

УДК 378.046: 621.4: 662

Закономерности образования коксоотложений при термодеструкции авиабиотоплива

Л.С. Яновский, П.Г. Михайлов, А.А. Харин

Аннотация:

В статье рассмотрены закономерности процесса образования коксоотложений на стенках трубопроводов и теплообменников авиационных двигателей, происходящего вследствие деструкции биотоплива при работе двигателя. Приведены результаты экспериментального исследования процесса образования кокса на внутренних стенках трубок при термодеструкции различных авиационных, в том числе альтернативных топлив из биосырья. Проанализировано влияние топливных добавок на процесс коксоотложения.

Ключевые слова:

биотопливо, термоокисление, коксоотложение, термодеструкция.

Помимо энергетических характеристик продуктов термодеструкции биотоплив, практически значимым является процесс образования коксоотложений при пиролизе биотоплив в условиях повышенных давлений, как уже отмечалось, практически неизученный. Согласно данным единственной работы, выполненной во ВНИИОС, при давлениях 2,1÷3,1 МПа, скорость образования коксоотложений при пиролизе различных n-парафиновых углеводородов не отличается от таковой при $P = 0,1$ МПа. Это противоречит известным данным, согласно которым, увеличение давления углеводородов способствует росту коксообразования.

Расчеты, выполненные в равновесном приближении, показали, что с увеличением температуры количество образующегося углерода возрастает, а с увеличением давления, наоборот, уменьшается, (рост P от 0,1 до 5,0 МПа снижает количество C в 2 раза). Это обусловлено тем, что процесс термодеструкции топлив протекает с увеличением объема, а рост

давления тормозит этот процесс. При этом наиболее склонными к образованию углерода оказались топлива РТ и Т-6, а наименее склонным – биотопливо.

Добавки наиболее заметно действуют при концентрации менее 10 % при $T > 600$ К и во всем диапазоне концентраций при $T < 1000$ К. Наиболее эффективными для подавления процесса образования углерода оказались вода, N_2H_4 , CH_5N .

Углеродсодержащие добавки (этиловый спирт, этилцеллозольв, этиленгликоль), H_2 , NO , N_2O являются менее эффективными. Увеличение давления до 10 МПа не изменяет картину изменения количества образовавшегося углерода.

Результаты расчетов позволяют определить лишь предельные (равновесные) характеристики коксумости при термодеструкции топлив. Реальные же характеристики должны определяться с учетом кинетики процесса коксообразования при течении топлив в зоне реакции.

В данной работе исследования закономерностей образования коксоотложений при термодеструкции паров реактивного биотоплива проводились при давлениях до 8,0 МПа.

Анализ структуры отложений проводился с использованием электронного микроскопа "DSM - 960 Opton" с увеличением от 500 до 2000. Масса отложений определялась путем их выжигания в потоке кислорода.

При термодеструкции биотоплива, как правило, в турбулентном режиме течения отложения покрывали металл сплошным слоем достаточно малой толщины. Так, при термодеструкции биотоплива в течение 3 ч наработки толщина отложений не превышала 1 мкм. Наружный рельеф отложений в основном повторял рельеф металлической поверхности. Отметим, что слоистая структура отложений, образующихся при термодеструкции биотоплива, оказалась аналогичной структуре, образовавшейся при пиролизе бензинов при температурах менее $880 \div 900^\circ C$. Обнаруженная при высокотемпературном пиролизе бензинов и газойля ($t > 900^\circ C$) глобулярная структура кокса в условиях наших экспериментов: при относительно небольшой наработке ($\tau < 2 - 3$ ч) и меньших температурах ($t < 800^\circ C$) – не наблюдалась. Плотность сплошных отложений, образовавшихся вследствие термодеструкции биотоплива, выше, и ее также можно считать постоянной: $\rho_{отл} = 1800 \pm 100$ кг/м³. Эта величина согласуется с данными по плотности кокса, извлеченного из змеевиков печей пиролиза нефтяного сырья.

Установлено, что скорость роста отложений по мере наработки убывает от начального начального (наибольшего) значения до стационарного, т. е. происходит торможение процесса коксоотложений (рисунок 1). В связи с этим образование отложений при термодеструкции биотоплива можно рассматривать как процесс, включающий две стадии: начальную (нестационарную) и стационарную. Такое представление согласуется с известными данными о

процессе коксообразования при высокотемпературном пиролизе бензинов и реактивных топлив ТС-1, РТ. Время перехода от начального значения скорости образования отложений до стационарного, по данным микрофотографирования отложений, соответствует времени полного покрытия отложениями металлической поверхности и, соответственно, изменению каталитической активности поверхности.

