

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Паушкина Кристина Константиновна

**ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦ
ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ
В УСЛОВИЯХ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества
Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Глушков Дмитрий Олегович

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ	17
Выводы по первой главе	24
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	25
2.1 Приготовление составов гелеобразных топлив	25
2.2 Анализ теплотехнических и физико-механических характеристик гелеобразных топлив	32
2.3 Термогравиметрический анализ гелеобразных топлив.....	44
2.4 Экспериментальные методики исследования процессов зажигания и диспергирования гелеобразных топлив	59
2.4.1 Определение характеристик формирования центров нуклеации, диспергирования, зажигания и горения.....	59
2.4.2 Анализ тепловых потоков и скоростей нагрева при прогреве, испарении, зажигании и горении	64
Результаты и выводы по второй главе	68
ГЛАВА 3. ПРОЦЕСС ЗАЖИГАНИЯ ЧАСТИЦ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ В УСЛОВИЯХ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ.....	70
3.1 Механизм зажигания и диспергирования частиц маслonaполненных криогелей в условиях лучисто-конвективного нагрева.....	70
3.2 Характеристики зажигания и диспергирования частиц маслonaполненных криогелей при лучисто-конвективном нагреве	78
3.2.1 Влияние компонентного состава на характеристики зажигания и диспергирования частиц маслonaполненных криогелей в условиях лучисто-конвективного нагрева.....	78
3.2.2 Влияние концентрации окислителя на характеристики зажигания и диспергирования частиц маслonaполненных криогелей в условиях лучисто-конвективного нагрева.....	106
3.3 Многопараметрический анализ гелеобразных топлив.....	111

3.3.1 Оценка эффективности зажигания и горения топливных составов на основе маслонаполненных криогелей.....	111
3.3.2 Оценка влияния свойств компонентов топливных составов на характеристики диспергирования частиц гелеобразных топлив в условиях лучисто-конвективного нагрева	115
Результаты и выводы по третьей главе.....	122
ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАЖИГАНИЯ ЧАСТИЦ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ В УСЛОВИЯХ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ.....	125
4.1 Формирование центров нуклеации при прогреве топлива	125
4.1.1 Математическая модель формирования центров нуклеации в условиях лучисто-конвективного нагрева топлива	126
4.1.2 Результаты численного моделирования и анализ их достоверности	142
4.2 Зажигание мелкодисперсных фрагментов гелеобразного топлива в условиях диспергирования.....	149
4.2.1 Математическая модель зажигания мелкодисперсных фрагментов гелеобразного топлива в условиях диспергирования	151
4.2.2 Результаты численного моделирования и анализ их достоверности	159
Результаты и выводы по четвертой главе.....	165
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	167
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	170
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	173
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Патент на изобретение	186
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Свидетельства о регистрации программ для ЭВМ.....	187
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Акт о внедрении результатов диссертационной работы	190

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во многих странах остро стоит вопрос обеспечения долгосрочной устойчивости топливно-энергетического сектора. Основу которого составляют углеводородные энергоресурсы. В 2024 году 80 % энергии в мире выработано при сжигании нефти, газа и угля [1]. Однако стремительное увеличение как индивидуального (в расчете на одного человека), так и глобального энергопотребления не позволяет на практике полагаться исключительно на ископаемые топлива [2].

Для решения обозначенных проблем идет последовательное внедрение альтернативной энергетики в экономику современных государств, что требует вложения значительных временных и материальных ресурсов как для создания, так и для эксплуатации создаваемой инфраструктуры. Например, инвестиционная стоимость ветропарка суммарной мощностью 68,4 МВт составляет 7,5 млрд рублей (без учета расходов на создание электрораспределительной инфраструктуры) [3]. Также существенным недостатком альтернативной энергетики является непостоянство генерации вследствие сезонности и зависимости от погодных условий и времени суток, требующее установки дополнительного оборудования для накопления и перераспределения вырабатываемой энергии [4]. Кроме того, в энергетически уязвимых регионах (Арктики, Антарктики и Крайнего Севера) подобные решения неприменимы по причине суровых климатических условий и малой населенности. Также в этих регионах существует проблема накопления промышленных отходов – отработанных индустриальных масел, которые необходимо утилизировать. Согласно статистике Росприроднадзора, в 2024 году на территории Российской Федерации объем образования и накопления отходов масел и нефтепродуктов, содержащих в составе более 15 % углеводов, составил около 1,77 млн тонн, что на 15 % больше показателей 2023 года [5].

Разработка технологий вовлечения в экономику страны накопленных и производимых отходов с минимизацией негативного воздействия на окружающую среду в настоящее время является одним из механизмов реализации задач государственной политики в области экологического развития [6]. Учитывая токсичность (класс опасности от 4 до 3) и относительно высокую устойчивость к биodeградации отработанных масел и нефтепродуктов [7], а также низкий уровень рециркуляции (не более 15 % отходов возвращаются в производственный цикл) [5], перспективным методом утилизации этого вида отходов можно считать [8] энергетическое использование на существующих локальных теплоэнергетических объектах с генерацией тепловой и электрической энергии, например в виде гелеобразных топлив [9,10].

Гелеобразные топлива по сравнению с жидкими топливами характеризуются более высокой стабильностью при хранении и транспортировке [11–13], что выражается в более низкой вероятности утечки и самопроизвольного воспламенения, а также более высокой седиментационной устойчивости [14–16], что позволяет равномерно распределять жидкие и твердые горючие компоненты в объеме топлива.

В то же время, гелеобразное топливо при нагреве приобретает свойства текучести [17–19], что делает его пригодным для перекачивания по трубопроводам и распыления форсунками [20,21]. Процессы воспламенения и горения гелеобразных составов часто протекают в условиях диспергирования капель расплава [22–24] с отделением множества мелкодисперсных фрагментов от основной массы топлива в результате процесса нуклеации, что значительно повышает площадь контакта горючего с высокотемпературным окислителем и интенсифицирует процесс экзотермического реагирования. Также в зависимости от состава гелеобразные топлива характеризуются высокой полнотой выгорания компонентов и относительно низким уровнем антропогенных выбросов.

В то же время, для широкого практического применения гелеобразных

топлив необходимо управлять их теплоэнергетическими, реологическими, физико-механическими характеристиками. Перспективным направлением повышения энергетических характеристик гелеобразных топлив является реализация эффекта диспергирования. Данный процесс позволяет значительно интенсифицировать, как мощность энергоснабжения, так и полноту выгорания компонентов топлива, что особенно важно для энергогенерирующих установок. Тем не менее, до настоящего времени не разработана общая теория горения гелеобразных топлив в условиях реализации процесса диспергирования.

Поэтому актуальность данной работы заключается во всестороннем изучении процессов зажигания и горения гелеобразных топлив в условиях диспергирования при варьировании характеристик окружающей среды в широких диапазонах.

Объектом исследования являются гелеобразные топлива на основе маслосодержащих криогелей, в том числе структурно-неоднородные – с добавлением мелкодисперсных металлических и неметаллических частиц.

Предметом исследования являются физико-химические процессы, протекающие при зажигании и горении частиц гелеобразных топлив, в том числе структурно-неоднородных, в условиях диспергирования.

Степень разработанности темы.

По результатам анализа современного состояния отечественных и зарубежных исследований в области гелеобразных топлив можно выделить следующие основные направления работ мирового научного сообщества: описание механизмов гелеобразования и структурных особенностей полученных топлив; установление характеристик псевдопластичного и тиксотропного поведения гелеобразного топлива в контексте хранения, транспортировки и распыления; изучение режимов и параметров распыления и атомизации; исследование механизмов и характеристик воспламенения, в том числе самовоспламенения, и горения гелеобразных топлив на основе органических и неорганических загустителей; математическое и кинетическое

моделирование, вопросы масштабирования технологии для практической реализации. В научной литературе тематика гелеобразных топлив существует с 1930-х годов, однако в последние 20 лет направление исследований процессов их зажигания и горения является наиболее востребованной. Основное внимание в опубликованных работах уделено экспериментальному изучению характеристик испарения и горения отдельных капель гелеобразных топлив при различных сочетаниях жидкого компонента, загустителя и присадок; исследование процесса распространения пламени при распылении гелеобразного топлива; популярной тематикой последних нескольких лет является самовоспламенение гелеобразных составов при контакте с жидким окислителем. Наиболее значимые результаты получены известными специалистами: Solomon Y., Natan B., Patyal A., Mishra D.P., Padhwal M., Nachmoni G., Kunin A., Greenberg J.B., Cohen Y., He B., Nie W., He H., Gupta B.L., Varma M., Jyoti B.V.S., Naseem M.S., Baek S.W., Palaszewski B., Манжай В.Н., Фуфаева М.С., Бабук В.А., Глушков Д.О., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А., Нигай А.Г., Гайдукова (Яшутина) О.С.

Наряду с экспериментальными исследованиями также проводится моделирование перечисленных выше процессов. Как правило, математические модели процесса зажигания капель гелеобразного топлива описывают два или три этапа: прогрев гетерогенной структуры, разрыв внешнего слоя загустителя и вдув горючих паров в высокотемпературную среду газообразного окислителя. Однако большинство математических моделей разработано с существенными допущениями, снижающими достоверность результатов численного моделирования характеристик физико-химических процессов. Как правило, при допущениях не принимают во внимание реально протекающие процессы, оказывающие существенное влияние на искомые характеристики: прогрев частицы топлива, температурное расширение компонентов, изменение теплофизических характеристик при прогреве топлива, теплопередачу в объеме гелеобразного топлива (в капле расплава), формирование центров нуклеации.

Также ограничено исследованы процессы гетерогенной нуклеации, предшествующей диспергированию, и динамика распространения фрагментов топлива после разрыва оболочки капли расплава. Отдельные публикации посвящены воспламенению в среде окислителя и даже отмечены явления частичного или полного диспергирования, но системный подход к комплексному исследованию тепломассопереноса, кинетики и фазовых превращений остаётся фрагментарным.

Целью диссертационной работы является установление по результатам экспериментальных и теоретических исследований закономерностей и характеристик физико-химических процессов при зажигании и горении частиц гелеобразных топлив, в том числе структурно-неоднородных, в условиях диспергирования.

Для достижения поставленной цели требуется решение следующих задач:

1. Разработка экспериментальных подходов для исследования группы взаимосвязанных физико-химических процессов в условиях диспергирования частиц (капель расплавов) гелеобразных топлив с использованием методик высокоскоростной видеорегистрации, малоинерционных контактных и бесконтактных методов измерения температуры, а также методов термогравиметрии.
2. Установление основных характеристик процессов горения и диспергирования частиц (капель расплавов) гелеобразных топлив, в том числе структурно-неоднородных, при варьировании значимых параметров (компонентный состав топлива, температура греющей среды, концентрация окислителя).
3. Установление влияния компонентного состава гелеобразных топлив на закономерности и характеристики протекания процесса горения в условиях диспергирования капель расплавов.
4. Разработка физических и математических моделей взаимосвязанных физико-химических процессов, протекающих при зажигании и горении гелеобразных топлив, в том числе структурно-неоднородных.

5. Численное моделирование процессов зажигания и диспергирования частиц (капель расплавов) гелеобразных топлив для установления диапазонов значений основных характеристик зажигания при варьировании значимых параметров в широких диапазонах (температура источника нагрева, начальная температура топлива, начальный размер топливных частиц).

Научная новизна работы. Впервые на основании результатов теоретических и экспериментальных исследований, а также численного моделирования будут разработаны основные положения теории зажигания энергоресурсов в гелеобразном состоянии, представляющие основу для решения практических задач применительно к проектированию и разработке перспективных воспламенительных и топливных систем энергогенерирующих объектов и авиакосмической техники. Полученная база экспериментальных и теоретических характеристик, механизмы и закономерности протекания физико-химических процессов, разработанные аналитические подходы, апробированные оригинальные экспериментальные методики, отлаженные современные стенды и верифицированные модели представляют интерес для научных лабораторий, деятельность которых направлена на развитие фундаментальных положений современной теории горения, а также развитие топливной тематики в части создания новых эффективных энергоресурсов и способов их сжигания.

Теоретическая значимость. Получение новых знаний в области химической физики способствует не только развитию фундаментальной науки, но и разработке теоретических основ перспективных промышленных технологий. Формирование новых направлений исследований в рамках теорий горения и тепломассопереноса требует разработки нового подхода к изучению механизмов и характеристик взаимосвязанных физико-химических процессов, протекающих при разных механизмах теплоподвода в условиях воспламенения гелеобразных топлив. Развитие нового фундаментального направления в области химической физики позволит решить группу актуальных задач: сформировать отечественный научный задел

применительно к развитию перспективных топливных технологий в теплоэнергетической и авиакосмической отраслях; сформулировать рекомендации к компонентному составу энергоресурсов в гелеобразном состоянии, условиям теплоподвода для реализации эффекта диспергирования капель расплавов, направленного на повышение эффективности и полноты выгорания топлива; создать прогностический аппарат в рамках механики сплошной среды и теории химической кинетики для прогнозирования характеристик процессов воспламенения топливных составов.

Практическая значимость. Сформулированные практические рекомендации энергоэффективного инициирования горения гелеобразных топлив в условиях диспергирования позволят разработать научно обоснованные решения для интенсивного развития современных топливных технологий, а также обеспечения технологического суверенитета России при внедрении передовых инженерных решений. Результаты диссертационного исследования могут быть использованы при разработке и внедрении новых гелеобразных топлив как на энергетических установках различного назначения – котельных агрегатов, мини-ТЭЦ, объектов локальной теплоэнергетики, где гелеобразные топлива могут выступать в качестве основного или резервного топлива, так и в авиакосмической технике (газогенераторы и двигатели различного назначения). Учитывая широкую номенклатуру компонентов гелеобразных топлив, включая традиционные углеводороды (керосиновые и дизельные фракции), отходы нефтепереработки и отработанные масла, а также возможность создавать многокомпонентные структурно-неоднородные топливные системы с добавлением мелкодисперсных металлических и неметаллических частиц, применение разработанных подходов для научно обоснованного выбора состава гелеобразного топлива и режимов его сжигания позволит обеспечить эффективность и надёжность энергогенерирующих установок.

Методы исследования.

Методики выбора компонентов и приготовления топливных рецептов.

Объект исследований – гелеобразные топлива различного состава. Компонентный состав будет формироваться с учетом обоснованных по результатам тестовых экспериментов и оценок критериев. Свойства компонентов и приготовленных топливных систем (теплота сгорания, технический анализ, температуры воспламенения) будут установлены в рамках методик, соответствующих международным стандартам.

Методы высокоскоростной регистрации быстропротекающих процессов воспламенения и горения топливных систем с использованием программно-аппаратного комплекса на базе цветных и монохромных высокоскоростных видеокамер. Методы измерения температуры: контактные измерения, основанные на применении малоинерционных миниатюрных термодпар в комплекте с многоканальным осциллографом и ПК с оригинальным ПО; метод тепловизионной регистрации характеристик процессов эндо- и экзотермического реагирования. Оригинальные алгоритмы и программные коды для решения нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих процессы тепломассопереноса с фазовыми превращениями и химическим реагированием.

Положения, выносимые на защиту:

1. Диспергирование, обусловленное формированием гетерогенных центров парообразования, реализуется только при достижении условий нуклеации на поверхности раздела компонентов капли расплава. Поэтому необходимо, чтобы в топливной смеси в поверхностном натяжении одного жидкого компонента преобладала полярная составляющая (полярность $>50\%$), а в поверхностном натяжении другого – дисперсионная составляющая (полярность $\leq 10\%$). Процесс диспергирования возможно интенсифицировать до 2,5 раз путем введения в состав гелеобразного топлива до 30 % масс. пористых горючих микрочастиц, воздушные пузырьки в порах которых служат дополнительными центрами гетерогенного зародышеобразования.

2. Необходимым условием гарантированного диспергирования капли расплава структурно-неоднородного гелеобразного топлива при воспламенении является наличие в его составе: 45–50 % дисперсионного компонента, 45–50 % полярного компонента, не более 10 % твердых мелкодисперсных частиц, а достаточным – параметры внешней среды, превышающие значения: температуры 600 °С, концентрации окислителя 12 %, плотности теплового потока 40 кВт/м², скорости нагрева 50 град./с.
3. Диспергирование капли расплава гелеобразного топлива интенсифицирует массовую скорость выгорания компонентов вследствие кратного увеличения площади поверхности прогрева и испарения, при этом скорости движения мелкодисперсных фрагментов после диспергирования капли размером около 2 мм составляют 0,4–1,3 м/с, размеры области их выгорания составляют 8–14 мм.
4. Математическая модель, описывающая взаимосвязанные процессы теплопереноса, фазовых переходов и химического реагирования, диффузии летучих компонентов, формирования горючей парогазовой смеси, свободно-конвективной и лучистой теплопередачи, позволяет удовлетворительно прогнозировать характеристики зажигания частиц гелеобразных топлив в условиях диспергирования капли расплава. Оригинальная математическая модель позволяет определять диапазоны необходимых начальных условий (температура источника нагрева, начальный размер и начальная температура частицы) для гарантированного зажигания частицы гелеобразного топлива в условиях диспергирования.

Достоверность результатов исследования.

Достоверность экспериментальных данных обеспечена использованием современных высокоточных средств измерений, гарантирующих необходимую пространственно-временную разрешающую способность, а

также подтверждена статистическим анализом, включающим многократную повторяемость и оценку систематических и случайных погрешностей.

Достоверность результатов численного моделирования подтверждается консервативностью применённой разностной схемы (выполнением закона сохранения энергии), использованием расчетной сетки с наименьшей ошибкой дискретизации (Grid Convergence Index, GCI) и удовлетворительным соответствием результатов численного моделирования экспериментальным данным.

Связь работы с научными программами и грантами.

Тема диссертационной работы соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации «6. Рациональное природопользование» и критической технологии Российской Федерации «27. Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе» (Указ Президента № 899 от 7 июля 2011 года «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации»).

Исследования в рамках подготовки диссертации проводились при поддержке грантов РНФ 18-13-00031 (Регистрационный номер: АААА-А18-118040590023-1) и 18-13-00031-П (Регистрационный номер: 121040200099-8) «Разработка физических и математических моделей зажигания гелеобразных топлив в условиях, характерных для космоса, Арктики и Антарктики» в 2018–2022 годах; Приоритет-2030 «Мультитопливные технологии замкнутого цикла для энергоустановок и двигателей» в 2022–2024 годах (Регистрационные номера: 122080900049-1, 123033100023-4, 124071600016-2); РНФ 25-29-00637 (Регистрационный номер: 125021902429-9) «Исследование закономерностей и характеристик горения самовоспламеняющихся топлив с гелеобразными компонентами» с 2025 года по настоящее время.

Личный вклад автора. Основные положения и результаты диссертационного исследования получены соискателем лично. Вклад автора

состоит в формулировке задач диссертационного исследования; установлении современного состояния тематики работы путем анализа отечественной и зарубежной литературы; разработке новых подходов и комбинаций методов решения поставленных задач; планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований; обработке и анализе полученных результатов; разработке физических и математических моделей исследуемых процессов, их верификации и валидации результатов численного моделирования; формулировании практических рекомендаций; апробации результатов на научных конференциях и их опубликовании в рецензируемых периодических научных изданиях; формулировке защищаемых положений и основных выводов диссертационной работы.

Апробация результатов исследования.

Основные положения и результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях: 10-й Международный симпозиум «Неравновесные процессы, плазма, горение и атмосферные явления» (3–7 октября 2022 года, Сочи, Россия); 2-я Международная конференция «Физика и химия горения и экстремальных процессов» (12–16 июля 2022 года, Самара, Россия); XVI Минский международный форум по тепломассообмену (16–19 мая 2022 года, Минск, Беларусь); 10-й Международный семинар по структуре пламени (9–13 октября 2023 года, Новосибирск, Россия); XVII Минский международный форум по тепломассообмену (20–24 мая 2024 года, Минск, Беларусь); 11-й Международный симпозиум «Неравновесные процессы, плазма, горение и атмосферные явления» (7–11 октября 2024 года, Адлер, Сочи, Россия); X Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» (7–14 сентября 2025 года, Сочи, Россия).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 5 научных работ, из них 2 научные статьи в изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук

(перечень ВАК): «Химическая физика»; «Горение и взрыв»; 3 научные статьи в высокорейтинговых зарубежных периодических изданиях, индексируемых международными наукометрическими базами данных Web of Science и Scopus: Fuel (IF=8,035, Q1); Acta Astronautica (IF=2,413, Q1); Energies (IF=3,252, Q2). Более 10 работ опубликовано в трудах профильных всероссийских и международных конференций.

Получен 1 патент на изобретение «Упругодеформируемое гелеобразное топливо» 2794674 (дата приоритета 25 июля 2022 года) и 3 свидетельства о регистрации программы для ЭВМ: «Расчет характеристик воспламенения частицы гелеобразного топлива в высокотемпературной среде окислителя в условиях диспергирования» 2022683130 (1 декабря 2022 года); «Программа обработки видеозаписей для построения температурных полей нестационарных процессов горения и взрыва методом высокоскоростной двухцветной пирометрии» 2022663029 (11 июля 2022 года); «Расчет компонентного состава капли композиционного топлива в процессе выгорания» 2021617043 (5 мая 2021 года).

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 123 наименований; содержит 190 страниц машинописного текста, 63 рисунка, 12 таблиц, 3 приложения.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследований, отражена практическая значимость и новизна полученных результатов, представлены защищаемые положения.

В главе 1 представлен систематизированный анализ отечественных и зарубежных теоретических и экспериментальных исследований, посвящённых изучению воспламенения и горения гелеобразных топлив. Выполнен анализ ключевых направлений научных исследований, систематизированы существующие подходы, обозначены основные

нерешенные задачи, включая недостаточную изученность динамических процессов в капле расплава топлива и отсутствие универсальных моделей, описывающих процесс воспламенения и горения в условиях диспергирования капель многокомпонентных топливных систем.

Глава 2 содержит описание разработанных автором диссертации методик приготовления гелеобразных топлив, экспериментальных стендов, методик определения характеристик прогрева, испарения, воспламенения и горения гелеобразных топлив.

В главе 3 приведены результаты исследования основных закономерностей и определения характеристик процессов воспламенения гелеобразных топлив в условиях диспергирования капель расплавов. Описаны разработанные физические модели зажигания гелеобразных топлив в условиях лучисто-конвективного подвода теплоты к частице (капле расплава) топлива. Проанализировано влияние группы факторов на характеристики воспламенения и горения гелеобразных топлив.

Глава 4 содержит анализ и описание установленных зависимостей между характеристиками зажигания частиц маслонаполненных криогелей и начальными условиями системы «топливо – разогретый воздух», полученными на основе совокупности экспериментальных данных и результатов численного моделирования процессов зажигания гелеобразных топлив в условиях диспергирования капель расплавов.

В заключении приведены основные результаты и выводы диссертационной работы.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Уникальные свойства гелеобразных топлив обусловлены их многокомпонентным составом, который приводит к сложному взаимодействию между жидкими, твердыми и газообразными компонентами системы, что значительно влияет на тепло- и массоперенос при воспламенении и горении [9]. В отличие от жидких и твердых топлив, гелеобразные топлива проявляют неньютоновское поведение вследствие присутствия в составе органических или неорганических загустителей, что также оказывает влияние на характеристики воспламенения и на стабильность горения [9].

По результатам анализа современного состояния отечественных и зарубежных исследований в области гелеобразных топлив можно выделить [25] следующие основные направления работ: описание механизмов гелеобразования и структурных особенностей полученных топлив; установление характеристик псевдопластичного и тиксотропного поведения гелеобразного топлива в контексте хранения, транспортировки и распыления; изучение режимов и параметров распыления и атомизации; исследование механизмов и характеристик воспламенения, в том числе самовоспламенения, и горения гелеобразных топлив на основе органических и неорганических загустителей; математическое и кинетическое моделирование, вопросы масштабирования технологии для практической реализации. В научной литературе тематика гелеобразных топлив существует с 1930-х годов, однако в последние 20 лет направление исследований процессов их зажигания и горения является наиболее востребованной [26]. Основное внимание в опубликованных работах уделено экспериментальному изучению [10,27] характеристик испарения и горения отдельных капель гелеобразных топлив при различных сочетаниях жидкого компонента, загустителя и присадок; исследование процесса распространения пламени при распылении гелеобразного топлива. Актуальной тематикой последних нескольких лет является самовоспламенение гелеобразных составов при контакте с жидким окислителем [10].

Необходимо отметить, что особенности процессов воспламенения и горения гелеобразных топлив существенно зависят от химического состава и структурных особенностей компонентов системы. Анализ опубликованных исследований позволяет выделить два основных механизма горения таких топлив, каждый из которых обусловлен физико-химическими свойствами компонентов.

Первый механизм характеризуется монотонным уменьшением объема капли расплава вследствие испарения жидких компонентов топлива с последующим газофазным зажиганием. Подобная динамика характерна преимущественно для композиций, включающих единственный жидкий горючий компонент или совокупность ограниченно или неограниченно растворимых друг в друге жидкостей. Примером реализации этого механизма при нагреве являются гелеобразные системы типа «загущенная горючая жидкость», например, смесь авиационного керосина (например, марок JP-5 или JP-8) и органических/неорганических загустителей. Экспериментальные исследования подтвердили [28,29], что закономерности процессов горения загущенной горючей жидкости аналогичны типичному процессу диффузионного горения капли горючей жидкости без добавок и подчиняются закону d^2 .

Второй механизм отличается реализацией процессов диспергирования капли расплава топлива при нагревании. Этот механизм характерен для многокомпонентных гелеобразных топлив, включающих полностью нерастворимые друг в друге жидкости с относительно близкой температурой кипения [30]. Образование гетерогенной внутренней структуры при нагреве гелеобразного топлива позволяет достигнуть условия интенсивного пузырькового кипения. По причине разделения нерастворимых жидкостей формируется поверхностный слой, препятствующий свободному выходу паров из жидких компонентов, расположенных в центре капли. Дальнейший нагрев инициирует процессы фазового перехода, сопровождающийся формированием паровых пузырей во внутреннем слое жидкости, которые разрушают целостность жидкостной оболочки при достижении критических значений давления и температуры. Подтверждением данного процесса служат эксперименты [30,31],

проведенные с использованием нескольких гелеобразных композиций, включая смесь этанола с рапсовым маслом, загущенные канифолью, а также смесь индустриальных масел с водой, загущенных поливиниловым спиртом. Показано, что в результате реализации механизма диспергирования происходит дробление частицы топлива, что значительно ускоряет процессы зажигания и выгорания вследствие кратного увеличения эффективной площади поверхности жидкого компонента.

Другие коллективы с использованием высокоскоростных методов визуализации (Шлирен-метод и метод лазерно-индуцированной флуоресценции) подтвердили [32], что воспламенению гелеобразных топлив предшествует образование слоя загустителя на поверхности капли, который удерживает внутри пар до тех пор, пока внутреннее давление не превысит механическую прочность слоя, что приводит к разрыву оболочки и вдуву фрагментов топлива и паров горючего в окружающую высокотемпературную газовую среду [33]. Экспериментально установлено, что диспергирование частицы гелеобразного топлива связано с начальным температурным профилем частицы, составом топлива и условиями внешней среды (плотность теплового потока и давление газовой среды) [34].

В работе [33] сравнивали механизм горения керосина, загущенного органическим (производные целлюлозы) и неорганическим (коллоидный диоксид кремния) загустителями. Процесс горения гелеобразного топлива на основе неорганического загустителя отличается от горения состава на основе органического загустителя. В начале процесса газофазное горение топлива на основе неорганического загустителя описывается законом d^2 , далее происходит образование, уплотнение и отслоение оболочки неорганического загустителя, под которым находится жидкое горючее. Оболочка загустителя представляет собой жесткую пористую структуру, которая, в отличие от оболочки из органического загустителя, не позволяет капле расширяться или сжиматься. Поэтому газофазное горение происходит при постоянном диаметре на поверхности пористой оболочки, куда топливо попадает в результате капиллярного массопереноса.

Также показано [35], что увеличение концентрации загустителя снижает сферичность капли и изменяет динамику фрагментации, что приводит либо к частичному, либо к полному диспергированию, в зависимости от соотношения между прочностью гелеобразной оболочки и скоростью увеличения внутреннего давления. На примере этанола, загущенного гидроксипропилметилцеллюлозой (ГПМЦ), рассмотрено горение капель гелеобразного топлива с повторяющимся разрывом оболочки в результате кипения горючего. Проведенный количественный анализ паффинга показал, что путем изменения концентрации загустителя в составе можно изменять частоту разрыва оболочки капли: при низкой концентрации (3 % масс.) образуется тонкая гибкая оболочка, склонная к последовательным разрывам в одной и той же области с увеличением частоты вдува паров вдоль одного и того же углового направления.

Характеристики испарения гелеобразных топлив в условиях повышенной температуры и давления также изучались [36] экспериментально на примере загущенного ГПМЦ 1-бутанола. Доказано, что именно температурная неоднородность внутри капли топлива существенно влияет на интенсивность эффекта паффинга. На увеличение интенсивности паффинга влияло повышение температуры и снижение давления газовой среды, а также повышение концентрации загустителя, в то время как на увеличение скорости испарения влияло только повышение температуры.

Структурная и термическая гетерогенность внутри объема образца топлива играют решающую роль в разрушении капли и последующем процессе фрагментации [34]. Например, наличие мелкодисперсных металлических частиц (бора или алюминия) повышает эффективную теплопроводность, что способствует более быстрому локальному повышению температуры и в результате приводит к снижению времени задержки воспламенения [37].

Наряду с экспериментальными исследованиями также проводится моделирование перечисленных выше процессов. Широко используется подход [38], при котором капля гелеобразного топлива описывается как квазисферическое тело, нагреваемое внешним источником. Такие модели используют уравнение Аррениуса

для описания кинетики протекающих реакций вместе с нестационарными уравнениями перехода топлива из гелеобразного состояния в жидкое и испарения жидких компонентов. Для прогнозирования времени задержки воспламенения используется критерий воспламенения, который считается выполненным, когда энергия экзотермического окисления горючего превышает сопутствующие потери теплоты.

Как правило, математические модели процесса зажигания капель гелеобразного топлива описывают два или три этапа: прогрев гетерогенной структуры, разрыв внешнего слоя загустителя [39] и вдув горючих паров в высокотемпературную среду газообразного окислителя [40]. Однако большинство математических моделей разработано с существенными допущениями, снижающими достоверность результатов численного моделирования характеристик физико-химических процессов. Как правило, при допущениях не принимают во внимание реально протекающие процессы, оказывающие существенное влияние на искомые характеристики: прогрев частицы топлива, температурное расширение компонентов, изменение теплофизических характеристик при прогреве топлива, теплопередачу в объеме гелеобразного топлива (в капле расплава), формирование центров нуклеации до момента зажигания.

Кунин, Натан и Гринберг (Kunin, Natan, and Greenberg) [39] проанализировали горение одиночной капли гелеобразного топлива на основе органического загустителя в сферически симметричной постановке. Капля рассматривалась как жидкая топливная смесь, состоящая из двух компонентов: керосин JP-8 и загуститель (Thixatrol 289: Метилизоамилкетон 50 % + гидрогенизированное касторовое масло 50 %). Предполагалось, что предварительно нагретая до температуры кипения капля гелеобразного топлива подвешена в воздушной среде при температуре 2000 К и охвачена сферическим пламенем. Далее при протекании процессов формирования слоя загустителя, образования одного пузыря и разрыва наружного слоя, температура внутри капли считалась одинаковой и постоянной – равна температуре кипения более летучего

вещества (жидкого горючего). Данное допущение объясняется ранее проведенными экспериментальными исследованиями [41], которые показали, что изменение температуры капли в течение всего процесса не превышает 15 %. Радиус капли также предполагался постоянным. Приведенная авторами схема стадий горения гелеобразного топлива предполагает, что образование одного парового пузыря происходит в центре капли керосина по механизму гомогенной нуклеации. Пузырек паров расширяется, а слой загустителя на поверхности истончается. При достижении критической толщины пленка загустителя разрывается, выпуская струю паров в окружающую среду. После этого оболочка восстанавливается и формирует новый слой загустителя на поверхности капли. Авторами [41] установлено, что стадия формирования слоя загустителя почти на три порядка длительнее стадии образования пузырька и разрыва оболочки капли.

Флуктуации размеров капель гелеобразного топлива при прогреве и горении изучались коллективом Хи, Ни, и Хи (He, Nie, and He) [40]. Они рассматривали модель нестационарного горения, добавляя органический гель на основе несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в различные окислительные среды тетраоксида азота (N_2O_4). Авторы разработали модель с частичной доработкой допущений модели коллектива Кунин, Натан и Гринберг (Kunin, Natan, and Greenberg) [39]. Однако в модели не учитывается радиационная теплопередача по причине малых размеров капли. Капля топлива рассматривалась как двухкомпонентная жидкая смесь топлива и загустителя. Процесс испарения жидкости разделен на три этапа: формирование пленки загустителя, расширение в результате роста паровых пузырей и разрыв оболочки. Формирование пузырьков в жидкости обусловлено достижением горючего температуры кипения. Полученные авторами [40] результаты численного моделирования показали, что после образования пленки загустителя происходят флуктуации радиуса и массовой концентрации паров НДМГ вблизи поверхности капли. Установлено, что частота колебаний радиуса капли топлива снижается при повышении концентрации загустителя и уменьшении концентрации горючего компонента.

В связи с широким разнообразием номенклатуры гелеобразных топлив и

механизмов их горения актуальной задачей является разработка математических моделей процессов, происходящих при воспламенении капли гелеобразного топлива в среде окислителя при различных механизмах теплопередачи. С точки зрения достоверности прогнозирования характеристик воспламенения и горения гелеобразных топлив важно подробно рассматривать в том числе совокупность процессов, приводящих к зажиганию топлива. Относительно мало работ посвящено изучению процессов формирования центров нуклеации, роста парового пузырька и последующего диспергирования одиночных частиц/капель гелеобразных топлив. Поэтому одной из задач диссертационной работы является разработка на основе совокупности результатов теоретических и экспериментальных исследований прогностической математической модели формирования центров нуклеации, инициирующих процессы диспергирования в капле расплава гелеобразного топлива и приводящих к зажиганию при взаимодействии с высокотемпературной средой окислителя.

Выводы по первой главе

1. Многокомпонентный состав гелеобразных топлив значительно влияет на тепло- и массоперенос, поэтому закономерности и характеристики физико-химических процессов, протекающих при их прогреве, воспламенении и горении, могут существенно отличаться по сравнению с типичными жидкими и твердыми топливами.

2. Особенности воспламенения и горения гелеобразных топлив зависят от их химического состава и структурных особенностей. Выявлены два основных механизма горения многокомпонентных гелеобразных топлив: первый — диффузионное горение с монотонным испарением капли, характерный для загущенных горючих смесей растворимых друг в друге жидкостей, и второй — с протеканием процесса диспергирования капли расплава (при наличии в составе нерастворимых жидкостей), приводящего к интенсификации выгорания по причине частичной или полной фрагментации.

3. Процесс диспергирования является следствием формирования гетерогенной структуры после перехода гелеобразного топлива в жидкое состояние и последующей реализации процесса нуклеации. Влияние структурной и термической неоднородности, обусловленных компонентным составом гелеобразного топлива и условиями тепломассообмена с внешней средой, на закономерности и характеристики протекания процесса диспергирования, интенсифицирующего его воспламенение и горение, не изучено в полном объеме.

4. Установлено, что существующие постановки математических моделей зажигания и горения гелеобразных топлив, не включают физико-химические процессы, происходящие в частице топлива на стадии прогрева. Это приводит к отсутствию универсальных моделей, способных корректно описывать механизм воспламенения в условиях диспергирования капель, что не позволяет достоверно прогнозировать характеристики зажигания гелеобразных топлив в энергогенерирующих установках.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Приготовление составов гелеобразных топлив

Приготовлена группа составов гелеобразных топлив [42] на основе водного раствора (10 % масс.) поливинилового спирта (ПВС) (таблица 2.1.1), содержащих горючие жидкости (индустриальное масло, керосин, бензин, дизельное топливо) и мелкодисперсные металлические (алюминий, железо, медь) и неметаллические (углеродистые и кремниевые) частицы.

Основные характеристики топливных компонентов, следующие [30]:

1. Дисперсионная среда. Водный раствор (вода дистиллированная с проводимостью не более 5 мкСм/см) ПВС Kuraray Poval 15-99 (степень гидролиза 99,2 %, содержание остаточного ацетила 0,8 %, элементный состав: $C^{daf}=56,2$ %, $H^{daf}=9,9$ %, N^{daf} не обнаружено, S_t^d не обнаружено, $O^{daf}=33,9$ % производитель: Kuraray Co., Ltd, Япония).
2. Дисперсная фаза:
 - 2.1. индустриальное масло И-40А (ГОСТ 20799-88): кинематическая вязкость 61–75 сСт (при 40 °С); плотность 868 кг/м³ (при 20 °С); зольность не более 0,005 % масс.; температура замерзания не выше минус 15 °С; температура вспышки не ниже 220 °С;
 - 2.2. керосин ТС-1 (сорт высший, соответствует ГОСТ 10227): плотность не менее 780 кг/м³ (при 20 °С); низшая массовая теплота сгорания не менее 43,12 МДж/кг; кинематическая вязкость не менее 1,3 мм²/с и не более 8 мм²/с (при –20 °С); кислотность не более 0,7 мг КОН на 100 см³; объемная доля ароматических углеводородов не более 20 %; температура вспышки в закрытом тигле не ниже 28 °С; температура начала кристаллизации не выше –60 °С;
 - 2.3. бензин АИ-92 (ГОСТ 32513-2013): плотность 725–780 кг/м³ (при 15 °С); содержание промытых смол не более 50 мг/дм³; индукционный период

не менее 360 мин; массовая доля серы не более 150 мг/кг; объемная доля углеводородов: олефиновых не более 18,0 %, ароматических не более 42,0 %; массовая доля кислорода не более 2,7 %;

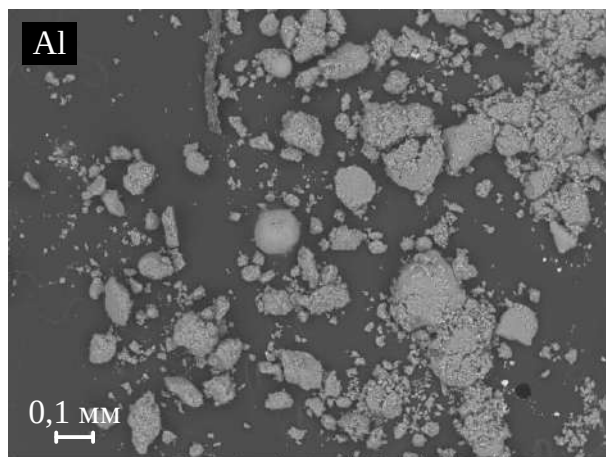
- 2.4. дизельное топливо (ГОСТ 32511-2013): цетановое число не менее 51,0; цетановый индекс не менее 46,0; плотность 820–845 кг/м³ (при 15 °С); массовая доля полициклических ароматических углеводородов не более 8,0 %; температура вспышки в закрытом тигле выше 55 °С; массовая доля воды не более 200 мг/кг; зольность не более 0,01 % масс.; кинематическая вязкость 2,0–4,5 мм²/с (при 40 °С).
3. Эмульгатор для получения эмульсий. Tween 80, монолеат полиоксиэтилен (20) сорбитана (Вектон, Россия).
4. Мелкодисперсные углеродистые частицы (условное обозначение далее С) – бурый уголь (марка 2Б, разрез Бородинский, Красноярский край, Россия): размер частиц не более 140 мкм; влажность 12,1 %, зольность 4,5 %, содержание летучих компонентов 47,3 %, теплота сгорания 24,2 МДж/кг. Элементный состав: $C^{daf}=76,3$ %, $H^{daf}=6,1$ %, $N^{daf}=0,9$ %, $S_t^{d}=0,3$ %, $O^{daf}=33,0$ %.
5. Мелкодисперсные твердые инертные частицы песка (условное обозначение далее SiO₂) размером не более 100 мкм.
6. Мелкодисперсные металлические частицы:
 - 6.1. нанопорошок меди (условное обозначение далее Cu): 98 % масс. Cu + 2 % масс. др. химические элементы, размер частиц 50–110 нм, (Плазмотерм, Россия);
 - 6.2. нанопорошок алюминия V-ALEX 100 (условное обозначение далее Al): 85–87 % масс. активного алюминия + 8–10 % масс. винилиденфторида и гексафторпропилена + 5–7 % масс. оксида алюминия, размер частиц 90–110 нм (Передовые порошковые технологии, Россия);
 - 6.3. нанопорошок железа (условное обозначение далее Fe), смоченный гексаном: 20–30 % масс. C₆H₁₄ + Fe, размер частиц 90–110 нм (Передовые порошковые технологии, Россия).

Таблица 2.1.1 – Составы гелеобразных топлив

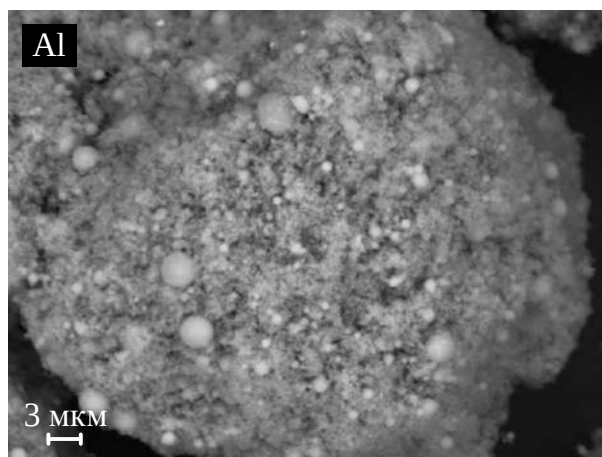
Обозначение состава	Концентрации компонентов топлива, % масс.									
	Дисперсионная среда	Дисперсная фаза				Мелкодисперсные твердые добавки				
	Водный раствор ПВС (10 % масс.)	Масло И-40А	Бензин	Дизельное топливо	Керосин	Частицы С	Частицы SiO ₂	Частицы Cu	Частицы Al	Частицы Fe
100PVA	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50PVA50Oil	50*	50	—	—	—	—	—	—	—	—
35PVA35Oil30C	35*	35	—	—	—	30	—	—	—	—
35PVA35Oil30Si	35*	35	—	—	—	—	30	—	—	—
35PVA35Oil30Cu	35*	35	—	—	—	—	—	30	—	—
45PVA45Oil10Cu	45*	45	—	—	—	—	—	10	—	—
25PVA25Oil50Cu	25*	25	—	—	—	—	—	50	—	—
35PVA35Oil30Al	35*	35	—	—	—	—	—	—	30	—
35PVA35Oil30Fe	35*	35	—	—	—	—	—	—	—	30
50PVA50Gas	50*	—	50	—	—	—	—	—	—	—
50PVA50Dies	50*	—	—	50	—	—	—	—	—	—
50PVA50Ker	50*	—	—	—	50	—	—	—	—	—

Примечание: * – с учетом добавки 2 % об. эмульгатора (ПАВ).

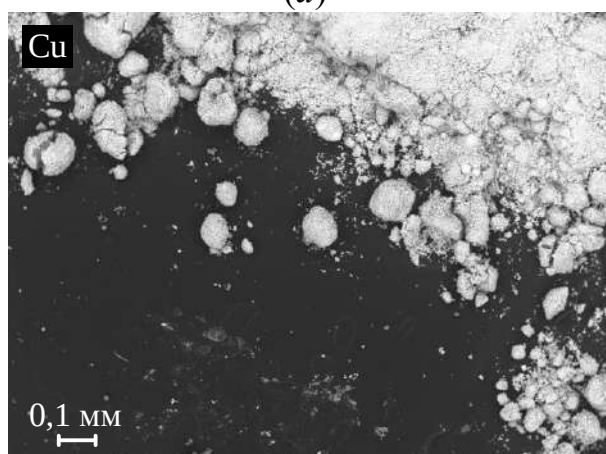
На рисунке 2.1.1 представлены изображения порошков (Fe, Cu, Al, SiO₂, углеродистых частиц), полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ).



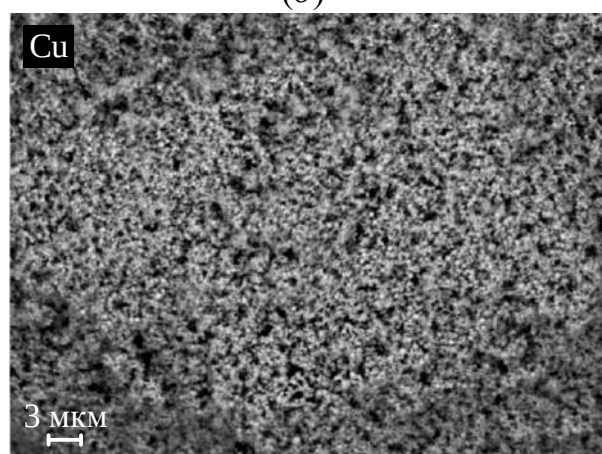
(a)



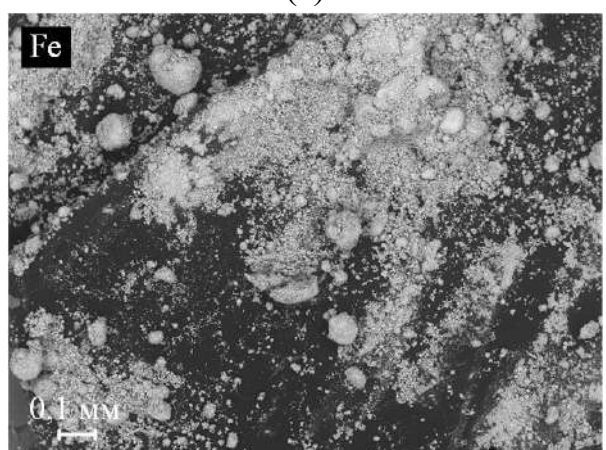
(б)



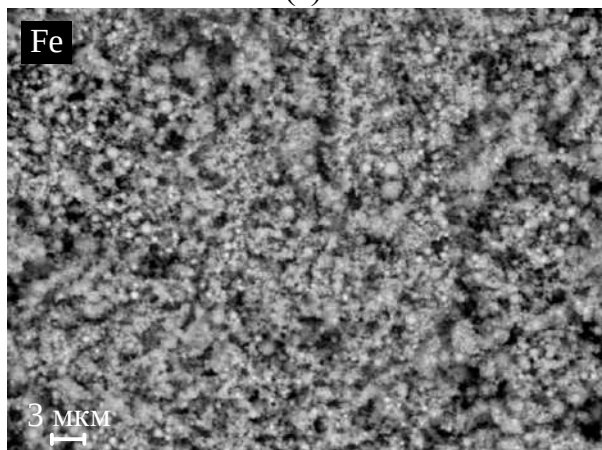
(в)



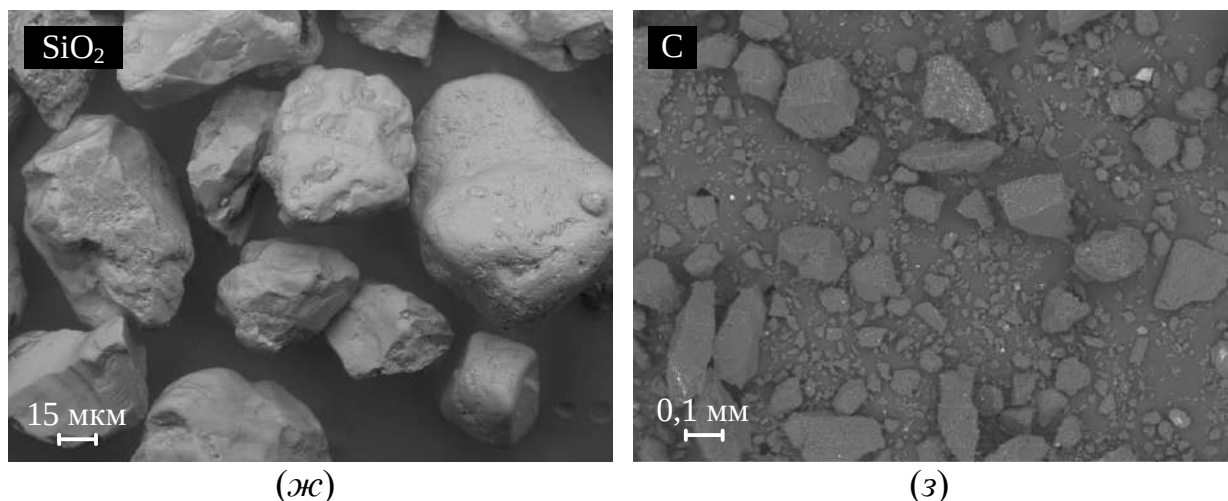
(г)



(д)



(е)



(ж) (з)
Рисунок 2.1.1 – РЭМ-изображения поверхностей порошков:
(а), (б) – Al; (в), (г) – Cu; (д), (е) – Fe; (ж) – SiO₂; (з) – C

Частицы порошка алюминия (рисунок 2.1.1а, б) агломерированы. Агломераты (размером в десятки и сотни микрон) состоят из большого числа сферических частиц. Электронная микроскопия высокого разрешения свидетельствует о наличии многочисленных кристаллических дефектов в отдельных частицах. Частицы порошка меди (рисунок 2.1.1в, г) имеют сферическую форму, образуют схожие по размерам с алюминием агломераты. Частицы железа (рисунок 2.1.1д, е) имеют сферическую форму и образуют микроагломераты. Частицы SiO₂ (рисунок 2.1.1ж) обладают округлой формой, некоторые частицы имеют острые ребра. Углеродистые частицы (рисунок 2.1.1з) имеют форму неправильных многогранников с острыми краями.

При разработке топливных композиций применялась методика, ранее успешно прошедшая экспериментальную апробацию [9]. Водный раствор поливинилового спирта (ПВС) получен путем диспергирования полимера в воде с температурой 85 °С с использованием верхнеприводной лопастной мешалки при скорости 500 об./мин. Далее в полученный раствор ПВС вводилась расчетная доля жидкого горючего компонента (индустриальное масло, бензин, керосин или дизельное топливо), а также эмульгатор в концентрации 2 % об. Гомогенизация проводилась с применением

высокоскоростного смесителя при 11000 об./мин до формирования стабильной эмульсии. Полученная топливная эмульсия использовалась для дальнейшего приготовления топливных образцов различного состава (таблица 2.1.1). Для получения структурно-неоднородных систем в объем эмульсии порционно вводились мелкодисперсные металлические или неметаллические частицы до достижения требуемой массовой концентрации (10–50 % масс.) при непрерывном перемешивании лопастной мешалкой на скорости 3000 об./мин. Продолжительность перемешивания после введения порции мелкодисперсных частиц составляла не менее 15 минут. После этого полученные топливные композиции затем помещались в цилиндрические металлические емкости (диаметр 30 мм, высота 10 мм) и подвергались процессу криотропного гелеобразования.

Механизм криотропного гелеобразования поливинилового спирта (рисунок 2.1.2) широко известен и описан [43,44] в работах следующих авторов: Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С, Лозинский В.И. При растворении ПВС в воде агломераты полимера поглощают молекулы растворителя, набухая и расширяясь в объеме жидкости. Таким образом, в объеме жидкости образуется множество взаимно перепутанных полимерных цепей, которые формируют трехмерную флуктуационную сетку. В промежутках сетки сконцентрирована жидкая фаза, которая в процессе охлаждения кристаллизуется и формирует макропоры полимерной матрицы. После кристаллизации чистого растворителя, жидкая микрофаза ПВС (высококонцентрированный раствор полимера) за счет значительно усилившегося взаимодействия полимер-полимер образует устойчивые узлы пространственной сетки криогеля [44]. При изготовлении криогелей с добавлением твёрдого компонента, мелкодисперсные частицы иммобилизуются в порах полимерной матрицы вместе с жидким компонентом, что позволяет получить равномерно распределенную твердую фазу с высокой седиментационной стабильностью.

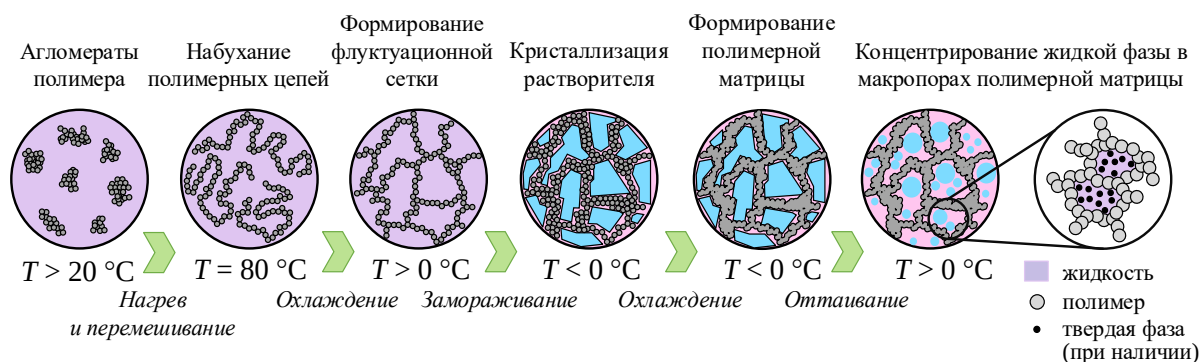


Рисунок 2.1.2 – Схема криотропного гелеобразования

При введении твёрдых мелкодисперсных частиц в состав криогеля происходит упрочнение полимерной матрицы. Степень упрочнения определяется концентрацией твердых частиц. Частицы вступают во взаимодействие с молекулами поливинилового спирта (ПВС), образуя связи «полимер–частица». Эти связи формируются легче по сравнению с межмолекулярными связями «полимер–полимер», однако являются менее прочными. Поэтому введение небольшой доли твёрдых мелкодисперсных частиц в раствор ПВС упрочняет структуру полимерной матрицы по причине формирования дополнительных связей «полимер–частица», в то время как высокая концентрация, напротив, ведет к снижению прочности [45].

Процесс криотропного гелеобразования в соответствии с рекомендациями В.И. Лозинского [44]. Алгоритм достижения условий формирования полимерной матрицы из водного раствора ПВС включал следующую последовательность действий. Топливная композиция на основе водного раствора ПВС охлаждалась до минус 10 °C в течение восьми часов, обеспечивая полную кристаллизацию растворителя и предотвращая эффекты переохлаждения. Далее состав размораживался со скоростью не более 0,08 град./мин путем последовательного помещения замороженной топливной композиции в холодильную камеру с температурой 0 °C на 4 часа и далее в камеру с температурой 20 °C также на 4 часа. Описанная процедура повторялась не менее 5 раз с целью выдерживания раствора полимера в температурном диапазоне наиболее интенсивного гелеобразования (–5...0 °C)

в течение длительного времени.

В результате последовательных циклов замораживания и оттаивания водного раствора поливинилового спирта (ПВС) формировалась гелеобразная упруго-деформируемая структура топливной композиции, основным каркасом которой служит полимерная матрица. Внутренний объем ячеек полимерной матрицы заполнен мелкодисперсными каплями масла и воды, а также, в случае структурно-неоднородной топливной композиции – равномерно распределёнными частицами твёрдых добавок [9]. После завершения процесса гелеобразования полученные образцы гелеобразного топлива использовались в дальнейших экспериментальных исследованиях.

2.2 Анализ теплотехнических и физико-механических характеристик гелеобразных топлив

Плотность исследуемых топлив установлена методом гидростатического взвешивания с помощью аналитических весов Vibra AF-225DRCE (ViBRA, Япония), оснащенных комплектом для измерения плотности AFDK (дискретность измерений: плотность $0,0001 \text{ г/см}^3$, объем $0,0001 \text{ см}^3$).

Для определения удельной теплоты сгорания гелеобразного топлива использовался адиабатический бомбовый калориметр АБК-1В (пределы допускаемой относительной погрешности калориметра $\pm 0,1 \%$, предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности калориметра $0,05 \%$, разрешающая способность измерений температуры $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$, производитель Русские энергетические технологии, Россия), устройство заправки кислородом УЗК-30м (Русские энергетические технологии, Россия), аналитические высокоточные весы Vibra AF-225DRCE (диапазон измерений: $0,001\text{--}92 \text{ г}$, дискретность: $0,01 \text{ мг}$, приведённая погрешность: $0,1 \%$), ПК с предустановленным ПО. Измерение теплоты сгорания одного компонентного

состава гелеобразного топлива проводилось не менее 3 раз, после чего рассчитывалась усредненное значение теплоты сгорания на основе полученных результатов измерений.

Удельная теплоемкость и теплопроводность топливных композиций рассчитывалось методом аддитивности по теоретическим и экспериментальным данным (таблица 2.2.2). Как правило [46], при оценке значений эффективной удельной массовой теплоемкости структурно-неоднородных материалов применяются выражения, основанные на свойстве аддитивности Неймана-Коппа:

$$C_{\text{eff}} = C_{\text{gel}} \cdot Y_{\text{gel}} + C_{\text{solid}} \cdot Y_{\text{solid}}, \quad (2.2.1)$$

где индексы eff, gel, solid – эффективное значение, исходный материал (маслонаполненный криогель), твердое включение (мелкодисперсные частицы), Y – массовая концентрация.

Для расчета эффективной теплопроводности (таблица 2.2.1) использовано выражение [47], основанное на теории электропроводности Максвелла. Оно применимо для полимерных композиций, содержащих сферические мелкодисперсные (до 200 мкм) включения с объемной концентрацией до 40 % при пренебрежимо малом взаимодействии между ними:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{gel}} \left[\frac{(\lambda_{\text{solid}}/\lambda_{\text{gel}} + 2) + 2(\lambda_{\text{solid}}/\lambda_{\text{gel}} - 1)\varphi_{\text{solid}}}{(\lambda_{\text{solid}}/\lambda_{\text{gel}} + 2) - (\lambda_{\text{solid}}/\lambda_{\text{gel}} - 1)\varphi_{\text{solid}}} \right]. \quad (2.2.2)$$

Объемная концентрация твердых мелкодисперсных частиц (таблица 2.2.1) определена по следующему выражению:

$$\varphi_{\text{solid}} = Y_{\text{solid}} \cdot \rho_{\text{solid}} / \rho_{\text{comp}}, \quad (2.2.3)$$

где индексы comp, solid – топливная композиция, твердый компонент (мелкодисперсные частицы), Y – массовая концентрация, φ – объемная концентрация.

