

УДК 621.355; 621.352.6

**Численное моделирование процесса  
термического разложения углеводородных смесей  
при течении в каналах системы охлаждения  
высокоскоростного летательного аппарата.  
Оптимизация состава топлива\***

П.Д. Токталиев<sup>1,2</sup>, И.О. Галицкий<sup>1</sup>, С.И. Мартыненко<sup>1,2</sup>, В.М. Волохов<sup>1</sup>,  
Е.С. Амосова<sup>1</sup>, А.В. Волохов<sup>1</sup>, Л.С. Яновский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
Московская область*

<sup>2</sup>*Центральный институт авиационного моторостроения  
им. П.И. Баранова, Москва*

E-mail: toktaliev@icp.ac.ru

Разработана математическая модель физико-химических процессов при турбулентном течении смесей алканов с картоновыми числами  $0 < C < 9$  в обогреваемых каналах. Для описания процесса турбулентного переноса использованы уравнения Навье–Стокса, а для описания термического разложения углеводородов применялся детальный кинетический механизм. Приведено подробное описание разработанной модели и результатов ее верификации на основе экспериментальных данных. В представленной работе модель использована для численного исследования сопряженного теплообмена в плоском обогреваемом канале системы охлаждения перспективных прямоточных авиационных двигателей на эндотермических углеводородных топливах. Выполнена двухкритериальная оптимизация исходного состава эндотермического углеводородного топлива для получения максимальных эндотермического эффекта и энергосодержания получаемой горючей смеси углеводородов, далее подаваемой в камеру сгорания двигателя. Ограничениями при оптимизации являются максимально допустимая температура стенок обогреваемого канала (условие термпрочности конструкции) и максимально допустимая степень разложения углеводородной смеси, при превышении которой начинается интенсивное образование твердых отложений на омываемых стенках канала.

**Ключевые слова:** топливо, система охлаждения, оптимизация.

**Введение**

В настоящее время во многих индустриально развитых странах ведутся широкие исследования по созданию прямоточного воздушно-реактивного двигателя (ПВРД) для высокоскоростного летательного аппарата (ВЛА) с атмосферной зоной эксплуатации [1–3].

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (соглашение № 15-11-30012 от 08.07.2015 по теме: «Суперкомпьютерное моделирование физико-химических процессов в высокоскоростном прямоточном воздушно-реактивном двигателе гиперзвукового летательного аппарата на твердых топливах»).

ПВРД включается, когда ВЛА уже набрал достаточно высокую скорость. Поскольку высота полета ВЛА составляет несколько десятков километров, сопротивление атмосферного воздуха является достаточно низким и задача ПВРД заключается лишь в компенсации аэродинамических потерь. Использование атмосферного воздуха в качестве окислителя, а также малый расход топлива позволяют обеспечить продолжительную работу ПВРД и, следовательно, увеличить дальность полета ВЛА по сравнению с другими типами двигательных установок. Перспектива существенного увеличения дальности полета ВЛА привлекает широкое внимание исследователей к ПВРД. Наиболее известные в этой области работы представлены публикациями [4–6]. Чаще всего в качестве топлива для перспективного ВЛА рассматриваются различные углеводородные соединения и их смеси.

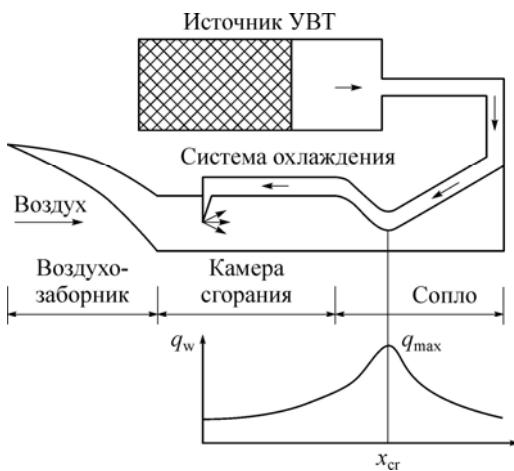
Структурная схема ПВРД показана на рис. 1. Углеводородное топливо из некоторого источника подается в систему охлаждения камеры сгорания ПВРД. Воздух при помощи воздухозаборника отбирается из атмосферы, смешивается с углеводородным топливом (УВТ), и получившаяся смесь сгорает в камере сгорания. Продукты сгорания, проходя через сопло ПВРД, истекают в атмосферу, создавая тягу двигателя.

Для создания ПВРД необходимо решить ряд научно-технических проблем, наиболее значимыми из которых являются:

- организация стабильного горения топлива в высокоскоростном воздушном потоке;
- тепловая защита теплонпряженных элементов ПВРД.

Эти проблемы тесно взаимосвязаны друг с другом и их решение имеет комплексный характер.

Весьма важным обстоятельством является способ хранения топлива на борту ВЛА: в криогенном состоянии, в сверхкритическом состоянии или в твердом виде. С точки зрения тепловой защиты ВЛА более предпочтительным является хранение топлива в криогенном состоянии, что существенно расширяет физический хладоресурс топлива. Однако использование криогенных топлив связано с технологическими трудностями — усложнением системы подачи и подготовки топлива. Аналогичная ситуация возникает и со сверхкритическом УВТ. Поэтому с точки зрения снижения эксплуатационных издержек наиболее предпочтительно хранение УВТ в твердом виде на борту ВЛА. К недостаткам хранения УВТ в твердом виде следует отнести необходимость газификации УВТ и достаточно высокую температуру продуктов газификации (400–500 °С), что снижает физический хладоресурс топлива. Другими словами, снижение эксплуатационных издержек существенно усложняет разработку ПВРД для ВЛА. Уже первые оценочные расчеты показали, что удельная плотность теплового потока в стенку камеры сгорания



ПВРД соизмерима с тепловой нагрузкой на стенки камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя. Самым теплонпряженным участком является критическое сечение сопла ( $x_{cr}$ ), где удельная плотность теплового потока  $q_{max}$  достигает величин 0,8–2,2 МВт/м<sup>2</sup> (рис. 1) в зависимости от конструкции камеры сгорания, вида топлива и назначения ВЛА.

Рис. 1. Структурная схема ПВРД и распределение тепловой нагрузки: максимальный поток тепла  $q_{max}$  от камеры сгорания в систему охлаждения в области критического сечения сопла.