Более высокую по сравнению со стационарной начальную скорость образования отложений, можно объяснить каталитическим действием металла, а также отсутствием внутри диффузионного торможения слоем пористого кокса.

Интересно отметить, что время выхода на стационарный режим оказалось также совпадающим со временем установления стационарных значений концентраций непредельных и поликонденсированных ароматических соединений в пробах биотоплива, отбираемых в процессе наработки. При этом лимитирующей стадией образования кокса становится диффузия промежуточных продуктов, из которых он образуется, через уже образовавшийся слой кокса к металлу.

Начальная и стационарная скорости образования коксоотложений оказались пропорциональными давлению топлива (рисунок 2).

В процессе образования кокса при пиролизе топлив возникают связи между макромолекулами последнего и центрами каталитически активной поверхности, снижающие активность металла. Наличие связей кокса с металлической поверхностью доказывает специальный эксперимент с повторным нагревом (прокаливанием) трубки с отложениями в среде азота. При прокаливании трубки при 600°C в течение 30 мин количество кокса практически не изменилось, однако скорость образования коксоотложений (в тех же условиях) увеличивалась в несколько раз (пунктирная линия на рисунке 1). Этот эффект может быть обусловлен разрывом связей между каталитически активной поверхностью и коксом, который блокировал активные центры, и освобождением последних для продолжения процессов полимеризации. По мере наработки этот эффект уменьшается.

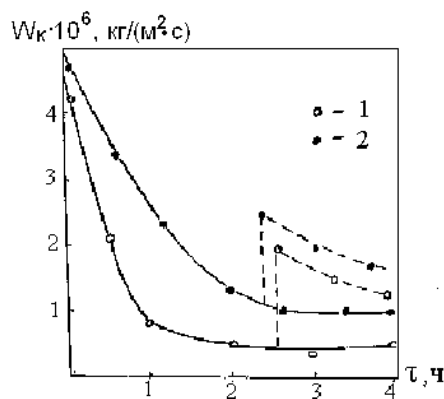


Рисунок 1 - Зависимость скорости образования коксоотложений от времени наработки.

$P = 5,1 \text{ МПа}$; $T = 660^\circ\text{C}$; Материал 12X18H10T, обработка $\nabla 7$, топливо: – АБТ, 2– РТ.

Пунктир – после прокали в среде N_2 при 600°C в течение $\tau = 0,5$.

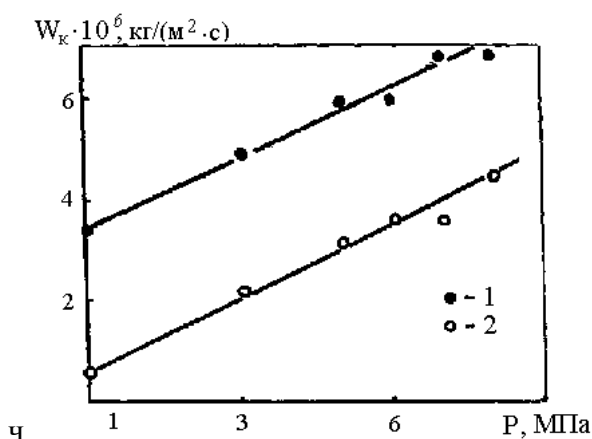


Рисунок 2 - Влияние давления топлива на начальную (1)

и стационарную (2) скорости образования кокса при термодеструкции топлива АБТ. $T_T = 710^\circ\text{C}$

Начальная скорость образования отложений при термодеструкции топлив зависит от их состава. В таблице 1 приведены величины начальных скоростей образования отложений, при термодеструкции разных топлив, отнесенные к начальной скорости образования отложений из АБТ, полученные в одинаковых условиях ($\tau = 10^{-2}$ с, $T_T = 600^\circ\text{C}$, $P = 5,1 \text{ МПа}$) на трубке из сплава ХН60ВТ.