Таблица 2.2.1 – Теплотехнические характеристики группы составов гелеобразных топлив

Состав	φ_{solid}^* , %	ρ , кг/м ³	C_{eff}^* , Дж/(кг·К)	λ_{eff}^* , Вт/(м·К)	$Q_{s,v}^a$, МДж/кг
50PVA50Oil	–	923,3	3000,0	0,320	23,87
35PVA35Oil30C	23,58	1061,0	2541,6	0,273	26,16
35PVA35Oil30Si	14,12	1247,5	2323,5	0,451	16,23
35PVA35Oil30Cu	4,610	1372,8	2215,5	0,365	17,80
45PVA45Oil10Cu	1,158	1034,7	2738,5	0,330	22,81
25PVA25Oil50Cu	10,12	1808,5	1692,5	0,427	12,53
35PVA35Oil30Al	13,23	1191,7	2370,9	0,464	24,78
35PVA35Oil30Fe	5,093	1336,0	2234,1	0,370	18,29
50PVA50Gas	–	866,6	3138,0	0,393	21,81
50PVA50Dies	–	948,1	3116,5	0,363	21,03
50PVA50Ker	–	880,5	3111,5	0,357	22,56

Примечание: * – теоретическое значение, рассчитанное методом аддитивности по справочным данным, приведенным в таблице 2.2.2.

Таблица 2.2.2 – Теплофизические характеристики компонентов топлива (справочные)

Материал	ρ , кг/м ³	C , Дж/(кг·К)	λ , Вт/(м·К)	Ист.
Al	2702	903	237	[48]
Fe	7870	447	80,2	[49,50]
SiO ₂	2650	745	6,21	[51]
Cu	8933	385	401	[48,51]
C (уголь)	1350	1472	0,15	[52]
Маслонаполненный криогель (50PVA50Oil)	923,3	3000	0,16	[42,53]
Раствор загустителя	998,2	4183	0,60	[54]
Горючая жидкость	868	1850	0,10	[54]
Бензин	735	2093	0,186	[55]
Дизельное топливо	845	2050	0,126	[55]
Керосин	787	2040	0,113	[55]

В рамках данной работы теплофизические характеристики исследованных гелеобразных топлив установлены аналитически на основании известных и экспериментально полученных данных. На основе анализа

источников приведены (таблица 2.2.2) справочные значения характеристик твердых компонентов топлив, а также основного компонента топлива – маслonaполненного криогеля (состав 50PVA50Oil), теплофизические характеристики которого установлены в выполненных ранее исследованиях [42,53]. Стоит отметить, что при анализе теплофизических характеристик частиц металлов дисперсностью более 30 нм широко применяют справочные данные для соответствующих металлов [48].

Теплопроводность гелеобразных топлив без добавок сравнительно низкая (таблица 2.2.1), в отличие от составов с добавкой нанопорошков металлов. Добавление углеродистых частиц в топливный состав 35PVA35Oil30C, наоборот, приводит к снижению эффективной теплопроводности по сравнению с составом 50PVA50Oil. Чем ниже теплопроводность топлива, тем выше градиент температуры (вдоль радиального направления) при прогреве в одинаковых условиях. Это связано с тем, что теплота от источника нагрева не успевает интенсивно отводиться от поверхности капли расплава топлива в ее глубинные слои. При нагревании состава 50PVA50Oil температура в области центров нуклеации (на границе раздела жидкостей) выше, чем при нагревании составов с добавкой мелкодисперсных частиц. По причине сравнительно высокой теплопроводности металлических частиц теплота от поверхности интенсивнее отводится в глубинные слои, а градиент температуры в радиальном направлении ниже. В таком случае прогрев капли расплава топлива происходит более равномерно, а теплота отводится из области зарождения и роста пузырей к центру капли.

Исследование характеристик деформации гелеобразных топлив (таблица 2.1.1), в том числе с добавлением мелкодисперсных твердых металлических и неметаллических частиц, проводилось в соответствии с методикой [56,57]. Перед проведением измерений топливные составы термостатировались в закрытой емкости в течение 4 часов для достижения образцами температуры окружающей среды без потери влаги. Далее

регистрировались геометрические размеры и масса топливного образца в исходном состоянии. Размеры образцов и величина деформации регистрировались с помощью цифрового штангенциркуля GoldTool GMC-210 (диапазон измерений: 0–150 мм, цена деления: 0,01 мм, приведённая погрешность: $\pm 0,007$ %). Каждое измерение проводилось не менее 10 раз в различных сечениях топливного образца.

Экспериментальная методика включала в себя измерение относительной деформации (γ), возникающей при сжатии цилиндрических образцов топлива вдоль главной оси с постоянной скоростью (1 мм/мин). Регистрация прилагаемой при сжатии нагрузки осуществлялась с использованием цифрового динамометра МЕГЕОН 031000 (диапазон измерений: 1–1000 Н, цена деления: 0,1 Н, точность: 0,5 %) в автоматическом режиме с записью данных в память компьютера. Для каждого состава эксперименты проводились не менее 5 раз при одинаковых начальных условиях (температура окружающей среды 22 °С, относительная влажность воздуха 45 %).

Получены кривые напряжение-деформация для каждого состава группы гелеобразных топлив (таблица 2.1.1), как с добавлением мелкодисперсных твердых металлических и неметаллических частиц (рисунок 2.2.1а), так и с разными горючими жидкостями в составе (рисунок 2.2.1б). Кривые напряжение-деформация гелеобразных топлив на основе водного раствора ПВС характеризуются двумя участками: линейным и нелинейным. Линейный участок упругой деформации обусловлен уплотнением полимерной сетки, что сопровождается повышением энтропии [58]. Нелинейный участок кривой связан с изменением структуры самих макромолекул [58]: при больших деформациях изменяются длины химических связей и валентные углы в полимерных цепях, что значительно увеличивает модуль упругости топлива. При анализе кривых напряжение-деформация для составов на основе маслonaполненных криогелей (рисунок 2.2.1), в том числе структурно-неоднородных, можно заключить, что введение мелкодисперсных твердых включений с концентрацией до 30 % масс. не изменяет вид кривых и не влияет

значительно на значения основных механических характеристик. Существенные отличия зарегистрированы для состава с добавкой 50 % масс. металла. Состав 25PVA25Oil50Me характеризуется плотной упаковкой, низкой структурной целостностью и высокой хрупкостью, так как при небольших нагрузках (до 55 кПа) разрушается (рисунок 2.2.1а). Таким образом, 30 % масс. является предельной концентрацией твердого мелкодисперсного компонента, при которой структурно-неоднородный топливный образец еще характеризуется гелеобразной структурой и высоким пределом прочности и упругости.

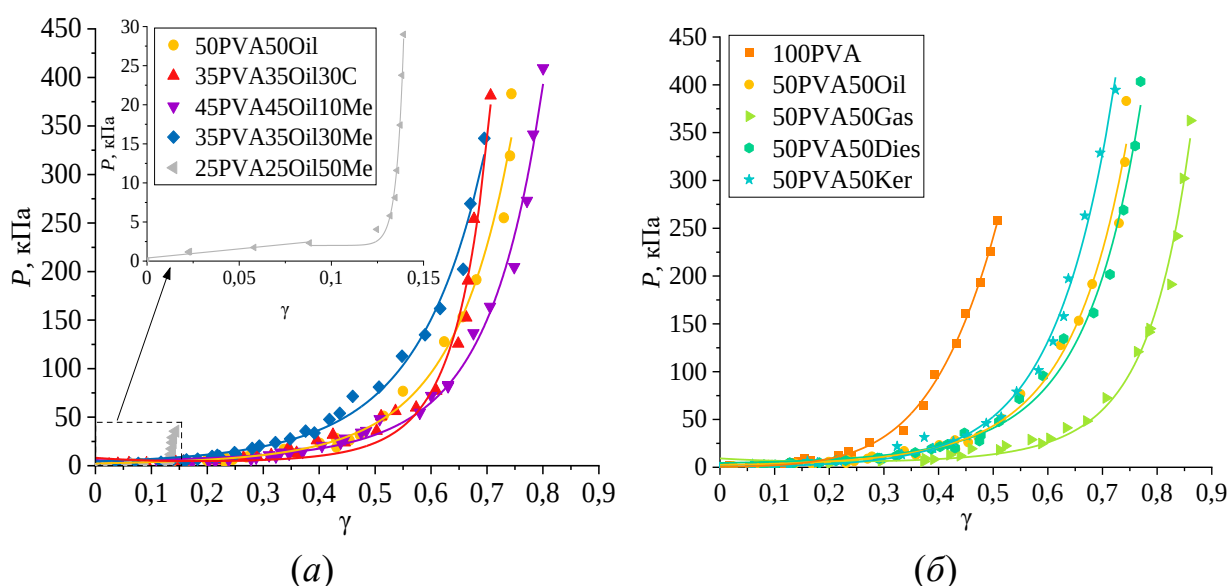


Рисунок 2.2.1 – Зависимости напряжений от деформации образцов группы составов гелеобразных топлив: (а) – без добавления и с добавлением мелкодисперсных твердых металлических и неметаллических частиц; (б) – с различными горючими жидкостями в составе

Среди маслонаполненных криогелей предел упругости для состава с добавлением 30 % масс. углеродистых частиц (35PVA35Oil30C) принимает наибольшее значение, которое составляет 10,8 кПа. Добавление наночастиц металла к базовому составу маслонаполненного криогеля ведет к снижению предела упругости. При добавлении металла в концентрации 10–30 % масс.

предел упругости снижается на 15 % – до 6,7–6,8 кПа, соответственно. При введении в состав маслonaполненного криогеля 50 % масс. металла предел упругости снижается до 1,2 кПа – на 85 %.

При варьировании типа горючей жидкости в составе криогеля предел упругости значительно изменялся. При сравнении с базовым топливом 50PVA50Oil для составов на основе дизельного топлива 50PVA50Dies и керосина 50PVA50Ker зарегистрировано увеличение предела упругости на 16–19 % (до 9,4 кПа и 9,2 кПа, соответственно). Состав с бензином в качестве горючей жидкости 50PVA50Gas характеризуется пределом упругости (6,5 кПа) на 18 % ниже по сравнению с составом 50PVA50Oil. В то же время, добавление 50 % масс. горючей жидкости к водному раствору ПВС (10 % масс.) повышает предел упругости на 22–45 %.

Значения модулей упругости (G) топливных образцов рассчитывался по формуле Гука $P=G\gamma$ для линейных участков кривой напряжение-деформация каждого топливного состава (рисунок 2.2.2) и приведены на рисунке 2.2.3.

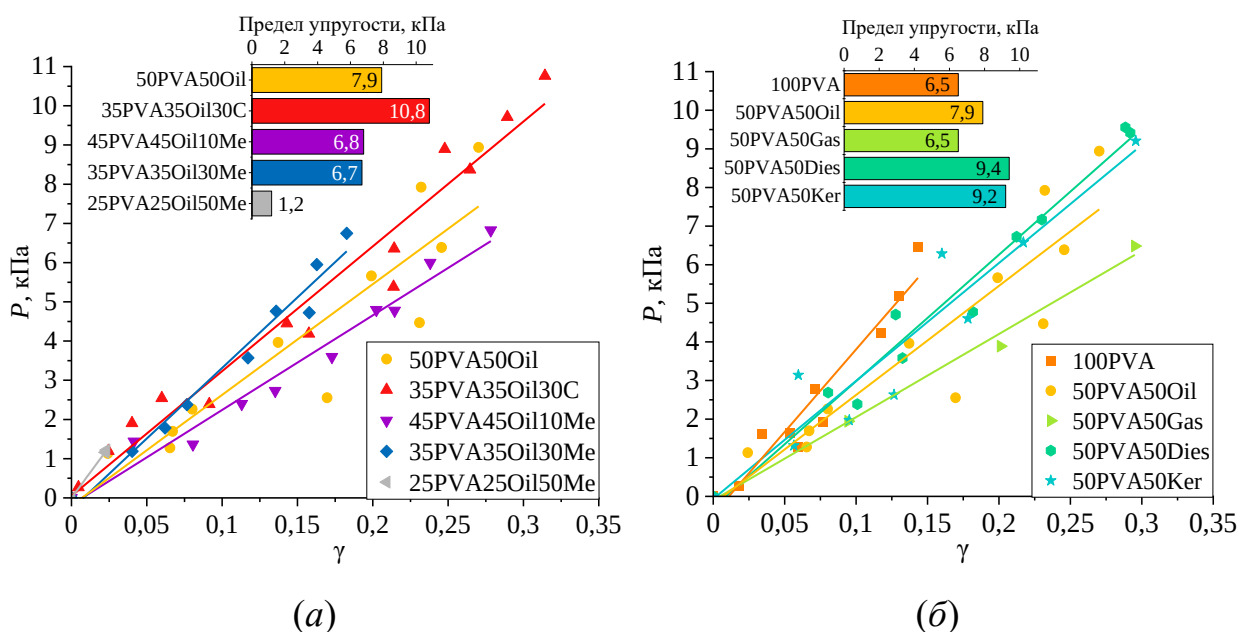
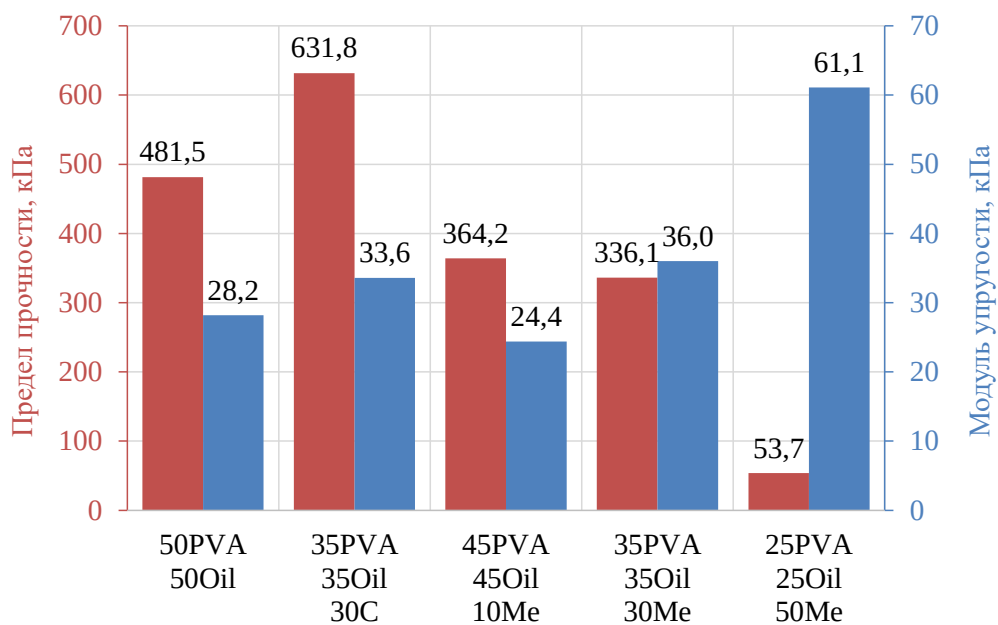
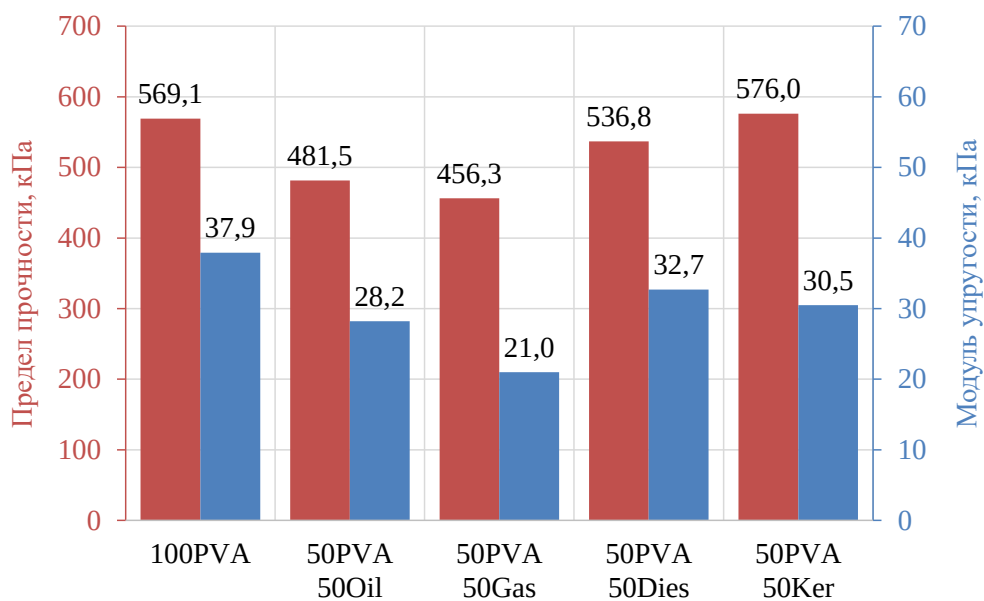


Рисунок 2.2.2 – Линейные участки зависимостей напряжений от деформации образцов группы составов гелеобразных топлив: (а) – без добавления и с добавлением мелкодисперсных твердых металлических и неметаллических частиц; (б) – с различными горючими жидкостями в составе



(a)



(б)

Рисунок 2.2.3 – Предел прочности и модуль упругости образцов группы составов гелеобразных топлив: (a) – с добавкой мелкодисперсных твердых частиц; (б) – с различными горючими жидкостями в составе

Определение предела прочности топливных образцов (σ_B) осуществлялось в соответствии с методикой [56,57] с применением гидравлического цифрового динамометра МЕГЕОН 031000 (диапазон

измерений: 1–1000 Н, цена деления: 0,1 Н, точность: 0,5 %). Из объема топлива вырезались цилиндрические образцы диаметром (15 ± 1) мм и высотой (8 ± 1) мм, которые подвергались деформации вдоль главной оси с постоянной скоростью (1 мм/мин) до разрушения образца. Для каждого состава эксперименты проводились не менее 5 раз при одинаковых начальных условиях (температура окружающей среды 22 °С, относительная влажность воздуха 45 %).

Установлено, что добавление в состав маслonaполненного криогеля 10 % масс. наночастиц металла снижает модуль упругости на 13 % и предел прочности гелеобразного топлива на 24 % (рисунок 2.2.3). Добавление металлических частиц в концентрации 30–50 % масс. повышает модуль упругости на 28–116 % при одновременном снижении предела прочности в 1,4–9,0 раз, соответственно. Как отмечено выше, высокая концентрация твердых частиц в составе гелеобразного топлива (50 % масс.) приводит к хрупкости топливного образца вследствие низкой концентрации полимера и, соответственно, низкой структурной целостности. Наибольшим пределом прочности среди рассмотренных топлив характеризуется состав с добавлением 30 % масс. углеродистых частиц – 631,8 кПа, что на 31 % выше σ_B исходного маслonaполненного криогеля.

Добавление горючей жидкости к водному раствору ПВС (10 % масс.) снижает модуль упругости на 14–45 % при одновременном снижении предела прочности на 6–20 %. Наибольшими значениями предела прочности и модуля упругости среди гелеобразных топлив без добавок твердых мелкодисперсных частиц характеризуются составы на основе керосина и дизельного топлива: при сравнении с маслonaполненным криогелем σ_B выше на 20 % и 11 %, соответственно; G выше на 8 % и 16 %, соответственно. Наименьшими значениями предела прочности и модуля упругости характеризуется гелеобразное топливо, содержащее бензин в качестве горючей жидкости, – σ_B ниже на 5 %; G ниже на 26 %, чем для состава 50PVA50Oil.

В рамках диссертационного исследования также установлена потеря

влаги образцами гелеобразного топлива в процессе упругой деформации и длительного хранения на открытом воздухе. Для установления влаговыделения при упругой деформации все цилиндрические образцы гелеобразного топлива подвергались осевой деформации под действием нагрузки 6,5 кПа [59]. Масса в исходном состоянии и после деформации регистрировалась с использованием аналитических весов Vibra AF-225DRCE (диапазон измерений: 0,001–92 г, дискретность: 0,01 мг, приведённая погрешность: 0,1 %). Результаты определения изменения массы в результате потери влаги гелеобразного топлива в процессе упругой деформации приведены на рисунке 2.2.4.

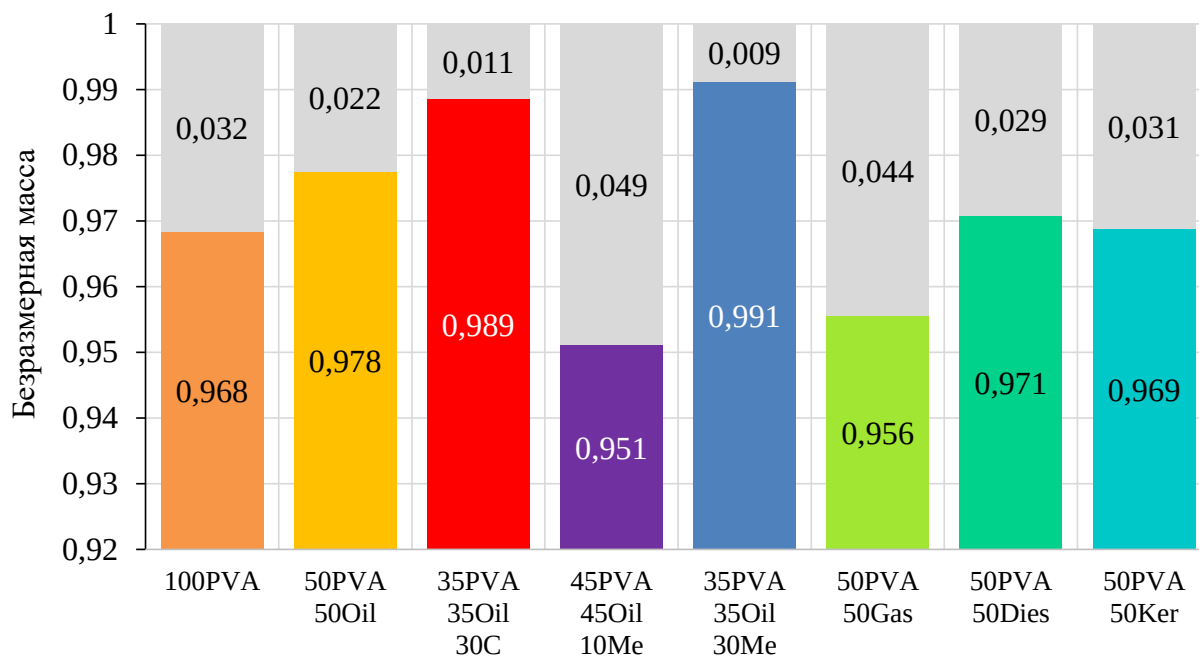


Рисунок 2.2.4 – Безразмерные массы гелеобразных топлив (цветные столбцы) после деформации под нагрузкой в 6,5 кПа (серые столбцы – безразмерная потеря массы при деформации)

Наибольшей потерей массы в результате влаговыделения в процессе упругой деформации характеризуется состав с добавлением металлических частиц с концентрацией 10 % масс.: потеря массы больше, чем у исходного маслonaполненного криогеля в 2,2 раза. Наименьшими значениями потери

массы характеризуются составы с добавками 30 % масс. твердых частиц. По сравнению с исходным маслonaполненным криогелем влаговыделение состава с добавлением углеродистых частиц меньше на 50 %, состава с добавлением металлических частиц – на 59 %. При использовании керосина, бензина или дизельного топлива в качестве горючей жидкости в составе гелеобразного топлива влаговыделение выше на 32–100 % по сравнению с маслonaполненным криогелем.

Введение горючей жидкости в состав криогеля снижает влаговыделение в процессе упругой деформации на 3–31 %, кроме использования бензина, который, напротив, увеличивает влаговыделение на 37 %.

Для определения потери влаги при длительном хранении на открытом воздухе образцы помещались в одинаковые условия окружающей среды (температура окружающей среды 22 °C, относительная влажность воздуха 45 %) на период до 30 суток. Масса образцов в исходном состоянии и в процессе проведения эксперимента регистрировалась с использованием аналитических весов Vibra AF-225DRCE (диапазон измерений: 0,001–92 г, дискретность: 0,01 мг, приведённая погрешность: 0,1 %). Измерение массы производилось каждый час в течение первых 4 часов проведения эксперимента, следующие 8 часов – каждые 4 часа, далее – каждые 24 часа. Результаты определения изменения массы гелеобразного топлива в процессе длительного хранения на открытом воздухе в приведены на рисунке 2.2.5.

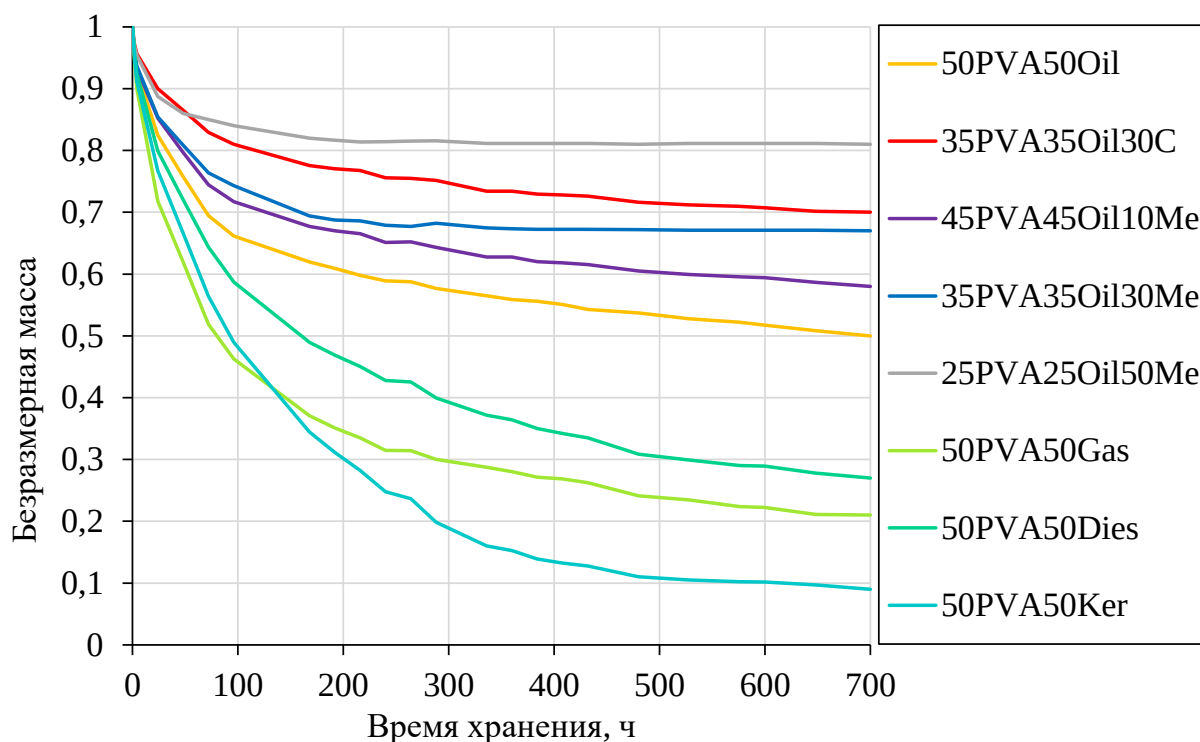


Рисунок 2.2.5 – Зависимость массы топливных образцов от времени хранения на открытом воздухе, приведенные к начальной массе

Наибольшей скоростью и общей величиной потери массы в процессе хранения характеризуются составы гелеобразных топлив с керосином, бензином и дизельным топливом в качестве жидкого горючего компонента – потеря массы этих составов при хранении на открытом воздухе составила 71–90 %. Это обусловлено более высокой летучестью этих жидкостей по сравнению с индустриальным маслом. Добавление твердых мелкодисперсных частиц в состав гелеобразного топлива значительно сокращает испарение воды и горючей жидкости, с одной стороны, по причине снижения доли жидкой фазы в составе, с другой – по причине упрочнения полимерной матрицы. В случае добавления углеродистых частиц в состав гелеобразного топлива снижение потери массы обусловлено дополнительной адсорбцией жидкостей поверхностью твердых частиц. Потеря массы при хранении состава 35PVA35Oil30C составила 29 %, что в 1,66 раз меньше потери массы исходного маслonaполненного криогеля без твердых добавок.

2.3 Термогравиметрический анализ гелеобразных топлив

Исследование физико-химических процессов, происходящих при нагревании гелеобразных топлив, было проведено с применением синхронного термоанализатора марки METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+, оснащённого специализированным программным обеспечением STAR^с. Для определения термических эффектов, характерных для частиц гелеобразного топлива различных составов массой около 40 мг, производилась одновременная регистрация величины изменения массы и соответствующего ему теплового потока в процессе их равномерного нагрева в атмосфере воздуха (расход 60 мл/мин) от 25 до 1000 °С с постоянной скоростью ($\beta = 10, 30$ и 50 град./мин).

Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры в исследуемом диапазоне $\pm 1,5$ °С; предел допускаемой относительной погрешности измерения удельной теплоты в исследуемом диапазоне $\pm 4,0$ %; предел допускаемой относительной погрешности измерения массы $\pm 0,0025$ %.

Таблица 2.3.1 – Результаты термогравиметрического анализа гелеобразных топлив при разных скоростях нагрева

Состав	100PVA	50PVA 50Oil	35PVA 35Oil30C	35PVA 35Oil30Si	35PVA 35Oil30Cu	35PVA 35Oil30Al	35PVA 35Oil30Fe
$\beta=50$ град./мин							
Потеря массы, %	99,56	100	95,47	70,41	50,48	53,33	54,53
$T_{\text{ign}}, ^\circ\text{C}$	274	288	253	247	273	290	243
$T_{\text{b}}, ^\circ\text{C}$	751	627	894	661	447	609	398
$T_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	751	627	894	661	612	1000	518
$R_{\text{max1}}, \%/ \text{мин}$	-77,52	-41,49	-40,13	-78,26	-14,65	-28,44	-22,21
$T_{\text{max1}}, ^\circ\text{C}$	143	168	165	156	198	161	156
$H_{\text{max1}}, \text{МВт/Мг}$	-12,6	-7,11	-4,14	-4,84	-2,6	-4,58	-3,99
$R_{\text{max2}}, \%/ \text{мин}$	—	-39,5	-22,6	-20,87	-22,2	-20,84	-12,13
$T_{\text{max2}}, ^\circ\text{C}$	—	365	365	362	394	400	361
$H_{\text{max2}}, \text{МВт/Мг}$	—	8,69	9,81	9,72	9,74	6,98	9,75
$R_{\text{max3}}, \%/ \text{мин}$	-4,96	-1,18	-4,22	-1,82	—	-0,44	—
$T_{\text{max3}}, ^\circ\text{C}$	299	560	578	526	—	510	—
$H_{\text{max3}}, \text{МВт/Мг}$	6,36	3,52	9,33	6,23	—	6,57	—
$R_{\text{max4}}, \%/ \text{мин}$	—	—	—	—	2,72	5,09	2,06
$T_{\text{max4}}, ^\circ\text{C}$	—	—	—	—	501	634	504
$H_{\text{max4}}, \text{МВт/Мг}$	—	—	—	—	7,36	12,12	8,45
$R_{\text{max5}}, \%/ \text{мин}$	—	—	—	—	—	5,76	—
$T_{\text{max5}}, ^\circ\text{C}$	—	—	—	—	—	883	—
$H_{\text{max5}}, \text{МВт/Мг}$	—	—	—	—	—	12,2	—

Состав	100PVA	50PVA 50Oil	35PVA 35Oil30C	35PVA 35Oil30Si	35PVA 35Oil30Cu	35PVA 35Oil30Al	35PVA 35Oil30Fe
$\beta=30$ град./мин							
Потеря массы, %	99,39	100	94,75	66,73	51,34	52,66	54,53
$T_{\text{ign}}, ^\circ\text{C}$	301	260	256	226	251	259	243
$T_{\text{b}}, ^\circ\text{C}$	560	626	831	610	416	571	398
$T_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	560	626	831	610	520	665	518
$R_{\text{max1}}, \%/ \text{мин}$	-23,82	-29,53	-17,33	-25,29	-8,48	-15,09	-22,21
$T_{\text{max1}}, ^\circ\text{C}$	140	154	157	154	172	156	156
$H_{\text{max1}}, \text{МВт/МГ}$	-4,89	-5,72	-3	-4,14	-2,13	-3,33	-3,99
$R_{\text{max2}}, \%/ \text{мин}$	—	-23,9	-14,8	-14,78	-14,36	-13,41	-12,13
$T_{\text{max2}}, ^\circ\text{C}$	—	337	356	345	368	368	361
$H_{\text{max2}}, \text{МВт/МГ}$	—	9,34	7,53	8,5	8,59	8,72	9,75
$R_{\text{max3}}, \%/ \text{мин}$	-5,49	-1,18	-3	-1,4	—	-1,17	—
$T_{\text{max3}}, ^\circ\text{C}$	378	556	582	498	—	493	—
$H_{\text{max3}}, \text{МВт/МГ}$	2,97	2,58	5,587	4,44	—	6,08	—
$R_{\text{max4}}, \%/ \text{мин}$	—	—	—	—	2,5	6,61	2,06
$T_{\text{max4}}, ^\circ\text{C}$	—	—	—	—	467	624	504
$H_{\text{max4}}, \text{МВт/МГ}$	—	—	—	—	6,31	13,98	8,45
$\beta=10$ град./мин							
Потеря массы, %	99,41	99,57	94,58	66,43	48,22	54,63	55,98
$T_{\text{ign}}, ^\circ\text{C}$	181	235	221	180	195	220	195
$T_{\text{b}}, ^\circ\text{C}$	184	576	676	562	350	509	361
$T_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	523	576	676	562	400	623	448

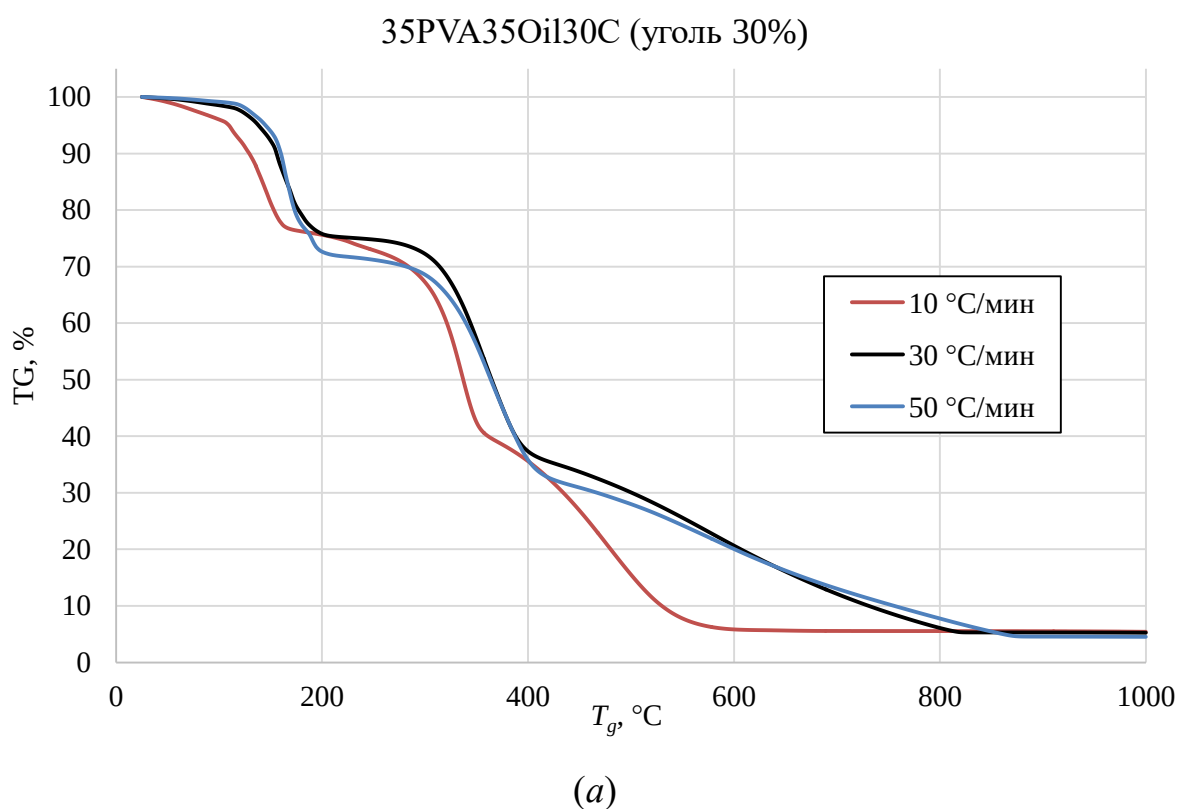
Состав	100PVA	50PVA 50Oil	35PVA 35Oil30C	35PVA 35Oil30Si	35PVA 35Oil30Cu	35PVA 35Oil30Al	35PVA 35Oil30Fe
$R_{\max 1}$, %/мин	-21,13	-10,46	-4,79	-10,58	-13,03	-5,2	-8,84
$T_{\max 1}$, °C	132	146	148	138	153	138	141
$H_{\max 1}$, мВт/мг	-4,67	-2,35	-1,3	-1,76	-1,04	-1,43	-1,73
$R_{\max 2}$, %/мин	—	-7,87	-7,03	-4,77	-8,76	-4,58	-4,26
$T_{\max 2}$, °C	—	310	336	321	323	317	329
$H_{\max 2}$, мВт/мг	—	4,89	5,88	3,86	7,02	3,68	5,94
$R_{\max 3}$, %/мин	-0,95	-0,65	-2,34	-1,15	—	-1,66	—
$T_{\max 3}$, °C	351	507	475	471	—	454	—
$H_{\max 3}$, мВт/мг	2,07	1,47	4,82	3,07	—	4,02	—
$R_{\max 4}$, %/мин	—	—	—	—	1,69	7	-0,45
$T_{\max 4}$, °C	—	—	—	—	385	614	407
$H_{\max 4}$, мВт/мг	—	—	—	—	4,8	12,18	4,61

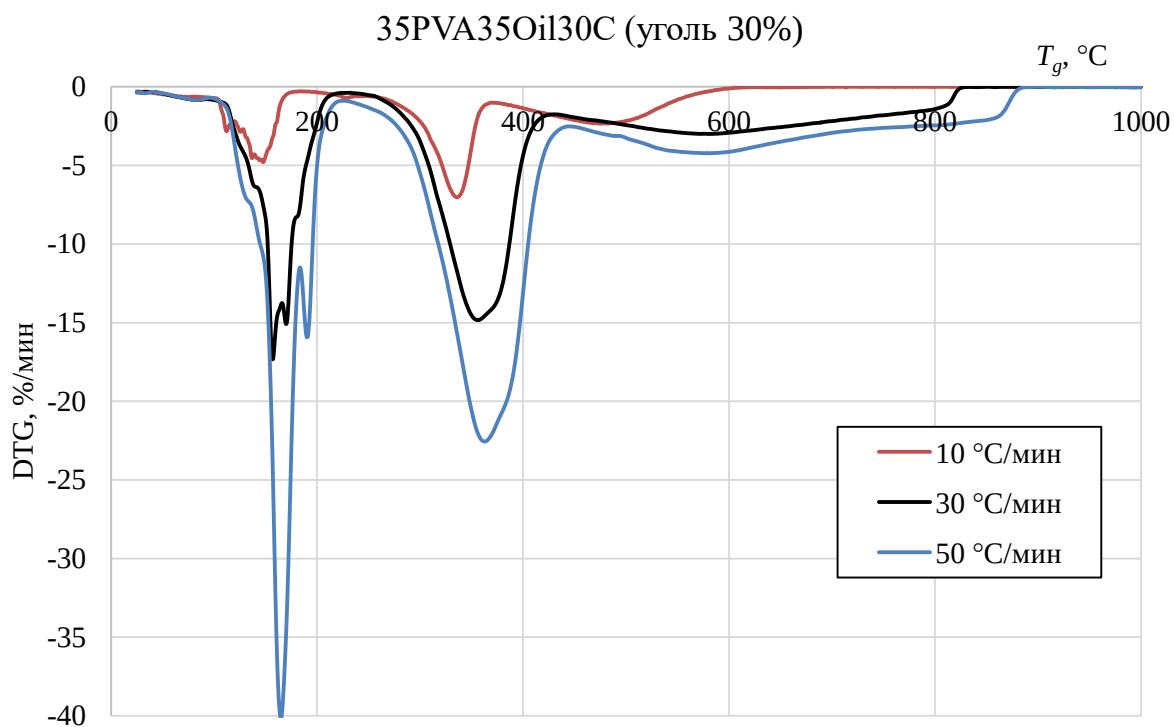
Примечание: T_{ign} , °C – температура, при которой происходит воспламенение (соответствует началу экзотермического реагирования); T_b , °C – температура окончания горения органической части топлива (соответствует окончанию экзотермического реагирования с потерей массы); $R_{\max, i}$, %/мин – максимальная скорость изменения массы при протекании i -го процесса; $T_{\max, i}$, °C – температура, соответствующая пику изменения массы $R_{\max, i}$; $H_{\max 1}$, мВт/мг – максимальная мощность выделения/поглощения теплоты при протекании i -го процесса; индексы (i), соответствующие протекающим процессам: 1 – испарение; 2 – газофазное горение органической части топлива; 3 – гетерогенное горение коксового остатка; 4 – первая стадия окисления металла; 5 – вторая стадия окисления металла.

Максимальными значениями потери массы характеризуется состав 50PVA50Oil (>99 %), который на более чем на 90 % состоит из жидкостей. Пик потери массы в температурном диапазоне до 175–200 °С, обусловленный испарением воды, характеризует потерю около 50 % исходной массы и является наибольшим по скорости – максимум скорости снижения массы $R_{\max 1}$ составляет от 10,46 до 41,49 %/мин. Повышение скорости нагрева образцов с 10 до 50 град./мин смещает пик испарения на графике ДТГ с 146 до 168 °С. Следующий пик потери массы сопоставим по величине с испарением (47 % исходной массы) и характеризует процессы выхода летучих, газофазного зажигания и горения (от 235–288 °С до 345–406 °С). Пик потери массы в диапазоне температур от 376–478 °С до 576–627 °С (наименьший по величине – потеря 2–5 % исходной массы) характеризует процесс гетерогенного горения твердого остатка ПВС. Полная потеря массы состава 50PVA50Oil достигается в диапазоне температур 576–627 °С (таблица 2.3.1).

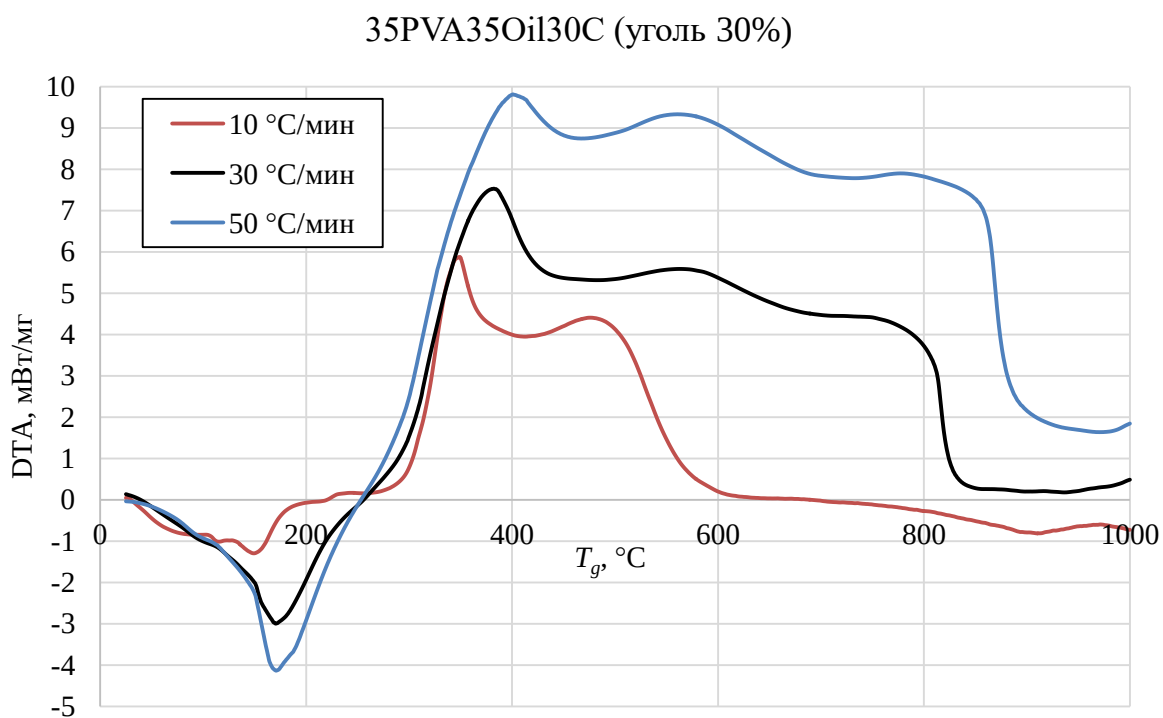
Первый пик потери массы топливного состава 35PVA35Oil30C, обусловленный испарением воды, составляет 25–30 %. Максимум скорости потери массы процесса испарения соответствует температурному диапазону 148–165 °С. Установлено, что добавление углеродистых микрочастиц в состав маслonaполненного криогеля при любой скорости нагрева не смещает максимум пика потери массы, обусловленный испарением воды, однако величину потери массы при испарении снижает до 2 раз по сравнению с исходным составом 50PVA50Oil. В то же время, зажигание гелеобразного топлива с добавкой углеродистых частиц происходит при температурах на 4–35 °С ниже, чем топлива без твердых добавок. Кроме того, при низких скоростях нагрева добавление углеродистых микрочастиц смещает экстремум ДТГ-кривой, соответствующий выходу летучих и газофазному зажиганию, на 19–26 °С в область более высоких температур (336–365 °С). Данный эффект связан с тем, что выход летучих из углеродистых частиц происходит при более высокой температуре (пик выхода летучих из бурого угля соответствует температуре 405 °С [60]). Далее пик гетерогенного горения твердой части

топлива (при скоростях нагрева 30 и 50 град./мин) находится в температурном интервале от 426–434 °С до 831–894 °С. Состав 35PVA35Oil30C также, как и состав 50PVA50Oil, характеризуется относительно высокой полнотой выгорания (около 95 %), хотя и включает твердые частицы. Масса твердого остатка при варьировании скорости нагрева находится в узком диапазоне значений 4,5–5,5 %, что позволяет охарактеризовать его как неорганический зольный остаток от горения угля. Температура T_b для состава 35PVA35Oil30C соответствует окончанию горения угольного компонента и лежит в пределах 831–894 °С (при скоростях нагрева 30 и 50 град./мин). Более низкая температура окончания процесса горения (676 °С) при скорости нагрева 10 град./мин обусловлена прекращением реакции окисления углерода по причине спекания твердого углеродного остатка и изоляцией части твердого горючего от окислительной среды. Это подтверждается отсутствием третьего характерного пика на ДТА-кривой (рисунок 2.3.1в) для скорости нагрева 10 град./мин по сравнению с кривыми, полученными при скоростях нагрева 30 и 50 град./мин.





(б)

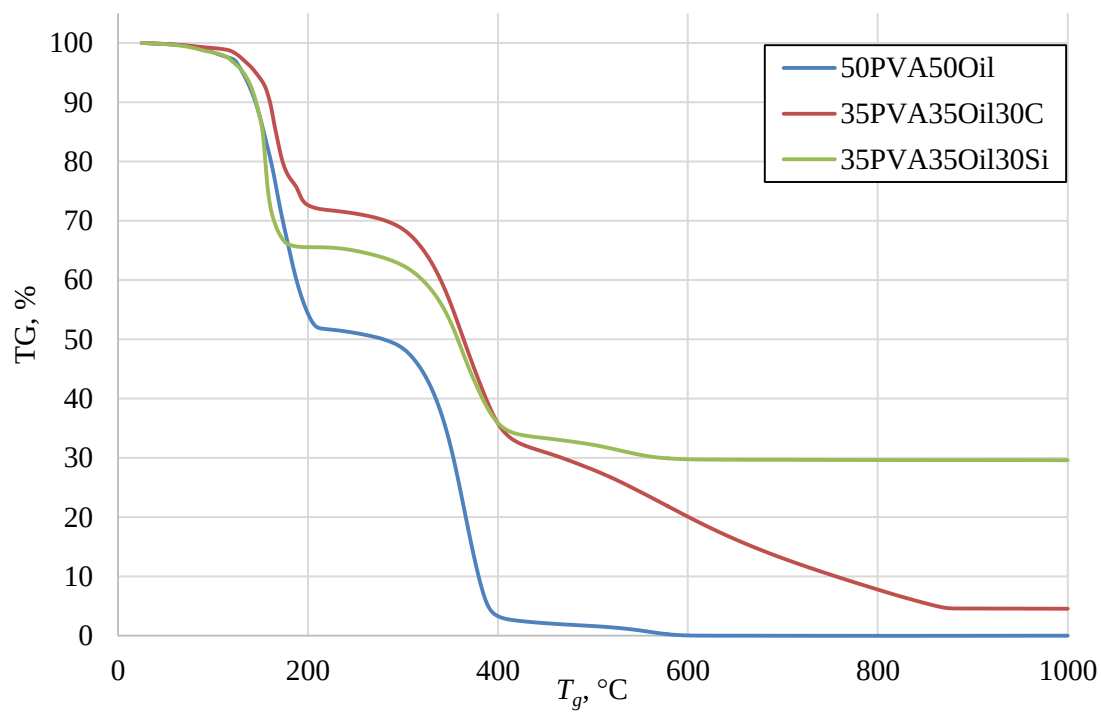


(в)

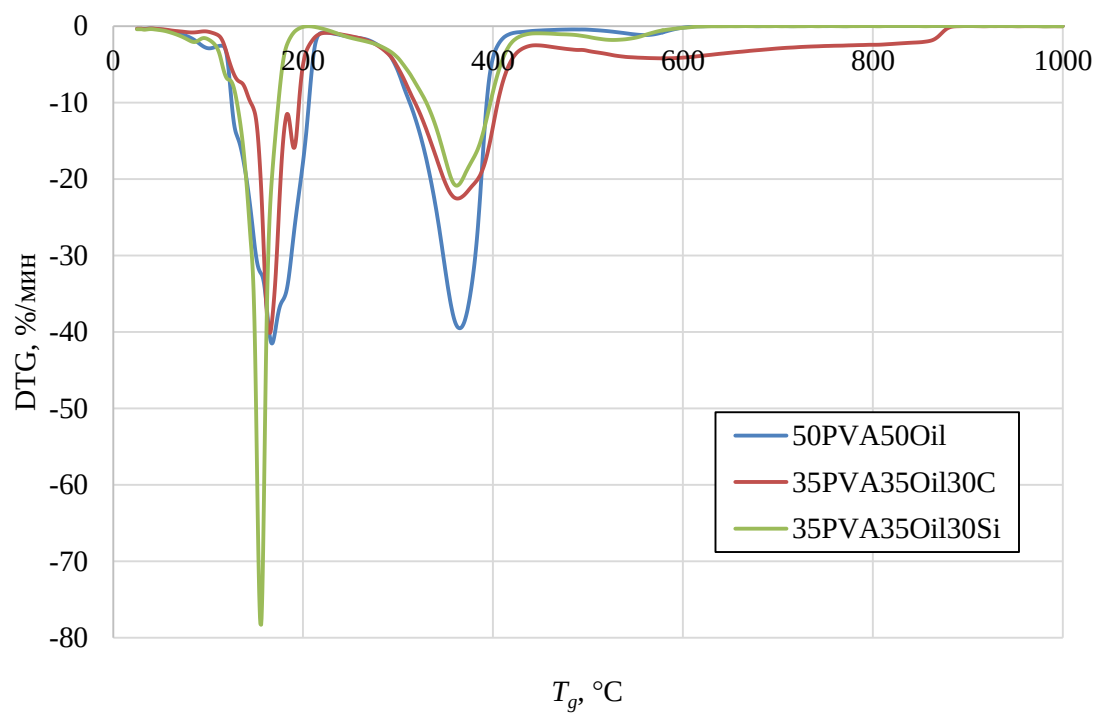
Рисунок 2.3.1 – Результаты ТГ (а), ДТГ (б) и ДТА (в) физико-химических процессов, протекающих при нагревании маслонеполненного криогеля с добавлением 30 % углеродистых частиц (состав 35PVA35Oil30C) в воздушной среде с разными скоростями

Введение инертных частиц диоксида кремния (SiO_2), с одной стороны, снижает температуру зажигания маслonaполненного криогеля на 34–55 °С, с другой стороны, характеризуется высокой долей твердого негорючего остатка, количественно равного 30–33 % начальной массы. Температуры окончания горения состава 35PVA35Oil30Si достаточно близки к T_{end} состава 50PVA50Oil и составляют 562–661 °С. Характерные температуры экстремумов потери массы этих двух составов также достаточно близки – разница не превышает 12 °С.

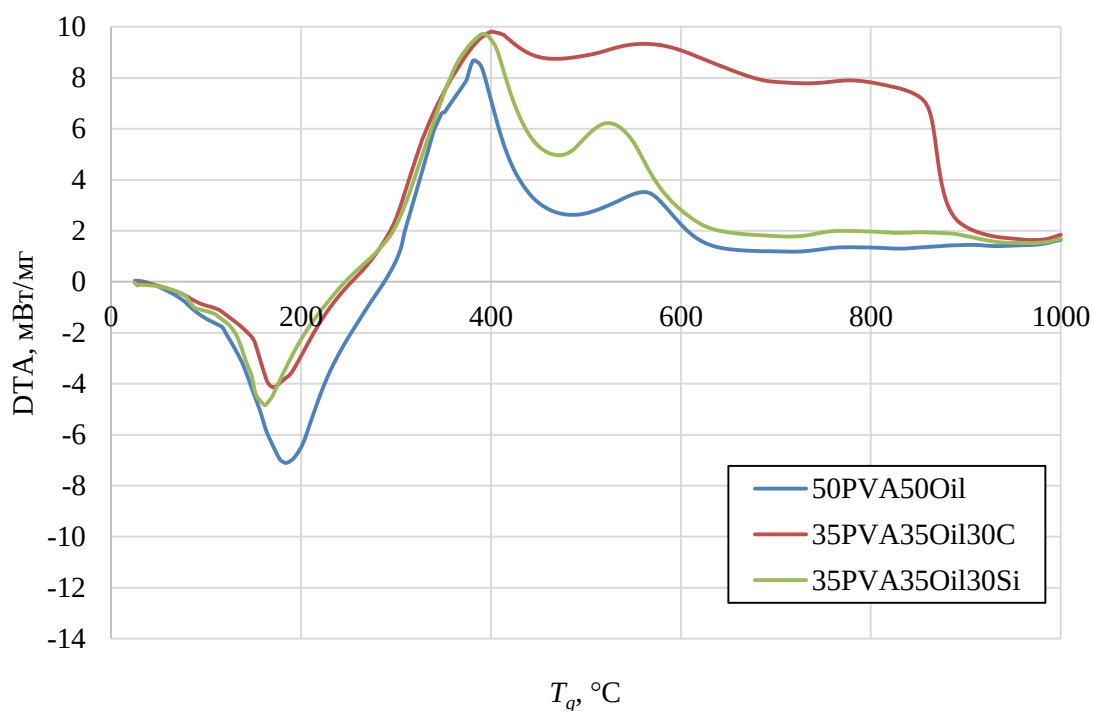
При термогравиметрическом анализе (нагрев в воздушной среде со скоростью 50 град./мин) гелеобразных топлив, содержащих неметаллические твердые микрочастицы, зарегистрирована масса твердого негорючего остатка, составляющая 5–30 % от исходной массы, а также установлено снижение скорости газофазного горения органической части топлива (250–450 °С) по причине замещения жидких компонентов твердыми [61]. Добавление инертных частиц SiO_2 в 2 раза повышает скорость испарения жидких компонентов, тогда как углеродистые микрочастицы существенно не изменяют ни скорости испарения, ни скорости газофазного горения, однако обеспечивают дополнительное энерговыделение в температурном диапазоне 450–1000 °С за счет окисления твердого углеродного остатка (рисунок 2.3.2).



