5 МПа, G = 7 кг/ч; точки (τ , мин): • - 0; \circ - 4; \Box - 14; Δ - 24; + - 34

образуются, возникают вследствие осаждения высокомолекулярных продуктов окисления.

Эффективным средством воздействия на коксоотложения является интенсификация теплообмена, осуществляемая посредством микрооребрения поверхности каналов [4]. Эксперименты показали, что скорость образования отложений в каналах с микрооребрением максимальна в начальный период наработки, а затем убывает и стремится к некоторому практически стационарному значению. На рис. 2 показано влияние изменения температуры стенки трубки в двух сечениях вследствие интенсификации теплоотдачи посредством микрооребрения на скорость перегрева T, K/ч, (a)и на скорость образования отложений \dot{m} , мг/ч, (б). Видно, что интенсификация теплообмена приводит к росту скорости образования отложений и перегрева стен-



Рис. 2. Влияние изменения температуры стенки вследствие интенсификации теплоотдачи на скорость перегрева стенки (a) и скорость образования отложений (б), сечение x/L: $\times -0,325; \bullet -0,675$

ки, а затем, после максимума, - к снижению этих величин.

Результаты моделирования. Методика расчета интенсивности образования коксоотложений при течении горючего в каналах базируется на модели жидкофазного окисления углеводородов, которое протекает по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением цепей [5].

Зарождение цепной реакции происходит в результате взаимодействия исходного углеводорода RH с растворенным в нем кислородом. Появляющийся алкильный радикал R присоединяет к себе молекулу О₂, превращаясь в пероксидный радикал RO₂. В результате реакции \dot{RO}_2 с RH образуется гидропероксид ROOH, который, распадаясь на радикалы, обеспечивает самоускорение последующих реакций. Радикалы исчезают вследствие реакций типа "радикал-радикал" с образованием высокомолекулярных соединений (ВМС) и типа "радикалстенка", что, в частности, обусловливает влияние материала стенки на кинетику процесса. Образовавшиеся ВМС продолжают реакцию, взаимодействуя с исходным углеводородом, кислородом, между собой и со стенкой. Именно на этой стадии развития реакции и образуется твердая фаза,

Для горючих веществ, представляющих собой смесь различных углеводородов и гетероатомных соединений, картина существенно усложняется уже на первой стадии развития реакции жидкофазного окисления.

Такой многостадийный механизм образования кокса требует знания большого числа констант химических реакций, которые для горючих просто не все известны.

В связи с этим предлагается упрощенная модель на основе трехстадийной схемы окисления углеводородов:

$$\begin{array}{l} \operatorname{RH} + \operatorname{O}_2 & \xrightarrow{k_1} & \operatorname{PR}, \\ \operatorname{RH} + \operatorname{PR} & \xrightarrow{k_2} & \operatorname{BMC}, \\ \operatorname{BMC} & \xrightarrow{k_w} & \operatorname{kokc.} \end{array}$$
(1)

На первой стадии процесса происходит взаимодействие растворенного кислорода с горючим RH с образованием промежуточных химически активных продуктов PR. На второй стадии эти продукты, взаимодействуя с горючим, образуют BMC, которые, взаимодействуя со стенкой, образуют кокс — третью стадию. Такая модель, сохраняя основные черты сложного многостадийного процесса жидкофазного окисления, позволяет экспериментально находить константы скоростей брутто-реакций схемы (1).

Апробация этой модели проводилась путем редуцирования полной модели окисления $H-C_8H_{18}$ в статических условиях. Константу k_1 находили по скорости расходования кислорода, а для константы k_2 определяли нижнюю границу, исходя из совокупной концентрации молекулярных продуктов и радикалов. Упрощенная модель окисления с константами k_1 и k_2 использовалась для описания скорости образования коксоотложений при течении $H-C_8H_{18}$ в каналах. Константу k_w скорости реакции взаимодействия ВМС с поверхностью находили из условия наилучшего совпадения с экспериментальными данными по скорости образования кокса в ламинарном режиме течения; ее использовали при моделировании коксоотложений в условиях турбулентного течения.

Для учета влияния дезактивации металлической поверхности вследствие коксоотложений принималось, что скорость дезактивации имеет 1-й порядок по константе скорости поверхностной реакции. Значения константы скорости дезактивации k_d определяли по изменению доли поверхности, покрываемой коксом:

$$k_w = k_{w0} \exp(-k_d \tau), \tag{2}$$

где τ – время наработки.