В настоящее время одним из перспективных подходов к созданию ПВРД считается использование эндотермических углеводородных топлив (ЭУВТ), которые при интенсивном нагреве могут разлагаться на более простые углеводородные соединения, причем этот процесс протекает с поглощением тепла, т.е. является эндотермическим. С начала 70-х годов прошлого столетия исследования, посвященные проблеме выбора такого топлива и изучения его характеристик [7], проводятся как экспериментально, так и расчетным образом. Ввиду большого количества материалов по этой теме отметим обзорные работы [8–10], исследования, посвященные выбору топлива [11, 12], и монографии [13, 14]. Проводимые исследования, конечно, не могут быть полностью освещены в приведенных работах, однако эти работы содержат значительное количество ссылок и могут служить отправной точкой для дальнейшего анализа.

Преимуществами ЭУВТ является не только дополнительная охлаждающая способность за счет эндотермического эффекта, но и более высокая реакционная способность продуктов разложения. ЭУВТ поступает в систему охлаждения камеры сгорания ПВРД (см. рис. 1). Сначала охлаждение камеры происходит за счет физического хладоресурса, т.е. прогрева ЭУВТ до некоторой критической температуры  $T_{cr}$ . Затем ЭУВТ начинает разлагаться на более простые углеводороды и радикалы, поглощая при этом тепло из камеры сгорания (химический хладоресурс). Далее продукты разложения поступают в камеру сгорания, где вследствие высокой реакционной способности окисляются атмосферным кислородом.

Схема ВЛА на твердом топливе с использованием предварительно подготовленной горючей смеси углеводородов в качестве охладителя теплонапряженных элементов камеры сгорания аппарата была предложена в работе [15], где теоретически исследовалась подсистема предложенной схемы, состоящая из системы охлаждения и идеализированной камеры сгорания, показанных на рис. 1. Также были получены некоторые результаты моделирования процессов разложения топлива и сопряженного теплообмена в системе охлаждения ПВРД рассматриваемой схемы ВЛА [16, 17]. Однако оценить интегральные характеристики ВЛА возможно лишь при совместном рассмотрении физико-химических процессов, протекающих в системе охлаждения и камере сгорания.

Исследованию фундаментальных и прикладных задач организации процесса горения в камере сгорания летательного аппарата посвящено огромное количество работ. В настоящей работе в целях сохранения общности и получения предварительных оценок эффективности процесса горения считается, что окисление топливной смеси, поступающей из системы охлаждения в камеру сгорания, происходит без тепловых потерь, коэффициент избытка воздуха  $\alpha \approx 1$ . Получаемая таким образом величина удельного импульса является оценкой сверху для используемой углеводородной смеси и может быть скорректирована при уточнении условий в камере сгорания.

Процесс термического разложения реального углеводородного топлива, содержащего десятки компонент, основные из которых алканы, циклоалканы, олефины и ароматические углеводороды, представляет собой сложный многостадийный гетерофазный процесс [18]. При этом наибольшим эндотермическим эффектом при разложении углеводородов в отсутствие кислорода обладают элементарные реакции отрыва атома водорода от сравнительно коротких молекул алканов с формированием алкил-радикалов. Подобные реакции протекают на начальной стадии разложения исходного углеводородного соединения, обратные же экзотермические реакции рекомбинации протекают на более поздних стадиях процесса разложения.

Целью представленной работы является построение и верификация математической модели процесса разложения сложной углеводородной смеси в турбулентном потоке

в плоском канале, а также изучение характеристик эндотермического эффекта, потенциально возможного к реализации в условиях системы охлаждения ПВРД с использованием модельного многокомпонентного углеводородного топлива с учетом энергосодержания результирующей горючей смеси.

Статья структурирована следующим образом. Во введении обоснована актуальность задачи о моделировании физико-химических процессов в системе охлаждения камеры сгорания ПВРД и описаны условия эксплуатации двигателя. В разделе 1 приведено математическое описание протекающих физических процессов (конвективно-диффузионного переноса на основе полных уравнений Навье–Стокса) и химического разложения УВТ на основе детального кинетического механизма. Раздел 2 посвящен верификации разработанной математической модели, а в разделе 3 представлены результаты оптимизации состава эндотермического УВТ для получения максимального эндотермического эффекта и энергосодержания получаемой горючей смеси углеводородов.

### 1. Математическая модель физико-химических процессов в системе охлаждения

Расчетная область ограничена плоским каналом с большим значением соотношения  $L/D$ , где  $L$  — длина канала, а  $D$  — поперечный размер (рис. 2). Для расчетов использован канал с  $L/D = 35$ , а в верификационных расчетах — канал с  $L/D = 34,5$ .

Математическая модель течения реагирующей смеси углеводородов включает стационарные уравнения неразрывности компонент, импульса и энергии в плоском приближении:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i Y_k) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j Y_k) = -\frac{\partial \bar{J}_k}{\partial x_i} + S_k, \quad i, j = 1, 2, \quad k = 1 \dots N, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ (\mu + \mu_t) \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij} \right], \quad i, j = 1, 2, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i} (u_i (\rho E + p)) = & \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \left( \lambda_m + \frac{c_{p,m} \mu_t}{Pr_t} \right) \frac{\partial T}{\partial x_j} - \sum_{j=1}^N h_j \bar{J}_j + u_i (\tau_{ij})_{\text{eff}} \right] - \\ & - \sum_{j=1}^N \frac{h_j}{M_j} S_j, \quad i = 1, 2, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность,  $u$  — скорость,  $p$  — статическое давление,  $T$  — температура смеси,  $\mu$ ,  $\mu_t$  — динамические молекулярная и турбулентная вязкости,  $Y_i$  — массовая концентрация  $i$ -го компонента,  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера,  $k$  — кинетическая энергия турбулентных пульсаций,  $h$  — энтальпия,  $E = h - p/\rho + u^2/2$  — удельная полная энергия жидкого объема,  $\lambda_m$  — коэффициент молекулярной теплопроводности смеси;  $c_{p,m}$  — теплоемкость при

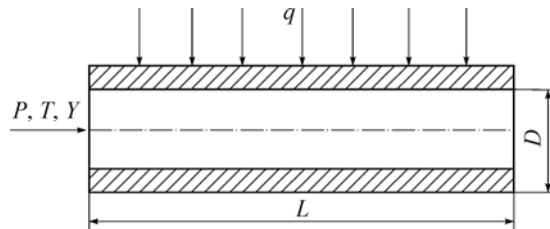


Рис. 2. Расчетная область.