(a)



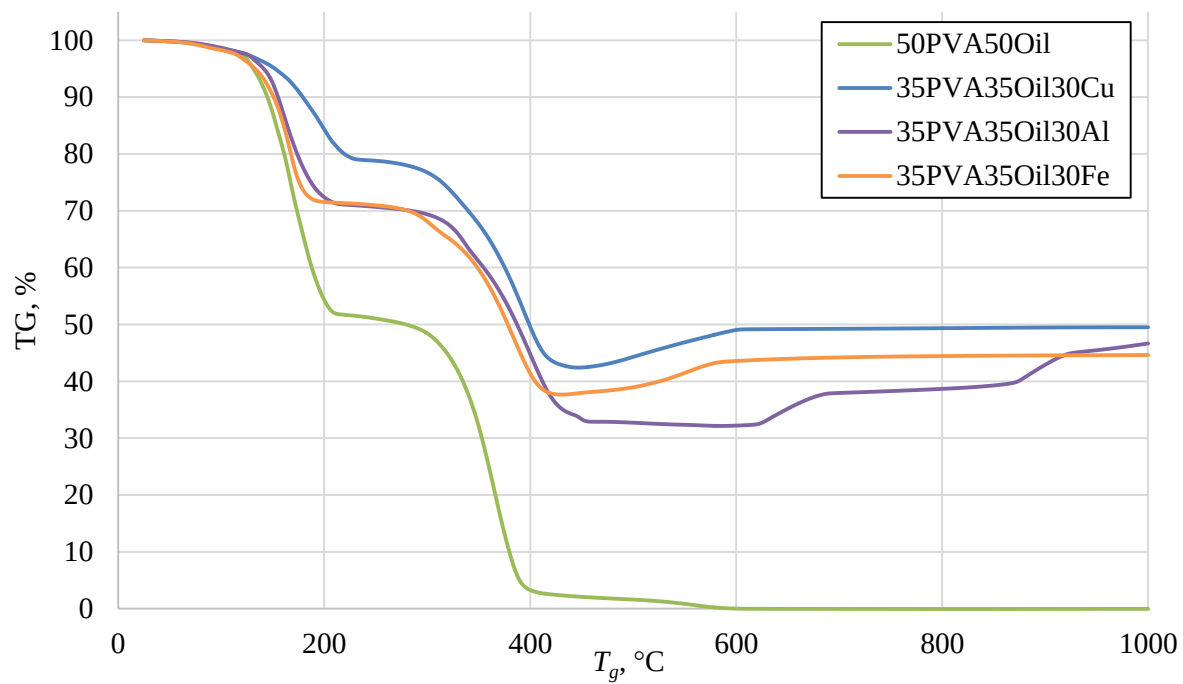
(b)



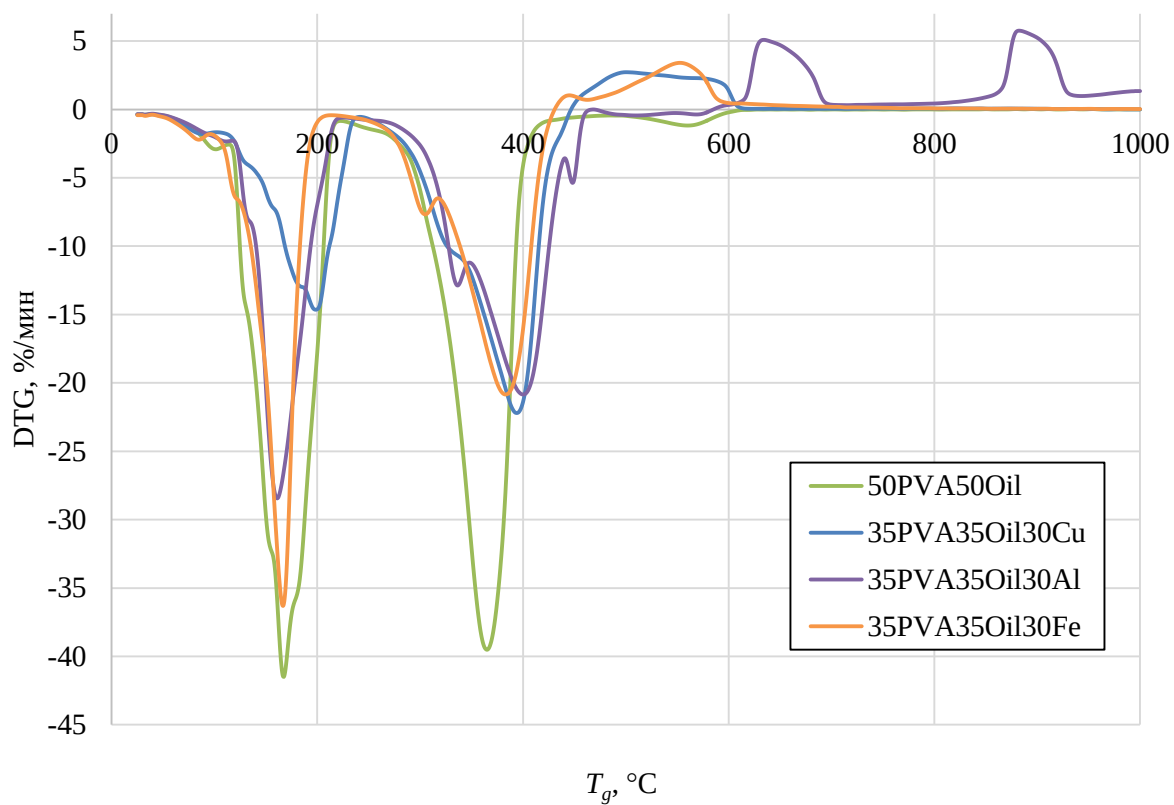
(в)

Рисунок 2.3.2 – Сравнение результатов ТГ (а), ДТГ (б) и ДТА (в) составов гелеобразных топлив с добавками неметаллов и состава без добавок при нагревании в воздушной среде со скоростью 50 град./мин

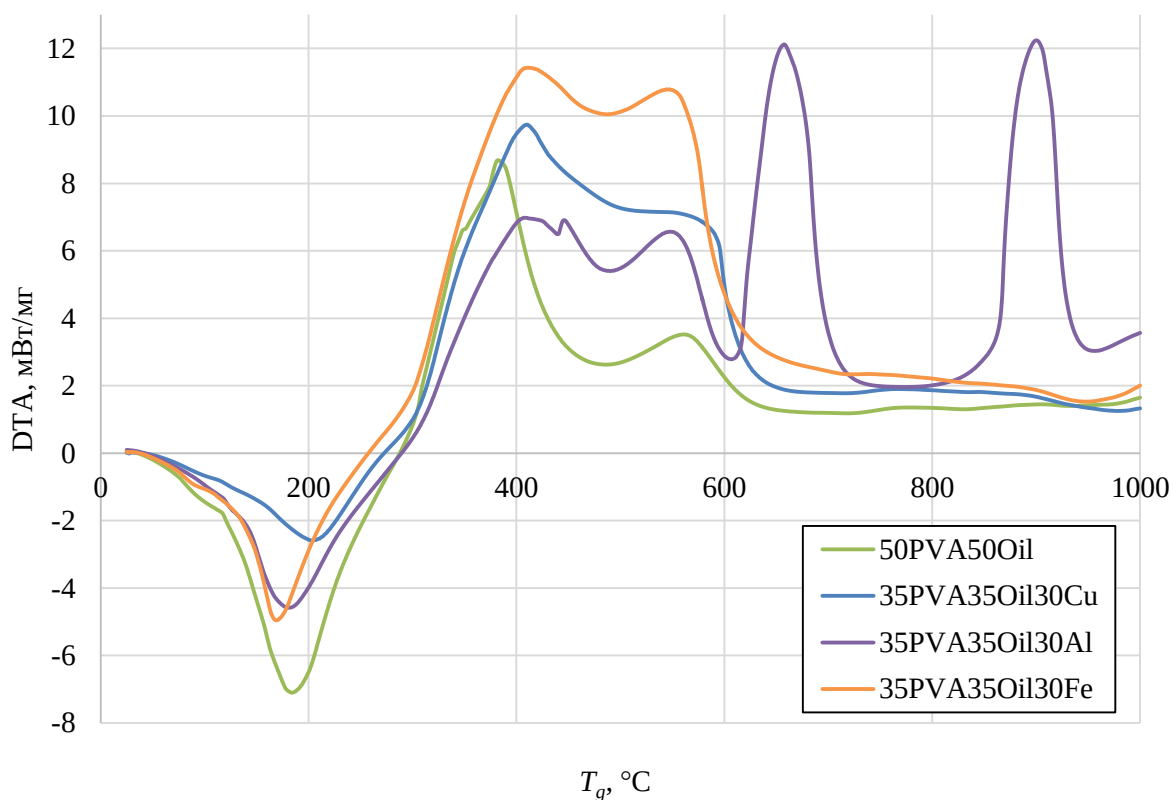
При сравнении термогравиметрических кривых гелеобразных топлив с добавками твердых металлических наночастиц и исходного маслonaполненного криогеля (рисунок 2.3.3) в условиях нагрева в воздушной среде со скоростью до 50 град./мин установлено снижение скорости испарения в 1,2–2,7 раза (при температуре до 250 °C) и газофазного горения органической части топлив в 1,4–1,7 раз (250–450 °C), обусловленное замещением твердыми включениями части жидкостей в составе топлива. Значимое влияние металлизация гелеобразных топлив оказывает и в области высоких температур (400–1000 °C), повышая энерговыделение за счет окисления металлов и увеличивая массу твердого негорючего остатка до 45–50 % от исходной массы.



(a)



(b)



(б)

Рисунок 2.3.3 – Сравнение результатов ТГ (а), ДТГ (б) и ДТА (в) процессов, протекающих при нагревании в воздушной среде со скоростью 50 град./мин металлизированных составов гелеобразных топлив и состава без добавок

Добавление металлических наночастиц в состав маслонаполненного криогеля приводит к появлению дополнительного экзотермического процесса – окисления металла в воздушной среде, сопровождающегося, в отличие от окисления органических компонентов, приростом массы (рисунок 2.3.3) и выделением тепловой энергии высокой плотности. Пиковые мощности энерговыделения ($H_{\max}$) в процессе окисления металла принимают значения в 1,5–3,0 раза выше, чем при газофазном или гетерогенном горении органической части топлива. Характер окисления зависит от природы металла (Cu, Fe, Al) и может протекать в одну или несколько стадий при температурах до 1000 °C. Для меди данный процесс реализуется в диапазоне от 350–450 °C до 390–610 °C, то есть параллельно гетерогенному горению твердой органической части топлива, обеспечивая суммарный прирост массы на 4–7 %

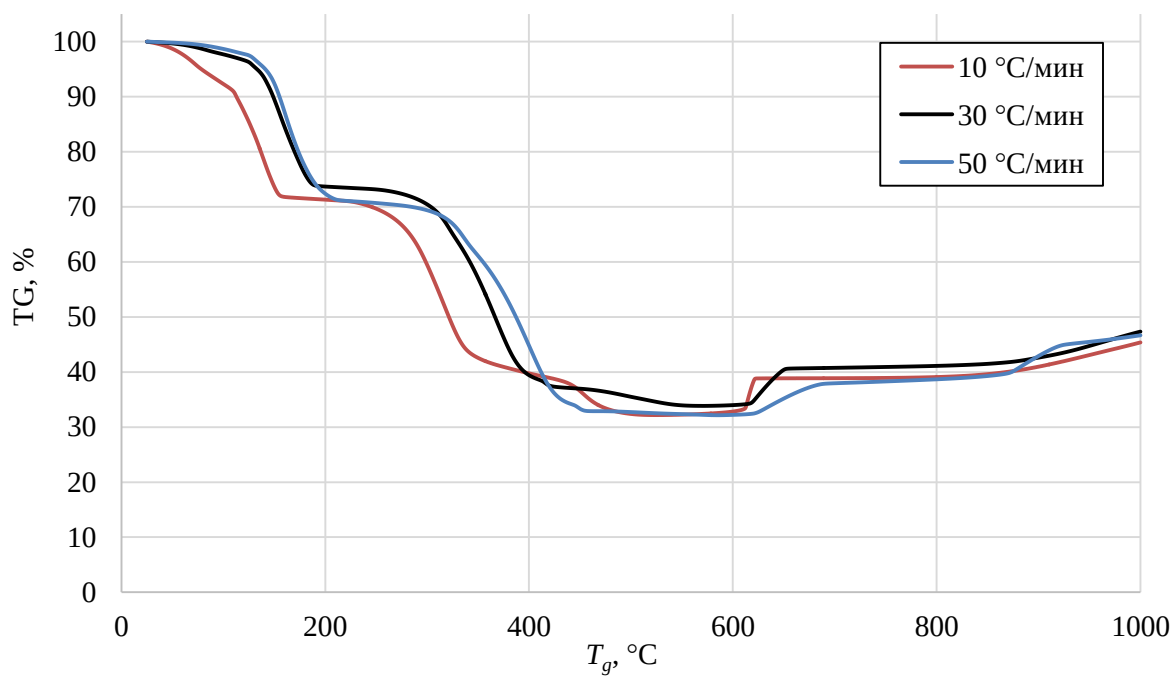
от исходной массы. При увеличении скорости нагрева процесс окисления меди смещается в высокотемпературную область.

Аналогично протекают процессы при нагреве состава гелеобразного топлива 35PVA35Oil30Fe с добавлением 30 % масс. железа. Окисление наноразмерных частиц железа протекает в температурном диапазоне от 362–428 °C до 462–600 °C (также в области гетерогенного горения твердой органической части топлива) и характеризуется результирующим приростом массы на 2–6 %.

Особенности процессов, характерных для гелеобразного топлива с добавкой алюминиевых наночастиц, заключаются в многоступенчатом механизме окисления нанопорошка алюминия, обусловленных морфологическими превращениями оксидной пленки алюминия (аморфный Al_2O_3 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), подробно изложенном в научных публикациях [62–69], а также в четкой температурной зависимости начала первых (604–612 °C) и последующих (828–838 °C) стадий окисления.

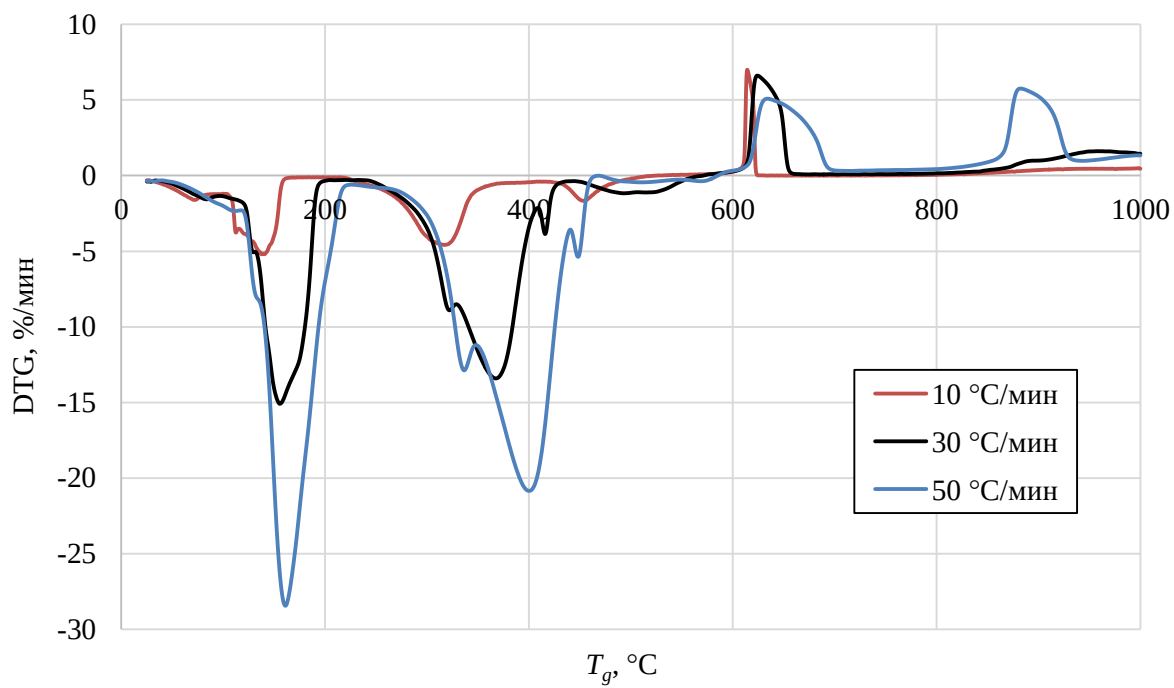
Известно, что алюминиевые порошки покрыты слоем аморфного оксида алюминия, который при нагревании утолщается и становится метастабильным при достижении критической толщины. В температурном диапазоне 540–635 °C аморфный Al_2O_3 переходит в более плотные кристаллиты $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые не полностью изолируют поверхность алюминиевых частиц от окислительной среды, как сплошная пленка аморфного оксида алюминия, а образуют чешуйчатое покрытие. Образование открытых участков металлического алюминия вследствие морфологических превращений оксидного слоя приводит к скачку скорости окисления, выраженной в пике ДТГ-кривой в температурном диапазоне 600–700 °C (рисунок 2.3.4). По мере окисления металлического алюминия трещины в слое $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ затягиваются до образования на поверхности частицы сплошного слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

35PVA35Oil30Al (Al 30%)

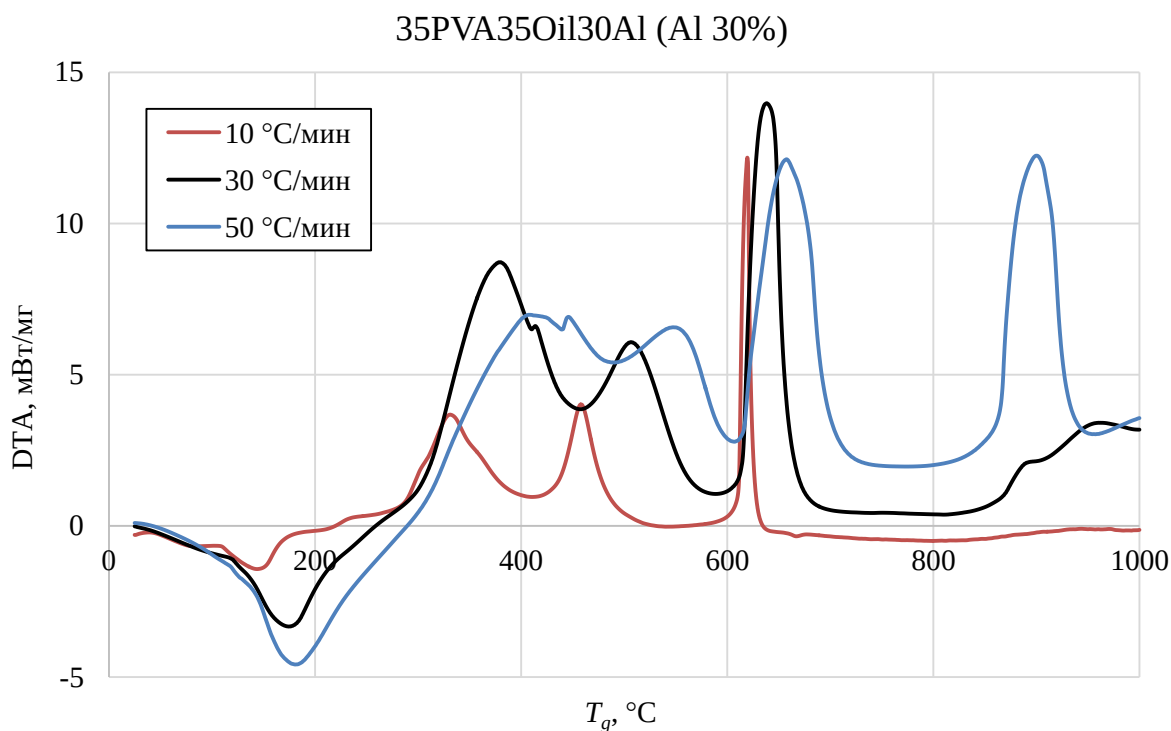


(a)

35PVA35Oil30Al (Al 30%)



(b)



(е)

Рисунок 2.3.4 – Результаты ТГ (а), ДТГ (б) и ДТА (в) физико-химических процессов, протекающих при нагревании маслonaполненного криогеля с добавлением 30 % наночастиц алюминия (состав 35PVA35Oil30Al) в воздушной среде с разными скоростями

Дальнейшее повышение температуры приводит к переходу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в модификацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Плотность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ выше плотности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, поэтому механизм полиморфного перехода повторяет предыдущий этап: сплошной слой γ -оксида переходит в несплошное чешуйчатое покрытие α -модификации с образованием открытых участков металлического алюминия, что снова приводит к повышению скорости окисления (теперь уже в температурном диапазоне 800–1000 °C) и регенерации трещин до полного окисления металлической части частицы. Данная стадия при скоростях нагрева 10 и 30 град./мин характеризуется более низкой скоростью окисления, что можно объяснить снижением скорости диффузии кислорода вследствие уплотнения слоя оксида алюминия (при переходе к α -модификации).

2.4 Экспериментальные методики исследования процессов зажигания и диспергирования гелеобразных топлив

2.4.1 Определение характеристик формирования центров нуклеации, диспергирования, зажигания и горения

Для экспериментального исследования основных закономерностей и определения характеристик процессов воспламенения и горения гелеобразных топлив в условиях диспергирования использован экспериментальный стенд (рисунок 2.4.1.1), обеспечивающий варьирование значимых параметров внешней среды (температура и давление газовой среды, концентрация окислителя) [70].

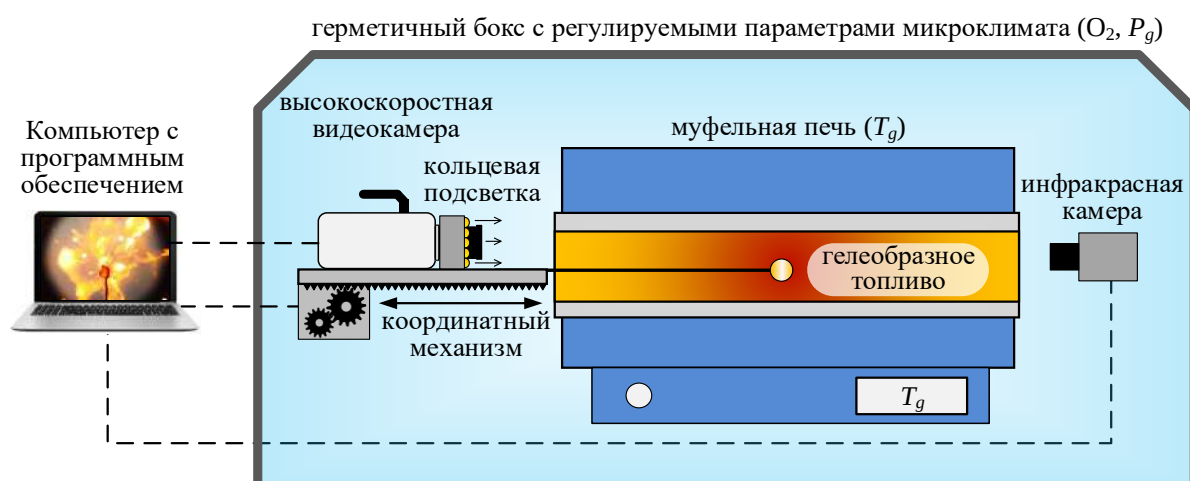


Рисунок 2.4.1.1 – Схема экспериментального стенда

При проведении экспериментов в исследуемой области поддерживались стабильные условия: давление на уровне 101,3 кПа, концентрация кислорода в диапазоне 5,5–21,0 %, температура газовой среды в диапазоне $T_g=400–1000$ °С. Условия лучисто-конвективного нагрева создавались при работе трубчатой муфельной печи (с внутренний диаметр керамической трубки 0,05 м, длина 0,45 м; измерение температуры – встроенная ХА термопара). Эксперименты проводились с частицами гелеобразного топлива массой 5 мг. Масса регистрировалась с использованием электронных аналитических весов Vibra

AF-225DRCE (диапазон измерений 0,001–92 г; дискретность 0,01 мг; приведённая погрешность – 0,1 %). В каждой серии из 5–10 экспериментов, проводимых при идентичных начальных условиях ($T_g = \text{const}$, $O_2 = \text{const}$), одиночные частицы гелеобразного топлива, расположенные на держателе из нихромовой проволоки диаметром 250 мкм, с помощью координатного механизма вводились в предварительно нагретую до температуры T_g полость печи со скоростью не более 0,1 м/с вдоль оси симметрии керамической трубки до ее середины. Для регистрации динамических процессов воспламенения и горения использовалась высокоскоростная видеокамера, установленная на подвижной платформе координатного механизма, что позволяло сохранять постоянный фокус изображения на частице топлива в течение всего эксперимента. Основные характеристики используемой цветной высокоскоростной видеокамеры и параметры настройки видеозаписи: скорость видеорегистрации 5000 кадров в секунду при разрешении 800×600 пикселей; глубина цвета 12 бит; размер пикселя 20 мкм; минимальное время экспозиции 1 мкс; автоматический триггер по изображению. Комплектно с видеокамерой использовался макрообъектив Nikon Micro-Nikkor 200mm f/4D ED-IF A (фокусное расстояние – 200 мм, относительное диафрагменное отверстие – $f/4$ – $f/32$, угол обзора 12°). Помимо высокоскоростной видеорегистрации производилась радиометрическая съёмка протекающих процессов с помощью прецизионного тепловизионного комплекса, состоящего из инфракрасных камер Optris PI 640i / Optris PI 1M (Optris GmbH & Co., Германия) со следующими параметрами записи: регистрируемый температурный диапазон 150–900 °C / 575–1800 °C; температурное разрешение 0,1 °C; спектральный диапазон 8–14 мкм / 0,85–1,1 мкм; частота регистрации 125 Гц / 80 Гц при разрешении 640×120 пикселей / 382×288 пикселей; систематическая погрешность от $\pm 1\%$ ($T < 1400$ °C) до $\pm 2\%$ ($T > 1400$ °C).

Обработка видеозаписей выполнялась с помощью коммерческого программного обеспечения Phantom Camera Control (Vision Research, США),

Tema Automotive (Image Systems AB, Швеция), Optris PIX Connect (Optris GmbH & Co., Германия). Типичные видеок cadры, иллюстрирующие принципы алгоритмов обработки видеозаписей, представлены на рисунке 2.4.1.2.

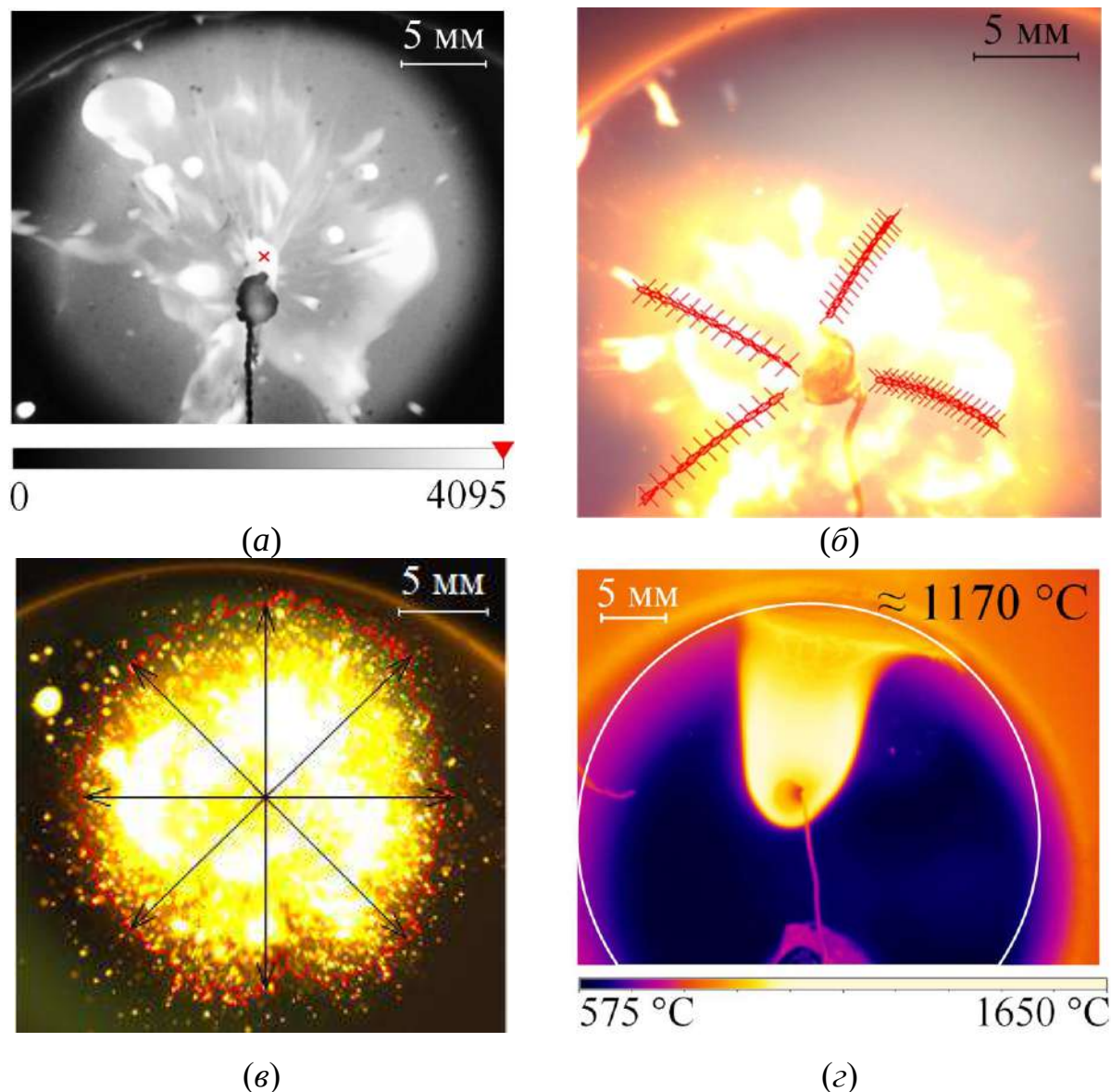


Рисунок 2.4.1.2 – Типичные кадры алгоритмов обработки видеозаписей:

- (a) – момент зажигания топлива ($t=t_d$) (ПО Phantom Camera Control);
- (б) – движение фрагментов после диспергирования капли расплава топлива ($t>t_d$) (ПО Tema Automotive);
- (в) – область выгорания мелкодисперсных фрагментов ($t>t_d$) (ПО Tema Automotive);
- (г) – температурное поле в области выгорания частицы топлива ($t>t_d$) (ПО Optris PIX Connect)

При проведении экспериментальных исследований регистрировалась

группа ключевых характеристик, описывающих процессы воспламенения, горения и диспергирования частиц гелеобразного топлива [71]: начальный диаметр частицы топлива (D_d); время формирования первого центра нуклеации (t_N); время задержки зажигания (t_d) и время окончания горения (t_{burn}) частицы топлива; среднее значение скорости движения (V_p) мелкодисперсных фрагментов, образованных в процессе диспергирования капли расплава топлива; характерный размер области выгорания (d_{burn}) топлива; интенсивность диспергирования (I_p), максимальная температура пламени в области выгорания частицы топлива (T_{max}).

Определение начального диаметра частицы D_d осуществлялось в программном обеспечении Phantom Camera Control посредством усреднения четырёх независимых измерений диаметра в различных сечениях образца перед его введением в высокотемпературную среду: $D_d = (D_1 + D_2 + D_3 + D_4) / 4$ [70]. Погрешность определения начального диаметра частицы, обусловленная разрешением видеозаписи при заданных настройках оптической системы и геометрической несферичностью частиц, оценивалась в пределах от 3 % (систематическая) до 5 % (случайная).

Временной интервал t_N , соответствующий длительности образования первого центра нуклеации в процессе прогрева, определялся как промежуток времени между началом теплового воздействия на частицу (момент ввода частицы в муфельную печь, $t=0$) и формированием первого визуально регистрируемого пузырька в объеме расплава топлива. Погрешность определения времени формирования центра нуклеации t_N , связанная со скоростью видеорегистрации и разбросом экспериментальных данных, оценивалась в пределах от 0,5 % (систематическая) и до 25 % (случайная).

Время задержки зажигания t_d определялось аналогично как интервал времени между моментом ввода частицы топлива в область теплового воздействия (момент начала индукционного периода, $t=0$) и моментом регистрации начала интенсивной экзотермической реакции – воспламенения парогазовой смеси или мелкодисперсных фрагментов после диспергирования

[72–77]. В качестве условия зажигания (рисунок 2.4.1.2а) принято превышение интенсивностью свечения в любой точке области видеорегистрации значения 3520 в шкале оттенков серого (от 0 до 4095). Принятое условие характеризует начало горения, соответствующее интенсивному экзотермическому реагированию, в диапазоне видимого спектра излучения. Время окончания горения (t_{burn}) принималось как продолжительность периода от момента зажигания до завершения интенсивного горения, регистрируемого по снижению интенсивности свечения в каждой точке области видеорегистрации до значения, предшествующего зажиганию топлива. Погрешность определения t_d и t_{burn} , обусловленные скоростью видеорегистрации и разбросом экспериментальных данных, находилась в пределах от 0,5 % (систематическая) до 10 % (случайная).

Средние скорости движения (V_p) мелкодисперсных фрагментов определялись на основании покадрового анализа видеозаписей экспериментов в программном обеспечении Tema Automotive [72,78–80]. Траектории движения не менее четырёх фрагментов, отделившихся в процессе диспергирования, отслеживались до их полного выгорания или выхода за пределы области видеорегистрации (рисунок 2.4.1.2б). Мгновенные значения V_p рассчитывались по отношению пройденного фрагментом расстояния к соответствующему временному интервалу (шаг 0,2 мс) и усреднялись в рамках серии экспериментов. Максимальная скорость движения соответствовала моменту отрыва фрагмента от поверхности основной капли, после чего регистрировалось снижение значения V_p на 20–40 % до окончания горения вследствие воздействия силы сопротивления воздуха и силы тяжести. Погрешность определения нестационарных значений V_p , обусловленные скоростью и разрешением видеорегистрации, а также разбросом экспериментальных данных, находилась в пределах от 3 % (систематическая) до 30 % (случайная).

Характерный размер области выгорания d_{burn} рассчитывался как среднее арифметическое четырёх измерений диаметра области горения на кадре, где её

проекция на фокальную плоскость видеосистемы была наибольшей (рисунок 2.4.1.2в): $d_{burn}=(d_1+d_2+d_3+d_4)/4$. Погрешность определения размера области выгорания, обусловленная разрешением видеозаписи и расcеевом экспериментальных данных, находилась в пределах от 3 % (систематическая) до 30 % (случайная) [27,72].

Интенсивность диспергирования I_p оценивалась по изменению площади области выгорания топлива на основе анализа видеокадров в программной среде Tema Automotive. Характеристика I_p рассчитывался как отношение количества положительных экстремумов функции размера области выгорания $d_{burn}(t)$ за время горения частицы топлива: $I_p=N^+(\partial d_{burn}/\partial t)/t_{burn}$.

Максимальная температура в области выгорания частицы топлива (T_{max}) определялась в каждом кадре видеозаписи инфракрасной видеокамерой в режиме «горячей точки» (рисунок 2.4.1.2г), при котором автоматически регистрировалось локальное значение температуры, соответствующее максимуму поля теплового излучения с учётом установленного коэффициента излучательной способности.

2.4.2 Анализ тепловых потоков и скоростей нагрева при проведении экспериментальных исследований

Для анализа тепловых потоков и скорости нагрева частиц гелеобразного топлива при проведении экспериментальных исследований разработана упрощенная математическая модель теплообмена сферической топливной частицы с разогретой воздушной средой. Процесс тепломассопереноса в расчетной области описан системой дифференциальных уравнений в частных производных, записанной в сферической системе координат, с последующим решением методами конечных разностей, итерации и прогонки с использованием неявной четырехточечной разностной схемы, принимая во внимание симметричность задачи относительно центра частицы и равномерность подвода теплоты к ее поверхности.

Размер области решения в четыре раза превышает начальный радиус

частицы топлива (R_d), который варьировался в диапазоне от 0,1 до 4,0 мм. Топливо до нагрева находилось при комнатной температуре $T_0=27^\circ\text{C}$, температура окружающего воздуха (T_g) варьировалась от 400 до 1000°C с шагом в 100 градусов.

Уравнение теплопроводности для гелеобразного топлива ($0 < r < R_d$):

$$\rho_{gel} C_{gel} \frac{\partial T_{gel}}{\partial t} = \lambda_{gel} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_{gel}}{\partial r} \right). \quad (2.4.2.1)$$

Уравнение теплопроводности для окружающего воздуха ($R_d < r < R_l$):

$$\rho_{gas} C_{gas} \frac{\partial T_{gas}}{\partial t} = \lambda_{gas} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_{gas}}{\partial r} \right). \quad (2.4.2.2)$$

Граничные условия:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (2.4.2.3)$$

$$-\lambda_{gel} \left. \frac{\partial T_{gel}}{\partial r} \right|_{r=R_d} = -\varepsilon \sigma \left((T_g)^4 - (T|_{r=R_d})^4 \right) - \alpha_{air} (T_g - T|_{r=R_d}); \quad (2.4.2.4)$$

$$T|_{r=R_l} = T_g. \quad (2.4.2.5)$$

Условия останова расчета:

$$T_g - T|_{r=0} \leq 1^\circ\text{C}. \quad (2.4.2.6)$$

Значения теплофизических характеристик гелеобразного топлива приняты из таблицы 2.2.1.

Плотность теплового потока рассчитана по закону Фурье для шаровой стенки ($0 < r < R_d$):

$$q = -\lambda_{gel} \frac{\partial T_{gel}}{\partial r}. \quad (2.4.2.7)$$

В результате численного моделирования установлены температурные профили в системе топливная частица – воздух (типичный приведен на рисунке 2.4.2.1) в различные моменты времени в течение индукционного периода при характерных температурах нагретого воздуха (T_g) в экспериментально исследованном диапазоне температур 400–1000 °C. Точки

перегиба на температурных профилях соответствуют координатам границы теплообмена топливной частицы и нагретого воздуха. На основе эволюции температуры в этой точке во времени оценена скорость нагрева при проведении экспериментальных исследований. Важно отметить, что скорость нагрева изменялась при изменении не только температуры нагретого воздуха, но и размера частицы. Так, согласно расчетам, скорости прогрева при проведении экспериментальных исследований составили 12,5–125 град./с (рисунок 2.4.2.2). Плотности теплового потока, подводимого к частицам гелеобразного топлива в условиях лучисто-конвективного нагрева при $T_g=400$ –1000 °С (рисунок 2.4.2.3), составили 10–143 кВт/м².

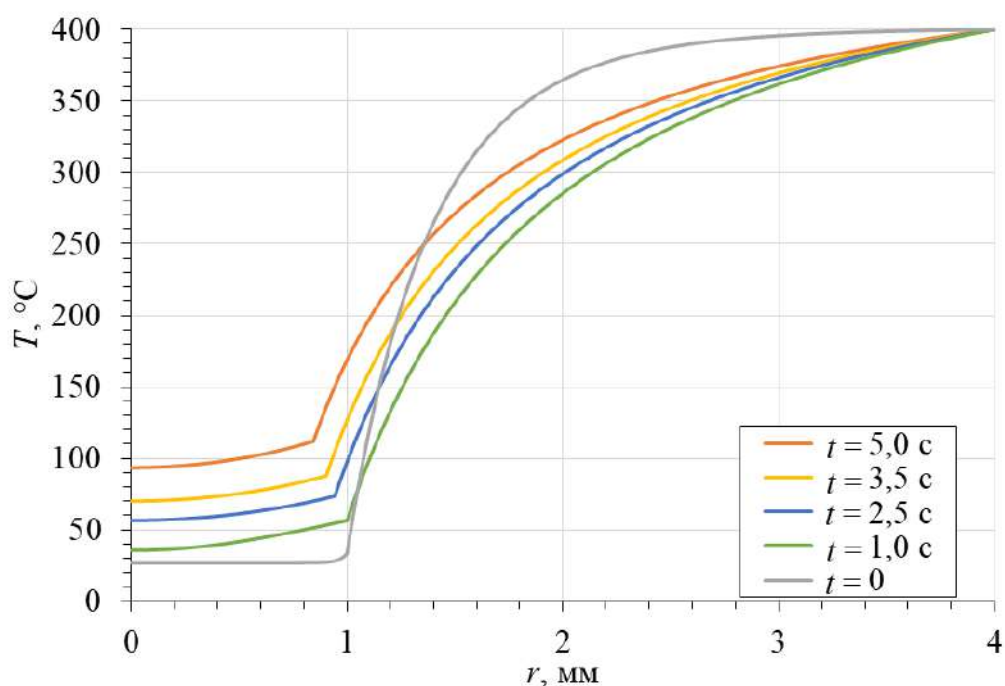


Рисунок 2.4.2.1 – Профили температуры области расчета при нагреве частиц гелеобразных топлив ($D_d=2$ мм) в течение индукционного периода при $T_g=400$ °С

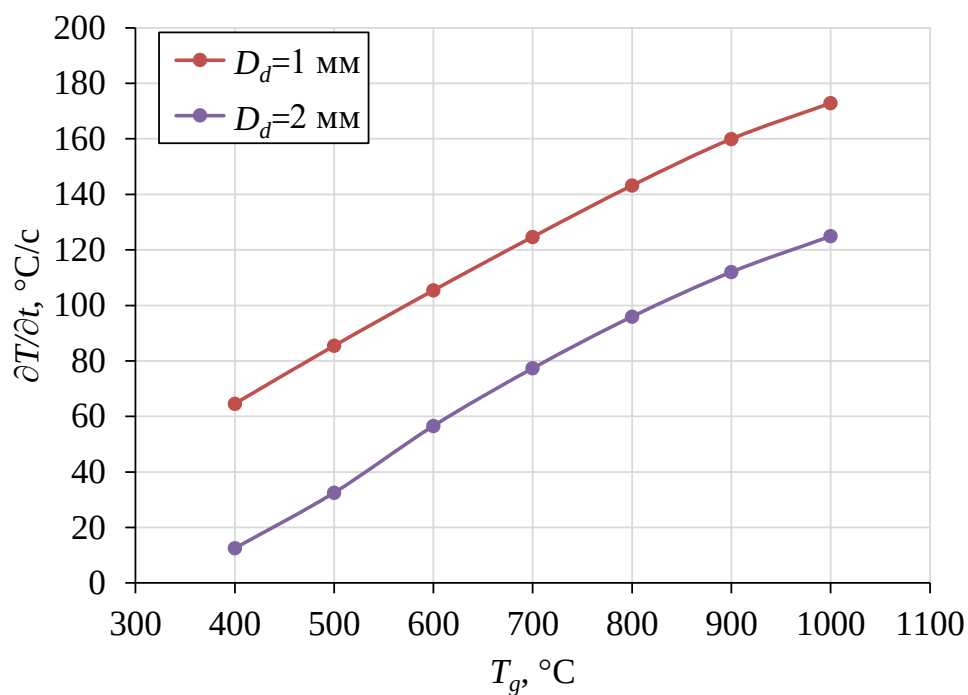


Рисунок 2.4.2.2 – Скорости прогрева частиц гелеобразных топлив с различным начальным диаметром при проведении экспериментов в воздушной среде в температурном диапазоне $T_g=400\text{--}1000$ °C

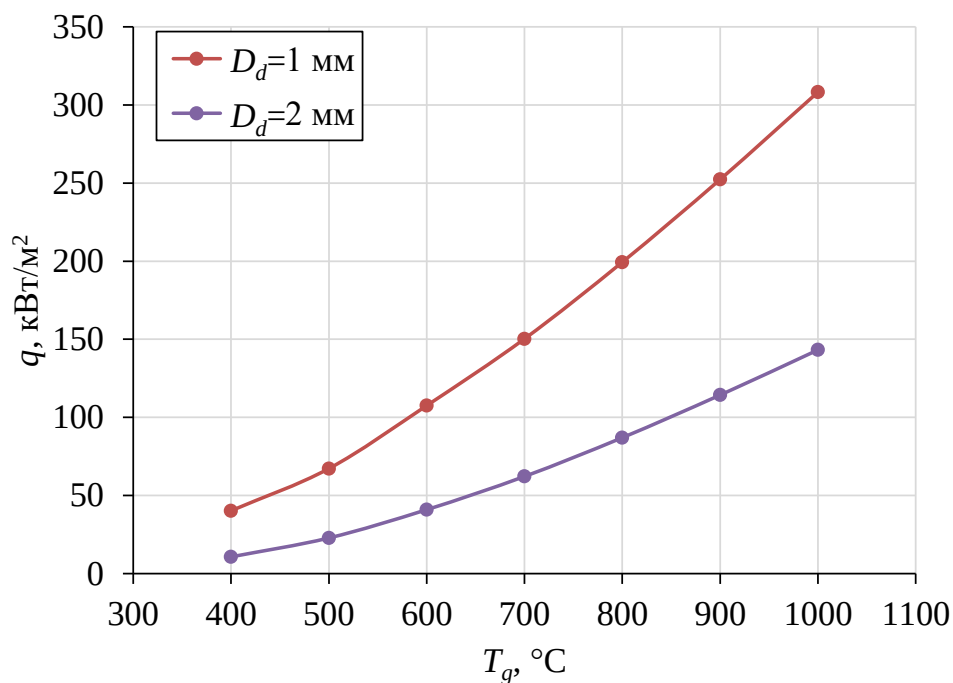


Рисунок 2.4.2.3 – Плотности теплового потока при нагреве частиц гелеобразных топлив с различным начальным диаметром в воздушной среде в температурном диапазоне $T_g=400\text{--}1000$ °C

Результаты и выводы по второй главе

1. Экспериментально обоснована возможность приготовления группы составов гелеобразных топлив, в том числе структурно неоднородных, на основе криогелей, содержащих горючие жидкости и мелкодисперсные металлические и неметаллические частицы: 25–50 % масс. водного раствора (10 % масс.) поливинилового спирта (ПВС) + 25–50 % масс. горючая жидкость (индустриальное масло, керосин, бензин, дизельное топливо) + 0–50 % масс. мелкодисперсные частицы (наночастицы алюминия, железа, меди или углеродистые и инертные микрочастицы).

2. Установлены основные теплотехнические (теплота сгорания, теплопроводность, теплоемкость) и физико-механические (плотность, модуль упругости, предел прочности, потеря влаги при деформации) характеристики гелеобразных топлив, в том числе структурно-неоднородных. Эффективная теплопроводность металлизированных составов выше на 45 % по сравнению с маслonaполненным криогелем без добавок. Состав гелеобразного топлива с добавлением 30 % масс. углеродистых частиц характеризуется самым высоким пределом прочности среди исследованных составов – на 31 % выше, чем для исходного маслonaполненного криогеля, и самым низким значением потери массы при длительном хранении – на 40 % меньше потери массы состава без твердых добавок.

3. Методом термогравиметрии в окислительной среде установлены основные процессы, протекающие при нагревании гелеобразных топлив на основе маслonaполненного криогеля со скоростями 10–50 град./мин в температурном диапазоне 25–1000 °C: испарение влаги, выход и горение летучих, горение твердой части топлива. Установлено, что добавки твердых мелкодисперсных частиц снижают скорость испарения и газофазного горения органической части топлив, по причине замещения твердыми включениями части жидкостей в составе топлива. Значимое влияние добавление твердых частиц оказывает и в области высоких температур (400–1000 °C), повышая

энерговыделение и массу твердого негорючего остатка вследствие окисления горючих металлических и неметаллических включений. У металлизированных составов твердый негорючий остаток составляет 45–50 % от начального значения по причине окисления металлов с приростом массы.

4. Разработана методика проведения экспериментальных исследований процессов зажигания и горения одиночных частиц гелеобразных топлив в условиях диспергирования с использованием совокупности современных методик и измерительных систем: высокоскоростная видеосъемка для регистрации быстропротекающих процессов, высокоскоростная инфракрасная пирометрия для получения полей температур в области выгорания топлива, малоинерционные контактные средства измерения температуры для повышения достоверности температурных измерений.

5. По результатам численного моделирования процесса лучисто-конвективного теплообмена между сферической частицей гелеобразного топлива и нагретым воздухом оценены скорости нагрева (12,5–125 град./с) и плотности теплового потока (10–143 кВт/м²) в условиях, характерных для проведения экспериментальных исследований ($T_g=400\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) для установления основных закономерностей и определения характеристик процессов воспламенения и горения гелеобразных топлив в условиях диспергирования.

ГЛАВА 3. ПРОЦЕСС ЗАЖИГАНИЯ ЧАСТИЦ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ В УСЛОВИЯХ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

3.1 Механизм зажигания и диспергирования частиц маслonaполненных криогелей в условиях лучисто-конвективного нагрева

На основании полученных экспериментальных данных и результатов [41,81] группы авторов (Соломон, Натан и Коэн (Solomon, Natan, Cohen)) сформулирована гипотеза о механизмах воспламенения и горения частиц гелеобразных топлив различного компонентного состава в условиях диспергирования капель расплава. Она основывается на предположении, что причиной процесса диспергирования является образование и рост пузырьков внутри капли расплава топлива по механизму гетерогенного зародышеобразования [82,83]. Гетерогенный механизм формирования центров нуклеации, по утверждению специалистов [84,85], является наиболее вероятным (доминирующим) в сравнении с гомогенным механизмом для любых жидкостных систем. Любые неоднородности состава (пузырьки растворенного газа, твердые включения, границы разделов) в первую очередь будут являться центрами парообразования. При проведении экспериментальных исследований процесса формирования центров нуклеации создавались условия, приближенные к условиям численного моделирования в рамках разработанной математической модели (раздел 4.1). Но в экспериментах начало формирования зародышей пузырей происходило в первую очередь на поверхности держателя, окруженного расплавом топлива. В связи с невозможностью устранения в экспериментах влияния держателя на нуклеацию в его окрестности, формирующиеся в этой области пузырьки не учитывались при определении времени нуклеации. При анализе учитывались только пузырьки, образующиеся за пределами окрестности держателя.

При температурах источника нагрева 400 °С достижение условий нуклеации происходит после разрушения полимерной матрицы и разделения

жидких компонентов топлива (рисунок 3.1.1*а*). При температурах источника нагрева выше 500 °С формирование центра нуклеации происходило до окончательного (визуально различимого) разделения компонентов. Температура источника 500 °С является пограничной, при которой до формирования первого центра нуклеации происходит полное разрушение полимерной матрицы гелеобразного топлива, однако разделение жидких компонентов невозможно зарегистрировать экспериментально (рисунок 3.1.1*б*).

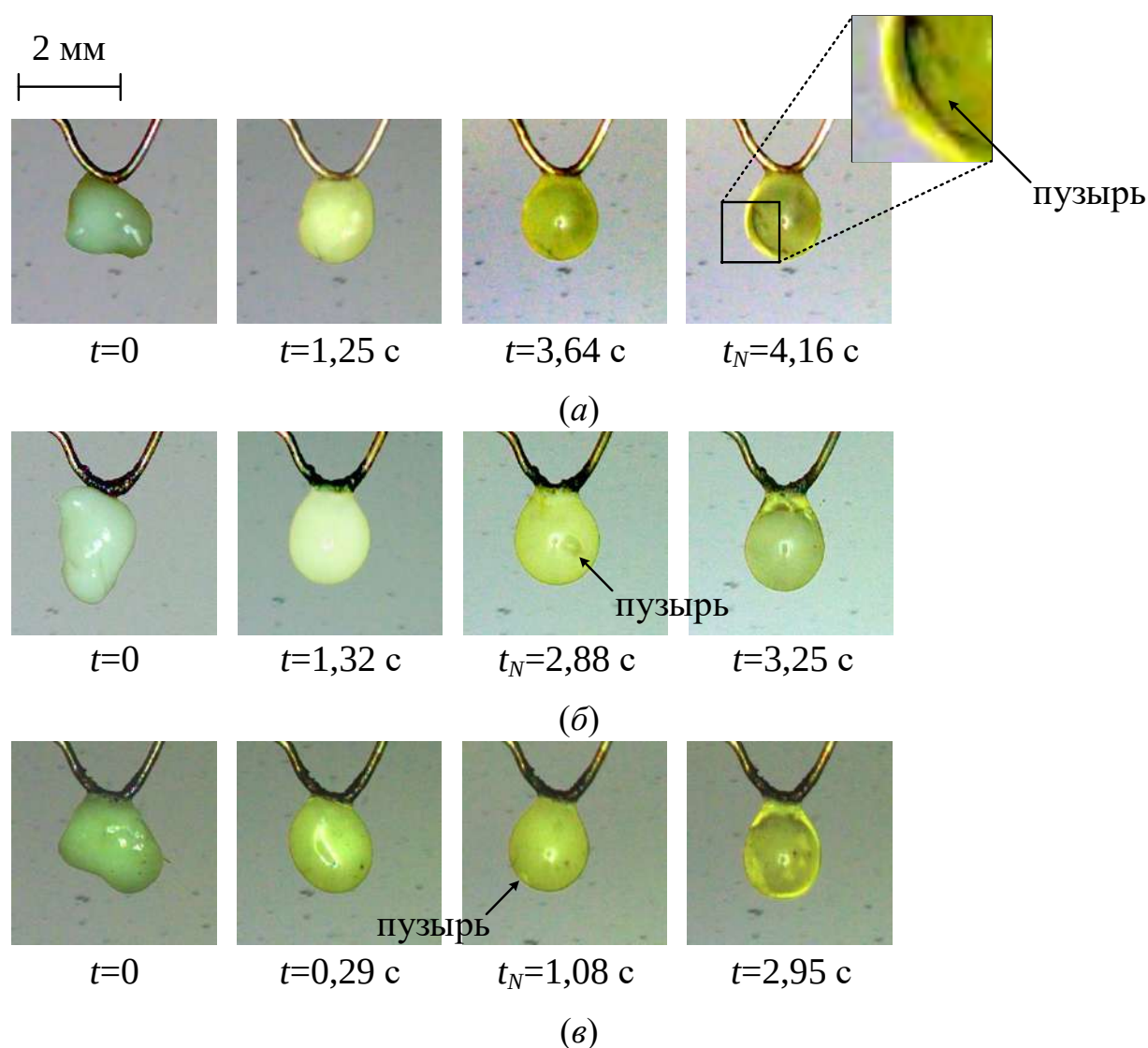


Рисунок 3.1.1 – Видеокадры процесса формирования зародышей пузырей при различных температурах внешней среды: (а) – $T_g=400$ °С; (б) – $T_g=500$ °С; (в) – $T_g=600$ °С

Оптические характеристики состава 50PVA50Oil позволяют регистрировать процессы (рисунок 3.1.2), происходящие внутри капли расплава топлива при нагревании, с помощью системы высокоскоростной видеорегистрации.

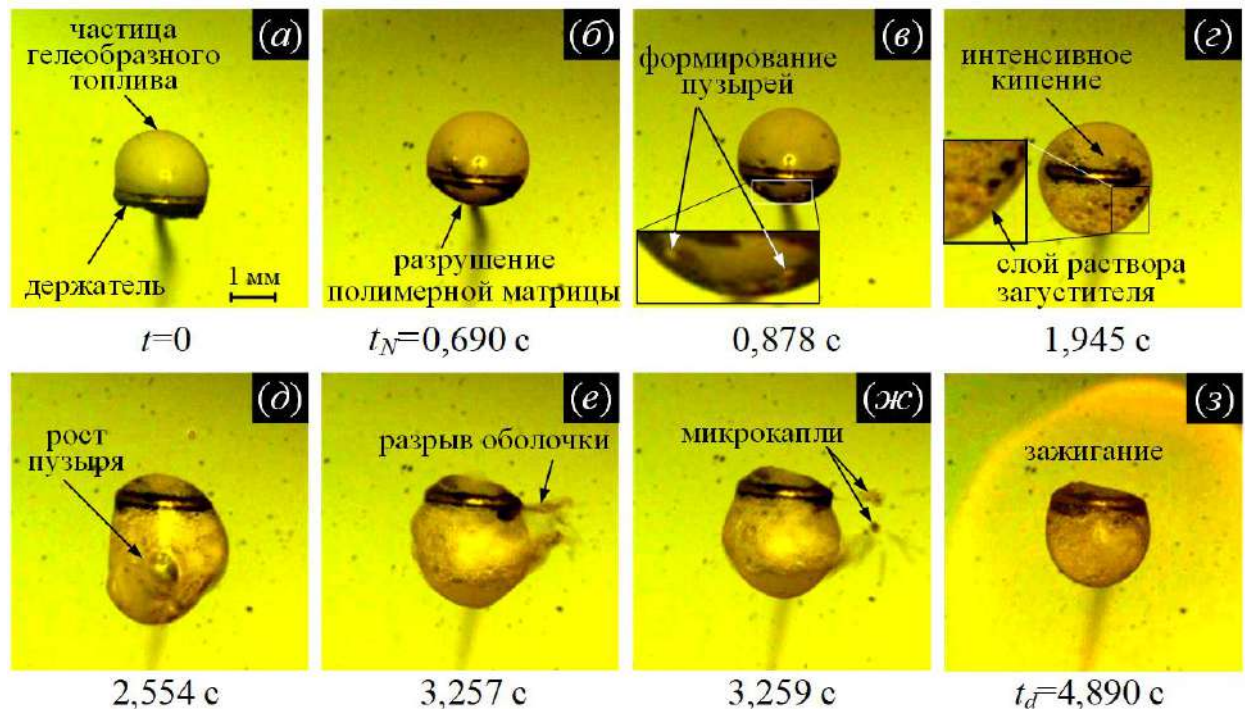


Рисунок 3.1.2 – Типичные видеокадры процессов, протекающих при прогреве и зажигании частицы гелеобразного топлива (состав 50PVA50Oil – маслonaполненный криогель без твердых добавок) при $T_g=600$ °C

Как показано на примере типичного состава гелеобразного топлива на основе маслonaполненного криогеля (50PVA50Oil), в условиях лучисто-конвективного теплообмена одиночной частицы с неподвижной высокотемпературной окислительной средой реализуется последовательность взаимосвязанных физико-химических процессов (рисунок 3.1.2). На начальной стадии (рисунок 3.1.2a) частица топлива подвергается инертному прогреву, в результате чего осуществляется постепенный переход топлива из гелеобразного состояния в жидкое (рисунок 3.1.2б). Разрушение структуры полимерной матрицы приводит к перераспределению жидких компонентов в пределах объёма расплава, и в конечном итоге, к разделению раствора

загустителя и горючей жидкости. Разделение обусловлено различием в поверхностных натяжениях компонентов (таблица 3.3.2.1) [86]. Вследствие этого раствор загустителя формирует поверхностный слой, а горючая жидкость концентрируется в центре капли, под оболочкой менее летучего компонента.

Формирование оболочки загустителя препятствует монотонному испарению горючего компонента с поверхности капли в окружающую газовую среду, что создаёт условия для локального накопления энергии в объёме летучего компонента и приводит к формированию разрывов границы поверхности раздела жидкостей, сопровождающееся образованием множественных гетерогенных центров нуклеации в окрестности поверхности раздела между горючей жидкостью и загустителем (рисунок 3.1.2в) [82,83].

