

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

На правах рукописи



Плешко Андрей Олегович

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ САМОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ
ТОПЛИВ С ГЕЛЕОБРАЗНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ**

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.....	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВ С ГЕЛЕОБРАЗНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ	18
1.1 Компоненты самовоспламеняющихся топлив и их приготовление	18
1.2 Реологические характеристики компонентов самовоспламеняющихся топлив	28
1.3 Процессы распыления самовоспламеняющихся топлив	33
1.4 Процессы воспламенения и горения самовоспламеняющихся топлив	38
Выводы по первой главе.....	42
ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ САМОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ ТОПЛИВ С ГЕЛЕОБРАЗНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ И ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	43
2.1 Выбор и обоснование топливных компонентов.....	43
2.2 Приготовление самовоспламеняющихся топлив с гелеобразными компонентами	48
2.3 Реологические характеристики компонентов топлив.....	50
Результаты и выводы по второй главе	56
ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ САМОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ ТОПЛИВ.....	58
3.1 Экспериментальные методики исследования процессов взаимодействия компонентов самовоспламеняющихся топлив	58
3.1.1 Высокоскоростная видеосъемка.....	58
3.1.2 Шлирен-метод	63
3.1.3 Регистрация температуры пламени	66

3.2	Закономерности и характеристики горения гелеобразных топлив в условиях взаимодействия компонентов «капля/частица – слой жидкости»	67
3.2.1	Эксперимент «частица – слой жидкости»	67
3.2.2	Эксперимент «капля/частица – слой жидкости»	81
3.3	Закономерности и характеристики горения гелеобразных топлив в условиях взаимодействия компонентов «капля/частица – капля/частица»	87
3.3.1	Эксперимент «капля – капля»	87
3.3.2	Эксперимент «частица – частица»	100
3.4	Физическая модель процессов воспламенения и горения	101
	Результаты и выводы по третьей главе	107
ГЛАВА 4.	МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ	109
4.1	Постановка задачи воспламенения компонентов самовоспламеняющегося топлива	109
4.2	Математическая модель процесса	111
4.2.1	Первая расчетная схема: формирование паровой прослойки на границе «горючее – окислитель»	115
4.2.2	Вторая расчетная схема: погружение частицы горючего в окислитель	118
4.2.3	Третья расчетная схема: полное погружение частицы горючего в окислитель	122
4.2.4	Методы численного решения, валидация и верификация	126
4.3	Результаты численного моделирования	131
	Результаты и выводы по четвертой главе	140
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	143
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	148

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ	162
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Акт о внедрении результатов диссертационной работы.....	163
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Свойства и характеристики веществ и материалов и кинетические параметры физико-химических процессов	164

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на практике применяется широкое разнообразие топлив и энергоресурсов как органического, так и синтетического происхождения. В большинстве случаев энергия таких топлив выделяется в результате химической реакции при протекании процесса горения [1]. Безопасная и эффективная организация таких процессов на практике основана на результатах всесторонних научных исследований топлив и соответствующих разработок их применения в качестве энергоресурсов. Применительно к авиакосмической отрасли самовоспламеняющиеся топливные системы на основе жидких горючего и окислителя достаточно широко применяются для инициирования и организации процесса горения в камерах сгорания [2]. Химическое реагирование в таких системах с выделением тепловой энергии протекает при непосредственном контакте компонентов без подвода теплоты от внешнего источника энергии [3,4]. При применении самовоспламеняющихся топлив в жидкостных двигателях горючее и окислитель взаимодействуют в виде двух набегающих струй. При их распылении происходит самовоспламенение и распространение пламени по смеси капель горючего и окислителя. Для успешного воспламенения необходимо, чтобы капли горючего и окислителя вступили в контакт, поэтому процесс взаимодействия между ними становится ключевым фактором для стабильного горения [5]. Использование самовоспламеняющихся топлив позволяет снизить потребность в относительно сложных и громоздких системах инициирования горения топлив [6].

В связи с потребностями в увеличении эффективности процесса горения в камерах сгорания актуальной задачей является разработка и применение новых видов топлив. Одним из перспективных видов топлива, используемого в самовоспламеняющихся системах, может служить многокомпонентное гелеобразное топливо [7]. Сама по себе тематика гелеобразных топлив

(загущенных горючих жидкостей) получила свое развитие в течение последних 15 лет. Стоит отметить, что гелеобразные топлива характеризуются преимуществами по сравнению с широко применяемыми энергоресурсами:

- низкая вероятность утечек и испарения, что значительно снижает риск возникновения аварийных ситуаций и повышает безопасность эксплуатации энергетических установок [8];

- при нагревании они становятся текучими, что позволяет транспортировать их по трубопроводам, а управление температурой упрощает процесс такой транспортировки, что позволяет использовать самовоспламеняющиеся топлива в различных энергетических системах [9];

- стабильность гелеобразного топлива на протяжении всего процесса его хранения и транспортировки, что играет важную роль при долгосрочном хранении [10,11], особенно структурно-неоднородных составов с добавками твердых мелкодисперсных компонентов;

- отсутствие случайного воспламенения в результате трения или электростатического разряда [12];

- процессы воспламенения и горения протекают интенсивно и часто сопровождаются диспергированием капель [13,14];

- относительно высокие энергетические характеристики [15].

В последние годы в международном научном сообществе зарубежными исследователями предпринимаются попытки развития данной тематики применительно к самовоспламеняющимся топливным системам, которые до настоящего времени использовались и продолжают использоваться на практике исключительно с жидкими компонентами (горючим и окислителем). Стоит отметить, что такие топливные системы востребованы в авиакосмической технике в качестве воспламенительных систем топливных зарядов или непосредственно в качестве основного источника энергии. Развитие практических приложений, в первую очередь разработка перспективных аппаратов с новыми воспламенительными системами и

топливами, превосходящими по своим характеристикам известные аналоги, требует всестороннего изучения процессов воспламенения и горения самовоспламеняющихся топливных систем с гелеобразными компонентами, что характеризует актуальность данной работы.

Объектом исследования являются самовоспламеняющиеся топлива, в том числе с компонентами в гелеобразном состоянии.

Предметом исследования являются физико-химические процессы взаимодействия компонентов самовоспламеняющихся топлив, в том числе в гелеобразном состоянии.

Степень разработанности темы.

На основе анализа современного состояния исследований в мировой науке по тематике диссертационной работы можно выделить несколько направлений: разработка составов и методов приготовления самовоспламеняющихся топливных систем и исследование их характеристик; изучение гидродинамики процесса распыления горючего и окислителя; экспериментальное исследование процессов самовоспламенения и горения топливных составов без подвода теплоты от внешнего источника.

Стоит отметить, что исследования по каждому направлению, как правило, проводятся обособленно друг от друга. Поэтому отсутствует целостное представление, которое являлось бы основой для разработки теории горения самовоспламеняющихся топливных систем «горючее – окислитель» с компонентами в гелеобразном состоянии. Совокупность сложных процессов, одновременно протекающих при воспламенении и горении топливных систем в конденсированной фазе и газовой среде, предполагает использование междисциплинарного подхода для проведения исследований. Малое число результатов математического моделирования в российских и зарубежных научных периодических изданиях применительно к рассматриваемым системам свидетельствует об отсутствии комплексного подхода к описанию

большой группы взаимосвязанных процессов научными коллективами, работающими в рамках данной тематики.

Наиболее значимые результаты получены следующими научными коллективами (далее в скобках указаны основные представители коллективов): Technion, Israel Institute of Technology (Natan B., Adler G., Desyatkov A.), Израиль; German Aerospace Center (Ciezki H.K., Kurilov M., Freudenmann D.), Германия; Korea Advanced Institute of Science and Technology (Jyoti B.V.S., Baek S.W., Naseem M.S.), Южная Корея; Purdue University (Pourpoint T.L., Dennis J.D., Campanella O.H.), США; The Pennsylvania State University (Yetter R.A., Fakhri S.A.K., Connell Jr.T.L.), США; Changzhou University (Zhang D., Zhang P.), Китай; Xi'an Jiaotong University (Tang C., Huang Z., Wu Y.), Китай. В России можно выделить следующие коллективы, развивающие теорию горения и топливные технологии: Институт химической кинетики и горения СО РАН им. В.В. Воеводского (Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Зарко В.Е.), г. Новосибирск; Институт теплофизики СО РАН им. С.С. Кутателадзе (Маркович Д.М., Алексеенко С.В., Шарыпов О.В.), г. Новосибирск; Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Фролов С.М., Крупкин В.Г.), г. Москва; Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (Голосов Е.В., Салганский Е.А., Яновский Л.С.), г. Черноголовка; Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова (Бабук В.А., Ермолаев В.И.), г. Санкт-Петербург; Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Башкиров Е.К., Завершинский И.П., Порфирьев Д.П.), г. Самара; Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (Резник С.В., Просунцов П.В.), г. Москва; Национальный исследовательский Томский государственный университет (Крайнов А.Ю., Миньков Л.Л.), г. Томск; Дальневосточный федеральный университет (Минаев С.С., Бабушок В.И.), г. Владивосток. Но широко известные

результаты не представляют собой систематическое развитие теории горения в направлении процессов воспламенения и горения самовоспламеняющихся топлив с гелеобразными компонентами. Таким образом, обоснованным является вывод о необходимости наращивания исследований в Российской Федерации по перспективной тематике гелеобразных самовоспламеняющихся топлив для сохранения технологического суверенитета.

Широко известные подходы к проведению исследований по тематике диссертации не характеризуются систематичностью и комплексностью при изучении самовоспламеняющихся топливных систем, начиная от выбора компонентов и заканчивая рекомендациями по практическому применению. Исследования направлены на изучение ограниченного числа характеристик процессов воспламенения и горения самовоспламеняющихся топлив (время задержки воспламенения, температуры топлива и пламени в процессе горения, энергия активации, тепловыделение в результате реагирования компонентов топлива, энтальпия сгорания) с применением следующих методик: высокоскоростная видеосъемка; теневая методика; контактное (с помощью термопар) и бесконтактное (с помощью инфракрасной видеосъемки) измерение температур.

Целью диссертационной работы является установление по результатам экспериментальных исследований влияния загущения компонентов самовоспламеняющихся топлив на закономерности процессов воспламенения и горения и изменение их характеристик.

Для достижения поставленной цели требуется решение следующих задач:

1. Обосновать экспериментально возможность выбора концентраций загустителей, жидких горючих и окислителей для получения самовоспламеняющихся топлив с гелеобразными компонентами, а также определить для этих компонентов и составов реологические характеристики.

2. Разработать экспериментальные методики для исследования процесса горения самовоспламеняющихся топлив, в том числе с

компонентами в гелеобразном состоянии, с использованием высокоскоростной видеорегистрации, двухцветной пирометрии, Шлирен-метода, малоинерционных контактных методов измерения температуры.

3. В рамках экспериментальных исследований установить закономерности протекания основных физико-химических процессов и их характеристики при различных условиях взаимодействия компонентов самовоспламеняющихся топлив и варьировании значений основных значимых факторов (начальная температура топлива, размер топливных частиц).

4. По результатам экспериментальных исследований разработать физическую и математическую модели взаимосвязанных процессов, протекающих в конденсированной фазе и газовой среде, при горении самовоспламеняющихся топлив с компонентами в гелеобразном состоянии.

Научная новизна работы. Впервые экспериментально (с использованием современных стендов, методик, аналитической и регистрирующей аппаратуры) и теоретически (в рамках разработанной оригинальной математической модели) изучены взаимосвязанные процессы (в конденсированной фазе и газовой среде) тепломассопереноса, фазовых превращений, химического реагирования, межфазного взаимодействия в условиях воспламенения и горения самовоспламеняющихся топливных систем «горючее – окислитель», в том числе с гелеобразными компонентами, что представляет собой элементы теории горения указанных конденсированных веществ.

Теоретическая значимость. Теоретическая значимость результатов проведенных исследований заключается в расширении фундаментальных знаний в области химической физики, кинетики и теории горения применительно к гетерогенным системам с неньютоновским поведением. Формирование нового направления исследований в рамках теорий горения требует разработки нового подхода к исследованию закономерностей и определению характеристик взаимосвязанных физико-химических процессов, протекающих в конденсированной фазе и газовой среде при

самовоспламенении топливных систем с гелеобразными компонентами. Развитие нового фундаментального направления в области химической физики позволит решить группу актуальных задач: сформировать отечественный научный задел применительно к развитию перспективных топливных технологий для авиакосмической, подводной и подземной транспортной техники; установить влияние загущения топлив на зажигание и индукционный период самовоспламенения; создать прогностический аппарат в рамках механики сплошной среды и теории химической кинетики для прогнозирования характеристик процессов самовоспламенения топливных составов.

Практическая значимость. Всесторонний подход к изучению самовоспламеняющихся топливных систем с гелеобразными компонентами, прогностическая математическая модель, программный код представляют интерес для развития современных транспортных систем. Полученные результаты являются основой для развития технологий создания авиакосмической, подводной и подземной транспортной и газогенераторной техники применительно к перспективным системам воспламенения и горения топливных зарядов, характеризующихся повышенной пожаро-, взрыво- и экологической безопасностью, а также относительно высокими показателями энергетического потенциала и экономичности. Развитие данной тематики позволит сформировать отечественный научный задел применительно к развитию перспективных топливных технологий.

Методы исследования.

Компонентный состав топлив сформирован с учетом обоснованных выводов по результатам тестовых экспериментов и оценок критериев. Свойства горючего компонента (вязкость, поверхностное натяжение, плотность) установлены с помощью метрологически аттестованных вискозиметра и тензиометра.

Экспериментальные исследования процессов воспламенения и горения

выполнены с помощью метода высокоскоростной регистрации быстропротекающих процессов с использованием широко апробированного программно-аппаратного комплекса на базе цветных и монохромных высокоскоростных видеокамер. Для визуализации диффузионно-конвективных процессов в газовой среде при взаимодействии компонентов самовоспламеняющихся топлив использован Шлирен-метод: шлирен-оптическая система и высокоскоростная видеокамера. Для определения температуры пламени при горении самовоспламеняющихся топливных систем использованы валидированные методы бесконтактной (двухцветной высокоскоростной пирометрии) и контактной (малоинерционные термопары) регистрации.

Положения, выносимые на защиту:

1. Загущение диоксидом кремния (5 масс. %) тетраметилэтилендиамина (горючего компонента самовоспламеняющегося топлива) приводит к увеличению времени задержки воспламенения на 32 % и времени выгорания на 46 % (при контакте горючего в гелеобразном состоянии с высококонцентрированной азотной кислотой в жидком состоянии).

2. Увеличение высоты падения частицы горючего относительно поверхности окислителя в типичных диапазонах (с 5 до 20 см) сокращает время задержки воспламенения горючего до 70 % и время его выгорания до 60 %, при этом средний объем области выгорания парогазовой смеси возрастает на 50 %.

3. Механизм воспламенения частицы гелеобразного тетраметилэтилендиамина (горючего) в самовоспламеняющейся системе с жидкой высококонцентрированной азотной кислотой (окислителем) отличается от механизма воспламенения горючего и окислителя в жидком состоянии лимитирующей стадией массопереноса, обусловленной формированием трехмерного каркаса загустителя при испарении горючего, препятствующего диффузии компонентов в газовой среде.

4. Оригинальная математическая модель, описывающая взаимодействие компонентов самовоспламеняющегося топлива с гелеобразным горючим, позволяет прогнозировать поля температур и концентраций компонентов в газовой среде в момент воспламенения, а также времена задержки последнего.

Достоверность результатов исследования.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением апробированных экспериментальных методик, а также современного оборудования, гарантирующего необходимую разрешающую способность. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программных комплексов, позволяющих минимизировать влияние случайных факторов и повысить достоверность результатов. Проведен анализ возможных погрешностей, возникающих на всех этапах экспериментального исследования и обработки данных. Оценены случайные и систематические погрешности.

Достоверность результатов численного моделирования подтверждается проведенным анализом чувствительности модели к изменению ключевых параметров и верификацией программного кода, а повторные эксперименты подтвердили соответствие результатов численного моделирования экспериментальным данным, обеспечивая основу для дальнейшего развития прогностической модели.

Связь работы с научными программами и грантами.

Тема диссертационной работы соответствует приоритетному направлению научно-технологического развития Российской Федерации (Указ Президента Российской Федерации от 28.02.2024 № 145): «Повышение уровня связанности территории Российской Федерации путем создания интеллектуальных транспортных, энергетических и телекоммуникационных систем, а также занятия и удержания лидерских позиций в создании международных транспортно-логистических систем, освоении и

использовании космического и воздушного пространства, Мирового океана, Арктики и Антарктики».

Диссертационные исследования в рамках подготовки диссертации проводились при поддержке грантов РФФИ № 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 зажигания и Антарктики» с 2018 по 2022 год; РФФИ № 25-29-00637 (Регистрационный номер: 125021902429-9) «Исследование закономерностей и характеристик горения самовоспламеняющихся топлив с гелеобразными компонентами» с 2025 по 2026 год.

Личный вклад автора.

Автор совместно с научным руководителем поставил цель и задачи диссертационной работы, самостоятельно сформулировал защищаемые положения, разработал структуру и содержание работы, а также подготовил основные выводы. Автор выполнил работы: определил современное состояние исследований по тематике диссертационной работы; спланировал и провел экспериментальные исследования; обработал и проанализировал полученные данные; разработал физическую и математическую модели, а также провел численное моделирование. Полученные результаты самостоятельно апробированы автором на конференциях различного уровня, а также опубликованы в высокорейтинговых периодических изданиях.

Апробация результатов исследования.

Основные результаты работ, полученные в рамках диссертационного исследования, докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях: XXV Международная научно-практическая конференция «Решетневские чтения» (10–12 ноября 2021 года, г. Красноярск); XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (16–19 мая 2022 года,

г. Томск); 2-я Международная конференция «Физика и химия горения и экстремальных процессов» (12–16 июля 2022 года, г. Самара); 13-ый Международный коллоквиум по импульсной и непрерывной детонации (18–21 апреля 2022 года, г. Санкт-Петербург); XVI Минский международный форум по тепломассообмену (16–19 мая 2022 года, г. Минск, Беларусь); 10 Международный симпозиум «Неравновесные процессы, плазма, горение и атмосферные явления» (3–7 октября 2022 года, г. Сочи); XXVII Международный молодежный научный симпозиум имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (3–7 апреля 2023 года, г. Томск); 10-ый Международный семинар по структуре пламени (9–13 октября 2023 года, г. Новосибирск); Всероссийская конференция с международным участием «XL Сибирский теплофизический семинар» (20–23 августа 2024 года, г. Новосибирск); XIX Международная конференция «HEMs-2024» (12–13 сентября 2024 года, г. Томск); V Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Бутаковские чтения» (9–11 декабря 2025 года, г. Томск); XXIII Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук» (21–24 апреля 2026 года, г. Томск); Томский международный энергетический форум (24–27 июня 2026 года, г. Томск); 4-я Международная конференция «Физика и химия горения и экстремальных процессов» (с 30 июня по 4 июля 2026 года, г. Самара).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано пять научных работ, из них одна статья в журнале «Химическая физика» (перечень ВАК) и 4 научные статьи в рецензируемых высокорейтинговых зарубежных периодических изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus: Acta Astronautica (IF=3,4, Q1), FirePhysChem (IF=3,6, Q2), Energies (IF=3,2, Q2). В трудах всероссийских и международных конференций опубликовано более 5 работ.

Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ: «Расчет характеристик зажигания самовоспламеняющихся компонентов топлива с гелеобразным горючим и жидким окислителем» № 2025697946 (дата приоритета 29 декабря 2025 года).

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 109 наименований, содержит 167 страниц текста, 59 рисунков, 15 таблиц, 3 приложения.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, перечислены методы исследования, а также приведены положения, выносимые на защиту.

В главе 1 представлены результаты анализа современного состояния исследований в области горения самовоспламеняющихся топлив с гелеобразными компонентами. Определены основные направления исследований, а также малоизученные области и нерешенные задачи, включая отсутствие всесторонних систематических исследований процессов воспламенения и горения самовоспламеняющихся топливных систем с гелеобразными компонентами.

Глава 2 содержит описание обоснования выбора топливных компонентов, технологии приготовления самовоспламеняющихся топлив с гелеобразными компонентами, а также результаты определения реологических характеристик компонентов топлив.

В главе 3 приведены результаты экспериментального исследования основных закономерностей и характеристик горения самовоспламеняющихся топлив с жидкими и гелеобразными компонентами. Приведено описание разработанной физической модели горения самовоспламеняющихся топлив, в

том числе с компонентами в гелеобразном состоянии. Проанализировано влияние загущения компонентов топлив на характеристики воспламенения и горения.

Глава 4 содержит описание математической модели воспламенения самовоспламеняющихся гелеобразных топливных систем при падении частицы загущенного горючего на слой жидкого окислителя с учетом теплопереноса, испарения компонентов, их диффузии и экзотермического реагирования.

В заключении приведены основные результаты диссертационной работы.

Автор выражает искреннюю благодарность коллективу научно-образовательного центра «Перспективные материалы и технологии в недропользовании» Томского государственного университета под руководством кандидата химических наук Яновского Вячеслава Александровича за помощь в приготовлении компонентов самовоспламеняющихся топлив в рамках реализации совместных проектов.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВ С ГЕЛЕОБРАЗНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

1.1 Компоненты самовоспламеняющихся топлив и их приготовление

Гелеобразные топлива — это неньютоновские жидкости, вязкость которых зависит от скорости сдвига [16]. Путем выбора подходящего загустителя можно разработать гелеобразные топлива для применения в двигательных установках, которые будут иметь необходимый предел текучести. Кроме того, топлива становятся текучими при сдвиге, что обеспечивает приемлемое падение давления при подаче в камеру сгорания [16]. Самовоспламеняющиеся топлива обладают уникальным преимуществом — воспламенение происходит при контакте компонентов (горючего и окислителя), что исключает необходимость организации достаточно сложных систем воспламенения [17], а процесс загущения топлив снижает риски, связанные с их пожарной опасностью [15].

Гидразин и его производные [18–23], топлива на основе керосина [16,21,24,25], спирты [26–29] наиболее часто применяются в качестве горючих в самовоспламеняющихся топливных системах с гелеобразными компонентами [30]. ММН токсичен и, возможно, канцерогенен. Загущение ММН и других токсичных горючих значительно снижает количество выделяемых паров, тем самым снижая риск негативного воздействия на человека и окружающую среду [31]. ММН по сравнению с гидразином (N_2H_4) имеет меньшую температуру замерзания, что влияет на условия его применения [20] (рисунок 1.1.1a). Загущение жидких топлив приводит к формированию пузырьков и диспергированию. Последнее является результатом накопления загустителя на поверхности частиц топлива при

нагреве, который препятствует испарению горючего со свободной поверхности [22,32].



(a)



(б)

Рисунок 1.1.1 – Внешний вид компонентов самовоспламеняющихся топлив:

a – ММН/6 масс. % SiO_2 ; *б* – RFNA/3 масс. % SiO_2 [44]

По сравнению с горючими, номенклатура жидких окислителей относительно ограничена. В качестве таких компонентов топливных систем используются: тетраоксид диазота [18,22,33,34], белая дымящая азотная кислота [35], красная дымящая азотная кислота [19–21,23] и пероксид водорода [16,24–29,35–39] (рисунок 1.1.1б). IRFNA обладает высокой коррозионной активностью [31]. Пероксид водорода (H_2O_2) является экологичным окислителем, так как при его разложении в процессе экзотермической реакции выделяются водяной пар и кислород.

При контакте горючего и окислителя самовоспламенения может не произойти, поэтому часто в состав топлива добавляются катализаторы (например, [24,28]). В зависимости от типа окислителя применяются определенные катализаторы, такие как борогидрид натрия (NaBH_4) [16], оксиды марганца [26], боразан ($\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$) [35] и другие. Например, для разложения пероксида водорода в горючее могут быть добавлены катализаторы MnO_2 , PbO_2 , F_2O_3 [40–43].

Загустители – это важные компоненты гелеобразных топлив, поскольку именно они позволяют формировать упруго деформируемую и пластически деформируемую структуры, обладающие способностью обеспечивать долгосрочное хранение, в том числе в условиях седиментационной стабильности гетерогенных составов с мелкодисперсными горючими включениями во взвешенном состоянии. Для загустителей применяются типичные критерии выбора [20,44]: это должны быть горючие соединения; применимые в малых концентрациях; не должны оказывать значительное влияние на снижение энергетических характеристик загущаемой среды; загустители должны быть неагрессивными, безопасными для человека и окружающей среды. Тип загустителя влияет на реологические характеристики, распыление и горение топлива. Загустители бывают органическими и неорганическими. Одним из самых распространённых неорганических загустителей, используемых в самовоспламеняющихся топливных системах, является диоксид кремния [16,18–22,24,35–37,39], также используется гидроксипропилцеллюлоза [19–22] и другие. Однако неорганический загуститель может снизить энергетическую плотность топлива [44], в то время как органические загустители лишены этого недостатка (например, производные целлюлозы [27]). Также могут использоваться полимерные загустители для топлив, например на основе поливинилового спирта [45]. Реологические, физико-механические и физико-химические свойства полученных загущенных горючих жидкостей могут достаточно сильно отличаться [46].

Частицы металлов, таких как магний, алюминий или бор [23,28,29], используются в качестве энергетических добавок к топливу, главным образом из-за их высокой плотности и объемной теплотворной способности. Такие компоненты повышают эффективность сгорания и удельный импульс топлив [20]. Для анализа структуры порошков металлов используются сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия,

одновременный термогравиметрический и дифференциальный сканирующий калориметрический анализ веществ [24,36]. При добавлении в жидкие топлива частиц металлов, последние осаждаются под действием силы тяжести, в отличие от гелеобразных, где седиментационная стабильность достигается вследствие относительно высокой вязкости пластически деформируемых составов или трехмерной полимерной матрицы упруго деформируемых составов [47].

В таблице 1.1.1 представлены типичные компоненты самовоспламеняющихся гелеобразных топлив, используемые при проведении научных исследований.