постоянном давлении смеси,  $Pr_t = 0,8$  — турбулентное число Прандтля,  $M_j$  — молярный вес  $j$ -го компонента,  $N$  — общее количество компонент в смеси. Для тензора вязких напряжений  $(\tau_{ij})_{\text{eff}}$  использовано следующее выражение:

$$(\tau_{ij})_{\text{eff}} = (\mu + \mu_t) \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} (\mu + \mu_t) \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k},$$

диффузионный массовый поток  $\bar{J}_j$  представлен с учетом термодиффузии как

$$\bar{J}_i = - \left( \rho D_{m,i} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{1}{T} \nabla T,$$

в последнем соотношении  $D_{m,i}$  и  $D_{T,i}$  — коэффициенты массовой и термической диффузии компонент смеси соответственно,  $Sc_t = 0,7$  — турбулентное число Шмидта. Источниковый член в уравнениях (1) и (3)  $S_k$ , связанный с протеканием химических реакций, учитывает параметры турбулентности в соответствии с обобщенной моделью диссипации вихря [19, 20]. При использовании данного подхода предполагается, что химические реакции происходят в так называемых «мелкомасштабных» структурах, линейный масштаб которых определяется соотношением  $\xi^* = C_\xi (\nu \varepsilon / k^2)^{0,75}$ , где  $C_\xi$  — константа,  $\nu$  — кинематическая вязкость,  $\varepsilon$  — скорость изотропной диссипации турбулентности. Элементарная реакция при этом протекает в течение времени  $\tau^* = C_\tau (\nu / \varepsilon)^{0,5}$  в реакторе идеального смешения объема  $\xi^{*3}$  с начальными условиями, полученными локально в ячейке расчетной области и при постоянном объеме в течение времени  $\tau^*$ . Скорости реакций определяются в соответствии с используемым кинетическим механизмом. Тогда источниковый член в уравнении переноса для массовой доли компонента  $i$  смеси (1) и энергии (3) имеет вид:

$$S_i = \frac{\rho (\xi^*)^2}{\tau^* (1 - (\xi^*)^3)} [Y_i^* - Y_i].$$

Для замыкания уравнений (1)–(3) использовались модель турбулентности и уравнение состояния Пенга–Робинсона для сверхкритической жидкости. Коэффициенты переноса для индивидуальных компонент смеси (молекулярной вязкости, теплопроводности и диффузии) рассчитывались на основе кинетической теории по известной структуре молекул компонент смеси. Для получения коэффициентов переноса для смеси применялось осреднение.

В твердом теле (т.е. в конструкции системы охлаждения) использовалось уравнение теплопроводности в виде

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \lambda_s \frac{\partial T}{\partial x_j} \right] = 0, \quad (4)$$

причем коэффициент теплопроводности  $\lambda_s$  считался постоянным. Граничные условия для системы (1)–(4), дополненной уравнениями переноса энергии турбулентных пульсаций и диссипации, а также уравнением состояния, задавались на входе и выходе канала системы охлаждения (рис. 2), на внутренних и внешних поверхностях твердых стенок. На входе использовались условия Дирихле для давления  $p_0$ , температуры  $T_0$ , параметров турбулентности  $k$ ,  $\varepsilon$ , массовых концентраций  $Y_i$  компонент смеси, вектора скорости.

На выходе из канала — мягкие граничные условия (однородные условия Неймана). На стенке, помимо условий прилипания и непротекания для компонент скорости, применялось условие гладкости теплового потока

$$\left[ \lambda_s \frac{\partial T}{\partial x_j} \right]_s = \left[ \lambda_m \frac{\partial T}{\partial x_j} \right]_f,$$

на внешней границе твердого тела не граничащей с жидкостью использовались адиабатические условия.

Сформулированная краевая задача позволяет рассчитать турбулентный перенос смеси углеводородных веществ в канале и составляет «физическую» часть разработанной математической модели.

Для численного решения системы (1)–(4), дополненной уравнениями переноса для турбулентных характеристик реагирующего течения, использовался конечно-объемный подход, реализованный на базе солвера reactingFoam в открытом пакете библиотек OpenFOAM v.2.3 [21]. Для решения прямой кинетической задачи и расчета коэффициентов переноса в многокомпонентном приближении использовался открытый пакет Cantera [22]. Все расчеты были проведены на кластере ИПХФ РАН с использованием 50 4-ядерных узлов с процессорами Intel Xeon 5356 и сетевой файловой системой. Для диспетчеризации выполняемых расчетов на кластере и организации очереди заданий и оптимизационной процедуры, основанной на совместном использовании OpenFOAM и Cantera, был разработан отдельный Python модуль.

### **Кинетический механизм химических реакций**

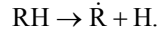
Определяющим элементом математической модели реагирующего течения является используемый реакционный механизм. Кинетический механизм термического разложения углеводородов имеет разветвленную радикально-цепную структуру с преобладанием реакций дегидрирования, расщепления и отрыва атомов водорода с образованием алкильных радикалов и алкенов. Наибольшую универсальность и точность для описания процессов разложения предоставляют детальные кинетические механизмы, содержащие полный набор элементарных реакций для широкого диапазона условий. Слабой стороной таких механизмов является недостаточная обоснованность параметров некоторых элементарных реакций, а также их вычислительная трудоемкость. Подобные механизмы постоянно уточняются при помощи расчетов и экспериментальных исследований. В настоящей работе использован детальный кинетический механизм, построенный на основе механизмов, предложенных в работах [23] и [24], а также механизма «ТераСуг» [18], развитого во ВНИИОС. Он включает для гексадекана 2102 компонент и 8056 элементарных реакций и позволяет описывать низко- и высокотемпературное окисление и разложение алканов вплоть до гексадекана. В применении к конкретной системе охлаждения (СО) использовалась бескислородная часть полученного реакционного механизма, что позволило существенно сократить количество компонент (до 196), в число которых были включены структурные изомеры тяжелых алканов, и количество элементарных реакций (до 1058). Механизм состоит из следующих классов реакций.