Образование отложений в условиях течения горючих веществ в каналах можно описать системой уравнений гидродинамики, теплопереноса и диффузии для растворенного кислорода, промежуточных продуктов и ВМС в приближении пограничного слоя [6].

Решение системы двумерных уравнений позволяет определить поля скоростей, температур и концентраций в каналах. Однако на практике для оценки коксоотложений в тракте охлаждения ЖРД знать эти поля, как правило, не требуется и вполне достаточно знать лишь распределения по длине канала среднемассовой температуры горючего, среднерасходной скорости, температуры стенки, а также скорости роста коксоотложений. Целесообразным представляется построение инженерных методов расчета на основе одномерного описания процессов в горючем. Такой подход существенно упрощает математическую формулировку задачи, делая ее вполне удобной для практических приложений.

Для расчета образования кокса в канале воспользуемся моделью (1), а гидродинамическую и диффузионную задачи будем решать в одномерном приближении.

В такой постановке систему уравнений, описывающих процесс образования кокса, запишем в следующем виде [7]:

$$G\frac{d\bar{U}}{dx} = -S\frac{dP}{dx} - \xi\frac{\rho\bar{U}^2}{2},$$

$$C_p G\frac{dT_m}{dx} = \pi d\alpha (T_w - T_m),$$

$$\frac{G}{S}\frac{dC_{0_2}}{dx} = -k_1 C_{0_2} C_{RH},$$

$$\frac{G}{S}\frac{dC_{PR}}{dx} = -k_1 C_{RH} - k_2 C_{PR} C_{RH},$$

$$\frac{G}{S}\frac{dC_{BMC}}{dx} = k_2 C_{PR} C_{RH} - \pi d\beta (C_{BMC} - C_{BMC,w}).$$
(3)

Расход горючего G задан, а его свойства определяются двумерной линейной аппроксимацией по табличным значениям. Поскольку концентрации С продуктов окисления, как правило, невелики, то можно считать, что процессы окисления не влияют на закономерности теплои массообмена в области жидкофазного состояния горючего.

В литературе имеются различные методы расчета теплоотдачи при сверхкритических давлениях. Сопоставление опытных данных по турбулентной теплоотдаче к различным горючим с этими зависимостями показало, что в режиме нормальной теплоотдачи наименьшую погрешность ($\pm 12\%$) дает формула Краснощекова–Протопопова [7]:

$$\frac{\mathrm{Nu}}{\mathrm{Nu}_{0}} = \left(\frac{\mu_{\mathrm{RH},w}}{\mu_{\mathrm{RH},m}}\right)^{-n_{\mu}} \left(\frac{\bar{C}_{p}}{C_{pw}}\right)^{n_{c}} \left(\frac{\lambda_{w}}{\lambda_{m}}\right)^{n_{\lambda}}$$
(4)

с показателями $n_{\mu} = 0,14, n_c = 0,31, n_{\lambda} = 0,38; \bar{C}_p$ – теплоемкость, определяемая по энтальпии горючего, $\bar{C}_p = \frac{\bar{h}_w - \bar{h}_m}{T_w - T_m};$ Nu₀ – число Нуссельта для постоянных физических свойств, рассчитываемое по формуле Петухова–Кириллова [8].

Массовый поток вещества кокса на стенку зависит от условий взаимодействия последнего со стенкой. Если скорость адгезии мала, то концентрация вещества кокса у стенки велика и поток на стенку уменьшается.

Плотность потока вещества к стенке запишем в виде

$$J_w = k_w C_w, \tag{5}$$

где k_w — константа скорости адгезии на стенке.

Приравняв диффузионный поток выражению (5), получим

$$\beta(C - C_w) = k_w C_w; \quad C_w = \beta \frac{C}{\beta + k_w}, \tag{6}$$

тогда

$$\pi d\beta (C - C_w) = \pi d\beta_{\partial \phi \phi} C, \tag{7}$$

где $\beta_{
m solp}=eta rac{k_w/eta}{1+k_w/eta}.$

Константа скорости адгезии k_w и коэффициент массоотдачи β отражают различные стадии процесса осаждения, и их зависимости от гидродинамических и тепловых параметров имеют различный характер: коэффициент β зависит в основном от гидродинамики, а константа k_w отражает физико-химические особенности процесса осаждения, учитывая все многообразие влияния поверхностных явлений на осаждение. Значения k_w зависят от многих факторов: материала и состояния поверхности стенки, физико-химических свойств среды, структуры и размеров частиц и др.