Таблица 1.1.1 – Компоненты гелеобразных самовоспламеняющихся топливных систем

№ п/п	Горючее	Окислитель	Катализатор	Ист.
1	Гелеобразный монометилгидразин	Тетраоксид диазота (NTO)	—	[33,34]
2	Монометилгидразин, загущенный гидроксипропилцеллюлозой	Красная дымящая азотная кислота (RFNA), загущенная диоксидом кремния (SiO ₂)	—	[21]
	Монометилгидразин, загущенный диоксидом кремния (SiO ₂)			
3	N,N,N',N'- тетраметилметандиамин (TMMDA), загущенный AEROSIL®200	98 % пероксид водорода (H ₂ O ₂)	Тетрагидрат ацетата марганца (II) ((CH ₃ COO) ₂ Mn·4H ₂ O)	[25]
	Тетраметилэтилендиамин (TMEDA), загущенный AEROSIL®200		Хлорид меди (II) (CuCl ₂)	
	N,N- диметилэтилендиамин (uDMEDA), загущенный AEROSIL®200			

Продолжение таблицы 1.1.1

№ п/п	Горючее	Окислитель	Катализатор	Ист.
4	Монометилгидразин (CH ₃ N ₂ H ₃), загущенный гидроксипропилцеллюлозой или диоксидом кремния (SiO ₂)	Тетраоксид диазота (NTO)	—	[22]
5	Горючее на основе керосина (JP-8, JP-5, т.д.), загущенное диоксидом кремния (SiO ₂)	92 % пероксид водорода (H ₂ O ₂)	Борогидрид натрия (NaBH ₄)	[16]
6	н-Додекан, загущенный диоксидом кремния (SiO ₂)	86 % пероксид водорода (H ₂ O ₂)	Борогидрид натрия (NaBH ₄)	[24]
	н-Гептан, загущенный диоксидом кремния (SiO ₂)			
	Керосин, загущенный диоксидом кремния (SiO ₂)			
7	н-Гептан, загущенный диоксидом кремния (SiO ₂)	88 % пероксид водорода (H ₂ O ₂)	Борогидрид натрия (NaBH ₄)	[36]
8	Этанол, загущенный пропилцеллюлозой. Добавка: частицы алюминия, бора или углерода	90 % пероксид водорода (H ₂ O ₂)	Дигидрат хлорида меди (II) (CuCl ₂ ·2H ₂ O)	[26]
			Ацетилацетонат марганца (II) (C ₁₀ H ₁₄ MnO ₄)	
9	н-Додекан, загущенный диоксидом кремния (SiO ₂)	70–88 % пероксид водорода (H ₂ O ₂)	Борогидрид натрия (NaBH ₄)	[35]
	н-Гептан, загущенный диоксидом кремния (SiO ₂)		Гидрид натрия (NaH)	
	RP-1, загущенный диоксидом кремния (SiO ₂)		Борогидрид натрия (NaBH ₄)	
			Тетрагидридоалюминат натрия (NaAlH ₄)	
			Боразан (H ₃ N·BH ₃)	
	Белая дымящая азотная кислота	Боразан (H ₃ N·BH ₃)	Триаминогуанидин-5,5'-азотетразолат (TAGzT)	

Продолжение таблицы 1.1.1

№ п/п	Горючее	Окислитель	Катализатор	Ист.
10	н-Додекан, загущенный диоксидом кремния (SiO_2)	86 % пероксид водорода (H_2O_2)	Борогидрид натрия (NaBH_4)	[37]
11	Этанол, загущенный производным целлюлозы	90 % пероксид водорода (H_2O_2)	Гидратированный хлорид меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	[27]
			Ацетилацетонат марганца (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{MnO}_4$)	
12	Этаноламин, загущенный поливинилпирролидоном с диоксидом кремния (SiO_2). Добавка: частицы алюминия, бора или углерода	90 % пероксид водорода (H_2O_2)	Гидратированный хлорид меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	[28]
			Ацетилацетонат марганца (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{MnO}_4$)	
13	Несимметричный диметилгидразин, загущенный высокозамещенной метилцеллюлозой. Добавка: частицы алюминия или магния	Красная дымящая азотная кислота	—	[23]
14	Спирты (этанол, пропанол, бутанол, пентанол, гексанол, гептанол), загущенные пропицеллюлозой. Добавка: частицы алюминия	90 % пероксид водорода (H_2O_2)	Гидратированный хлорид меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	[29]
			Ацетилацетонат марганца (II) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{MnO}_4$)	
15	Монометилгидразин, загущенный гидроксипропилцеллюлозой	Красная дымящая азотная кислота, загущенная диоксидом кремния (SiO_2)	—	[19]
	Монометилгидразин, загущенный диоксидом кремния (SiO_2)			
16	Тетраметилэтилендиамин (TMEDA), загущенный диоксидом кремния (SiO_2)	Высококонцентрированный раствор пероксида водорода (H_2O_2)	Наночастицы серебра	[38]

Окончание таблицы 1.1.1

№ п/п	Горючее	Окислитель	Катализатор	Ист.
17	Монометилгидразин, загущенный гидроксипропилцеллюлозо й (НРС)	Ингибированная красная дымящая азотная кислота (IRFNA) и пероксид водорода (H ₂ O ₂), загущенные диоксидом кремния (SiO ₂)	Алюминий, бор	[20]
	Гидразин, загущенный гидроксиэтилцеллюлозой (НЕС)			
	JP-8, загущенный диоксидом кремния (SiO ₂)			
	Модельное горючее, загущенное карбополом			
18	Горючее на основе керосина (JP-8, JP-5), загущенное диоксидом кремния (SiO ₂)	92 % пероксид водорода (H ₂ O ₂)	Борогидрид натрия (NaBH ₄)	[39]
19	Монометилгидразин, загущенный гидроксипропилцеллюлозо й	Красная дымящая азотная кислота, загущенная диоксидом кремния (SiO ₂)	—	[31]

На процесс загущения влияют различные параметры, такие как температура, тип загустителя, а также размер его частиц, время перемешивания, диаметр сосуда, геометрия лопастей мешалки [11]. Загущение горючего (или окислителя) неорганическим загустителем сводится к постоянному перемешиванию до однородной структуры горючего (или окислителя) и загустителя, при этом длительность этого процесса может варьироваться. Но процедуры смешивания могут различаться в зависимости от загустителя.

В ряде исследований ММН загущали с использованием гидроксипропилцеллюлозы в качестве полимерного загустителя [20–22,31]. В таких системах тщательный контроль параметров (скорость смешивания, инертная атмосфера и температура) при приготовлении имеет решающее

значение для предотвращения таких проблем, как поглощение влаги гидрофильной НРС и формирование агломератов полимерных цепей [48]. Для загущения ММН с помощью НРС требуется длительный процесс растворения [31]. Сначала НРС добавляют к ММН и перемешивают вручную, затем смесь перемешивают еще два раза в течение одной недели. Для загущения ММН коллоидным диоксидом кремния достаточно простого механического перемешивания с помощью стеклянной палочки до однородной структуры [31] (рисунок 1.1.2). Процесс загущения компонентов можно осуществлять в среде азота для предотвращения образования воздушных пузырей [23]. Для изоляции опасных материалов (например, гидразинов и IRFNA) от окружающей среды используются закрытые системы с азотом [20]. Загущение IRFNA осуществляют путем аккуратного добавления в сосуд с жидкостью загустителя (например, диоксида кремния). Перемешивание продолжается несколько часов до достижения однородной структуры [20].

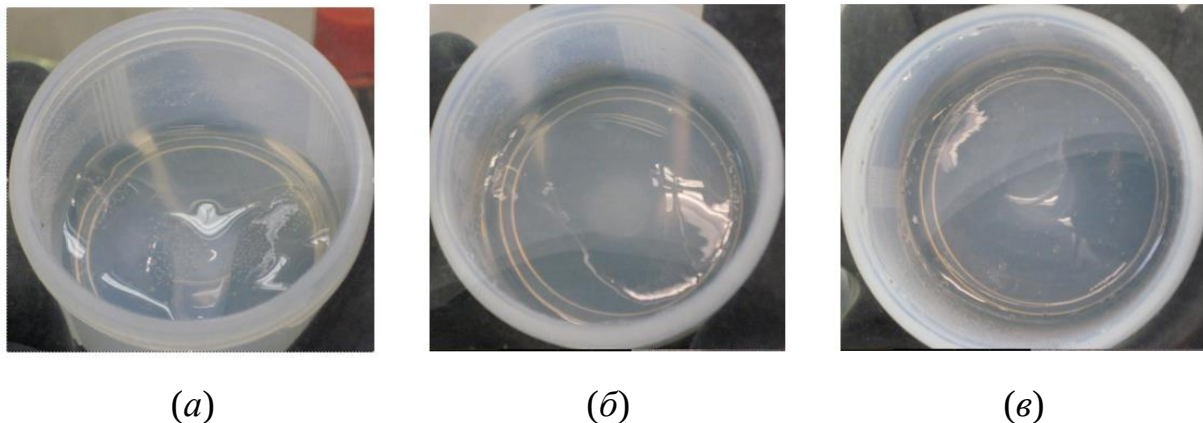


Рисунок 1.1.2 – Внешний вид гелеобразного горючего 3 % НРС/ММН:
а – через 2 дня после добавления НРС в ММН; *б* – через 5 дней после добавления НРС в ММН; *в* – через 7 дней после добавления НРС в ММН [31]

При использовании органического загустителя методика несколько отличается. На первом этапе осуществляется полное растворение загустителя в топливе при нагреве [45]. Далее полученные эмульсии или суспензии подвергаются циклам замораживания и оттаивания для формирования

упругодеформируемой гелеобразной структуры [46]. Внешний вид образцов топлив представлен на рисунке 1.1.3.



(a)

(б)

(в)

Рисунок 1.1.3 – Типичный внешний вид образцов топлив: *а* – жидкое горючее 100 % ($C_6H_{16}N_2$); *б* – пластически деформируемое гелеобразное горючее 95 масс. % ($C_6H_{16}N_2$) + 5 масс. % (SiO_2); *в* – упруго деформируемое гелеобразное горючее 50 масс. % масло + 48 масс. % водный р-р ПВС (10 масс. %) + 2 % об. ПАВ

Исследования последних лет расширили номенклатуру рецептов вследствие разработки гелеобразного топлива на основе спирта [26,27,29]. Например, гелеобразные топлива на основе этанола получены с использованием пропилцеллюлозы в качестве загустителя, также в состав топлива добавлены катализаторы – гидратированный хлорид меди или ацетилацетонат марганца (II). В этих системах пропилцеллюлоза формирует гелеобразную структуру, которая обеспечивает стабильность гелеобразного топлива в условиях хранения и в то же время оно разжижается при сдвиге, что позволяет его распылять в камерах сгорания энергетических установок. Такие улучшенные самовоспламеняющиеся гелеобразные топлива характеризуются не только простотой обращения и экологичностью, но и удовлетворительными энергетическими характеристиками, необходимыми для применения в качестве энергоресурсов.

В последнее время возрастает тенденция добавления к гелеобразным составам реактивных или каталитических добавок. Один из известных способов заключается во введении борогидрида натрия NaBH_4 или других катализаторов в состав загущенного керосина [39]. В гелеобразном топливе частицы распределены равномерно. Последнее отчасти обусловлено пределом текучести, который предотвращает оседание твердых частиц в течение длительного периода хранения топливного состава. Кроме того, комплексные системы, которые сочетают в себе как органические (например, НРС), так и неорганические (например, диоксид кремния) загустители, исследованы с точки зрения преимуществ каждого компонента. Полное сгорание характерно для органического загустителя, более высокий предел текучести – для неорганического загустителя [49].

Состав самовоспламеняющихся гелеобразных топливных систем разнообразен (таблица 1.1.1), несмотря на достаточно ограниченный список применяемых окислителей. Их получение и применение на практике может обеспечить широкую вариативность эксплуатационных характеристик топлив. Синтез самовоспламеняющихся гелеобразных топлив требует баланса: выбор базового горючего, типа и концентрации загустителя, условий приготовления, используемых при смешивании и загущении, а также добавление энергетических частиц – все это способствует созданию состава, отвечающего требованиям безопасного хранения и быстрого полного сгорания. Необходимо проведение исследований для получения состава, который остается стабильным в статических условиях, но быстро трансформируется при воздействии сдвига в энергогенерирующей установке [39,48].

1.2 Реологические характеристики компонентов самовоспламеняющихся топлив

Гелеобразные топлива представляют собой жидкие топлива с добавлением одного или нескольких загустителей, что делает их неньютоновскими жидкостями [46]. То есть, гелеобразные топлива представляют собой разжижающиеся при сдвиге топлива, вязкость которых снижается по мере увеличения скорости сдвига. Доля загустителя влияет на вязкоупругие свойства любого гелеобразного топлива, что является одним из ключевых требований для того, чтобы система считалась гелеобразной [29]. При низких скоростях сдвига вязкость гелеобразного топлива высока, и топливо не течет или течет очень медленно, что снижает риск утечек и разливов [31,46]. При высоких скоростях сдвига вязкость гелеобразного топлива аналогична вязкости жидкого топлива, что обеспечивает эффективное распыление и сгорание топлива в двигательных установках [50]. Изменение вязкости гелеобразных топлив при сдвиге может зависеть от следующих факторов: сдвиговое разжижение; компонентного состава (типа и массовой доли загустителя); тиксотропии; температуры [51]. Поведение самовоспламеняющегося гелеобразного топлива определяется его реологическими свойствами (рисунок 1.2.1). Реология помогает изучить, как такие материалы переходят из твердого состояния в жидкое. Для неньютоновских гелеобразных топлив характерны несколько основных факторов: разжижение при сдвиге, предел текучести, тиксотропия и вязкоупругость.

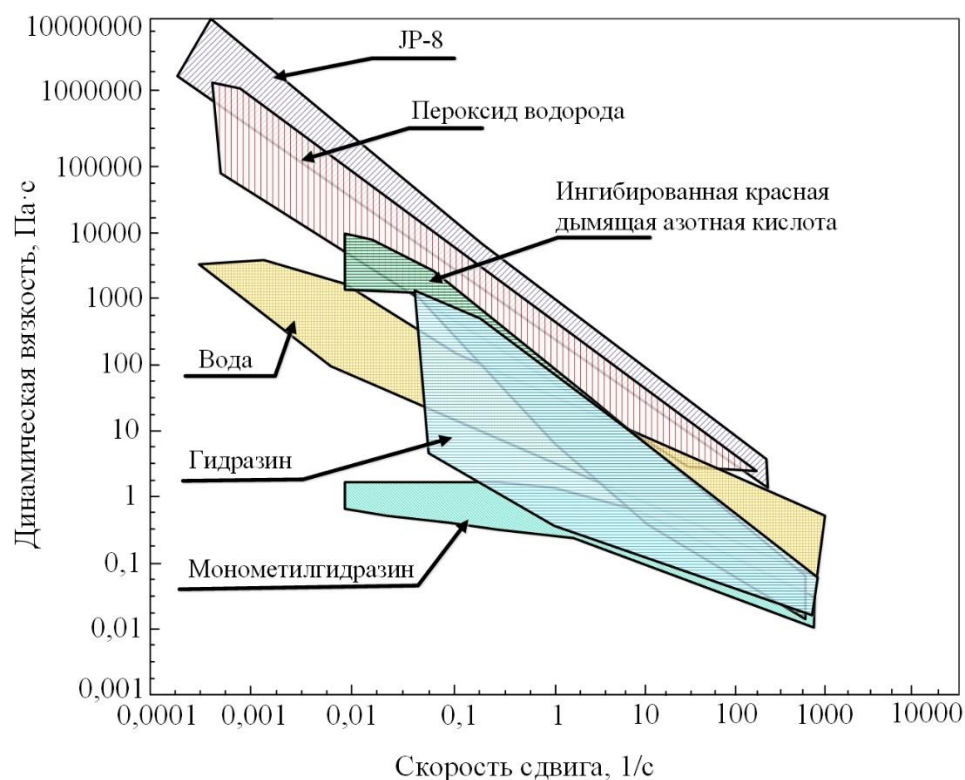


Рисунок 1.2.1 – Области динамической вязкости гелеобразных топлив при разных скоростях сдвига [51]

В опубликованных работах по тематике исследования реологических характеристик самовоспламеняющихся гелеобразных топлив наибольшее внимание исследователей уделено следующим факторам: вязкость и скорость сдвига [21,23,24,26,28,31,36,37]; поверхностное натяжение [37]; напряжение сдвига [23]; предел текучести [21,23,31]; тиксотропный индекс топлива [23].

Определение реологических характеристик гелеобразных топлив имеет решающее значение при проектировании и разработке систем транспортировки топлива и подачи в камеру сгорания. Другие важные физические и химические характеристики включают в себя плотность, однородность структуры топлив, совместимость используемых материалов и стабильность. Стабильность гелеобразных самовоспламеняющихся топлив имеет большое значение при их хранении. После длительного хранения также необходимо оценивать реологические характеристики топлив, поскольку со

временем возможно изменение структуры топлива, осаждение частиц, добавок [20].

Известно, что гелеобразный ММН демонстрирует выраженный предел текучести при низких скоростях сдвига [56–60]. Это означает, что необходимо приложить минимальное напряжение, прежде чем материал начнет течь. После того, как предел текучести превышен, гелеобразное топливо демонстрирует истончение при сдвиге, при котором вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига. Это свойство особенно полезно в двигательных установках: топливо остаётся в гелеобразном состоянии при хранении (отсутствуют утечки), но переходит в текучее состояние под высоким сдвиговым напряжением в системе топливоподачи [52]. Напротив, углеводородные/кремнезёмные гелеобразные топлива демонстрируют более выраженный тиксотропный эффект: их вязкость резко снижается под действием сдвига и восстанавливается медленно после его прекращения. Такие характеристики влияют не только на возможность перекачивания топлива, но и на эффективность его последующего распыления [48]. Такие топлива как RP-1 и JP-8, загущенные с помощью порошка диоксида кремния SiO_2 , характеризуются чётко выраженным пределом текучести и тиксотропией. Частицы SiO_2 , благодаря своей способности формировать водородные связи, образуют структуры, которые придают топливу свойства твёрдого тела в состоянии покоя; однако, как только приложенное напряжение сдвига превышает определенный уровень, вязкость топлива быстро снижается, что облегчает его впрыск в камеру сгорания [60] (рисунок 1.2.2). Известным недостатком систем на основе SiO_2 является то, что во время горения диоксид кремния не сгорает, потенциально оставляя инертный остаток, который может повлиять на общую эффективность системы.

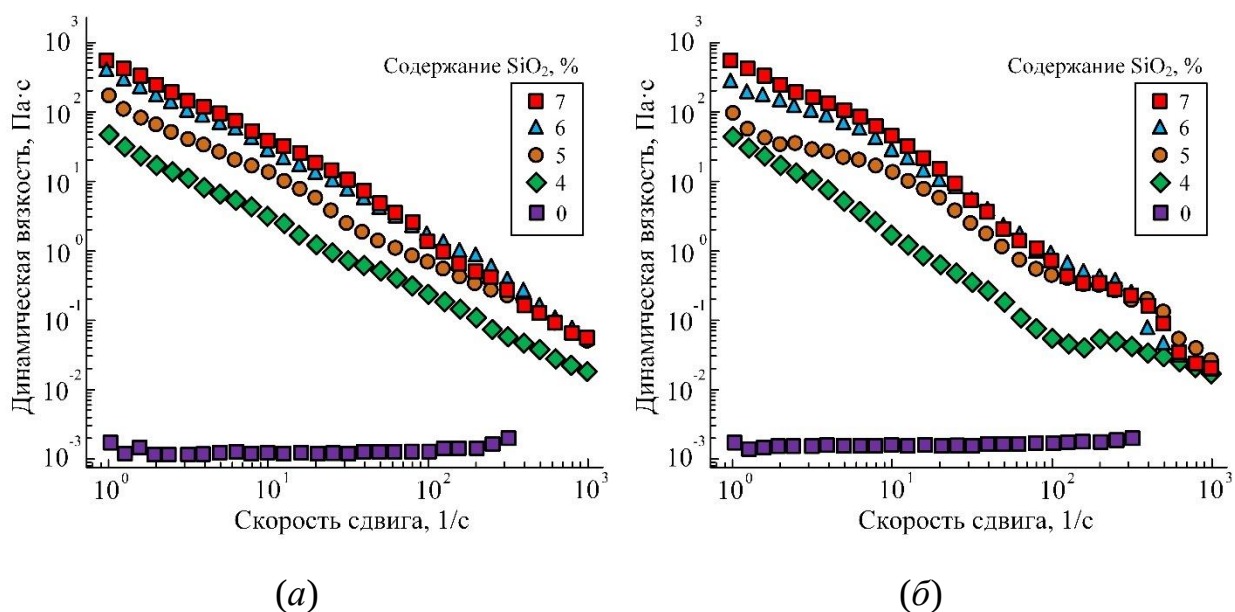


Рисунок 1.2.2 – Зависимость динамической вязкости топлива от содержания диоксида кремния в составе: *a* – JP-8; *б* – RP-1 [52]

В экспериментах часто используются колебательные сдвиговые испытания для количественной оценки вязкоупругих модулей, таких как модуль накопления (G') и модуль потерь (G''). В системах на основе НРС измерения показали, что эти гелеобразные топлива обладают значительной вязкостной составляющей на низких частотах. Это означает, что, несмотря на их устойчивость к течению при слабом сдвиге, они быстро восстанавливают исходную структуру после снятия приложенного напряжения [49]. В составах на основе диоксида кремния более высокий предел текучести проявляется в испытаниях на растяжение, подчеркивая четкий переход от упругого (твердоподобного) к вязкому (жидкоподобному) поведению по мере увеличения приложенного напряжения [49].

Для моделирования такого поведения исследователи часто используют модель Гершеля-Балкли и ее расширенный вариант. Эти модели связывают напряжение сдвига со скоростью сдвига, используя такие параметры, как предел текучести, индекс консистенции и индекс реологического поведения. Во многих исследованиях (например, [39,53]) степенная модель (Оствальда-де Ваэля) также использовалась для описания характеристик разжижения при

сдвиге, наблюдаемых в гелеобразных топливах, где эффективная вязкость η определяется выражением:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{(n-1)},$$

где K – индекс консистенции; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; n – индекс поведения потока ($n < 1$ указывает на разжижение при сдвиге).

Задача разработки оптимального состава самовоспламеняющегося гелеобразного топлива заключается в достижении баланса, при котором оно имеет достаточно высокий предел текучести, чтобы предотвратить оседание взвешенных твердых частиц и утечку в состоянии покоя, но при этом может эффективно подвергаться сдвигу, что обеспечит распыление и быстрое сгорание во время распыления.

Более того, переменные условия сдвига – от низкого сдвига во время хранения (часто ниже 1 с^{-1}) до чрезвычайно высоких скоростей сдвига, характерных для топливных инжекторов (превышающих 10^5 с^{-1}), – требуют, чтобы реологические свойства были отображены в широком диапазоне скоростей сдвига. Такая многорежимная характеристика гарантирует выполнение как статических, так и динамических требований к эксплуатационным характеристикам [46,54]. Включение высокоэнергетических добавок, таких как наноалюминий, может дополнительно модифицировать реологические свойства. Например, исследования гелеобразных топлив продемонстрировали, что добавление наноалюминия значительно увеличивает модуль упругости и предел текучести вследствие улучшения структуры связей, а также усиливает разжижение при высоких скоростях сдвига.

Также существуют работы [55], в которых демонстрируется возможность приготовления гелеобразных топлив, окислителей и модельных жидкостей с заданными реологическими свойствами с использованием комбинации различных загустителей. Это позволяет сопоставлять реологические свойства гелеобразных топлив с окислителями или модельных

топлив с реальными (рисунок 1.2.3). Это снижает риски и затраты экспериментальных исследований для разработки топлив.

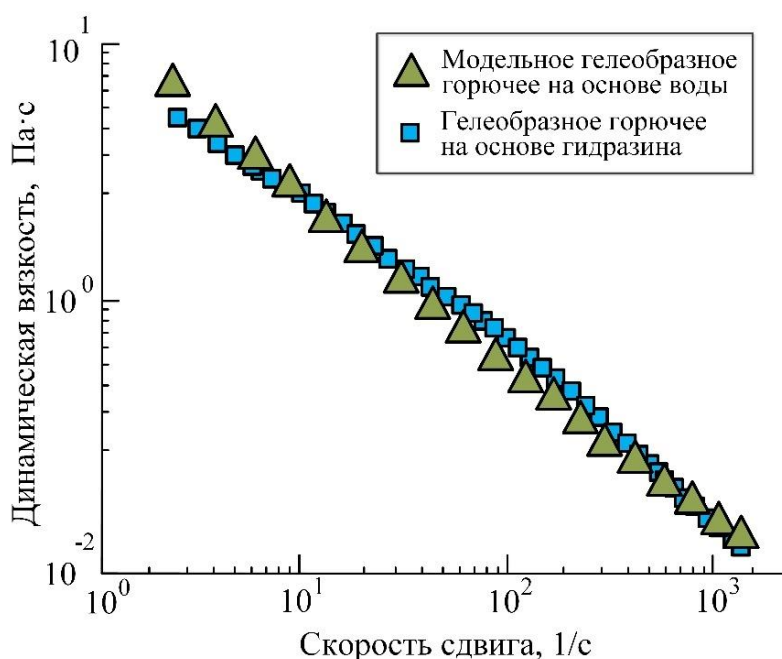


Рисунок 1.2.3 – Зависимости динамической вязкости от скорости сдвига гелеобразных топлив на основе гидразина и воды [55]

Таким образом, детальный реологический анализ, включающий как стационарные, так и колебательные измерения, крайне важен для разработки самовоспламеняющихся гелеобразных топлив, обеспечивающих контролируемый поток в условиях впрыска при сохранении стабильности в условиях хранения и транспортировки [52,56].

