

# 静电场作用下正戊烷在金属管内积碳特性分析

邱成旭<sup>1</sup>, 周伟星<sup>1</sup>, 龙 琳<sup>1</sup>, 金 丹<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

**摘 要:**设计了一种施加高电压的针-管流动反应器,用于研究电场作用下高温碳氢燃料在金属管产生积碳的复杂物理化学过程。在正戊烷入口雷诺数 650,温度 600 K 条件下,进行了 3 600 s 电极电压为 0~5 000 V 的积碳特性研究。对实验后样品进行 SEM 电镜扫描,测试了积碳微观形貌;利用程序升温氧化(TPO)碳含量测试系统测定积碳种类及碳含量。实验结果表明,正戊烷在高温合金钢管壁表面的积碳形貌主要为球状,粒径在 1~11  $\mu\text{m}$  范围内,随着电极电压的增加,小粒径积碳颗粒所占比重增加,并且壁面积碳严重位置会向反应器出口方向偏移。在实验温度范围内正戊烷主要发生氧化沉积,并且电场对积碳种类无明显影响,但随着电极电压的升高,壁面的积碳质量明显减少,最大抑制量可达 19.01%。

**关键词:**碳氢燃料;静电场;结焦;正戊烷;流动反应器

**中图分类号:**V511.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-9374(2021)01-0049-06

## Analysis of n-pentane coking characteristics in metal tubes under electric field

QIU Chengxu<sup>1</sup>, ZHOU Weixing<sup>1</sup>, LONG Lin<sup>1</sup>, JIN Dan<sup>2</sup>

(1. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** A high-voltage needle-tube flow reactor was designed to study the complex physical and chemical processes of high-temperature hydrocarbon fuels that produce carbon deposits on metal tubes under the action of the electric field. Under the conditions of inlet Reynolds number 650 and fuel temperature 600 K, the electric potential of 0~5 000 V were compared for 3 600 s respectively. The scorching morphology and distribution of the coking were analyzed by scanning electron microscope (SEM). The carbon deposition type and carbon content were determined by temperature programmed oxidation (TPO). The experimental results show that the deposits morphology of n-pentane on the surface of the high-temperature alloy steel pipe is mainly spherical deposits of diameter between 1~11  $\mu\text{m}$ . As the voltage increasing, the proportion of small-sized deposition particles increases, and the serious position of coking on the wall shifts toward the outlet of the reactor. In the experimental temperature range, n-pentane

收稿日期:2020-07-06;修回日期:2020-09-02

基金项目:国家自然科学基金(91741204,51676056)

作者简介:邱成旭(1996—),男,博士生,研究领域为吸热型碳燃料结焦。

通信作者:周伟星(1970—),女,博士,教授,研究领域为火箭发动机主动再生冷却。

mainly underwent oxidation deposition, and the electric field has no obvious effect on the type of deposits. With the increase of the electrode electric potential, the carbon deposition quality of the wall surface insignificantly reduced, and the maximum suppression amount can reach 19.01%.

**Keywords:** hydrocarbon fuel; electric field; coking; n-pentane; flow reactor

## 0 引言

高超声速飞行器的性能需求随航天事业的发展迅猛增加<sup>[1-2]</sup>,令发动机热防护问题面临巨大挑战<sup>[3]</sup>。吸热型碳氢燃料由于其优良的物理化学热沉而被广泛应用于燃烧室壁面冷却<sup>[4-6]</sup>。流经高温壁面后的燃料经供油管路被再次注入燃烧室中。而在供油系统管路中,一部分积碳是由燃料与其溶解氧发生反应生成,严重影响其流动及换热过程。在极端条件下会造成严重后果。

碳氢燃料在高温条件下会发生催化结焦及非催化两类沉积,催化沉积主要是由于在管壁金属元素催化作用下,燃料发生脱氢反应,一般此类积碳形态为丝状或棒状,非催化沉积分为热氧化沉积及热裂解沉积,当燃料温度在 150 ~ 450 °C 温度区间时,燃料主要与其自身溶解氧发生反应生成前驱体,再通过一系列聚合反应及物理沉降、吸附等过程生成积碳<sup>[7]</sup>。当温度高于 450 °C 时,燃料中的氧消耗殆尽,同时达到了燃油裂解温度,裂解产生的自由基相互聚合脱氢最终形成大分子不溶物附着在壁面<sup>[8]</sup>。氧化沉积同时受到温度<sup>[9]</sup>、含氧量<sup>[10]</sup>和流动状态<sup>[11-12]</sup>等因素的影响。目前对氧化沉积的抑制方法是对燃料进行除氧处理<sup>[13]</sup>。对于裂解沉积主要采用添加壁面涂层以及燃料供氢剂等方法。然而目前抑制积碳的措施有待提高。

