

УДК 66.069.8

М. П. Сало, Е. А. Терещенко, Г. М. Иваницкий

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГОРЮЧИХ МЕТОДОМ СБРОСА ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

Предложен альтернативный способ обезвоживания керосина, основанный на применении циклической технологии сброса пересыщения с использованием сухого азота. Выполнено сравнение удельных затрат азота и времени на проведение операций обезвоживания и даны рекомендации по их применению в комплексах хранения и подготовки горючего стартовых комплексов космодромов.

Запропоновано альтернативний спосіб зневоднення гасу, який ґрунтується на застосуванні циклічної технології скидання пересичення з використанням сухого азоту. Виконано порівняння питомих витрат азоту та часу на проведення операцій зневоднення та надано рекомендації щодо їх застосування в комплексах зберігання й підготовки пального стартових комплексів космодромів.

An alternative method of kerosene dehydration is proposed, which is based on application of cyclic technology of supersaturation decrease using dry nitrogen. A comparison of nitrogen and time specific consumption in dehydration operations is done and recommendations are given for their use in the cosmodromes' launch complexes fuel storage and preparation facilities.

Введение

Углеводородные горючие (УВГ), такие как Т-1, Т-6 и нафтил, нашли широкое применение в ракетной технике. Это связано с тем, что УВГ обладают высокой теплотой сгорания, производятся в больших масштабах нефтеперерабатывающей промышленности и не вызывают каких-либо трудностей при применении. Этому способствовал обширный и многолетний опыт применения горючих в других отраслях техники [1, 2].

Так, в семействе трехступенчатых ракет-носителей (РН) среднего класса «Союз-2» в качестве топлива на первой ступени (блоки Б, В, Г и Д) и второй ступени (блок А) используется горючее Т-1, а на третьей ступени (блок И) в зависимости от модификации – горючее Т-1 либо нафтил [3]. Для заправки универсальных ракетных модулей РН «Ангара» разработки ГКНПЦ им. М. В. Хруничева используется нафтил [4].

На РН «Зенит» в качестве горючего на первой и второй ступенях используется нафтил [5].

Обычно заправка баков РН осуществляется горючим с температурой в диапазоне от -25 до -30°С. Это позволяет при одном и

том же объеме топливного бака РН заправить большую массу. Реализация температурной подготовки топлива налагает требование решения дополнительного комплекса задач, связанных с удалением из УВГ избыточного количества растворенной воды перед началом охлаждения горючего. Это обусловлено тем, что при охлаждении растворимость воды в горючем уменьшается, вода выделяется в виде мелких капель, которые замерзают, превращаются в кристаллы льда и при заправке баков могут забить фильтры [6].

При создании РН «Зенит» с целью снижения затрат на топливоподготовку в средствах заправки ракеты на нефтеперерабатывающем заводе «Салаватнефтеоргсинтез» была разработана технология производства обезвоженного нафтила с доставкой его на ракетный комплекс «Зенит» в герметичных цистернах [7]. На всех этапах производства и доставки нафтил сохранял требуемые параметры по содержанию растворенной воды. Согласно ТУ 38.001244-81 влагосодержание обезвоженного топлива не превышало массовой доли 0,0006 % [8], в то время как для заправки ракеты массовая доля растворенной воды не должна была превышать 0,0004 %.

Постановка задачи

В настоящее время процессы производства и транспортировки УВГ обеспечивают их поставку потребителю в состоянии насыщения растворенной водой. По принятым техническим условиям обезвоживание углеводородного горючего при его производстве не осуществляется и содержание растворенной воды в горючем не регламентируется. Транспортировка УВГ в обычных, а не специальных герметичных цистернах приводит к тому, что влагосодержание при этом может достигать массовой доли ~ 0,015 % [9].

Это является неприемлемым, так как перед заправкой ракеты влагосодержание не должно превышать массовой доли 0,0002 % при температуре охлаждения не ниже -35°C и 0,0001 % при температуре охлаждения не ниже -40°C [9].

Такие методы, как барботажное обезвоживание (продувка массы топлива сухим азотом при атмосферном давлении), применение адсорбентов, десублимация паров воды и др., недостаточно эффективны [9]. Хорошо себя зарекомендовал метод барботажа под вакуумом. Однако его применимость ограничена геометрической вместимостью и прочностными характеристиками емкостей [10].

Одними из наиболее надежных способов улучшения низкотемпературной прокачиваемости являются новые высокоэффективные технологии обезвоживания углеводородных топлив перед их применением. В качестве альтернативы существующим методам может быть предложена технология обезвоживания, основанная на газовом вскипании жидкости, которую предварительно насыщают нейтральным газом.