Центры нуклеации экспериментально регистрируются в виде одиночных пузырьков, перемещающихся вдоль границы раздела жидких компонентов топлива [84]. Согласно результатам [85], интенсивность формирования центров нуклеации существенно зависит от взаимной растворимости жидких компонентов: в системах с низкой растворимостью скорость нуклеации значительно выше, чем в полностью растворимых системах. Кроме того, на динамику зарождения пузырей оказывают влияние различия в летучести компонентов [87], а также термодинамические условия перегрева [88]. Наиболее типичным случаем является перегрев не менее 10 % границы раздела между компонентами до температуры кипения, достаточной для последующего диспергирования капель [89].

Рост числа паровых пузырьков на границе «горючая жидкость – загуститель» способствует формированию выраженного теплового сопротивления [61], ограничивающего теплопередачу от внешнего источника к внутреннему объёму горючего компонента, что выражается в колебаниях объема капли (рисунок 3.1.2г,д). Это приводит к реализации условий нестационарного прогрева капли расплава гелеобразного топлива. При превышении критических значений размеров и концентрации пузырьков

толщина оболочки загустителя уменьшается и локально разрывается в результате схлопывания пузырей (рисунок 3.1.2е). Частота и интенсивность подобных разрывов определяются текущими термобарическими характеристиками внешней среды [90]. В момент разрушения оболочки (рисунок 3.1.2ж) пары и мелкодисперсные фрагменты топлива вдуваются в окислительную газовую среду, попадая сначала в низкотемпературную область в непосредственной близости от поверхности капли, сформированную из холодных паров загустителя в результате эндотермического испарения, а затем – в относительно высокотемпературную область окружающего воздуха. Мелкодисперсные фрагменты топлива за счет существенного увеличения эффективной площади подвода теплоты интенсивно испаряются и увеличивают локальную концентрацию горючих паров и, как следствие, инициируют воспламенение основной капли в относительно большом объеме окислителя (рисунок 3.1.2з).

На основании приведенного анализа разработана физическая модель зажигания частицы маслonaполненного криогеля в условиях диспергирования, отражающая описанные выше основные стадии (рисунок 3.1.3).

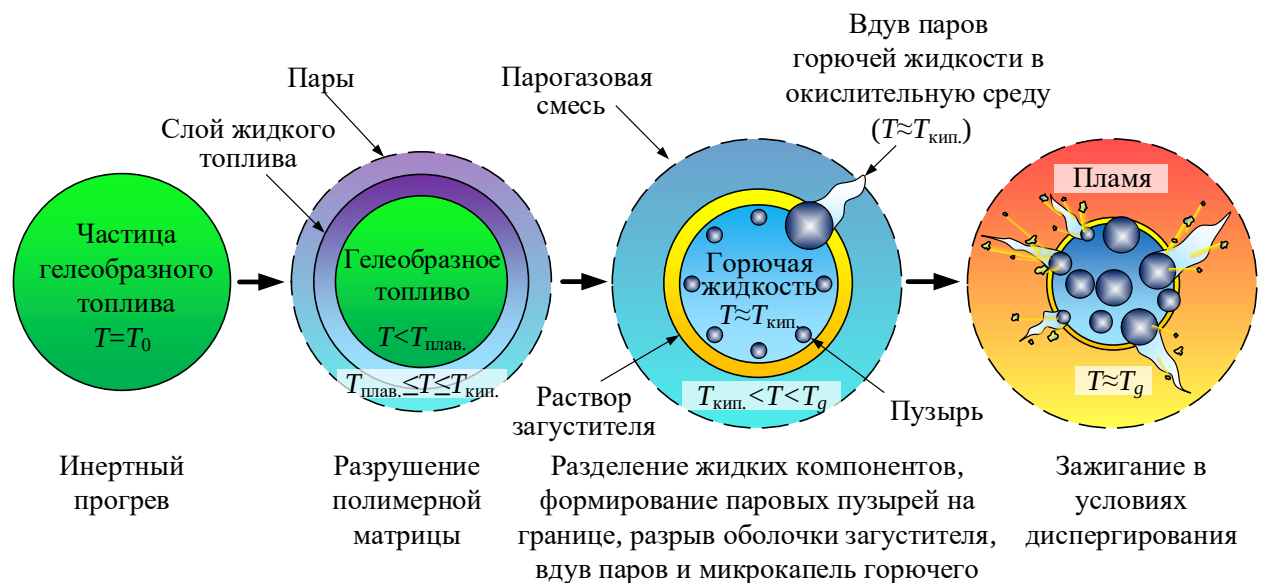
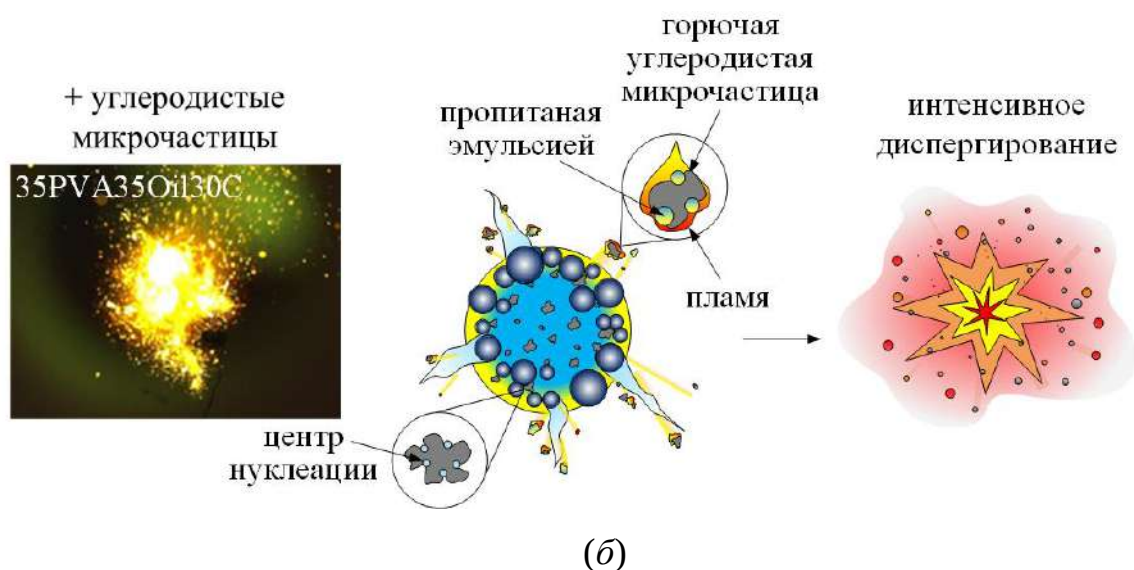
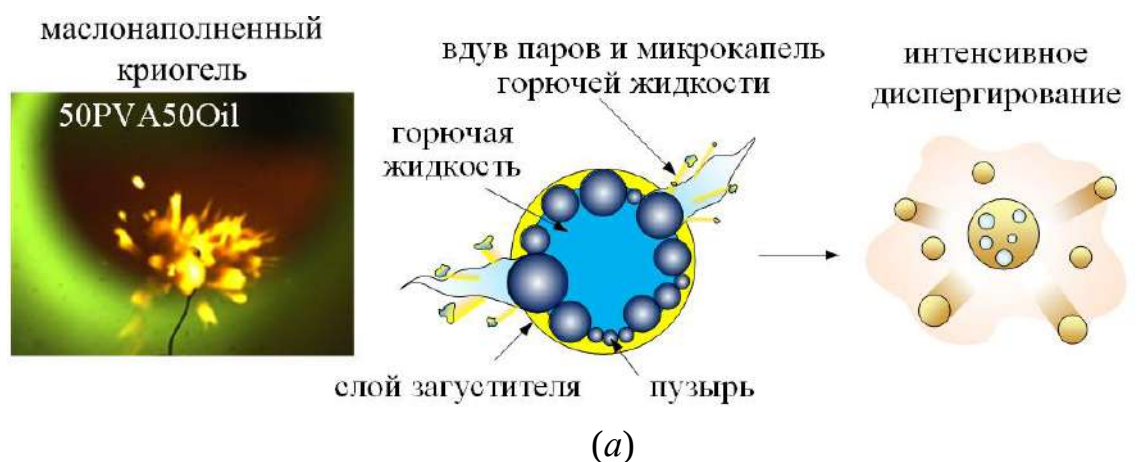


Рисунок 3.1.3 – Физическая модель зажигания частицы маслonaполненного криогеля в условиях диспергирования

Вышеизложенная гипотеза справедлива не только для гелеобразных топлив без твердых компонентов, но и для топливных композиций с твердыми мелкодисперсными частицами, за исключением некоторых особенностей, перечисленных ниже [91]. Отличие состоит в том, что образование зародышей новой фазы (гетерогенное зародышеобразование) происходит преимущественно в порах твердых частиц [90], находящихся в объеме горючей жидкости (рисунок 3.1.4), а не на границе раздела горючая жидкость/загуститель. Поэтому введение в состав углеродистых микрочастиц [82,83], обладающих пористой структурой, в отличие от металлических наночастиц, значительно интенсифицирует процессы диспергирования (раздел 3.2.1).



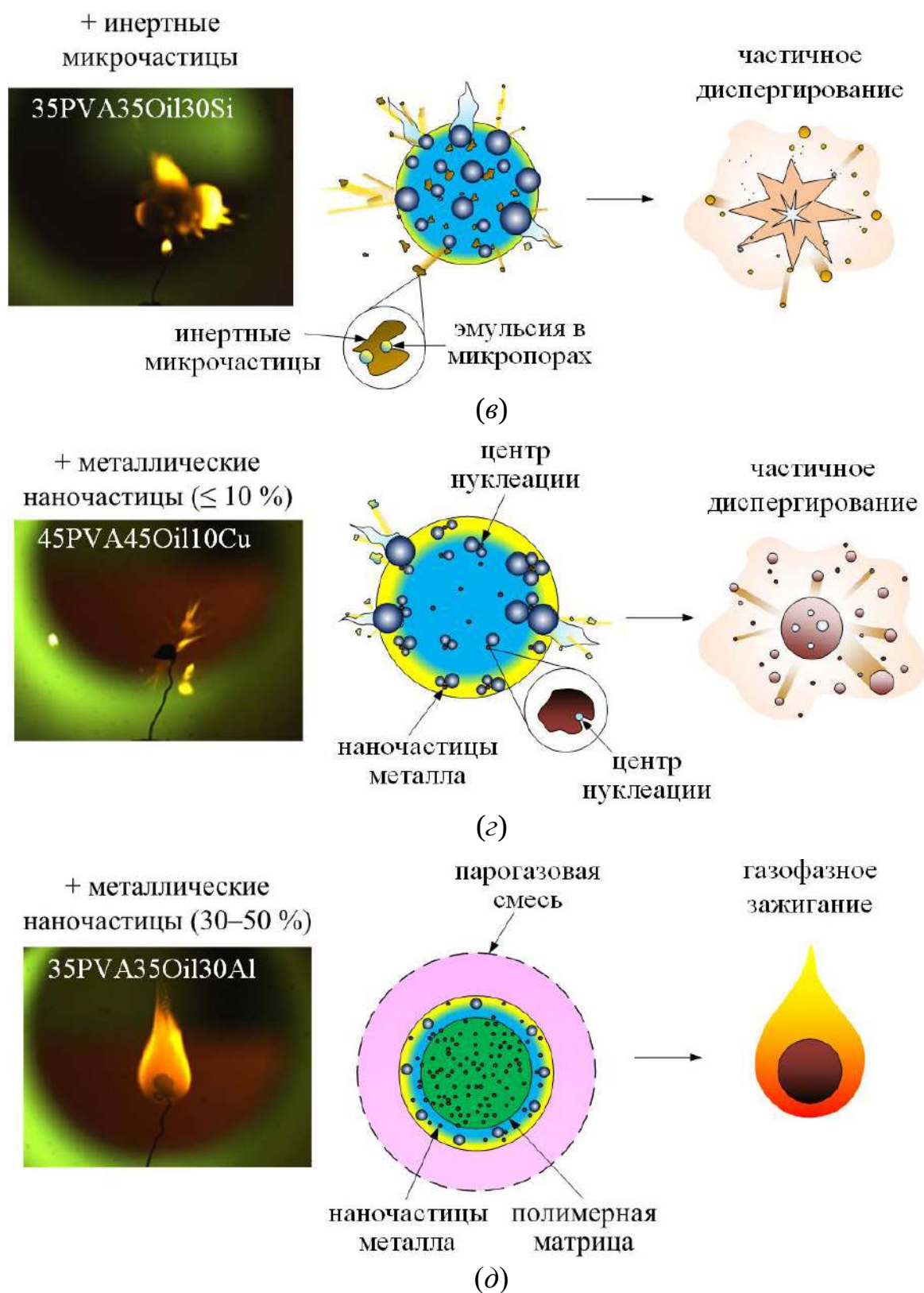


Рисунок 3.1.4 – Схемы механизмов зажигания гелеобразных топлив, в том числе с добавками металлических и неметаллических частиц:

(a) – маслonaполненный криогель без добавок; (б) – гелеобразное топливо с добавкой углеродистых частиц; (в) – гелеобразное топливо с добавкой инертных частиц; (z) – гелеобразное топливо с добавкой металлических

наночастиц с концентрацией до 10 %; (з) – гелеобразное топливо с добавкой металлических наночастиц с концентрацией 30–50 %

Введение же в состав гелеобразного топлива наночастиц металлов оказывает подавляющее влияние на эффект диспергирования. По причине сравнительно высокой теплопроводности металлических частиц теплота от поверхности интенсивнее отводится к центру частицы, в результате чего уменьшается градиент температуры в радиальном направлении, то есть тепловая энергия, необходимая для зарождения и роста пузырьков пара, рассеивается по объему топлива. Таким образом пик интенсивности диспергирования смещается по времени в более позднюю стадию, и воспламенение происходит либо с частичным диспергированием (в случае относительно небольшого повышения теплопроводности), либо вообще без диспергирования (в случае высокой теплопроводности). Интенсивное диспергирования протекает уже после газофазного зажигания топлива ($t > t_d$) в условиях подвода дополнительной теплоты от горения паров горючей жидкости и повышает скорость выгорания компонентов основной капли расплава топлива (рисунок 3.1.4).

3.2 Характеристики зажигания и диспергирования частиц маслонаполненных криогелей при лучисто-конвективном нагреве

3.2.1 Влияние компонентного состава на характеристики зажигания и диспергирования частиц маслонаполненных криогелей в условиях лучисто-конвективного нагрева

Для гелеобразных топлив на основе маслонаполненных криогелей характерно самопроизвольное диспергирование капель расплава при нагреве (рисунок 3.2.1.1).

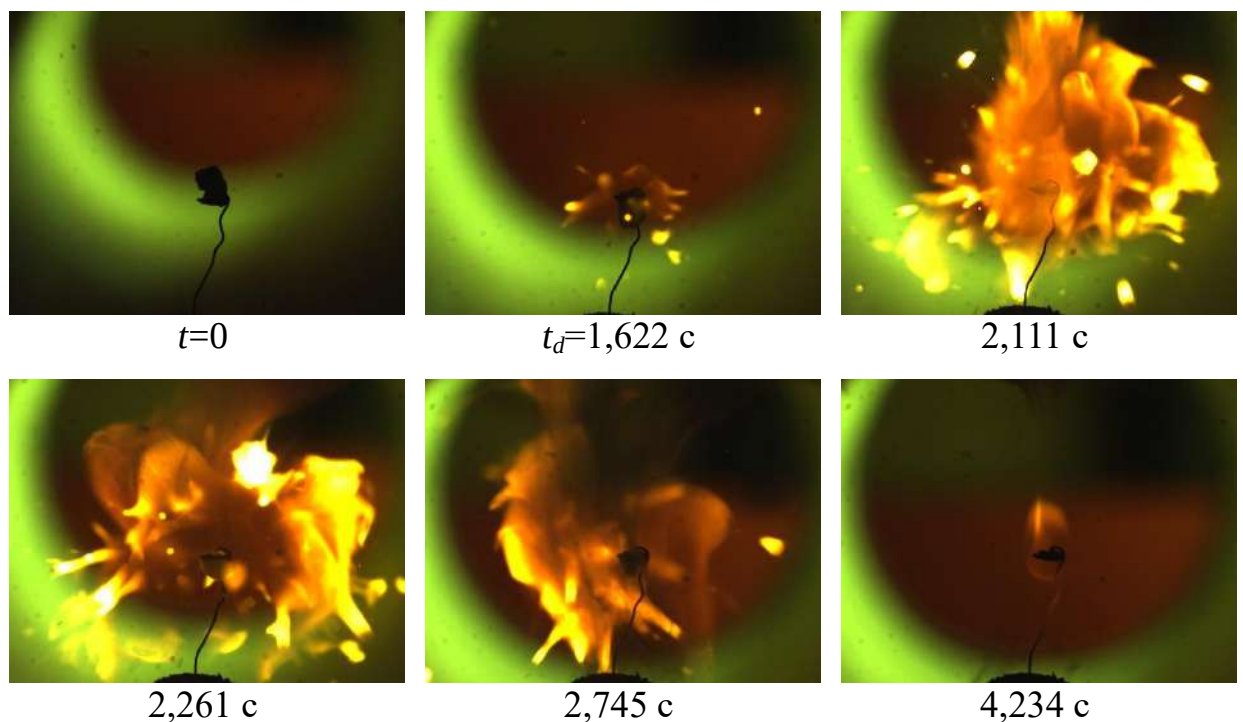


Рисунок 3.2.1.1 – Типичные кадры видеогаммы зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 50PVA50Oil маслонаполненный криогель без добавления твердых компонентов) при $T_g=900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (t_d – время задержки зажигания, $t=0$ – момент ввода частицы топлива в высокотемпературную воздушную среду)

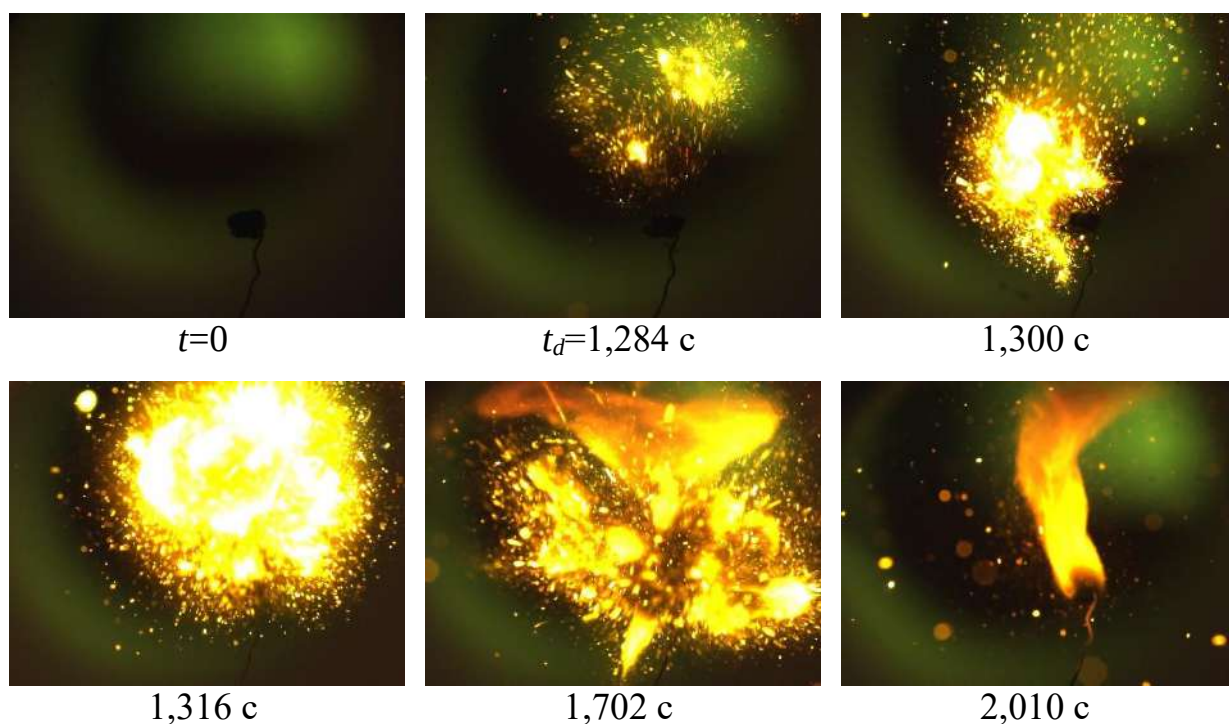


Рисунок 3.2.1.2 – Типичные кадры видеогаммы зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 35PVA35Oil30C с добавлением мелкодисперсных углеродистых частиц) при $T_g=900 \text{ }^{\circ}\text{C}$

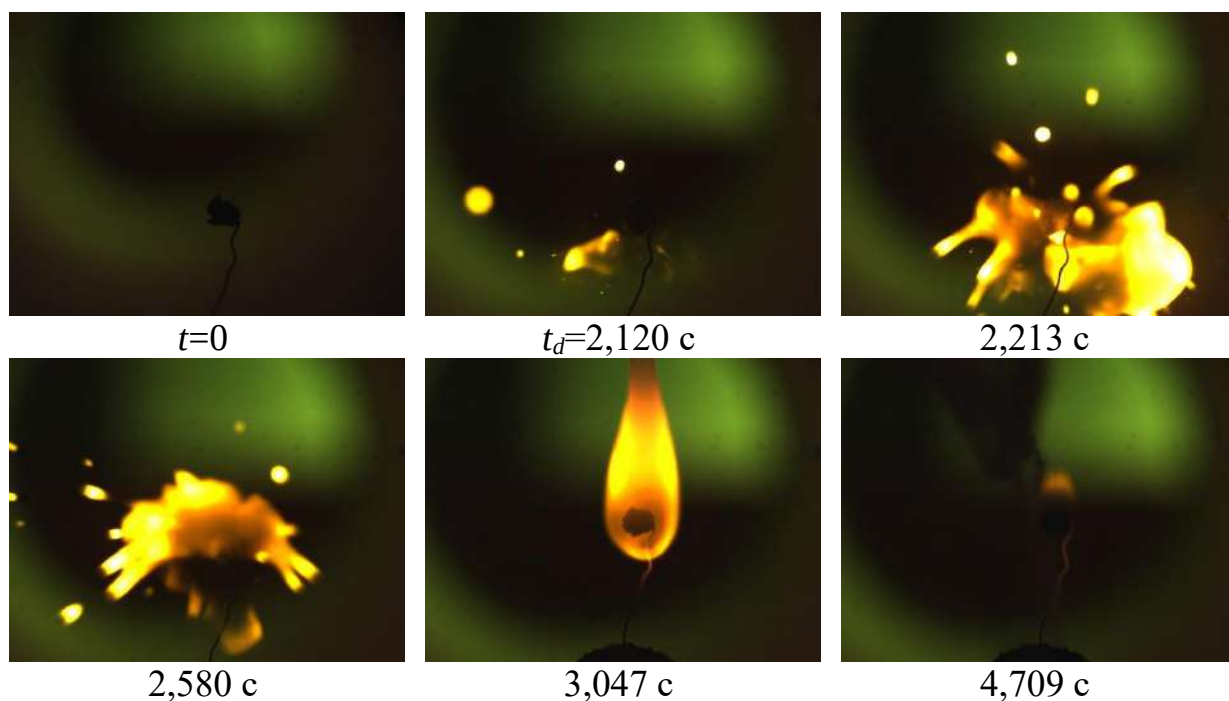


Рисунок 3.2.1.3 – Типичные кадры видеогаммы зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 35PVA35Oil30Si с добавлением инертных мелкодисперсных частиц SiO_2) при $T_g=900 \text{ }^{\circ}\text{C}$

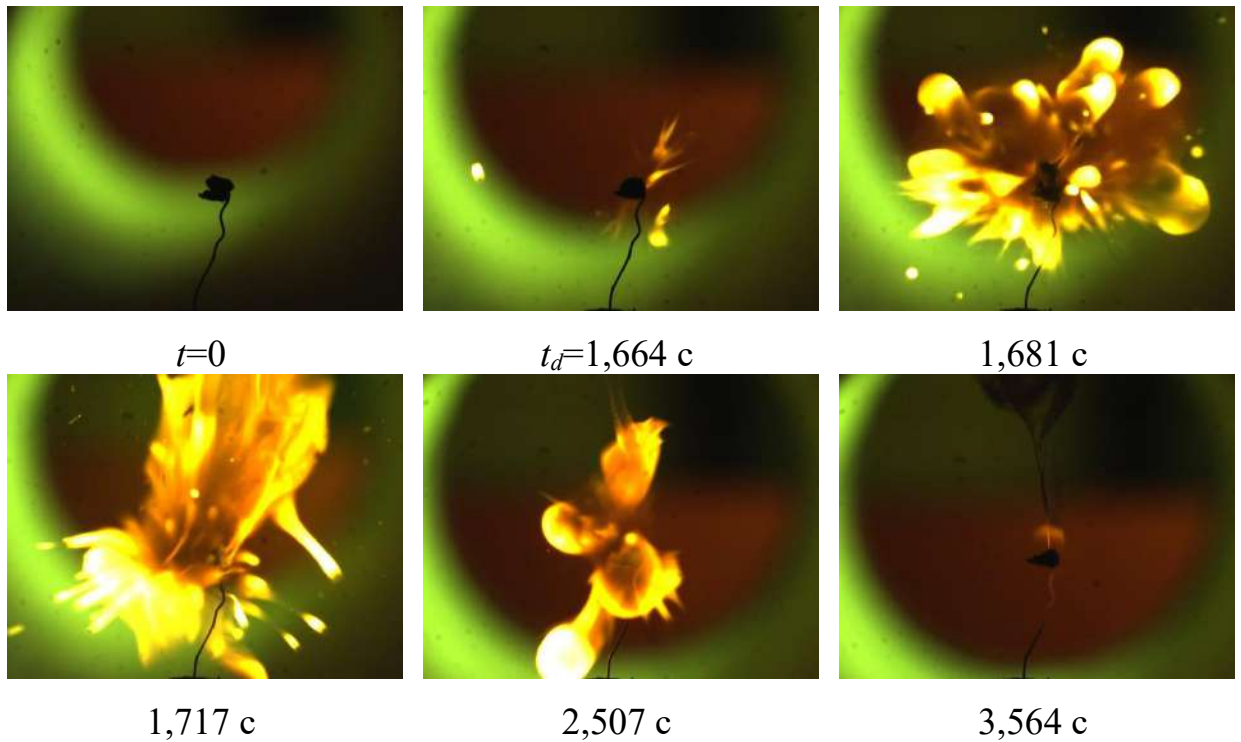


Рисунок 3.2.1.4 – Типичные кадры видеогаммы зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 45PVA45Oil10Cu с добавлением мелкодисперсных частиц Cu) при $T_g=900$ °C

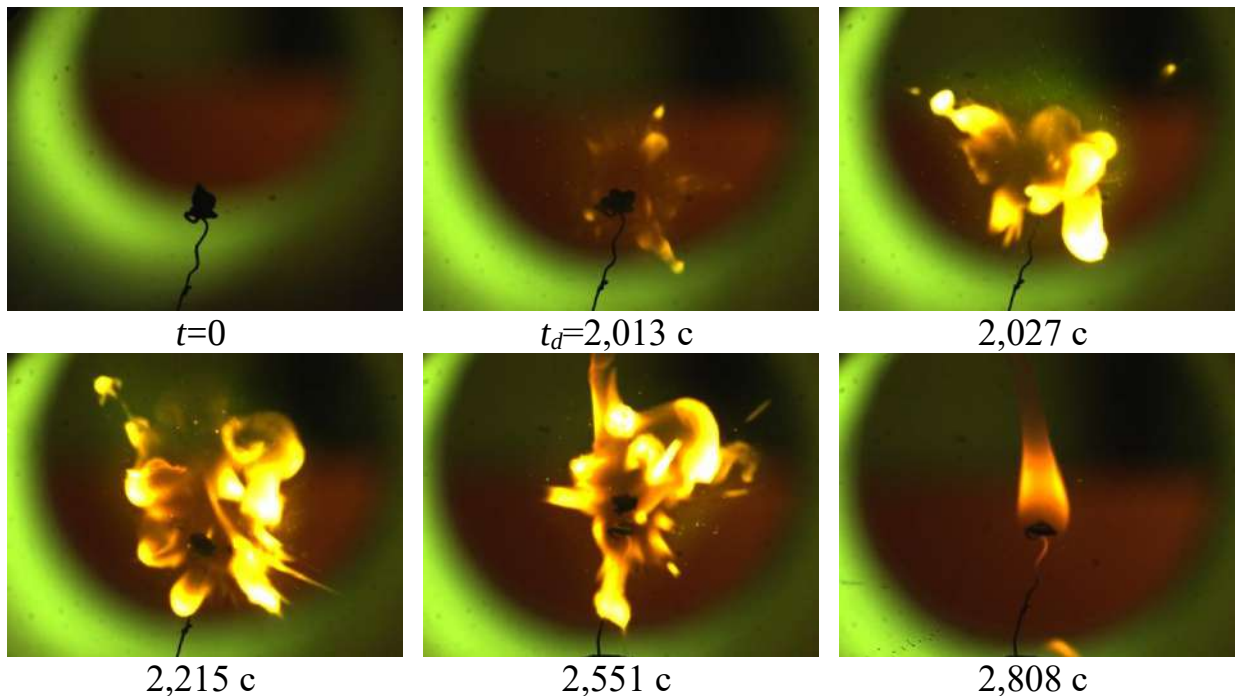


Рисунок 3.2.1.5 – Типичные кадры видеогаммы зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 35PVA35Oil30Cu с добавлением мелкодисперсных частиц Cu) при $T_g=900$ °C

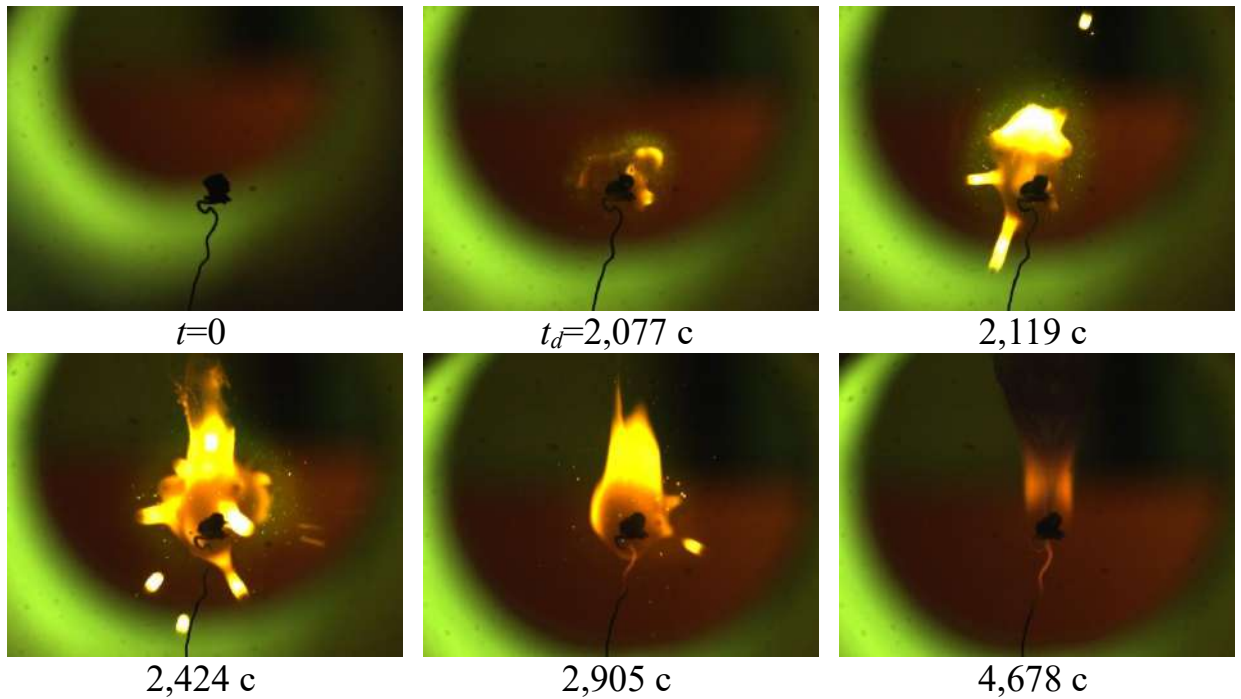


Рисунок 3.2.1.6 – Типичные кадры видеогаммы зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 25PVA25Oil50Cu с добавлением мелкодисперсных частиц Cu) при $T_g=900$ °C

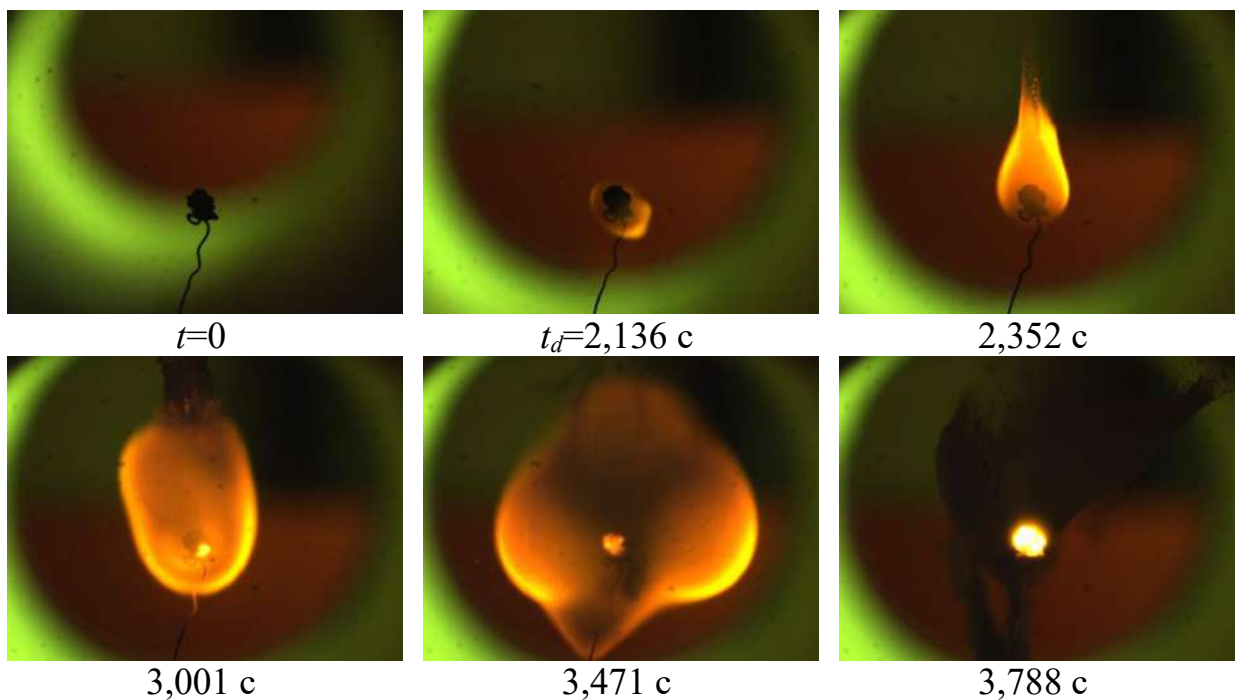


Рисунок 3.2.1.7 – Типичные кадры видеогаммы зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 35PVA35Oil30Al с добавлением мелкодисперсных частиц Al) при $T_g=900$ °C

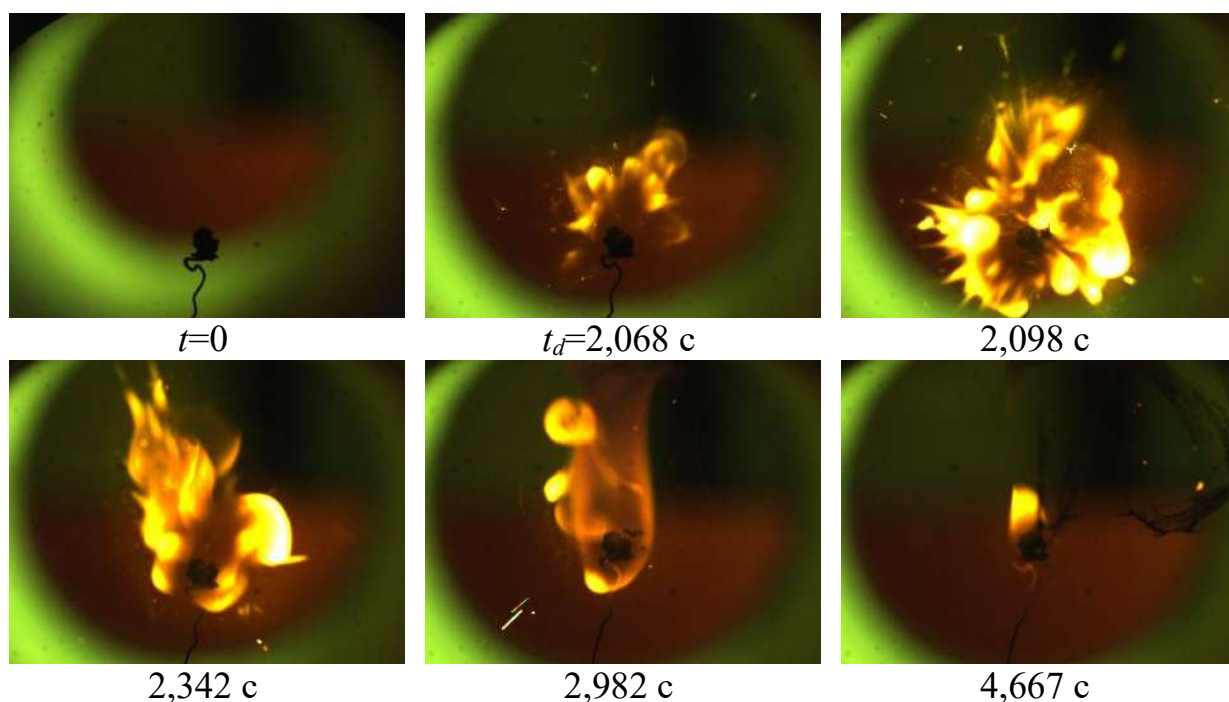


Рисунок 3.2.1.8 – Типичные кадры видеограммы зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 35PVA35Oil30Fe с добавлением мелкодисперсных частиц Fe) при $T_g=900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Согласно данным предыдущих исследований [72] и сформулированному механизму зажигания (раздел 3.1), диспергирование – один из наиболее эффективных способов интенсификации процессов воспламенения и горения многокомпонентных топлив. Как обозначено выше, эффект обусловлен образованием в объёме капли (эмульсии или суспензии) пузырей, заполненных парами горючей жидкости. При достижении пузырем критического размера, превышающего силы поверхностного натяжения оболочки, происходит ее локальный разрыв, приводящий к частичной или полной фрагментации капли расплава, вдуву наполненных в пузыре паров горючего компонента в высокотемпературную окислительную среду и воспламенению в области, превышающей размеры исходной капли в 5–6 раз.

Установлено, что структурная модификация состава гелеобразного путем добавления твёрдых мелкодисперсных частиц в концентрации 30 % масс. (инертных и металлических) снижает интенсивность диспергирования в условиях лучисто-конвективного нагрева (рисунки 3.2.1.3–

3.2.1.8). Исключением является состав 35PVA35Oil30C, содержащий углеродистые микрочастицы (рисунок 3.2.1.2), которые, как отмечалось ранее, способствуют гетерогенной нуклеации за счёт развитой пористой структуры.

Анализ характеристик воспламенения и горения топливных композиций с добавками инертных и металлических частиц (рисунки 3.2.1.3–3.2.1.8) по сравнению с топливом без твёрдых включений (рисунок 3.2.1.1) позволяет сделать вывод, что воспламенение парогазовой смеси происходит без диспергирования капли расплава (то есть диспергирование не оказывает влияния на t_d), однако после его зажигания процессы диспергирования интенсифицируют горение компонентов топлива за счет кратного увеличением поверхности теплообмена вследствие разрушения основной капли и формирования мелкодисперсных фрагментов.

Экспериментально установлено, что чем выше температура, тем меньше влияние компонентного состава топлива, в том числе концентрации мелкодисперсных частиц, на основную энергетическую характеристику топлива – время задержки зажигания. Обусловлено это тем, что в условиях высоких темпов нагрева (более 120 град./с) длительность протекания процессов тепломассопереноса становятся сопоставимы или даже меньше характерных времен протекания процессов фазового превращения и химического реагирования (рисунок 3.2.1.9), которые фактически являются основными лимитирующими факторами процесса воспламенения топлива.

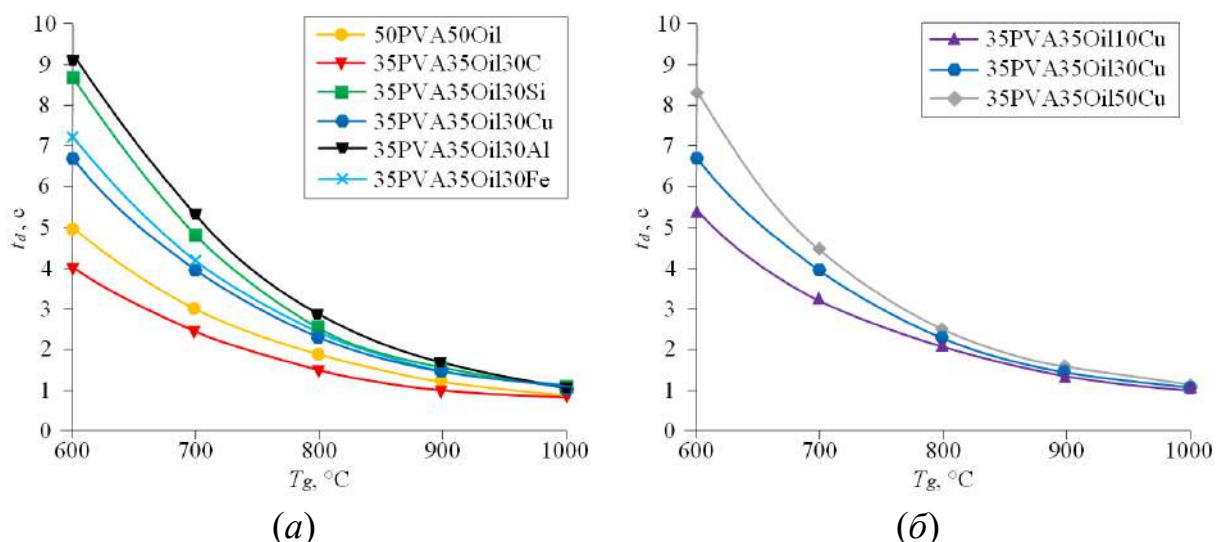


Рисунок 3.2.1.9 – Зависимости времен задержки зажигания частиц гелеобразных топлив от температуры окружающего воздуха: (а) – влияние материала твердых мелкодисперсных включений; (б) – влияние концентрации твердых мелкодисперсных включений

Наиболее выраженные различия во временах задержки воспламенения гелеобразных топлив на основе маслonaполненных криогелей, в том числе с добавками твердых мелкодисперсных частиц, характерны для температур окружающего воздуха (рисунок 3.2.1.9), близких к порогу воспламенения ($T_g=600$ °C) топливных композиций: длительность индукционного периода может отличаться более чем в два раза. Данный результат свидетельствует о критической значимости реализации процесса диспергирования капли расплава для интенсификации процессов зажигания.

Одним из ключевых условий, обеспечивающих возможность диспергирования, наряду с присутствием в системе двух взаимно нерастворимых жидких компонентов с разной полярностью (один – с доминированием полярной составляющей, другой – с доминированием дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии) и близкими температурами кипения [72], является наличие существенного температурного градиента внутри топливной частицы (или капли расплава) [27]. Последнее обеспечивает условия для локального перегрева и последующего

инициирования процессов парообразования, предшествующих диспергированию.

Оценка этой характеристики может быть выполнена на основе анализа теплопроводности материала. Поэтому для исследованных составов гелеобразных топлив с добавлением твердых мелкодисперсных частиц определены значения эффективной теплопроводности. В рамках данной работы теплофизические характеристики исследованных гелеобразных топлив установлены аналитически на основании известных и экспериментально полученных данных. В таблице 2.2.1 приведены справочные значения характеристик твердых компонентов топлив, а также основного компонента топлива – маслonaполненного криогеля (состав 50PVA50Oil), теплофизические характеристики которого установлены в выполненных ранее исследованиях [42,53]. Стоит отметить, что при анализе теплофизических характеристик частиц металлов дисперсностью более 30 нм широко применяют справочные данные для соответствующих металлов [48].

Теплопроводность гелеобразных топлив без добавок сравнительно низкая (таблица 2.2.1), в отличие от составов с добавкой нанопорошков металлов. Добавление углеродистых частиц в топливный состав 35PVA35Oil30C, наоборот, приводит к снижению эффективной теплопроводности по сравнению с составом 50PVA50Oil. Чем ниже теплопроводность топлива, тем выше градиент температуры вдоль радиального направления частицы. Это связано с тем, что теплота от источника нагрева не успевает интенсивно отводиться от поверхности капли расплава топлива в ее глубинные слои. При нагревании состава 50PVA50Oil температура в области формирования центров нуклеации (на границе раздела жидкостей) выше, чем при нагревании составов с добавкой мелкодисперсных частиц. По причине сравнительно высокой теплопроводности металлических частиц теплота от поверхности интенсивнее отводится в глубинные слои, а градиент температуры в радиальном направлении ниже. В таком случае прогрев капли расплава топлива происходит более равномерно, а теплота

отводится из области зарождения и роста пузырей к центру капли.

Установленные значения (таблица 2.2.1) эффективной теплопроводности топливных составов хорошо согласуется с полученными результатами исследования процесса зажигания топливных композиций (рисунок 3.2.1.9). Чем ниже эффективная теплопроводность, тем выше градиент температуры в частице (капле расплава) топлива, тем выше интенсивность диспергирования и тем с меньшей задержкой зажигается топливный состав при идентичных условиях нагрева.

Минимальные значения времен задержки зажигания в диапазоне варьирования температур окружающего воздуха $T_g=600-1000$ °C (рисунка 3.2.1.9a) зарегистрированы для топливной композиции 35PVA35Oil30C – на 6–22 % ниже, чем для исходного маслонаполненного криогеля (50PVA50Oil). Снижение t_d обусловлено протеканием процесса диспергирования на этапе прогрева и воспламенения, что интенсифицирует теплообмен с окислительной средой и снижает длительность индукционного периода. Стоит отметить, что при приготовлении топливного состава 35PVA35Oil30C относительно крупные (размер не более 140 мкм) пористые углеродистые частицы пропитывались горючей жидкостью. Благодаря этому после диспергирования капли расплава топлива в окрестности отлетающих фрагментов вследствие испарения горючей жидкости и выхода летучих из углеродистой частицы сначала происходит зажигание парогазовой смеси, а затем самих углеродистых частиц [92,93]. Вследствие воспламенения достаточно большой группы фрагментов в окрестности основной капли гелеобразного топлива процесс зажигания горючих паров значительно интенсифицируется, что приводит к снижению t_d (по сравнению с топливным составом 50PVA50Oil). Этот результат качественно соответствует результатам [42], полученным при зажигании частиц угля, предварительно пропитанных маслом.

Для металлизированных составов характерные времена задержки зажигания выше на 17–85 % по сравнению с маслонаполненным криогелем без

добавок. Увеличение связано, во-первых, с уменьшением доли горючей жидкости в составе топлива вследствие замещения части жидких компонентов твердыми, а во-вторых, с увеличением эффективной теплопроводности топливной композиции и упрочнением полимерной матрицы, что подавляет протекание диспергирования до воспламенения основной частицы топлива. После разрушения полимерной матрицы разделение несмешивающихся жидких компонентов (горючей жидкости и загустителя) протекает менее эффективно: при высоком содержании металлической фазы граница раздела формируется преимущественно в тонкой приповерхностной области, что ограничивает вовлечение всего объёма топлива в процесс диспергирования.

При сравнении t_d двух составов, содержащих Fe (состав 35PVA35Oil30Fe) и Cu (состав 35PVA35Oil30Cu), можно судить, что их характеристики зажигания достаточно близки, однако во всем диапазоне варьирования температур окружающего воздуха состав 35PVA35Oil30Cu зажигается с задержкой по времени на 7–8 % меньше по сравнению с составом 35PVA35Oil30Fe. Это связано с тем, что эффективная теплопроводность состава 35PVA35Oil30Fe выше теплопроводности состава 35PVA35Oil30Cu (таблица 2.2.1). Более высокая эффективная теплопроводность состава приводит к меньшему градиенту температур в частице (капле расплава) топлива и снижению интенсивности диспергирования, и как следствие, увеличению времени задержки зажигания.

Топливный состав 35PVA35Oil30Si, содержащий инертные неметаллические частицы (SiO_2), прогнозируемо зажигался дольше большинства металлизированных составов (45PVA45Oil10Cu, 35PVA35Oil30Cu, 25PVA25Oil50Cu и 35PVA35Oil30Fe) при идентичных условиях нагрева, но быстрее по сравнению с составом 35PVA35Oil30Al (с добавлением Al). Время задержки зажигания состава 35PVA35Oil30Si на 15–20 % выше t_d металлизированного состава с идентичной массовой долей твердых включений (состав 35PVA35Oil30Fe с добавлением наночастиц Fe). В то же время, состав 35PVA35Oil30Si зажигается с задержкой на 5–10 % меньше

по сравнению с составом, содержащим Al (35PVA35Oil30Al). В процессе прогрева, воспламенения и горения состава 35PVA35Oil30Si, в отличие от состава 35PVA35Oil30Al, зарегистрировано локальное диспергирование (рисунок 3.2.1.3). Вероятно, это связано с относительно крупной дисперсностью инертных включений (около 100 мкм у SiO₂ против около 100 нм у Al) и их пористостью (рисунок 2.1.1ж). Крупные частицы SiO₂ (в отличие от нанопорошка Al) не агломерируют, а пористая поверхность способствует более интенсивному зарождению центров парообразования, в том числе во впадинах инертных включений [94].

Времена задержки зажигания топливного состава 35PVA35Oil30Al имеют наибольшие значения во всем диапазоне варьирования температур. Полученный результат можно объяснить следующим. Из всех металлизированных топливных композиций состав с Al (35PVA35Oil30Al) имеет наибольшую объемную долю металла в своем составе. Высокая концентрация нанопорошка Al упрочняет полимерную матрицу и повышает эффективную теплопроводность гелеобразного топлива. Из-за малого градиента температур внутри капли диспергирование не происходит (рисунок 3.2.1.7), и гелеобразное топливо при зажигании ведет себя аналогично твердому натуральному топливу (явно выражены стадии газофазного и гетерогенного горения).

На рисунке 3.2.1.9б представлены зависимости времен задержки зажигания частиц топлив от температуры окружающего воздуха для составов с разной концентрацией мелкодисперсных частиц Cu (10 %, 30 %, 50 %, соответственно). Чем выше концентрация металла в составе топлива, тем больше t_d во всем диапазоне варьирования температур источника нагрева. С одной стороны, это обусловлено снижением доли жидкой горючей составляющей. С другой стороны, повышение доли металла в составе топлива увеличивает его эффективную теплопроводность (таблица 2.2.1), что снижает интенсивность диспергирования капли расплава (рисунки 3.2.1.4–3.2.1.6). Относительно высокая концентрация твердых мелкодисперсных частиц в

составе топлива отрицательно влияет на характеристики зажигания и горения, в частности время задержки зажигания и время окончания горения. Это связано с тем, что после разрушения полимерной матрицы гелеобразного топлива нерастворимые жидкости (горючее и загуститель) стремятся разделиться, однако при высокой концентрации металлических включений формирование границы раздела во всем объеме топлива, как в составе без твердых включений, затруднено и происходит только на поверхности. Следовательно, образование пузырей, наполненных парами горючей жидкости, происходит также только в приповерхностном слое капли расплава топлива. Из-за этого значительная доля топлива (в глубинных слоях капли) не вовлечена в процесс диспергирования.

На основе полученных экспериментальных данных можно заключить, что содержание твёрдых металлических частиц с концентрацией 10–50 % масс. негативно влияет на временные характеристики зажигания и горения гелеобразных топлив – в частности, приводит к увеличению длительности индукционного периода и времени окончания горения. Для определения оптимальной концентрации частиц металлов в составе топлива с целью минимизации времени задержки зажигания в перспективе необходимы дополнительные исследования.

В рамках экспериментального исследования получены зависимости скоростей движения мелкодисперсных фрагментов (V_p), отделяющихся при диспергировании капель гелеобразного топлива, в среде высокотемпературного окислителя (рисунок 3.2.1.10). Установлено, что с ростом температуры T_g в камере сгорания происходит увеличение скорости движения фрагментов (V_p), что связано с интенсификацией процессов тепломассопереноса. Результаты получены в сериях из 5 экспериментов. Значения скоростей (рисунок 3.2.1.10) усреднялись для 3–5 движущихся фрагментов в каждом эксперименте.

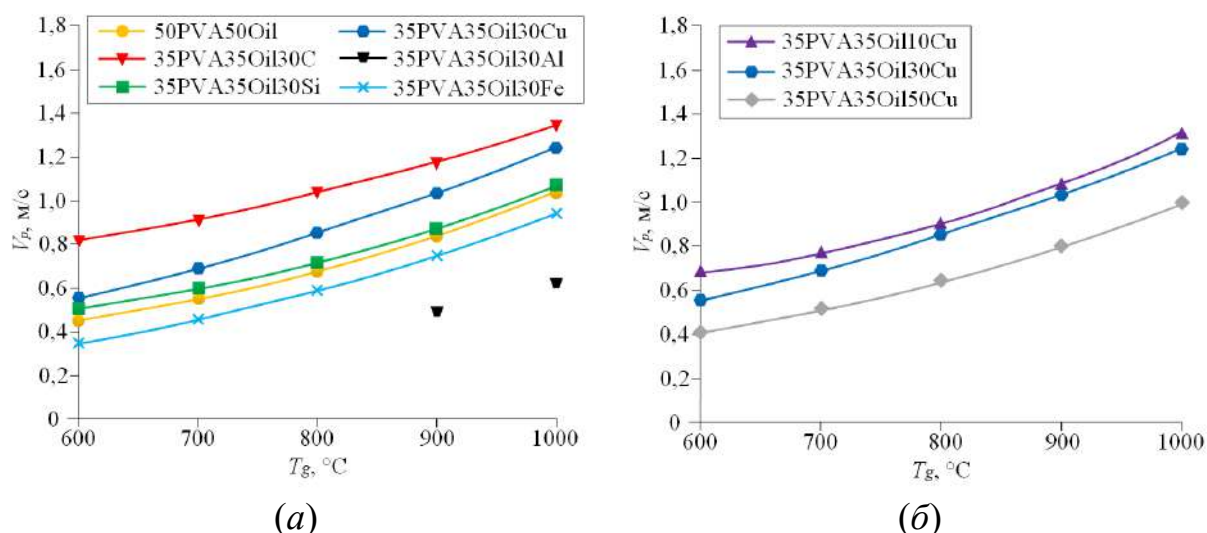


Рисунок 3.2.1.10 – Зависимости скоростей движения мелкодисперсных фрагментов после диспергирования капель расплавов гелеобразных топлив от температуры окружающего воздуха

Анализируя условия воспламенения и последующего горения топливной композиции с добавкой 30 % масс. алюминия (рисунок 3.2.1.7), можно утверждать, что процесс проходит в режиме частичного диспергирования. Давления, создаваемого в сформировавшихся парогазовых пузырьках, недостаточно для разрыва пленки загустителя, поэтому процесс горения сопровождался появлением отдельных случаев отрыва фрагментов в температурном диапазоне $T_g=900\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, обусловленных возникновением локальных зон интенсивного парообразования.

Наибольшие значения скорости движения фрагментов, отделяющихся при диспергировании капли, зарегистрированы для топлива состава 35PVA35Oil30C с добавлением углеродистых частиц, причём во всем диапазоне исследованных температур (рисунок 3.2.1.10). Данный эффект обусловлен формированием выраженного температурного градиента на границе раздела топливо/воздух при зажигании композиции с углеродистыми частицами [42]. В условиях высокого температурного градиента происходит интенсификация процессов испарения летучих компонентов и, как следствие, стремительный рост паровых пузырьков, формирующихся в приповерхностном слое капли. Чем выше интенсивность нагрева, тем больше

скорость роста пузырьков внутри капли расплава, и тем более интенсивно протекает процесс её диспергирования, что сопровождается увеличением скоростей фрагментов, отделяющихся от основной капли.

Дополнительным источником энергии являются процессы, протекающие в углеродистых частицах, которые могут приводить к вторичному диспергированию. Жидкие компоненты топлива, заполняющие поры относительно крупных углеродистых частиц (размер не более 140 мкм), также могут являться центрами формирования паровых пузырей, которые способствуют вторичному диспергированию частиц, движущихся в высокотемпературной среде.

Важно отметить, что при определении скоростей учитывались движущиеся фрагменты, отделившиеся от основной капли, как до зажигания (если это имело место), так и в процессе горения. Таким образом, усредненные значения скоростей V_p для некоторых составов могут быть ниже прогнозируемых из-за учета движения фрагментов с низкой кинетической энергией, характерной для индукционного периода. Скорости фрагментов после воспламенения топлива, очевидно, выше, так как в таких условиях топливо аккумулирует не только тепловую энергию от внешнего источника, но и от области экзотермического реагирования, где происходит горение парогазовой смеси. Так, для составов 50PVA50Oil и 35PVA35Oil30C учитывались скорости фрагментов и до, и после зажигания. Средние скорости фрагментов для состава 35PVA35Oil30C имеют наибольшие значения вследствие того, что фрагменты дополнительно ускорялись за счет их вторичного диспергирования. Для исходного же маслonaполненного криогеля (50PVA50Oil) это отразилось в значительном снижении средней скорости отделившихся фрагментов, хотя для него и характерно интенсивное диспергирование в процессе горения.