1.3 Процессы распыления самовоспламеняющихся топлив

Количество работ по изучению характеристик распыления самовоспламеняющихся гелеобразных топлив достаточно ограничено. Основные из них направлены на исследование характеристик распыления: размер частиц при распылении [57,58]; угол конуса струи [33,34]; угол падения капель [33,34]; угол раскрытия пламени [33,34]; скорость движения струи и

распространения пламени [33,34,59]; длина разрыва струи [33,34]; расстояние от точки столкновения горючего и окислителя до точки появления первого устойчивого очага пламени [33,34]; структура струй, режимные карты [60]. В некоторых работах [9,61,62] по изучению характеристик распыления используются модельные составы самовоспламеняющихся топлив для обеспечения безопасности, воспроизводимости условий, снижения затрат и экологичности экспериментов.

В любой двигательной установке эффективное распыление топлива имеет решающее значение для обеспечения быстрого смешивания горючего с окислителем и протекания эффективного процесса горения. Для самовоспламеняющихся гелеобразных топлив распыление особенно затруднено из-за их неньютоновского поведения [63]. Эти топлива обладают высокой вязкостью в состоянии покоя и значительным пределом текучести, что препятствует их разрушению при слабых сдвиговых нагрузках. Однако при воздействии интенсивного сдвига они демонстрируют быстрое снижение вязкости и тиксотропное поведение, способствующее течению [46].

Традиционные методы распыления обычно основаны на разбиении тонких струй на мелкие капли. Этот процесс хорошо изучен для ньютоновских жидкостей с низкой вязкостью. Напротив, самовоспламеняющиеся гелеобразные топлива требуют специальных конструкций форсунок, которые генерируют достаточно высокие напряжения сдвига для разрушения гелеобразной структуры [62]. Например, показано, что форсунки с ударной струей создают необходимые высокие сдвиговые и растягивающие усилия вследствие столкновения двух потоков жидкости, тем самым преодолевая предел текучести гелеобразного топлива и формируя мелкодисперсное распыление [46] (рисунок 1.3.1).

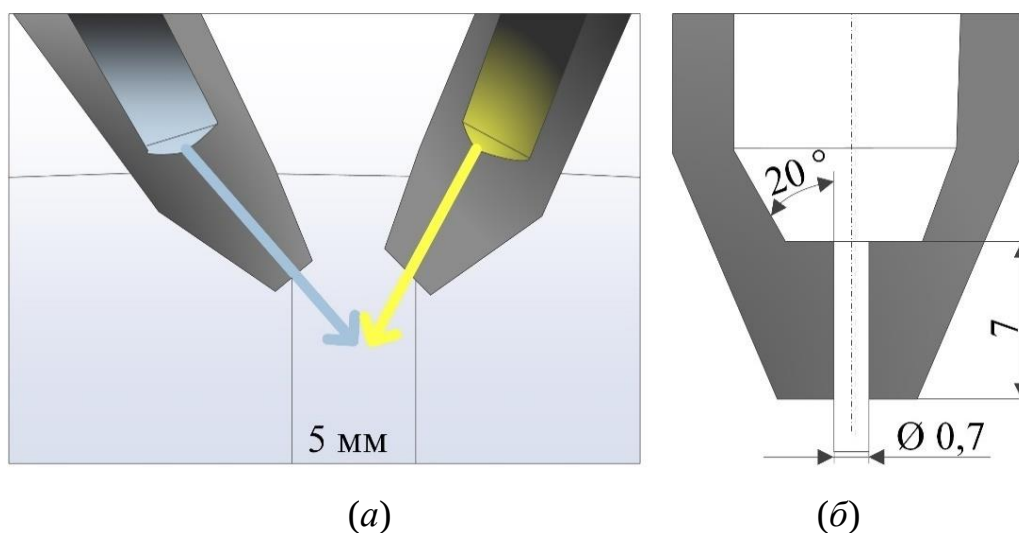


Рисунок 1.3.1 – Схематичные изображения форсунок:

a – форсунка с ударной струей [30]; *б* – наконечник форсунки [68]

Процесс распыления определяется несколькими безразмерными числами, среди которых наиболее важными являются числа Рейнольдса, Вебера и Онезорге. Однако в гелеобразном топливе эти безразмерные критерии оценить сложнее, поскольку эффективная вязкость значительно зависит от скорости сдвига. Исследования показали, что критическое число Вебера (минимальный порог, при превышении которого происходит распад капель) для гелеобразных топлив существенно выше, чем для ньютоновских жидкостей. Следовательно, для достижения сопоставимой степени распыления могут потребоваться более высокие давления или скорости впрыска [46,53] (рисунок 1.3.2).

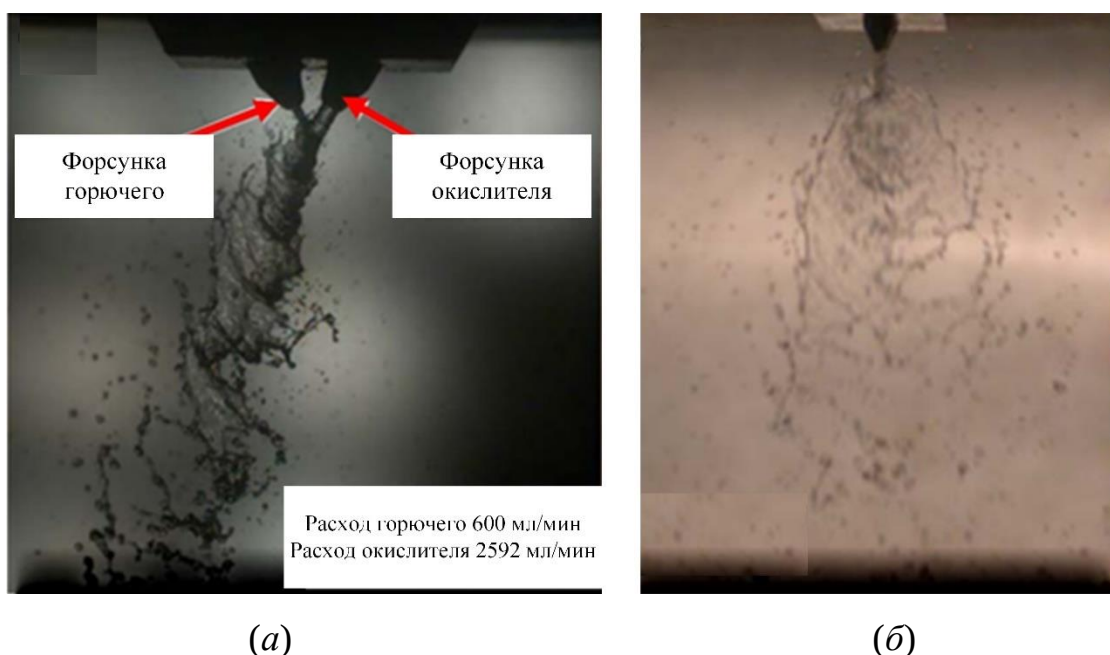


Рисунок 1.3.2 – Исследование соударения струй, генерируемых форсункой диаметром 1,27 мм для горючего и форсунки диаметром 2,46 мм для окислителя: *а* – вид спереди; *б* – вид сбоку [30]

Изменение состава гелеобразного топлива также может влиять на характеристики процесса распыления. Варьирование концентрации загустителя оказывает влияние на предел текучести и реологические свойства, что, в свою очередь, сказывается на распаде капель. Установлено, что добавление поверхностно-активных веществ или высокоэнергетических наночастиц, таких как nanoaluminum, изменяет реологическое поведение гелеобразного топлива, тем самым влияя на механизм распада [64]. Например, наночастицы могут увеличивать локальный предел текучести, что приводит к неоднородным размерам капель или формированию удлиненных нитей, а не сферических капель (рисунок 1.3.3).

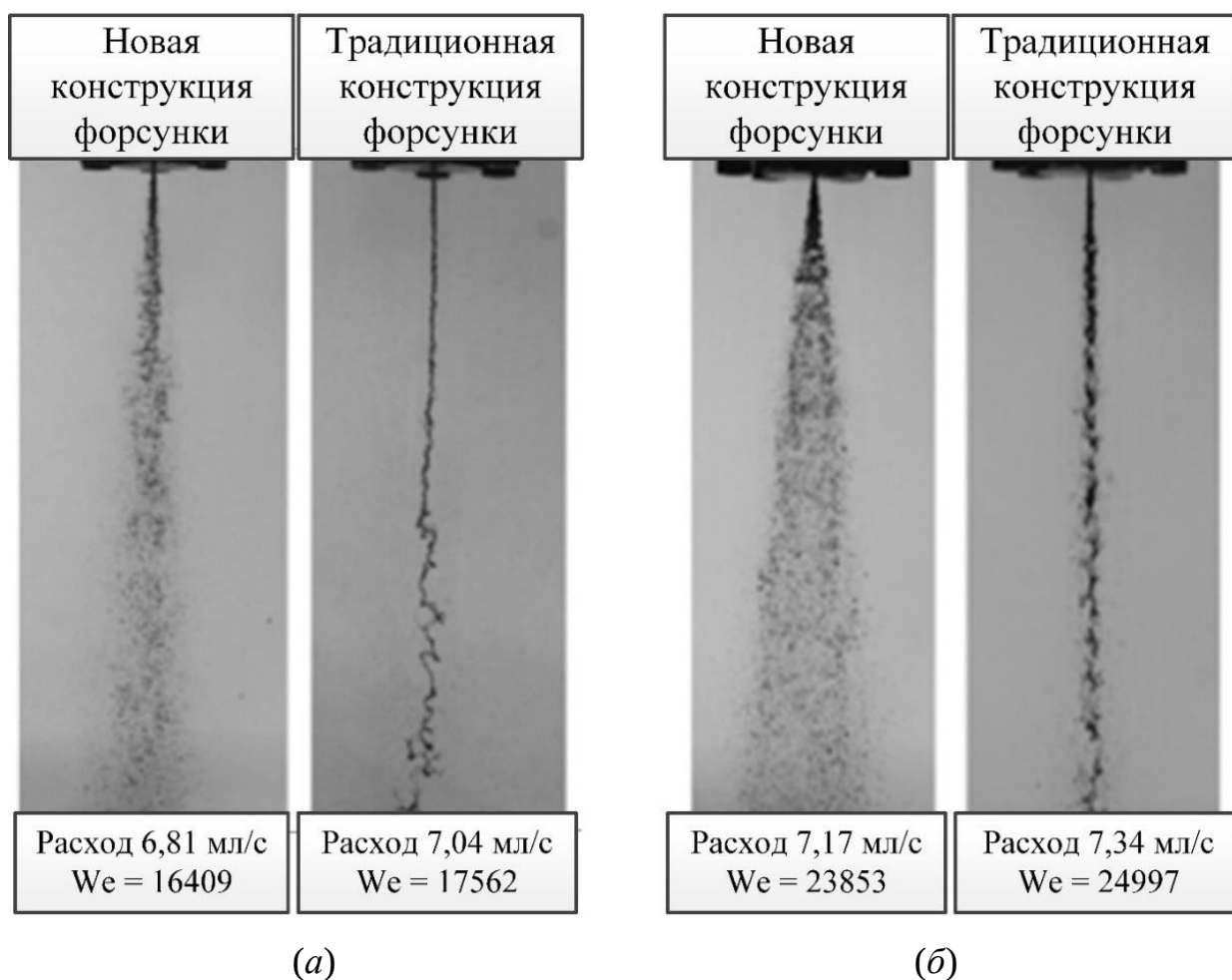


Рисунок 1.3.3 – Типичные кадры распыления гелеобразного топлива:
 а – с добавлением 15 % частиц Al; б – без добавления частиц Al при разных
 массовых расходах топлива [64]

Для решения вышеупомянутых проблем в современных конструкциях форсунок используются механизмы мгновенного кипения, элементы, вращающиеся в противоположных направлениях, и ударные струи. Эти подходы создают локализованный высокий сдвиг и турбулентность, эффективно уменьшая размер капель и способствуя мелкодисперсному распылению, что имеет решающее значение для обеспечения быстрого сгорания после смешивания топлива с окислителем. Высокоскоростная визуализация используется для анализа схем распыления и динамики распада капель, подтверждая, что при эффективном сдвиге гелеобразного топлива

полученная струя имеет меньшие размеры капель, что способствует эффективному сгоранию топлива [58].

Таким образом, оптимизация распыления самовоспламеняющихся гелеобразных топлив требует комплексной стратегии, которая сочетает в себе индивидуальные реологические свойства с усовершенствованной конструкцией форсунки. Взаимосвязь между пределом текучести, вязкостью, тиксотропией и механическими силами, создаваемыми форсункой, в конечном итоге определяет эффективность процесса распыления и, как следствие, стабильность и полноту выгорания топлива [46].

1.4 Процессы воспламенения и горения самовоспламеняющихся топлив

Отличительной чертой самовоспламеняющихся топлив является их способность к самовоспламенению при контакте компонентов друг с другом (горючего и окислителя), без необходимости использования системы зажигания [9,20,27,28]. Когда гелеобразное топливо контактирует с окислителем, например, с высококонцентрированной перекисью водорода, она инициирует экзотермические реакции, которые приводят к быстрому воспламенению, при этом время задержки воспламенения может составлять менее 10 мс [39]. На рисунке 1.4.1 представлены типичные схемы, используемые для исследования горения самовоспламеняющихся топлив.

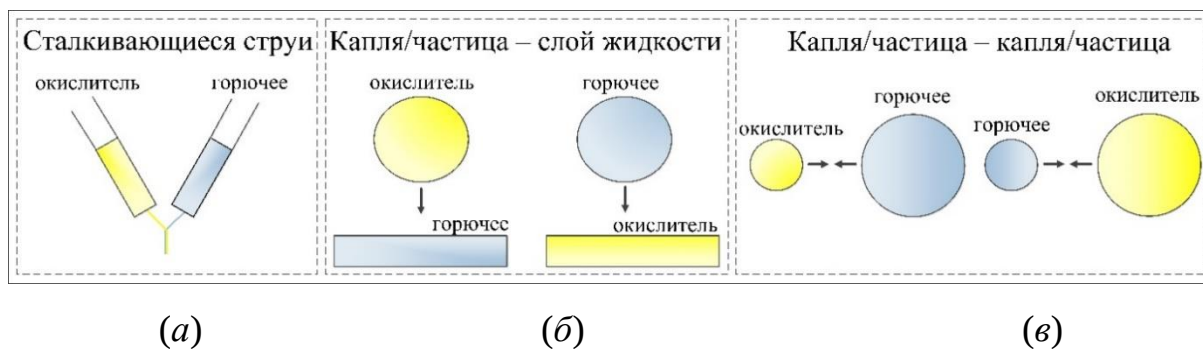


Рисунок 1.4.1 – Схемы для исследования взаимодействия компонентов самовоспламеняющихся топлив (горючего и окислителя) друг с другом:

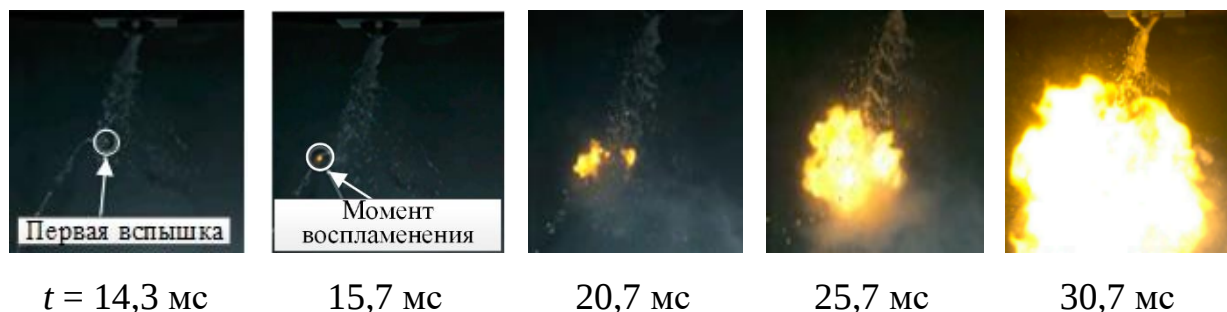
а – сталкивающиеся струи; *б* – «капля/частица – слой жидкости»;

в – «капля/частица – капля/частица»

В нескольких работах [16,20,24,35,39] гелеобразные горючие на основе ММН и керосина взаимодействовали с окислителями, например с высококонцентрированным пероксидом водорода, для сокращения времен задержки воспламенения. В одном из подходов в горючее добавляют катализатор, например борогидрид натрия [16,24,35–37,39], чтобы инициировать экзотермическое разложение окислителя (рисунок 1.4.2). С помощью высокоскоростной видеорегистрации установлено, что время задержки воспламенения составляет менее 10 мс [39]. Добавление катализатора оказывает влияние не только на реализацию процесса воспламенения. Установлено, что экзотермические реакции, инициируемые такими добавками, как борогидрид натрия, участвуют во вторичных реакциях, включая нанотермитные реакции, что дополнительно увеличивает скорость горения и выделяемую энергию [66]. Эти синергетические эффекты имеют основополагающее значение для разработки топлива, которое не только быстро воспламеняется, но и эффективно сгорает в камерах сгорания двигательных установок.



(a)

 $t = 14,3 \text{ мс}$

15,7 мс

20,7 мс

25,7 мс

30,7 мс

(б)

Рисунок 1.4.2 – Типичные кадры видеogramм взаимодействия пероксида водорода с: *a* – керосином [50]; *б* – н-додеканом в гелеобразном состоянии, содержащим борогидрид натрия, с использованием форсунки с двумя сталкивающимися струями [30]

Структура гелеобразного топлива оказывает значительное влияние на процесс горения. При использовании органического загустителя, например НРС, он сгорает вместе с топливом, тем самым способствуя высвобождению энергии и гарантируя минимальный твердый остаток после сгорания [21,31,48]. Напротив, неорганические загустители, например пирогенный кремнезем, как правило, оставляют негорючие остатки, которые могут повлиять на эффективность сгорания [24,25,67]. Поэтому важно подбирать загуститель в зависимости от конечных целей.

На кинетику горения самовоспламеняющихся гелеобразных топлив также влияет теплота парообразования. Хотя добавление загустителя увеличивает общее количество теплоты, необходимой для испарения, улучшенное смешение и распыление (обусловленные реологическими свойствами гелеобразного топлива) компенсируют этот эффект, ускоряя взаимодиффузию паров горючего и окислителя [67]. В идеальных условиях горение частицы гелеобразного горючего происходит по механизму,

контролируемому диффузией, часто описываемому законом d^2 , где диаметр капли монотонно уменьшается с течением времени в процессе горения [67].

Для исследования процессов, протекающих при контакте горючего и окислителя, используются следующие основные методы: высокоскоростная видеосъемка, Шлирен-метод, тепловизионная съемка, термопарные измерения. Анализ полученных результатов позволяет установить характеристики горения самовоспламеняющихся гелеобразных топлив: время задержки воспламенения [16,21,24–29,35–37]; температуру топлива и пламени при протекании процесса горения [23,26–28,35]; энергию активации [26,28]; удельный импульс [35]; тепловыделение в результате экзотермического взаимодействия компонентов топлива [24,36]; энтальпию сгорания [29].

Таким образом, горение в самовоспламеняющихся гелеобразных системах является результатом протекания сложных взаимосвязанных процессов при контакте компонентов. Улучшение характеристик имеет решающее значение для обеспечения получения перспективных топливных составов с высокой энергоемкостью при сохранении показателей безопасности и минимизации выхода вредных побочных продуктов [39,67].

Выводы по первой главе

1. Выделено несколько основных направлений развития тематики самовоспламеняющихся топлив с гелеобразными компонентами: компоненты и их приготовление; реологические характеристики компонентов; процессы распыления самовоспламеняющихся топлив; процессы воспламенения и горения самовоспламеняющихся топлив. Преимущества гелеобразных топлив заключаются в аспектах безопасности, энергетических и экологических характеристиках.

2. Самовоспламеняющиеся гелеобразные топлива преимущественно состоят из гидразинов, спиртов и керосинов, используемых совместно с различными окислителями – чаще всего с пероксидом водорода или азотной кислотой. При необходимости добавляется катализатор (например, NaBH_4). Загущение топлив осуществляется с использованием органических и неорганических загустителей, позволяющих создавать прочные трёхмерные сети.

3. Большинство гелеобразных топлив проявляют неньютоновское поведение, то есть их вязкость существенно меняется в зависимости от величины скорости сдвига. При повышении скорости сдвига гелеобразные топлива можно транспортировать по трубопроводу в камеру сгорания и распылять с помощью специальных конструкций форсунок.

4. Для исследования характеристик воспламенения и горения самовоспламеняющихся топлив преимущественно используют несколько схем: сталкивающиеся струи; «капля/частица – слой жидкости»; «капля/частица – капля/частица». В связи с различным компонентным составом самовоспламеняющихся топлив, характеристики воспламенения и горения могут существенно отличаться. Исследования не характеризуются комплексным подходом и охватывают незначительное количество характеристик воспламенения и горения.

ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ САМОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ ТОПЛИВ С ГЕЛЕОБРАЗНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ И ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

2.1 Выбор и обоснование топливных компонентов

Гелеобразные топлива — это неньютоновские жидкости, вязкость которых зависит от приложенной скорости сдвига [16]. Путем выбора подходящего загустителя можно разработать гелеобразные топлива для применения в двигательных установках, которые будут иметь необходимый предел текучести. Кроме того, топлива становятся текучими при сдвиге, что обеспечивает приемлемое падение давления при подаче в камеру сгорания [16]. Самовоспламеняющиеся топлива обладают уникальным преимуществом — воспламенение происходит при контакте компонентов, что исключает необходимость организации достаточно сложных систем воспламенения [17], а процесс загущения топлив снижает риски, связанные с их пожарной опасностью [15].

Основное внимание международного научного сообщества в течение последних 20 лет уделено исследованию загущенных горючих на основе гидразина, таких как монометилгидразин CH_3NHNH_2 [21,22,25,33,34] в сочетании с тетраоксидом азота N_2O_4 или ингибированной красной дымящей азотной кислотой. Однако тетраоксид азота и топливо на основе гидразина представляют значительную опасность для окружающей среды [44]. Другие самовоспламеняющиеся двухкомпонентные топлива основаны на перексиде водорода (концентрация 70–98 %) [16,24,26,35–37,68]. В процессе экзотермической реакции он разлагается на пар и кислород, является экологически безопасным и относительно прост в эксплуатации. В большинстве случаев разложение пероксида водорода осуществляется с применением катализаторов, например, борогидрида натрия (NaBH_4), хлорида

меди (II) (CuCl_2), ацетата марганца (II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) и др. [25,28,35,42,43]. Благодаря катализатору происходит разложение пероксида водорода с выделением теплоты. Впоследствии он может взаимодействовать с углеводородным топливом, однако сложность и массогабаритные характеристики топливных систем возрастают. При использовании пероксида водорода в качестве окислителя также используются горючие – этанол или метанол, которые имеют относительно низкую теплоту сгорания, что отрицательно влияет на энергетические характеристики топливной системы [27,29]. В состав самовоспламеняющихся гелеобразных топлив добавляют металлические порошки и неметаллические частицы (размер частиц 0,05–20,00 мкм), таких металлов как Mg, Al, B [23,28,29]. Они используются в качестве энергетических добавок к топливу с концентрацией 2–30 %, главным образом из-за их высокой плотности и объемной теплотворной способности. Такие компоненты повышают эффективность сгорания и объемный удельный импульс топлив [20,69].

Выбор и обоснование топливных компонентов осуществлялись исходя из специфики свойств каждого компонента и требований к эффективности и надежности самовоспламеняющегося топлива. Основными критериями являлись доступность, высокая химическая активность, низкая температура воспламенения, хорошая взаимная растворимость компонентов, стабильность при хранении и эксплуатации, минимизация негативного влияния продуктов сгорания на окружающую среду. В качестве горючего компонента выбран тетраметилэтилендиамин ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$), обладающий высокой реакционной способностью, низкой температурой вспышки, хорошей смешиваемостью с окислительными средами и приемлемым уровнем безопасности. Тетраметилэтилендиамин характеризуется меньшей токсичностью по сравнению с гидразином – широко распространенным компонентом (горючим) самовоспламеняющихся топлив. В качестве окислителя использовалась высококонцентрированная азотная кислота (HNO_3),

характеризующаяся широким температурным диапазоном эксплуатации, способностью к самовоспламенению при контакте с горючими веществами, относительно простой технологией приготовления, доступностью и умеренной стоимостью производства. Использование тетраметилэтилендиамина в качестве горючего компонента и азотной кислоты в качестве окислителя позволяет избежать использование катализатора, который зачастую является дорогостоящим и усложняет процесс приготовления самовоспламеняющегося топлива. В качестве загустителя горючего компонента самовоспламеняющегося топлива использовался диоксид кремния (SiO_2). Он повышает вязкость горючего, уменьшая риск утечек, облегчая хранение и транспортировку топлива, является химически совместимым с основными компонентами, экологически безопасен и устойчив к перепадам температур. Часто в качестве загустителя используется гидроксипропилцеллюлоза, однако она может снижать активность катализаторов в составе горючего и теряет стабильность при низких температурах.

На основе анализа литературных источников установлено, что концентрация диоксида кремния в составе горючего обычно составляет 1–7 масс. % (таблица 2.1.1).