Математическая модель процесса обезвоживания

Известно [11], что вода, растворенная в УВГ, подобно растворенному газу подчиняется закону Генри, а зависимость, по которой определяется концентрация растворенной воды, может быть представлена в виде

$$C = C_{np} \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{SH_2O}} = C_{np} \cdot \psi, \quad (1)$$

где C_{np} – предельная или максимально возможная растворимость воды при определенной температуре; p_{H_2O} – парциальное давление паров воды в пространстве над поверхностью топлива; p_{SH_2O} – давление насыщенных паров воды; ψ – относительная влажность.

Согласно [2, 9] значения предельной растворимости воды в УВГ Т-1, Т-6 и нафтиле при давлении 0,101 МПа и относительной влажности 100 % в зависимости от температуры изменяются в значительных пределах. Значения C_{np} приведены в табл. 1.

Таблица 1

Предельная растворимость воды в горючем Т-1, Т-6 и нафтиле при давлении 0,101 МПа и относительной влажности 100%

$t, ^\circ\text{C}$	$C_{np}, \%$		
	Т-1	Т-6	нафтил
-40	-	-	0,0002
-20	-	-	от 0,0004 до 0,0007
-10	0,00188	0,00192	от 0,0007 до 0,0012
0	0,00299	0,00295	от 0,0014 до 0,0019
10	0,00469	0,00445	от 0,0025 до 0,0028
20	0,00725	0,00664	от 0,004 до 0,0043
30	0,01102	0,00977	от 0,0061 до 0,0065
40	0,01654	0,0145	-
50	0,0245	0,0204	0,0096

Для определения расчетного изменения концентрации растворенной воды по технологии обезвоживания, основанной на газовом вскипании газонасыщенной жидкости при сбросе пересыщения, рассмотрим физическую картину происходящих процессов.

УВГ, находящееся в емкости, предварительно насыщают нейтральным газом –

азотом до равновесной концентрации, соответствующей определенному избыточному давлению в газовом объеме емкости. Затем проводится понижение давления до атмосферного наряду с барботажем топлива азотом. В результате этого происходит интенсивное образование газовых пузырей, что создает высокоразвитую поверхность массообмена, а так как растворимость воды подчиняется закону Генри, то происходит интенсивное выделение ее из объема топлива в пузыри.

С учетом физической картины происходящих процессов проведем оценку числа циклов обезвоживания, необходимых для осушки углеводородного топлива.

Под одним расчетным циклом понимается следующая последовательность операций: насыщение топлива до определенного значения избыточного давления – сброс давления до атмосферного – барботаж топлива азотом.

Согласно закону Генри концентрация растворенного азота в топливе после его насыщения может быть определена по зависимости

$$C_{N_2} = p_{N_2} \cdot \chi(T), \quad (2)$$

где p_{N_2} – парциальное давление азота в газовом объеме емкости; $\chi(T)$ – коэффициент растворимости Генри азота в углеводородном топливе.

В свою очередь, парциальное давление азота определяется как разность полного давления в емкости p_{em} и давления насыщенных паров топлива p_S ($p_{N_2} = p_{em} - p_S$).

При сбросе давления из газового объема емкости и одновременном барботаже топлива выделение паров воды происходит в суммарный объем газа, выделяющегося из жидкости и поступающего в топливо за счет барботажа. Образующийся объем газа в топливе определится как

$$\Delta V_z = V_{сбр} + V_{барб}, \quad (3)$$

где $V_{сбр}$ – объем азота, выделившегося в процессе сброса давления из газового объ-

ема емкости; $V_{барб}$ – объем азота, поступившего в топливо за время барботажа.

Объем азота, выделившегося в процессе сброса давления из газового объема емкости, может быть определен из уравнения состояния идеального газа

$$V_{сбр} = \frac{\Delta G_{N_2} \cdot R_{N_2} \cdot T}{p_{атм}}, \quad (4)$$

где ΔG_{N_2} – масса азота, выделившегося из углеводородного топлива в процессе сброса давления; R_{N_2} – газовая постоянная азота; T – температура топлива; $p_{атм}$ – атмосферное давление в газовом объеме емкости, равное $\sim 1,1$ кгс/см² абс.

Масса выделившегося азота с учетом закона Генри рассчитывается по зависимости

$$\Delta G_{N_2} = \chi(T) \cdot (p_{N_2} - p_{N_2}^{сбр}) \cdot V_{ж}, \quad (5)$$

где $p_{N_2}^{сбр}$ – парциальное давление азота в газовом объеме емкости после сброса давления, которое определяется как разность атмосферного давления $p_{атм}$ и давления насыщенных паров топлива p_S ($p_{N_2}^{сбр} = p_{атм} - p_S$).