1. Реакции высокотемпературного мономолекулярного разложения алкана и обратные им реакции рекомбинации и диспропорционирования. Типичным примером такой реакции в прямом направлении является гомолитическое разложение пентана с образованием алкил радикалов этана и пропана:

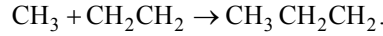


2. Реакции замещения или отрыва атома водорода от молекулы алкана или алкена. В зависимости от положения атомов водорода в молекуле алкана эти реакции могут

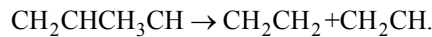
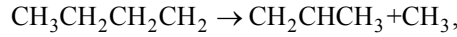
существенно отличаться по энергии активации, в результате чего образуются радикалы с различным положением валентного электрона. Общая схема для реакций этого класса:



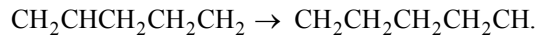
3. Реакции присоединения алкил-радикала к молекуле алкена. Важной реакцией этого класса является присоединение метил-радикала к этену:



4. Реакции распада алкил- и алкенил-радикалов по связи, находящейся в  $\beta$ -положении к атому углерода с валентным электроном. Примером таких реакций может быть распад радикалов производных бутана:



5. Реакции изомеризации радикалов, связанные с внутримолекулярным переходом атома водорода и протекающие через промежуточные циклические активированные комплексы. Пример для радикалов пентана:



Иллюстрацией всех вышеописанных классов реакций может служить упрощенная схема разложения *n*-пентана в условиях СО при температурах  $T < 1100$  К и сверхкритических давлениях, приведенная на рис. 3 в виде связанного графа. Ребрам графа на схеме соответствуют реакции, узлам — химические компоненты реакционного механизма. Схема получена на основе решения прямой кинетической задачи с использованием детального

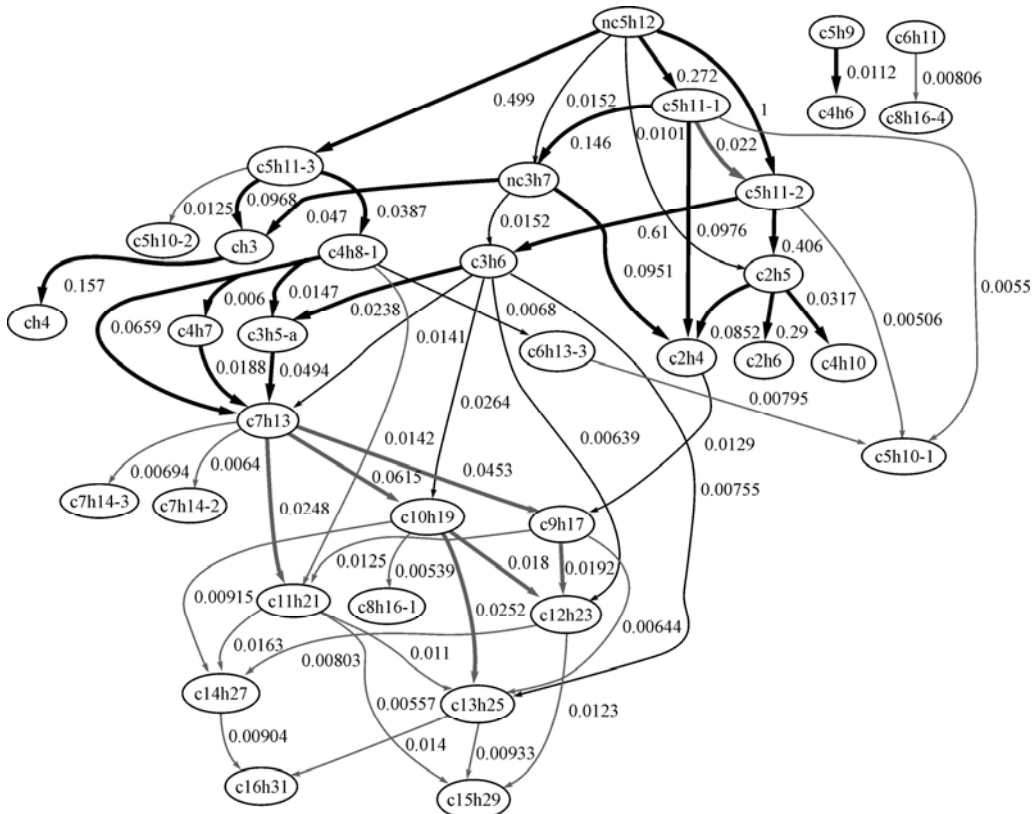


Рис. 3. Схематическое представление кинетики процесса пиролиза *n*-пентана в условиях системы охлаждения.

бескислородного механизма для времен пребывания *n*-пентана в СО  $t \approx 0,1$  с. Экзотермическим реакциям на схеме соответствует светлый цвет ребер, эндотермическим — темный. Толщина ребер графа на схеме пропорциональна потоку массы от исходного компонента. Из-за недостатка места на схеме отображено около 10 % всех протекающих в этих условиях химических превращений, представленных в виде ребер.

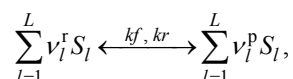
## 2. Сравнение с экспериментальными данными

Для верификации модели течения реагирующей смеси алканов были использованы данные экспериментов в реакторных условиях [25] и при течении в круглом канале [26]. Было проведено сравнение результатов расчетов по выбранной схеме детального химического механизма с экспериментальными данными [25, 26] по выходу основных продуктов.

В работе [25] авторы приводят данные по экспериментальному исследованию процесса пиролиза *n*-декана, полученные в принстонском атмосферном проточном реакторе, представляющем собой цилиндрический кварцевый канал с обогреваемыми секциями и системой подготовки реагирующей смеси. Подробное описание экспериментальной установки и средств диагностики представлены в работах [27, 28]. Экспериментальные данные включают в себя значения концентраций *n*-декана и его продуктов для экспериментов с пиролизом и окислением *n*-декана в различные моменты времени. Данные по условиям эксперимента для процессов пиролиза и окисления приведены в табл. 1. Верификационные расчеты с использованием данных [25] были проведены для прямой кинетической задачи

$$\frac{dX_k}{dt} = \dot{\omega}_k, \quad k = 1 \dots 196,$$

здесь  $X_k$  — мольная доля *k*-го компонента,  $\dot{\omega}_k$  — мольная скорость образования компонента *k* в сечении за счет протекания гомогенных реакций. Для определения источников члена в правой части уравнения неразрывности для индивидуального компонента применялся кинетический механизм реакции в виде