Таблица 1

Температура стенки, $^\circ\text{C}$	Топливо					
	АБТ	РТ	Т-6	ТС-1	Т-8В	Jet A-1
640	1,0	9,6	4,2	1,2	3,5	2,7
670	1,0	5,3	3,7	1,3	3,2	2,5
720	1,0	4,6	3,1	1,1	2,7	2,2
750	1,0	3,5	2,6	1,1	2,1	1,6
780	1,0	2,6	1,8	1,0	1,4	1,3

Видно, что относительные начальные скорости образования отложений при термодеструкции в паровой фазе с ростом температуры уменьшаются. Величина

$W^{\text{топл}} / W_0^{\text{АБТ}}$ у топлив РТ и Т-6 больше, чем у топлив ТС-1, Т-8В, Jet A-1.

Необходимо отметить, что коксообразование при высокотемпературной термодеструкции биотоплив при длительной наработке сопровождается науглероживанием металлических стенок теплообменника. Осмотр продольного и поперечного сечений трубки из сплава ХН60ВТ, в которой протекала термодеструкция АБТ при температуре стенки $t_w \cong 870^\circ\text{C}$, а также видов повреждений поверхности (время наработки $\tau = 1-10$ час), показал, что стенки трубки подверглись существенным разрушениям, обусловленным высокотемпературным науглероживанием металла. Для защиты металла стенок теплообменника от высокотемпературного науглероживания при пиролизе биотоплива на внутреннюю поверхность трубок были нанесены высокотемпературные покрытия из оксидов тугоплавких металлов (Zr, V, Al) по технологии ВНИИ неорганических материалов, а также ЦИАМ (таблица 2). Испытания, проведенные на установке У-404 при температуре и давлении биотоплива 685°C и 5,2 МПа, массовой скорости потока $120 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ и температуре стенки 870°C , показали, что наименьшее количество отложений образуется на покрытии на основе оксида циркония.

Таблица 2

Привес коксоотложений на образцах, *, мг в расчете на 1 м длины				
образец 1	образец 2	образец 3	образец 4	образец 5
1,93	0,78	1,71	0,87	1,25

*Образцы 1 - трубка $\varnothing 4$ мм, длиной 0,1 м из сплава ХН60ВТ без покрытия;

2 - то же, с покрытием на основе оксида циркония;

3 - то же, на основе оксида иттрия;

4 - то же, на основе оксида циркония с катализатором;

5 - то же, на основе оксида алюминия.

Визуальный осмотр под микроскопом внутренней поверхности трубок после 4-часовых испытаний каждой и удаления коксоотложений показал, что покрытие на основе оксида циркония полностью сохранило целостность, и по внешнему виду не отличалось от исходного покрытия контрольного образца. Другие покрытия имели незначительные поверхностные ("волосяные") повреждения.

Дальнейшие испытания трубки с покрытием из оксида циркония в течение еще 50 часов показали, что внутренняя поверхность этого покрытия не претерпела изменений. Специальные исследования усталостной прочности труб с покрытиями из оксида циркония на пластичность, вибрации и термические напряжения, проведенные во ВНИИНМ, показали, что они, по крайней

мере, не уступают исходным трубам без покрытий по показателям, определяющим надежность их работы в системах охлаждения.

Библиографический список

1. Галимов Ф.М., Гарифуллин Ф.А. Ингибирование коксоотложений в условиях реализации химического хладоресурса углеводородных топлив / Межвуз. Сб. трудов «Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии». –Казань, 2001. –С.41-47.
2. Магарил Р.С. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. –М.:Химия, 1970. -224с.
3. Киришев Е.Л., Попов В.Г., Потапов А.Ю. и др. Топливо-воздушные теплообменники авиационных двигателей. –М.:МАТИ, 2008. С.34.
4. Федоров Е.П., Яновский Л.С., Краснюк В.И. и др. Интенсификация теплообмена в обогреваемых каналах при течении углеводородов сверхкритического давления / В Сб. Современные проблемы гидродинамики и теплообмена в элементах энергетических установок и криогенной техники. -М.:ВЗМИ, 1986, С.10-17.

Сведения об авторах

Яновский Леонид Самойлович, начальник отдела химмотологии ФГУП "ЦИАМ им. П.И. Баранова", д.т.н., e-mail:yanovskiy@ciam.ru

Михайлов Петр Григорьевич, профессор Российского государственного университета инновационных технологий и предпринимательства, д.т.н., e-mail:info@itbu.ru

Харин Александр Александрович, проректор Российского государственного университета инновационных технологий и предпринимательства, д.э.н., доцент, e-mail:info@itbu.ru