С учетом уравнения (5) зависимость (4) преобразуется к виду

$$V_{сбр} = \frac{\chi(T) \cdot (p_{N_2} - p_{N_2}^{сбр}) \cdot V_{ж} \cdot R_{N_2} \cdot T}{p_{атм}}. \quad (6)$$

Объем азота, поступившего в топливо за время барботажа, определим из следующего уравнения:

$$V_{барб} = \dot{V}_z \cdot \tau = \frac{\dot{G}_z}{\rho_z} \cdot \tau, \quad (7)$$

где \dot{V}_z – объемный расход газа; \dot{G}_z – массовый расход газа; ρ_z – плотность газа; τ – время барботажа.

Расчет плотности барботируемого газа может быть принят на уровне $p_{атм}$

$$\rho_z = p_{атм} / (R_{N_2} \cdot T).$$

Это обусловлено тем, что после снижения давления в газовом объеме емкости процесс барботажа должен продолжаться еще некоторое время для наиболее полного удаления невыделившегося азота с целью снижения так называемой технологической неравновесности процесса.

Преобразуя уравнение (7), получим

$$V_{барб} = \frac{\dot{G}_z \cdot R_{N_2} \cdot T}{P_{атм}} \cdot \tau. \quad (8)$$

С учетом зависимостей (6) и (8) уравнение (3) после преобразований примет вид:

$$\begin{aligned} \Delta V_z &= \frac{R_{N_2} \cdot T}{P_{атм}} \cdot \left(\chi(T) \cdot (p_{N_2} - p_{N_2}^{ср}) \cdot V_{ж} + \dot{G}_z \cdot \tau \right) = \\ &= \frac{R_{N_2} \cdot T}{P_{атм}} \cdot \left(\Delta C_{N_2} \cdot V_{ж} + \dot{G}_z \cdot \tau \right), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\chi(T) \cdot (p_{N_2} - p_{N_2}^{ср}) = \Delta C_{N_2}$.

Масса паров воды, поступивших в образовавшийся объем газа, определится из уравнения состояния идеального газа

$$\Delta G_{sH_2O} = \frac{P_{iH_2O} \cdot \Delta V_z}{R_{sH_2O} \cdot T}, \quad (10)$$

где R_{sH_2O} – газовая постоянная паров воды.

Применительно к квазистатическому процессу, при котором температура системы «газ-жидкость» неизменна, уравнение (10) с учетом зависимости (9) преобразуется к следующему виду:

$$\begin{aligned} \Delta G_{sH_2O} &= \frac{P_{iH_2O}}{P_{атм}} \cdot \frac{R_{N_2}}{R_{sH_2O}} \times \\ &\times \left(\Delta C_{N_2} \cdot V_{ж} + \dot{G}_z \cdot \tau \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где P_{iH_2O} – парциальное давление паров воды в образовавшемся объеме газа, которое принимается равным парциальному давлению паров воды в газовом объеме емкости.

По условиям производства, хранения и транспортирования углеводородных топлив величина P_{iH_2O} , как правило, не соответствует P_{sH_2O} , а находится в динамическом

изменении и составляет величину меньшую, чем давление насыщенных паров воды [11].

Таким образом, масса паров воды, удаляемая из топлива с учетом уравнения (1), преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \Delta G_{sH_2O} &= \frac{C_n}{C_{np}} \cdot \frac{P_{sH_2O}}{P_{атм}} \cdot \frac{R_{N_2}}{R_{sH_2O}} \times \\ &\times \left(\Delta C_{N_2} \cdot V_{ж} + \dot{G}_z \cdot \tau \right), \end{aligned} \quad (12)$$

где C_n – начальная концентрация растворенной воды в топливе.

Изменение концентрации растворенной воды в топливе за счет ее выделения в образовавшийся объем газа за цикл сброса давления с одновременным барботажем определится как

$$\begin{aligned} \Delta C &= \frac{\Delta G_{sH_2O}}{V_{ж}} = \frac{C_n}{C_{np}} \cdot \frac{P_{sH_2O}}{P_{атм}} \times \\ &\times \frac{R_{N_2}}{R_{sH_2O}} \cdot \left(\Delta C_{N_2} + \frac{\dot{G}_z \cdot \tau}{V_{ж}} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