где  $\nu_l^r, \nu_l^p$  — стехиометрические коэффициенты реагентов и продуктов реакции соответственно (стехиометрические коэффициенты прямой и обратной реакций),  $S_l$  — символ компонента,  $kf, kr$  — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно. Подобные соотношения можно представить для каждой элементарной реакции в системе. Тогда  $\dot{\omega}_k$  имеет вид

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^I \left[ \left( \nu_i^p - \nu_i^r \right) \left( kf_i \prod_{k=1}^K [X_k]^{\nu_i^r} - kr_i \prod_{k=1}^K [X_k]^{\nu_i^p} \right) \right],$$

здесь *i* — номер реакции с участием компонента *k*, *I* — общее число таких реакций,  $X_k$  — мольная концентрация компонента *k* в реакции *i*, *K* — общее число реагентов или

Таблица 1

Условия проведения эксперимента [25]

Тип процесса	Смесь на входе (вещества)	Концентрация <i>n</i> -декана, млн <sup>-1</sup>	Начальная температура, К	Давление, атм
Пиролиз	$nC_{10}H_{22} + N_2$	1456	1060	1
Окисление	$nC_{10}H_{22} + O_2 + N_2$	1452 ( $O_2 + N_2$ в стехиометрии)	1019	1



продуктов реакции. Выражение в квадратных скобках — скорость образования выбранного компонента  $k$  в  $i$ -ой реакции, выражение в больших круглых скобках характеризует степень завершенности реакции.

Основными выходными продуктами при термическом разложении *n*-декана в проточном реакторе являются этилен и пропилен, а также метан, этан и ацетилен. Сравнение результатов расчетов и измеренных концентраций *n*-декана и основных продуктов разложения показано на рис. 4: пиролизу соответствует рис. 4а, окислению — рис. 4б. Основными продуктами окисления являются этилен, монооксид углерода, бутилен-1, пропилен, метан, гексен-1 и этан. Из рис. 4 видно, что результаты расчетов, проведенных на основе выбранного детального механизма пиролиза *n*-декана, хорошо совпадают с данными эксперимента. Расхождение в концентрациях основных веществ не превышает 10%. Что касается процесса окисления *n*-декана, на рис. 4 видно, что расчетная концентрация СО возрастает раньше, чем это следует из экспериментальных данных. Последнее связано, как отмечают и авторы работ [23, 25], с неточностью определения параметров реакций взаимодействия  $C_3H_5$  и  $HO_2$ .

Для верификации используемой математической модели течения с учетом процессов конвективного переноса и диффузии было проведено сравнение расчетных данных с результатами экспериментов [26] в обогреваемом канале. Экспериментальная установка [26] представляла собой стальной секционный цилиндр, размещенный внутри обогревателя и препарированный на внешней поверхности набором термопар. Диагностика осуществлялась посредством газохроматографического и масс-спектрометрического анализа. Данные по режимным параметрам — температуре, массовому расходу и давлению — измерялись посредством термопар, контроллера расхода и датчиков давления. В качестве рабочего тела в экспериментах использовалась смесь *n*-декана и гелия. Там же были приведены данные по профилям температур и составу смеси на выходе для трех объемных расходов через реактор — 0,3, 0,5, 0,7 мл/мин, и пяти давлений в выходном сечении реактора —  $P = 3,45, 5,17, 7,93, 9,31, 11,38$  МПа. Подробное описание установки и методики проведения эксперимента могут быть найдены в работе [26].

Сравнение расчетных и экспериментальных данных в долях выходных продуктов для алканов и алкенов из ряда  $C_1$ – $C_5$  в выходном сечении канала приведено на рис. 5а, для ряда  $C_5$ – $C_9$  — на рис. 5б. Данные приведены для давления  $P = 5,17$  МПа и объемного расхода *n*-декана на входе в канал 0,5 мл/мин. Темным цветом показаны экспериментальные данные, светлым — расчетные. Экспериментальные данные приведены в осредненном по расходу виде для трех режимов проведения эксперимента:  $G = 0,3, 0,5, 0,7$  мл/мин,

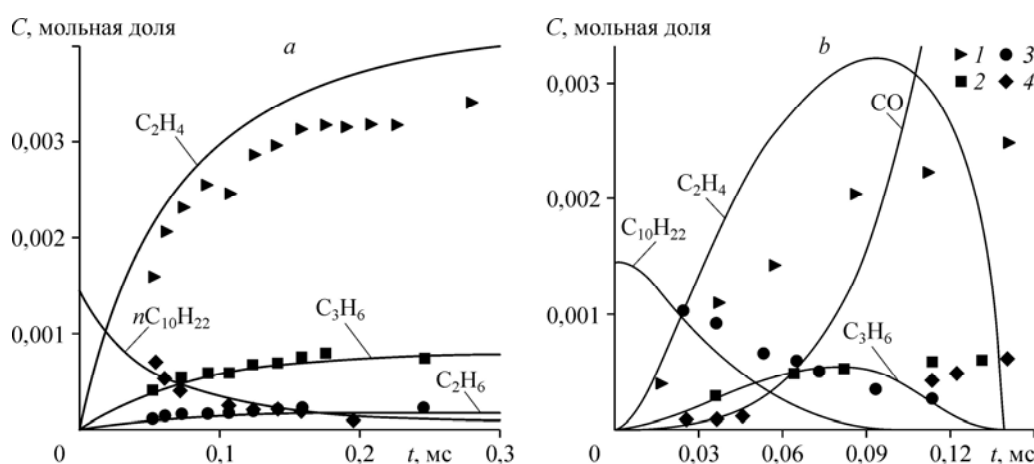


Рис. 4. Сравнение расчетных и экспериментальных профилей компонент  $C_2H_4$  (1),  $C_3H_6$  (2),  $C_2H_6$  (3),  $C_{10}H_{22}$  (4) в условиях проточного реактора для пиролиза (а) и для окисления (б).