Таблица 2.1.1 – Концентрация диоксида кремния в горючем компоненте самовоспламеняющегося топлива

№	Горючее	Содержание SiO_2 , масс. %	Ссылка
1	Монометилгидразин ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3$)	5–6	[21]
2	Тетраметилметандиамин ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$)	5–6	[25]
	Тетраметилэтилендиамин ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$)	5–6	
	N,N-диметилэтилендиамин ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$)	5–6	
3	Монометилгидразин ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3$)	6	[22]

Продолжение таблицы 2.1.1

№	Горючее	Содержание SiO ₂ , масс. %	Ссылка
4	Горючее на основе керосина (JP-8, JP-5, т.д.)	4	[16]
5	н-Додекан	4	[24]
	н-Гептан	4	
	Керосин	3	
7	н-Додекан	1–7	[35]
	н-Гептан	3	
	RP-1	4	
8	н-Додекан	3,03	[37]

Гелеобразное горючее должно сохранять стабильность. Для установления влияния концентрации загустителя на седиментационную устойчивость горючего приготавливались образцы тетраметилэтилендиамина с добавлением 1, 3 и 5 масс. % диоксида кремния по специальной методике (см. раздел 2.2). Предварительно установлено, что при концентрации диоксида кремния (загустителя) в составе тетраметилэтилендиамина (горючего) выше 6 % горючее характеризуется твердым состоянием. После загущения горючего в состав добавлялся нанопорошок алюминия (1 масс. %) V-ALEX 100: 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). Выбор наночастиц алюминия обусловлен их высокой дисперсностью и способностью наглядно демонстрировать процесс седиментации частиц в объёме горючего. Благодаря нанометровому размеру частиц и их высокой контрастности, в рамках проведения эксперимента можно визуально отследить равномерность

первичного распределения частиц в объеме топлива, а также зарегистрировать динамику их оседания в течение длительного времени.

Для оценки седиментационной устойчивости использован метод седиментации, который заключается в последовательной фоторегистрации процесса осаждения частиц с использованием цифровой камеры через определенные промежутки времени (рисунок 2.1.1).

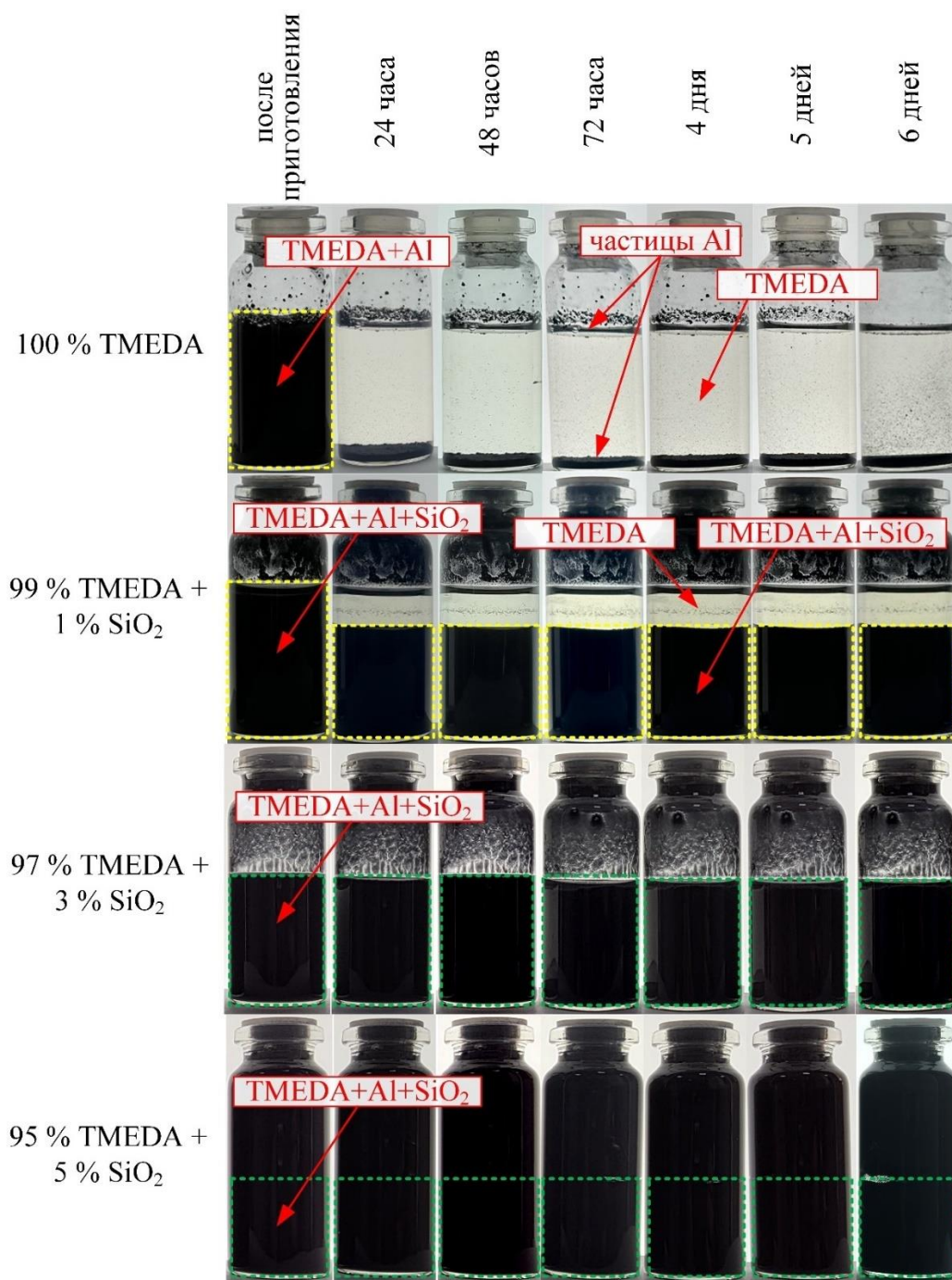


Рисунок 2.1.1 – Седиментационная устойчивость горючего

Метод седиментации позволяет визуально наблюдать и количественно анализировать скорость и характер осаждения частиц, что дает возможность оценить стабильность состава во времени.

Состав 100 % TMEDA продемонстрировал самую низкую седиментационную устойчивость – оседание частиц произошло в течение 24 часов после начала эксперимента (рисунок 2.1.1). Состав с добавлением 1 % загустителя показал более высокую стабильность. В течение первых суток произошло оседание около 20 % частиц алюминия, после чего процесс седиментации значительно замедлился. Видимого оседания частиц алюминия в составах с содержанием диоксида кремния 3 % и 5 % не произошло (рисунок 2.1.1). Несмотря на это, для дальнейших исследований был выбран состав с содержанием 5 % диоксида кремния. Данная концентрация обеспечивает формирование более развитого и жесткого пространственного каркаса, что гарантирует сохранение гомогенности горючего не только при хранении, но и в условиях динамических нагрузок, вибраций и перепадов давления, характерных для топливных систем.

Таким образом, для изучения характеристик воспламенения и горения самовоспламеняющихся топлив и сопоставления полученных данных с известными результатами (таблица 2.1.1) в качестве загустителя горючего (TMEDA) использован диоксид кремния SiO_2 с концентрацией 5 масс. %.

2.2 Приготовление самовоспламеняющихся топлив с гелеобразными компонентами

В данной работе в состав самовоспламеняющегося топлива входят следующие компоненты: горючее – тетраметилэтилендиамин $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ (TMEDA); окислитель – высококонцентрированная азотная кислота HNO_3 (WFNA); загуститель – диоксид кремния SiO_2 5 масс. %.

Тетраметилэтилендиамин и диоксид кремния являются коммерческими продуктами. Азотная кислота получена в лабораторных условиях путем двойной перегонки с использованием серной кислоты [70].

Массовые доли компонентов топлив (загустителя, горючего и окислителя) определялись с помощью электронных лабораторных весов АВ-323RCE (ViBRA, Япония) с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,01$ г. Загущение жидких горючего и окислителя осуществлялось в ультразвуковой ванне (ПСБ-Галс, Россия) в течение 20 минут до достижения однородного состояния [71]. Ультразвуковые волны создают кавитационные пузырьки в жидкости, которые при схлопывании обеспечивают интенсивное перемешивание частиц диоксида кремния. Это способствует равномерному распределению загустителя и улучшает однородность получаемого гелеобразного компонента [72]. Типичный внешний вид горючего в жидком и гелеобразном состояниях представлен на рисунке 2.2.1.

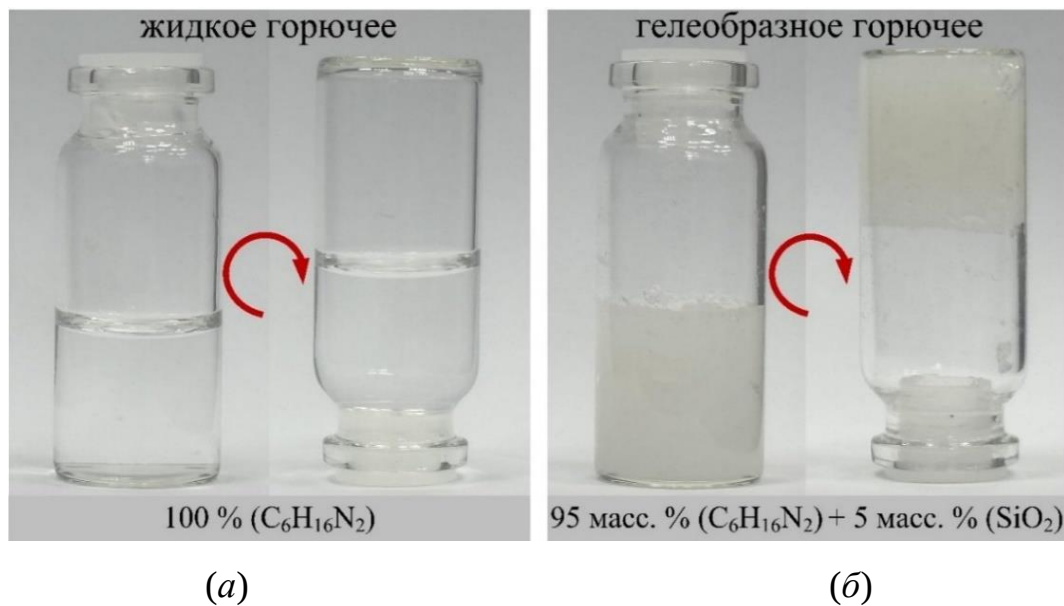


Рисунок 2.2.1 – Внешний вид горючего TMEDA в жидком (a) и гелеобразном (б) состояниях

2.3 Реологические характеристики компонентов топлив

Исследование реологических характеристик (динамической вязкости, поверхностного натяжения, плотности) горючего в жидком и гелеобразном (при концентрации диоксида кремния 1, 5 масс. %) состояниях выполнено в лабораторных условиях (температура 22–25 °С, атмосферное давление, относительная влажность 45 %) с использованием оборудования: тензиометр KRUSS K-20 (Kruss GmbH, Германия); ротационный вискозиметр Brookfield DV3T (Brookfield, США) со шпинделем LV-63 (диапазон измерения вязкости 200–400 000 мПа·с) или SC4-18 (диапазон измерения вязкости 1,2–30 000 мПа·с). Исследование характеристик выполнено при варьировании температуры горючего в диапазоне от –5 до 30 °С с помощью термостатируемой ячейки, подключённой к автоматическому жидкостному криостату КРИО-ВТ-12-01 (рабочая жидкость – тосол А-40; температурный диапазон от –30 до +200 °С; точность поддержания температуры $\pm 0,1$ °С). Определение реологических характеристик высококонцентрированной азотной кислоты не осуществлялось в связи с высокой коррозионной агрессивностью, повышенной летучестью и токсичностью паров азотной кислоты, что могло привести к поломке оборудования, не предназначенного для таких веществ.

Поверхностное натяжение определялось с помощью цифрового тензиометра KRUSS K-20 методом пластины Вильгельми в соответствии с ГОСТ Р 50003–92 [73]. Предел допускаемой абсолютной погрешности измерений поверхностного натяжения составляет ± 1 мН/м, случайная погрешность не превышает значения $\pm 0,2$ мН/м. Результаты определения поверхностного натяжения представлены в таблице 2.3.1.

Таблица 2.3.1 – Поверхностное натяжение горючего TMEDA в жидком состоянии

Температура	Поверхностное натяжение, мН/м
–5 °С	25,2
0 °С	24,7
10 °С	23,8
20 °С	23,0
30 °С	22,1

Зависимость поверхностного натяжения TMEDA от температуры имеет линейный характер. Поверхностное натяжение монотонно снижается от 25,2 до 22,1 мН/м с увеличением температуры. С повышением температуры кинетическая энергия молекул увеличивается, что приводит к более активному движению молекул и уменьшению силы притяжения между ними.

Определение плотности горючего выполнено так же с помощью цифрового тензиометра KRUSS K-20 (погрешность измерений составляла не более 0,1 кг/м³). Результаты представлены в таблице 2.3.2.

Таблица 2.3.2 – Плотность горючего TMEDA в жидком состоянии

Температура	Плотность, кг/м ³
–5 °С	798,0
0 °С	793,0
10 °С	784,0
20 °С	775,0
30 °С	766,0

Из полученных результатов (таблица 2.3.2) видно, что плотность горючего при повышении температуры монотонно снижается с 798 до 766 кг/м³. Данная закономерность обусловлена эффектом теплового

расширения, при котором увеличение кинетической энергии молекул приводит к росту межмолекулярных расстояний и, как следствие, к увеличению удельного объема жидкости при неизменной массе.

Динамическая вязкость измерялась аналоговым ротационным вискозиметром Brookfield DV3T в соответствии с ГОСТ 33–2000 [74]. Погрешность измерений $\pm 1,0$ % от диапазона значений вязкости; погрешность воспроизводимости результатов $\pm 0,2$ %. Для измерения вязкости горючего TMEDA в жидком состоянии и состава с концентрацией загустителя 1 % применялся шпindel SC4-18 (диапазон измерения вязкости 1,2–30000 мПа·с). Для измерения вязкости состава с концентрацией загустителя 5 % применялся шпindel LV-63 (диапазон измерения вязкости 200–400000 мПа·с).

Результаты определения динамической вязкости горючего TMEDA в жидком состоянии представлены в таблице 2.3.3.

Таблица 2.3.3 – Динамическая вязкость горючего TMEDA в жидком состоянии

Температура	Динамическая вязкость, мПа·с
–5 °C	1,070
0 °C	1,062
10 °C	1,061
20 °C	1,056
30 °C	1,051

TMEDA является типичной ньютоновской жидкостью. При повышении температуры с –5 до 30 °C динамическая вязкость горючего TMEDA снижается с 1,070 до 1,051 мПа·с (не более, чем на 2 %).

На рисунках 2.3.1, 2.3.2 представлены зависимости вязкости гелеобразного горючего (при разных концентрациях загустителя) от скорости

сдвига. Сплошными линиями показаны аппроксимационные кривые, полученные в экспериментах.

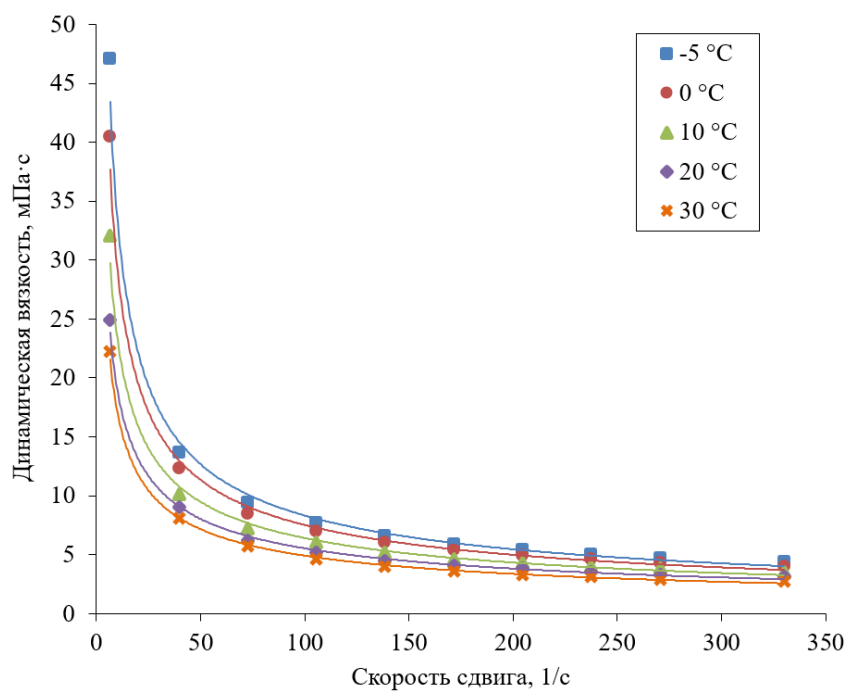


Рисунок 2.3.1 – Вязкость гелеобразного горючего (99 % TMEDA + 1 % SiO₂) в зависимости от скорости сдвига

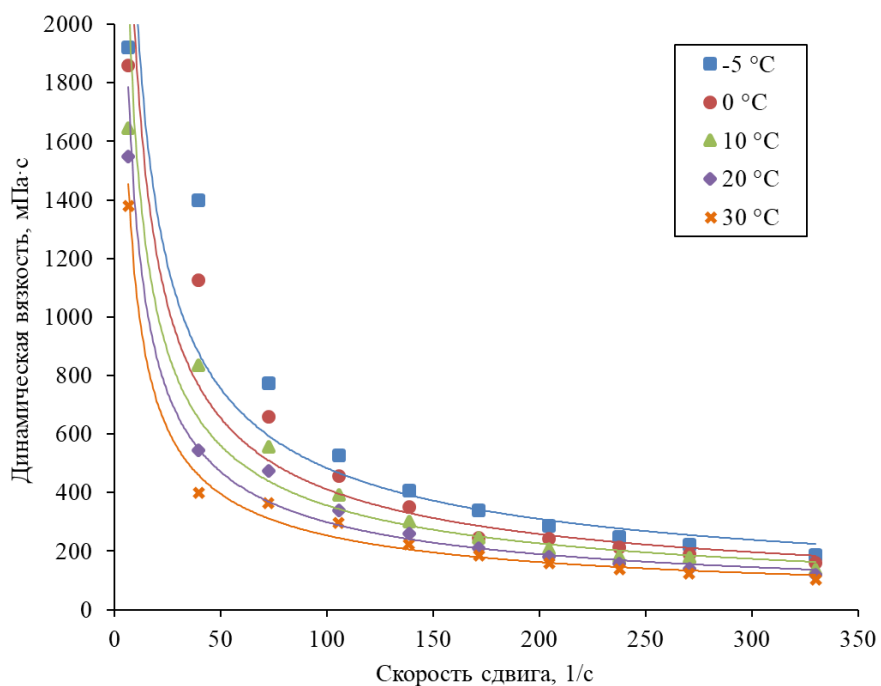


Рисунок 2.3.2 – Вязкость гелеобразного горючего (95 % TMEDA + 5 % SiO₂) в зависимости от скорости сдвига

Из полученных результатов (рисунки 2.3.1, 2.3.2) видно, что происходит снижение вязкости при повышении скорости сдвига в диапазоне 0–330 1/с рассматриваемых составов, что характерно для типичных неньютоновских жидкостей. Это явление связано с внутренней структурой составов, которая образована связями между частицами. Когда один слой жидкости начинает двигаться относительно другого, частицы или молекулы выстраиваются вдоль потока, внутренняя структура начинает разрушаться, что приводит к изменению вязкости (рисунок 2.3.3).



Рисунок 2.3.3 – Структура гелеобразного горючего
в состоянии покоя и при сдвиге

Для исследованных составов (рисунки 2.3.1, 2.3.2) наблюдается эффект сдвигового разжижения, при котором увеличение скорости сдвига приводит к снижению вязкости, причем наиболее значительный спад динамической вязкости происходит в диапазоне от 0 до 100 1/с. Например, при 10 °С вязкость состава с добавлением 5 % диоксида кремния уменьшается на 76 %. При этом, при дальнейшем повышении скорости сдвига от 100 до 330 1/с вязкость уменьшается не более, чем на 16 %.

При повышении температуры от -5 до 30 °С динамическая вязкость уменьшается во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига, достигая своих минимальных значений при положительных температурах. Для состава с добавлением 5 % диоксида кремния и скорости сдвига 138,6 1/с при

повышении температуры от -5 до 30 °С динамическая вязкость возрастает на 45 %.

Увеличение концентрации диоксида кремния с 1 до 5 % приводит к росту динамической вязкости: если для горючего с 1 % SiO_2 максимальные значения не превышают 50 мПа·с, то для системы с 5 % содержанием загустителя этот показатель превосходит 2000 мПа·с. Таким образом, процентное содержание диоксида кремния является определяющим фактором формирования пространственного каркаса гелеобразного горючего, обеспечивающего требуемую стабильность и вязкостные характеристики.

Результаты и выводы по второй главе

1. В качестве горючего компонента самовоспламеняющегося топлива выбран тетраметилэтилендиамин ($C_6H_{16}N_2$), характеризующийся высокой реакционной способностью, низкой температурой вспышки, смешиваемостью с окислительными средами и низкой токсичностью. В качестве окислителя выбрана высококонцентрированная азотная кислота (HNO_3). Она обладает способностью к самовоспламенению при контакте с горючими веществами, относительно простой технологией приготовления. В качестве загустителя самовоспламеняющегося топлива выбран диоксид кремния (SiO_2). Он совместим с тетраметилэтилендиамином и высококонцентрированной азотной кислотой, экологически безопасен и устойчив к перепадам температур.

2. Введение диоксида кремния в состав тетраметилэтилендиамина существенно повышает седиментационную устойчивость системы. Наибольшая эффективность характерна для состава с содержанием SiO_2 5 масс. %. Это указывает на перспективность использования данной композиции для создания стабильных топливных систем, обеспечивающих преимущества топлив в гелеобразном состоянии (высокая плотность и энергоемкость, безопасность при хранении и транспортировке, низкая вероятность испарения и утечек, стабильность, экологичность).

3. При увеличении температуры горючего от -5 до $30\text{ }^{\circ}C$ его поверхностное натяжение, плотность, вязкость снижаются с 25,2 до 22,1 мН/м, с 798 до 766 кг/м³, с 1,070 до 1,051 мПа·с, соответственно. Горючее (тетраметилэтилендиамин) проявляет свойства типичной ньютоновской жидкости.

4. Определена динамическая вязкость гелеобразных горючих (99 % TMEDA + 1 % SiO_2 и 95 % TMEDA + 5 % SiO_2) в зависимости от скорости сдвига при температурах от -5 до $30\text{ }^{\circ}C$. Динамическая вязкость снижается при

повышении скорости сдвига в диапазоне 0–330 1/с, причем наиболее значительно в диапазоне от 0 до 100 1/с. При повышении температуры от -5 до 30 °С динамическая вязкость уменьшается во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига. Увеличение концентрации диоксида кремния с 1 до 5 % приводит к росту динамической вязкости: максимальные значения для составов с содержанием диоксида кремния 1 и 5 % отличаются более, чем в 40 раз.

ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ САМОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ ТОПЛИВ

3.1 Экспериментальные методики исследования процессов взаимодействия компонентов самовоспламеняющихся топлив

3.1.1 Высокоскоростная видеосъемка

Исследование закономерностей и определение характеристик процесса горения самовоспламеняющихся топлив выполнено в лабораторных условиях (температура 22–25 °С, атмосферное давление, относительная влажность 45 %) с использованием экспериментального стенда, состоящего из следующих основных элементов: шприцевого насоса; светодиодного прожектора; высокоскоростной видеокамеры. Оборудование экспериментального стенда располагалось в вытяжном шкафу. На рисунке 3.1.1.1 представлена 3D-модель экспериментального стенда.

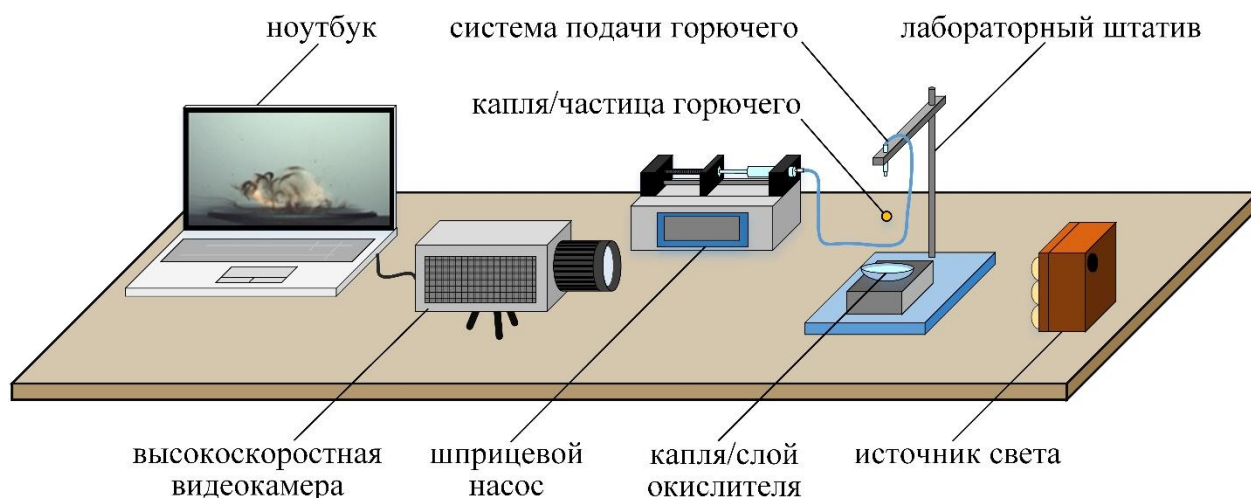


Рисунок 3.1.1.1 – 3D-модель экспериментального стенда

В ходе эксперимента на каплю/слой жидкого окислителя, находящегося в емкости, сбрасывалась капля/частица горючего. Горючее подавалось через систему подачи, состоящую из шприца, закрепленного на шприцевом насосе

Legato 110 (KD Scientific, США), гибкой трубки и иглы, установленной на лабораторном штативе. Шприцевой насос обеспечивал дозирование капель/частиц необходимых размеров. После каждого эксперимента стеклянная емкость заменялась на новую и заново наполнялась окислителем. Для повышения контраста изображения области реагирования компонентов при видеорегистрации использовался источник света MultiLED (GS Vitec GmbH, Германия). Процессы, протекающие при контакте компонентов самовоспламеняющихся топлив, регистрировались с помощью высокоскоростной видеокамеры Phantom V411 (Vision Research, США) при скорости видеорегистрации 10000 кадров в секунду и разрешении 640×480 пикселей в комплекте с объективом Nikon ED AF Micro Nikkor 200 мм 1:4 D (Nikon, Япония).