大量研究表明,电场对特定的物理化学过程可产生显著影响,并且由于其易于控制和实现等优势而被广泛利用,例如静电除尘<sup>[14]</sup>、电导泵<sup>[15]</sup>、化学反应控制<sup>[16]</sup>等。当处于流体中的电压高于临界值时,在流体中会形成二次流或射流等现象<sup>[17]</sup>。目前应用较广的放电结构为线(针)板式<sup>[18-19]</sup>和线(针)管式<sup>[20]</sup>。近年来电场逐渐应用于碳氢燃料和推进的研究领域<sup>[21]</sup>。Che F 发现电场可以明显地减小甲烷在重整过程中在镍催化剂表面的积碳<sup>[22]</sup>。Tsolas N 通过实验发现,由电场产生的等离子体可以明显地促进正构烷烃的低温氧化过程<sup>[23]</sup>。Rousso 发现

高强度电场产生的等离子体对于正庚烷的氧化优于高浓度氧气状态下的效果<sup>[24]</sup>。Toktaliev P D 进行了电场作用下正戊烷氧化沉积的数值模拟研究,结果表明,温度是影响积碳的主要因素,电场对其抑制作用可达 10% 左右<sup>[25]</sup>。

基于电场对物理化学过程产生的明显效果,设计出便于安装至管路中的针-管式流动反应器。探究电场对正戊烷在管内积碳的影响效果。为寻求新型抑制碳氢燃料积碳手段提供参考。

## 1 实验系统

实验燃料选取 95% 纯度的正戊烷。如图 1 所示实验系统由燃料供给部分、流动反应器、冷却部分和数据采集部分组成。加热器内部置有内径 4 mm、总长度为 2 m 的螺旋管并采用电流加热方式。燃料流经加热器后以恒定温度(600 K)进入流动反应器。流动反应器外表面接地并与示波器相连用于测定实验回路的电流。

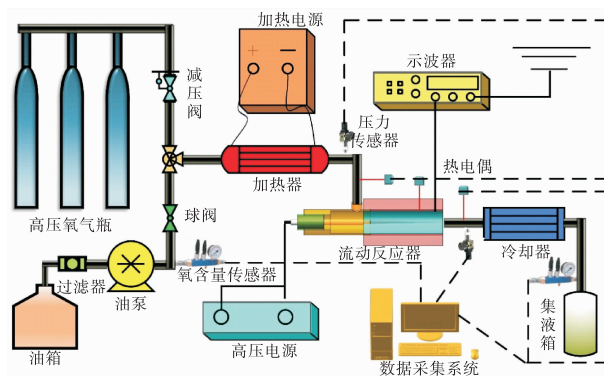


图 1 电场影响燃料结焦实验系统

Fig. 1 Experimental system of electric field affecting fuel coking

图 2 显示静电场流动反应器是由电极固定段、测试段组成。为避免电极丝在电极固定段内发生放电,应用陶瓷管包裹了电极丝。为固定电极,将金属管与电场段焊接,陶瓷管与金属管之间由耐高

温绝缘泥填充,保证系统密封性。为便于系统拆卸,测试段与电极固定段采用螺纹连接。测试段外表面用保温棉包裹,尽量减少系统热损耗。为保证收集回路电流的准确性,在电极固定段入口及试验段出口位置均设置有绝缘端子,电场段前端绝缘子还可屏蔽加热系统对测试系统带来的影响。所用试验段不锈钢管长度为 100 mm,内径 10 mm,外径 12 mm。电极针为不锈钢材质,其尾部直径为1 mm,尖端直径为 0.1 mm。实验具体参数如表 1 所示。每组实验工况均被重复 3 次,每次实验均对电极和实验段进行更换。