Установлено, что скорости движения фрагментов после диспергирования капель расплавов гелеобразных топлив при варьировании концентрации меди для состава 45PVA45Oil10Cu выше, чем для составов

35PVA35Oil30Cu и 25PVA25Oil50Cu (рисунок 3.2.1.10б). Стоит отметить, что в процессе прогрева (до зажигания) состава 45PVA45Oil10Cu зарегистрировано стабильное диспергирование частицы топлива, однако скорости движения данных фрагментов диспергирования не учитывались, так как их достоверная регистрация в условиях используемой экспериментальной методики была невозможна. То есть концентрация частиц меди в составе гелеобразного топлива, соответствующая более высоким характеристикам диспергирования капли расплава топлива, находится в диапазоне до 10 %. Стоит отметить, что для различных металлов разной дисперсности оптимальная концентрация, сочетающая наилучшие энергетические характеристики гелеобразного топлива и характеристики процесса диспергирования его капель, будет отличаться.

По результатам анализа экспериментальных данных установлены зависимости (таблица 3.2.1) значений скоростей движения мелкодисперсных фрагментов после диспергирования капель расплавов гелеобразных топлив от температуры окружающего воздуха. Полученные зависимости будут использованы далее для разработки модели зажигания частицы гелеобразного топлива в условиях диспергирования.

Таблица 3.2.1 – Зависимости значений скоростей движения мелкодисперсных фрагментов после диспергирования капель расплавов гелеобразных топлив от температуры окружающего воздуха (эмпирическая корреляция)

Состав гелеобразного топлива	Уравнение зависимости $V_p(T_g)$
50PVA50Oil	$\exp(-1,782+1,340 \cdot 10^{-3} \cdot T_g+4,596 \cdot 10^{-7} \cdot T_g^2)$
35PVA35Oil30C	$\exp(-0,6351+0,4502 \cdot 10^{-3} \cdot T_g+4,757 \cdot 10^{-7} \cdot T_g^2)$
35PVA35Oil30Si	$\exp(-1,455+0,8827 \cdot 10^{-3} \cdot T_g+6,333 \cdot 10^{-7} \cdot T_g^2)$
45PVA45Oil10Cu	$\exp(-0,8542+0,1943 \cdot 10^{-3} \cdot T_g+9,174 \cdot 10^{-7} \cdot T_g^2)$
35PVA35Oil30Cu	$\exp(-2,405+3,520 \cdot 10^{-3} \cdot T_g-9,086 \cdot 10^{-7} \cdot T_g^2)$
25PVA25Oil50Cu	$\exp(-2,185+1,991 \cdot 10^{-3} \cdot T_g+1,773 \cdot 10^{-7} \cdot T_g^2)$
35PVA35Oil30Al	—
35PVA35Oil30Fe	$\exp(-3,211+4,140 \cdot 10^{-3} \cdot T_g-10,10 \cdot 10^{-7} \cdot T_g^2)$

Примечание: V_p в м/с, T в °C.

Размеры области выгорания оценивались по размерам области видимого свечения (рисунок 2.4.1.2в) парогазовой смеси и фрагментов топлива, отделившихся в процессе диспергирования. На рисунке 3.2.1.11 установлены две разные тенденции для зависимости размеров области выгорания от температуры окружающего воздуха.

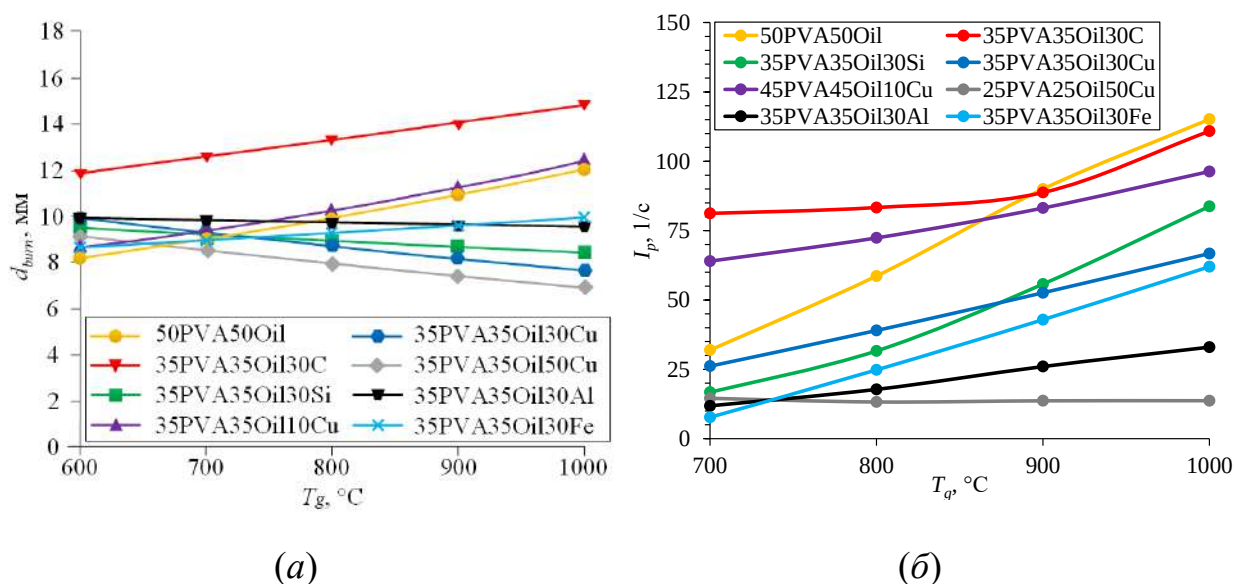


Рисунок 3.2.1.11 – Зависимости среднего диаметра области выгорания (d_{burn}) и интенсивности процесса диспергирования (I_p) капель расплавов гелеобразных топлив от температуры окружающего воздуха (T_g)

Для составов с выраженным газофазным горением (без интенсивного диспергирования капли расплава) характерно уменьшение размеров области выгорания с ростом температуры окружающего воздуха. Это обусловлено тем, что если топливные составы, такие как 35PVA35Oil30Si, 35PVA35Oil30Cu, 25PVA25Oil50Cu, 35PVA35Oil30Al в условиях лучисто-конвективного нагрева практически не диспергируют (рисунки 3.2.1.3, 3.2.1.5–3.2.1.7), то после перехода частицы в жидкое состояние жидкие компоненты монотонно испаряются [95]. В окрестности капли формируется горючая парогазовая смесь, которая воспламеняется при достижении температуры зажигания. Соответственно, чем выше температура внешней среды, тем быстрее достигаются необходимые условия воспламенения парогазовой смеси, тем

меньше успевает испариться горючей жидкости, и тем меньше размер области, в которой формируется горючая парогазовая смесь.

Для диспергирующих в процессе прогрева и горения топливных составов характерна противоположная тенденция – размеры области выгорания увеличиваются с ростом температуры окружающего воздуха, как и средние скорости движения отделившихся мелкодисперсных фрагментов.

При горении составов 50PVA50Oil, 35PVA35Oil30C, 45PVA45Oil10Cu, 35PVA35Oil30Fe преобладает диспергирование капли расплава (рисунки 3.2.1.1, 3.2.1.2, 3.2.1.4, 3.2.1.8). Размеры области выгорания (рисунок 3.2.1.11а) зависят от дальности разлета мелкодисперсных фрагментов, которая определяется скоростью их движения после диспергирования капли расплава топлива. Таким образом, чем выше температура внешней среды, тем интенсивнее протекают процессы диспергирования капли расплава топлива, что ведет к возрастанию скорости движения мелкодисперсных фрагментов (рисунок 3.2.1.10) и увеличению размеров области их выгорания (рисунок 3.2.1.11а).

Экспериментально установлено, что для всех исследованных составов гелеобразных топлив характерно монотонное увеличение интенсивности диспергирования I_p (количество явлений диспергирования при выгорании топлива в единицу времени) с ростом температуры (рисунок 3.2.1.11б), обусловленных в первую очередь интенсификацией теплообмена. При этом величина I_p существенно зависит от компонентного состава топлива. Для составов 50PVA50Oil, 35PVA35Oil30C и 45PVA45Oil10Cu характерны наибольшие значения интенсивности диспергирования во всем диапазоне варьирования температур. Причем, если интенсивность диспергирования состава 50PVA50Oil в области высоких температур ($T_g=1000$ °C) на 4 % выше по сравнению с 35PVA35Oil30C и в 1,2–8,4 раза выше по сравнению с металлизированными составами, то составы 35PVA35Oil30C и 45PVA45Oil10Cu характеризуются I_p в 2,0–2,5 раза выше, чем исходный маслonaполненный криогель, в области относительно низких температур

окружающего воздуха ($T_g=700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Это позволяет оценить диапазоны оптимальных температур для применения различных составов гелеобразных топлив, в том числе структурно неоднородных, в контексте максимизации эффекта диспергирования.

Дополнительно были проведены исследования температуры в области зажигания и горения одиночных частиц гелеобразных топлив в условиях диспергирования (типичные кадры представлены на рисунках 3.2.1.12–3.2.1.17).

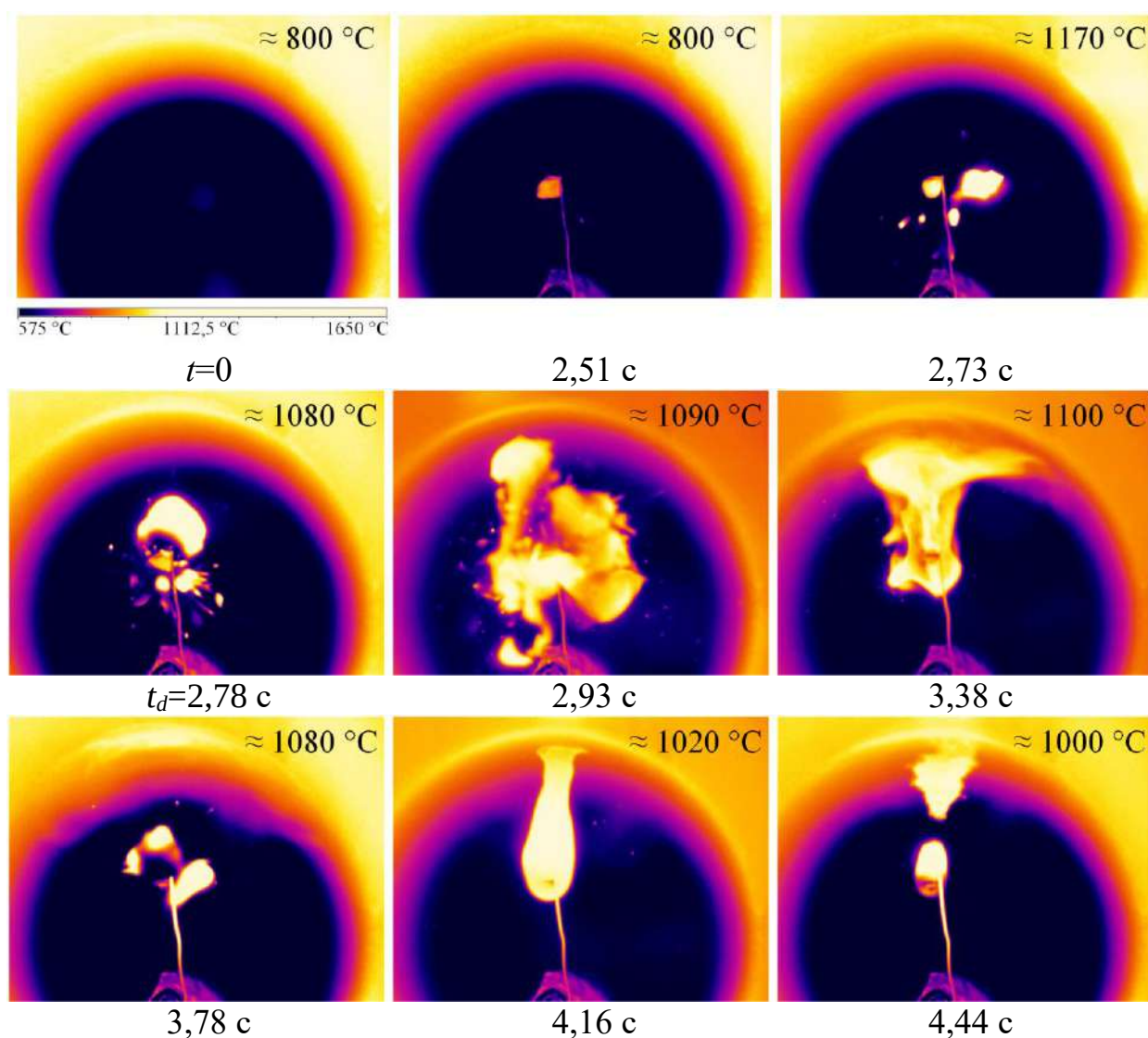


Рисунок 3.2.1.12 – Типичные температурные поля в процессе зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 50PVA50Oil маслонеполненный криогель без добавления твердых компонентов) при $T_g=800\text{ }^{\circ}\text{C}$

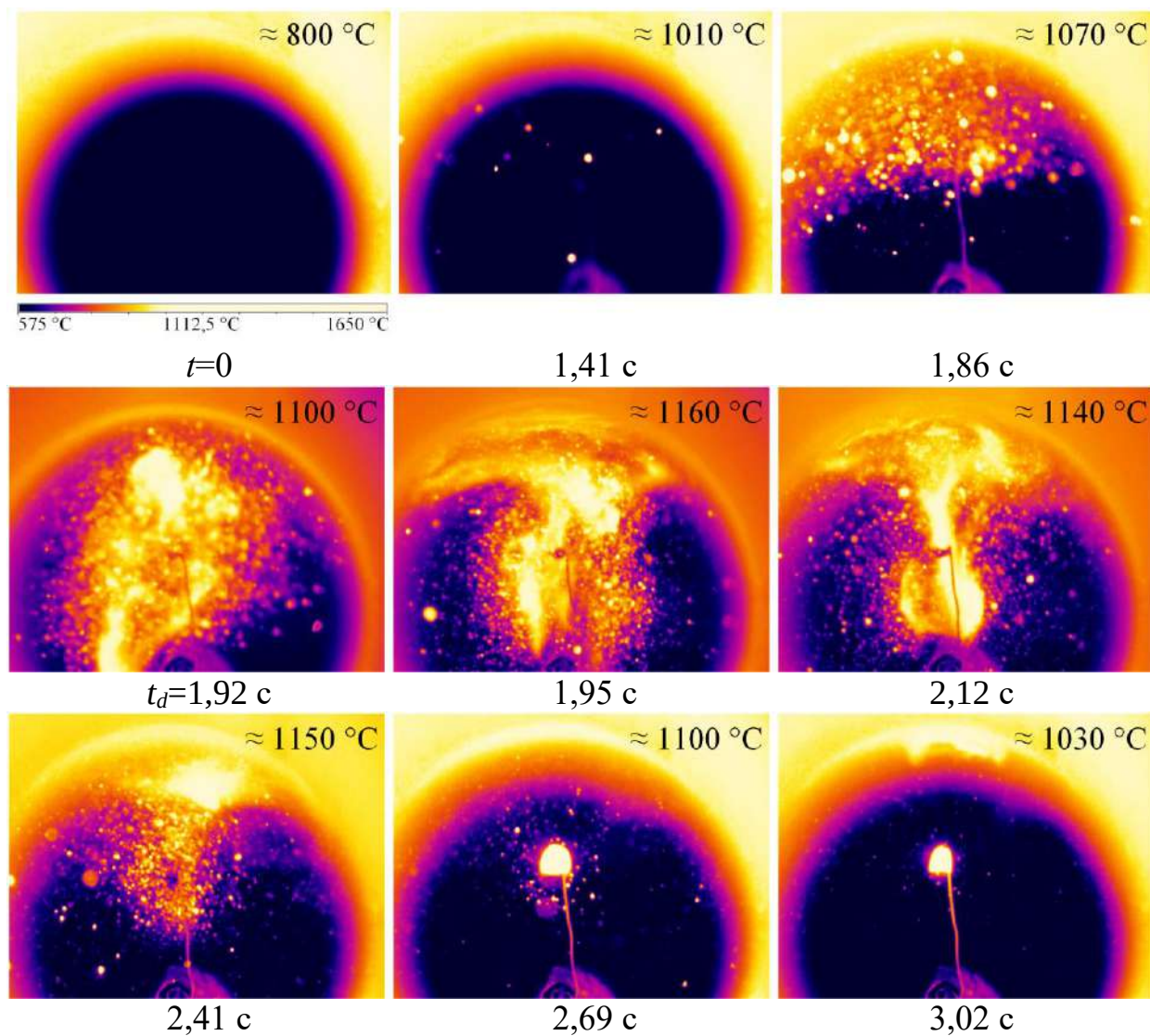


Рисунок 3.2.1.13 – Типичные температурные поля в процессе зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 35PVA35Oil30C с добавлением мелкодисперсных углеродистых частиц) при $T_g=800\text{ }^{\circ}\text{C}$

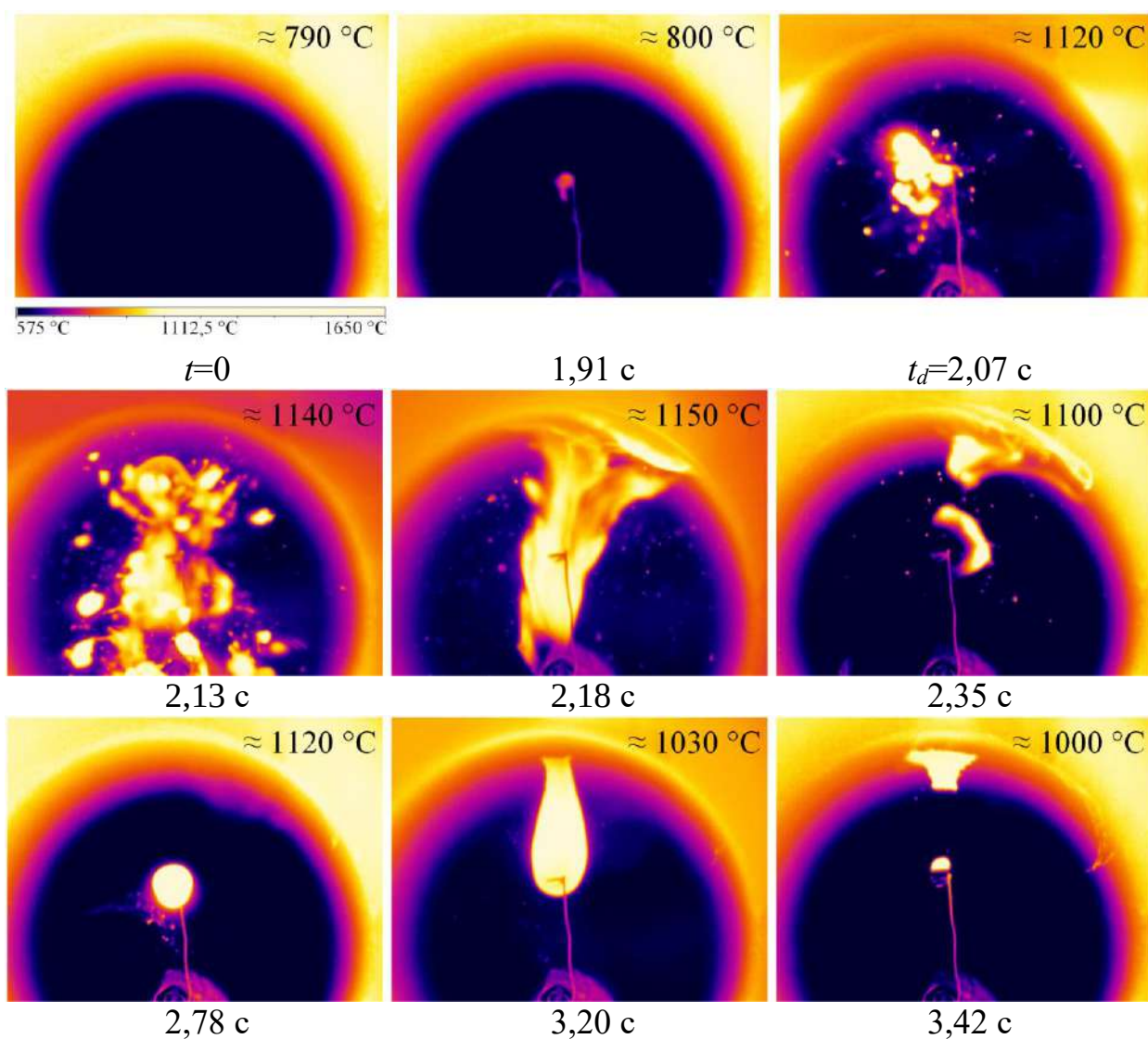


Рисунок 3.2.1.14 – Типичные температурные поля в процессе зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 35PVA35Oil30Si с добавлением инертных мелкодисперсных частиц SiO_2) при $T_g=800\text{ }^{\circ}\text{C}$

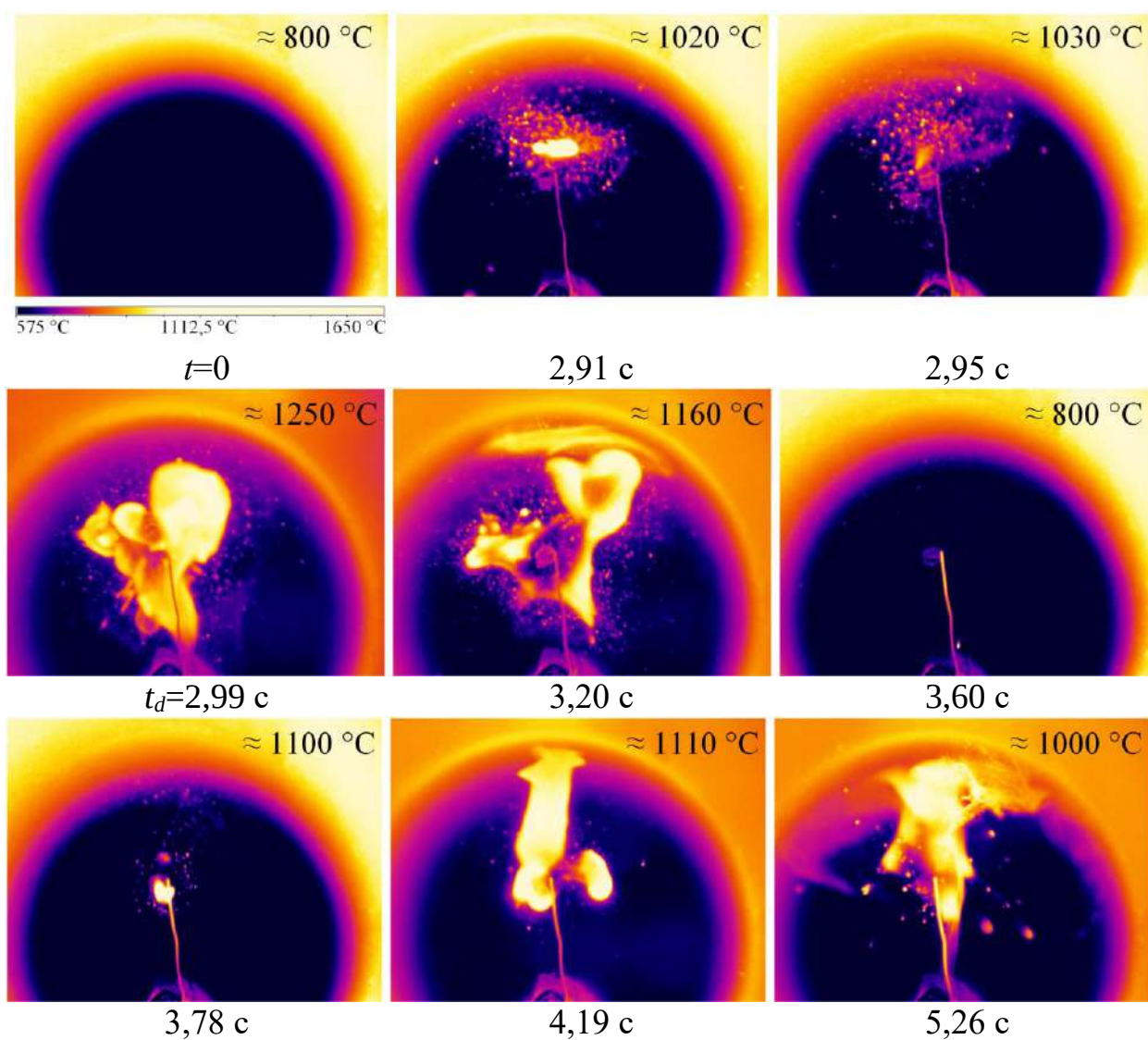


Рисунок 3.2.1.15 – Типичные температурные поля в процессе зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 35PVA35Oil30Cu с добавлением мелкодисперсных частиц Cu) при $T_g=800\text{ }^{\circ}\text{C}$

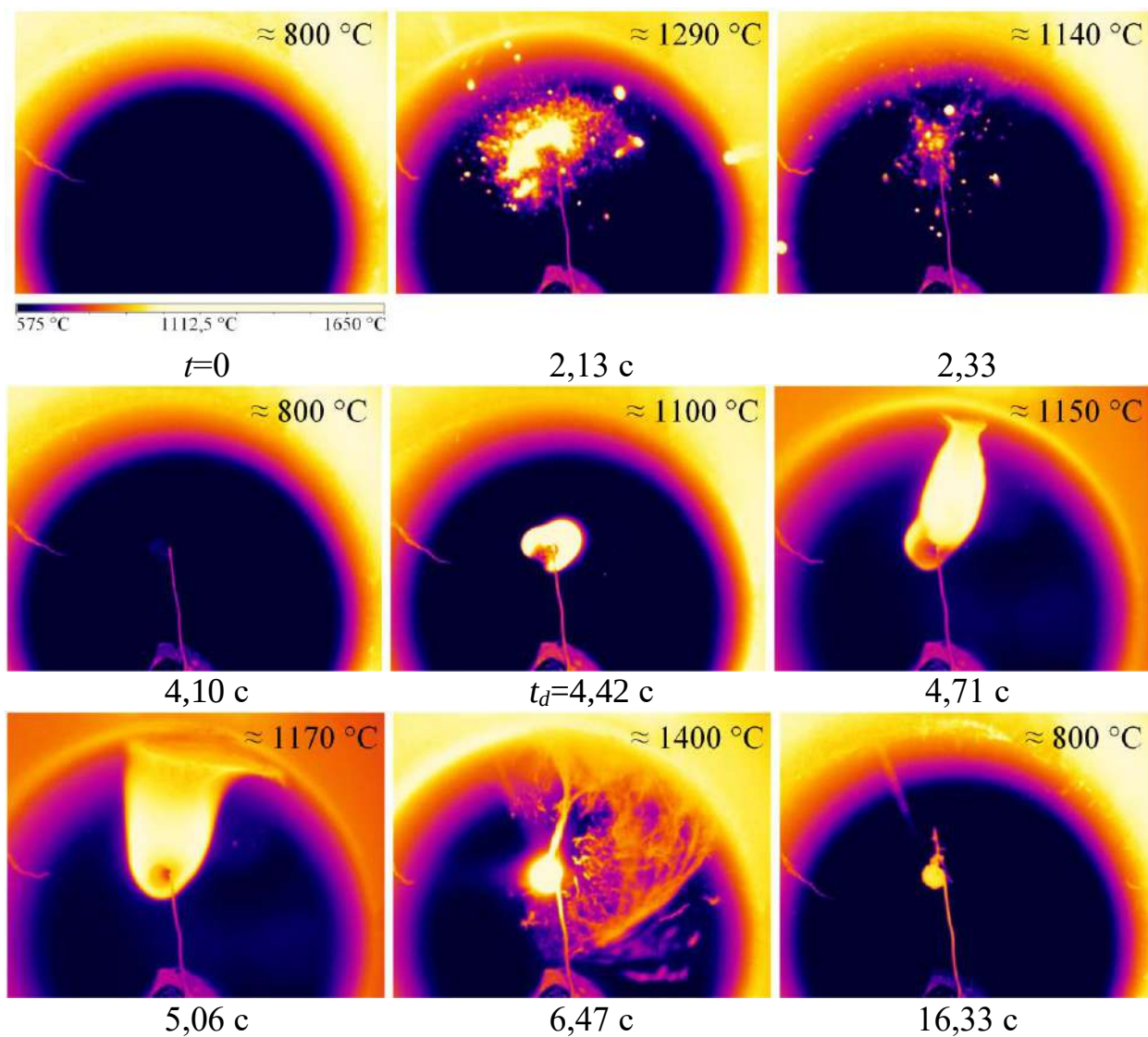


Рисунок 3.2.1.16 – Типичные температурные поля в процессе зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 35PVA35Oil30Al с добавлением мелкодисперсных частиц Al) при $T_g=800\text{ }^{\circ}\text{C}$

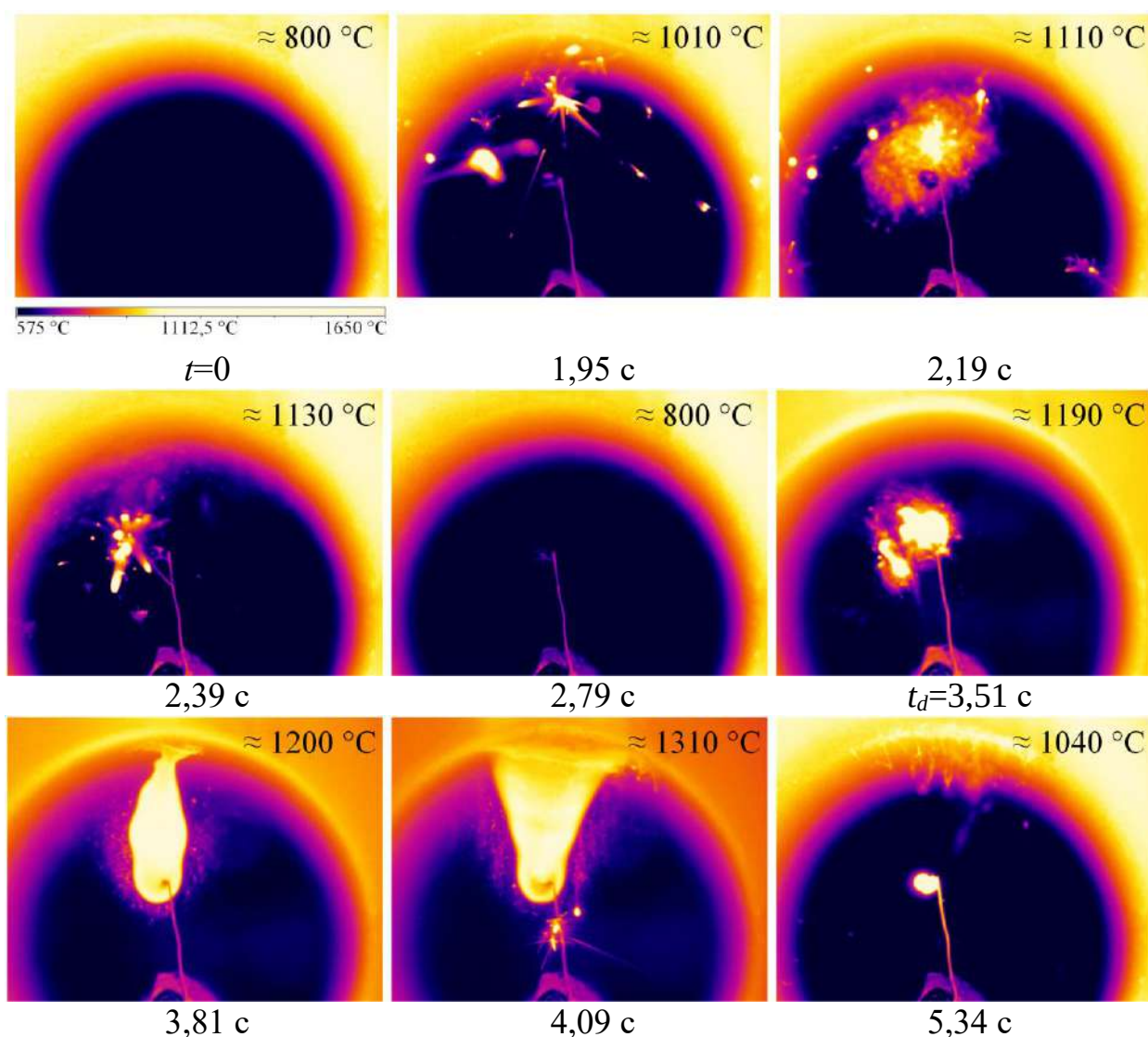


Рисунок 3.2.1.17 – Типичные температурные поля в процессе зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 35PVA35Oil30Fe с добавлением мелкодисперсных частиц Fe) при $T_g=800\text{ °C}$

На рисунках 3.2.1.18 и 3.2.1.19 приведены графики зависимости максимальной температуры в области видеорегистрации ($T_{\max}$) от времени при различных температурах окружающего воздуха (T_g). На температурных трендах можно выделить характерные процессы, сопровождающие прогрев, воспламенение и горение маслонаполненных криогелей, в том числе структурно неоднородных. Например, для состава без добавок твердых частиц 50PVA50Oil характерны прогрев и кипение расплава, выраженное в монотонном росте кривой максимальной температуры, и последующее диспергирование, приводящее к воспламенению основной капли топлива

(рисунок 3.2.1.18a). Горение состава 50PVA50Oil происходит в две последовательные стадии, представленные двумя разными участками кривой температуры: горение жидких компонентов с интенсивным диспергированием – серия пиков температурной кривой с высокоамплитудными флуктуациями; газофазное горение горючей жидкости после испарения водного компонента – пологий пик с единичными флуктуациями температуры. С повышением температуры окислительной среды длительность второй стадии снижается на 30–40 %, в то время как длительность первой стадии увеличивается на 12–37 %. Это связано с более интенсивным протеканием процесса диспергирования при более высокой температуре окислителя и, соответственно, выгоранием большей доли горючего компонента в первой стадии. Максимальные температуры пламени, в том числе при горении отделяющихся в процессе диспергирования фрагментов, также принимают значения выше на 10–25 % при повышении температуры окружающего воздуха от 700 до 1000 °C.

При взаимодействии состава 35PVA35Oil30C, содержащего углеродистые частицы, с высокотемпературной окислительной средой за относительно короткое время (на 20–45 % быстрее по сравнению с маслонаполненным криогелем без добавок) происходит диспергирование топлива, приводящее к интенсивному горению компонентов, отраженному на графиках в виде непрерывной серии пиков кривых максимальной температуры. При относительно низкой температуре окислителя ($T_g=700$ °C) можно выделить стадию газофазного горения горючей жидкости, которая при дальнейшем повышении температуры ($T_g=800–1000$ °C) не регистрируется. Эта закономерность обусловлена, как и для исходного состава 50PVA50Oil, интенсификацией процесса диспергирования и полным выгоранием горючей жидкости в течение первой стадии. После выгорания жидких компонентов топлива, обеспечивающих диспергирование, происходит гетерогенное горение твердого органического остатка. Этот процесс на температурных трендах представлен в виде относительно пологого пика кривой температуры

(рисунок 3.2.1.18б).

Состав с добавкой инертных неметаллических частиц (35PVA35Oil30Si) характеризуется теми же стадиями, что и маслonaполненный криогель без добавок. Горение происходит в две стадии: первая – с интенсивным диспергированием до полного испарения водного компонента; вторая – газофазное горение остатка горючей жидкости.

Металлизированные составы в процессе прогрева характеризуются серией вспышек до зажигания, обусловленных частичным диспергированием компонентов, в большинстве случаев, не приводящих к раннему воспламенению основной частицы гелеобразного топлива. Данный эффект связан с повышением эффективной теплопроводности топлива из-за относительно высокой доли металлов в составе, что приводит к отведению значительного количества теплоты на прогрев металлических частиц. На трендах максимальной температуры первая стадия частичного диспергирования представлена серией отдельных пиков. Далее следует относительно короткая (не более 20 % от общего времени взаимодействия топлива с окружающим воздухом) стадия инертного прогрева основной частицы (плато кривой температуры), которая сменяется стадией газофазного горения, сопровождающегося пульсацией температуры пламени, обусловленной более интенсивным диспергированием жидких компонентов топлива, чем в первой стадии. После выгорания горючей жидкости наступает стадия гетерогенного горения металлических частиц, представленная относительно пологим пиком кривой температуры. С повышением температуры окислительной среды длительность стадии инертного прогрева значительно снижается (на 45–80 %), и в отдельных случаях, например, для состава с добавкой медных частиц 35PVA35Oil30Cu при высоких температурах ($T_g=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) уже не регистрируется.

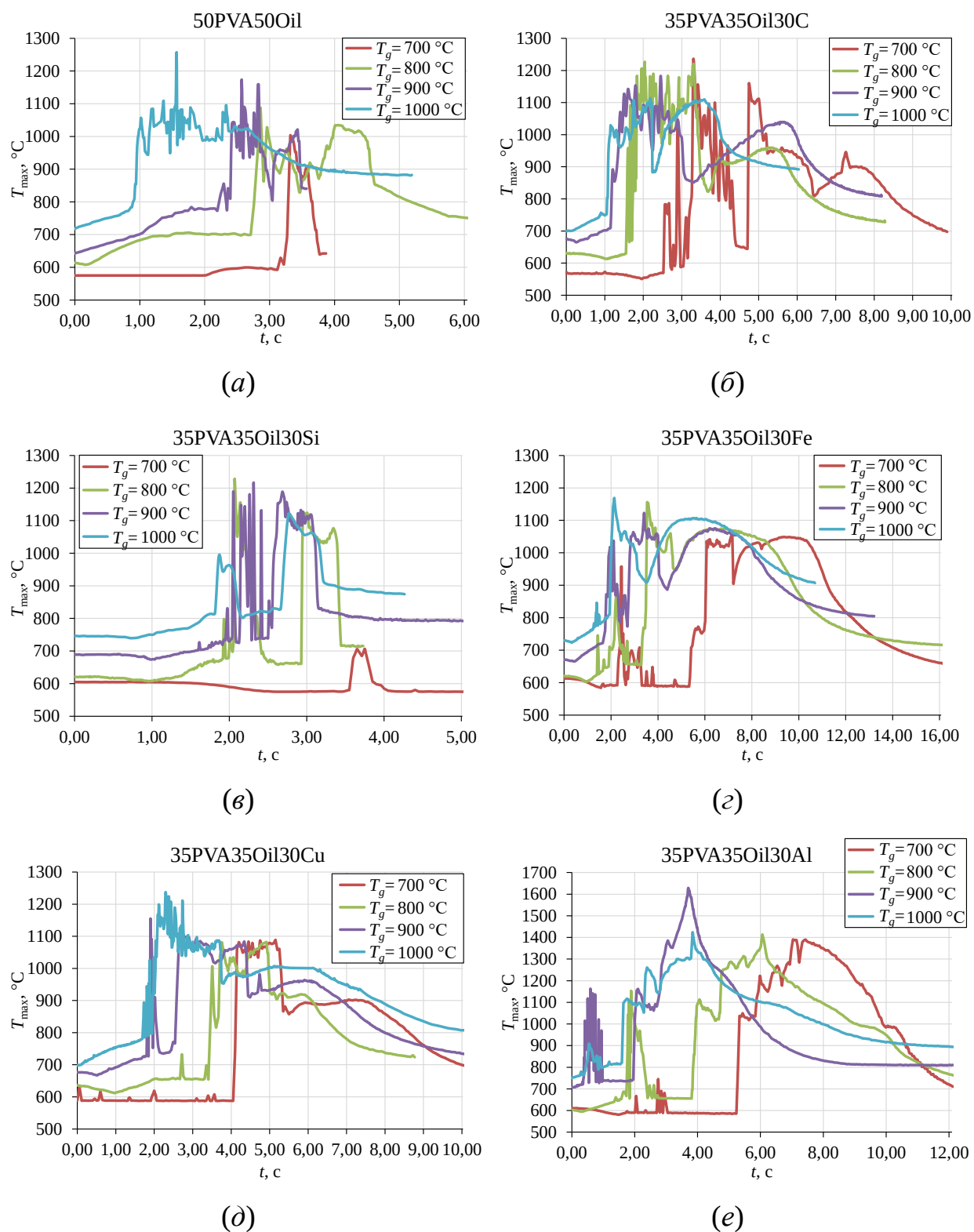
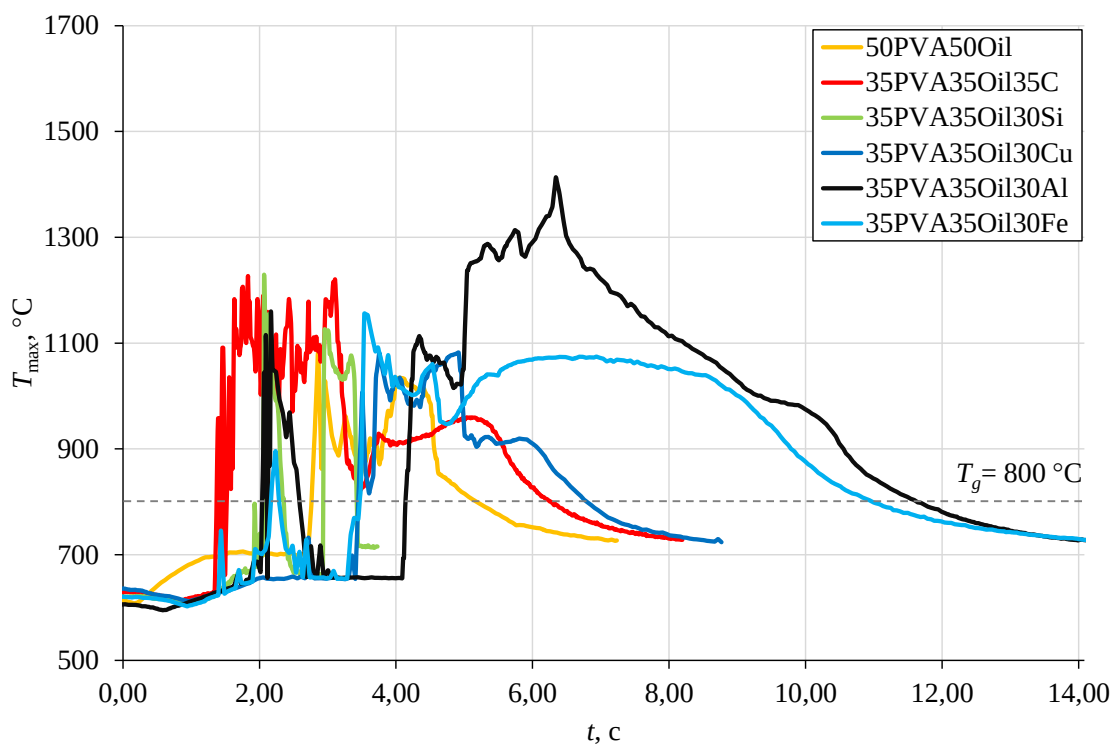


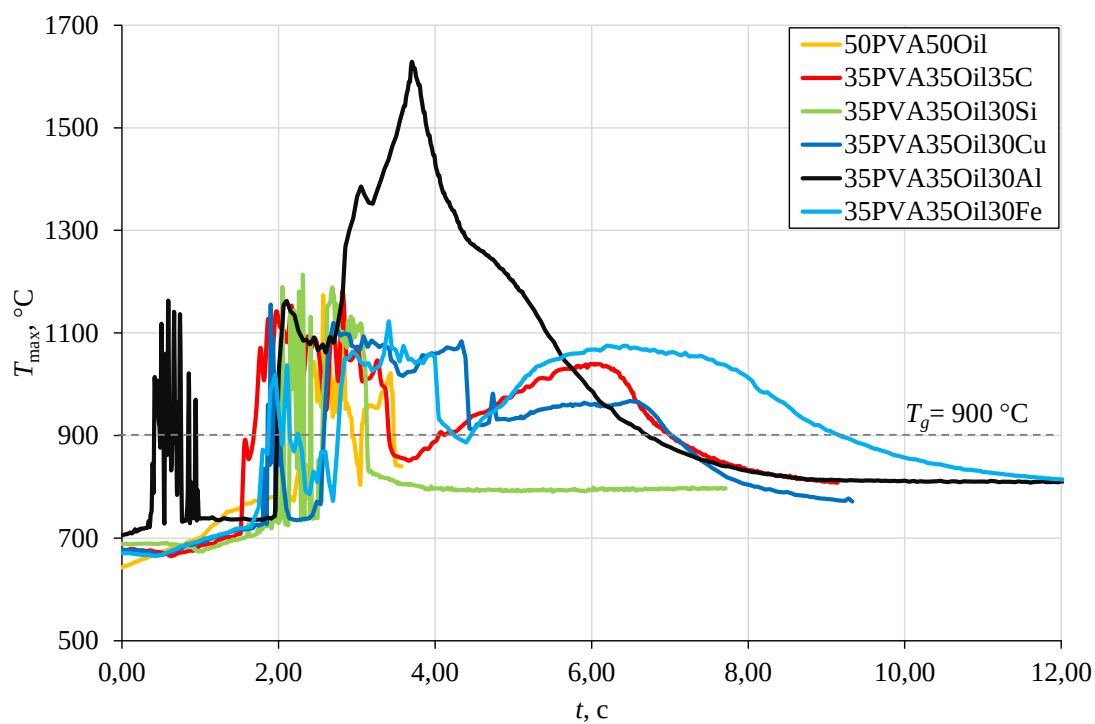
Рисунок 3.2.1.18 – Тренды максимальной температуры в процессе прогрева, воспламенения и горения частиц гелеобразных топлив при различных температурах окружающего воздуха

Для всех исследованных составов гелеобразных топлив характерны

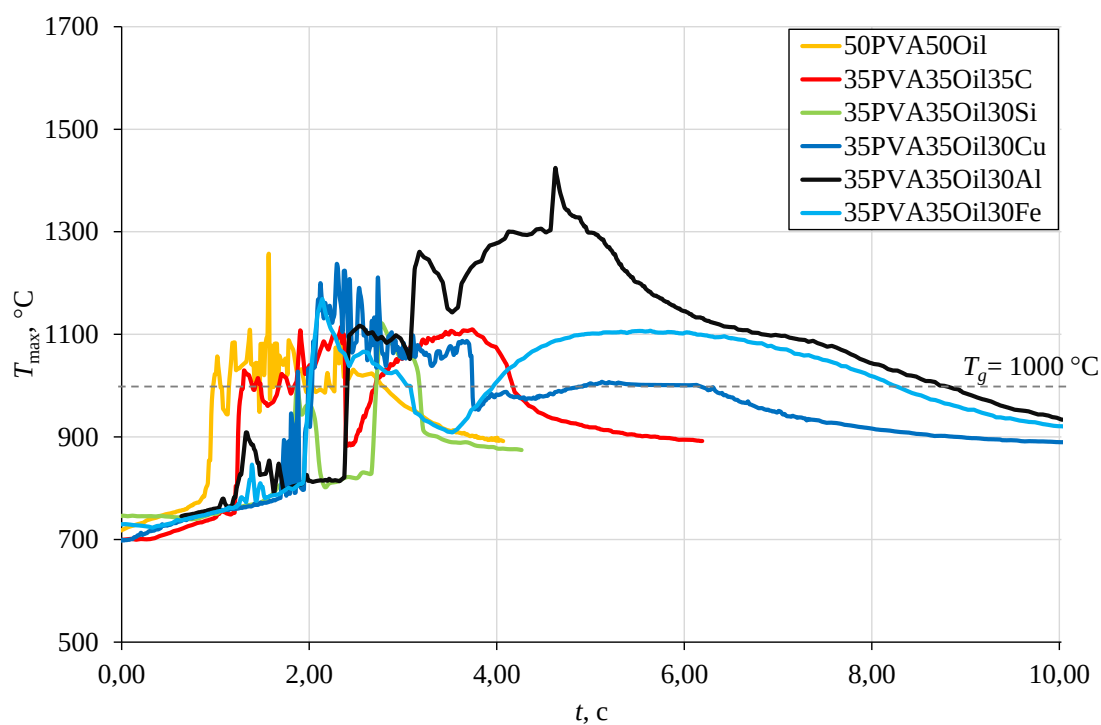
эффекты диспергирования различной интенсивности, зарегистрированные на графиках максимальных температур в виде положительных экстремумов. Для топлива с углеродистыми частицами в составе (35PVA35Oil30C) характерно сокращение времени зажигания основной частицы топлива на 6–22 % вследствие интенсивного диспергирования в течение индукционного периода. В то же время для металлизированных составов, хотя и зарегистрировано частичное диспергирование в процессе прогрева, времена задержки зажигания принимают значения в 2,7–3,4 раза выше, чем для исходного маслonaполненного криогеля. Топлива с твердыми металлическими и неметаллическими частицами в составе характеризуются пиковыми температурами выше на 175–450 °C и длительностью процесса горения больше до 2,5 раз, чем исходный маслonaполненный криогель. (рисунок 3.2.1.19).



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3.2.1.19 – Тренды максимальных температур пламени в процессе прогрева, воспламенения и горения частиц гелеобразных топлив при температурах окружающего воздуха: (а) – $T_g=800$ °C; (б) – $T_g=900$ °C; (в) – $T_g=1000$ °C

Экспериментальные исследования процессов воспламенения и горения, позволяют утверждать, что введение мелкодисперсных частиц металлов и неметаллов в гелеобразные топлива может обеспечить гарантированное диспергирование частиц в условиях лучисто-конвективного нагрева. Однако концентрация частиц и результирующие теплофизические характеристики гелеобразного топлива играют определяющую роль в достижении требуемых значений характеристик воспламенения и горения, необходимых для практического применения конкретных топлив.

3.2.2 Влияние концентрации окислителя на характеристики зажигания и диспергирования частиц маслонаполненных криогелей в условиях лучисто-конвективного нагрева

Экспериментальная оценка влияния концентрации окислителя на закономерности диспергирования и характеристики процессов воспламенения и горения гелеобразных топлив выполнена с использованием лабораторного стенда (рисунок 2.4.1.1) в условиях варьирования содержания кислорода в газовой среде в пределах от 5,5 % до 21,0 %.



$t=0$



$t_d=2,074$ с



2,132 с

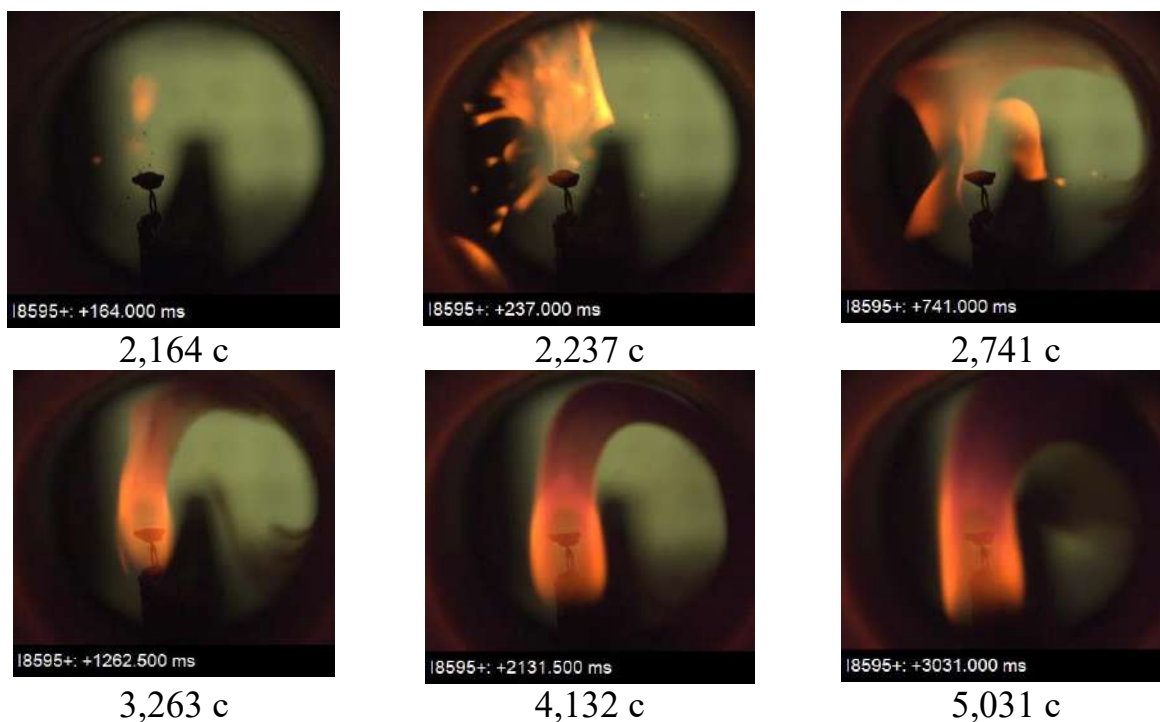
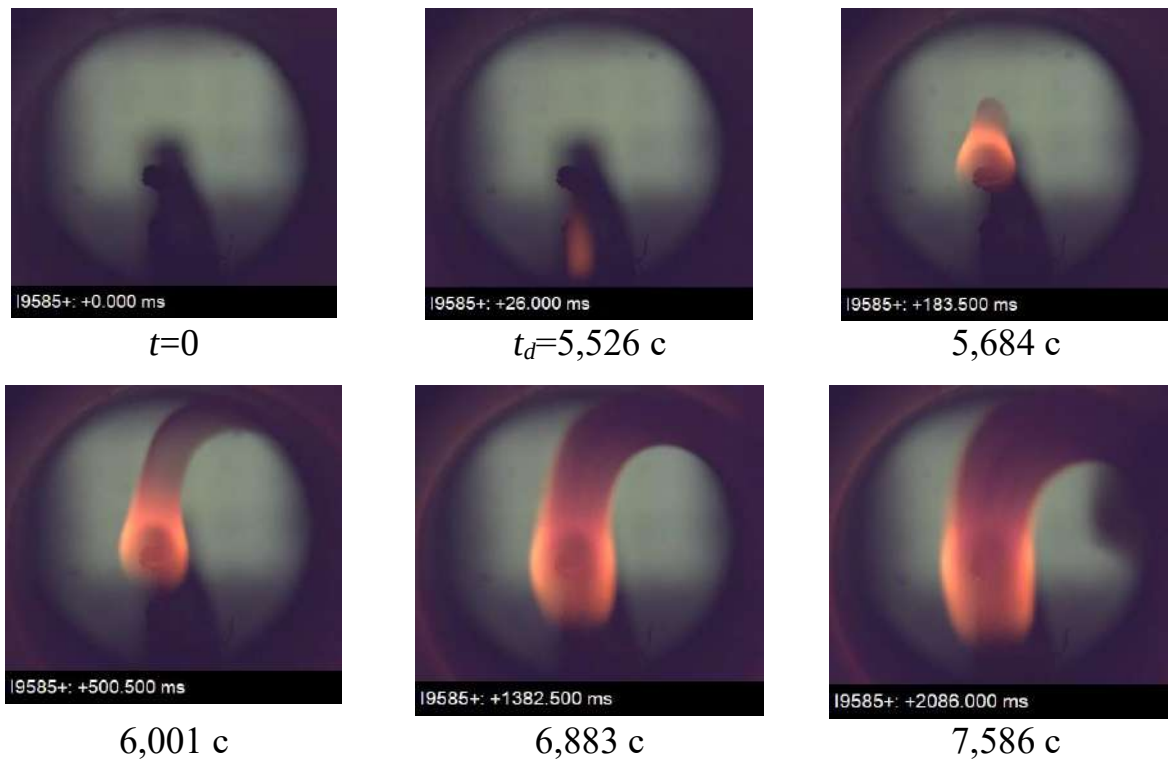


Рисунок 3.2.2.1 – Типичные кадры видеогаммы зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 50PVA50Oil маслонеполненный криогель без добавления твердых компонентов) при $T_g=800$ °C и $O_2=9,5$ %



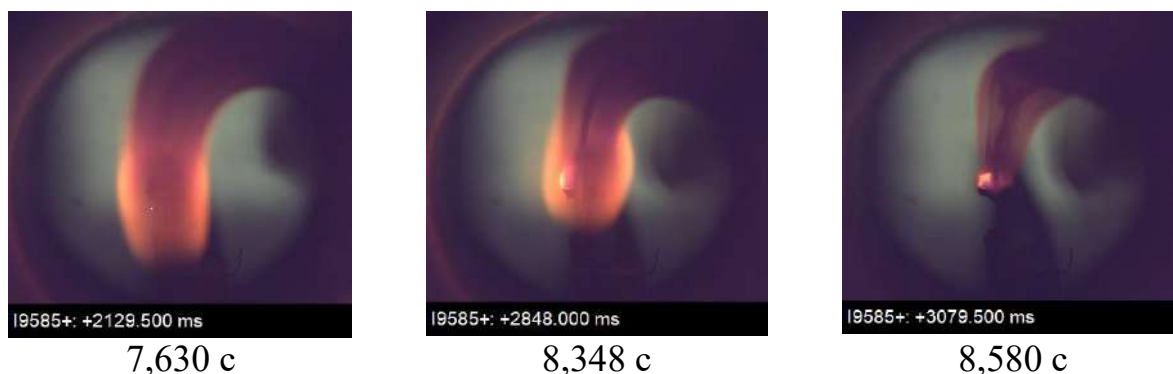


Рисунок 3.2.2.2 – Типичные кадры видеозаписи зажигания и горения частицы гелеобразного топлива (состав 35PVA35Oil30Al с добавлением мелкодисперсных частиц Al) при $T_g=800$ °C и $O_2=9,5$ %

При концентрации $O_2=5,5$ % устойчивое зажигание зарегистрировано (рисунки 3.2.2.3 и 3.2.2.4) только при температурах от $T_g=800$ °C и выше, в то время как в средах с концентрациями $O_2=9,5–11,5$ % зажигание происходило уже при $T_g=700$ °C. Однако в обедненной кислородом газовой среде ($O_2=5,5–11,5$ %) при температурах $T_g=600–700$ °C зарегистрировано диспергирование составов 50PVA50Oil, 35PVA35Oil30C, 35PVA35Oil30Cu, 35PVA35Oil30Si, хотя и не приводящее к зажиганию основной частицы топлива. Для слабодиспергирующих составов (например, 35PVA35Oil30Al) диспергирования не происходило при концентрациях окислителя $O_2=5,5–11,5$ %, однако в среде с $O_2=11,5$ % зарегистрировано устойчивое зажигание при $T_g=600$ °C, чего не происходило у остальных составов. Таким образом, для всех составов гелеобразных топлив, характеризующихся диспергированием при $O_2=21,0$ %, диспергирование зарегистрировано при любой из рассмотренных концентраций окислителя ниже атмосферной. Для составов, не диспергирующих при $O_2=21,0$ %, диспергирование не зарегистрировано в обедненной кислородом газовой среде ($O_2=5,5–11,5$ %). Подтверждено, что концентрация окислителя не влияет на протекание процессов, приводящих к нуклеации и диспергированию гелеобразных топлив в условиях лучисто-конвективного нагрева.