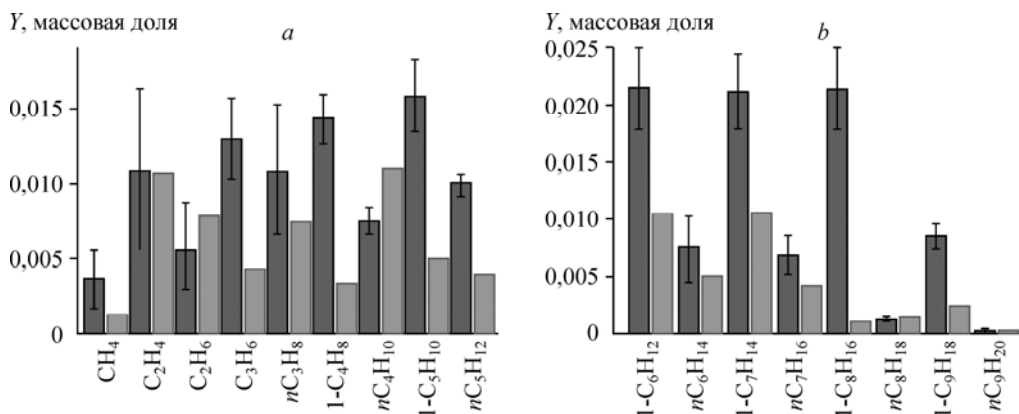


Рис. 5. Сравнение расчетных и экспериментальных массовых долей индивидуальных компонент на выходе из канала для ряда C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> (a) и для ряда C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub> (b).

доверительные интервалы для полученных средних значений на рис. 5 отмечены черными вертикальными отрезками. Доверительные интервалы указывают погрешность полученных экспериментальных данных [26]. Из рисунка видно, что расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются по концентрациям нормальных алканов, но хуже совпадают для алкенов. Для алкенов и их изомеров в расчете наблюдаются заниженные значения концентраций, что, скорее всего, связано со сложностью разделения изомеров в эксперименте (использовался хроматографический анализ), и, таким образом, с измерением концентраций не индивидуальных изомеров, а их композиций.

Таким образом, данные по основным характеристикам процесса термического разложения сложных углеводородов, полученные с помощью разработанной математической модели, показывают хорошее соответствие имеющимся экспериментальным данным как в реакторных условиях без учета конвективного переноса и диффузии, так и в условиях канального течения с подводом тепла.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Равновесные концентрации веществ в системе охлаждения. Эндотермический эффект

В системе охлаждения протекают процессы термического разложения и неполного окисления при недостатке окислителя — молекулярного кислорода (обычно массовая доля растворенного в топливе кислорода не превышает 3–5 %). В камере сгорания (КС) протекают в основном быстрые окислительные процессы при избытке воздуха. В случае эндотермического топлива после его прохождения через СО в КС поступает и вступает в окислительные реакции неизвестная заранее смесь более легких, чем исходный углеводород, продуктов разложения исходного топлива.

Время достижения равновесия процессов термического разложения исходного топлива в СО можно оценить, используя описанную выше кинетическую схему. Это время является критическим параметром, который определяет не только газодинамическую структуру течения, но и характеристики теплообмена во всей СО. Для эффективного использования эндотермических реакций с радикалами — продуктами разложения исходного углеводородного топлива, время пребывания в системе смеси должно быть существенно меньшим необходимого для выхода на химическое равновесие. Это связано с тем, что основные эндотермические реакции, как было упомянуто выше, протекают на стадии ветвления цепей и интенсивного образования радикалов, эта стадия соответствует второму этапу классического механизма Райса–Герцфельда. В качестве иллюстрации на рис. 6 для условий реактора идеального смешения при  $T = 900$  К,  $P = 50$  атм проведено сравнение

Рис. 6. Сравнение эндотермического эффекта этана, пропана, бутана и пентана.

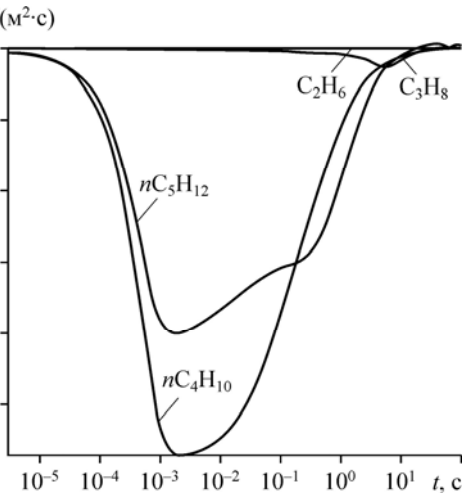
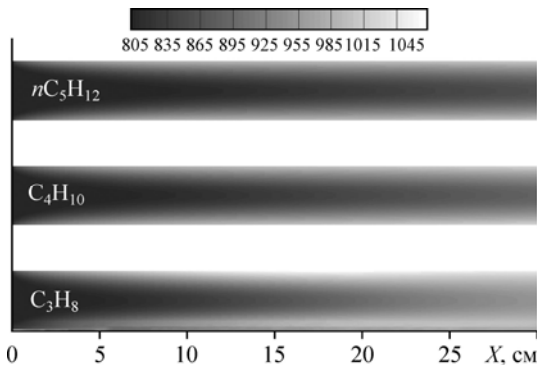
качественного поведения по времени интегрального теплового эффекта при разложении предельных углеводородов из ряда  $C_2$ – $C_5$ . Тепловой эффект реагирующей системы  $Q(t)$  в изотермических условиях может служить одной из возможных оценок химического хладоресурса используемого топлива. Таким образом, суммарное количество теплоты  $Q_\Sigma$ , которое способна поглотить ( $Q_\Sigma < 0$ ) или выделить ( $Q_\Sigma > 0$ ) система, может быть опреде-

лено с помощью выражения  $Q_\Sigma = \int_0^{t_0} Q(t) dt$ , здесь  $t_0 > 0$  — первый по счету момент времени, соответствующий  $Q(t) = 0$ , на рис. 6  $t_0$  соответствует значению абсциссы при первом пересечении с ней графиков,  $Q_\Sigma$  — площадь под графиками на интервале  $(0, t_0)$ . Модуль величины  $Q_\Sigma$  для рассматриваемых условий приведен в табл. 2. Как видно из таблицы, для модельных условий без учета конвективных и диффузионных процессов бóльший эндотермический эффект принадлежит н-бутану, второе место из рассмотренных алканов занимает н-пентан, на третьем и четвертом местах — пропан и этан соответственно.