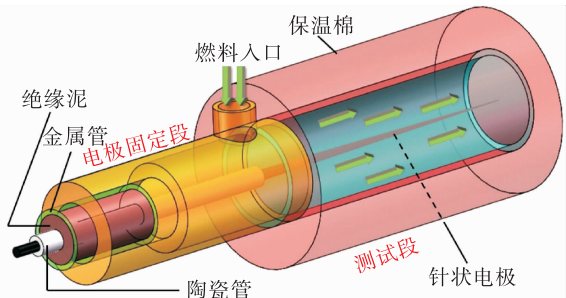


图 2 流动反应器结构  
Fig. 2 Structure of the flow reactor

表 1 实验参数

Tab. 1 Experimental parameters	
参数	数值
入口雷诺数	650
入口流量/(g·s <sup>-1</sup> )	1.25
入口油温/K	600
施加电压/V	0~5 000
氧的质量分数	25×10 <sup>-6</sup>
实验时长/s	3 600
实验压力/MPa	0.1

2 实验结果分析

2.1 正戊烷的静电特性分析

本文利用实验系统对正戊烷在实验条件下的静电特性进行测定,如图 3 所示,正戊烷入口温度为 600 K、入口雷诺数为 650、施加电压低于 2 200 V 时,回路电流近似为零,此时在反应器内几乎没有电荷的产生。而当电压高于 2 200 V 时,回路电流

发生突变,产生放电现象。当施加电压超过 5 000 V 时,发生击穿现象,因此,实验电压范围被限定在 5 000 V 以内。图 4 为产生放电现象的示意图,空间中存在的电子在电场中获得能量而碰撞中性燃料分子,当电极表面电势较低时,此时电场为电子提供的能量不足以对中性分子造成影响。而当电压高于临界电压时,高能自由电子会将中性燃料分子撞击为正离子和电子,产生的电子又会继续令其他中性分子发生电离,从而引发链式反应。电离仅发生在距离电极很近的薄层中,在薄层之外主要发生电子附着在燃料分子表面,令燃料受到电场力的作用。放电可以产生明显的二次流动,对原有流动造成扰动。