Совместное влияние материала стенки и состояния ее поверхности или качества обработки, а также гидродинамики потока может быть учтено параметром k_w/β .

Эффективные константы скорости реакций k_i определялись как средние путем интегрирования по сечению:

$$k_i = k_i(T_w)F_{bi}F_{ci},\tag{8}$$

где F_{bi} — коэффициент кинетической неизотермичности,

$$F_{bi} = 2 \int_{0}^{1} \exp\left(-\frac{E_i}{R} \frac{q_w}{\alpha} \frac{\bar{\theta}(\bar{R})}{RT^2}\right) \bar{R} d\bar{R};$$
(9)

F_{ci} — поправка на профиль концентраций,

$$F_{ci} = -\frac{1}{\ln F_{bi}}.$$
(10)

Зависимость безразмерной температуры $\bar{\theta} = \frac{T_w - T}{T_w - T_m}$ от радиуса \bar{R} принимается в виде $\bar{\theta} = (1 - \bar{R})^n$, где $\bar{R} = r/r_0$; *п* выбирается в зависимости от числа Re: для Re < 2300 n = 0.5, для Re > 2300 n = n (Re) [9]; α — коэффициент теплоотдачи.

Систему уравнений (1)–(10) использовали для анализа закономерностей образования кокса при течении горючих веществ в канале тракта охлаждения ЖРД.

Предложенная модель позволяет детально изучить свойства рассматриваемого процесса, основываясь на результатах численного моделирования. Это важно при изучении такого процесса, как образование коксоотложений, так как многие стадии этого процесса не поддаются экспериментальным исследованиям.

Поскольку образование отложений определяется совокупным влиянием гидродинамических и тепловых условий, а также кинетикой химических реакций, то даже качественно процесс коксоотложений будет зависеть от конкретных значений режимных параметров.

Моделирование условий эксперимента проводили на проточной установке разомкнутого контура: на входе в трубку давление горючего составляло 3... 8 МПа, температура на входе от 20 до 50 °C, на выходе – от 100 до 300 °C, режим течения – турбулентный.

На рис. 3 приведены зависимости среднемассовых концентраций O₂, PR и BMC по длине канала при фиксированных значениях теплового потока, расхода и начальной температуры горючего.



Рис. 3. Распределение среднемассовых концентраций продуктов жидкофазного окисления горючего Т-6 по длине канала \emptyset 4×1500: $q_w = 5 \cdot 10^5 \text{ Br/m}^2$; $G = 0,33 \cdot 10^{-3} \text{ кг/c}$; $T_{\text{BX}} = 30^{\circ}$ C. $1 - O_2$; 2 - PR; 3 - BMC

Скорость жидкофазного окисления вначале мала и увеличивается по мере прогрева горючего. При этом происходит развитие реакций в объеме: концентрация O_2 снижается, концентрация промежуточных продуктов вначале растет, а затем замедляется и по мере образования ВМС падает. Образующиеся ВМС диффундируют к стенке и скорость их расходования, т.е. скорость образования отложений, определяется соотношением между скоростями реакций на стенке и диффузии.

Существенное развитие процесса окисления по длине канала при незавершенности этого процесса в целом свидетельствует о сильном влиянии объемной кинетики на образование отложений по длине канала. При этом лимитирующими, по сравнению с продольным конвективным переносом, являются объемные реакции, наиболее медленной из которых является реакция образования ВМС. Уменьшение времени пребывания горючего вещества в канале приводит к уменьшению суммарной массы отложений.

Сильное влияние на скорость протекания реакций в объеме оказывает существенная поперечная неизотермичность потока. Изменение температуры по сечению канала приводит к сильному ускорению реакций в пристенной области и ускоренному протеканию окисления в целом.

Таким образом, при равных среднемассовых температурах скорость окисления и "эффективная" температура реакции тем выше, чем больше перегрев стенки. Кроме того, неравномерность скоростей реакций по сечению канала при конечной скорости диффузионных процессов приводит к изменению локального соотношения концентраций компонентов по сравнению со статическими условиями и к смене типа лимитирующих реакций. Профили концентраций приобретают характерный М-образный вид. По мере развития процесса окисления происходит смещение максимума концентраций промежуточных продуктов от стенки к оси канала.