Для исследования процессов воспламенения и горения компонентов самовоспламеняющегося топлива в инертной среде экспериментальное оборудование (рисунок 3.1.1.1) размещалось в перчаточном боксе, который обеспечивал варьирование концентрации окислителя в газовой среде [47]. Перед проведением экспериментов в перчаточном боксе с помощью генератора азота HP-1670A-EN (Guangzhou HPMM Auto Machinery Co., Ltd., Китай) создавалась среда с пониженным содержанием кислорода – 10 %, которое отслеживалось по показаниям газоанализатора Анкат-64МЗ-01 (диапазон измерений O_2 – от 0 до 25 об. %; предел допускаемой основной абсолютной погрешности $\pm 0,5$ об. %; Аналитприбор, Россия) Эксперименты проводились по вышеописанной методике.

При проведении экспериментов для разработки математической модели минимизировалось влияние гидродинамических эффектов (которые обусловлены скоростью падения частицы горючего на окислитель и разбрызгиванием последнего) на процесс взаимодействия компонентов самовоспламеняющегося топлива [75]. Такие условия соответствуют текущему уровню развития разработанной и описанной математической

модели процесса (см. раздел 4). Поэтому частицы гелеобразного горючего с помощью шприцевого насоса Legato 110 дозировались на держатель (рисунок 3.1.1.2), выполненный из нихромовой проволоки толщиной 100 мкм. Шприцевой насос с системой подачи горючего (шприц, трубка, игла) обеспечивал дозирование частиц заданных размеров. Далее на поверхность жидкого окислителя на держателе опускалась частица горючего (рисунок 3.1.1.2) со скоростью не более 0,01 м/с. После контакта с поверхностью окислителя частица горючего погружалась в него под действием силы тяжести. Каждое повторение в сериях экспериментов проводилось с новой порцией окислителя.

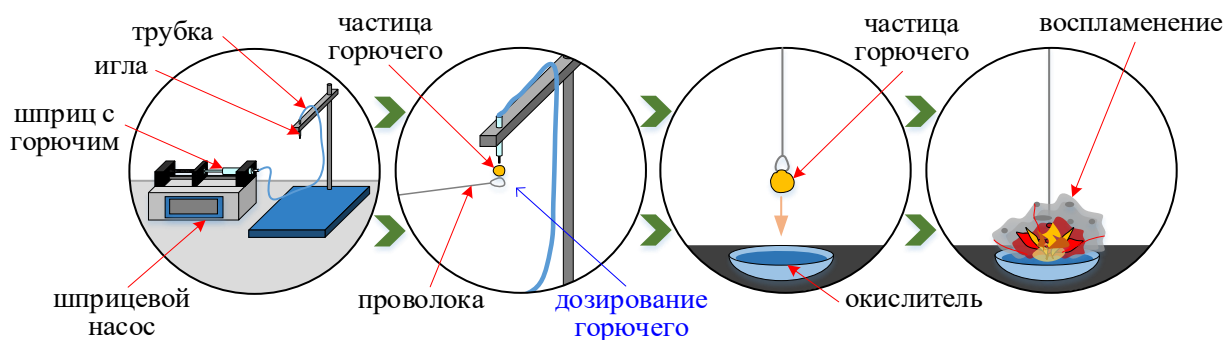


Рисунок 3.1.1.2 – Схема проведения эксперимента

Проведение экспериментальных исследований при взаимодействии горючего и окислителя по схеме «частица – частица» осуществлялось аналогичным образом (рисунок 3.1.1.2), однако, предварительно вместо слоя окислителя на стеклянную поверхность дозировалась частица загущенного окислителя.

При проведении серий из 5–10 экспериментов при идентичных начальных условиях регистрировались характеристики: времена задержки воспламенения (t_d), времена выгорания (t_{burn}), размеры области выгорания (S_p), скорости движение фрагментов (V_p). Полученные видеозаписи обрабатывались на ноутбуке с применением коммерческого программного обеспечения Phantom Camera Control (Vision Research, США), Tema

Automotive (Image Systems AB, Швеция). На рисунке 3.1.1.3 представлены типичные видеок cadры, иллюстрирующие принцип алгоритмов обработки видеозаписей.

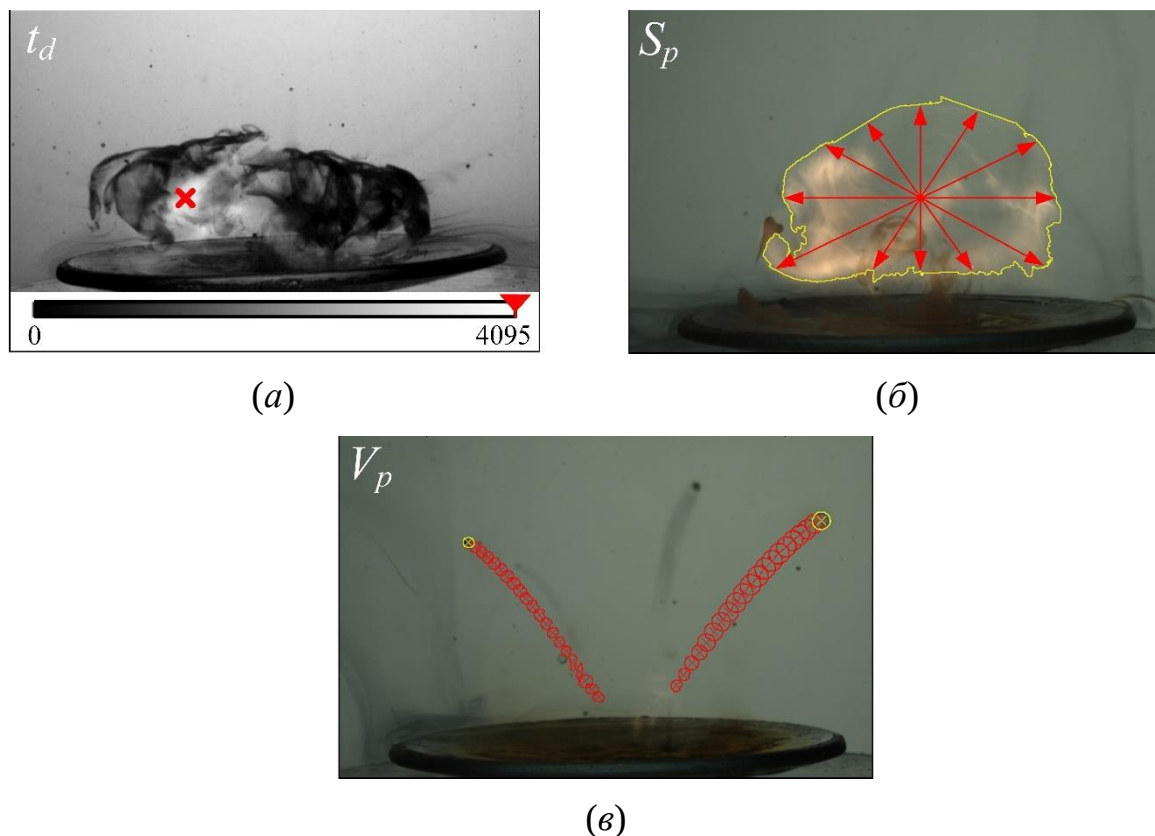


Рисунок 3.1.1.3 – Типичные кадры после обработки видеозаписей:

- a* – момент воспламенения топлива (ПО Phantom Camera Control);
- б* – область выгорания горючей парогазовой смеси (ПО Tema Automotive);
- в* – движение мелкодисперсных фрагментов после диспергирования частицы (ПО Tema Automotive)

Времена задержки воспламенения t_d соответствовали длительности временного периода между двумя моментами, определяемыми следующими событиями. Первое событие – это момент касания горючего и окислителя ($t=0$). Второе событие – это воспламенение парогазовой смеси ($t=t_d$). Наступление этого события соответствовало моменту достижения порогового значения контролируемой интенсивности свечения в области

видеорегистрации (рисунок 3.1.1.3а). При обработке видеозаписей (ПО Phantom Camera Control) в формате монохромного изображения покадрово контролировались значения оттенков серого (от 0 до 4095 – от черного до белого цвета, соответственно) в каждой точке (пикселе) области видеорегистрации (рисунок 3.1.1.3а). В черно-белой цветовой гамме интервал интенсивности свечения 3520–4095 соответствует интенсивному экзотермическому реагированию, т.е. процессу горения, при котором длина волны излучения находится в видимой области спектра электромагнитного излучения. Момент воспламенения регистрировался автоматически по достижению (или превышению) порогового значения (3520 в оттенках серого) интенсивности свечения в какой-либо точке в контролируемой окрестности компонентов топлива. Времена выгорания t_{burn} соответствовали длительности временного периода между моментом воспламенения парогазовой смеси ($t=0$) и моментом полного выгорания горючего ($t=t_{burn}$), характеризующегося исчезновением пламени (интенсивность свечения менее 3520 в оттенках серого) [15]. Систематическая и случайная погрешности определения времен t_d и t_{burn} , обусловленные скоростью видеорегистрации и разбросом экспериментальных данных, не превышали 0,5 % и 10,0 %, соответственно.

Размеры области выгорания S_p определялись путем усреднения шести значений диаметров в различных сечениях области экзотермического реагирования, измеренных (рисунок 3.1.1.3б) на видеокадре в момент регистрации максимальной площади проекции области выгорания на фокальную плоскость видеокамеры. Размер области выгорания определялся автоматически в программном обеспечении Tema Automotive. Систематическая погрешность определения S_p , обусловленная характеристиками объектива и настройками видеокамеры (параметры разрешение видеозаписи), не превышала 3 %. Случайные погрешности для серий экспериментов, выполненных при идентичных начальных условиях, составляли не более 20 %.

Определение скоростей движения мелкодисперсных фрагментов V_p , отделяющихся от частицы горючего, осуществлялось путем покадрового отслеживания траекторий не менее четырех фрагментов, двигающихся в разных направлениях в фокальной плоскости камеры до их полного выгорания или выхода за пределы области видеорегистрации (рисунок 3.1.1.3в). Мгновенное значение скорости рассчитывалось как отношение приращения пройденного расстояния к соответствующему промежутку времени. Случайные погрешности определения существенно нестационарных значений V_p не превышали 30 %.

3.1.2 Шлирен-метод

Для регистрации диффузионно-конвективных процессов при взаимодействии компонентов (горючего и окислителя) в газовой среде использовался Шлирен-метод. 3D-модель экспериментального стенда для реализации Шлирен-метода представлена на рисунке 3.1.2.1.

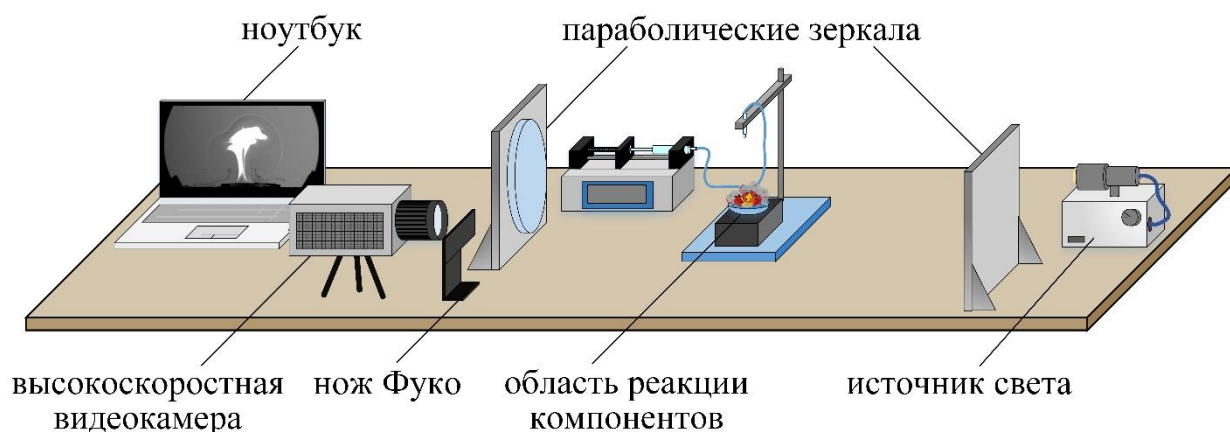


Рисунок 3.1.2.1 – 3D-модель экспериментального стенда Шлирен-метода

Система (рисунок 3.1.2.1) состоит из двух параболыческих зеркал диаметром 107,95 мм с эффективным фокусным расстоянием 1143 мм (Edmund Optics, США). Источник света – галогенная лампа с волоконным осветителем (Thorlabs, США). Перед источником света располагается

диафрагма с апертурой 1,5 мм (Newport, США). Видеорегистрация осуществлялась с помощью высокоскоростной видеокамеры Phantom V411 (Vision Research, США) в комплекте с объективом AF micro Nikkor 200 мм 1:4 D (Nikon, Япония). Настройки видеозаписи следующие: скорость видеорегистрации 10000 кадров в секунду при разрешении 640×480 пикселей; глубина цвета 12 бит; размер пикселя 20 мкм; минимальное время экспозиции 1 мкс. Полученные видеозаписи обрабатывались с применением коммерческого программного обеспечения Phantom Camera Control (Vision Research, США).

Калибровка экспериментальной установки Шлирен-метода состояла в настройке оборудования таким образом, чтобы визуально можно было регистрировать диффузионно-конвективные процессы при реакции компонентов (горючего и окислителя) самовоспламеняющихся топлив в газообразной среде. Оборудование расположено в соответствии с рисунком 3.1.2.1. Галогенная лампа излучает свет, который изначально является расходящимся. Сначала свет движется к первому параболическому зеркалу. Это зеркало коллимирует расходящийся свет в параллельный пучок. Первое параболическое зеркало улавливает расходящийся свет от точечного источника и отражает его как параллельный пучок в направлении области реакции компонентов. Коллимированный световой пучок проходит через область реакции компонентов и захватывается вторым параболическим зеркалом. Это зеркало отражает и перефокусирует параллельные световые лучи, которые изменены градиентами плотности в области реакции компонентов. Второе параболическое зеркало направляет свет в сторону высокоскоростной видеокамеры.

При проведении серий из 5–10 экспериментов при идентичных начальных условиях регистрировались характеристики: объем области (S_a), ограниченной волной изменения плотности газовой среды, и скорость (V_a) распространения волны изменения плотности газовой среды.

Формирующиеся оптические неоднородности оценены с помощью программного обеспечения Tema Automotive. Кадры после обработки видеозаписей представлены на рисунке 3.1.2.2.

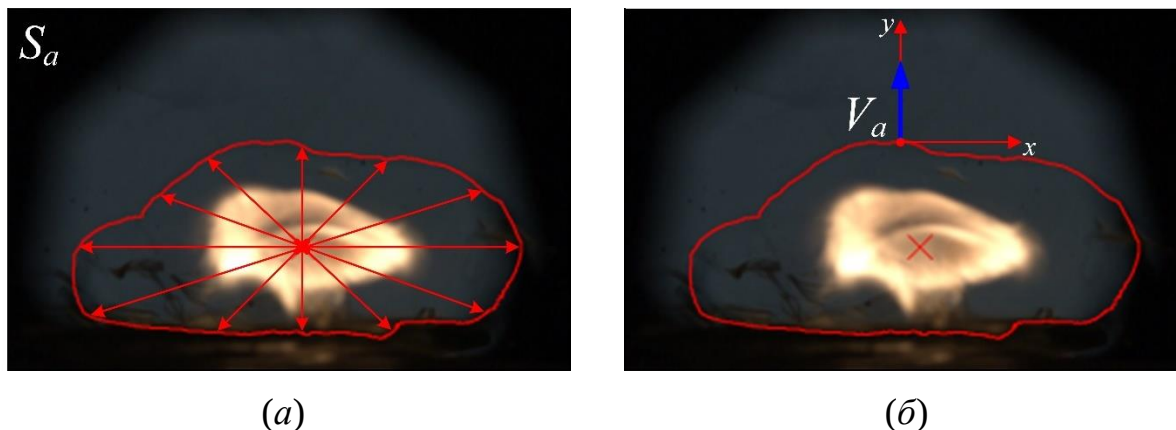


Рисунок 3.1.2.2 – Типичные кадры после обработки видеозаписей, полученные с помощью Шлирен-метода: a – область, ограниченная волной изменения плотности газовой среды (ПО Tema Automotive); b – скорость распространения волны изменения плотности газовой среды (ПО Tema Automotive)

Методика определения S_a соответствует методике, указанной выше для определения области выгорания горючей парогазовой смеси (рисунок 3.1.1.3б). Скорость распространения волны изменения плотности газовой среды (V_p) определялась следующим образом. Траектории перемещения волн (рисунок 3.1.2.2б) покадрово отслеживались до момента их выхода из области видеорегистрации. Точка отслеживания соответствовала верхней точке волны изменения плотности газовой среды (рисунок 3.1.2.2б). Мгновенные значения скорости движения в дискретные моменты времени вычислялись автоматически путем вычисления отношения приращения расстояния, пройденного волной изменения плотности газовой среды, к соответствующему промежутку времени. Далее полученные статистические данные усреднялись для каждого эксперимента. Случайные погрешности определения существенно нестационарных значений V_a не превышали 30 %.

3.1.3 Регистрация температуры пламени

При проведении серий из 5–10 экспериментов при идентичных начальных условиях регистрировались температуры пламен (T_f) в процессе выгорания горючего с помощью бесконтактного и контактного методов регистрации.

Бесконтактная регистрация температуры пламени (T_f) в процессе выгорания горючей парогазовой смеси осуществлялась в рамках метода двухцветной высокоскоростной пирометрии [45,76,77]. Исследуемый процесс регистрировался предварительно откалиброванной цветной высокоскоростной видеокамерой (в комплекте с объективом) [78]. Суть калибровки состояла в установлении численного соотношения интенсивности регистрируемого излучения на разных длинах волн с отсчетами RGB-каналов матрицы камеры. Вид полученной калибровочной кривой во многом зависит от параметров оптического тракта видеокамеры (с учетом объектива). В области видеорегистрации выбирался фрагмент. Далее в рамках разработанного алгоритма в среде программирования Wolfram Mathematica цветное изображение видеозаписи усреднялось с заданным шагом для подавления оптических шумов. По отношению значений интенсивностей зеленого и красного цветового канала в каждом пикселе рассматриваемого фрагмента изображения вычислялась температура согласно оригинальному алгоритму с использованием формулы Планка [76]. Совокупность значений температур в каждом пикселе области видеорегистрации представляла температурное поле (рисунок 3.1.3.1).

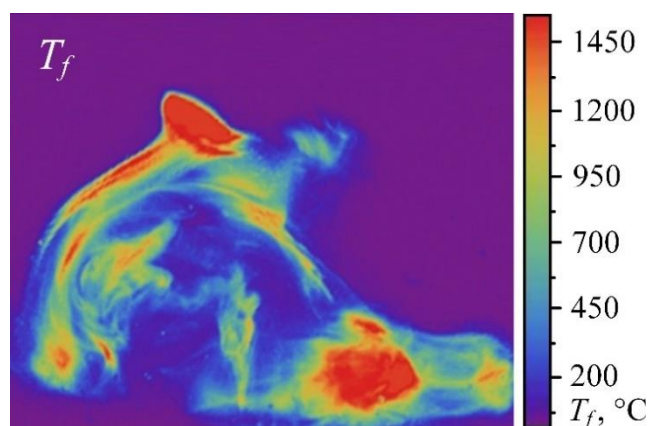


Рисунок 3.1.3.1 – Типичный кадр после обработки видеозаписей: температура пламени в процессе выгорания горючей парогазовой смеси (оригинальное ПО в Wolfram Mathematica)

Систематическая погрешность бесконтактного измерения температуры (характеризуется отношением интенсивностей зеленого и красного цветовых каналов) не превышала 25 % от регистрируемой величины.

Контактная регистрация температуры в области формирования пламени осуществлялась с помощью малоинерционной термопары типа К (класс точности 1; диапазон измерения от -60 до 1200 °С; диаметр чувствительного элемента 80 мкм). Показания термопары регистрировались с шагом по времени 0,01 с с помощью универсального модуля аналогового ввода NI-9219 (National Instruments, США), подключенного к ПК с ПО LabVIEW (National Instruments, США). Случайные погрешности для серий экспериментов, выполненных при идентичных начальных условиях, не превышали 15 %.

3.2 Закономерности и характеристики горения гелеобразных топлив в условиях взаимодействия компонентов «капля/частица – слой жидкости»

3.2.1 Эксперимент «частица – слой жидкости»

Проведено экспериментальное исследование закономерностей и определение характеристик воспламенения и горения самовоспламеняющейся

системы, состоящей из тетраметилэтилендиамина $C_6H_{16}N_2$ (горючее), загущенного 5 масс. % диоксидом кремния SiO_2 , и высококонцентрированной азотной кислоты HNO_3 (окислитель) в жидком состоянии [71]. В экспериментах на поверхность слоя жидкого окислителя толщиной 4 мм дозировалась частица гелеобразного горючего диаметром 2,5 мм с различной высоты – 5, 10, 15 и 20 см. Объем окислителя составлял 2 мл. Выбранные значения высот падения частиц (капель) горючего являются типичными для широко известных методик исследования самовоспламеняющихся топлив, что позволяет проводить сравнение полученных характеристик (например, времени задержки самовоспламенения) с известными данными [25,79,80]. С помощью высокоскоростной видеосъемки зарегистрированы следующие характеристики: времена задержки воспламенения и выгорания горючего; область выгорания парогазовой смеси; скорости мелкодисперсных фрагментов при диспергировании. Температура пламени определена методом высокоскоростной двухцветной пирометрии. Также с помощью Шлирен-метода зарегистрированы характеристики: объем области, ограниченной волной изменения плотности газовой среды, и скорость распространения волны изменения плотности газовой среды.

На рисунках 3.2.1.1–3.2.1.4 приведены кадры видеограмм воспламенения и горения компонентов самовоспламеняющегося топлива: частицы гелеобразного горючего TMEDA и слоя жидкого окислителя WFNA.

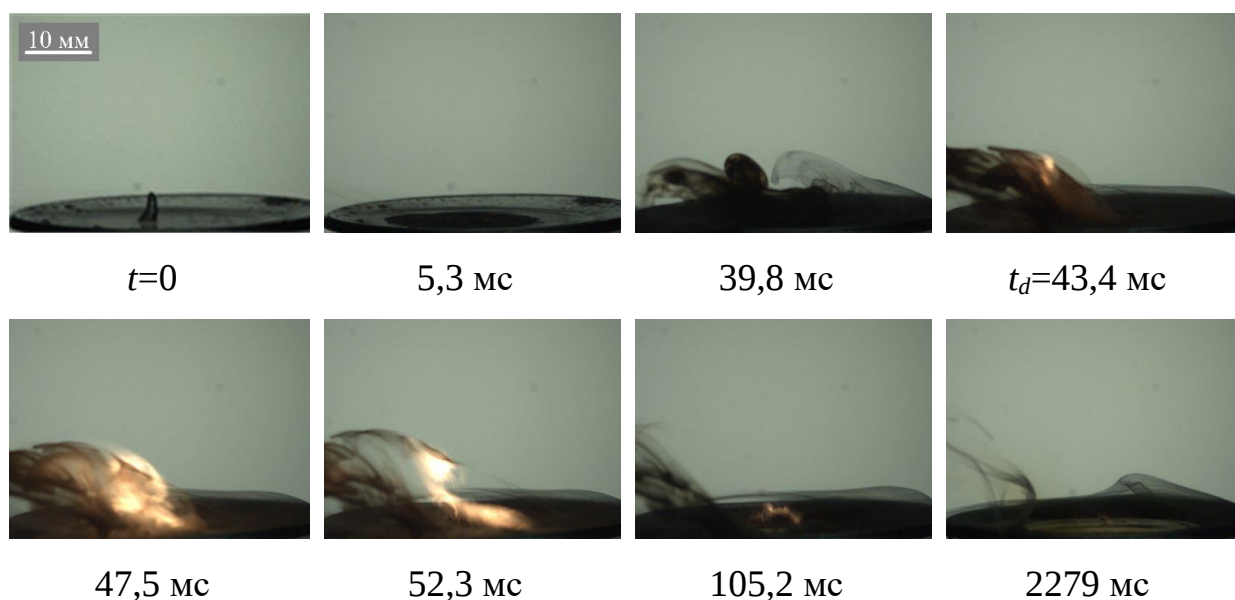


Рисунок 3.2.1.1 – Кадры видеogramм воспламенения и горения гелеобразного TMEDA и жидкого WFNA. Высота падения частицы горючего 5 см

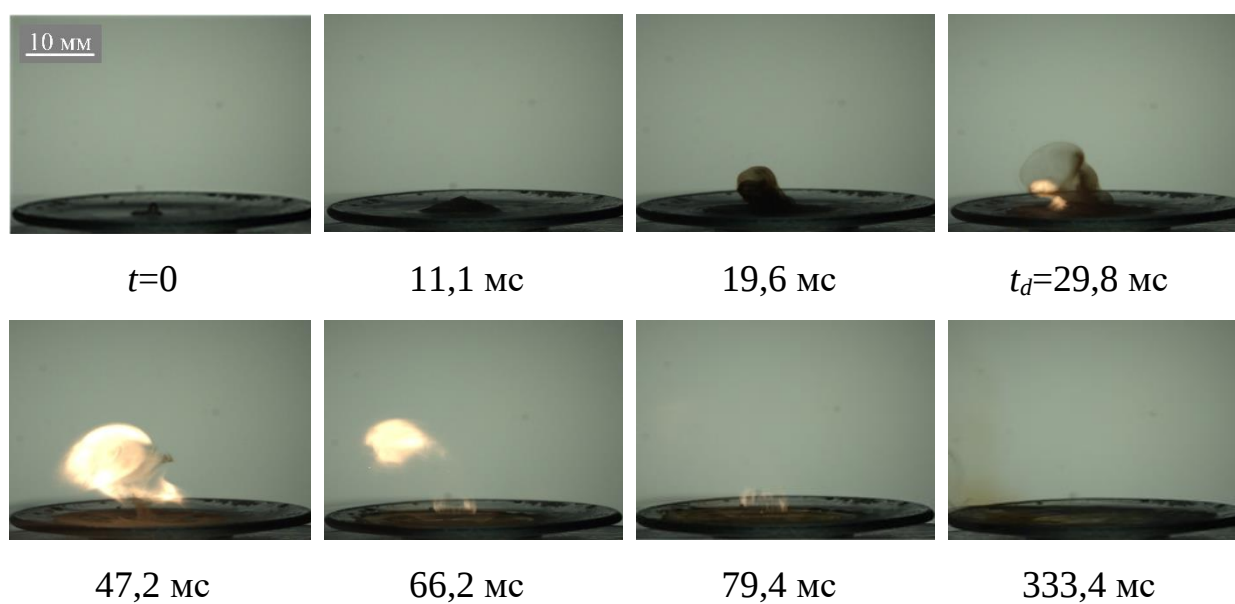


Рисунок 3.2.1.2 – Кадры видеogramм воспламенения и горения гелеобразного TMEDA и жидкого WFNA. Высота падения частицы горючего 10 см