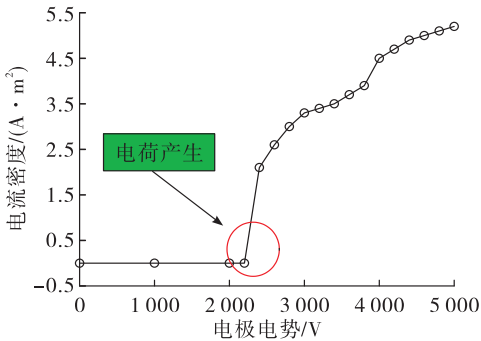


图 3 回路电流测定  
Fig. 3 Measurement of loop current

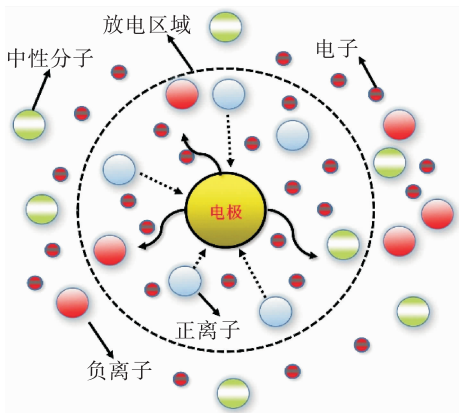


图 4 放电的微观过程  
Fig. 4 Microscopic process of discharge

2.2 电场对壁面结焦形貌及分布影响

将实验后的反应器测试段进行线切割,并在不同位置进行扫描电子显微镜(SEM)微观测试。如

图 5 所示,结焦颗粒形貌以球状为主,其粒径在  $1 \sim 11 \mu\text{m}$  范围内。

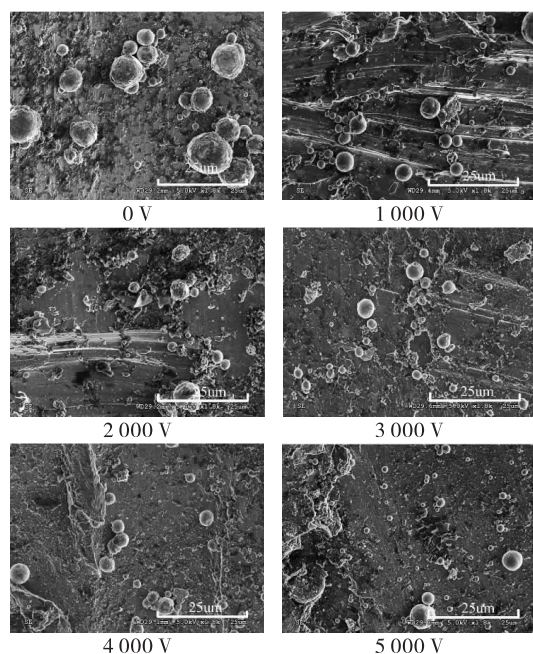


图 5 不同电压下反应器壁面结焦形貌

Fig. 5 Coking morphology of the reactor wall at different voltages

将不同电压条件下的粒径进行统计分析。粒径概率密度分布曲线如图 6 所示。随着施加电压的增加,曲线的峰值向小粒径的方向移动,说明电场的施加不利于大粒径结焦颗粒的聚集。其主要原因是燃料受到与其流动方向垂直的电场力,当电场力克服其黏性阻力后,会产生二次流动从而破坏流动边界层,不稳定的流动会阻碍结焦颗粒的聚集和附着。

本文统计了测试段不同轴向位置的结焦颗粒所占面积比例,如图 7 所示。反应器壁面的结焦严重位置会向出口方向偏移。由于电极是针状结构,会分解出沿反应器轴线方向的电场分量,导致燃料在流动过程会受到与流动方向相同的电场力作用,令流速增加,因此反应器结焦严重位置向出口方向偏移。图 8 展示了反应器内的压差变化,同时反映出了轴向速度的增加,随着电压的施加,电场的加速作用变得更加明显。这会导致沉积过程整体向轴线方向推移,从而造成了结焦颗粒沿管壁分布出现差异。

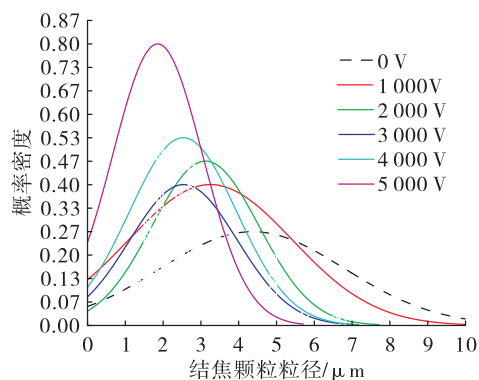


图 6 不同电压下结焦颗粒粒径分布情况

Fig. 6 Size distribution of coking particles at different voltages

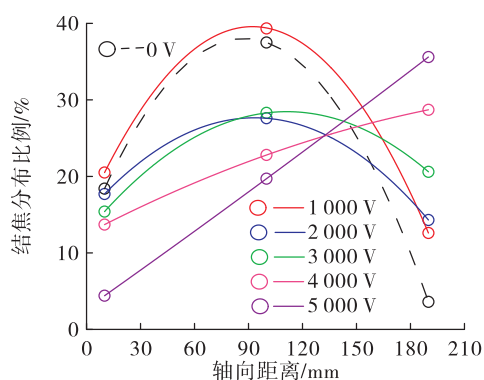


图 7 不同电压下结焦颗粒沿程分布面积比例

Fig. 7 Proportion of distribution area of coking particles at different voltages

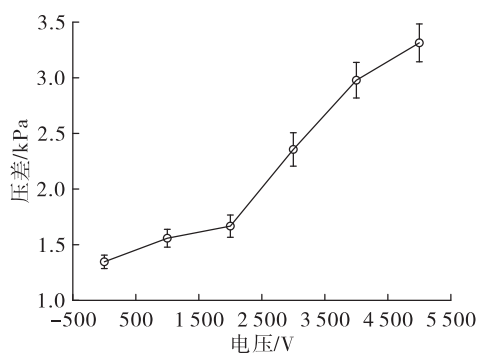


图 8 不同电压下反应器内的压降

Fig. 8 Pressure drop in the reactor at different voltages

### 2.3 积碳含量分析

利用程序升温氧化(TPO)对实验样品进行积碳含量分析。被氧化铜包裹的样品置于马弗炉内以  $20 \text{ K/min}$  的速率升温。并利用二氧化碳分析仪实



时记录  $\text{CO}_2$  的生成量。如图 9 所示,将纯石墨氧化所得  $\text{CO}_2$  与实验样品进行对比。样品中二氧化碳的峰值温度远低于石墨的烧炭温度。说明正戊烷在实验条件下主要发生氧化结焦。