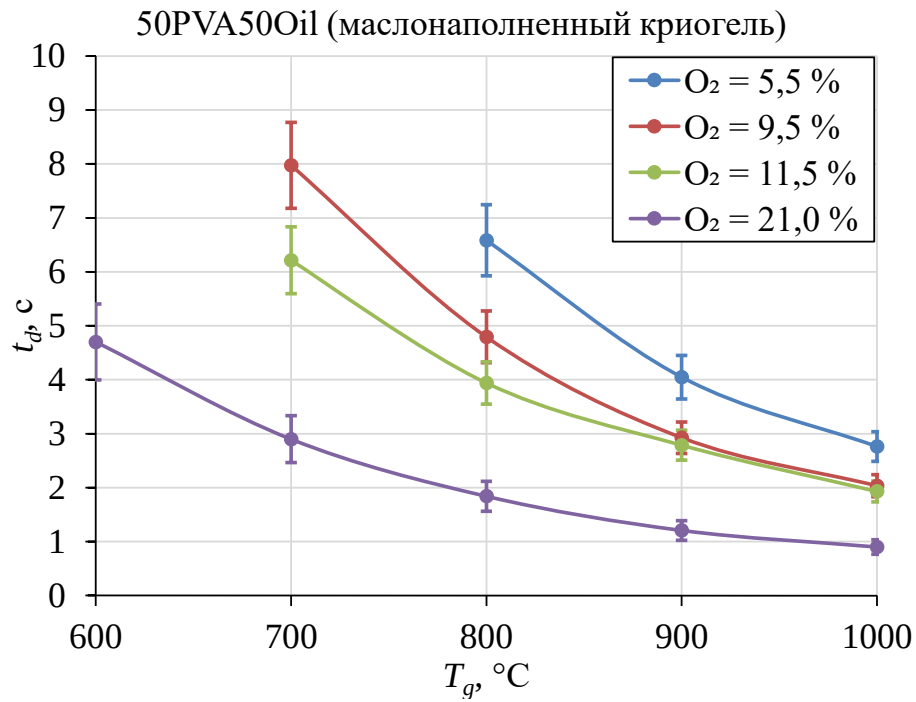


Рисунок 3.2.2.3 – Зависимости времен задержки зажигания маслонаполненного криогеля (50PVA50Oil) от температуры газовой среды при различных концентрациях окислителя

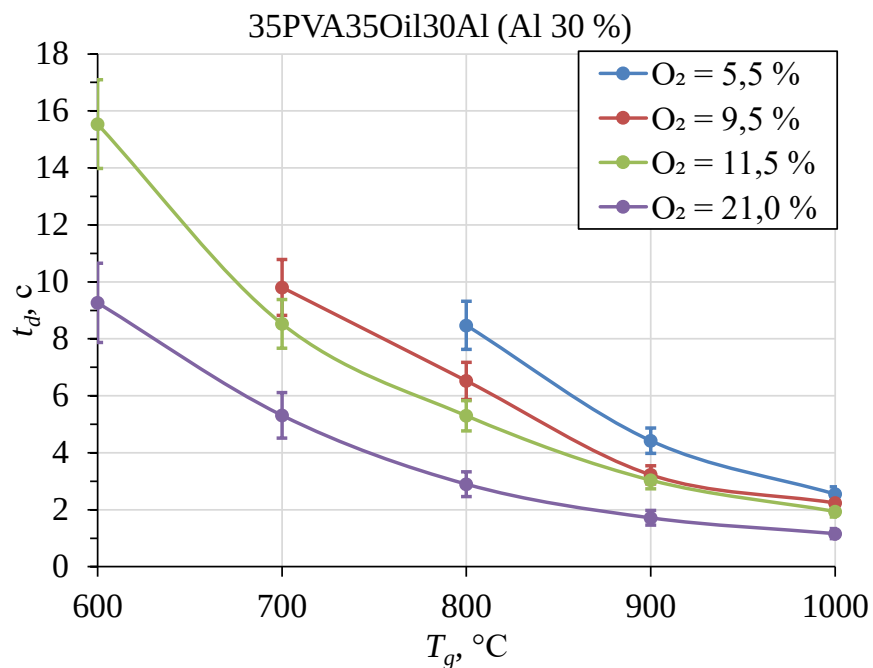


Рисунок 3.2.2.4 – Зависимости времен задержки зажигания состава 35PVA35Oil30Al (с добавлением мелкодисперсных частиц Al) от температуры газовой среды при различных концентрациях окислителя

Экспериментально установлено (рисунок 3.2.2.5) увеличение времён задержки зажигания гелеобразных топлив в 1,3–3,9 раза в условиях лучисто-конвективного нагрева в газовой среде с $O_2=5,5–11,5\%$ в диапазоне температур $T_g=700–1000\text{ °C}$. Поскольку процессы нуклеации и диспергирования, играющие ключевую роль в интенсификации зажигания, слабо зависят от концентрации окислителя, последовательность воспламенения исследованных топливных композиций остаётся неизменной независимо от концентрации кислорода в газовой среде.

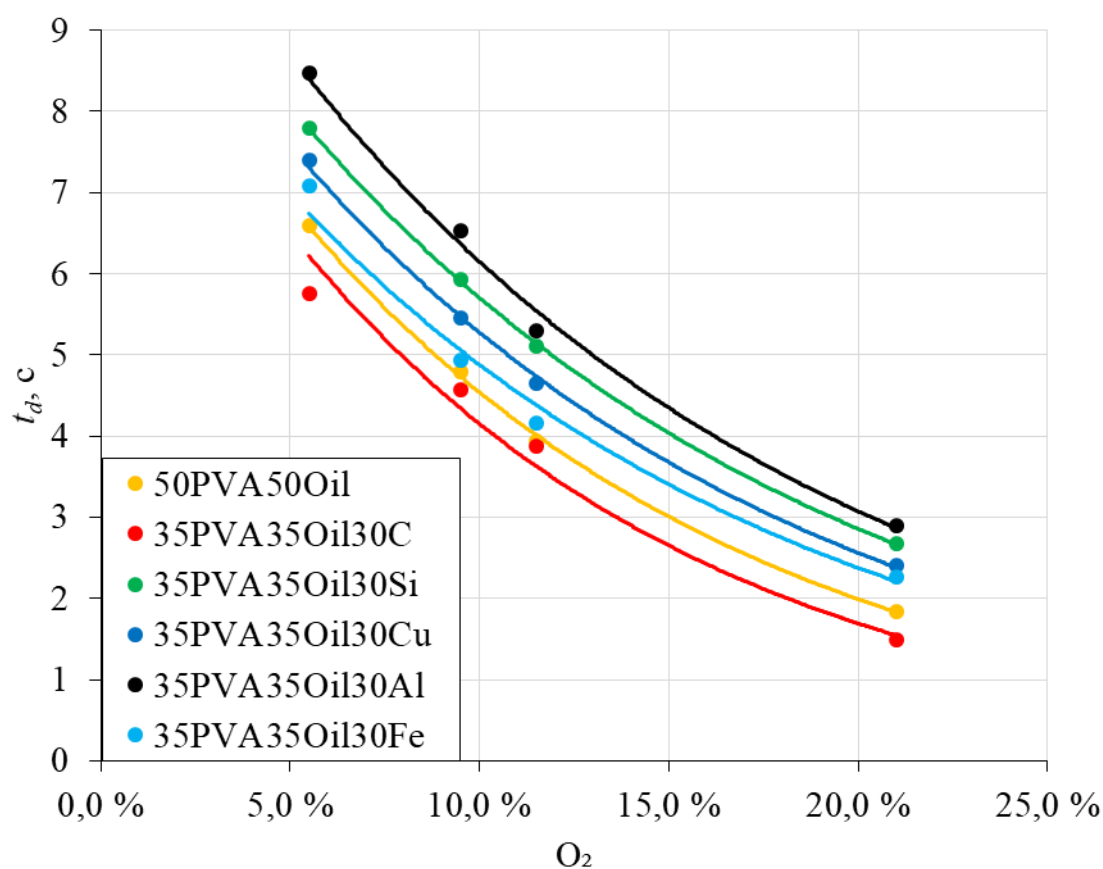


Рисунок 3.2.2.5 – Зависимости времен задержки зажигания от концентрации окислителя при $T_g=800\text{ °C}$

3.3 Многопараметрический анализ гелеобразных топлив

3.3.1 Оценка эффективности зажигания и горения топливных составов на основе маслонаполненных криогелей

С применением метода средневзвешенной суммы [96] проведена сравнительная оценка исследованных составов гелеобразных топлив на основе совокупности их теплоэнергетических и физико-механических характеристик. Для каждого состава рассчитаны относительные показатели эффективности (A_n) с использованием следующего алгоритма оценки. На первом этапе для каждого контролируемого параметра определялось его наилучшее значение в пределах исследуемой выборки. Далее осуществлялась нормирование всех измеренных параметров относительно соответствующих наилучших значений, которым присваивалось нормированное значение, равное 1. Минимальное значение принималось в качестве лучшего для следующих характеристик: доля твердого негорючего остатка, время задержки воспламенения при различной концентрации окислителя в воздушной среде, продолжительность горения, температура воспламенения, а также значения потери массы под нагрузкой и в условиях длительного хранения на открытом воздухе. Максимальное значение принималось в качестве лучшего для следующих характеристик: теплота сгорания, максимальная температура пламени, размеры области выгорания, скорость разлета мелкодисперсных фрагментов при диспергировании, интенсивность диспергирования, предел прочности, модуль упругости и предел упругости.

С использованием рассчитанных значений для каждого состава вычислялся относительный показатель эффективности:

$$A_n = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot x_i, \quad (4.1.1.1.1)$$

где ω_i – весовой коэффициент; x_i – нормированное значение критерия; A_n – относительный показатель эффективности.

Ключевой особенностью данного метода является возможность выбора

весовых коэффициентов для каждого параметра исходя из предъявляемых требований. Поскольку количество критериев может варьироваться, было принято решение использовать равные значения всех весовых коэффициентов. В данной работе выбраны 15 значимых критериев. Так как суммарный вес всех выбранных критериев должен быть равен 1, все весовые коэффициенты в данной работе принимались одинаковыми и составляли 0,0667.

В таблице 3.3.1.1 приведены показатели относительной эффективности составов на основе маслonaполненного криогеля, в том числе структурно-неоднородных, рассчитанные по результатам, полученным в главе 3, и по данным, спрогнозированным на основе серии экспериментов, для составов, не участвовавших в части экспериментальных исследований.

Таблица 3.3.1.1 – Данные для многопараметрического анализа и рассчитанный показатель относительной эффективности исследуемых топливных составов

Характеристики	50PVA 50Oil	35PVA 35Oil 30C	35PVA 35Oil 30Si	35PVA 35Oil 30Cu	45PVA 45Oil 10Cu	25PVA 25Oil 50Cu	35PVA 35Oil 30Al	35PVA 35Oil 30Fe
$Q_{s,v}$, МДж/кг	23,9	26,2	16,2	17,8	22,8	12,5	24,8	18,3
T_{ign} , °C	288	253	247	273	273*	273*	290	258
Доля твердого негорючего остатка, %	0,01	4,5	29,6	49,5	19,6	82,5*	46,7	44,6
Модуль упругости, кПа	28,2	33,6	36*	36	24,4	61,1	36	36
Предел упругости, %	7,9	10,8	6,7*	6,7	6,8	1,2	6,7	6,7
Предел прочности, кПа	482	632	336*	336	364	53,7	336	336
Влаговыделение (под нагрузкой 6,5 кПа), %	2,2	1,1	0,9*	0,9	4,9	3,2	0,9	0,9
Потеря массы при длительном хранении, %	49,2	29,8	41,3*	41,3	32,9	18,8	41,3	41,3
$t_d(T_g=900\text{ °C})$, с	1,62	1,28	2,12	2,01	1,66	2,08	2,14	2,07
$V_p(T_g=900\text{ °C})$, м/с	0,820	1,17	0,866	1,03	1,08	0,781	0,486	0,735
$d_{burn}(T_g=900\text{ °C})$, мм	10,94	13,95	8,65	8,17	11,25	7,38	9,58	9,58
$I_p(T_g=900\text{ °C})$, 1/с	90,0	88,7	55,7	52,6	83,1	10,7	31,0	42,9
$T_{max}(T_g=900\text{ °C})$, °C	1170	1180	1210	950	950*	950*	1630	1120
$t_{burn}(T_g=900\text{ °C})$, с	1,35	5,38	2,59	4,56	2,76*	6,93*	4,74	6,44
$t_d(O_2=11,5\text{ \%}, T_g=900\text{ °C})$, с	2,79	2,19	2,99	2,87	2,37*	2,95*	3,04	3,09
Показатель эффективности A_n	0,753	0,796	0,620	0,601	0,621	0,485	0,598	0,587

Примечание: * – прогноз на основе экспериментальных данных.

Наибольшие значения показателей относительной эффективности (на 21–64 % выше эффективности остальных составов) получены для топлива с добавлением мелкодисперсных углеродистых частиц (35PVA35Oil30C) и для исходного маслonaполненного криогеля без добавок (50PVA50Oil). Для этих составов характерны наилучшие теплоэнергетические (характеристики зажигания, горения и диспергирования) и физико-механические показатели (характеристики деформации). Это обусловлено, как оптимальными для реализации процесса диспергирования теплофизическими характеристиками (низкая эффективная теплопроводность, высокая пористость частиц, низкая температура зажигания компонентов), так и повышенной прочностью полимерной матрицы, подходящей для длительного хранения и транспортировки (низкая скорость испарения горючего, относительно высокая адсорбирующая способность твердых частиц).

Среди металлизированных топлив самый высокий показатель относительной эффективности получен для состава с добавлением наночастиц алюминия (35PVA35Oil30Al): для него характерны высокая теплотворная способность и наибольшая пиковая температура горения по причине высокой энергетической плотности алюминия. Самым низким показателем относительной эффективности характеризуется состав с добавлением 50 % масс. меди (25PVA25Oil50Cu). По причине высокой концентрации металла и, соответственно, низкой концентрации загустителя, для состава характерна низкая структурная целостность, а также низкая вероятность диспергирования вследствие высокой эффективной теплопроводности.

3.3.2 Оценка влияния свойств компонентов топливных составов на характеристики диспергирования частиц гелеобразных топлив в условиях лучисто-конвективного нагрева

Для обоснования гипотезы о физическом механизме диспергирования капель расплавов гелеобразных топлив в условиях зажигания выполнен анализ группы свойств отдельных компонентов:

- свободная поверхностная энергия (полярная и дисперсионная составляющие) отдельных компонентов;
- температуры начала кипения жидких компонентов;
- пористость частиц твердой фазы;
- теплофизические характеристики.

Исследования процессов диспергирования различных видов многокомпонентных топлив показывают, что не все физико-химические свойства компонентов оказывают одинаковое влияние на интенсивность протекания процессов диспергирования. Рядом исследований [72] установлено, что на интенсивность процесса диспергирования, и в целом на возможность реализации этого процесса, главным образом влияет соотношение дисперсионных (σ_d) и полярных (σ_p) составляющих свободной поверхностной энергии компонентов, входящих в состав топлив. Согласно принципу «подобное растворяется в подобном» центров парообразования в капле будет тем больше, чем больше отличие дисперсионных и полярных составляющих свободной поверхностной энергии основных компонентов гелеобразных топлив [97]. То есть диспергирование реализуется только при интенсивном высокотемпературном нагреве многокомпонентной капли при достижении изотермических условий на поверхности раздела компонентов при условии, что в поверхностном натяжении одного компонента преобладает полярная составляющая, а в поверхностном натяжении другого компонента преобладает дисперсионная составляющая. Причем интенсивность протекания диспергирования будет тем больше, чем больше разность между полярностями компонентов, входящих в состав топлива [98]. Таким образом

наибольшая интенсивность диспергирования будет характерна для топливных композиций, содержащих в составе полярную (полярность $>50\%$) и дисперсионную (полярность $\leq 10\%$) жидкости (таблица 3.3.2.1).

Таблица 3.3.2.1 – Значения полярной и дисперсионной составляющих свободной поверхностной энергий (СПЭ) жидкостей и твердых тел

Компонент	σ_d , мН/м	σ_p , мН/м	σ_p/σ_d	Полярность ($\sigma_p / (\sigma_d + \sigma_p)$), %	Ист.
Полярные	$\sigma_p / \sigma_d > 1,0$			$>50\%$	
Вода дистиллированная	46,4	26,4	1,76	63,7	[72]
Водный раствор ПВС (10 % масс.)	45	25	1,80	64,3	[86]
Муравьиная кислота (НСООН)	34,6	22,4	1,54	60,7	[98]
Моноэтаноламин (C_2H_7NO)	29,4	18,8	1,56	56,5	[99]
Диоксид кремния (SiO_2)	52,8	17,8	2,97	74,8	[100]
Дисперсионные с высоким значением σ_p	$0,4 \leq \sigma_p / \sigma_d \leq 1,0$			30–50 %	
Глицерол ($C_3H_8O_3$)	26,4	37,0	0,71	41,6	[101]
Этиленгликоль ($C_2H_4(OH)_2$)	16,8	30,9	0,54	35,2	[101]
Медь (Cu)	13,7	27,5	0,50	33,3	[97]
Кварцевый песок	22,2	36,8	0,60	37,6	[100]
Дисперсионные с низким значением σ_p	$0,1 \leq \sigma_p / \sigma_d \leq 0,4$			10–30 %	
Ацетон ($(CH_3)_2CO$)	3,1	22,1	0,14	12,3	[102]
Этанол (C_2H_5OH)	3,3	19,0	0,17	14,8	[103]
Алюминий (Al)	8,0	57,8	0,14	12,2	[104]

Бурый уголь (С)	9,4	44,8	0,21	17,3	[72]
Дисперсионные	$\sigma_{\text{п}} / \sigma_{\text{д}} \leq 0,1$			<10 %	
Дийодметан (CH ₂ I ₂)	0–2,6	47,4– 50,8	0,055	0–5,2	[101]
Додекан (C ₁₂ H ₂₆)	0	25,4	0	0	[105]
Машинное масло	1,6	24,8– 25,9	0,065	5,8–6,1	[72]
Компрессорное масло	2,7	28,6– 30,3	0,094	8,2–8,6	[72]
Турбинное масло	0–2,1	28,4	0,074	0–6,9	[72]
Бензин	0	28,9	0	0	[106]
Керосин	0	30,0	0	0	[107]
Дизельное топливо	0	25,9	0	0	[107]
Железо (Fe)	2,8	28,7	0,098	9,0	[97]

Важной характеристикой жидкостей, непосредственно связанной с процессом нуклеации, является температура начала кипения. В многокомпонентных гелеобразных топливных системах после формирования гетерогенной структуры для реализации процесса диспергирования необходимо достижение условий нуклеации на поверхности раздела компонентов. Это возможно только в случае, когда первыми условия фазового перехода будут достигнуты для внутренней субкапли жидкости (в случае маслonaполненных криогелей на основе ПВС – горючей жидкости). Таким образом, для исключения отвода теплоты в процессе прогрева топлива на испарение материала оболочки (водный раствор ПВС) необходимо, чтобы температура кипения горючей жидкости была ниже или равна температуре кипения раствора загустителя. Кроме того, на интенсивность протекания процесса диспергирования существенно влияет количество центров нуклеации, в образовании которых участвуют, в том числе, твердые частицы. Углеродистые частицы обладают поверхностью с множеством микропор, заполненных воздухом, что при применении их в качестве компонента гелеобразного топлива способствует возникновению дополнительных центров гетерогенного парообразования при достижении условий нуклеации [82,83].

Таким образом, степень пористости компонентов гелеобразного топлива непосредственно влияет на активность процессов диспергирования.

Кроме того, установлено, что эффективная теплопроводность результирующего состава топлива, обусловленная теплофизическими характеристиками (таблица 2.2.1) жидких и твердых компонентов, обратно пропорциональна интенсивности процесса диспергирования [30].

Используя подход, предложенный в работе [72], на основании полученных экспериментальных данных (раздел 3.2) все составы пронумерованы (от 1 до 9) в порядке убывания интенсивности диспергирования (таблица 3.3.2.2). Чем меньше порядковый номер состава в последовательности, тем более интенсивно он диспергировал при лучисто-конвективном нагреве во всем диапазоне исследованных температур.

Таблица 3.3.2.2 – Условные масштабные характеристики интенсивности диспергирования исследованных составов гелеобразных топлив

Состав	Интенсивность диспергирования
50PVA50Oil	4
35PVA35Oil30C	1
35PVA35Oil30Si	6
35PVA35Oil30Cu	5
45PVA45Oil10Cu	2
25PVA25Oil50Cu	9
35PVA35Oil30Al	8
35PVA35Oil30Fe	7
50PVA50Ker	3

Примечание: 1 – относительно высокая интенсивность диспергирования; 9 – относительно низкая интенсивность диспергирования.

Для обоснования гипотезы о влиянии свойств отдельных компонентов на интенсивность протекания диспергирования в процессе воспламенения и горения составы пронумерованы (от 1 до 9) в рамках каждого свойства в порядке возрастания или убывания значений соответствующих характеристик. В таблице 3.3.2.3 приведены основные из исследованных свойств

компонентов, которые оказывают влияние на диспергирование капель расплава гелеобразных топлив при воспламенении и горении. Хорошее соответствие интегральной характеристики (таблица 3.3.2.3) полученным результатам экспериментального исследования процессов диспергирования (таблица 3.3.2.2) позволяет сделать вывод об адекватности сформулированной гипотезы. Для составов гелеобразных топлив на основе 10 % масс. раствора ПВС с меньшими значениями интегральной характеристики (таблица 3.3.2.3) воспламенение и горение протекает при интенсивном диспергировании капли расплава (таблица 3.3.2.2).

Таблица 3.3.2.3 – Условные масштабные характеристики свойств отдельных компонентов составов гелеобразных топлив в рамках группы свойств, характеризующие их влияние на интенсивность диспергирования

Состав	Эффективная теплопроводность (в порядке убывания)	Разность полярностей жидких компонентов с учетом концентрации (в порядке возрастания)	Пористость частиц (в порядке возрастания)	Температура кипения горючей жидкости (в порядке убывания)	Интегральная характеристика (сумма)
50PVA 50Oil	2	2	4	2	10
35PVA 35Oil30C	1	4	1	2	8
35PVA 35Oil30Si	8	4	2	2	16
35PVA 35Oil30Cu	5	4	3	2	14
45PVA 45Oil10Cu	3	3	3	2	11
25PVA 25Oil50Cu	7	5	3	2	17
35PVA 35Oil30Al	9	4	3	2	18
35PVA 35Oil30Fe	6	4	3	2	15
50PVA 50Ker	4	1	4	1	10

Примечание: в порядке убывания – чем меньше порядковый номер состава в последовательности, тем ниже значение характеристики; в порядке возрастания – чем меньше порядковый номер состава, тем выше значение характеристики.

Таким образом, на основании приведенного анализа сформулированы рекомендации для создания состава с наилучшими характеристиками для обеспечения гарантированного воспламенения и горения топлива в условиях интенсивного диспергирования. Для достижения максимальной интенсивности диспергирования гелеобразного топлива в процессе воспламенения и горения в условиях лучисто-конвективного нагрева необходимо:

- включить в состав гелеобразного топлива минимум две жидкости, из них хотя бы одну горючую жидкость, с максимальной разностью значений полярности между собой (наилучший выбор – полярная (полярность $>50\%$) и дисперсионная (полярность $<10\%$) жидкость);
- для исключения отвода теплоты на испарение материала оболочки выбирать жидкости таким образом, чтобы температура кипения жидкости, образующей внутреннюю субкаплю, была ниже или равна температуре кипения жидкости, образующей внешний слой капли;
- обеспечить близкое соотношение концентраций полярной и дисперсионной жидкостей (наилучшее соотношение – 1:1);
- в случае включения в состав твердых мелкодисперсных частиц обеспечить максимальную пористость частиц и их минимальную концентрацию (не более 10%) при условии равномерного распределения частиц в объеме топлива;
- использовать компоненты, понижающие эффективную теплопроводность результирующего состава гелеобразного топлива.

Результаты и выводы по третьей главе

1. При проведении экспериментальных исследований в условиях лучисто-конвективного нагрева для составов гелеобразных топлив на основе маслonaполненного криогеля разработана физическая модель стадий развития процесса диспергирования. Частица гелеобразного топлива подвергается инертному прогреву, в результате чего осуществляется переход топлива из гелеобразного состояния в жидкое. Разрушение структуры полимерной матрицы приводит к перераспределению жидких компонентов в пределах объёма расплава, и в конечном итоге, к разделению раствора загустителя и горючей жидкости. Из-за разницы в поверхностном натяжении загуститель формирует слой на поверхности капли горючей жидкости, препятствуя ее монотонному испарению, что создаёт условия для локального накопления энергии, приводящее к формированию множественных гетерогенных центров нуклеации в окрестности поверхности раздела жидкостей. При превышении критических значений размеров и концентрации пузырьков оболочка локально разрывается, вдувая горючие пары в высокотемпературную окислительную среду и интенсифицируя воспламенение и горение капли топлива.

2. Диспергирование, обусловленное формированием гетерогенных центров парообразования, реализуются только при достижении условий нуклеации на поверхности раздела компонентов капли расплава. Поэтому необходимо, чтобы в топливной смеси в поверхностном натяжении одного жидкого компонента преобладала полярная составляющая (полярность $>50\%$), а в поверхностном натяжении другого – дисперсионная составляющая (полярность $\leq 10\%$). Диспергирование возможно интенсифицировать до 2,5 раз путем введения в состав гелеобразного топлива пористых горючих микрочастиц, воздушные пузырьки в порах которых служат дополнительными центрами гетерогенного зародышеобразования.

3. Добавление в гелеобразную топливную композицию мелкодисперсных металлических частиц в концентрации 30 % масс. снижает

интенсивность диспергирования капель расплава топлива в 2,7–3,4 раза при прочих идентичных условиях по причине относительно высокой теплопроводности металлов. В результате воспламенение происходит либо с частичным диспергированием (в случае относительно небольшого повышения теплопроводности), либо вообще без диспергирования (в случае высокой теплопроводности). Диспергирование протекает уже после газофазного зажигания топлива (характерное время пика интенсивности диспергирования принимает значения в 1,2–2,2 раза больше, чем для исходного маслonaполненного криогеля) в условиях подвода дополнительной теплоты от горения паров горючей жидкости, что интенсифицирует массовую скорость выгорания компонентов основной капли расплава топлива до 2 раз.

4. При прогреве состава с добавкой углеродистых частиц диспергирование капли расплава приводит к зажиганию основной частицы топлива, в то время как капли расплава металлизированных топлив частично диспергируют до зажигания, что выражается в серии вспышек в окрестности капли, не приводящих к раннему воспламенению основной частицы гелеобразного топлива. Топлива с твердыми металлическими и неметаллическими частицами в составе характеризуются пиковыми температурами выше на 175–450 °С и длительностью процесса горения больше до 2,5 раз, чем исходный маслonaполненный криогель.

5. Подтверждено, что концентрация окислителя не влияет на протекание процессов, приводящих к нуклеации и диспергированию составов на основе маслonaполненных криогелей. В обедненной кислородом газовой среде ($O_2=5,5-11,5\%$) при температурах окружающего воздуха $T_g=700-1000\text{ °C}$ времена задержки зажигания гелеобразных топлив выше в 1,3–3,9 раза, чем при зажигании в воздухе с $O_2=21\%$.

6. С применением метода многопараметрического анализа проведена сравнительная оценка относительной эффективности исследованных составов гелеобразных топлив на основе совокупности их теплоэнергетических и физико-механических характеристик. Для топлива с добавлением

мелкодисперсных углеродистых частиц и для исходного маслonaполненного криогеля без добавок показатели относительной эффективности на 21–64 % выше, чем для остальных составов, что обусловлено, как их оптимальными для реализации процесса диспергирования характеристиками (низкая эффективная теплопроводность, высокая пористость частиц, низкая температура зажигания компонентов), так и повышенной прочностью полимерной матрицы, подходящей для длительного хранения и транспортировки (низкая скорость испарения горючего, относительно высокая адсорбирующая способность твердых частиц).

7. Сформулированы рекомендации для создания состава с наилучшими характеристиками для обеспечения гарантированного воспламенения и горения топлива в условиях интенсивного диспергирования: включить в состав гелеобразного топлива минимум две жидкости, из них хотя бы одну горючую жидкость, с максимальной разностью значений полярности между собой; обеспечить близкое соотношение концентраций полярной и дисперсионной жидкостей; выбирать жидкости таким образом, чтобы температура кипения жидкости, образующей внутреннюю субкаплю в гетерогенной структуре, была ниже или равна температуре кипения жидкости, образующей внешний слой капли; в случае включения в состав твердых мелкодисперсных частиц обеспечить максимальную пористость частиц и их минимальную концентрацию (не более 10 %) при условии равномерного распределения частиц в объеме топлива; использовать компоненты, понижающие эффективную теплопроводность результирующего состава гелеобразного топлива.

ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАЖИГАНИЯ ЧАСТИЦ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ В УСЛОВИЯХ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

4.1 Формирование центров нуклеации при прогреве топлива

На основе результатов экспериментальных и теоретических исследований разработан новый подход к моделированию процесса диспергирования капли расплава гелеобразного топлива при зажигании [108]. Он заключается в том, что при разработке математической модели критерием начала диспергирования принято условие достижения температуры на границе «горючая жидкость – раствор загустителя» значения температуры нуклеации, которая не равна температуре кипения горючей жидкости, как принимается в большинстве известных моделей частичного или полного диспергирования, а принимает некоторое значение, соответствующее скорости (интенсивности) нагрева топлива. Применение предложенного подхода при разработке математической модели обеспечивает возможность детального описания динамически развивающихся процессов, ведущих к диспергированию, и позволяет точнее предсказывать их характеристики при варьировании начальных условий в широких пределах.

Уникальность разработанной модели состоит в том, что ее программная реализация предполагает учет: зависимости теплофизических характеристик компонентов топлива от температуры; различные механизмы подвода теплоты (кондуктивный, лучистый и конвективный); фазовые переходы в процессе прогрева; кипение одного (низкокипящего) или группы (в условиях реализации изотермического процесса) жидких компонентов; влияние начальных размеров частицы топлива и свойств окружающей газовой среды на процессы тепломассопереноса; зависимость критических условий реализации диспергирования от скорости изменения температуры (скорости прогрева) топлива.

Учитывая условия проведения экспериментальных исследований, температура зародышеобразования (температура нуклеации T^N) рассчитана по экспериментальным данным [109] для скоростей нагрева топлива ниже 300 град./с:

$$\begin{cases} T^N = T_{oil}^b + 0,145 \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right)^{0,018} ; \\ 0 < \frac{dT}{dt} < 300 \text{ град./с}, \end{cases} \quad (4.1.1)$$

где T_{oil}^b – температура кипения горючей жидкости.

Для скоростей нагрева топлива выше 300 град./с корреляция (4.1.1) принимает следующий вид [109]:

$$\begin{cases} T^N = T_{oil}^b + 0,205 \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right)^{0,042} ; \\ 300 \text{ град./с} \leq \frac{dT}{dt} < 10^6 \text{ град./с}. \end{cases} \quad (4.1.2)$$

Достижение температурой на границе «горючая жидкость – раствор загустителя» значения, соответствующего возникновению центра нуклеации, означает формирование первого зародыша пузырька. Время от начала прогрева до образования первого центра нуклеации принималось как время достижения условий диспергирования (t_N). Это время также регистрировалось в экспериментах, проводимых для валидации результатов математического моделирования.

4.1.1 Математическая модель формирования центров нуклеации в условиях лучисто-конвективного нагрева топлива

Для численного моделирования процесса формирования центров нуклеации в объеме расплава гелеобразного топлива применялся алгоритм, основанный на последовательной реализации ряда вычислительных схем. Каждая схема была адаптирована к конкретной геометрии расчетной области, представляющей систему «частица гелеобразного топлива – разогретый

воздух», что позволяло адекватно описать динамику физико-химических процессов, протекающих на каждом этапе прогрева топлива [108]. Пространственно-временная неоднородность физико-химических процессов обусловлена гетерогенностью структуры частицы гелеобразного топлива (капли расплава) в процессе ее прогрева. При прогреве частицы топлива формируется и движется фронт плавления, разделяются компоненты расплава на горючее и загуститель, последние испаряются и смешиваются с разогретым окислителем за счет диффузии.

Основные теплофизические свойства компонентов и характеристики физико-химических процессов приведены в таблицах 4.1.1 и 4.1.2.

Соответствующие начальные и граничные условия записаны в предположении о равномерности подвода теплоты к поверхности частицы топлива от внешнего источника энергии.

Размер области решения в четыре раза превышает начальный радиус частицы топлива (R_d), который варьировался в диапазоне от 0,1 до 4,0 мм. Топливо до нагрева находилось при комнатной температуре $T_0=27\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура окружающего воздуха (T_g) варьировалась от 400 до 800 $^{\circ}\text{C}$ с шагом в 100 градусов.

Начальные условия:

$$T_{gel}=T_0; T_{gas}=T_g; Y_{oil}=0,5; Y_{PVA}=0,5; Y_{vap}=0; Y_{air}=1. \quad (4.1.1.1)$$

Взаимосвязанные процессы тепломассопереноса, фазовых превращений и химического реагирования в области решения задачи описываются системой нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных в сферической системе координат [110]. Далее последовательно будут описаны расчетные схемы, характеризующие процессы, протекающие до достижения условий нуклеации.

Таблица 4.1.1 – Свойства и характеристики веществ и материалов

Характеристика	Обозн.	Ед. изм.	Значение	Ист.
Теплопроводность гелеобразного топлива	λ_{gel}	Вт/(м·°C)	0,16	[53]
Удельная теплоемкость гелеобразного топлива	C_{gel}	Дж/(кг·°C)	1380	[53]
Плотность гелеобразного топлива	ρ_{gel}	кг/м ³	1010	[53]
Теплопроводность расплава гелеобразного топлива	λ_{liq}	Вт/(м·°C)	0,2	[111]
Удельная теплоемкость расплава гелеобразного топлива	C_{liq}	Дж/(кг·°C)	1500	[111]
Плотность расплава гелеобразного топлива	ρ_{liq}	кг/м ³	910	[111]
Теплопроводность горючей жидкости	λ_{oil}	Вт/(м·°C)	$0,165 - 0,106 \cdot 10^{-3} \cdot (T+273)$	[112]
Удельная теплоемкость горючей жидкости	C_{oil}	Дж/(кг·°C)	$(1,14 + 0,00309 \cdot (T+273)) \cdot 10^3$	[112]
Плотность горючей жидкости	ρ_{oil}	кг/м ³	$918 - 0,960 \cdot T$	[113]
Динамическая вязкость горючей жидкости	μ_{oil}	Па·с	$0,580 \cdot \exp(-0,057 \cdot T)$	[114]
Массовая доля горючей жидкости (начальная) в топливе	Y_{oil}	—	0,5	[111]
Молекулярная масса паров горючей жидкости	M_f	кг/кмоль	225	[111]
Теплопроводность паров горючей жидкости	λ_f	Вт/(м·°C)	0,072	[111]
Удельная теплоемкость паров горючей жидкости	C_f	Дж/(кг·°C)	3876	[111]
Плотность паров горючей жидкости	ρ_f	кг/м ³	2,5	[111]
Динамическая вязкость паров горючей жидкости	μ_f	Па·с	$(0,565 + 1,04 \cdot 10^{-3} \cdot (T-27)) \cdot 10^{-5}$	[115]
Давление насыщения паров горючей жидкости	P_{sat_f}	Па	$0,0142 \cdot \exp(0,0274 \cdot (T+273))$	[116]
Теплопроводность раствора загустителя	λ_{PVA}	Вт/(м·°C)	0,599	[111]
Удельная теплоемкость раствора загустителя	C_{PVA}	Дж/(кг·°C)	4183	[111]
Плотность раствора загустителя	ρ_{PVA}	кг/м ³	$5 \cdot 10^{-5} \cdot (T+273)^3 -$	[117]

			$0,05 \cdot (T+273)^2 + 17,12 \cdot (T+273) - 883$	
Динамическая вязкость раствора загустителя	μ_{PVA}	Па·с	$8 \cdot 10^{23} \cdot (T+273)^{-8}$	[117]
Массовая доля раствора загустителя (исходная) в топливе	Y_{PVA}	—	$1 - Y_{oil}$	[111]
Теплопроводность паров раствора загустителя	λ_{pva}	Вт/(м·°C)	0,024	[111]
Удельная теплоемкость паров раствора загустителя	C_{pva}	Дж/(кг·°C)	$(0,298 + 1,44 \cdot ((T+273)/300) - 0,135 \cdot ((T+273)/300)^2) \cdot 10^3$	[115]
Плотность паров раствора загустителя	ρ_{pva}	кг/м ³	0,017	[111]
Теплопроводность воздуха	λ_{air}	Вт/(м·°C)	$(-1,25 \cdot 10^{-9} \cdot (T+273)^4 + 2,45 \cdot 10^{-6} \cdot (T+273)^3 - 1,54 \cdot 10^{-3} \cdot (T+273)^2 + 0,433 \cdot (T+273) - 22,5) \cdot 10^{-3}$	[109]
Удельная теплоемкость воздуха	C_{air}	Дж/(кг·°C)	$(-0,440 \cdot 10^{-9} \cdot (T+273)^3 + 0,925 \cdot 10^{-6} \cdot (T+273)^2 - 0,408 \cdot 10^{-3} \cdot (T+273) + 1,06) \cdot 10^3$	[109]
Плотность воздуха	ρ_{air}	кг/м ³	$34,833 \cdot P / (T+273) \cdot (1 + P \cdot (57,9 \cdot 10^{-6} - 0,0946 / (T+273) + 25,8 / (T+273)^2))$	[118]
Динамическая вязкость воздуха	μ_{air}	Па·с	$(-0,193 \cdot 10^{-3} \cdot (T+273)^2 + 0,581 \cdot (T+273) + 27,7) \cdot 10^{-7}$	[109]
Молекулярная масса воздуха	M_{air}	кг/кмоль	29,0	[111]
Давление воздуха	P_{air}	Па	101325	[111]
Теплопроводность парогазовой смеси	λ_{gas}	Вт/(м·°C)	$\lambda_{vap} \cdot X_{vap} / S_{vap} + \lambda_{air} \cdot X_{air} / S_{air}$	[109]
Удельная теплоемкость парогазовой смеси	C_{gas}	Дж/(кг·°C)	$C_{vap} \cdot Y_{vap} + C_{air} \cdot Y_{air}$	[109]
Плотность парогазовой смеси	ρ_{gas}	кг/м ³	$(P_{air} \cdot (M_{air} \cdot X_{air} + M_{vap} \cdot X_{vap})) / (10^3 \cdot R \cdot (T+273))$	[109]
Динамическая вязкость парогазовой смеси	μ_{gas}	Па·с	$\mu_{vap} \cdot X_{vap} / S_{vap} + \mu_{air} \cdot X_{air} / S_{air}$	[109]
Коэффициент Сазерленда для паров	S_{vap}	—	$X_{vap} + X_{air} \cdot (((1 + (\mu_{vap}/\mu_{air})^{0,5} \cdot (M_{vap}/M_{air})^{0,25})^2) / (8 \cdot (1 + M_{vap}/M_{air}))^{0,5})$	[119]
Коэффициент Сазерленда для воздуха	S_{air}	—	$X_{air} + X_{vap} \cdot (((1 + (\mu_{air}/\mu_{vap})^{0,5} \cdot (M_{air}/M_{vap})^{0,25})^2) / (8 \cdot (1 + M_{air}/M_{vap}))^{0,5})$	[119]

Примечание: T в °C, P в Па.

Таблица 4.1.2 – Характеристики физико-химических процессов

Характеристика	Обозн.	Ед. изм.	Значение	Ист.
Температура плавления полимерного компонента гелеобразного топлива	T_{melt}	°C	60	[111]
Массовая скорость испарения раствора загустителя	W_{PVA}	кг/(м ² ·с)	$14 \cdot ((T+273)/1500)^{12}$	[111]
Теплота испарения раствора загустителя	L_{PVA}	Дж/кг	$2,26 \cdot 10^6$	[54]
Коэффициент диффузии паров раствора загустителя в воздух	D_{pva}	м ² /с	$-2,78 \cdot 10^{-6} + 4,48 \cdot 10^{-6} \cdot (T+273) + 1,66 \cdot 10^{-10} \cdot (T+273)^2$	[115]
Молярная доля паров раствора загустителя в окрестности капли расплава топлива	X_{pva}	–	$Y_{\text{pva}}/M_{\text{PVA}}/(Y_{\text{pva}}/M_{\text{PVA}} + Y_{\text{air}}/M_{\text{air}})$	[109]
Теплота испарения горючей жидкости	L_{oil}	Дж/кг	$19173 \cdot 2024 \cdot (T+273)^2/(M_{\text{air}} \cdot ((T+164)^2))$	[120]
Температура кипения горючей жидкости	T_{oil}^b	°C	220	[111]
Массовая скорость испарения горючей жидкости	W_{oil}	кг/(м ² ·с)	$-4\pi \cdot R_d \cdot D_f \cdot (\rho_{\text{air}} + \rho_f) \cdot \ln(1+B_M)$	[109]
Коэффициент диффузии паров горючей жидкости в воздухе	D_f	м ² /с	$5,27 \cdot 10^{-6} \cdot ((T+273)/300)^{1,58}/(P/10^5)$	[115]
Массовая скорость окисления паров горючей жидкости	w_f	кг/(м ³ ·с)	$\rho_{\text{gas}} \cdot Y_f \cdot Y_{\text{air}} \cdot k_0 \cdot \exp(-E_a/(R \cdot (T+273)))$	[111]
Энергия активации реакции окисления	E_a	Дж/моль	$89 \cdot 10^3$	[121]
Предэкспоненциальный множитель реакции окисления	k_0	1/с	$8 \cdot 10^5$	[54]
Массовая доля паров горючей жидкости в воздухе в окрестности капли расплава топлива	Y_f	–	$1/(1+(P_{\text{air}}/P_{\text{sat}_f}-1) \cdot (M_{\text{air}}/M_f))$	[109]
Молярная доля паров горючей жидкости в окрестности капли расплава топлива	X_f	–	$Y_f/M_f/(Y_f/M_f + Y_{\text{air}}/M_{\text{air}})$	[109]
Теплота окисления паров горючей жидкости	Q_f	Дж/кг	$0,139 \cdot 10^6$	[111]
Температура окружающего воздуха	T_g	°C	400; 500; 600; 700; 800	–

Скорость воздуха относительно капли топлива	U_d	м/с	0	—
Коэффициент теплообмена воздуха	α_{air}	Вт/(м ² ·°C)	$\text{Nu} \cdot \lambda_{\text{gas}} / (2 \cdot R_d)$	[109]
Число Нуссельта для испаряющейся жидкости	Nu	—	$(1 + \text{Re}^{0,077} \cdot (1 + \text{Re} \cdot \text{Pr})^{1/3}) \cdot \ln(1 + B_T) / B_T$	[109]
Число Рейнольдса	Re	—	$2 \cdot R_d \cdot \rho_{\text{gas}} \cdot U_d / \mu_{\text{gas}}$	—
Число Прандтля	Pr	—	$\mu_{\text{gas}} \cdot C_{\text{gas}} / \lambda_{\text{gas}}$	—
Число теплопередачи Сполдинга	B_T	—	$(1 + B_M)^{(C_{\text{vap}} / (C_{\text{air}} \cdot \text{Le}))} - 1$	[109]
Число массопередачи Сполдинга	B_M	—	$Y_{\text{vap}} / Y_{\text{air}}$	[109]
Число Льюиса	Le	—	$\lambda_{\text{gas}} / (C_{\text{gas}} \cdot \rho_{\text{gas}} \cdot D_{\text{gas}})$	[109]
Массовая доля воздуха в окрестности капли топлива	Y_{air}	—	$1 - Y_{\text{vap}}$	[111]
Молярная доля воздуха в окрестности капли топлива	X_{air}	—	$1 - X_{\text{vap}}$	[109]

Примечание: T в °C, P в Па.

4.1.1.1 Первая расчетная схема: прогрев гелеобразного топлива

Первый этап (рисунок 4.1.1.1.1) взаимодействия сферической частицы с начальной температурой T_0 гелеобразного топлива с разогретой до температуры T_g воздушной средой состоит в инертном прогреве до достижения температуры T_{melt} .

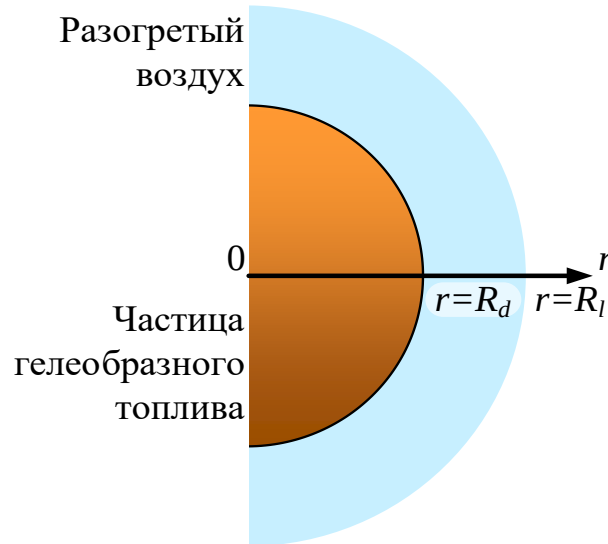


Рисунок 4.1.1.1.1 – Физическая модель первого этапа: прогрев частицы гелеобразного топлива

Уравнение теплопроводности для гелеобразного топлива ($0 < r < R_d$):

$$\rho_{gel} C_{gel} \frac{\partial T_{gel}}{\partial t} = \lambda_{gel} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_{gel}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.1.1)$$

Уравнение теплопроводности для парогазовой смеси ($R_d < r < R_l$):

$$\rho_{gas}(T) C_{gas}(T) \frac{\partial T_{gas}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{gas}(T) r^2 \frac{\partial T_{gas}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.1.2)$$

Граничные условия:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (4.1.1.1.3)$$

$$-\lambda_{gel} \left. \frac{\partial T_{gel}}{\partial r} \right|_{r=R_d} = -\varepsilon \sigma \left(T_g^4 - \left(T|_{r=R_d} \right)^4 \right) - \alpha_{air}(T) \left(T_g - T|_{r=R_d} \right); \quad (4.1.1.1.4)$$

$$T|_{r=R_l} = T_g. \quad (4.1.1.1.5)$$

Условия перехода к следующей расчетной схеме:

$$T|_{r=R_d} \geq T_{\text{melt}}. \quad (4.1.1.1.6)$$

4.1.1.2 Вторая расчетная схема: плавление полимерного компонента гелеобразного топлива

После достижения частицей температуры T_{melt} происходит переход топлива из гелеобразного состояния в жидкое (рисунок 4.1.1.2.1). Разрушение полимерной матрицы происходит не мгновенно, а сопровождается формированием фронта плавления, который продвигается от внешней границы частицы к центру по мере повышения температуры топлива.

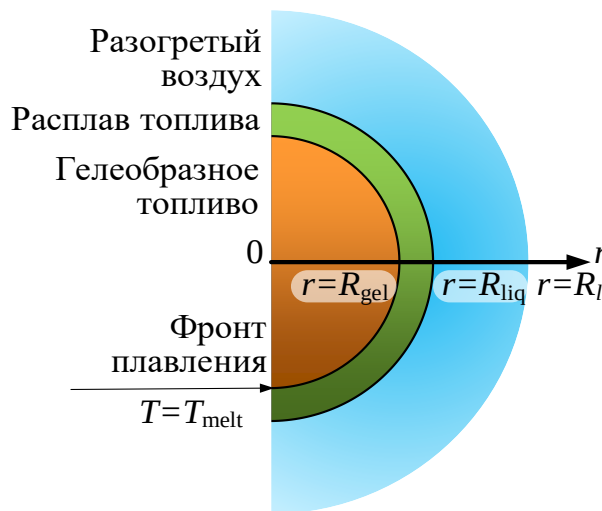


Рисунок 4.1.1.2.1 – Физическая модель второго этапа: плавление полимерного компонента гелеобразного топлива

Уравнение теплопроводности для гелеобразного топлива ($0 < r < R_{\text{gel}}$):

$$\rho_{\text{gel}} C_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial t} = \lambda_{\text{gel}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.2.1)$$

Уравнение теплопроводности для расплава гелеобразного топлива ($R_{\text{gel}} < r < R_{\text{liq}}$):

$$\rho_{liq} C_{liq} \frac{\partial T_{liq}}{\partial t} = \lambda_{liq} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_{liq}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.2.2)$$

Уравнение теплопроводности для парогазовой смеси ($R_{liq} < r < R_l$):

$$\rho_{gas}(T) C_{gas}(T) \frac{\partial T_{gas}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{gas}(T) r^2 \frac{\partial T_{gas}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.2.3)$$

Граничные условия:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (4.1.1.2.4)$$

$$\begin{cases} R_{gel} = r|_{T_{melt}}; \\ -\lambda_{gel} \frac{\partial T_{gel}}{\partial r} \Big|_{r=R_{gel}^-} = -\lambda_{liq} \frac{\partial T_{liq}}{\partial r} \Big|_{r=R_{gel}^+}; \\ T|_{r=R_{gel}^+} = T|_{r=R_{gel}^-}; \end{cases} \quad (4.1.1.2.5)$$

$$\begin{cases} R_{liq} = R_d; \\ -\lambda_{liq} \frac{\partial T_{liq}}{\partial r} \Big|_{r=R_{liq}} = -\varepsilon \sigma \left(T_g^4 - T|_{r=R_{liq}}^4 \right) - \alpha_{air}(T) (T_g - T|_{r=R_{liq}}); \end{cases} \quad (4.1.1.2.6)$$

$$T|_{r=R_l} = T_g. \quad (4.1.1.2.7)$$

Условия перехода к следующей расчетной схеме:

$$\frac{R_{liq} - R_{gel}}{\Delta r} \geq 3. \quad (4.1.1.2.8)$$

4.1.1.3 Третья расчетная схема: плавление полимерного компонента топлива, разделение компонентов расплава, испарение раствора загустителя

Слой расплава топлива на поверхности частицы, как обсуждалось выше, с течением времени разделяется на два компонента: горючую жидкость и раствор загустителя (рисунок 4.1.1.3.1). Из-за различия поверхностных натяжений жидких компонентов горючая жидкость концентрируется ближе к центру капли, а загуститель формирует оболочку на поверхности и постепенно испаряется. Плавление полимерной матрицы и разделение жидких

компонентов продолжается до момента полного перехода топлива в жидкое состояние – достижения температуры T_{melt} в центре частицы – или достижения условий нуклеации на границе раздела «горючая жидкость – раствор загустителя (ПВС)».

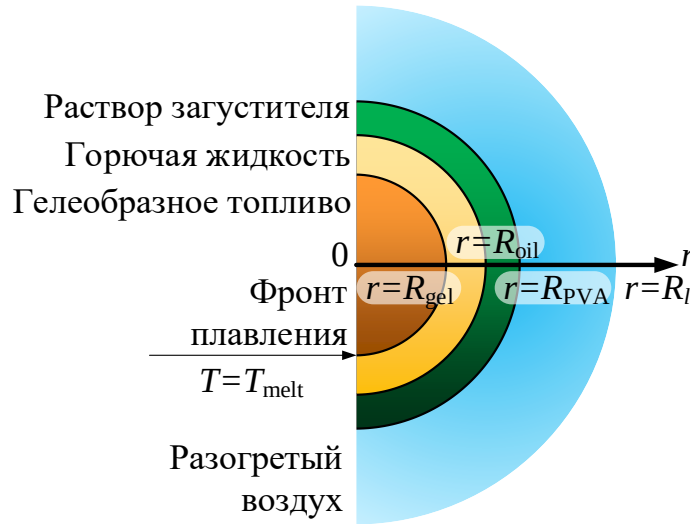


Рисунок 4.1.1.3.1 – Физическая модель третьего этапа: плавление полимерной матрицы гелеобразного топлива, разделение компонентов расплава, испарение раствора загустителя

Уравнение теплопроводности для гелеобразного топлива ($0 < r < R_{\text{gel}}$):

$$\rho_{\text{gel}} C_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial t} = \lambda_{\text{gel}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.3.1)$$

Уравнение теплопроводности для горючей жидкости ($R_{\text{gel}} < r < R_{\text{oil}}$):

$$\rho_{\text{oil}}(T) C_{\text{oil}}(T) \frac{\partial T_{\text{oil}}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{\text{oil}}(T) r^2 \frac{\partial T_{\text{oil}}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.3.2)$$

Уравнение теплопроводности для загустителя ($R_{\text{oil}} < r < R_{\text{PVA}}$):

$$\rho_{\text{PVA}}(T) C_{\text{PVA}} \frac{\partial T_{\text{PVA}}}{\partial t} = \lambda_{\text{PVA}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_{\text{PVA}}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.3.3)$$

Уравнение теплопроводности для парогазовой смеси ($R_{\text{PVA}} < r < R_l$):

$$\rho_{\text{gas}}(T) C_{\text{gas}}(T) \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{\text{gas}}(T) r^2 \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.3.4)$$

Уравнение диффузии паров загустителя в воздухе ($R_{PVA} < r < R_l$):

$$\begin{cases} \frac{\partial Y_{pva}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{pva}(T) r^2 \frac{\partial Y_{pva}}{\partial r} \right); \\ Y_{pva} + Y_{air} = 1. \end{cases} \quad (4.1.1.3.5)$$

Предполагалось, что пары загустителя являются инертным компонентом газовой смеси, который не участвует в химических реакциях, протекающих в окрестности капли топлива. Процессы испарения и диффузии относительно холодных паров загустителя оказывают влияние только на формирование температурного поля в области решения задачи.

Граничные условия:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (4.1.1.3.6)$$

$$\begin{cases} R_{gel} = r|_{T_{melt}}; \\ -\lambda_{gel} \frac{\partial T_{gel}}{\partial r} \Big|_{r=R_{gel}^-} = -\lambda_{oil}(T) \frac{\partial T_{oil}}{\partial r} \Big|_{r=R_{gel}^+}; \\ T|_{r=R_{gel}^+} = T|_{r=R_{gel}^-}. \end{cases} \quad (4.1.1.3.7)$$

Координата границы «горючая жидкость – раствор загустителя (ПВС)» – $r=R_{oil}$ (рисунок 4.1.1.3.1) вычислялась из условия разделения расплава топлива на составляющие жидкие компоненты согласно заданным массовым долям:

$$R_{oil} = \sqrt[3]{\frac{\rho_{PVA}(T) R_{PVA}^3 + Y_{PVA} \rho_{oil}(T) R_{gel}^3}{Y_{PVA} \rho_{oil}(T) + \rho_{PVA}(T)}}; \quad (4.1.1.3.8)$$

$$\begin{cases} -\lambda_{oil}(T) \frac{\partial T_{oil}}{\partial r} \Big|_{r=R_{oil}^-} = -\lambda_{PVA} \frac{\partial T_{PVA}}{\partial r} \Big|_{r=R_{oil}^+}; \\ T|_{r=R_{oil}^+} = T|_{r=R_{oil}^-}. \end{cases} \quad (4.1.1.3.9)$$

Координата фазовой границы «раствор загустителя (ПВС) – разогретый воздух» – $r=R_{PVA}$ (рисунок 4.1.1.3.1) – вычислялась по изменению объема капли за шаг по времени Δt при текущей массовой скорости испарения

загустителя W_{PVA} :

$$R_{PVA} = \sqrt[3]{(R_{PVA} + \Delta r)^3 - \frac{3(R_{PVA} + \Delta r)^2 W_{PVA}(T) \Delta t}{\rho_{PVA}(T)}}; \quad (4.1.1.3.10)$$

$$\left\{ \begin{aligned} -\lambda_{PVA} \frac{\partial T_{PVA}}{\partial r} \Big|_{r=R_{PVA}} &= -\varepsilon \sigma \left((T_g)^4 - (T|_{r=R_{PVA}})^4 \right) - \\ &\quad - \alpha_{air}(T) (T_g - T|_{r=R_{PVA}}) + L_{PVA} W_{PVA}(T); \\ \frac{\partial Y_{pva}}{\partial r} \Big|_{r=R_{PVA}} &= -\frac{W_{PVA}(T)}{\rho_{pva} D_{pva}(T)}; \end{aligned} \right. \quad (4.1.1.3.11)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial Y_{pva}}{\partial r} \Big|_{r=R_l} &= 0; \\ T|_{r=R_l} &= T_g; \\ \frac{\partial Y_{air}}{\partial r} \Big|_{r=R_l} &= 0. \end{aligned} \right. \quad (4.1.1.3.12)$$

Условия формирования центра нуклеации (остановка расчета):

$$T|_{r=R_{oil}} \geq T^N. \quad (4.1.1.3.13)$$

Условия перехода к следующей расчетной схеме:

$$\frac{R_{gel}}{\Delta r} < 3. \quad (4.1.1.3.14)$$

4.1.1.4 Четвертая расчетная схема: прогрев компонентов расплава, испарение раствора загустителя

После полного перехода гелеобразной частицы в жидкое состояние происходит прогрев расплава топлива, сопровождающийся испарением раствора загустителя с поверхности капли (рисунок 4.1.1.4.1). Капля топлива прогревается до полного испарения загустителя или до момента достижения условий нуклеации на границе «горючая жидкость – раствор загустителя (ПВС)».