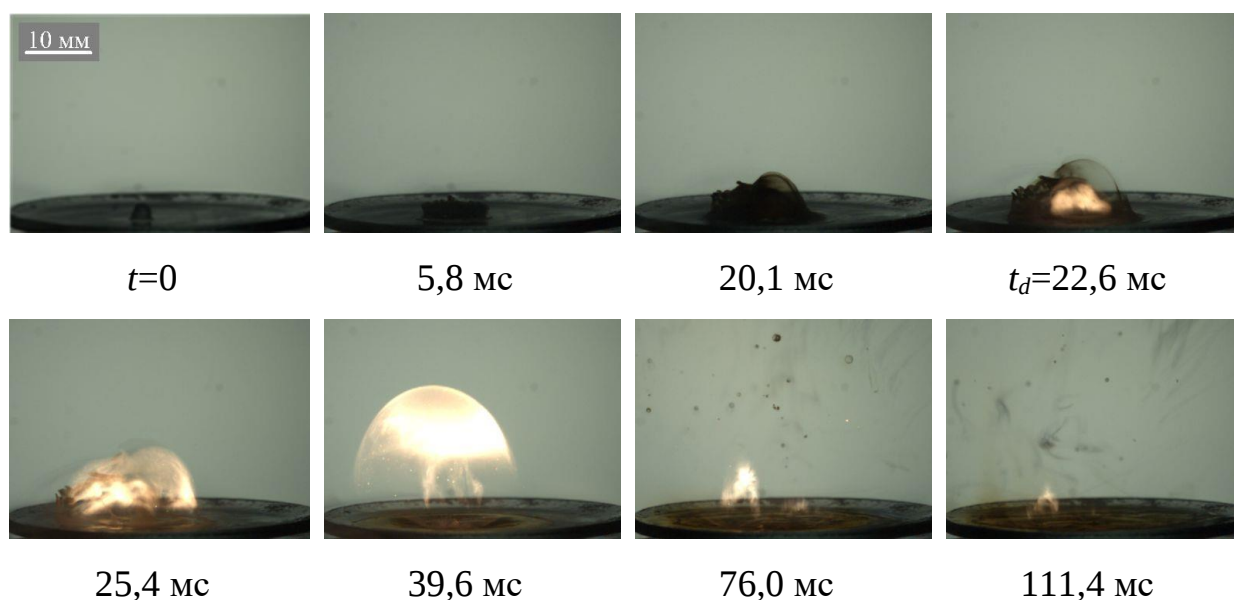


Рисунок 3.2.1.3 – Кадры видеogramм воспламенения и горения гелеобразного TMEDA и жидкого WFNA. Высота падения частицы горючего 15 см

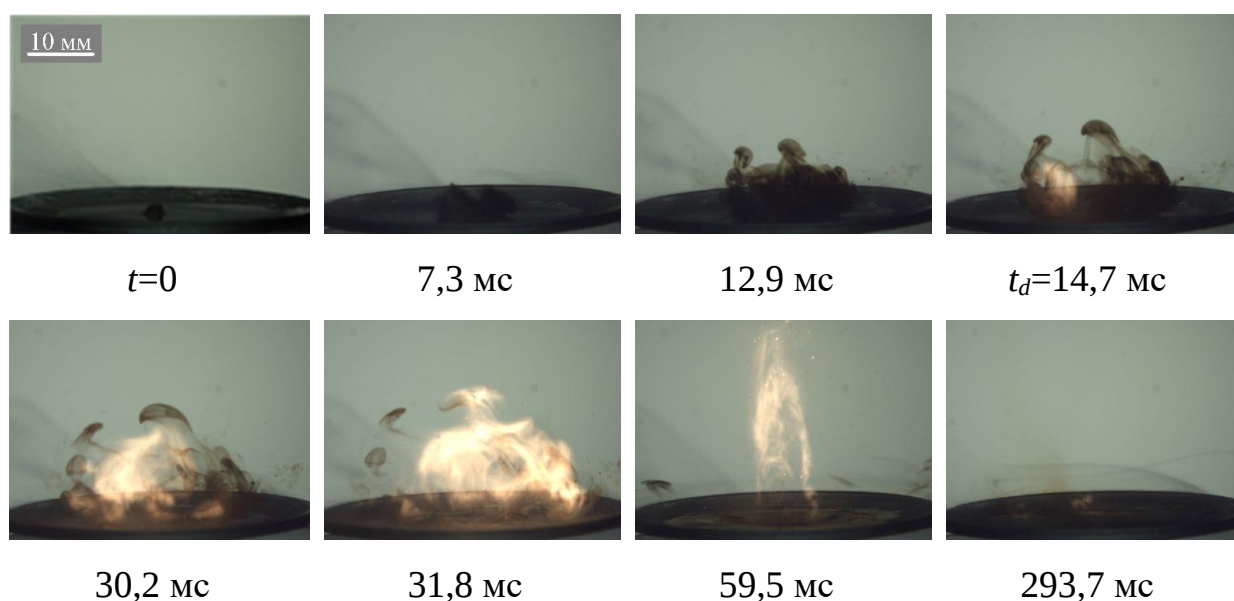


Рисунок 3.2.1.4 – Кадры видеogramм воспламенения и горения гелеобразного TMEDA и жидкого WFNA. Высота падения частицы горючего 20 см

Установлено, что интенсивность взаимодействия компонентов зависит от высоты падения частицы горючего. При падении частицы горючего с высоты 5, 10, 15, 20 см ее средняя скорость составляет 0,89, 1,26, 1,53, 1,78 м/с, соответственно. Большая высота падения приводит к более эффективному

перемешиванию компонентов [81]. Процесс взаимодействия компонентов самовоспламеняющегося топлива (рисунки 3.2.1.1–3.2.1.4) можно разделить на три основных этапа: гетерогенная реакция (от момента контакта компонентов топлива до начала формирования парогазовой смеси); газофазная реакция (от момента формирования парогазовой смеси до момента появления пламени); горение (от момента появления пламени до его исчезновения).

На рисунке 3.2.1.5 представлены типичные кадры взаимодействия компонентов, полученные с помощью Шлирен-метода при падении частицы гелеобразного горючего на слой жидкого окислителя с высоты 20 см.

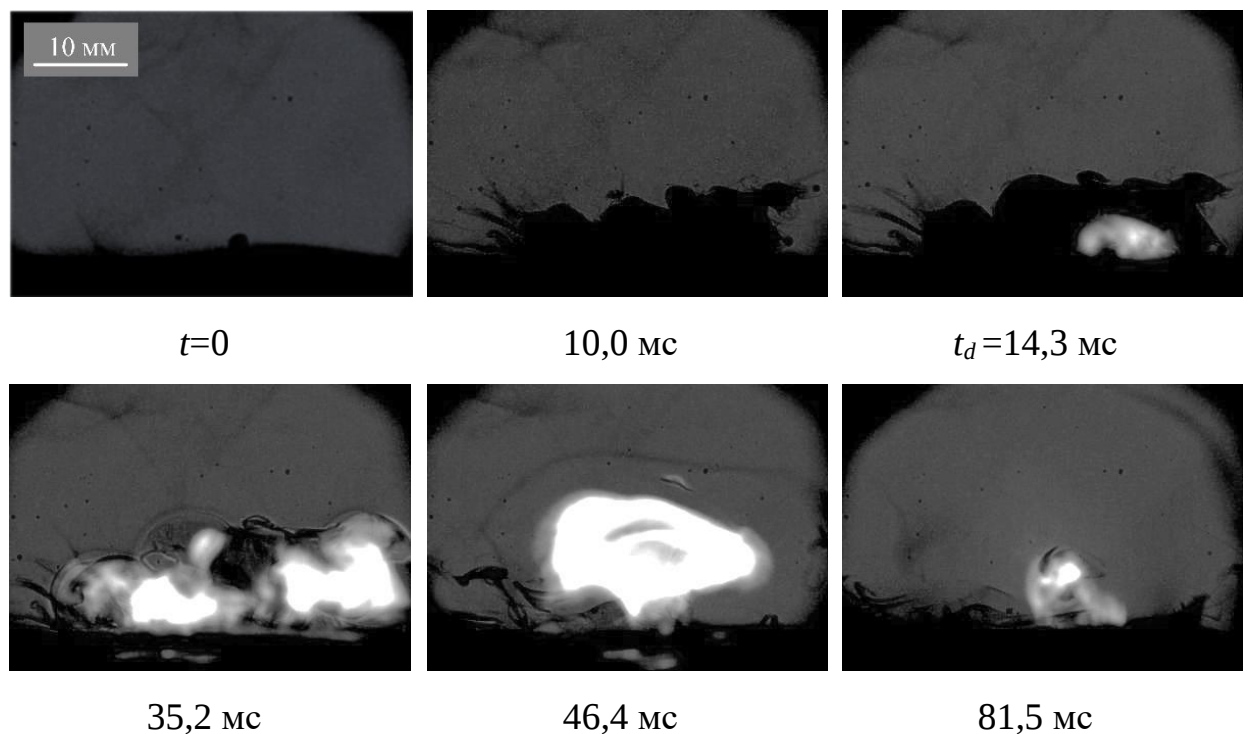


Рисунок 3.2.1.5 – Кадры видеogramм воспламенения и горения гелеобразного TMEDA и жидкого WFNA, полученные с помощью Шлирен-метода. Высота падения частицы горючего 20 см

Видно (рисунок 3.2.1.5), что волна изменения плотности газовой среды формируется спустя некоторое время после появления пламени. При контакте горючего и окислителя выделяется теплота, которая способствует повышению

температуры компонентов до точки кипения. Далее происходит формирование парогазовой смеси. Возникает пламя, которое распространяется по всему объёму парогазовой смеси. Результаты обработки видеозаписей, полученных с помощью Шлирен-метода, показали, что средний объем области, ограниченной волной изменения плотности газовой среды, составляет $13,42 \text{ см}^3$, а средняя скорость движения волны изменения плотности газовой среды достигает $0,50 \text{ м/с}$.

На рисунке 3.2.1.6 представлены зависимости времени задержки воспламенения и времени выгорания от высоты падения частицы горючего. Результаты обработки видеозаписей показали, что скорость частицы непосредственно перед контактом с окислителем увеличивается с $0,89 \text{ м/с}$ (при высоте 5 см) до $1,78 \text{ м/с}$ (при высоте 20 см).

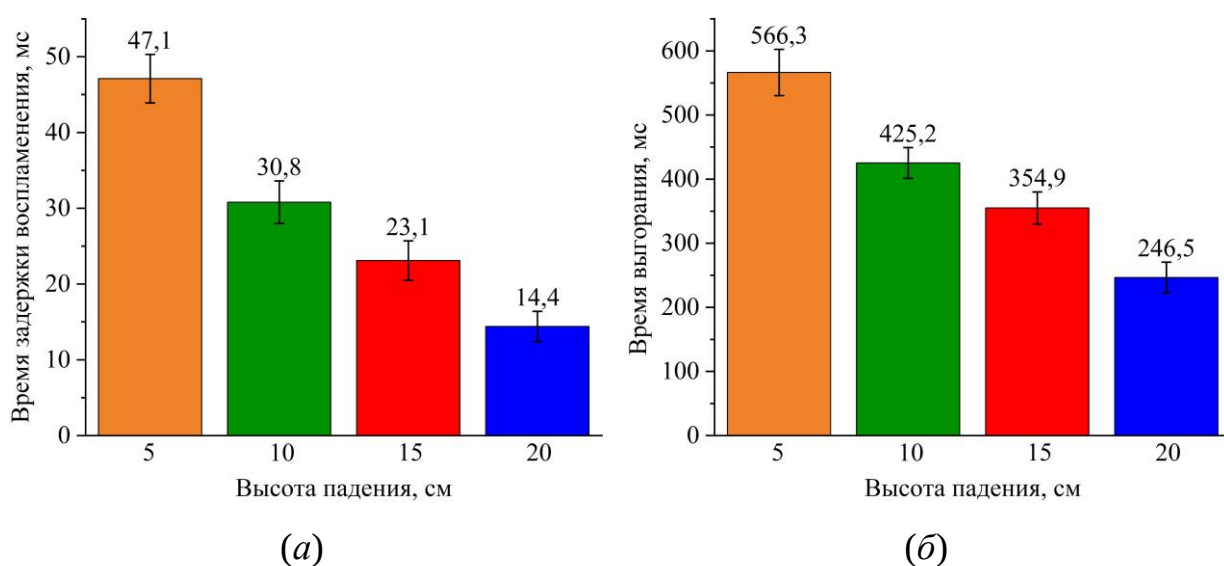


Рисунок 3.2.1.6 – Время задержки воспламенения (а) и время выгорания (б) в зависимости от высоты падения частицы горючего

При увеличении высоты падения частицы горючего с 5 до 20 см время задержки воспламенения уменьшается на 69 %, а время выгорания снижается на 56 %. Это объясняется тем, что при большей высоте падения частица горючего приобретает большую кинетическую энергию. Увеличение высоты падения способствует более интенсивному перемешиванию компонентов, что

приводит к более интенсивному образованию горючей смеси и ускорению процесса воспламенения. В результате, чем больше высота падения частицы, тем меньше время задержки воспламенения. Также, при падении частицы горючего с высоты 20 см из-за ее деформации при контакте с поверхностью окислителя больше площадь их взаимодействия (по сравнению с частицей горючего, падающей с высоты 5 см), что способствует увеличению объемной скорости окисления и более полному и быстрому выгоранию горючего. При проведении экспериментов, включающих не менее чем 5–10 повторений, получены случайные колебания t_d , t_{burn} при одинаковых начальных условиях, до ± 4 мс абсолютного отклонения, что соответствует примерно до 10 % относительного стандартного отклонения.

На рисунке 3.2.1.7 представлены средние объемы области выгорания горючей парогазовой смеси в зависимости от высоты падения частицы горючего на слой жидкого окислителя.

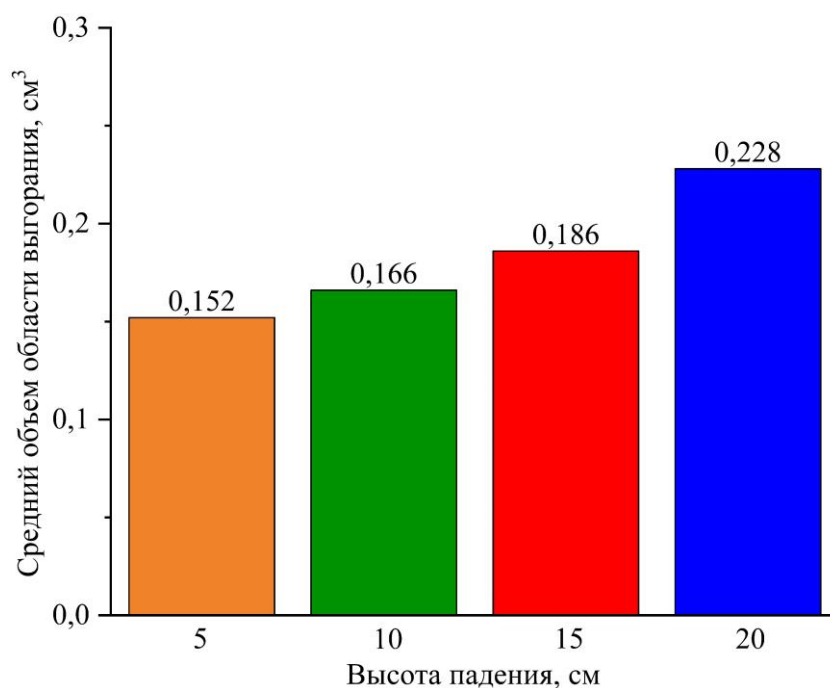


Рисунок 3.2.1.7 – Средние объемы области выгорания парогазовой смеси при падении частицы горючего на слой окислителя с разной высоты

Установлено, что чем больше высота падения частицы горючего, тем больше средний объем области выгорания парогазовой смеси. При падении частицы с высоты 5 см средний объем области выгорания составляет $0,152 \text{ см}^3$. При увеличении высоты падения до 20 см средний размер области выгорания возрастает до $0,228 \text{ см}^3$. Увеличение области выгорания на 50 % связано с тем, что на первоначальном этапе взаимодействия компонентов больший объем горючего реагирует с окислителем. Стандартное отклонение при определении объемов области выгорания составило приблизительно 5 % в зависимости от высоты падения капель.

С помощью метода высокоскоростной двухцветной пирометрии установлены тренды средних температур пламен от момента его появления и в процессе горения (в течение 45 мс) компонентов самовоспламеняющегося топлива (TMEDA и WFNA). Полученные результаты представлены на рисунке 3.2.1.8.

Максимальные значения средних температур пламен составляют около $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.2.1.8). Выгорание горючего протекает стабильно, но сопровождается флуктуациями средних температур. При этом, средние температуры пламени в серии из четырёх экспериментов для разных высот (5, 10, 15 и 20 см) отличаются незначительно. Средние значения температур в процессе горения составляют 1134, 1125, 1130, $1123 \text{ }^\circ\text{C}$ для высот 5, 10, 15, 20 см, соответственно, и согласуются в пределах доверительных интервалов (рисунок 3.2.1.8). Результат соответствует средней температуре пламени, полученной с помощью малоинерционной термопары ($T_f = 1116 \text{ }^\circ\text{C}$). Отличие составляет не более 2 %. Установлено, что скорость падения частицы на поверхность окислителя не оказывает влияние на химические реакции. Полученный результат согласуется с результатами других авторов [35,82,83]. Скорость падения изменяет время взаимодействия компонентов, межфазное смешивание и время задержки воспламенения, в то время как протекание химических реакций и температура пламени определяются составом топлива,

а не скоростью взаимодействия компонентов [83]. Погрешности при определении температур пламен составляли не более 103 °С, что эквивалентно относительному стандартному отклонению в 11 %.

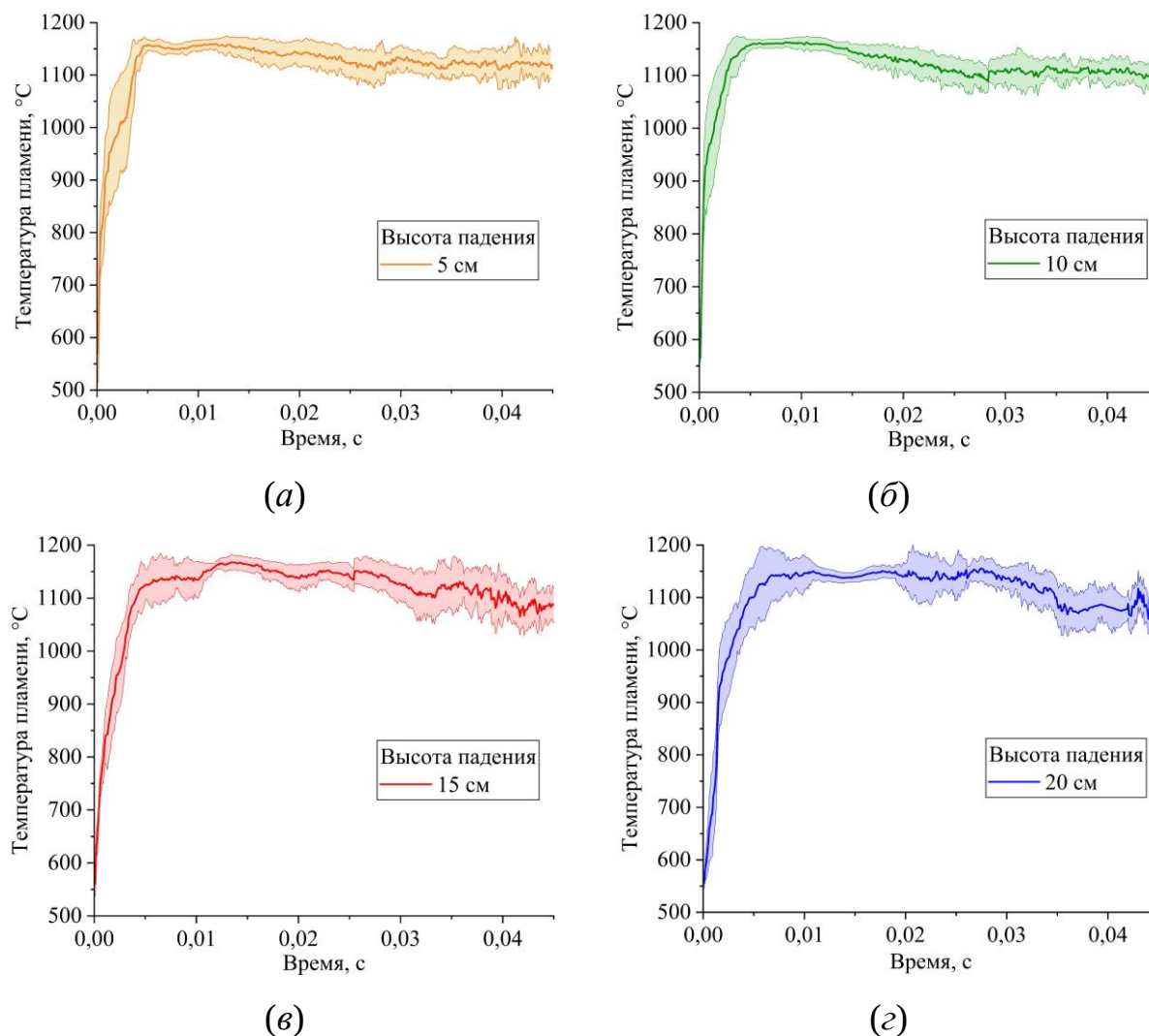


Рисунок 3.2.1.8 – Типичные тренды средних температур пламен, зарегистрированных при горении компонентов самовоспламеняющихся топлив для разных высот падения частиц горючего

Диспергирование может значительно увеличить скорость выгорания топлива [84]. В данной работе при проведении экспериментов около четверти из них сопровождалась диспергированием. Кадры видеogramм, иллюстрирующие процесс диспергирования, представлены на рисунке 3.2.1.9.

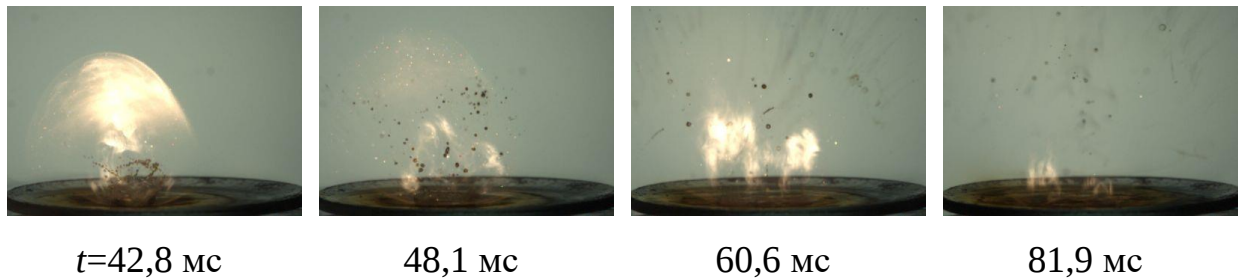


Рисунок 3.2.1.9 – Типичные кадры видеозаписей диспергирования частицы гелеобразного TMEDA в жидком WFNA. Высота падения частицы горючего 20 см

Возможный механизм реализации диспергирования, зарегистрированный в экспериментах, состоит в следующем. В результате выгорания горючего, объем гелеобразной частицы уменьшается, доля жидкости в ней снижается, а инертные частицы диоксида кремния сближаются друг с другом и в результате формируют оболочку в окрестности поверхности частицы, которая затрудняет выход паров горючего в окружающую среду. При достижении критического давления паров внутри каркаса происходит диспергирование оболочки, сопровождающееся вдувом горючих паров и разлетом мелкодисперсных фрагментов в окружающую среду (рисунок 3.2.1.9).

На основании полученных видеозаписей (рисунок 3.2.1.9) определены средние скорости движения мелкодисперсных фрагментов после диспергирования частицы. Средние скорости фрагментов представлены на рисунке 3.2.1.10.