Таким образом, в реакторных условиях с точки зрения эндотермического эффекта предпочтительно из чистых веществ использовать бутан и пентан, однако учет конвективных и диффузионных процессов меняет ситуацию. На рис. 7 приведены поля температур в плоском канале СО для рассмотренных выше индивидуальных алканов ряда  $C_2$  –  $C_5$ . Геометрия канала показала на рис. 2, граничное условие на верхней стенке соответствовало тепловому потоку в  $70 \text{ кВт/м}^2$ , скорость на входе в канал принималась равной  $1 \text{ м/с}$ , давление  $P = 50 \text{ атм}$ .

Таблица 2  
Суммарная поглощенная за счет разложения теплота  $Q_\Sigma$   
для чистых веществ  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$  при  $T = 900 \text{ К}$ ,  $P = 50 \text{ атм}$

Соединение	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$
$Q_\Sigma$ , МДж/(м <sup>2</sup> с)	1,663	2,901	14,712	9,438



Из рис. 6 видно, что наилучшим из рассмотренных индивидуальных веществ при течении в канале является н-пентан, однако, учитывая возможность взаимодействия радикалов, можно предположить еще большее увеличение эндотермического эффекта при использовании в СО не индивидуального вещества, а смеси алканов.

Рис. 7. Поля температур в канале для алканов ряда  $C_3$ – $C_5$ .

В связи с этим в следующем разделе рассматривается задача получения наибольшего эндотермического эффекта при подаче в СО смеси нормальных алканов из ряда  $C_1-C_8$ . Следует упомянуть, что глубокое разложение исходного углеводорода ведет к образованию нежелательных последствий в виде твердых отложений на внутренних поверхностях канала, различные способы борьбы с этим явлением описаны в работах [14, 29].

### 3.2. Оптимизация химического состава газовой смеси, поступающей в систему охлаждения

Основным результатом, полученным с помощью представленной выше модели физико-химических процессов, протекающих в системе СО–КС, явилась разработка метода оптимизации состава исходного топлива при условии оценки импульса тяги из термодинамических принципов, т.е. оценки сверху, без конкретизации параметров камеры сгорания. В настоящей работе использован следующий принцип оптимизации газовой смеси, поступающей в СО из системы генерации УВТ: достижения максимальной тяги при выполнении условия неразрушения конструкции, т.е. при условии непревышения температуры стенки системы охлаждения критического значения.

Рассмотрим следующую задачу оптимизации:

$$\min_Y \left\{ \overline{T_{\text{out}}(Y)}, \sup_X I^{-1}(X, Y) \right\}, \quad Y \in S_1, X \in S_2, \quad (5)$$

где  $Y$  — вектор массовых концентраций компонент смеси на входе в СО,  $S_1$  — множество допустимых значений для массовых концентраций на входе в СО,  $\overline{T_{\text{out}}(Y)} = H_1(Y)$  — первая целевая функция, представляющая собой среднюю по массе температуру смеси на выходе из канала СО,  $X$  — вектор параметров задачи, не связанных с концентрациями на входе в СО, при этом данные параметры не являются варьируемыми и к ним относятся все необходимые для корректной постановки задачи решения системы (1)–(4), а также аналогичные параметры, связанные с камерой сгорания, таким образом, вектор  $X$  состоит из режимных и геометрических характеристик системы охлаждения и камеры сгорания. Пусть  $I(X, Y)$  — удельный импульс, потенциально достижимый в рассматриваемой системе СО–КС при фиксированном векторе  $X$ , тогда при использовании равновесных оценок для температуры пламени и отсутствии потерь энергии в КС имеем  $\sup_X I^{-1}(X, Y) = H_2(Y)$  — верхняя грань множества  $I(X, Y)$  и вторая целевая функция.

Из определения массовых концентраций также следуют ограничения на компоненты вектора  $Y$ :

$$Y_i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^N Y_i = 1, \quad (6)$$

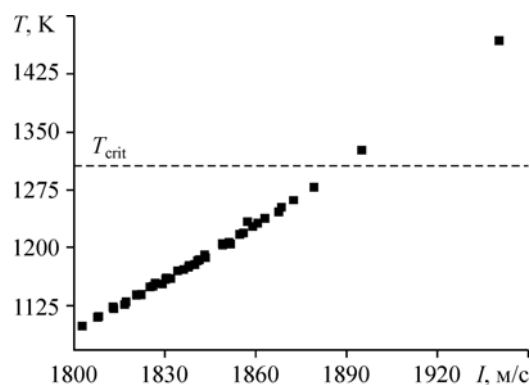
кроме этого в рассматриваемой задаче в качестве возможных компонент смеси на входе рассматривались только вещества из класса алканов с ограничениями на карбоновое число  $0 < C < 9$ . Таким образом, вектор  $Y$  состоит из 8 элементов, соответствующих концентрациям веществ из ряда метан–октан. Будем искать такие решения  $Y^*$  задачи (5) с ограничениями (6), для которых выполняется условие

$$H_i(Y^*) \leq H_i(Y), \quad i = 1, 2, \quad Y \in S_1,$$

будем называть такие решения оптимальными по Парето. В качестве первой серии оптимизационных расчетов рассматривались алканы с карбоновыми числами  $C$  от 1 до 8. Результаты оптимизационных расчетов в осях, соответствующих двум целевым функциям — удельному импульсу и средней по массе температуре смеси на выходе из канала СО,

Рис. 8. Результаты оптимизации состава смеси алканов.

приведены на рис. 8. Смысл полученного результата можно продемонстрировать на следующем примере. Если выбрать в качестве критической температуры  $T_{crit}^{crit}$ , при которой конструкция СО–КС не разрушается, например, 1305 К, то максимально достижимый при этом удельный импульс будет равен 1890 м/с.



### Заключение

Разработана математическая модель системы охлаждения и связанной с ней камеры сгорания высокоскоростного летательного аппарата. Модель описывает турбулентное течение реагирующей смеси углеводородов в плоском канале (системе охлаждения) с интенсивным подводом тепла через стенку. Предложена кинетическая схема процесса пиролиза углеводородов в системе охлаждения. На основе модели проведено численное исследование процессов сопряженного теплообмена и пиролиза углеводородной смеси в модельной системе охлаждения ВЛА. Результаты расчетов в условиях реактора и расчетов реагирующего течения в круглом канале верифицированы по данным экспериментов. На основе разработанной математической модели турбулентного реагирующего течения смеси углеводородов в плоском канале с использованием детального кинетического механизма проведена оптимизация исходной смеси алканов с ограничениями, где в качестве целевых функций выбраны средняя по сечению температура смеси на выходе из модельной системы охлаждения и максимальный удельный импульс горючей смеси продуктов разложения. Построено множество оптимальных решений по Парето и показано, что смеси, соответствующие оптимальным решениям содержат значительное количество алканов с карбоновыми числами  $C = 4, 5$ .