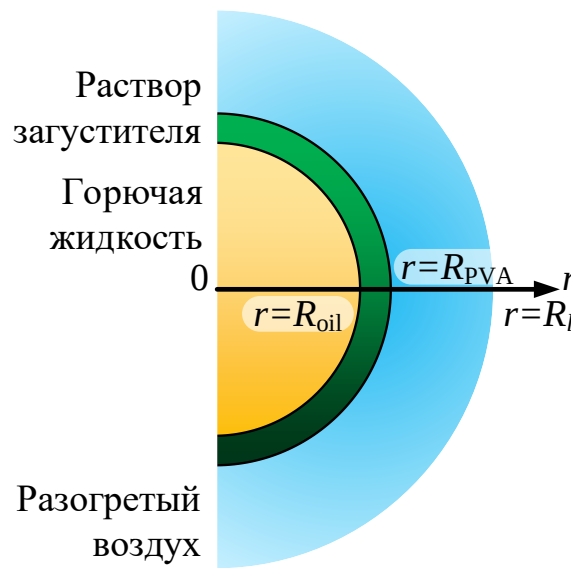


Рисунок 4.1.1.4.1 – Физическая модель четвертого этапа: прогрев компонентов расплава, испарение раствора загустителя

Уравнение теплопроводности для горючей жидкости ($0 < r < R_{oil}$):

$$\rho_{oil}(T)C_{oil}(T)\frac{\partial T_{oil}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{oil}(T) r^2 \frac{\partial T_{oil}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.4.1)$$

Уравнение теплопроводности для загустителя ($R_{oil} < r < R_{PVA}$):

$$\rho_{PVA}(T)C_{PVA}\frac{\partial T_{PVA}}{\partial t} = \lambda_{PVA} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_{PVA}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.4.2)$$

Уравнение теплопроводности для парогазовой смеси ($R_{PVA} < r < R_l$):

$$\rho_{gas}(T)C_{gas}(T)\frac{\partial T_{gas}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{gas}(T)r^2 \frac{\partial T_{gas}}{\partial r} \right). \quad (4.1.1.4.3)$$

Уравнение диффузии паров загустителя в воздухе ($R_{PVA} < r < R_l$):

$$\begin{cases} \frac{\partial Y_{pva}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{pva}(T)r^2 \frac{\partial Y_{pva}}{\partial r} \right); \\ Y_{pva} + Y_{air} = 1. \end{cases} \quad (4.1.1.4.4)$$

Граничные условия:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (4.1.1.4.5)$$

$$\begin{cases} -\lambda_{oil}(T) \frac{\partial T_{oil}}{\partial r} \Big|_{r=R_{oil}^-} = -\lambda_{PVA} \frac{\partial T_{PVA}}{\partial r} \Big|_{r=R_{oil}^+}; \\ T \Big|_{r=R_{oil}^+} = T \Big|_{r=R_{oil}^-}. \end{cases} \quad (4.1.1.4.6)$$

Координата границы «раствор загустителя (ПВС) – разогретый воздух» – $r=R_{PVA}$ (рисунок 4.1.1.4.1) – вычислялась по изменению объема капли за шаг по времени Δt при текущей массовой скорости испарения загустителя W_{PVA} :

$$R_{PVA} = \sqrt[3]{(R_{PVA} + \Delta r)^3 - \frac{3(R_{PVA} + \Delta r)^2 W_{PVA}(T) \Delta t}{\rho_{PVA}(T)}}; \quad (4.1.1.4.7)$$

$$\begin{cases} -\lambda_{PVA} \frac{\partial T_{PVA}}{\partial r} \Big|_{r=R_{PVA}} = -\varepsilon \sigma \left((T_g)^4 - (T|_{r=R_{PVA}})^4 \right) - \\ \quad - \alpha_{air}(T) (T_g - T|_{r=R_{PVA}}) + L_{PVA} W_{PVA}(T); \\ \frac{\partial Y_{pva}}{\partial r} \Big|_{r=R_{PVA}} = - \frac{W_{PVA}(T)}{\rho_{pva} D_{pva}(T)}; \end{cases} \quad (4.1.1.4.8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial Y_{pva}}{\partial r} \Big|_{r=R_i} = 0; \\ T \Big|_{r=R_i} = T_g; \\ \frac{\partial Y_{air}}{\partial r} \Big|_{r=R_i} = 0. \end{array} \right. \quad (4.1.1.4.9)$$

Условия останова расчета:

$$\frac{R_{pVA} - R_{oil}}{\Delta r} < 3. \quad (4.1.1.4.10)$$

Для численного решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных, заданной с соответствующими начальными и граничными условиями, разработан алгоритм, основанный на комплексном применении методов конечных разностей, итерационного подхода и метода прогонки в рамках неявной четырёхточечной разностной схемы. Структура алгоритма (рисунок 4.1.1.4.2) обеспечивала пошаговую проверку условий, характеризующих реализацию одного из четырёх ключевых этапов индукционного процесса на каждом временном шаге. Кроме того, в рамках примененной численной схемы осуществлялось динамическое обновление координат фазовых границ, а также контроль выполнения условий окончания расчёта, сформулированных в виде критерия формирования центра нуклеации (уравнение 4.1.1) или его отсутствия. Решение перечисленных задач послужило основой для разработки соответствующих программных кодов в среде программирования MATLAB, наиболее полно описывающих совокупность физико-химических процессов.

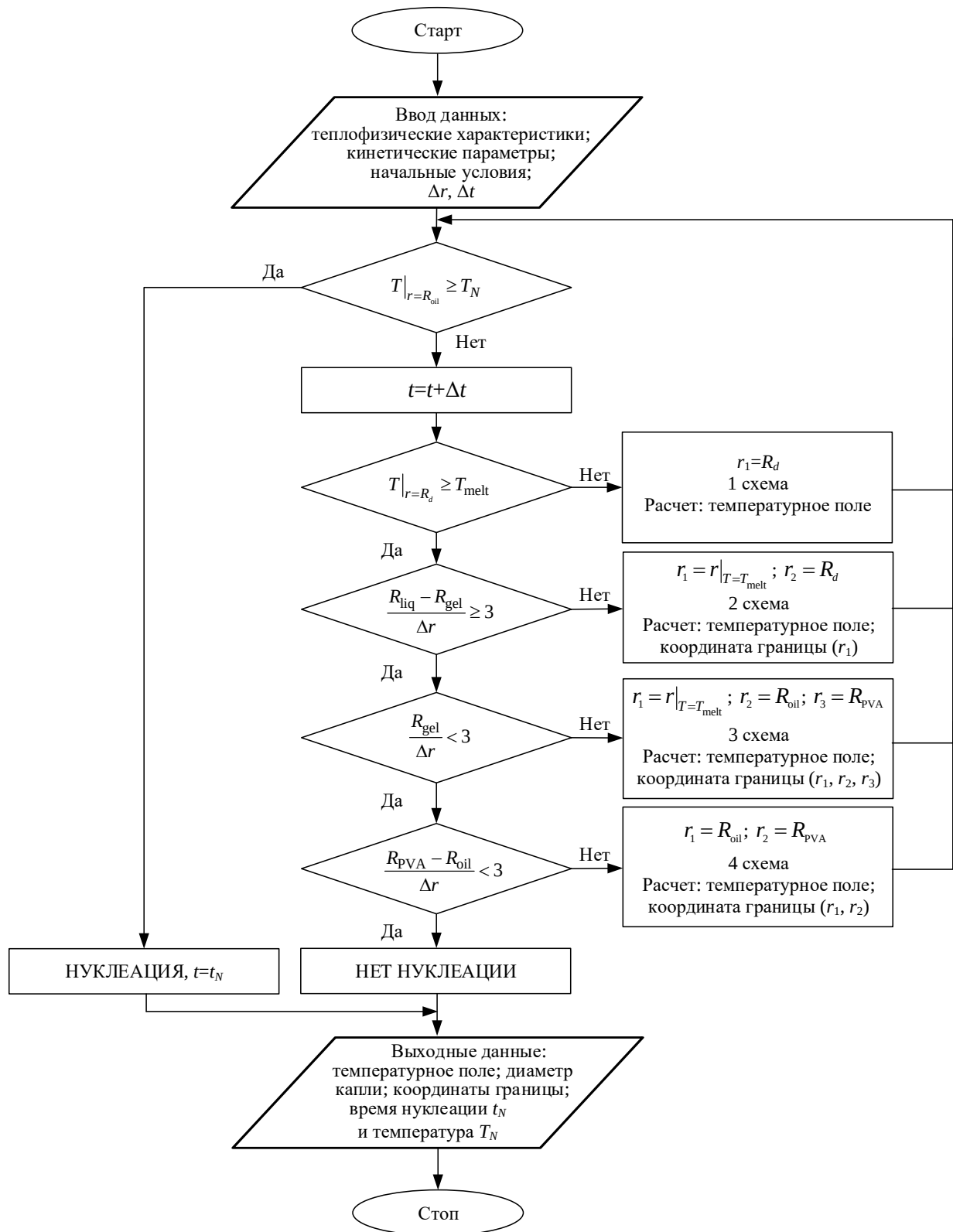


Рисунок 4.1.1.4.2 – Блок-схема алгоритма численного решения задачи нуклеации гелеобразного топлива

Для оценки влияния размеров элементов сетки на результаты моделирования проведена серия расчетов с увеличением количества

элементов. Расчеты проводились для сеток, состоящих из 5800, 10000 и 20000 одинаковых элементов (таблица 4.1.1.4.1). Индекс сходимости сетки (GCI) рассчитывается в соответствии с рекомендуемой процедурой оценки ошибки дискретизации. [122,123]. Количество элементов и характерный размер расчётной сетки считались оптимальными при выполнении соответствующего критерия сходимости ($GCI \leq 0,05 \%$). Такому условию удовлетворяет Сетка 2.

Таблица 4.1.1.4.1 – Анализ сходимости сетки

Характеристика	Сетка 1	Сетка 2 (примененная)	Сетка 3
Количество ячеек	5800	10000	20000
Размер элемента	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Температура на границе, °C	231,94	231,78	231,99
Время нуклеации, с	0,912	0,982	0,956
GCI, %	0,1325	0,0331	0,0144

4.1.2 Результаты численного моделирования и анализ их достоверности

При температурах источника нагрева 400 °C достижение условий нуклеации происходит после разделения жидких компонентов топлива, что хорошо согласуется с результатами численного моделирования (рисунок 4.1.2.1), где достижение условий формирования зародыша пузыря происходит третьей расчетной схеме.

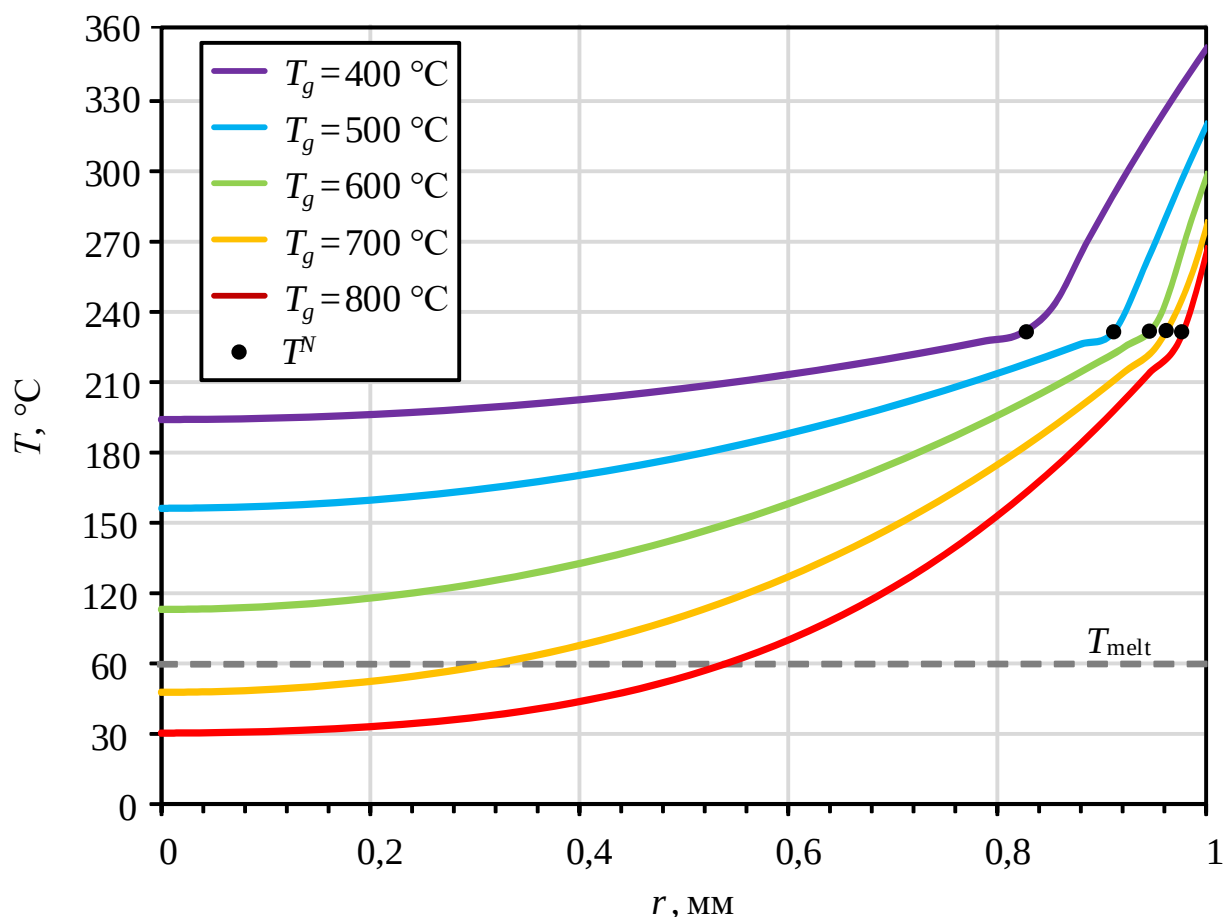


Рисунок 4.1.2.1 – Профили температуры капли расплава гелеобразного топлива ($R_d=1$ мм) в момент достижения условий нуклеации на границе раздела сред ($t=t_N$) при разных температурах окружающего воздуха

При температурах окружающего воздуха выше 600 °C в условиях эксперимента формирование центра нуклеации происходило до окончательного (визуально различимого) разделения компонентов. Хотя в модели принято, что разделение компонентов происходит сразу после формирования слоя расплава, в реальных условиях разделение жидких компонентов происходит постепенно. Температура источника 600 °C является предельной, при которой до формирования первого центра нуклеации происходит переход всего объема гелеобразного топлива в жидкое состояние (рисунок 4.1.2.1), однако событие разделения жидких компонентов невозможно достоверно зарегистрировать экспериментально.

На рисунке 4.1.2.2 приведены профили температуры в области решения

задачи от начала прогрева до момента достижения условий нуклеации.

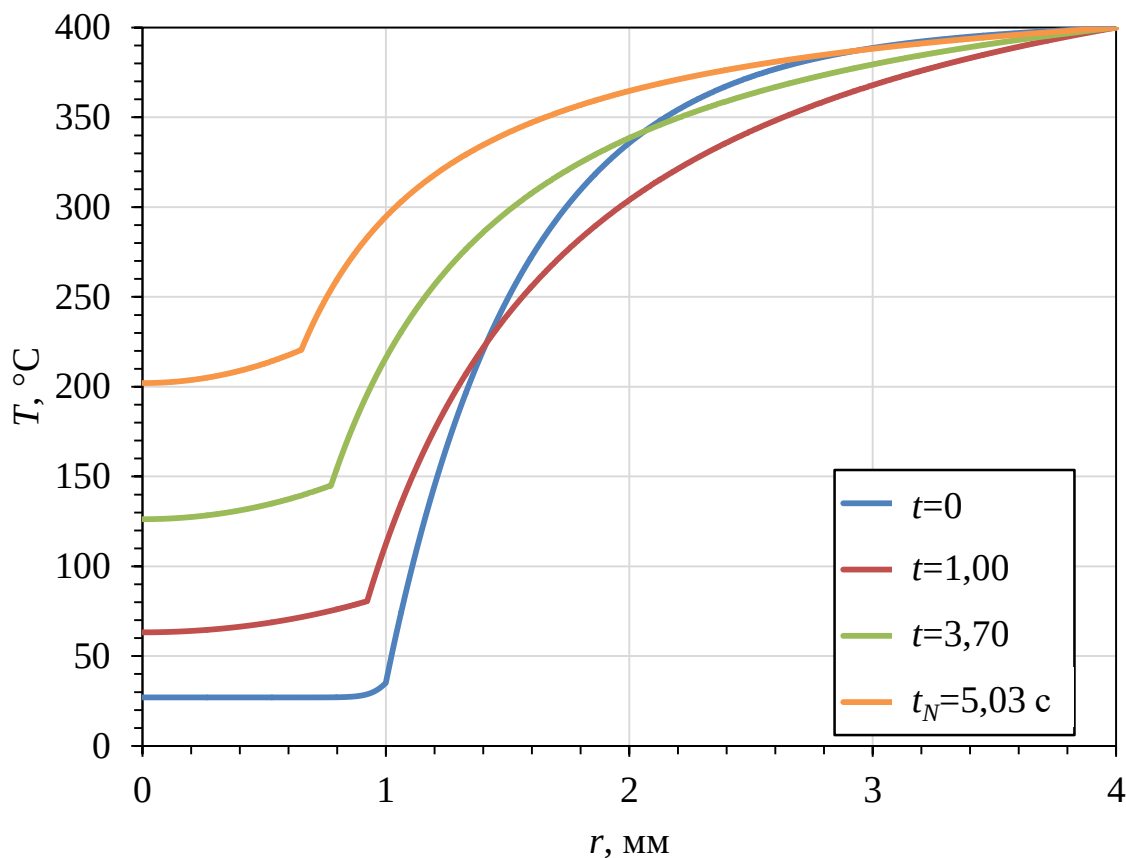


Рисунок 4.1.2.2 – Профили температуры в области решения задачи в различные моменты времени от начала прогрева до момента достижения условий нуклеации ($t=t_N$) при температуре окружающего воздуха $T_g=400$ °C

Изгиб кривых характерен для границы раздела «топливо – воздух». При прогреве капли топлива точка изгиба смещается ближе к ее центру, что связано с уменьшением радиуса капли в результате испарения.

На рисунке 4.1.2.3 представлены зависимости времен достижения условий нуклеации от температуры окружающего воздуха, полученные при экспериментальном исследовании и численном моделировании.

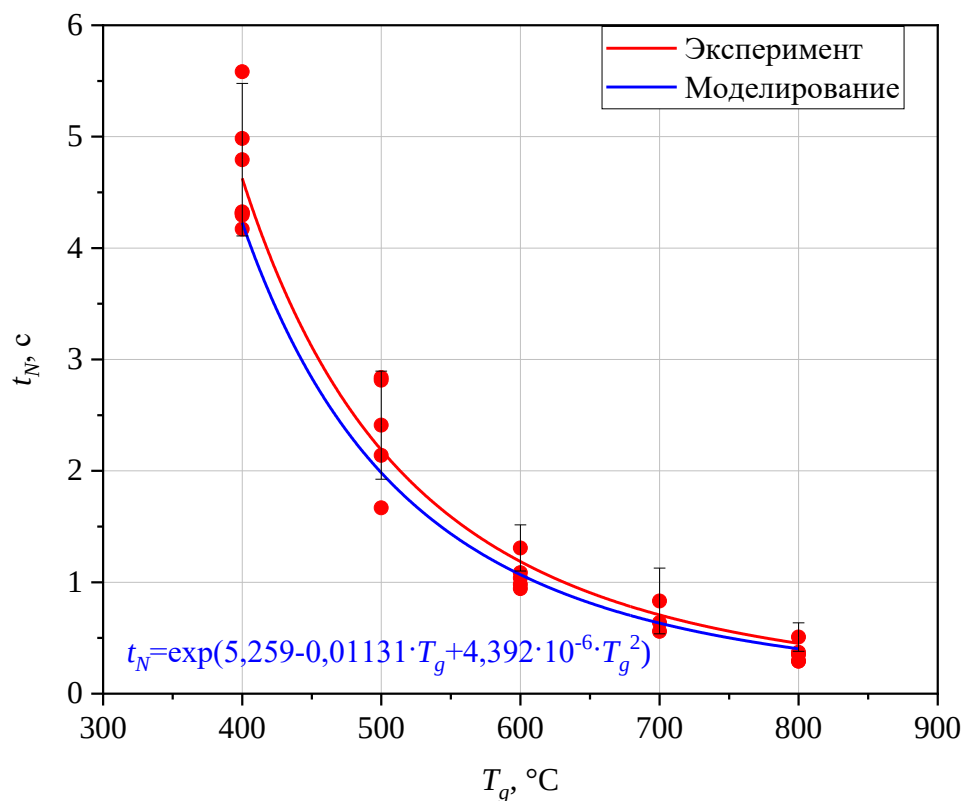


Рисунок 4.1.2.3 – Зависимость времени достижения условий нуклеации от температуры окружающего воздуха при начальном размере частицы гелеобразного топлива $R_d = 1$ мм

По результатам моделирования и экспериментального исследования отличие в определении времен достижения условий нуклеации для частицы гелеобразного топлива при варьировании температуры окружающего воздуха в пределах 400–800 °C не превышает 12 %. Можно заключить, что получено удовлетворительное соответствие результатов численного моделирования и экспериментальных данных. Кроме того, проведено сравнение значений времени достижения условий нуклеации, полученных экспериментально и в результате моделирования, в зависимости от начального диаметра частицы гелеобразного топлива при идентичных начальных условиях ($T_g = 400$ –800 °C). Численное моделирование проведено для начальных диаметров частиц гелеобразного топлива 0,1–4,0 мм. Отличие теоретических и экспериментальных данных составляет менее 25 % (рисунок 4.1.2.4).

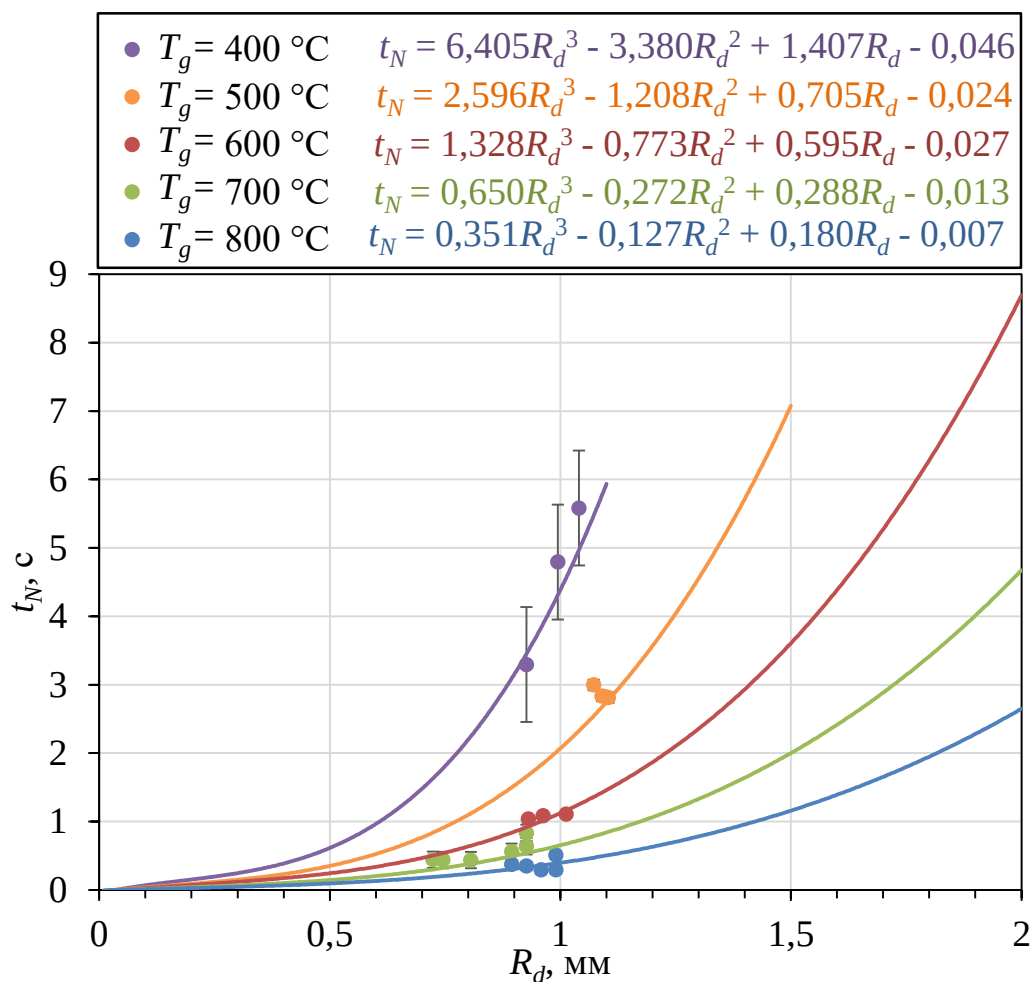


Рисунок 4.1.2.4 – Зависимости времени достижения условий нуклеации, полученные при экспериментальном исследовании (точки) и численном моделировании (кривые), от начального радиуса частицы гелеобразного топлива при варьировании температуры окружающего воздуха в диапазоне $T_g=400\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Экспериментальные данные получены для частиц с начальным радиусом 0,7–1,1 мм, что связано с ограничениями экспериментального стенда. Конструкция и толщина держателя не позволяли надежно удерживать капли более 2,5 мм в диаметре, т.к. в процессе прогрева частица топлива значительно меняла форму. При переходе в жидкое состояние центр масс топлива смещался вниз под действием силы тяжести, площадь контакта топлива и держателя значительно уменьшалась, что не позволяло силам поверхностного натяжения

компенсировать вес капли. В результате чего капля срывалась с держателя до формирования первого центра нуклеации.

В то же время, исследование частиц с радиусом менее 0,7 мм с использованием предложенного экспериментального стенда (рисунок 2.4.1.1) представляется нецелесообразным по причине того, что в предложенной компоновке держатель (толщина 250 мкм) будет оказывать сильное влияние на процесс лучисто-конвективного теплообмена, создавая значительные погрешности и затрудняя интерпретацию результатов.

Установлены минимальные температуры внешней среды в условиях лучисто-конвективной теплопередачи, необходимые для инициирования процесса нуклеации в капле расплава гелеобразного топлива при варьировании начального размера (R_d) и начальной температуры (T_0) частицы топлива (рисунок 4.1.2.5).

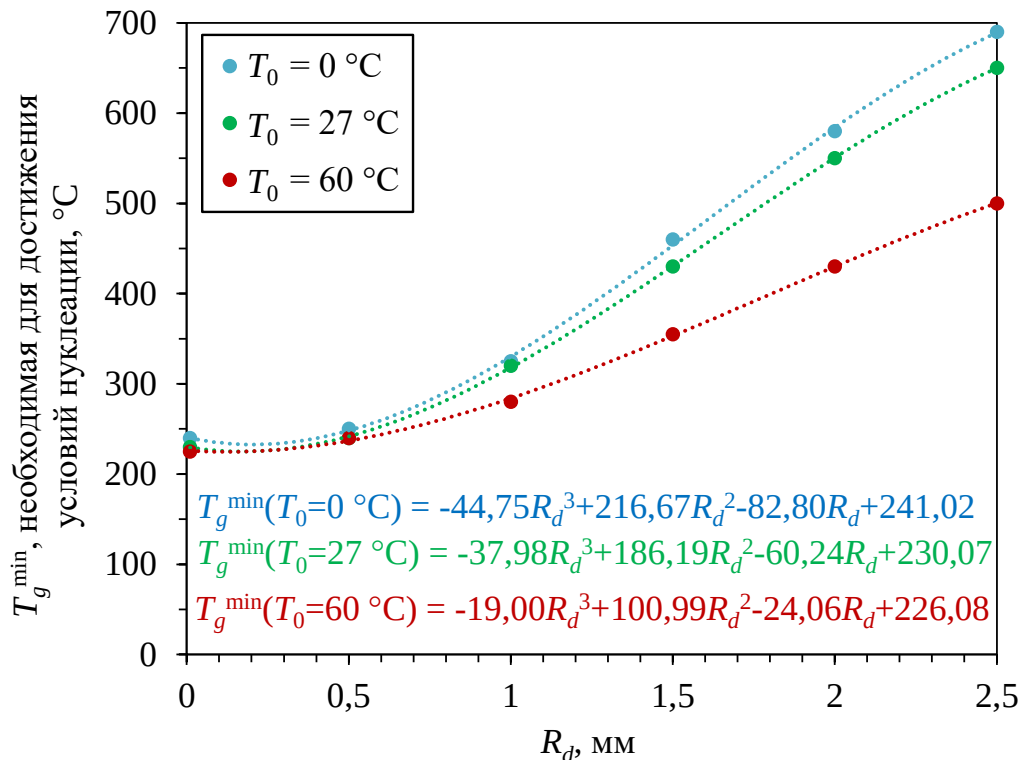


Рисунок 4.1.2.5 – Минимальные температуры внешней среды ($T_g^{\min}$), необходимые для достижения условий нуклеации частицами маслonaполненного криогеля при различных начальных размерах (R_d) и начальных температурах (T_0) частиц

Температура источника лучисто-конвективного нагрева является характерным параметром для энергетических установок, определяющим как скорость нагрева, так и тепловой поток, подводимый к частицам топлива. Поэтому для внедрения гелеобразных топлив в теплоэнергетические и двигательные установки получены предельные температуры источника нагрева, необходимые для реализации целевых процессов – нуклеации и зажигания – при варьировании начальных размеров и температур топлива, характерных для различных методов подачи топлива в камеру сгорания. При варьировании в широких диапазонах начального размера ($R_d=0,01\text{--}2,5$ мм) и начальной температуры ($T_0=0\text{--}60$ °С) частицы топлива минимальные температуры внешней среды, необходимые для достижения условий нуклеации лежат в диапазоне $T_g^{\min}=225\text{--}690$ °С. Важно отметить, что для частиц одинакового размера минимальные температуры, требуемые для достижения условий нуклеации в объеме расплава топлива в исходном жидком состоянии ($T_0=60$ °С – начальная температура выше температуры плавления полимерного компонента), принимают значения на 6–28 % ниже ($T_g^{\min}=225\text{--}500$ °С), чем для топлива в гелеобразном состоянии ($T_g^{\min}=240\text{--}690$ °С при $T_0=0$ °С).

Таким образом, полученные функциональные зависимости (рисунок 4.1.2.5) предельных значений начальных условий (температура источника лучисто-конвективного нагрева, начальный размер и начальная температура частицы), необходимых для инициирования процесса нуклеации, далее будут использованы для определения условий, необходимых для воспламенения частицы гелеобразного топлива в условиях диспергирования.

4.2 Зажигание мелкодисперсных фрагментов гелеобразного топлива в условиях диспергирования

Согласно полученным экспериментальным данным, после достижения условий формирования первого центра нуклеации в течение короткого промежутка времени происходит интенсивное диспергирование, сопровождающееся разлетом мелкодисперсных фрагментов от основной капли расплава топлива. Отделяющиеся от основной капли мелкодисперсные фрагменты/капли расплава топлива попадают в высокотемпературную область окружающего воздуха за границами низкотемпературной области, сформированной парами воды и горючей жидкости, в результате чего интенсивно испаряются и воспламеняются. Воспламенившиеся фрагменты являются источником воспламенения парогазовой смеси в окрестности основной капли и последующего горения расплава топлива.

Экспериментально подтверждено, что для гелеобразного топлива на основе маслонаполненного криогеля время от начала теплового воздействия до момента достижения частицей топлива условий диспергирования (t_N) на порядок больше времени протекания процесса диспергирования до зажигания топлива. Соответственно, для целей практического приложения время задержки зажигания (t_d) частиц гелеобразного топлива может быть определено как время от начала прогрева до момента зажигания первого отделившегося фрагмента в результате диспергирования основной капли расплава топлива.

В результате обработки высокоскоростных видеозаписей процесса диспергирования частицы маслонаполненного криогеля методом теневой фотографии (SP) в программном обеспечении Actual Flow определены размеры и количество вторичных фрагментов, образующихся в результате диспергирования. На основании полученных данных получено распределение фрагментов, отделившихся в процессе диспергирования частиц маслонаполненного криогеля, по размерам (рисунок 4.2.1). Около половины отделившихся фрагментов составляют дочерние капли с размерами до 0,1 мм.

Таким образом, в математической модели начальный радиус частицы топлива будет принят равным $r_d=0,05$ мм.

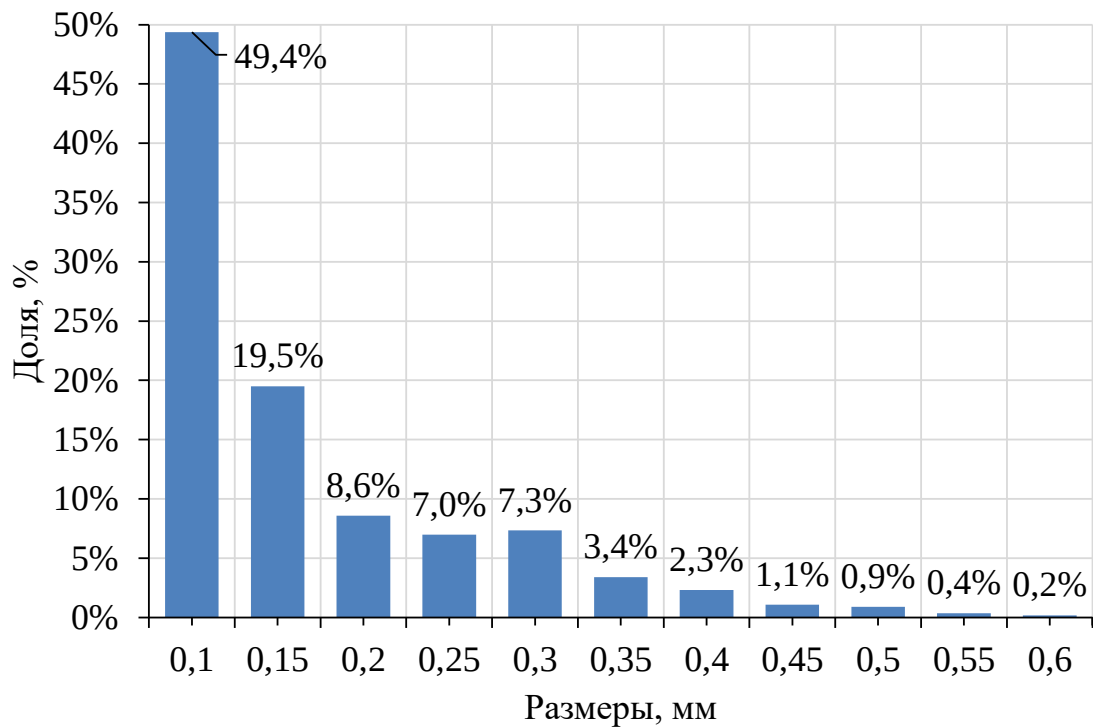


Рисунок 4.2.1 – Распределение по размерам фрагментов, отделившихся в процессе диспергирования частиц маслonaполненного криогеля

Таким образом, математическая модель формирования центров нуклеации (раздел 4.1.1) может быть дополнена еще одной стадией, описывающей зажигание единичного фрагмента гелеобразного топлива, отделившегося в результате диспергирования, при движении в высокотемпературной воздушной среде.

4.2.1 Математическая модель зажигания мелкодисперсных фрагментов гелеобразного топлива в условиях диспергирования

Процессы тепломассопереноса и экзотермического реагирования в области решения задачи зажигания описываются системой дифференциальных уравнений в частных производных, записанных в сферической системе координат. Математическая модель сформулирована в одномерной постановке, симметричной относительно центра фрагмента топлива, вследствие равномерности подвода теплоты к поверхности в форме сферы в реальной практике.

Алгоритм решения задачи зажигания предполагал реализацию нескольких вычислительных схем, каждая из которых определялась геометрией области решения задачи, соответствующей разным этапам протекания физико-химических процессов в течение индукционного периода.

Основные теплофизические свойства компонентов и характеристики физико-химических процессов приведены в разделе 4.1.1 (таблицы 4.1.1 и 4.1.2). Значения скорости воздуха относительно фрагмента топлива u_d принимались в соответствии с экспериментально установленными зависимостями скоростей движения фрагментов топлива в процессе диспергирования от температуры греющей среды (таблица 3.2.1). Начальные условия соответствуют условиям окончания предыдущего этапа (раздел 4.1.1).

Размер области решения в четыре раза превышает начальный радиус мелкодисперсного фрагмента топлива (r_d), который принимался согласно экспериментально полученным данным равным 0,05 мм. Начальная температура фрагмента принималась равной температуре нуклеации основной капли расплава топлива $T_0 = T^N$, температура окружающего воздуха (T_g) варьировалась от 600 до 1000 °C с шагом в 100 градусов.

Начальные условия:

$$T_{oil} = T_{PVA} = T_0; Y_{oil} = 0,5; Y_{PVA} = 0,5.$$

Так как отделившейся фрагмент гелеобразного топлива движется от поверхности основной капли в высокотемпературную область окружающего

воздуха через относительно низкотемпературную область, сформированную парами воды и горючей жидкости, температура газовой среды на правой границе области расчета будут изменяться в соответствии с законом движения отделившегося фрагмента:

$$T_G = T^N + \frac{u_d \cdot t \cdot (T_g - T^N)}{R_l - R_{PVA}}, \quad (4.2.1.1)$$

где T^N , °C; R_l , мм; R_{PVA} , мм – данные с окончания предыдущего этапа.

В качестве критерия зажигания принято условие превышения температурой в зоне экзотермического реагирования температуры окружающего воздуха ($T > T_g$).

Взаимосвязанные процессы тепломассопереноса, фазовых превращений и химического реагирования в области решения задачи описываются системой нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных в сферической постановке [110]. Далее последовательно будут описаны расчетные схемы, характеризующие процессы, протекающие от момента реализации диспергирования до достижения условий зажигания отделившегося фрагмента гелеобразного топлива.

4.2.1.1 Первая расчетная схема: разделение компонентов расплава, испарение раствора загустителя

Слой расплава топлива на поверхности частицы, как обсуждалось выше, с течением времени разделяется на два компонента: горючую жидкость и раствор загустителя (рисунок 4.2.1.1.1). Из-за различия поверхностных натяжений жидких компонентов горючая жидкость концентрируется ближе к центру капли, а загуститель формирует оболочку на поверхности и постепенно с нее испаряется. Капля топлива прогревается до полного испарения загустителя или до момента воспламенения.

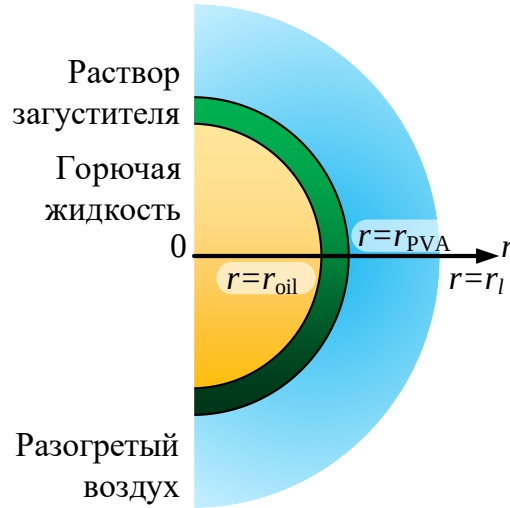


Рисунок 4.2.1.1.1 – Физическая модель первого этапа: прогрев компонентов расплава, испарение раствора загустителя

Уравнение теплопроводности для горючей жидкости ($0 < r < r_{oil}$):

$$\rho_{oil}(T)C_{oil}(T)\frac{\partial T_{oil}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{oil}(T) r^2 \frac{\partial T_{oil}}{\partial r} \right). \quad (4.2.1.1.1)$$

Уравнение теплопроводности для загустителя ($r_{oil} < r < r_{PVA}$):

$$\rho_{PVA}(T)C_{PVA} \frac{\partial T_{PVA}}{\partial t} = \lambda_{PVA} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_{PVA}}{\partial r} \right). \quad (4.2.1.1.2)$$

Уравнение энергии для парогазовой смеси ($r_{PVA} < r < r_l$):

$$\rho_{gas}(T)C_{gas}(T)\frac{\partial T_{gas}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{gas}(T) r^2 \frac{\partial T_{gas}}{\partial r} \right). \quad (4.2.1.1.3)$$

Уравнение диффузии паров загустителя в воздухе ($r_{PVA} < r < r_l$):

$$\begin{cases} \frac{\partial Y_{pva}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{pva}(T) r^2 \frac{\partial Y_{pva}}{\partial r} \right); \\ Y_{pva} + Y_{air} = 1. \end{cases} \quad (4.2.1.1.4)$$

Граничные условия:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad (4.2.1.1.5)$$

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{oil}}(T) \frac{\partial T_{\text{oil}}}{\partial r} \Big|_{r=r_{\text{oil}}^-} = -\lambda_{\text{PVA}} \frac{\partial T_{\text{PVA}}}{\partial r} \Big|_{r=r_{\text{oil}}^+}; \\ T|_{r=r_{\text{oil}}^+} = T|_{r=r_{\text{oil}}^-}. \end{cases} \quad (4.2.1.1.6)$$

Координата фазовой границы «раствор загустителя (ПВС) – разогретый воздух» – $r=r_{\text{PVA}}$ (рисунок 4.2.1.1.1) – вычислялась по изменению объема капли за шаг по времени Δt при текущей массовой скорости испарения загустителя W_{PVA} :

$$r_{\text{PVA}} = \sqrt[3]{(r_{\text{PVA}} + \Delta r)^3 - \frac{3(r_{\text{PVA}} + \Delta r)^2 W_{\text{PVA}}(T) \Delta t}{\rho_{\text{PVA}}(T)}}; \quad (4.2.1.1.7)$$

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{PVA}} \frac{\partial T_{\text{PVA}}}{\partial r} \Big|_{r=r_{\text{PVA}}} = -\varepsilon \sigma \left((T_g)^4 - (T|_{r=r_{\text{PVA}}})^4 \right) - \\ \quad - \alpha_{\text{air}}(T) (T_g - T|_{r=r_{\text{PVA}}}) + L_{\text{PVA}} W_{\text{PVA}}(T); \\ \frac{\partial Y_{\text{pva}}}{\partial r} \Big|_{r=r_{\text{PVA}}} = -\frac{W_{\text{PVA}}(T)}{\rho_{\text{pva}} D_{\text{pva}}(T)}; \end{cases} \quad (4.2.1.1.8)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial Y_{\text{pva}}}{\partial r} \Big|_{r=r_l} = 0; \\ T|_{r=r_l} = T_g; \\ \frac{\partial Y_{\text{air}}}{\partial r} \Big|_{r=r_l} = 0. \end{cases} \quad (4.2.1.1.9)$$

В качестве критерия воспламенения принято условие превышения температурой парогазовой смеси в окрестности частицы топлива начальной температуры окружающего воздуха T_g (условий воспламенения Н.Н. Семенова и Д.А. Франк-Каменецкого) [108].

Условие перехода к следующей расчетной схеме:

$$\frac{r_{\text{PVA}} - r_{\text{oil}}}{\Delta r} < 3. \quad (4.2.1.1.10)$$

При реализации данного этапа исследуемого процесса предполагалось, что пары загустителя являются инертным компонентом газовой смеси,

который не участвует в химических реакциях, протекающих в окрестности капли топлива. Процессы испарения и диффузии относительно холодных паров загустителя оказывают влияние только на формирование температурного поля в области решения задачи зажигания.

4.2.1.2 Вторая расчетная схема: испарение горючей жидкости

После полного испарения слоя раствора загустителя происходил прогрев и испарение оставшейся капли горючей жидкости (рисунок 4.2.1.2.1).

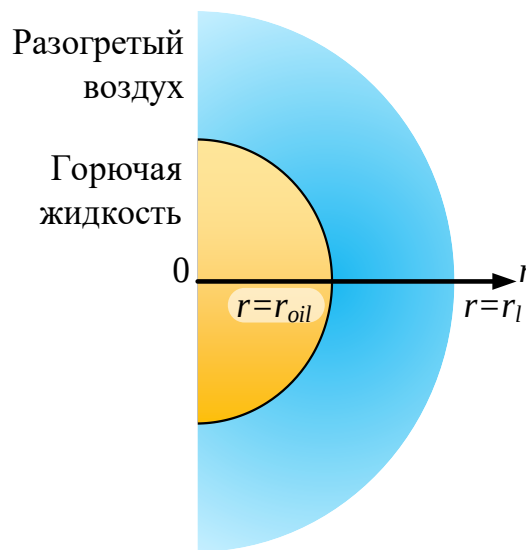


Рисунок 4.2.1.2.1 – Физическая модель второго этапа: испарение горючей жидкости

Уравнение теплопроводности для горючей жидкости ($0 < r < r_{oil}$):

$$\rho_{oil}(T)C_{oil}(T)\frac{\partial T_{oil}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{oil}(T) r^2 \frac{\partial T_{oil}}{\partial r} \right). \quad (4.2.1.2.1)$$

Уравнение диффузии паров горючей жидкости в воздухе ($r_{oil} < r < r_l$):

$$\begin{cases} \rho_{gas}(T) \frac{\partial Y_f}{\partial t} = \rho_{gas}(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_f(T) r^2 \frac{\partial Y_f}{\partial r} \right) - w_f(T); \\ Y_f + Y_{air} = 1. \end{cases} \quad (4.2.1.2.2)$$

Уравнение энергии для парогазовой смеси ($r_{oil} < r < r_l$):

$$\rho_{\text{gas}}(T)C_{\text{gas}}(T)\frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda_{\text{gas}}(T)r^2\frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial r}\right) + Q_f w_f(T). \quad (4.2.1.2.3)$$

Граничные условия:

$$\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=0} = 0. \quad (4.2.1.2.4)$$

Координата фазовой границы «горючая жидкость – разогретый воздух» – $r=r_{\text{oil}}$ (рисунок 4.2.1.2.1) – вычислялась по изменению объема капли за шаг по времени Δt при текущей массовой скорости испарения горючей жидкости W_{oil} :

$$r_{\text{oil}} = \sqrt[3]{(r_{\text{oil}} + \Delta r)^3 - \frac{3(r_{\text{oil}} + \Delta r)^2 W_{\text{oil}}(T) \Delta t}{\rho_{\text{oil}}(T)}}; \quad (4.2.1.2.5)$$

$$\left\{ \begin{aligned} -\lambda_{\text{oil}}(T)\left.\frac{\partial T_{\text{oil}}}{\partial r}\right|_{r=r_{\text{oil}}} &= -\varepsilon\sigma\left((T_g)^4 - (T|_{r=r_{\text{oil}}})^4\right) - \\ &\quad - \alpha_{\text{air}}(T)(T_g - T|_{r=r_{\text{oil}}}) + L_{\text{oil}}(T)W_{\text{oil}}(T); \end{aligned} \right. \quad (4.2.1.2.6)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \left.\frac{\partial Y_f}{\partial r}\right|_{r=r_{\text{oil}}} &= -\frac{W_{\text{oil}}(T)}{\rho_f D_f(T)}; \\ T|_{r=r_i} &= T_G; \\ \left.\frac{\partial Y_{\text{air}}}{\partial r}\right|_{r=r_i} &= 0; \\ \left.\frac{\partial Y_f}{\partial r}\right|_{r=r_i} &= 0. \end{aligned} \right. \quad (4.2.1.2.7)$$

Условия останова расчета:

$$\frac{r_{\text{oil}}}{\Delta r} < 3. \quad (4.2.1.2.8)$$

При формулировке задачи на данном этапе предполагалось, что газовая среда в окрестности частицы топлива является смесью паров горючей жидкости и воздуха, при этом игнорируется наличие паров загустителя, образовавшихся на предыдущем этапе исследуемого процесса. Физически такое допущение обусловлено вытеснением паров загустителя из зоны непосредственной близости к топливной частице в окружающее пространство

вследствие интенсивного выхода паров горючей жидкости с поверхности расплавленного топлива в газовую среду. Для решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими начальными и нелинейными граничными условиями использован алгоритм (рисунок 4.2.1.2.2), основанный на применении группы численных методов: конечных разностей, итераций и прогонки с использованием неявной четырехточечной разностной схемы.

Верификация разработанной математической модели и алгоритма численного решения выполнены проверкой консервативности используемой разностной схемы. Погрешность выполнения закона сохранения энергии в области решения задачи зажигания вычислялась на каждом шаге по времени. При варьировании в достаточно широких диапазонах значений шага по пространственной координате ($\Delta r = 0,1 \dots 10$ мкм) и шага по времени ($\Delta t = 10^{-7} \dots 10^{-3}$ с) установлено, что относительно небольшое отклонение выполнения баланса энергии (интегральное значение не превышало 5,1 %) в рассматриваемой системе наряду с малыми вычислительными затратами по определению характеристик зажигания достигается при шагах $\Delta r = 1$ мкм и $\Delta t = 0,1$ мс.

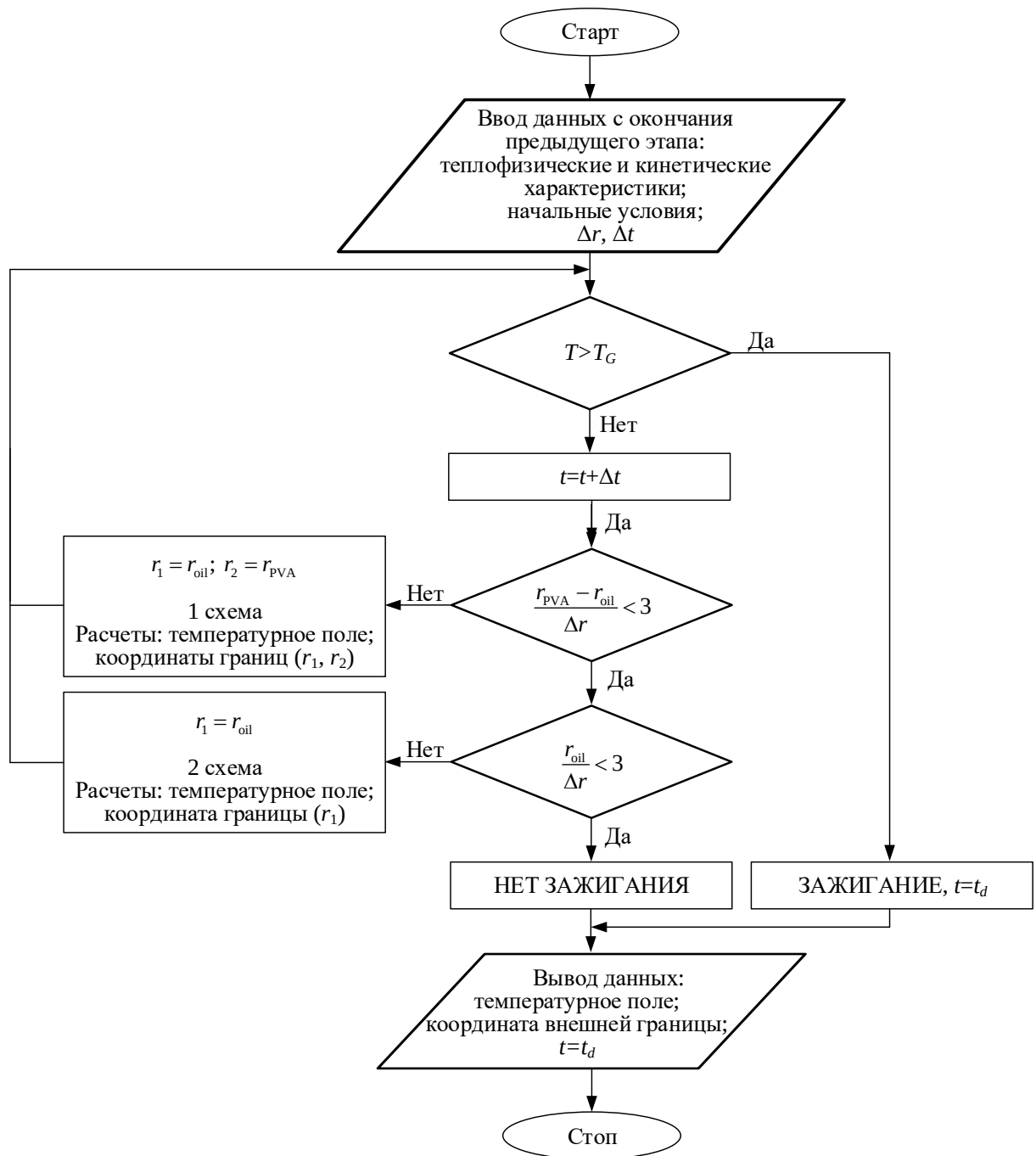


Рисунок 4.2.1.2.2 – Блок-схема алгоритма численного решения задачи зажигания мелкодисперсного фрагмента гелеобразного топлива после диспергирования капли расплава

4.2.2 Результаты численного моделирования и анализ их достоверности

В результате численного моделирования процесса воспламенения мелкодисперсного фрагмента гелеобразного топлива установлены пространственно-временные распределения температуры в системе «фрагмента топлива – разогретый воздух» (рисунок 4.2.2.1).

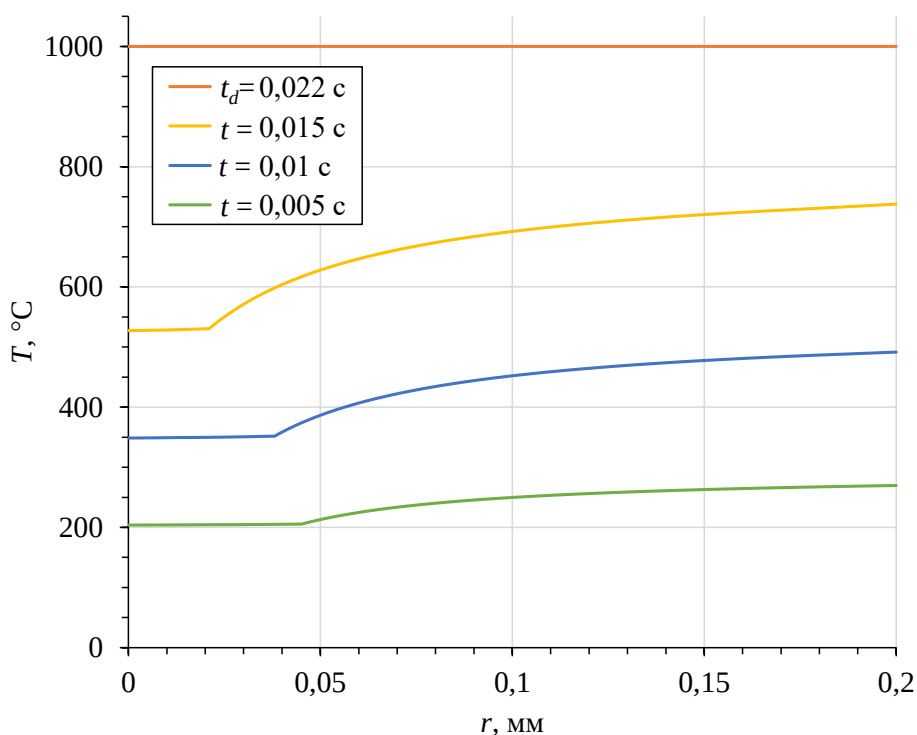


Рисунок 4.2.2.1 – Профили температуры мелкодисперсного фрагмента гелеобразного топлива ($r_d=0,05$ мм) в течение индукционного периода до момента зажигания при $T_g=1000$ °C

Положение точек перегиба на графике отражает локализацию межфазной границы поверхности топливного фрагмента. При прогреве капли топлива точка перегиба смещается ближе к ее центру, что связано с уменьшением радиуса капли в результате испарения. Кроме того, температура на правой границе области расчета увеличивается с течением времени пока не достигает температуры T_g , что обусловлено движением мелкодисперсного фрагмента через относительно низкотемпературную область, сформированную парами воды и горючей жидкости, вблизи поверхности

основной капли расплава топлива.

На рисунке 4.2.2.2 приведены зависимости времени задержки зажигания от температуры окружающего воздуха, полученные при экспериментальных исследованиях и при численном моделировании.