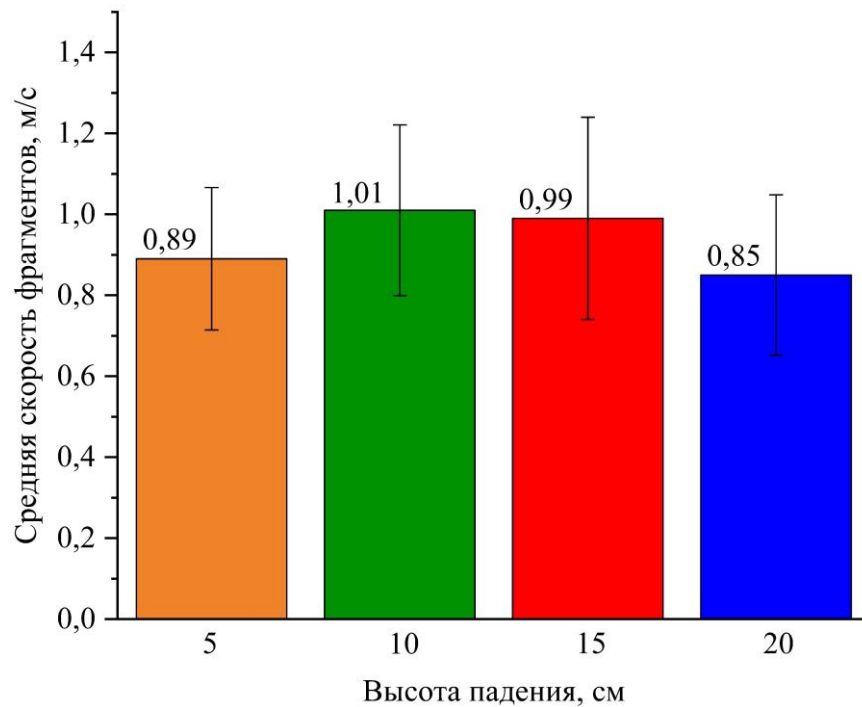


Рисунок 3.2.1.10 – Средние скорости фрагментов после диспергирования частицы топлива, при ее падении на слой окислителя с разной высоты

Средние скорости частиц при диспергировании лежат в диапазоне от 0,85 до 1,01 м/с. Из рисунка 3.2.1.10 видно, что скорости фрагментов, отделяющихся при диспергировании, закономерно не зависят от высоты падения частицы горючего на слой окислителя, так как диспергирование происходит на этапе горения топлива, а не сразу после падения частицы. Средние значения скоростей фрагментов при варьировании высоты падения частицы горючего согласуются в пределах доверительных интервалов. Погрешность измерения скоростей мелкодисперсных фрагментов составила не более 0,25 м/с, что соответствует не более 30 % относительного стандартного отклонения.

В таблице 3.2.1.1 приведено обобщение полученных значений характеристик (время задержки воспламенения t_d , время выгорания горючего t_{burn} , область выгорания горючей парогазовой смеси S_p , температура пламени T_f , скорость движения фрагментов после диспергирования V_p , объем области, ограниченной волной изменения плотности газовой среды, S_a , скорость

распространения волны изменения плотности газовой среды V_a) в зависимости от высоты падения (H) частицы горючего.

Таблица 3.2.1.1 – Характеристики процесса горения

H , см	t_d , мс	t_{burn} , мс	S_p , см ³	T_f , °C	V_p , м/с	S_a , см ³	V_a , м/с
5	47,1	566,3	0,152	1134	0,89	-	-
10	30,8	425,2	0,166	1125	1,01	-	-
15	23,1	354,9	0,186	1130	0,99	-	-
20	14,4	246,5	0,228	1123	0,85	13,420	0,50

На основе анализа литературных источников выделены времена задержки воспламенения различных комбинаций самовоспламеняющихся топлив с горючим TMEDA в гелеобразном состоянии (таблица 3.2.1.2).

Таблица 3.2.1.2 – Времена задержки воспламенения самовоспламеняющихся топлив

Горючее	Окислитель	Катализатор	Время задержки воспламенения, мс	Ист.
TMEDA, загущенный диоксидом кремния	98 % пероксид водорода (H_2O_2)	Хлорид меди (II) ($CuCl_2$)	14,3	[25]
	96 % пероксид водорода (H_2O_2)	Наночастицы серебра	8,8	[38]
	Пероксид водорода (H_2O_2)	Хлорид меди (II) ($CuCl_2$)	15,0	[85]

Минимальное время задержки воспламенения, установленное в данной работе, отличается на 0,7–38,9 % от значений, установленных другими авторами (таблица 3.2.1.2). Стоит отметить, что в работах [25,38,85]

(таблица 3.2.1.2) использовался окислитель пероксид водорода, а также катализаторы (хлорид меди (II) и наночастицы серебра). Минимальное время задержки воспламенения 8,8 мс [38] может быть связано с использованием в составе горючего наночастиц серебра, которые способны значительно ускорять процесс окисления. При этом, несмотря на отличающийся состав других самовоспламеняющихся систем (таблица 3.2.1.2), времена задержки воспламенения для них являются сопоставимыми с результатами диссертации. Преимуществом самовоспламеняющейся системы TMEDA + WFNA является отсутствие необходимости использования катализатора, что значительно упрощает процесс приготовления и использования топлива.

В работе [86] достаточно подробно исследованы характеристики горения жидких компонентов (TMEDA и WFNA) самовоспламеняющегося топлива. Установлено, что загущение горючего компонента приводит к значительному уменьшению по размерам области выгорания горючей парогазовой смеси (более чем в 3 раза) по сравнению с областью выгорания жидких компонентов. Это связано с тем, что скорость взаимодействия частицы гелеобразного горючего и окислителя значительно ниже, чем для капли жидкого горючего вследствие изменения реологических свойств. Процесс выгорания частицы горючего компонента после воспламенения протекает относительно долго. Более низкие времена задержки воспламенения самовоспламеняющейся системы с загущенным горючим (времена задержки воспламенения меньше на 14–66 % по сравнению с самовоспламеняющейся системой с жидкими компонентами) связаны с более низкой концентрацией окислителя (азотной кислоты). Средние температуры пламен при выгорании компонентов сопоставимы и отличаются не более, чем на 2 %.

В работе [87] установлено, что при взаимодействии компонентов TMEDA и WFNA в жидком состоянии время задержки воспламенения составляет 30,6 мс. Минимальные времена задержки воспламенения, полученные в диссертации при контакте TMEDA в гелеобразном состоянии и

WFNA в жидком состоянии, меньше на 53 %. Такой результат может быть связан как с соотношением компонентов, так и со схемой их взаимодействия. Сравнение времен задержки воспламенения с другими известными работами [3,17,38,81,87,88] позволило установить, что загущение горючего компонента TMEDA не только не приводит к значительному увеличению t_d , но в некоторых случаях наоборот, времена задержки воспламенения меньше, чем для компонентов в жидком состоянии. Таким образом, путем загущения TMEDA можно не только повысить безопасность такого топлива, но и избежать увеличения времени задержки воспламенения.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлены закономерности и характеристики воспламенения и горения гелеобразного горючего на основе TMEDA и жидкого окислителя WFNA в лабораторных условиях. Результаты исследований показали, что высота падения частицы горючего оказывает влияние на основные характеристики воспламенения и горения самовоспламеняющегося топлива. Установлено, что при увеличении высоты падения частицы горючего с 5 до 20 см (скорость частицы при контакте с окислителем составляет 0,89–1,78 м/с) время задержки воспламенения снижается на 69 %, а время выгорания снижается на 56 %. Также установлено, что чем больше высота падения частицы горючего, тем больше средний размер области выгорания парогазовой смеси. Зарегистрирована максимальная средняя температура пламени, составляющая около 1168 °С, при этом выгорание горючего происходит стабильно, но сопровождается флуктуациями средних температур в пределах 1123–1134 °С, соответствующих доверительному интервалу. В четверти экспериментов зарегистрирован процесс диспергирования, который может способствовать повышению энергетических характеристик топлива вследствие интенсификации выгорания горючего компонента.

3.2.2 Эксперимент «капля/частица – слой жидкости»

Проведено экспериментальное исследование закономерностей и определение характеристик горения самовоспламеняющегося топлива с жидкими и гелеобразными компонентами [89]. В таблице 3.2.2.1 представлены используемые компоненты самовоспламеняющихся топлив.

Таблица 3.2.2.1 – Компоненты самовоспламеняющихся топлив

№	Самовоспламеняющееся топливо	
	Горючее	Окислитель
1	100 % ($C_6H_{16}N_2$), в жидком состоянии	100 % (HNO_3), в жидком состоянии
2	95 масс. % ($C_6H_{16}N_2$) + 5 масс. % (SiO_2), в гелеобразном состоянии	100 % (HNO_3), в жидком состоянии

В качестве загустителя топлива использовалась добавка 5 масс. % диоксида кремния SiO_2 . Начальный объем капель жидкого горючего составлял 10 мкл. Размеры частиц гелеобразного горючего идентичны размерам капель горючего в жидком состоянии. При проведении экспериментов капля/частица горючего дозировалась на слой окислителя толщиной 1 см с высоты 20 см. Объем окислителя составлял 3 мл.

Времена задержки самовоспламенения и выгорания являются важными характеристиками при исследовании капель (частиц) топлив, определяющими эффективность и безопасность их использования [90]. Эти параметры влияют на надёжность работы энергоустановок, предотвращение случайного воспламенения топлива и полное сгорание. Знание этих характеристик позволяет проектировать камеры сгорания, системы зажигания и другие компоненты энергоустановок для их надёжного и эффективного функционирования. Поскольку капля (частица) горючего падает на слой

окислителя с высоты 20 см, она имеет среднюю скорость $2,03 \pm 0,04$ м/с ($1,78 \pm 0,04$ м/с). После соприкосновения компонентов происходит их перемешивание. Интенсивность зависит не только от агрегатного состояния, но и от высоты падения горючего – чем больше высота, тем интенсивнее перемешиваются компоненты [81].

На рисунке 3.2.2.1 представлены типичные кадры видеороликов воспламенения и горения самовоспламеняющегося топлива (TMEDA и WFNA).

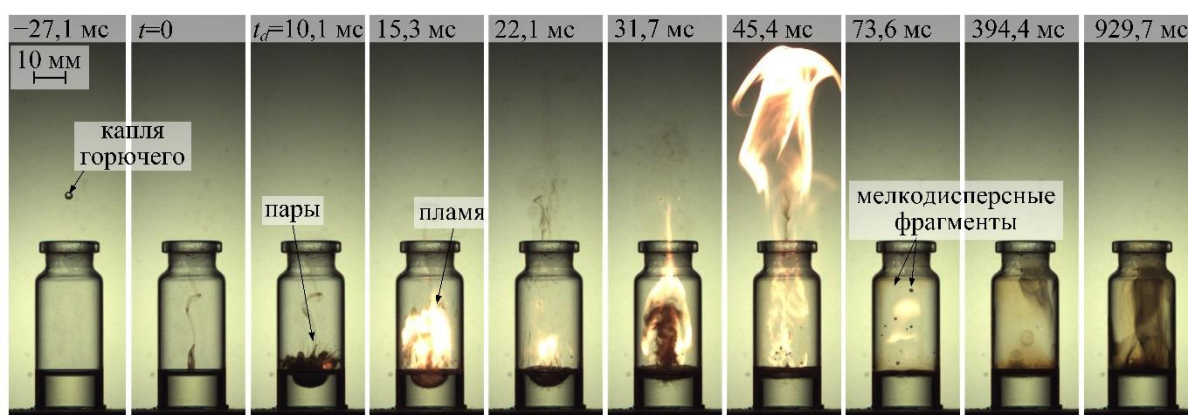


Рисунок 3.2.2.1 – Типичные кадры видеороликов воспламенения и горения горючего ($C_6H_{16}N_2$, $V=10$ мкл, $d=2$ мм) в жидком состоянии и окислителя (HNO_3 , $V=3$ мл) в жидком состоянии

Вследствие взаимной диффузии происходит перемешивание компонентов топлива на границе «горючее – окислитель». Далее происходит формирование горючей парогазовой смеси. После возникновения пламени оно распространяется по всему объему горючей парогазовой смеси.

На рисунке 3.2.2.2 представлены типичные кадры видеороликов воспламенения и горения самовоспламеняющегося топлива (TMEDA в гелеобразном и WFNA жидком состояниях).

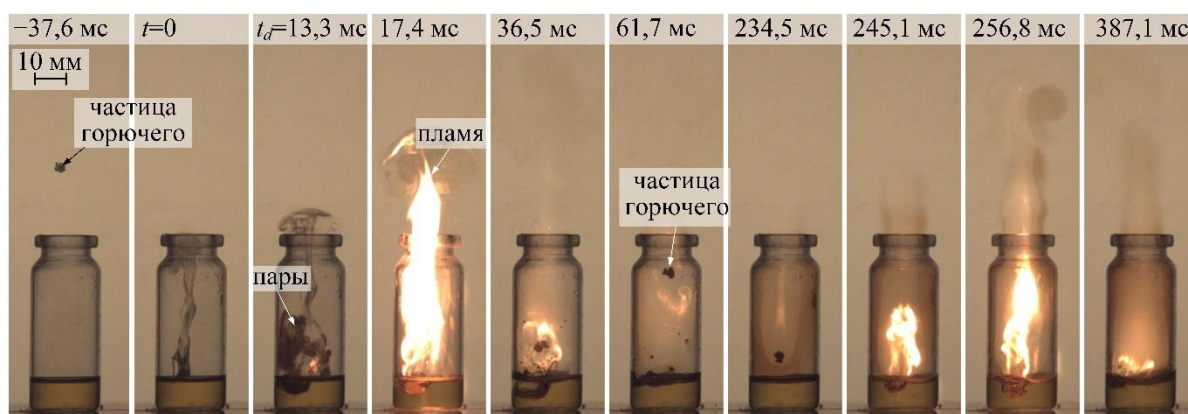


Рисунок 3.2.2.2 – Типичные кадры видеogramм воспламенения и горения горючего ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, $d=2$ мм) в гелеобразном состоянии и окислителя (HNO_3 , $V=3$ мл) в жидком состоянии

Процессы, протекающие при контакте горючего в гелеобразном состоянии и окислителя в жидком состоянии отличаются тем, что выгорание гелеобразного горючего (рисунок 3.2.2.2) происходит постепенно, так как SiO_2 , входящий в его состав, формирует трехмерную структуру на поверхности частицы. После воспламенения горючей парогазовой смеси температура и объем газов на границе «горючее – окислитель» резко возрастают. Поскольку стеклянная емкость негерметична и открыта сверху (рисунок 3.2.2.2), то возникают конвективные потоки, уносящие частицу вверх по направлению их движения. После выравнивания давления в емкости и за ее пределами, а также снижения температуры в области экзотермической реакции скорость восходящего потока уменьшается, и частица осаждается на поверхность окислителя.

Отличия в формировании горючей парогазовой смеси при контакте горючего в гелеобразном и жидком состояниях со слоем окислителя в жидком состоянии объясняется следующим. После контакта капли горючего в жидком состоянии с поверхностью окислителя она растекается (рисунок 3.2.2.3). Из-за большей площади контакта условия воспламенения (достаточные температура и концентрация горючей парогазовой смеси) достигаются быстрее, чем для горючего в гелеобразном состоянии (рисунок 3.2.2.3). В последнем случае

необходимая для воспламенения концентрация горючей парогазовой смеси достигается в течение более продолжительного промежутка времени (из-за гелеобразной структуры частицы и относительно медленного формирования горючих паров), и, как следствие, выделяется больший суммарный объем горючих паров до момента воспламенения и времени задержки воспламенения увеличиваются. Таким образом, при контакте обоих компонентов (горючего и окислителя) в жидком состоянии суммарное количество выделяющихся паров до момента воспламенения (по сравнению с условиями контакта гелеобразного горючего и жидкого окислителя) меньше.

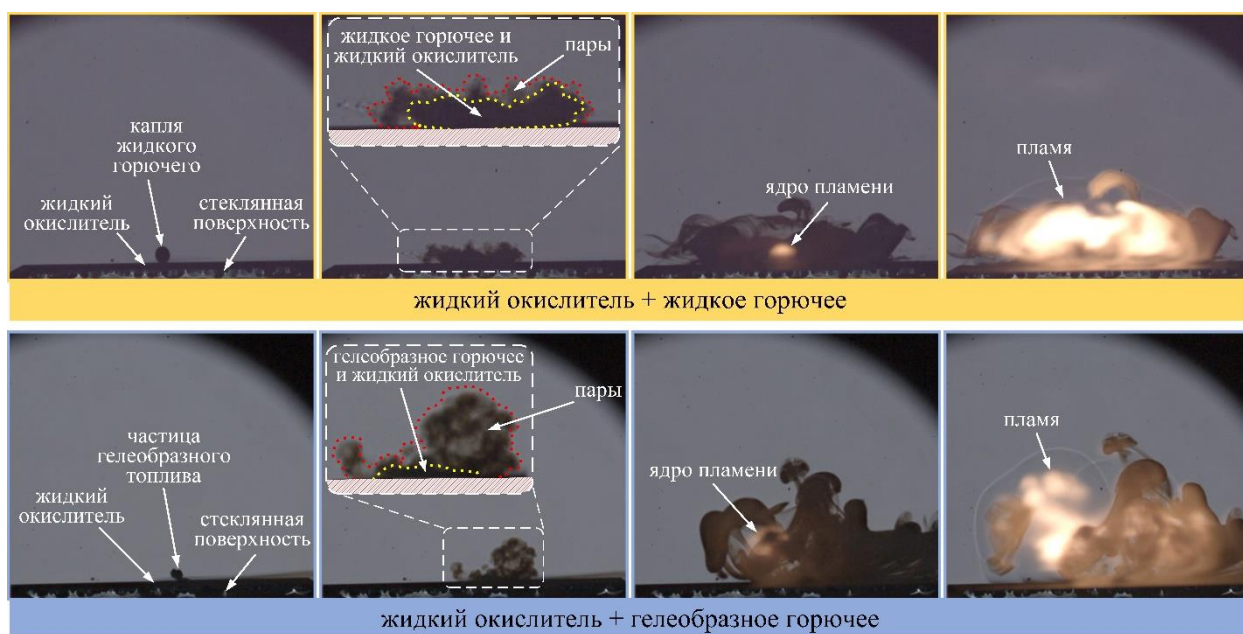


Рисунок 3.2.2.3 – Типичные кадры видеogramм взаимодействия компонентов самовоспламеняющихся топлив, полученные с помощью Шлирен-метода

На рисунке 3.2.2.4 представлены времена задержки воспламенения и времена выгорания горючего. В результате экспериментальных исследований установлено, что при взаимодействии компонентов самовоспламеняющихся топлив (в том числе в гелеобразном состоянии) времена задержки воспламенения варьируются в пределах от 10,1 до 13,3 мс, а времена выгорания горючей парогазовой смеси – от 292,9 до 427,6 мс.

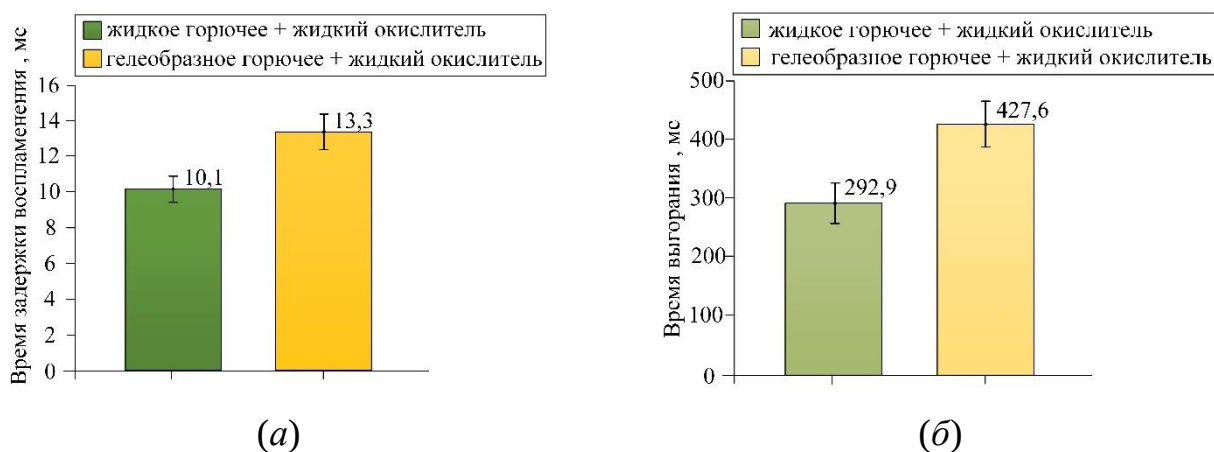


Рисунок 3.2.2.4 – Времена задержки воспламенения (а) и выгорания (б) капли (частицы) горючего

При загущении горючего (тетраметилэтилендиамина) диоксидом кремния (5 масс. %) времена задержки воспламенения и времена выгорания увеличиваются на 32 % и 46 %, соответственно. Менее интенсивное перемешивание компонентов способствует увеличению времен задержки воспламенения [91], и, как следствие, скорость химических реакций уменьшается. Поскольку частица горючего находится в гелеобразном состоянии, ее меньший объем вступает в реакцию с окислителем по сравнению с горючим в жидком состоянии за единицу времени. Времена задержки воспламенения и выгорания увеличиваются (рисунок 3.2.2.4).

При понижении содержания кислорода в газовой среде до 10 % отличие средних значений времен задержки воспламенения TMEDA при контакте с WFNA составляет не более 5 % для компонентов (горючего и окислителя) в жидком состоянии и 3 % для системы с гелеобразным горючим и жидким окислителем. Это связано с тем, что химические реакции, определяющие прогрев компонентов, протекают вследствие взаимодействия горючего и окислителя при контакте, а окружающая газовая среда не оказывает значимого влияния на начальную стадию до воспламенения. WFNA в исходном состоянии характеризуется высокой окислительной способностью, поэтому скорость выделения теплоты при ее взаимодействии с TMEDA на стадии прогрева

настолько высока, что диффузия кислорода из внешней газовой среды не успевает оказать влияние на время задержки воспламенения. На стадии прогрева экзотермические процессы протекают преимущественно в конденсированной фазе непосредственно на границе раздела сред, а также в приповерхностном парогазовом слое.

Для оценки эффективности пары TMEDA и WFNA целесообразно провести сравнение полученных в данной работе времен задержки самовоспламенения с известными литературными данными. В рамках экспериментального исследования [92] рассмотрен процесс воспламенения жидкого TMEDA с WFNA различной концентрации. Установлено [92], что при использовании высококонцентрированной азотной кислоты (>98 %) время задержки воспламенения составляет от 10,9 до 16,5 мс, однако при снижении концентрации до 92 % оно возрастает до 27,6 мс. В диссертации для жидкого TMEDA и 90 % азотной кислоты получено значение $t_d = 10,1$ мс. Более низкое время задержки воспламенения в данной работе связано с падением капли горючего с большей высоты (20 см) и со схемой проведения эксперимента.

При переходе к гелеобразному горючему на основе TMEDA важно сопоставить результаты с альтернативными самовоспламеняющимися системами, например, использующими высококонцентрированную перекись водорода (НТР) в качестве окислителя [25,38,85]. Для обеспечения относительно низких времен задержки воспламенения (8,8–15,0 мс) гелеобразного TMEDA с НТР требуется обязательное добавление к горючему катализаторов (хлорида меди (II), наночастиц серебра). Использование WFNA с загущенным TMEDA позволяет достичь времен задержки воспламенения (13,3 мс) не превышающих известные результаты [25,38,85] без необходимости добавления катализаторов. Это позволяет сохранить высокую реакционную способность гелеобразного топлива, значительно упрощая его приготовление.

3.3 Закономерности и характеристики горения гелеобразных топлив в условиях взаимодействия компонентов «капля/частица – капля/частица»

3.3.1 Эксперимент «капля – капля»

Выполнено экспериментальное исследование закономерностей и определение характеристик горения самовоспламеняющихся топлив с жидкими компонентами [86]. В экспериментах использовался тетраметилэтилендиамин $C_6H_{16}N_2$ (горючее) и высококонцентрированная азотная кислота HNO_3 (окислитель). Начальный объем капель горючего и окислителя составлял 10 мкл. Высота падения капли горючего относительно капли окислителя варьировалась от 5 до 20 см. В ходе экспериментальных исследований определены времена задержки воспламенения горючего, области выгорания горючей парогазовой смеси и температуры пламен при выгорании горючей парогазовой смеси. Характеристики процесса взаимодействия компонентов также зарегистрированы с помощью Шлирен-метода.

Для компонентов топлива (горючего TMEDA и окислителя WFNA) характерно самовоспламенение, поскольку процесс взаимодействия компонентов включает сложные химические и физические процессы, такие как диффузия и теплопроводность [93]. Для установления влияния высоты падения капли на характеристики воспламенения и горения они сбрасывались с высоты 5, 10, 15, 20 см над уровнем подложки с каплей окислителя. На рисунках 3.3.1.1–3.3.1.4 представлены типичные кадры видеogramм воспламенения и горения при взаимодействии капель горючего и окислителя в жидком состоянии.