Эти результаты относятся к таким значениям констант K_w ($\geq 10^{-2}$ м/с), при которых лимитирующей стадией образования кокса на стенке является диффузия ВМС.

Если же реакции на стенке протекают в кинетической области $(K_w \ll 10^{-2} \, \mathrm{m/c})$, то концентрация ВМС на стенке близка к среднемассовой и профили ВМС становятся монотонными. Поток ВМС на стенку уменьшается и ВМС сносятся вниз конвективным потоком. Если ниже по течению поверхность окажется каталитически более активной, то на ней должно быть усиление коксоотложений, что подтверждается экспериментально. Константа скорости K_w зависит от материала и состояния поверхности и определяется из условия совпадения экспериментальных и расчетных данных, что соответствует диффузионному режиму коксоотложений.

Удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных по коксоотложениям в различных условиях течения и нагрева горючих позволяет применять предложенную модель в расчетах образования коксоотложений в тракте охлаждения ЖРД.

Моделирование процессов образования отложений в каналах охлаждающего тракта ЖРД проводилось для стационарных условий при следующих значениях режимных параметров [10]:

- температура горючего на входе в канал 20... 50 °C;
- давление горючего на входе в канал 10...25 МПа;

— плотность теплового потока на участках в камере сгорания и на входе в сопло $(1...5) \cdot 10^6 \, \text{Bt/m}^2$; в критическом сечении сопла $(2...8) \cdot 10^7 \, \text{Bt/m}^2$; в выходном сечении сопла $(0,5...3) \cdot 10^6 \, \text{Bt/m}^2$.

Выбор повышенных значений температуры горючего на входе в двигатель обусловлен возможным нагревом горючего в баках летательного аппарата как вследствие аэродинамического нагрева в полете, так и от солнечной радиации при длительных полетах в космосе. Режим течения в каналах — турбулентный. Материал стенки — медь.

Расчет проводился с накоплением массы отложений. При необходимости можно изменить режим работы двигателя и продолжить расчет далее, накопленная масса кокса при этом сохраняется.

Результаты расчетов показали, что образование коксоотложений по длине охлаждаемого тракта ЖРД происходит весьма немонотонно (рис. 4).

На участке от выходного сечения сопла, т.е. от входа горючего в тракт охлаждения, до критического сечения коксоотложения практически не образуются. Это обусловлено небольшим приростом температур стенки и горючего, а также их относительно небольшими значениями во всем диапазоне температур горючего на входе в тракт. Наибольшая же скорость образования отложений и, соответственно, перегрева наблюдается в окрестности критического сечения сопла, где плотность теплового потока наибольшая. Такой характер образования коксоотложений обусловлен тем, что температура стенки в окрестности критического сечения сопла достигает максимума, среднемассовая же температура горючего монотонно увеличивается вдоль тракта двигателя, достигая наибольшего значения перед форсуночной головкой камеры сгорания.

На участке от критического сечения сопла до входа в камеру сгорания интенсивность образования коксоотложений оказалась зависящей от температуры горючего на входе в охлаждающий тракт: при температурах горючего до 100 °С образования коксоотложений практически не происходит, а при температурах горючего выше 100 °С образование коксоотложений происходит весьма интенсивно (рис. 4, δ). Такое влияние температуры горючего вещества на входе в охлаждающий тракт на



Рис. 4. Распределение вдоль охлаждающего тракта ЖРД температуры горючего (1), стенки (2) и скорости перегрева стенки (3): $Re = 5 \cdot 10^4$; $a - T_{BX} = 100^\circ$ C, $\delta - T_{BX} = 200^\circ$ C

образование кокса обусловлено тем, что среднемассовая температура горючего на участке камеры сгорания достигает таких значений, при которых реакции окисления протекают весьма интенсивно в объеме. Скорость роста отложений на участке камеры сгорания перед входом в форсуночную головку может оказаться соизмеримой с таковой в критическом сечении сопла, несмотря на то, что температура стенки камеры намного ниже температуры стенки в критическом сечении.