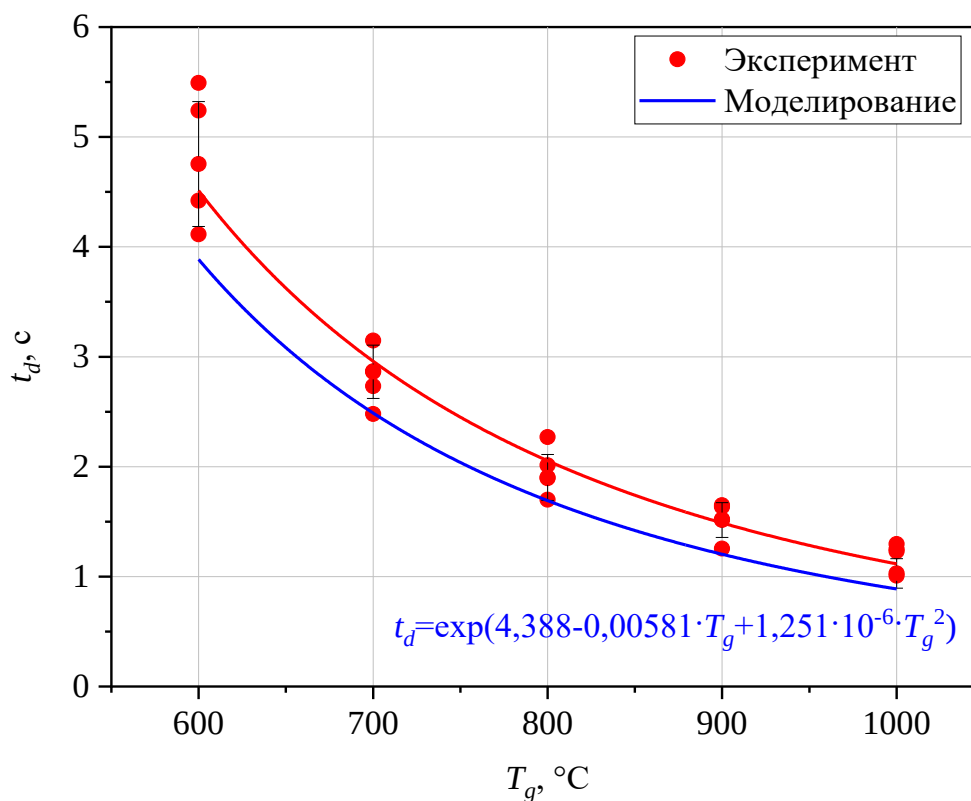


Рисунок 4.2.2.2 – Зависимости времен задержки зажигания от температуры окружающего воздуха, полученные при экспериментальном исследовании и численном моделировании, для частиц с начальным размером $R_d=1$ мм

Как было описано в физической постановке модели зажигания гелеобразного топлива в условиях диспергирования, после формирования первого центра нуклеации протекает интенсивный процесс диспергирования, сопровождаемый отделением мелкодисперсных фрагментов от основной капли расплава топлива. Соответственно, время задержки зажигания при численном моделировании рассчитывают путем суммирования времени достижения условий нуклеации для топливной частицы (t_N) и времени задержки зажигания отделившегося мелкодисперсного фрагмента топлива.

По результатам моделирования и экспериментального исследования отличие в определении значений времен задержки зажигания для частицы гелеобразного топлива при варьировании температуры окружающего воздуха в пределах 600–1000 °С не превышает 17 %. Кроме того, получена функциональная зависимость между основной энергетической характеристикой топлива – временем задержки зажигания (t_d), и температурой источника нагрева (T_g), которая может быть использована для разработки технических решений для успешного внедрения гелеобразных топливных систем в теплоэнергетические и двигательные установки.

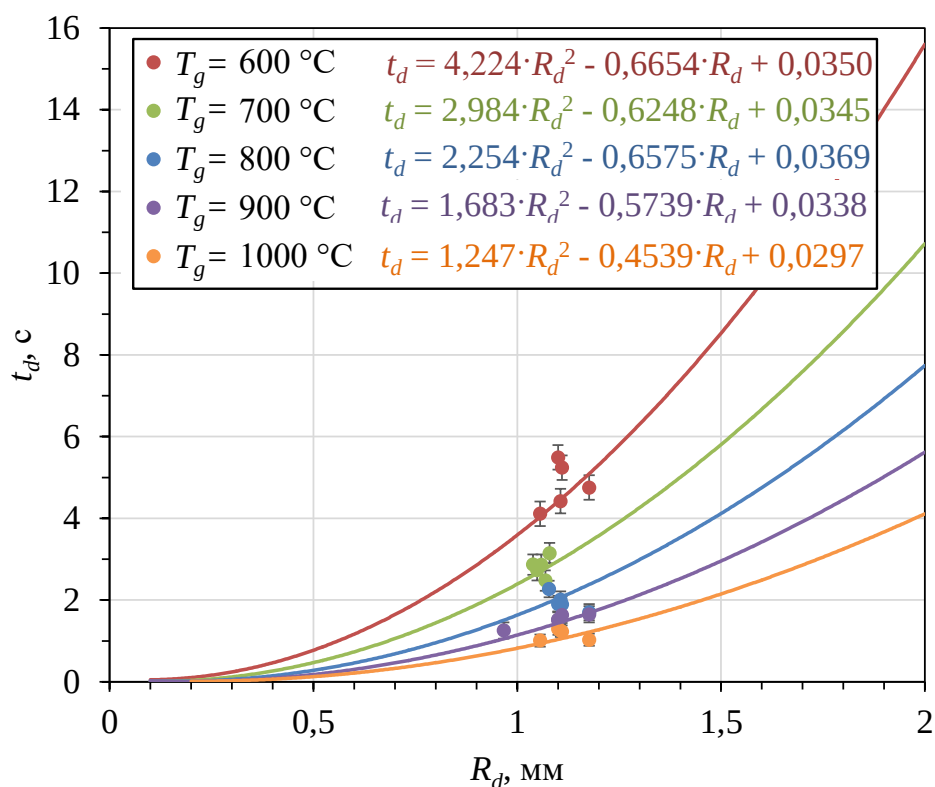


Рисунок 4.2.2.3 – Зависимости времен задержки зажигания, полученные при экспериментальном исследовании (точки) и численном моделировании (кривые), от начального радиуса частицы гелеобразного топлива при варьировании температуры окружающего воздуха в диапазоне $T_g=600–1000$ °С

С использованием разработанной математической модели зажигания

частицы гелеобразного топлива в условиях диспергирования получены зависимости (рисунок 4.2.2.3) времен задержки зажигания ($t_d=0,012\text{--}15,6$ с) от начального диаметра частицы ($R_d=0,1\text{--}2,0$ мм) при варьировании температуры окружающего воздуха в диапазоне $T_g=600\text{--}1000$ °С. Отличие результатов численного моделирования и экспериментальных данных не превышает 20 %.

Кроме того, получена функциональная зависимость (рисунок 4.2.2.4) характерного размера области зажигания (d_d) от температуры воздуха (T_g).

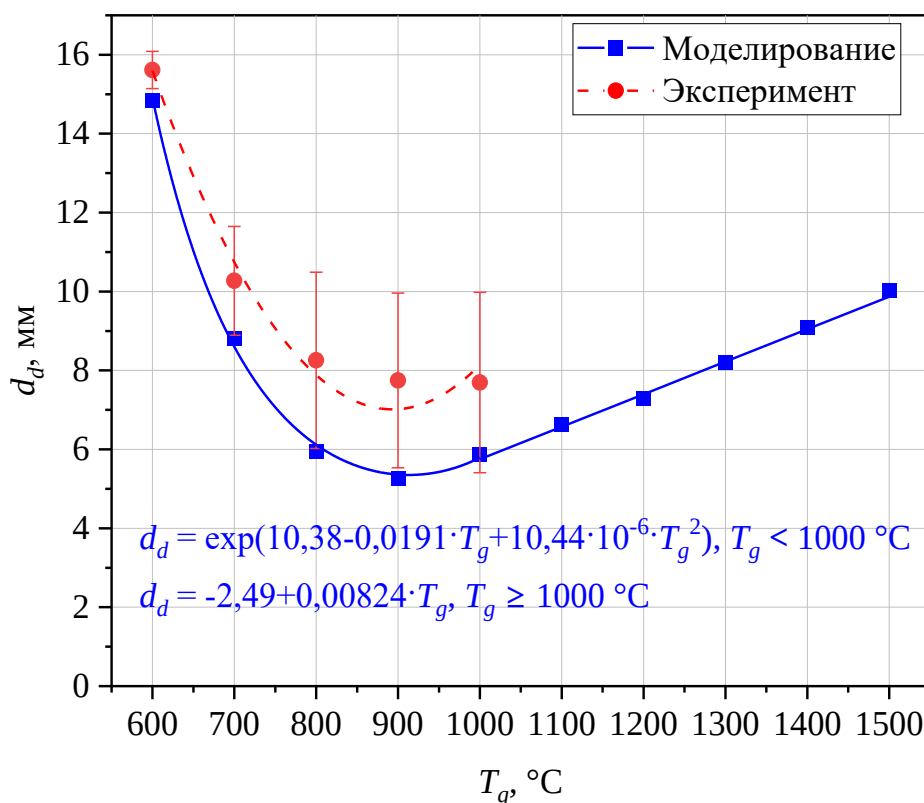


Рисунок 4.2.2.4 – Зависимости характерного размера области зажигания (d_d) от температуры окружающего воздуха, полученные при экспериментальном исследовании и численном моделировании

Отличие результатов численного моделирования и экспериментальных данных при варьировании температуры в диапазоне $T_g=600\text{--}1000$ °С не превышает 32 %. Отличия данных, полученных при экспериментальном исследовании и численном моделировании, обусловлены, в большей степени, потерями теплоты при работе источника нагрева, которые не учитываются в

модели, в меньшей степени – допущением о мгновенном отделении мелкодисперсного фрагмента топлива после достижения капель расплава условий нуклеации. Длительность неучтенного короткого промежутка времени между моментом формирования первого зародыша пузыря и отделением вторичного фрагмента в результате диспергирования с повышением температуры источника нагрева будет уменьшаться. Тем не менее, отличие результатов численного моделирования и экспериментального исследования с повышением температуры источника нагрева увеличивается, что дает основания заключить о решающей роли тепловых потерь источника нагрева при проведении эксперимента. Таким образом, можно заключить, что получено удовлетворительное соответствие результатов численного моделирования с экспериментальными данными.

Согласно результатам моделирования (рисунок 4.2.2.4), размер области зажигания частицы маслonaполненного криогеля в условиях диспергирования при $T_g=600\text{--}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ принимает значения в диапазоне от 5,3 мм до 14,8 мм, причем минимальные значения характерны для $T_g=900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Перегиб графика кусочно-заданной функции $d_d(T_g)$ обусловлен совокупным влиянием зависимостей двух характеристик, определяющих размер области зажигания, от температуры окружающего воздуха: скорости движения (таблица 3.2.1) и времени задержки зажигания отделившегося фрагмента. Соответственно, если в области температур $T_g=600\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ размер области зажигания определяется в основном временем задержки зажигания мелкодисперсного фрагмента, то при температурах $T_g \geq 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ – скоростью движения фрагмента.

Теоретически определена минимальная температура источника нагрева, необходимая для зажигания мелкодисперсного фрагмента гелеобразного топлива в условиях его движения через термически неоднородную область паров в окрестности основной капли расплава, которая составила $T_g^{\min}=580\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, на основании полученной зависимости (рисунок 4.1.2.5) минимальных температур внешней среды, требуемых для инициирования процессов нуклеации частиц маслonaполненного криогеля, определены

диапазоны необходимых начальных условий (R_d , T_0 , T_g) для гарантированного зажигания частицы гелеобразного топлива в условиях диспергирования (рисунок 4.2.2.5).

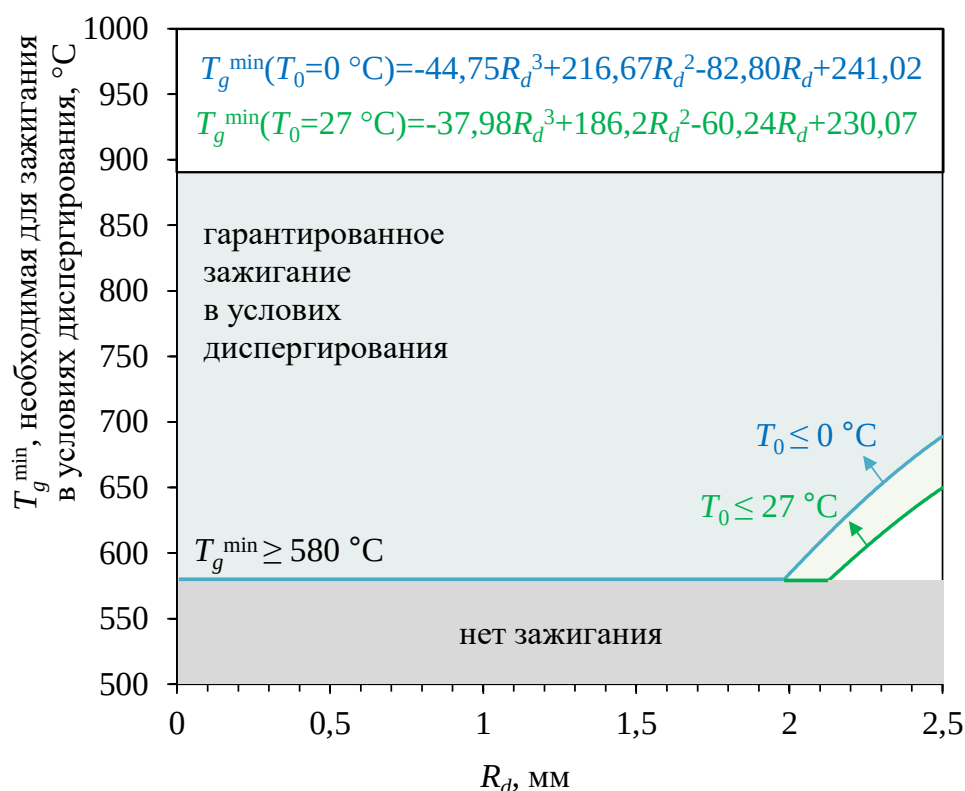


Рисунок 4.2.2.5 – Области (выделены цветом) необходимых начальных условий для частиц гелеобразного топлива (R_d , T_0) и источника лучисто-конвективного нагрева (T_g) для гарантированного зажигания маслonaполненного криогеля в условиях диспергирования

Установлено, что для частиц топлива с начальным радиусом R_d менее 2,0 мм температура источника лучисто-конвективного нагрева $T_g^{\min}=580\text{ °C}$ является предельной для воспламенения в условиях диспергирования. В то же время, для частиц с начальным радиусом более 2,0 мм минимальная температура источника лучисто-конвективного нагрева, необходимая для зажигания в условиях диспергирования, будет зависеть, как от начального радиуса, так и от начальной температуры частицы гелеобразного топлива, однако будет принимать значения не менее 580 °C.

Результаты и выводы по четвертой главе

1. На основе экспериментальных и теоретических исследований разработан новый подход к моделированию процесса диспергирования капли расплава гелеобразного топлива, который был положен в основу прогностической математической модели формирования центров нуклеации при взаимодействии частицы гелеобразного топлива с высокотемпературной средой окислителя в условиях лучисто-конвективного нагрева при варьировании температуры источника нагрева в диапазоне 400–800 °С.

2. Установлены минимальные температуры греющей среды ($T_g^{\min}=225\text{--}690\text{ °С}$) в условиях лучисто-конвективной теплопередачи, необходимые для инициирования процессов нуклеации в капле расплава гелеобразного топлива при варьировании в широких диапазонах начального размера ($R_d=0,01\text{--}2,5\text{ мм}$) и начальной температуры частицы топлива ($T_0=0\text{--}60\text{ °С}$). Полученные результаты являются основой для разработки технических устройств для энергоэффективного инициирования горения энергоресурсов в гелеобразном состоянии с гарантированным протеканием процесса диспергирования, позволяющего значительно интенсифицировать, как мощность энерговыделения, так и полноту выгорания.

3. На основании полученных экспериментальных данных о закономерностях зажигания маслonaполненных криогелей после достижения условий нуклеации, разработана математическая модель зажигания гелеобразных топлив в условиях диспергирования, включающая математическую модель формирования центров нуклеации при взаимодействии частицы гелеобразного топлива с высокотемпературной средой окислителя в условиях лучисто-конвективного нагрева, дополненную математической моделью зажигания единичного фрагмента гелеобразного топлива, отделившегося в результате диспергирования, при движении в высокотемпературной воздушной среде, учитывающая температурную неоднородность вблизи поверхности основной капли расплава топлива,

обусловленную испарением загустителя и горючей жидкости. Получено удовлетворительное соответствие результатов численного моделирования экспериментальным данным, как на этапе формирования первого центра нуклеации (при варьировании температуры воздуха в диапазоне 400–800 °С отличие результатов не превышает 12 %; при варьировании начального радиуса частицы в диапазоне 0,05–2,00 мм отличие результатов не превышает 25 %), так и на последующем этапе зажигания частицы гелеобразного топлива в условиях диспергирования (при варьировании температуры воздуха в диапазоне 600–1000 °С отличие результатов не превышает 20 %; при варьировании начального радиуса частицы в диапазоне 0,05–2,00 мм отличие результатов не превышает 17 %).

4. С использованием разработанной математической модели зажигания частицы гелеобразного топлива в условиях диспергирования определены диапазоны необходимых начальных условий (температура источника лучисто-конвективного нагрева, начальный размер и начальная температура частицы) для гарантированного зажигания частицы гелеобразного топлива в условиях диспергирования: для частиц топлива с начальным радиусом менее 2,0 мм температура источника лучисто-конвективного нагрева 580 °С является предельной для воспламенения в условиях диспергирования. Установлены зависимости между характеристиками зажигания маслonaполненных криогелей (время задержки зажигания, характерный размер области зажигания) и входными параметрами системы «топливо–разогретый воздух» (температура источника нагрева, начальная температура топлива, начальный размер топливных частиц), которые могут быть использованы для разработки технических решений применения гелеобразных топлив в энергогенерирующих установках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработанные экспериментальные подходы, основанные на применении методик высокоскоростной видеорегистрации, малоинерционных контактных и бесконтактных методов измерения температуры, а также термогравиметрии, позволили установить пороговые значения температуры окислительной среды (550–650 °C), обеспечивающие воспламенение типичных гелеобразных топливных композиций в условиях диспергирования капель расплава. При варьировании параметров системы в широких пределах (исследованы частицы восьми составов гелеобразного топлива размером около 2 мм при температурах окружающего воздуха 600–1000 °C и концентрациях окислителя 5,5–21,0 %) времена задержки зажигания варьируются от 1 до 16 с, скорости движения мелкодисперсных фрагментов после диспергирования капли расплава топлива – от 0,3 до 1,4 м/с, средние размеры (диаметр) области выгорания компонентов топлива – от 7 до 15 мм.

2. Сформулирована и обоснована гипотеза, основанная на представлениях термодинамики смачивания и теории двухкомпонентной поверхностной энергии веществ и материалов, о влиянии компонентного состава гелеобразных топлив на закономерности и характеристики протекания их горения в условиях диспергирования. Диспергирование, обусловленное формированием гетерогенных центров парообразования, реализуется только при достижении условий нуклеации в окрестности раздела компонентов капли расплава. Поэтому необходимо, чтобы в топливной смеси в поверхностном натяжении одного жидкого компонента преобладала полярная составляющая (полярность > 50 %), а в поверхностном натяжении другого – дисперсионная составляющая (полярность ≤ 10 %). Диспергирование возможно интенсифицировать до 2,5 раз путем введения в состав гелеобразного топлива пористых горючих микрочастиц, воздушные пузырьки в порах которых служат дополнительными центрами гетерогенного зародышеобразования.

3. При проведении экспериментальных исследований в условиях лучисто-конвективного нагрева для составов гелеобразных топлив на основе маслонеполненного криогеля разработана физическая модель стадий развития

процесса диспергирования. Частица гелеобразного топлива при нагревании переходит в жидкое состояние в результате плавления полимерного компонента, из-за разницы в поверхностном натяжении загуститель образует слой на поверхности капли горючей жидкости, дальнейший прогрев капли приводит к образованию локальных очагов разрывов свободных границ раздела (гетерогенных зародышей пузырей) на границе раздела жидкостей, паровые пузырьки увеличиваются в размерах и разрушают оболочку загустителя, вдувая при схлопывании горючие пары в высокотемпературную окислительную среду и интенсифицируя горение капли расплава топлива.

4. Добавление в гелеобразную топливную композицию металлических частиц в концентрации 30 % масс. снижает интенсивность диспергирования капель расплава топлива в 2,7–3,4 раза при прочих идентичных условиях по причине относительно высокой теплопроводности металлов. В результате воспламенение происходит либо с частичным диспергированием (в случае относительно небольшого повышения теплопроводности), либо вообще без диспергирования (в случае высокой теплопроводности). Диспергирование протекает уже после газофазного зажигания топлива (характерное время пика интенсивности диспергирования принимает значения в 1,2–2,2 раза больше, чем для исходного маслonaполненного криогеля) в условиях подвода дополнительной теплоты от горения паров горючей жидкости, что интенсифицирует массовую скорость выгорания компонентов основной капли расплава топлива до 2 раз.

5. На основании экспериментальных и теоретических исследований разработана математическая модель зажигания гелеобразных топлив на основе маслonaполненных криогелей в условиях диспергирования, включающая модель формирования центров нуклеации при взаимодействии частицы гелеобразного топлива с высокотемпературной средой окислителя в условиях лучисто-конвективного нагрева, дополненную моделью зажигания одиночного фрагмента гелеобразного топлива, отделившегося в результате диспергирования, при движении в высокотемпературной воздушной среде, учитывающая температурную неоднородность газовой среды вблизи поверхности основной капли расплава топлива,

обусловленную испарением загустителя и горючей жидкости. Получено удовлетворительное соответствие результатов численного моделирования экспериментальным данным, как на этапе формирования первого центра нуклеации (при варьировании температуры окружающего воздуха в диапазоне 400–800 °С отличие результатов не превышает 12 %; при варьировании начального радиуса частицы в диапазоне 0,05–2,00 мм отличие результатов не превышает 25 %), так и на последующем этапе зажигания частицы гелеобразного топлива в условиях диспергирования (при варьировании температуры окружающего воздуха в диапазоне 600–1000 °С отличие результатов не превышает 20 %; при варьировании начального радиуса частицы в диапазоне 0,05–2,00 мм отличие результатов не превышает 17 %).

6. С применением разработанных физических и математических моделей выполнены параметрические исследования, позволившие установить зависимости между выходными характеристиками (время задержки зажигания, характерный размер области зажигания) и входными параметрами (температура источника нагрева, начальная температура топлива, начальный размер топливных частиц) для условий, соответствующих перспективным энергетическим установкам и двигателям.

7. С применением метода многопараметрического анализа проведена сравнительная оценка относительной эффективности исследованных составов гелеобразных топлив на основе совокупности их теплоэнергетических и физико-механических характеристик. Для топлива с добавлением мелкодисперсных углеродистых частиц и для исходного маслonaполненного криогеля без добавок показатели относительной эффективности на 21–64 % выше, чем для остальных составов, что обусловлено, как их оптимальными для реализации процесса диспергирования характеристиками (низкая эффективная теплопроводность, высокая пористость частиц, низкая температура зажигания компонентов), так и повышенной прочностью полимерной матрицы, подходящей для длительного хранения и транспортировки (низкая скорость испарения горючего, относительно высокая адсорбирующая способность твердых частиц).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГПМЦ – гидроксипропилметилцеллюлоза

ДТА – дифференциально-термический анализ

ДТГ – деривативная термогравиметрия

НДМГ – несимметричный диметилгидразин

ПВС – поливиниловый спирт

ПО – программное обеспечение

СПЭ – свободная поверхностная энергия

ТГ – термогравиметрия

A^d – зольность в сухом состоянии, %

A_n – относительный показатель эффективности топлива

B_M – число массопередачи Сполдинга

B_T – число теплопередачи Сполдинга

C^{daf} – содержание углерода на сухое беззольное состояние, %

C – удельная теплоемкость, Дж/(кг·°С)

D – коэффициент диффузии, м²/с

d_{burn} – характерный размер области выгорания, мм

d_d – характерный размер области зажигания, мм

D_d – начальный диаметр частицы топлива, мм

E_a – энергия активации реакции, Дж/моль

G – модуль упругости, кПа

GCI – индекс сходимости сетки, %

H^{daf} – содержание водорода на сухое беззольное состояние, %

H_{max} – максимальная мощность выделения/поглощения теплоты, мВт/мг

I_p – интенсивность диспергирования, 1/с

k_0 – предэкспоненциальный множитель реакции, 1/с

L – удельная теплота парообразования, Дж/кг

Le – число Льюиса

M – молекулярная масса, кг/кмоль

N^{daf} – содержание азота на сухое беззольное состояние, %

Nu – число Нуссельта

O_2 – концентрация кислорода в газовой среде, %

O^{daf} – содержание кислорода на сухое беззольное состояние, %

P – давление, Па

Pr – число Прандтля

q – плотность теплового потока, кВт/м²

Q – тепловой эффект реакции, Дж/кг

$Q_{s,v}^a$ – высшая теплота сгорания, МДж/кг

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·°C)

R_d – начальный радиус частицы топлива, мм

Re – число Рейнольдса

R_l – размер области расчета, мм

R_{max} – максимальная скорость потери массы, %/мин

S – коэффициент Сазерленда

S_t^d – массовая доля общей серы на сухое состояние, %

T – температура, °C

T_0 – начальная температура топлива, °C

T^b – температура кипения, °C

T_b – температура окончания горения органической части топлива, °C

T_g – температура внешней среды, °C

$T_g^{\min}$ – минимальная температура внешней среды, °C

$T^{\max}$ – максимальная температура в процессе горения, °C

T_{max} – температура, соответствующая пику изменения массы R_{max} , °C

T_{melt} – температура плавления полимерного компонента гелеобразного топлива, °C

T^N – температура нуклеации, °C

T_{ign} – температура, при которой происходит воспламенение, °C

t – время, с

t_{burn} – время окончания горения, с

t_d – время задержки зажигания, с

t_N – время достижения условий нуклеации, с

u_d – скорость воздуха относительно фрагмента топлива, м/с

U_d – скорость воздуха относительно капли топлива, м/с

V_p – скорость движения фрагментов топлива в процессе диспергирования, м/с

W – массовая скорость испарения, кг/(м²·с)

w – массовая скорость химической реакции, кг/(м³·с)

X – молярная доля

x_i – нормированное значение критерия

Y – массовая доля

α – коэффициент теплообмена, Вт/(м²·°С)

β – скорость нагрева, °С/мин

γ – относительная деформация

Δr – шаг по пространственной координате, м

Δt – шаг по времени, с

ε – степень черноты частицы

λ – теплопроводность, Вт/(м·°С)

μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с

ρ – плотность, кг/м³

σ – свободная поверхностная энергия, мН/м

σ_d – дисперсионная составляющая свободной поверхностной энергии, мН/м

σ_n – полярная составляющая свободной поверхностной энергии, мН/м

σ_B – предел прочности, кПа

φ – объемная концентрация, %

ω_i – весовой коэффициент многокритериального анализа

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook. – 2024. – 398 p.
2. International Energy Agency (IEA). Global Energy Review 2025. – 2020. – 43 p.
3. ЦДУ ТЭК РФ. Россия возрождает ветроэнергетику [Электронный ресурс] / Центральное диспетчерское управление топливно-энергетического комплекса (ЦДУ ТЭК). – 2024. – С. 4. – URL: https://www.cdu.ru/tek_russia/articles/8/1289/ (дата обращения: 16.06.2025).
4. Карпушин, Е.С. Производство энергии как элемент экологической безопасности / Е.С. Карпушин // Современная техника и технологии. – 2014. – Т. 37, № 9. – С. 3–5.
5. Росприроднадзор. Информация об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании, размещении отходов производства и потребления за 2024 год [Электронный ресурс]. – 2025. – URL: <https://rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/statistic-reports/production-consumption-waste/> (дата обращения: 15.08.2025).
6. Основы государственной политики в области экологического развития России на период до 2030 года (утв. Президентом РФ 30.04.2012) [Электронный ресурс]. – 2012. – С. 10. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/902369004> (дата обращения: 13.02.2025).
7. Путилина, В.С. Трансформация нефти и нефтепродуктов в почвах, горных породах, подземных водах. Загрязнение, инфильтрация, миграция, деградация. Метаболиты. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2019. – 111 с.
8. Указ Президента Российской Федерации от 07.05.2024 г. № 309 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года» /Собрание законодательства РФ, 13.05.2024, № 20, ст. 2584. – 2024.
9. Glushkov, D.O. Gel fuels: preparing, rheology, atomization, combustion (Review) / D.O. Glushkov, K.K. Paushkina, A.O. Pleshko // Energies. – 2022. – Vol. 16, No. 1. – Article number 298.

10. Padwal, M.B. Gel propellants (Review) / M.B. Padwal, B. Natan, D.P. Mishra // Progress in Energy and Combustion Science. – 2021. – Vol. 83. – Article number 100885.
11. Dennis, J.D. Rheological characterization of monomethylhydrazine gels / J.D. Dennis, T.D. Kubal, O. Campanella, S.F. Son, T.L. Pourpoint // Journal of Propulsion and Power. – 2013. – Vol. 29, No. 2. – P. 313–320.
12. Arnold, R. Rheological and thermal behavior of gelled hydrocarbon fuels / R. Arnold, P.H.S. Santos, O.H. Campanella, W.E. Anderson // Journal of Propulsion and Power. – 2011. – Vol. 27, No. 1. – P. 151–161.
13. Martinez-Pastor, J. Rheology of double-base gelled propellants as the basis for extrusion process modelling: influence of normal force on slip layer and flow curves / J. Martinez-Pastor, P. Franco, R.A. Oton-Martinez // International Journal of Material Forming. – 2020. – Vol. 13, No. 2. – P. 219–233.
14. Cao, J.W. Physicochemical and rheological properties of Al/JP-10 gelled fuel / J.W. Cao, L. Pan, X.W. Zhang, J.J. Zou // Hanneng Cailiao/Chinese Journal of Energetic Materials. – 2020. – Vol. 28, No. 5. – P. 382–390.
15. Chen, A. Preparation and characterization of metalized JP-10 gel propellants with excellent thixotropic performance / A. Chen, X. Guan, X. Li, B. Zhang, B. Zhang, J. Song // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2017. – Vol. 42, No. 9. – P. 1007–1013.
16. Jyoti, B.V.S. Formulation and comparative study of rheological properties of loaded and unloaded ethanol-based gel propellants / B.V.S. Jyoti, S.W. Baek // Journal of Energetic Materials. – 2015. – Vol. 33, No. 2. – P. 125–139.
17. Madlener, K. Estimation of flow properties of gelled fuels with regard to propulsion systems / K. Madlener, H.K. Ciezki // Journal of Propulsion and Power. – 2012. – Vol. 28, No. 1. – P. 113–121.
18. Zhang, Y. Emission reduction effect on PM_{2.5}, SO₂ and NO_x by using red mud as additive in clean coal briquetting / Y. Zhang, Z. Shen, B. Zhang, J. Sun, L. Zhang, T. Zhang, H. Xu, N. Bei, J. Tian, Q. Wang, J. Cao // Atmospheric Environment. – 2020. – Vol. 223. – Article number 117203.
19. Rahimi, S. Wall friction effects and viscosity reduction of gel propellants in

conical extrusion / S. Rahimi, D. Durban, S. Khosid // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 2010. – Vol. 165, No. 13–14. – P. 782–792.

20. Han, S. Morphological classification of disintegration behavior of viscoelastic simulant gel propellant in coaxial streams / S. Han, J. Koo, H. Moon // *Journal of Visualization*. – 2020. – Vol. 23, No. 2. – P. 287–298.

21. Fakhri, S. Effect of nozzle geometry on the atomization and spray characteristics of gelled-propellant simulants formed by two impinging jets / S. Fakhri, J.G. Lee, R.A. Yetter // *Atomization and Sprays*. – 2010. – Vol. 20, No. 12. – P. 1033–1046.

22. Gafni, G. Experimental investigation of an aluminized gel fuel ramjet combustor / *Springer Aerospace Technology*. – 2017. – P. 297–315.

23. Varma, M. Ignition and combustion studies of heterogeneous UDMH-RFNA gel propellants / M. Varma, B.V.S. Jyoti // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. – 2011. – Vol. 10, No. 3. – P. 259–275.

24. Jyoti, B.V.S. Hypergolicity and ignition delay study of pure and energized ethanol gel fuel with hydrogen peroxide / B.V.S. Jyoti, M.S. Naseem, S.W. Baek // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 176. – P. 318–325.

25. Глушков, Д.О. Гелеобразные топлива: приготовление, реология, распыление, горение / Д.О. Глушков, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак, Д.В. Феоктистов. – Новосибирск: СО РАН, 2020. – 268 с.

26. Natan, B. The status of gel propellants in year 2000 / B. Natan, S. Rahimi // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. – 2002. – Vol. 5, No. 1–6. – P. 172–194.

27. Glushkov, D.O. Characteristics of micro-explosive dispersion of gel fuel particles ignited in a high-temperature air medium / D.O. Glushkov, K.K. Paushkina, A.O. Pleshko, V.S. Vysokomorny // *Fuel*. – 2022. – Vol. 313. – Article number 123024.

28. Nachmoni, G. Combustion characteristics of gel fuels / G. Nachmoni, B. Natan // *Combustion science and technology*. – 2000. – Vol. 156, No. 1–6. – P. 139–157.

29. Arnold, R. Droplet burning of JP-8/silica gels / 48th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition. – 2010.

30. Glushkov, D.O. Ignition and combustion behavior of gel fuel particles with metal and non-metal additives / D.O. Glushkov, K.K. Paushkina, A.O. Pleshko, V.A. Yanovsky // *Acta Astronautica*. – 2023. – Vol. 202. – P. 637–652.
31. Glushkov, D.O. Heat and mass transfer induced by the ignition of single gel propellant droplets / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, A.G. Nigay, O.S. Yashutina // *Journal of the Energy Institute*. – 2019. – Vol. 92, No. 6. – P. 1944–1955.
32. Sharma, J. Jetting dynamics of burning gel fuel droplets / J. Sharma, A. Miglani, J. John, P. Nandagopalan, J. Shaikh, P.K. Kankar // *Gels*. – 2022. – Vol. 8, No. 12. – Article number 781.
33. Cao, Q. Combustion characteristics of inorganic kerosene gel droplet with fumed silica as gellant / Q. Cao, W. Liao, W.-T. Wu, F. Feng // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2019. – Vol. 103. – P. 377–384.
34. Ghamari, M. An experimental examination of combustion of isolated liquid fuel droplets with polymeric and nanoparticle additives. – 2016. – 126 p.
35. Miglani, A. Oscillatory bursting of gel fuel droplets in a reacting environment / A. Miglani, P. Nandagopalan, J. John, S.W. Baek // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7, No. 1. – Article number 3088.
36. Nam, S. Evaporation of a 1-Butanol gel fuel droplet under elevated pressure conditions / S. Nam, H. Kim // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7, No. 10. – P. 8623–8632.
37. Solomon, Y. Dispersion of boron particles from a burning gel droplet / Y. Solomon, D. Grinstein, B. Natan // *Journal of Propulsion and Power*. – 2018. – Vol. 34, No. 6. – P. 1586–1595.
38. Lee, D. Autoignition behavior of an ethanol-methylcellulose gel droplet in a hot environment / D. Lee, J. Won, S. Baek, H. Kim // *Energies*. – 2018. – Vol. 11, No. 8. – Article number 2168.
39. Kunin, A. Theoretical model of the transient combustion of organic-gellant-based gel fuel droplets / A. Kunin, B. Natan, J.B. Greenberg // *Journal of Propulsion and Power*. – 2010. – Vol. 26, No. 4. – P. 765–771.
40. He, B. Unsteady combustion model of nonmetalized organic gel fuel droplet / B. He, W. Nie, H. He // *Energy and Fuels*. – 2012. – Vol. 26, No. 11. – P. 6627–6639.

41. Solomon, Y. Combustion of gel fuels based on organic gellants / Y. Solomon, B. Natan, Y. Cohen // *Combustion and Flame*. – 2009. – Vol. 156, No. 1. – P. 261–268.
42. Glushkov, D.O. Influence of heating intensity and size of gel fuel droplets on ignition characteristics / D.O. Glushkov, A.O. Pleshko, O.S. Yashutina // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2020. – Vol. 156. – Article number 119895.
43. Altunina, L.K. Organizational and technical measures on using cryogels for improvement of soil bearing capacity in construction and operation of pipeline transport facilities / L.K. Altunina, P.V. Burkov, V.P. Burkov, V.Y. Dudnikov, G.G. Osadchaya // *Science and Technologies: Oil and Oil Products Pipeline Transportation*. – 2019. – Vol. 9, No. 2. – P. 164–173.
44. Лозинский, В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта / В.И. Лозинский // *Успехи Химии*. – 1998. – Т. 67, № 7. – С. 641–654.
45. Baek, G. Rheological properties of Carbopol containing nanoparticles / G. Baek, C. Kim // *Journal of Rheology*. – 2011. – Vol. 55, No. 2. – P. 313–330.
46. Farouki, O. Thermal properties of soils. – Hanover N.H.: U.S. Army corps of engineers cold regions research and engineering laboratory, 1981. – 151 p.
47. Gao, L. Maxwell-Garnett type approximation for nonlinear composites with shape distribution / L. Gao // *Physics Letters A*. – 2003. – Vol. 309, No. 5–6. – P. 435–442.
48. Jaiswal, R.L. Modeling for the study of thermophysical properties of metallic nanoparticles / R.L. Jaiswal, B.K. Pandey // *SN Applied Sciences*. – 2021. – Vol. 3, No. 4. – P. 1–9.
49. Okonkwo, E.C. Comparison of experimental and theoretical methods of obtaining the thermal properties of alumina/iron mono and hybrid nanofluids / E.C. Okonkwo, I. Wole-Osho, D. Kavaz, M. Abid // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 292. – Article number 111377.
50. Owolabi, A.L. Experimental investigation of thermal conductivity of Paraffin based nanocomposite for TES / A.L. Owolabi, H.H. Al-Kayiem, A.T. Baheta, S.C. Lin // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 465–466. – P. 181–185.

51. Zhang, Z.M. Nano/microscale heat transfer. – Cham: Springer International Publishing, 2020. – 761 p.
52. Glushkov, D.O. Heat and mass transfer at gas-phase ignition of grinded coal layer by several metal particles heated to a high temperature / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // Thermophysics and Aeromechanics. – 2017. – Vol. 24, No. 4. – P. 593–604.
53. Glushkov, D.O. The gel fuel ignition at local conductive heating / D.O. Glushkov, A.G. Nigay, O.S. Yashutina // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2018. – Vol. 127. – P. 1203–1214.
54. Glushkov, D.O. Numerical simulation of ignition of a typical gel fuel particle, based on organic polymer thickener, in a high-temperature air medium / D.O. Glushkov, A.G. Kosintsev, G.V. Kuznetsov, V.S. Vysokomorny // Acta Astronautica. – 2021. – Vol. 178. – P. 272–284.
55. Цедерберг, Н.В. Теплопроводность газов и жидкостей. – М.: Госэнергоиздат, 1963. – 408 с.
56. Fufaeva, M.S. A new method for the production of fuel briquettes from Carbon-containing wastes / M.S. Fufaeva, L.K. Altunina, V.N. Manzhai, A.S. Buyakov // Solid Fuel Chemistry. – 2021. – Vol. 55, No. 3. – P. 154–158.
57. Fufaeva, M.S. Effect of characteristics of Polyvinyl Alcohol on the physical and chemical properties of Carbon-containing cryogels / M.S. Fufaeva, V.N. Manzhai // Solid Fuel Chemistry. – 2024. – Vol. 58, No. 2. – P. 162–164.
58. Altunina, L.K. Mechanical and thermal properties of cryogels and foamed cryogels produced from aqueous solutions of poly(vinyl alcohol) / L.K. Altunina, B.N. Manzhai, M.S. Fufaeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2006. – Vol. 79, No. 10. – P. 1669–1672.
59. Роговина, Л.З. К определению понятия «полимерный гель» / Л.З. Роговина, В.Г. Васильев, Е.Е. Браудо // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т. 50, № 7. – С. 1397–1406.
60. Dorokhov, V.V. Kinetics of thermal oxidation of coals, industrial wastes, and their mixtures / V.V. Dorokhov, G.V. Kuznetsov, K.K. Paushkina, P.A. Strizhak // Powder

Technology. – 2025. – Vol. 454. – Article number 120712.

61. Плешко, А.О. Влияние мелкодисперсных твердых добавок к гелеобразным топливам на характеристики микровзрывного диспергирования / Сборник статей II Всероссийской с международным участием молодёжной конференции. – 2022. – С. 166–170.

62. Trunov, M.A. Oxidation and melting of aluminum nanopowders / M.A. Trunov, S.M. Umbrajkar, M. Schoenitz, J.T. Mang, E.L. Dreizin // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110, No. 26. – P. 13094–13099.

63. Trunov, M.A. Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders / M.A. Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu, E.L. Dreizin // Combustion and Flame. – 2005. – Vol. 140, No. 4. – P. 310–318.

64. Tompa, A.S. Low/high temperature relationships in dinitramide salts by DEA/DSC and study of oxidation of aluminum powders by DSC/TG / A.S. Tompa, R.F. Boswell, P. Skahan, C. Gotzmer // Journal of Thermal Analysis. – 1997. – Vol. 49, No. 3. – P. 1161–1170.

65. Savel'ev, A.M. Numerical simulation of the ignition of aluminum nanoparticles in oxygen-containing gases taking into consideration polymorphic transformations in an oxide film / A.M. Savel'ev, D.A. Yagodnikov // Combustion and Flame. – 2023. – Vol. 253. – Article number 112777.

66. Сандарам, Д. Горение наночастиц алюминия (Обзор) / Д. Сандарам, В. Янг, В.Е. Зарко // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51, № 2. – С. 37–63.

67. Громов, А.А. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.

68. Бабук, В.А. К вопросу о моделировании разрушения оксидной пленки при воспламенении частиц алюминия / В.А. Бабук, Н.Л. Будный // Вестник Томского государственного университета, Математика и механика. – 2022. – № 78. – С. 74–85.

69. DeLuca, L.T. Microstructure effects in aluminized solid rocket propellants / L.T. DeLuca, L. Galfetti, G. Colombo, F. Maggi, A. Bandera, V.A. Babuk, V.P. Sinditskii // Journal of Propulsion and Power. – 2010. – Vol. 26, No. 4. – P. 724–732.

70. Glushkov, D.O. Municipal solid waste recycling by burning it as part of composite fuel with energy generation / D.O. Glushkov, K.K. Paushkina, D.P. Shabardin, P.A. Strizhak, N.Y. Gutareva // *Journal of Environmental Management*. – 2019. – Vol. 231. – P. 896–904.

71. Паушкина, К.К. Экспериментальное исследование характеристик диспергирования гелеобразных топлив при нагреве частиц в высокотемпературной воздушной среде /XXV Туполевские чтения (школа молодых ученых). – 2021. – С. 302–309.

72. Glushkov, D.O. Conditions and characteristics of droplets breakup for industrial waste-derived fuel suspensions ignited in high-temperature air / D.O. Glushkov, D.V. Feoktistov, G.V. Kuznetsov, K.A. Batishcheva, T. Kudelova, K.K. Paushkina // *Fuel*. – 2020. – Vol. 265. – Article number 116915.

73. Adiga, K.C. Coal slurries in mixed liquid fuels: rheology and ignition characteristics / K.C. Adiga, Y.K. Pithapurwala, D.O. Shah, B.M. Moudgil // *Fuel Processing Technology*. – 1988. – Vol. 18, No. 1. – P. 59–69.

74. Yao, S.-C. Behavior of suspended coal-water slurry droplets in a combustion environment / S.-C. Yao, L. Liu // *Combustion and Flame*. – 1983. – Vol. 51. – P. 335–345.

75. Wang, H. Surface morphology and porosity evolution of CWS spheres from a bench-scale fluidized bed / H. Wang, S. Guo, L. Yang, Y. Guo, X. Jiang, S. Wu // *Energy and Fuels*. – 2015. – Vol. 29, No. 5. – P. 3428–3437.

76. Zhang, K. A novel route to utilize waste engine oil by blending it with water and coal / K. Zhang, Q. Cao, L. Jin, P. Li, X. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 332. – P. 51–58.

77. McAllister, S. Fundamentals of combustion processes / *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. – New York, NY: Springer New York, 2011. – Vol. 58, No. 12. – 7250–7257 p.

78. Nyashina, G.S. Environmental potential of using coal-processing waste as the primary and secondary fuel for energy providers / G.S. Nyashina, J.C. Legros, P.A. Strizhak // *Energies*. – 2017. – Vol. 10, No. 3. – Article number 405.

79. Vershinina, K.Y. Impact of environmentally attractive additives on the ignition delay times of slurry fuels: Experimental study / K.Y. Vershinina, N.E. Shlegel, P.A. Strizhak // *Fuel*. – 2019. – Vol. 238. – P. 275–288.
80. Glushkov, D.O. Burning properties of slurry based on coal and oil processing waste / D.O. Glushkov, S.Y. Lyrshchikov, S.A. Shevyrev, P.A. Strizhak // *Energy Fuels*. – 2016. – Vol. 30, No. 4. – P. 3441–3450.
81. Solomon, Y. Experimental investigation of the combustion of organic-gellant-based gel fuel droplets / Y. Solomon, B. Natan // *Combustion Science and Technology*. – 2006. – Vol. 178, No. 6. – P. 1185–1199.
82. Shinjo, J. Physics of puffing and microexplosion of emulsion fuel droplets / J. Shinjo, J. Xia, L.C. Ganippa, A. Megaritis // *Physics of Fluids*. – 2014. – Vol. 26, No. 10. – Article number 103302.
83. Avedisian, C.T. Superheating and boiling of water in hydrocarbons at high pressures / C.T. Avedisian, I. Glassman // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 1981. – Vol. 24, No. 4. – P. 695–706.
84. Antonov, D.V. Temperature and convection velocities in two-component liquid droplet until micro-explosion / D.V. Antonov, G.V. Kuznetsov, S.Y. Misyura, P.A. Strizhak // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2019. – Vol. 109. – Article number 109862.
85. Faik, A.M.D. Multicomponent fuel droplet combustion investigation using magnified high speed backlighting and shadowgraph imaging / A.M.D. Faik, Y. Zhang // *Fuel*. – 2018. – Vol. 221. – P. 89–109.
86. Feoktistov, D.V. Gel fuels based on oil-filled cryogels: Corrosion of tank material and spontaneous ignition / D.V. Feoktistov, D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, E.G. Orlova // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 421. – Article number 127765.
87. Wang, C.H. Combustion and microexplosion of freely falling multicomponent droplets / C.H. Wang, X.Q. Liu, C.K. Law // *Combustion and Flame*. – 1984. – Vol. 56, No. 2. – P. 175–197.
88. Avulapati, M.M. Experimental understanding on the dynamics of micro-

explosion and puffing in ternary emulsion droplets / M.M. Avulapati, T. Megaritis, J. Xia, L. Ganippa // *Fuel*. – 2019. – Vol. 239. – P. 1284–1292.

89. Antonov, D.V. Modeling the micro-explosion of miscible and immiscible liquid droplets / D.V. Antonov, R.M. Fedorenko, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Acta Astronautica*. – 2020. – Vol. 171. – P. 69–82.

90. Wei, M. Molecular dynamics simulation on micro-explosion of water-in-oil droplets in presence of solid particles or electric field / M. Wei, S. Yang, H. Ju, G. Guo // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2022. – Vol. 196. – Article number 123263.

91. Glushkov, D.O. Characteristics of microexplosive dispersion of gel fuel particles ignited in a high-temperature air medium / D.O. Glushkov, A.G. Nigay, K.K. Paushkina, A.O. Pleshko // *Combustion and explosion*. – 2022. – Vol. 15, No. 3. – P. 35–45.

92. Pinchuk, V. The main regularities of ignition and combustion of coal-water fuels produced from fat, non-baking coal and anthracite / V. Pinchuk // *International Journal of Engineering Research in Africa*. – 2018. – Vol. 38. – P. 67–78.

93. Pinchuk, V.A. Physical and chemical transformations under the thermal action on coal-water fuel made of low-grade coal / V.A. Pinchuk, T.A. Sharabura // *Metallurgical and Mining Industry*. – 2015. – Vol. 7, No. 6. – P. 623–628.

94. Hsu, Y.Y. On the size range of active nucleation cavities on a heating surface / Y.Y. Hsu // *Journal of Heat Transfer*. – 1962. – Vol. 84, No. 3. – P. 207–213.

95. Ambekar, A. An experimental technique for determination of intrinsic burning rate constants of liquid fuels / A. Ambekar, A. Chowdhury // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 135. – P. 238–245.

96. Vershinina, K.Y. Multi-criteria efficiency analysis of using waste-based fuel mixtures in the power industries of China, Japan, and Russia / K.Y. Vershinina, V.V. Dorokhov, D.S. Romanov, G.S. Nyashina, G.V. Kuznetsov // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10, No. 7. – Article number 2460.

97. Kuznetsov, G.V. Influence of roughness on polar and dispersed components of surface free energy and wettability properties of copper and steel surfaces /

G.V. Kuznetsov, A.G. Islamova, E.G. Orlova, A.S. Ivashutenko, I.I. Shanenkov, I.Y. Zykov, D.V. Feoktistov // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – Vol. 422. – Article number 127518.

98. Feoktistov, D.V. Conditions for and characteristics of the dispersion of gel fuel droplets during ignition / D.V. Feoktistov, E.G. Orlova, D.O. Glushkov, A. Abedtazehabadi, S.V. Belyaev // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13, No. 2. – Article number 1072.

99. Panzer, J. Components of solid surface free energy from wetting measurements / J. Panzer // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1973. – Vol. 44, No. 1. – P. 142–161.

100. Zarzuela, R. Studying the influence of surface properties on the cell attachment and anti-fouling capacity of Ag/SiO₂ superhydrophobic coatings for building materials / R. Zarzuela, M. Domínguez, M. Carbú, I. Moreno-Garrido, A. Diaz, J.M. Cantoral, M.L.A. Gil, M.J. Mosquera // *Building and Environment*. – 2023. – Vol. 243. – Article number 110707.

101. Ström, G. Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving Hydrocarbon surface / G. Ström, M. Fredriksson, P. Stenius // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1987. – Vol. 119, No. 2. – P. 352–361.

102. Nahum, T. The effect of composition and thermodynamics on the surface morphology of durable superhydrophobic polymer coatings / T. Nahum, H. Dodiuk, S. Kenig, A. Panwar, C. Barry, J. Mead // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2017. – Vol. 10. – P. 53–68.

103. Koerner, G. Oberflächen und Grenzflächen. Ein Versuch, diephysikalisch-chemischen Grundgrößen darzustellen und sie mit Aspekten der Anwendungstechnik zu verbinden / *Goldschmidt informiert Essen* No. 29. – 1974.

104. Williams, A. Variations in aluminum particle surface energy and reactivity induced by annealing and quenching / A. Williams, I. Altman, D. Burnett, E. Gutierrez Zorrilla, A.R. Garcia, C. Cagle, C. Luke Croessmann, M. Pantoya // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 579. – Article number 152185.

105. Jie-Rong, C. Studies on the surface free energy and surface structure of PTFE

film treated with low temperature plasma / C. Jie-Rong, T. Wakida // J Appl Polym Sci. – 1997. – Vol. 63. – P. 1733–1739.

106. Riyal, I. Hydrophobic UiO-66 composite: Surface energy modelling for oil-water interactions / I. Riyal, D. Chauhan, H. Sharma, C. Dwivedi // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2024. – Vol. 695. – Article number 134233.

107. Lin, T.C. Hydrophobic cotton fabric with 3-mercaptopropyltriethoxysilane/polyhedral oligomeric silsesquioxane/1-octadecanethiol modification for oil/water separation / T.C. Lin, J.S. Chang, D.J. Lee // International Journal of Biological Macromolecules. – 2023. – Vol. 253. – Article number 126748.

108. Глушков, Д.О. Математическая модель зажигания частицы гелеобразного топлива в высокотемпературной воздушной среде / Д.О. Глушков, К.К. Паушкина, А.О. Плешко // Химическая физика. – 2023. – Т. 42, № 2. – С. 37–48.

109. Sazhin, S.S. A new approach to modelling micro-explosions in composite droplets / S.S. Sazhin, T. Bar-Kohany, Z. Nissar, D. Antonov, P.A. Strizhak, O.D. Rybdylova // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2020. – Vol. 161. – Article number 120238.

110. Betelin, V.B. Evaporation and ignition of droplets in combustion chambers modeling and simulation / V.B. Betelin, N.N. Smirnov, V.F. Nikitin, V.R. Dushin, A.G. Kushnirenko, V.A. Nerchenko // Acta Astronautica. – 2012. – Vol. 70. – P. 23–35.

111. Glushkov, D.O. Experimental research and numerical simulation of gel fuel ignition by a hot particle / D.O. Glushkov, A.G. Kosintsev, G.V. Kuznetsov, V.S. Vysokomorny // Fuel. – 2021. – Vol. 291, No. January. – Article number 120172.

112. Vargaftik, N.B. Handbook of thermophysical properties of liquids and gases. – New York: Begell House, 1996. – 1358 p.

113. Baird, Z.S. Temperature and pressure dependence of density of a shale oil and derived thermodynamic properties / Z.S. Baird, P. Uusi-Kyyny, O. Järvi, V. Oja, V. Alopaeus // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57, No. 14. – P. 5128–5135.

114. Zhuravlev, A.A. Operational control of viscosity industrial oils according to their density / A.A. Zhuravlev, A.A. Khvostov, A.V. Ivanov, E.A. Zhuravlev // Current directions of scientific research of the XXI century: Theory and practice. – 2017. – Vol. 5, No. 8-1 (34-1). – P. 163–167.
115. Abramzon, B. Convective vaporization of a fuel droplet with thermal radiation absorption / B. Abramzon, S. Sazhin // Fuel. – 2006. – Vol. 85, No. 1. – P. 32–46.
116. Bashta, T.M. Hydraulic drives of aircraft. Part I. – Moscow: Mashinostroenie, 1967. – 393 p.
117. Khorolskyi, O.V. Viscometric research of concentration regimes for Polyvinyl Alcohol solutions / O.V. Khorolskyi, O.P. Rudenko // Ukrainian Journal of Physics. – 2015. – Vol. 60, No. 9. – P. 880–884.
118. Owens, J.C. Optical refractive index of air: Dependence on pressure, temperature and composition / J.C. Owens // Applied Optics. – 1967. – Vol. 6, No. 1. – Article number 51.
119. Lindsay, A.L. Thermal conductivity of gas mixtures / A.L. Lindsay, L.A. Bromley // Industrial & Engineering Chemistry. – 1950. – Vol. 42, No. 8. – P. 1508–1511.
120. Davletshina, T.A. Chemistry of fire and toxic materials / Fire and Explosion Hazards Handbook of Industrial Chemicals. – 1998. – P. 153–264.
121. Tripathi, A. Characterization of thermal stability of synthetic and semi-synthetic engine oils / A. Tripathi, R. Vinu // Lubricants. – 2015. – Vol. 3, No. 1. – P. 54–79.
122. Celik, I.B. Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in CFD applications / I.B. Celik, U. Ghia, P.J. Roache, C.J. Freitas, H. Coleman, P.E. Raad // Journal of Fluids Engineering. – 2008. – Vol. 130, No. 7. – P. 0780011–0780014.
123. Fugmann, H. Heat transfer and pressure drop correlations for laminar flow in an in-line and staggered array of circular cylinders / H. Fugmann, L. Schnabel, B. Frohnepfel // Numerical Heat Transfer, Part A: Applications. – 2019. – Vol. 75, No. 1. – P. 1–20.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2794674

**УПРУГОДЕФОРМИРУЕМОЕ ГЕЛЕОБРАЗНОЕ
ТОПЛИВО**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский Томский
политехнический университет" (RU)*

Авторы: *Глушков Дмитрий Олегович (RU), Нигай Александр
Герасимович (RU), Паушкина Кристина
Константиновна (RU)*

Заявка № 2022120227

Приоритет изобретения 25 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 24 апреля 2023 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 25 июля 2042 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Документ подписан электронной подписью
Сертификат 68b80077e14e40f0a94edbd24145d5c7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 20.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

Свидетельства о регистрации программ для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021617043

**Расчет компонентного состава капли композиционного
топлива в процессе выгорания**

Правообладатель: *Глушков Дмитрий Олегович (RU)*

Авторы: *Антонов Дмитрий Владимирович (RU), Глушков
Дмитрий Олегович (RU), Паушкина Кристина
Константиновна (RU)*



Заявка № **2021616066**

Дата поступления **21 апреля 2021 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **05 мая 2021 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022683130

**Расчет характеристик воспламенения частицы
гелеобразного топлива в высокотемпературной среде
окислителя в условиях диспергирования**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Антонов Дмитрий Владимирович (RU), Глушков
Дмитрий Олегович (RU), Паушкина Кристина
Константиновна (RU)*

Заявка № 2022683127

Дата поступления 01 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 01 декабря 2022 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 68b80077e14e40f0a94ae1ba24145d5c7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2025

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022663029

**Программа обработки видеозаписей для построения
температурных полей нестационарных процессов
горения и взрыва методом высокоскоростной
двухцветной пирометрии**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет» (RU)*

Авторы: *Глушков Дмитрий Олегович (RU), Клепиков Дмитрий
Михайлович (RU), Паушкина Кристина Константиновна (RU)*

Заявка № 2022662736

Дата поступления 11 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 11 июля 2022 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 68b80077e14e40f0a94ae1ba24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2025

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ В**(справочное)****Акт о внедрении****TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY****ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИШЭ ТПУ

Матвеев А.С.

«23» 06 2025 г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы

Паушкиной Кристины Константиновны

**«ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ
В УСЛОВИЯХ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ»**в образовательный процесс Национального исследовательского
Томского политехнического университета

Настоящий акт подтверждает внедрение результатов диссертационной работы Паушкиной К.К. «Воспламенение и горение частиц гелеобразных топлив в условиях диспергирования», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17. «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества», в образовательный процесс Инженерной школы энергетики Томского политехнического университета. Разработанные в рамках диссертационной работы математические модели используются при реализации дисциплины «Моделирование тепловых процессов» образовательной программы магистрантов, обучающихся по направлению 13.04.01 Теплоэнергетика и теплотехника по профилю Автоматизация теплоэнергетических процессов.

И.о. заведующего кафедрой –
руководителя научно-образовательного
центра на правах кафедры

Тайлашева Т.С.