### Список литературы

1. Fry R.S. A century of ramjet propulsion technology evolution // J. Propulsion and Power. 2004. Vol. 20, No. 1. P. 27–58.
2. Curran E.T. Scramjet engines: the first forty years // J. Propulsion and Power. 2001. Vol. 17, No. 6. P. 1138–1148.
3. Segal C. The scramjet engine: processes and characteristics. Cambridge University Press, 2009. 270 p.
4. Roudakov A.S., Schickhman Y., Semenov V., Novelli Ph., Fourt O. Flight testing an axisymmetric scramjet: russian recent advances // 44th Congress of the Int. Astronautical Federation, Oct. 16–22, 1993, Graz, Austria. IAF-93-S. 4.485.
5. Holland S.D., Woods W.C., Englund W.C. Hyper-X research vehicle experimental aerodynamics test program overview // J. Spacecraft and Rockets. 2001. Vol. 38, No. 6. P. 828–835.
6. Gardner A.D., Hannemann K., Pauli A., Steelant J. Ground testing of the HyShot supersonic combustion flight experiment in HEG // Shock Waves / Eds. Z. Jiang. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005. P. 329–334.
7. Lander H., Nixon A.C. Endothermic fuels for hypersonic vehicles // J. Aircraft. 1971. Vol. 8, No. 4. P. 200–207.
8. Edwards T. Cracking and deposition behavior of supercritical hydrocarbon aviation fuels // Combustion Sci. and Technology. 2006. Vol. 178. P. 307–334.
9. Vaccaro S., Malangone L. Catalytic combustion for supplying energy for endothermic reaction // J. Advanced Chemical Engng. 2014. Vol. 4, No. 2. P. 1–16.
10. Ning W., Yu P., Jin Z. Research status of active cooling of endothermic hydrocarbon fueled scramjet engine // Proc. of the Institution of Mech. Engineers, Part G: J. Aerospace Engng. 2012. Vol. 227, No. 11. P. 1780–1794.
11. Pike J. The choice of propellants: a similarity analysis of scramjet second stages // Philosophical Transactions. Roy. Soc. Lond. A. 1999. Vol. 357, No. 1759. P. 2357–2378.
12. Lewis M.J. Significance of fuel selection for hypersonic vehicle range // J. Propulsion and Power. 2001. Vol. 17, No. 6. P. 1214–1221.

13. Шигабиев Т.Н., Яновский Л.С., Галимов Ф.М., Иванов В.Ф. Эндотермические топлива и рабочие тела силовых и энергетических установок. Казань: Казанский науч. центр РАН, 1996. 264 с.
14. Мякочин А.С., Яновский Л.С. Образование отложений в топливных системах силовых установок и методы их подавления. М.: Изд-во МАИ, 2001. 224 с.
15. Volokhov V., Toktaliev P., Martynenko S., Yanovskiy L., Volokhov A., Varlamov D. Supercomputer simulation of physicochemical processes in solid fuel ramjet design components for hypersonic flying vehicle // Communications in Computer and Information Sci. 2016. Vol. 687. P. 236–248.
16. Volokhov V.M., Toktaliev P.D., Martynenko S.I. Numerical simulation of the conjugate heat transfer in the cooling system of the combustion chambers of the aviation ramjet on the endothermic fuels // ECCOMAS. 2016. Vol. 1. P. 979–991.
17. Токталиев П.Д., Бабкин В.И., Мартыненко С.И. Моделирование сопряженного теплообмена в элементах конструкции системы охлаждения авиационных двигателей на эндотермических топливах // Тепловые процессы в технике. 2015. № 4. С. 162–166.
18. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е., Меньшиков В.А., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. М: Химия, 1987. 740 с.
19. Ertesvag I.S., Magnussen B.F. The eddy dissipation turbulence energy cascade model // Combustion Sci. and Technology. 2000. Vol. 159, No. 1. P. 213–235.
20. Lysenko D.A., Ertesvag I.S., Rian K.E., Lilleberg B., Christ D. Numerical simulation of turbulent flames using the eddy dissipation concept with detailed chemistry // Computational Mechanics / Ed. B. Skallerud, H.I. Andersson. Trondheim: Tapir Academic Press, 2013. P. 159–178.
21. Электронный ресурс: <http://www.openfoam.com>
22. Goodwin D.G., Moffat H.K., Speth R.L. Cantera: an object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. 2017. Version 2.3.0. <http://www.cantera.org>.
23. Westbrook C.K., Pitz W.J., Herbineta O., Curran H.J., Silke E.J. A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of *n*-alkane hydrocarbons from *n*-octane to *n*-hexadecane // Combustion and Flame. 2009. Vol. 156. P. 181–199.
24. Электронный ресурс: <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
25. Zepiери S.P., Klotz S.D., Drye F.L. Modeling concepts for larger carbon number alkanes: a partially reduced skeletal mechanism for *n*-decane oxidation and pyrolysis // Proc. Combust. Inst. 2000. Vol. 28. P. 1587–1595.
26. Ward T.A., Ervin J.S., Zabarnick S., Shafer L. Pressure effects on flowing mildly-cracked *n*-decane // J. Propulsion and Power. 2005. Vol. 21, No. 2. P. 344–355.
27. Yetter R.A., Dryer F.L., Rabitz H. Flow reactor studies of carbon monoxide/hydrogen/oxygen kinetics // Combustion Sci. and Technology. 1991. Vol. 79. P. 129–140.
28. Fischer S.L., Dryer F.L., Curran H.J. The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors // Int. J. Chemical Kinetics. 2000. Vol. 32, No. 12. P. 713–740.
29. Токталиев П.Д., Мартыненко С.И., Яновский Л.С., Волохов В.М., Волохов А.В. Особенности окисления модельного углеводородного топлива в канале под воздействием электростатического поля // Изв. Акад. наук. Серия химич. 2016. Т. 65, № 8. С. 2011–2017.

*Статья поступила в редакцию 25 января 2018 г.,  
после доработки — 27 августа 2018 г.,  
принята к публикации 11 декабря 2018 г.*