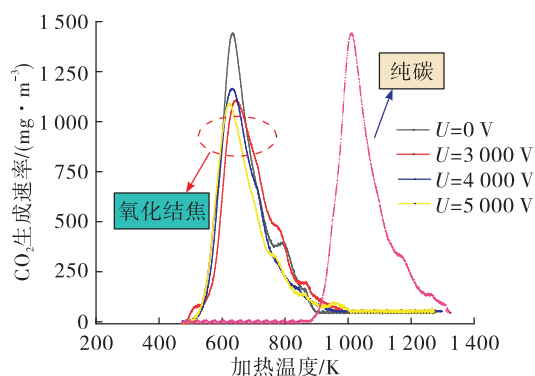


图 9 测试段的 TPO 结果分析

Fig. 9 Results analysis of TPO for test section

将图 9 中曲线进行积分,并利用式(2)计算得到积碳质量从而计算出正戊烷在壁面积碳速率。如图 10 所示,随着电压的施加,积碳的质量明显减少,当电压加至 5 000 V 时,最大积碳抑制量可达 19.01%。实验所得结果与文献[26]具有良好的一致性。TPO 测试也用于电极表面的积碳量测定,结果显示电极表面积碳量极少,对系统的总积碳量的影响可以忽略不计。

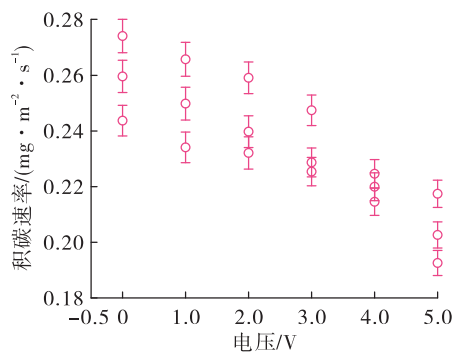


图 10 不同电压下反应器内积碳速率

Fig. 10 Carbon deposition quality of reactor at different voltages

由  $\text{CO}_2$  生成速率,可计算出不同工况下的总结焦量。计算公式如下:

$$M_{\text{CO}_2} = Q \int_0^t f(t) dt \quad (1)$$

$$M_c = M_{\text{CO}_2} \times \frac{12}{44} \quad (2)$$

式中:  $M_{\text{CO}_2}$  为  $\text{CO}_2$  质量, mg;  $M_c$  为试验段中焦炭的质量, mg;  $Q$  为二氧化碳分析仪进气泵的体积流量, 为 0.5 L/min;  $f(t)$  为  $\text{CO}_2$  生成速率随时间变化曲线,  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 3 结论

本文针对碳氢燃料在高超声速飞行器供油管路内的结焦问题提出了新型抑制手段,进行了正戊烷在 0 ~ 5 000 V 电压条件的结焦对比实验测试后得到:

1) 在正戊烷温度为 600 K, 入口雷诺数为 650 情况下,施加电压高于 2 200 V 时,回路开始收集到稳定电流。当电压加至高于 5 000 V 时,发生击穿现象。

2) 正戊烷在反应器壁面的结焦形貌主要为球形,其粒径在 1 ~ 11  $\mu\text{m}$  之间。电场的施加可以明显地改变结焦颗粒的粒径分布。随着施加电压的增加,小粒径颗粒所占比重增加,并且壁面结焦严重的位置会向出口方向偏移。

3) 随着电压的升高,放电产生的二次流动会破坏流动边界层,并且电场对燃料的轴向加速作用会减少燃料驻留时间,这两种效应均对结焦产生抑制作用,并且随着电压的增加,抑制效果更加明显,最大结焦抑制量可达 19.01%。

### 参考文献:

- [1] 贺武生. 超燃冲压发动机研究综述[J]. 火箭推进, 2005, 31(1): 29-32.  
HE W S. Review of scramjet engine development[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2005, 31(1): 29-32.
- [2] 马杰, 梁俊龙. 液体冲压发动机技术发展趋势和方向[J]. 火箭推进, 2011, 37(4): 12-17.  
MA J, LIANG J L. Development trends and directions of liquid ramjet/scramjet technology[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2011, 37(4): 12-17.
- [3] 金炬, 沈赤兵, 吴先宇, 等. 超燃冲压发动机再生冷却技术研究进展[J]. 火箭推进, 2016, 42(5): 66-73.  
JIN X, SHEN C B, WU X Y, et al. Progress of regenerative cooling technology for scramjet[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2016, 42(5): 66-73.