В зависимости (13) большинство параметров заранее являются известными, исключение составляет начальная концентрация растворенной воды в топливе. Ее значение, как правило, определяется непосредственным отбором проб либо установлением требований в технических условиях на производство УВГ. Таким образом, зависимость (13) можно записать в следующем виде:

$$\Delta C = C_n \cdot B_s, \quad (14)$$

$$\text{где } B_s = \frac{P_{sH_2O}}{C_{np} \cdot P_{атм}} \cdot \frac{R_{N_2}}{R_{sH_2O}} \cdot \left(\Delta C_{N_2} + \frac{\dot{G}_z \cdot \tau}{V_{ж}} \right).$$

С учетом выведенной зависимости (14) концентрация растворенной воды в конце первого цикла сброса давления с одновременным барботажем определится по формуле

$$C_1 = C_n - \Delta C = C_n - C_n \cdot B_s = C_n \cdot (1 - B_s) \quad (15)$$

В конце второго цикла сброса давления с одновременным барботажем концентрация воды в топливе определится как

$$C_2 = C_1 - \Delta C_1 = C_1 - C_1 \cdot B_s = C_1 \cdot (1 - B_s) = C_n \cdot (1 - B_s) \cdot (1 - B_s) = C_n \cdot (1 - B_s)^2 \quad (16)$$

Для n -го цикла, которому будет соответствовать требуемая конечная концентрация растворенной воды в топливе, уравнение запишется в виде

$$C_k = C_n \cdot (1 - B_s)^n \quad (17)$$

Зависимость необходимого количества циклов с целью достижения требуемой конечной концентрации растворенной воды определится из уравнения (17), которое должно быть преобразовано относительно степени n :

$$n = \frac{\log \left[\frac{C_k}{C_n} \right]}{\log [1 - B_s]} = \frac{\log \left[\frac{C_k}{C_n} \right]}{\log \left[1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{np} \cdot p_{\text{атм}}} \cdot \frac{R_{\text{N}_2}}{R_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \left(\Delta C_{\text{N}_2} + \frac{\dot{G}_z \cdot \tau}{V_{ж}} \right) \right]} \quad (18)$$

Как видно из зависимости (18), с увеличением разницы между начальной C_n и конечной C_k концентрацией растворенной воды количество циклов сброса давления с одновременным барботажем будет увеличиваться.

Факторы, влияющие на процесс обезвоживания

Увеличение исходной концентрации растворенного азота, а также повышение расхода барботируемого газа приводят к снижению количества циклов. Однако это ведет к дополнительным затратам газа и

возникновению возможности выброса значительных количеств топлива в дренажную систему, что является неприемлемым. Помимо прочего, при увеличении исходной концентрации растворенного азота согласно закону Генри повышается парциальное давление газа в газовом объеме емкости, а как следствие, и общее давление, что неизбежно влияет на необходимость повышения прочностных характеристик емкости.

Температура топлива в значительной мере влияет на предельную растворимость. Как ранее было отмечено, с увеличением температуры C_{np} также увеличивается, а с понижением температуры – уменьшается. Таким образом, чем ниже предельная растворимость воды, тем меньше будет количество циклов обезвоживания. Однако с падением температуры растворимость газов в топливах уменьшается, что будет приводить к увеличению времени насыщения топлива до требуемого значения. Помимо этого с понижением температуры давление насыщенных паров также уменьшается, что может оказать существенное влияние на увеличение количества циклов обезвоживания. Например, при уменьшении температуры топлива от 20 до 5°C величина $p_{\text{H}_2\text{O}}$ понижается в ~ 2,5 раза [12]. Понижение температуры топлива также оказывает негативное влияние на способность воды выделяться в виде отдельных взвешенных капелек. Поэтому операции по обезвоживанию топлив нежелательно проводить при температуре ниже 5°C (278 К), так как это автоматически приводит к увеличению количества циклов обезвоживания и возможному возникновению взвешенных капелек воды.

Расчетная оценка процесса обезвоживания

Для определения количества циклов осушки нафтила в зависимости от исходной концентрации растворенной воды проведем расчетную оценку применительно к следующим исходным данным:

- объем емкости – 200 м³, коэффициент заполнения – 0,95;

- температура топлива – 20°C (293 K);
- давление в газовом объеме емкости, до которого производится насыщение, – 3,5 кгс/см² абс.;
- давление в газовом объеме емкости, до которого проводится сброс давления, – 1,1 кгс/см² абс.;
- массовый расход азота на барботажи при насыщении и сбросе давления из емкости – 0,15 кг/с (с учетом данных, приведенных в источнике [13]).
- время барботажа при сбросе давления из емкости – 5 мин (300 с);
- исходная концентрация массовой доли растворенной воды $C_n = 0,004$ % задается четырьмя начальными значениями: $C_{n1} = C_n$; $C_{n2} = 0,7 \cdot C_n$; $C_{n3} = 0,4 \cdot C_n$; $C_{n4} = 0,1 \cdot C_n$;
- конечная концентрация массовой доли растворенной воды в топливе $C_k = 0,025 \cdot C_n$;

– теплофизические характеристики топлива, азота и воды являются табличными величинами и принимаются исходя из температуры топлива.