Все это свидетельствует о сильном влиянии кинетики реакций в объеме и о протекании процесса образования коксоотложений преимущественно в кинетической области. Так, при небольших среднемассовых температурах горючего образование коксоотложений определяется повышенной температурой стенки. При этом поперечные профили концентрации O₂, расходуемого при окислении горючего, изменяются вдоль охлаждающего тракта следующим образом (рис. 5).



Рис. 5. Изменение поперечных профилей концентрации O₂ в горючем вдоль охлаждающего тракта в окрестности критического сечения сопла, x/d: 1 - 520; 2 - 540; 3 - 550; 4 - 560; 5 - 580; $T_{\text{EX}} = 50^{\circ}\text{C}$; $\text{Re} = 2 \cdot 10^4$

В окрестности критического сечения сопла по мере увеличения температуры стенки кислород расходуется в основном лишь у стенки (сечения 1, 2 и 3), а затем по мере снижения температуры стенки расходование кислорода вблизи стенки прекращается. При этом уменьшение концентрации кислорода в ядре потока незначительное.

При повышении среднемассовых температур горючего (за счет увеличения температуры последнего на входе в тракт), несмотря на экстремальный характер изменения температуры стенки в окрестности критического сечения сопла, расходование кислорода в ядре потока происходит весьма интенсивно (рис. 6). Отметим, что наибольшие значения скоростей перегрева стенки в окрестности критического сечения сопла изменялись от 2,4 до 11,5 град/с (в исследуемых диапазонах параметров). При времени работы двигателя t = 2 мин перегрев стенки в критическом сечении составил бы значительную величину: от 280



Рис. 6. Изменение профилей концентрации O₂ в горючем вдоль тракта в окрестности критического сечения сопла, x/d: l - 515; 2 - 540; 3 - 550, 4 - 570; 5 - 600, 6 - 680; $T_{\text{bx}} = 200^{\circ}\text{C}$; Re = $5 \cdot 10^4$

до 1150 °C, что привело бы к разрушению стенки. Однако на самом деле перегрев стенки будет ниже, так как по мере образования коксоотложений скорость их образования замедляется (см. формулу (2)).

Для подавления коксоотложений, образующихся в каналах охлаждающего тракта ЖРД в кинетической области, необходимо понижать температуры горючего и стенки, а также увеличивать скорость течения горючего вещества. Эффективным способом подавления коксоотложений в охлаждающем тракте может оказаться использование каталитически инертных покрытий, уменьшающих скорость образования кокса при неизменяющейся скорости окисления горючего.

Таким образом, разработанная модель образования коксоотложений позволяет определять влияние геометрических и режимных параметров, вида горючего вещества, материала и состояния поверхности и других факторов на процесс коксования каналов горючего в системе охлаждения ЖРД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Робак Р., Сцетела И., Спадаччини Л. Образование отложений из углеводородных горючих // Энергетические машины и установки. 1983. Т. 105, № 1. С. 29–30.
- 2. H a z l e t t R. N. Thermal Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuels, ASTM Monograph 1, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 1991.
- 3. I a n o v s k i y L. Endothernic Fuels for Hypersonic Aviation / AGARD Conf. Proc. 536. PP. 441-448, 1993.
- 4. Калинин Э. К., Дрейцер Г. А., Копп И. З., Мякочин А. С. Эффективные поверхности теплообмена. – М.: Энергоатомиздат, 1998. – 408 с.
- 5. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
- 6. Шигабиев Т. Н., Яновский Л. С., Галимов Ф. М., Иванов В. Ф. Физический и химический хладоресурс углеводородных топлив. – Казань: Изд-во РАН, 2000. – 240 с.
- 7. Y a n o v s k i y L. S., I v a n o v V. F., Resource Upgrade of Aviation Gas Turbine Engines By Means of Fuel Thermal Stability Enhancement and Forecasting of Coke Formation, PICAST – IV, Proc. IV Pacific Int'l Aerospace Science and Techn. Conf., Kaoshuong, Taiwan, May 21–23, 2001, pp. 1–6.
- 8. Петухов Б. С., Генин Л. Г., Ковалев С. А. Теплообмен в энергетических установках. М.: Энергоатомиздат, 1986. 408 с.
- 9. Лыков А.В. Тепломассообмен: Справочник. М.: Энергия, 1978. 480 с.
- 10. Алемасов В.Е., Дрегалин А.О., Тишин А.П. Теория ракетных двигателей. М.: Машиностроение, 1980. 533 с.

Статья поступила в редакцию 18.11.2005