- [4] 符全军, 燕珂, 杜宗罡, 等. 吸热型碳氢燃料研究进展[J]. 火箭推进, 2005, 31(5): 32-36.  
FU Q J, YAN K, DU Z G, et al. Research progress of endothermic hydrocarbon fuels[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2005, 31(5): 32-36.
- [5] 焦燕, 冯利利, 朱岳麟, 等. 美国军用喷气燃料发展综述[J]. 火箭推进, 2008, 34(1): 30-35.  
JIAO Y, FENG L L, ZHU Y L, et al. Review of American military jet fuels development[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2008, 34(1): 30-35.
- [6] 杜宗罡, 史雪梅, 符全军. 高能液体推进剂研究现状和应用前景[J]. 火箭推进, 2005, 31(3): 30-34.  
DU Z G, SHI X M, FU Q J. Development status and prospect of higher energy liquid propellant[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2005, 31(3): 30-34.
- [7] ROAN M A, BOEHMAN A L. The effect of fuel composition and dissolved oxygen on deposit formation from potential JP-900 basestocks[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(3): 835-843.
- [8] 潘辉, 冯松, 刘朝晖, 等. 航空煤油 RP-3 热裂解结焦流动换热特性实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2016, 50(7): 7-12.
- [9] CHIN J S, LEFEBVRE A H, SUN F T Y. Temperature effects on fuel thermal stability[C]//Proceedings of ASME 1991 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition. Orlando, Florida: ASME, 2015.
- [10] PEI X Y, HOU L, REN Z. Kinetic modeling of thermal oxidation and coking deposition in aviation fuel[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(2): 1399-1405.
- [11] PEI X Y, HOU L Y, REN Z Y. Flow pattern effects on the oxidation deposition rate of aviation kerosene[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(9): 6088-6094.
- [12] TAO Z, FU Y C, XU G Q, et al. Thermal and element analyses for supercritical RP-3 surface coke deposition under stable and vibration conditions[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3): 2006-2013.
- [13] SPADACCINI L J, HUANG H. On-line fuel deoxygenation for coke suppression[C]//Proceedings of ASME Turbo Expo 2002. Amsterdam: ASME, 2002.
- [14] YAN P, ZHENG C H, ZHU W Z, et al. An experimental study on the effects of temperature and pressure on negative corona discharge in high-temperature ESPs[J]. Applied Energy, 2016, 164: 28-35.
- [15] CHANG Y J, PENG J C, LIN S C, et al. Flow induced by an EHD gas pump with secondary emitting electrodes[J]. Journal of Electrostatics, 2020, 105: 103438.
- [16] ARAGONÈS A C, HAWORTH N L, DARWISH N, et al. Electrostatic catalysis of a Diels-Alder reaction[J]. Nature, 2016, 531(7592): 88-91.
- [17] YANALLAH K, PONTIGA F, BOUAZZA M R, et al. The effect of the electric wind on the spatial distribution of chemical species in the positive corona discharge[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(33): 335203.
- [18] BERENDT A, BUDNAROWSKA M, MIZERACZYK J. DC negative corona discharge characteristics in air flowing transversely and longitudinally through a needle-plate electrode gap[J]. Journal of Electrostatics, 2018, 92: 24-30.
- [19] ZHAO L, ADAMIAK K. EHD flow produced by electric corona discharge in gases: From fundamental studies to applications(a review)[J]. Particulate Science and Technology, 2016, 34(1): 63-71.
- [20] WANG L H. Space and time domain finite volume method for numerical simulation of negative corona discharge in air[J]. Journal of Electrical Engineering and Technology, 2016, 11(5): 1348-1356.
- [21] 张郁. 电推进技术的研究应用现状及其发展趋势[J]. 火箭推进, 2005, 31(2): 27-36.  
ZHANG Y. Current status and trend of electric propulsion technology development and application[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2005, 31(2): 27-36.
- [22] CHE F, GRAY J T, HA S, et al. Reducing reaction temperature, steam requirements, and coke formation during methane steam reforming using electric fields: A microkinetic modeling and experimental study[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(10): 6957-6968.
- [23] TSOLAS N, LEE J G, YETTER R A. Flow reactor studies of non-equilibrium plasma-assisted oxidation of nalkanes[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2015, 373(2048): 20140344.
- [24] ROUSSO A, YANG S, LEFKOWITZ J, et al. Low temperature oxidation and pyrolysis of n-heptane in nanosecond-pulsed plasma discharges[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2017, 36(3): 4105-4112.
- [25] TOKTALIEV P D, MARTYENKO S I, YANOVSKIY L S, et al. Features of model hydrocarbon fuel oxidation for channel flow in the presence of electrostatic field[J]. Russian Chemical Bulletin, 2016, 65(8): 2011-2017.
- [26] 金丹. 静电场对正戊烷氧化结焦影响及模型研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.