Расчетные значения количества циклов обезвоживания нафтила, массы азота, удельных затрат азота на осушку 1 м³ нафтила, а также общее время операции в зависимости от исходной концентрации растворенной воды в нафтиле приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные значения по обезвоживанию нафтила

Параметр	C_{n1}	C_{n2}	C_{n3}	C_{n4}
		0,004 %	0,0028 %	0,0016 %
n , кол. цикл.	14	12	10	5
G_{N_2} , кг	2000	1700	1400	700

$\frac{G_{N_2}}{V_{ж}}$, кг/м ³	10,5	8,9	7,4	3,7
τ , ч	2,6	2,4	2,0	1,0
C_k , 0,0001 %				

При отсутствии импульсного барботажа количество циклов сброса пересыщения возрастает практически вдвое.

Расчетная масса газообразного азота, затрачиваемая на один цикл осушки, с учетом вышеприведенных исходных данных составляет 140 кг, а расчетное время – 12 мин.

Удельные затраты газообразного азота при сбросе пересыщения с импульсным барботажем на осушку 1 м³ нафтила в зависимости от исходной концентрации растворенной воды находятся в диапазоне от 10,5 до 3,7 кг, время выполнения осушки – от 2,6 до 1,0 ч. Отсутствие барботажа во время операций сброса пересыщения приводит к увеличению количества затрачиваемого газообразного азота и времени проведения циклов на ~ (22 – 25)%.

Заключение

Обезвоживание УВГ методом сброса пересыщения может быть применимо для разрабатываемых средств заправки углеводородными горючими. При наличии в наземных комплексах скрытых резервов газообразного азота в жидком виде эффективность метода возрастает.

Предложенная авторами математическая модель позволяет рассчитать количество циклов обезвоживания углеводородных топлив и определить затраты газообразного азота и количество циклов осушки.

Проводить операции по обезвоживанию топлив нежелательно при температуре ниже 5°C (278 K), так как величина $p_{сн_2O}$ понижается в ~2,5 раза по сравнению с температурой 20°C, что влечет за собой увеличение количества циклов осушки.

Расчетное значение удельных затрат газообразного азота на обезвоживание 1 м³ нефти находится в диапазоне от 10,5 до 3,7 кг, а продолжительность – от 2,6 до 1,0 ч.

Список использованной литературы

1. Зрелов В. Н., Серегин Е. П. Жидкие ракетные топлива. – М.: Химия, 1975. – 320 с.
2. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей/ Под ред. Л. С. Яновского. – М.: Физматлит, 2009. – 400 с.
3. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Союз-2_\(семейство_ракет-носителей\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Союз-2_(семейство_ракет-носителей)).
4. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Ангара_\(ракета-носитель\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Ангара_(ракета-носитель)).
5. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Зенит-2_\(ракета-носитель\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Зенит-2_(ракета-носитель)).
6. Лещинер Л. Б. Проектирование топливных систем самолетов / Л. Б. Лещинер, И. Е. Ульянов. – М.: Машиностроение, 1975. – 344 с.
7. Космический ракетный комплекс «Зенит» глазами его создателей/ Под ред. д.т.н. профессора В. Н. Соловьева, д.т.н. профессора Г. П. Бирюкова, Н. С. Кожухова, Н. И. Курсенковой. – М.: МАИ, 2003. – 213 с.
8. Технологические объекты наземной инфраструктуры ракетно-космической техники: Инженерное пособие. Кн. 1. – М.: Полиграфикс РПК, 2005. – 416 с.
9. Исследование перспективных технологий топливоподготовки: Науч.-техн. отчет 21.18258.173ОТ / ГП «КБ «Южное». – 2016. – 115 с.
10. Шлейфер А. А. Перспективные технологии подготовки топлив с улучшенными эксплуатационными свойствами / А. А. Шлейфер, А. Н. Литвинов. – Ульяновск, 1989. – 215 с.
11. Энглин Б. А. Применение жидких топлив при низких температурах. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1980. – 207 с.
12. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. – Минск: Современная шк., 2005. – 608 с.
13. Расчетная оценка и экспериментальная проверка технологии дегазирования и гелирования КРТ для заправки РН «Циклон-4»: Техн. справка «Циклон-4». 22.6849.123 СТ / ГП «КБ «Южное». – 2005. – 29 с.

Статья поступила 22.02.2018