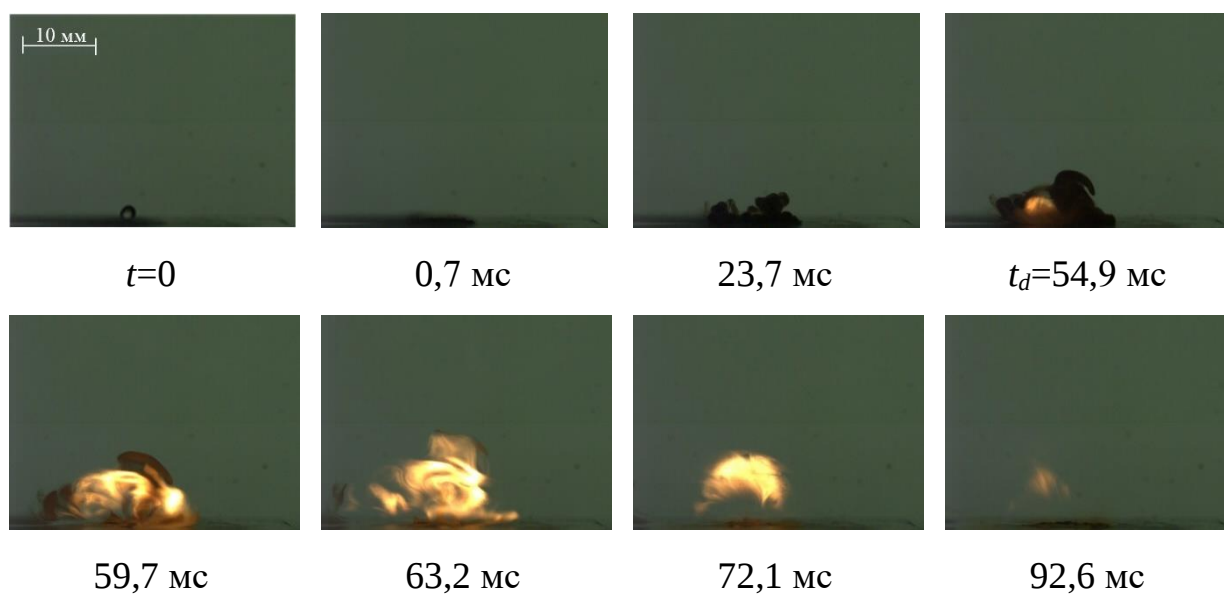


Рисунок 3.3.1.1 – Типичные кадры видеороликов воспламенения и горения горючего (TMEDA, $V_1=10 \mu\text{л}$) и окислителя (WFNA, $V_2=10 \mu\text{л}$) в жидком состоянии. Высота падения капли горючего 5 см

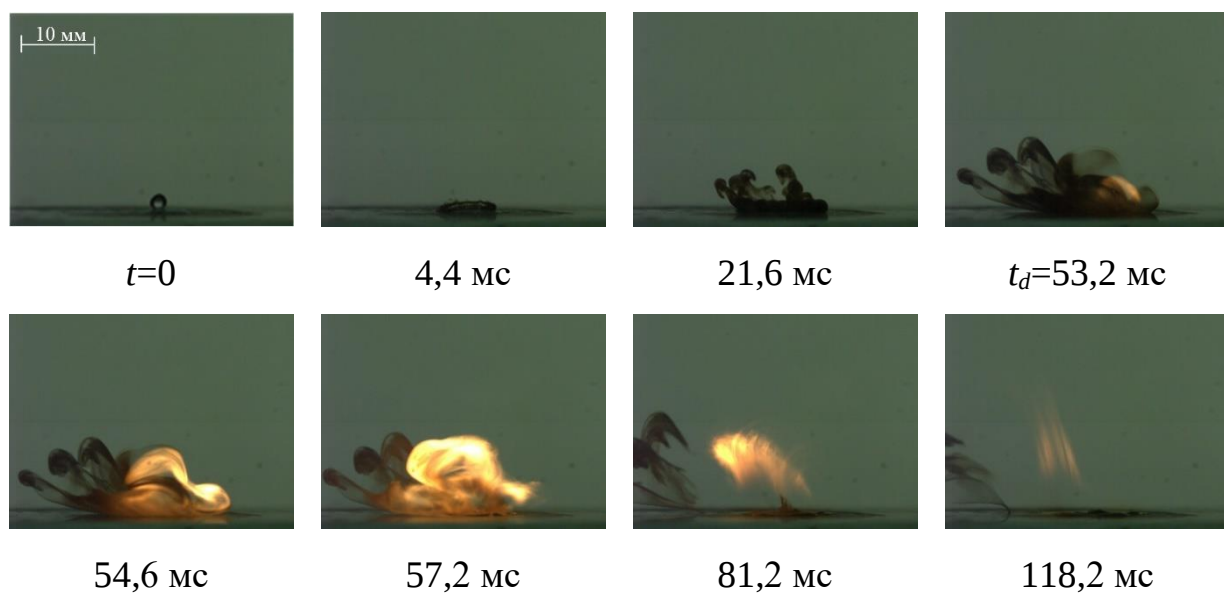


Рисунок 3.3.1.2 – Типичные кадры видеороликов воспламенения и горения горючего (TMEDA, $V_1=10 \mu\text{л}$) и окислителя (WFNA, $V_2=10 \mu\text{л}$) в жидком состоянии. Высота падения капли горючего 10 см

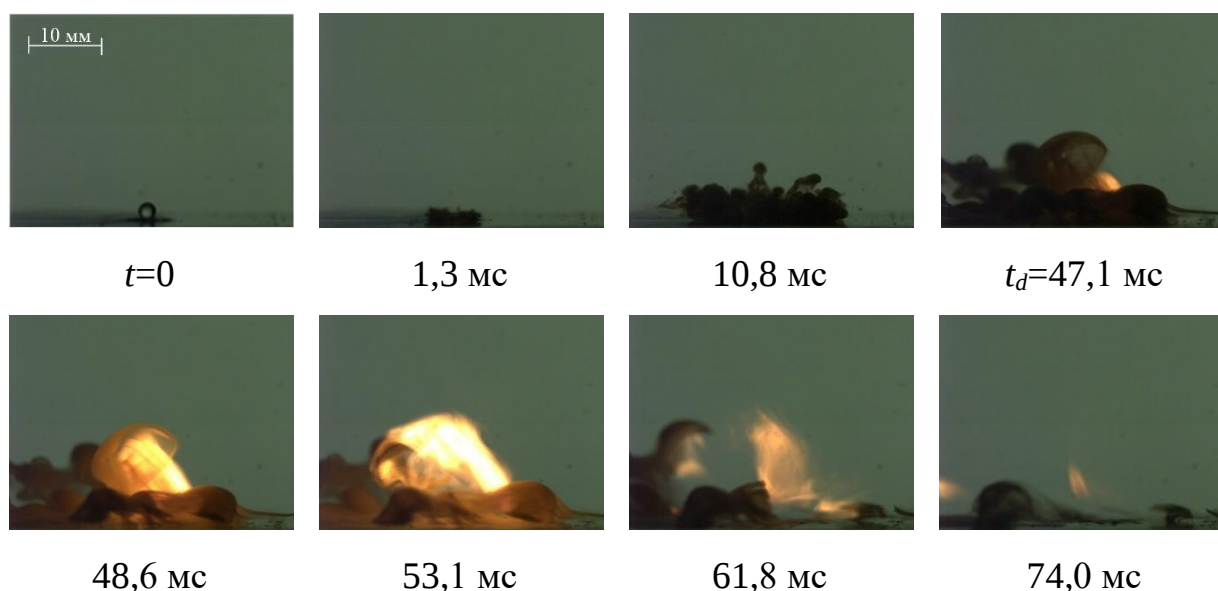


Рисунок 3.3.1.3 – Типичные кадры видеogramм воспламенения и горения горючего (TMEDA, $V_1=10$ мкл) и окислителя (WFNA, $V_2=10$ мкл) в жидком состоянии. Высота падения капли горючего 15 см

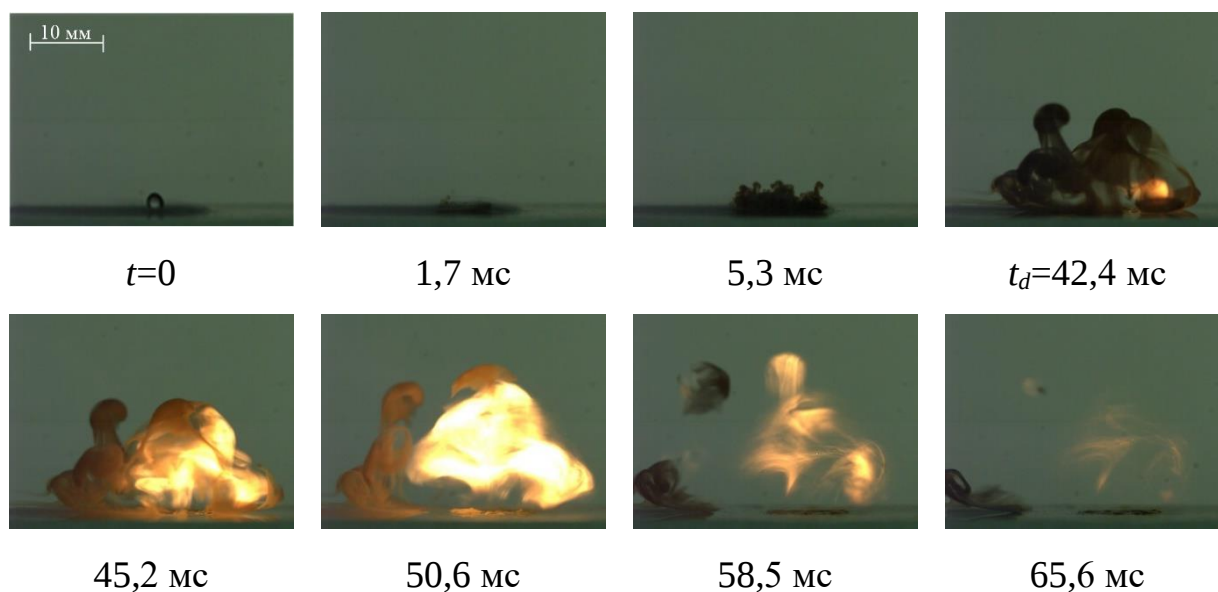


Рисунок 3.3.1.4 – Типичные кадры видеogramм воспламенения и горения горючего (TMEDA, $V_1=10$ мкл) и окислителя (WFNA, $V_2=10$ мкл) в жидком состоянии. Высота падения капли горючего 20 см

Поскольку капля горючего падает на каплю окислителя с разной высоты (5, 10, 15, 20 см), она имеет скорость 0,96, 1,40, 1,76, 2,03 м/с, соответственно, непосредственно перед контактом с окислителем. После соприкосновения

компонентов они деформируются и перемешиваются. Интенсивность зависит от высоты падения капли горючего – чем больше высота, тем интенсивнее перемешиваются компоненты [81]. Степень перемешивания зависит от таких факторов, как число Вебера (отношение сил инерции к силам поверхностного натяжения) и соотношения размеров капель [32,94].

Для описания динамики взаимодействия капель жидкости (горючего и окислителя) можно использовать такие безразмерные критерии, как число Вебера и число Рейнольдса:

$$We = \frac{\rho \cdot U^2 \cdot d}{\sigma},$$

$$Re = \frac{\rho \cdot U \cdot d}{\mu},$$

где ρ – плотность; U – средняя скорость капли; d – диаметр капли; σ – поверхностное натяжение; μ – динамическая вязкость.

В соответствии с вышеуказанными выражениями для капель горючего, падающих с разной высоты на капли окислителя, вычислены числа Рейнольдса и Вебера. В таблице 3.3.1.1 представлены полученные результаты.

Таблица 3.3.1.1 – Числа Вебера и Рейнольдса для падающих капель горючего

Высота падения капли горючего, см	We	Re
5	63,04	1933,53
10	134,07	2819,73
15	211,89	3544,80
20	281,88	4088,61

Установлено, что при увеличении числа Вебера снижаются времена задержки воспламенения. Полученный результат согласуется с исследованиями других авторов [87,91,95,96]. Увеличение числа We приводит к более интенсивному смешиванию горючего и окислителя, что снижает времена задержки воспламенения. Динамика капель оказывает существенное

влияние на процесс смешивания и последующее воспламенение в самовоспламеняющихся системах.

На рисунке 3.3.1.5 представлены типичные кадры взаимодействия компонентов, полученные с помощью Шлирен-метода при падении капли горючего на каплю окислителя с высоты 20 см.

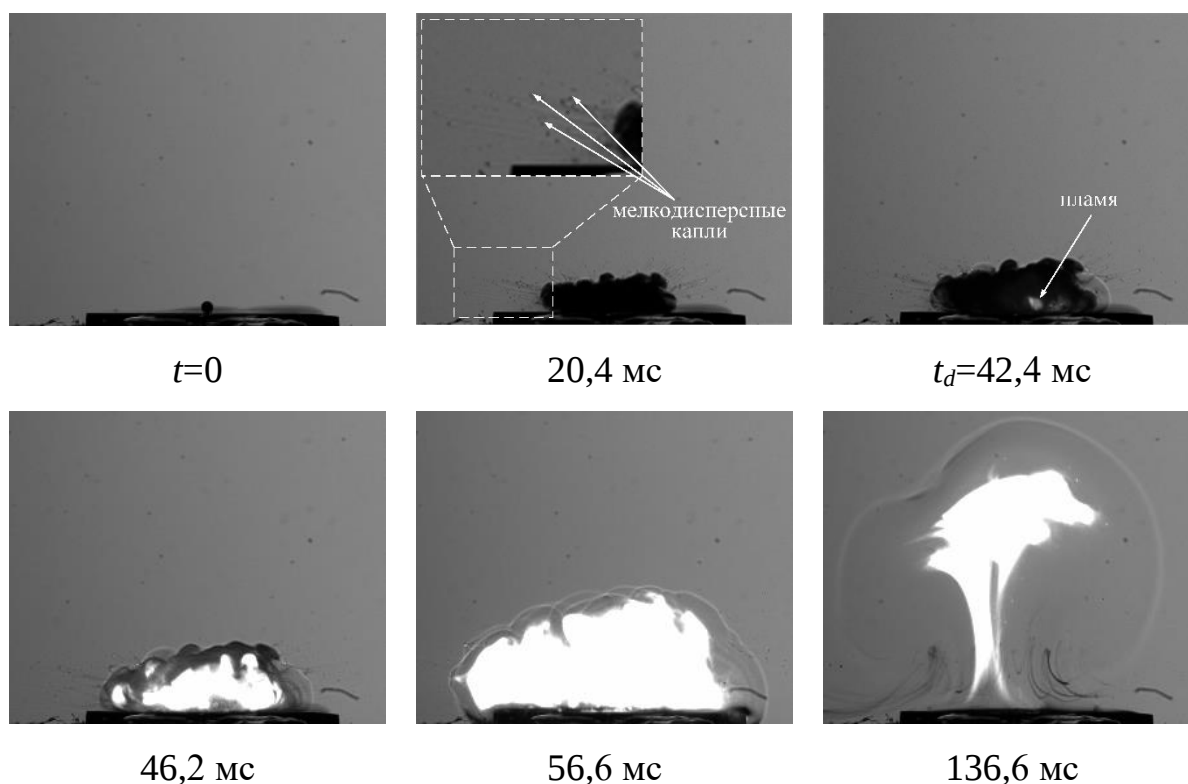


Рисунок 3.3.1.5 – Типичные кадры видеogramм воспламенения и горения при взаимодействии горючего (TMEDA, $V_1=10$ мкл) и окислителя (WFNA, $V_2=10$ мкл) в жидком состоянии, полученные с помощью Шлирен-метода.

Высота падения капли горючего – 20 см

Появление мелкодисперсных фрагментов при взаимодействии капель объясняется химическими реакциями, протекающими в объеме гетерогенной капли (после контакта капель горючего и окислителя), которые сопровождаются выделением достаточного количества теплоты, чтобы повысить температуру сначала WFNA, а затем TMEDA до точки кипения [86]. Далее появляется пламя, которое распространяется по горючей парогазовой

смеси окислителя и горючего. Средний объем области, ограниченной волной изменения плотности газовой среды, составляет $8,41 \text{ см}^3$ (стандартное отклонение составляет около 5 %). Средняя скорость распространения волны изменения плотности газовой среды составляет 0,76 м/с (стандартное отклонение составляет около 5 %).

На рисунке 3.3.1.6 представлены времена задержки воспламенения компонентов топлива при разной высоте падения капли горючего.

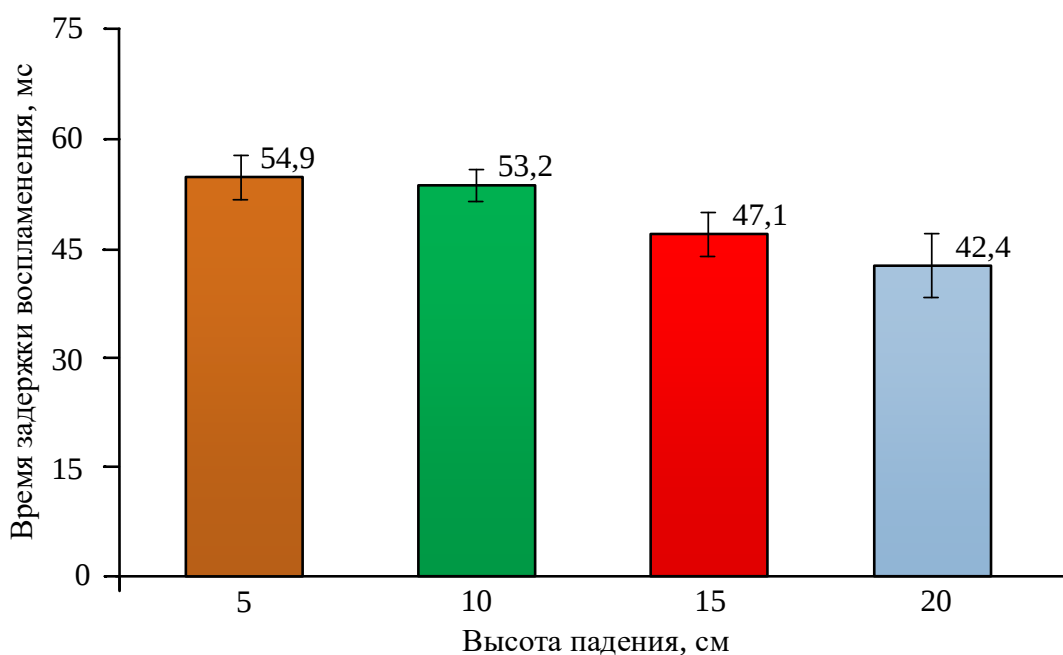


Рисунок 3.3.1.6 – Времена задержки воспламенения в зависимости от высоты падения капли горючего

Установлено, что чем интенсивнее перемешиваются компоненты (TMEDA и WFNA) самовоспламеняющегося топлива, тем меньше время задержки воспламенения, так как больший объем компонентов одновременно вступает в химическую реакцию. Данный результат подтверждается исследованиями других авторов [91]. При падении капли горючего с высоты 20 см время задержки воспламенения составляет 42,4 мс (рисунок 3.3.1.6). При уменьшении высоты падения до 5 см времена задержки воспламенения увеличиваются на 30 %. Случайные погрешности регистрации времени

задержки воспламенения при одинаковых начальных условиях составили порядка ± 3 –4 мс (для времен задержки воспламенения в диапазоне 42,4–54,9 мс), что соответствует примерно 5–10 % относительного стандартного отклонения.

На основе анализа литературных источников выделены времена задержки воспламенения различных комбинаций компонентов самовоспламеняющихся топлив. В таблице 3.3.1.2 представлены полученные результаты.

Таблица 3.3.1.2 – Времена задержки воспламенения самовоспламеняющихся топлив

Горючее	Окислитель	Катализатор	Время задержки воспламенения, мс	Ист.
TMEDA и MMEA	94 % пероксид водорода	Тригидрат нитрата меди	14,0	[81]
TMEDA и DMEA	94 или 98 % пероксид водорода	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,0–70,0	[3]
TMEDA, DMEA и метанол или этанол	94 или 98 % пероксид водорода	CuCl_2 или $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,4–19,8	
TMEDA и MMEA	94 % пероксид водорода	Тригидрат нитрата меди	14,4–28,4	[88]

Продолжение таблицы 3.3.1.2

Горючее	Окислитель	Катализатор	Время задержки воспламенения, мс	Ист.
TMEDA	пероксид водорода	Наночастицы серебра в этанол	9,0	[38]
TMEDA	WFNA	-	30,6	[87]
[AMIM][DCA]/ фурфуриловый спирт	WFNA	-	32,0–42,0	[17]

В работе [87] установлено, что при взаимодействии капль TMEDA и WFNA время задержки воспламенения составляет 30,6 мс. Времена задержки воспламенения, полученные в диссертации больше на 38–80 %. Это связано с тем, что объемное соотношение компонентов составляет 1:1 (горючее/окислитель), тогда как в работе [87] объем окислителя больше объема горючего. Таким образом, процесс горения протекает при недостатке окислителя из-за чего времена задержки воспламенения увеличиваются. В большинстве работ при исследовании самовоспламеняющихся топлив используется больший объем окислителя по сравнению с объемом горючего [95]. Также стоит отметить, что при использовании WFNA времена задержки воспламенения преимущественно больше по сравнению с другими окислителями (таблица 3.3.1.2).

На рисунке 3.3.1.7 представлены зависимости безразмерных средних объемов областей выгорания парогазовой смеси от безразмерного времени при падении капли горючего с разной высоты (5, 10, 15, 20 см). В связи с тем, что времена выгорания горючего отличаются, по оси абсцисс представлено безразмерное время. Объемы областей выгорания на оси ординат приведены к

максимальному объему, зарегистрированному в проведенных экспериментах, равному $23,15 \text{ см}^3$ и полученному при выгорании, когда капля горючего падает с высоты 20 см.

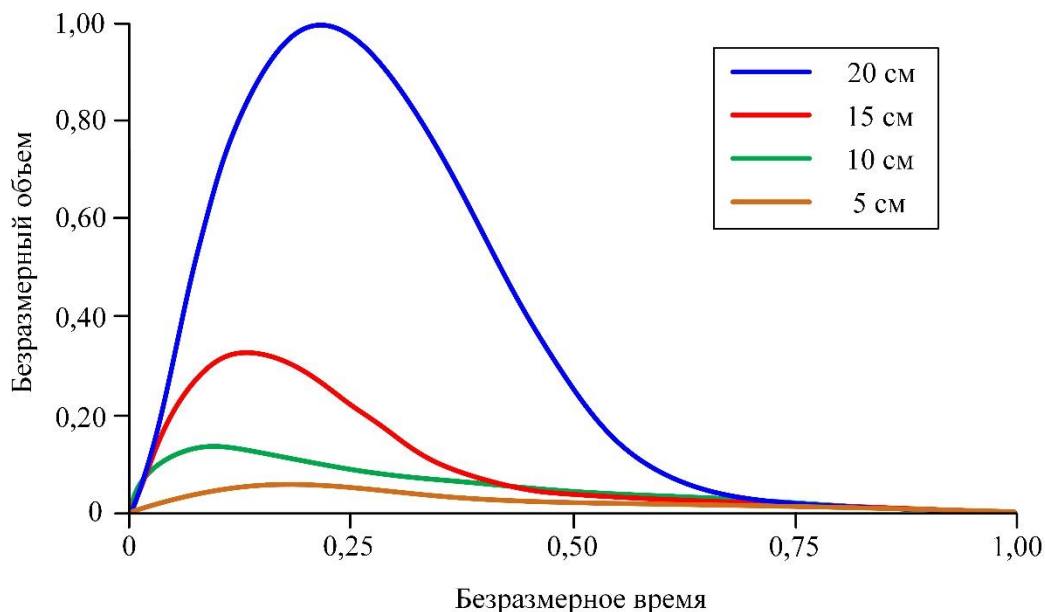


Рисунок 3.3.1.7 – Зависимости безразмерных средних объемов областей выгорания парогазовой смеси от безразмерного времени при падении капли горючего на каплю окислителя с разной высоты: 5, 10, 15, 20 см

Максимальный безразмерный средний объем области выгорания парогазовой смеси (рисунок 3.3.1.7) характерен для случая, когда капля горючего падает с высоты 20 см. Это связано с тем, что происходит наиболее интенсивное перемешивание TMEDA и WFNA. Это увеличивает площадь взаимодействия компонентов самовоспламеняющихся топлив. При снижении высоты падения до 5 см максимальные области выгорания снижаются на 92 %. Средний объем областей выгорания для случаев, когда капля горючего падает с высоты 5, 10, 15, 20 см составляет 0,42, 1,09, 1,78, $7,59 \text{ см}^3$, соответственно. Из полученных результатов подтверждается, что интенсивность перемешивания и, как следствие, высота падения компонентов самовоспламеняющихся топлив оказывает значительное влияние на объемы

областей их выгорания. Погрешность объема области выгорания составила до 5 % в зависимости от высоты падения капли горючего.

На рисунке 3.3.1.8 представлены типичные температурные поля в области реагирования компонентов самовоспламеняющихся топлив, полученные с помощью метода высокоскоростной двухцветной пирометрии [78].

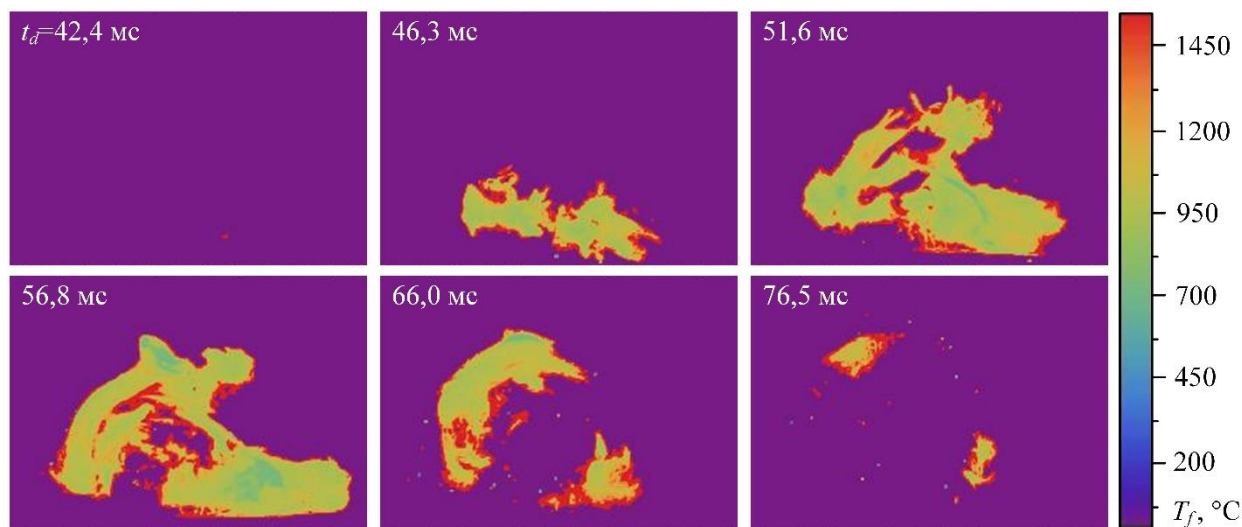


Рисунок 3.3.1.8 – Типичные температурные поля в области экзотермического реагирования компонентов самовоспламеняющегося топлива. Высота падения капли горючего – 20 см

Распределение температуры в области реакции имеет характерные тенденции. Видно (рисунок 3.3.1.8), что при горении парогазовой смеси температура наружного слоя пламени выше, чем температура вблизи центра. Это происходит из-за того, что наружный слой находится в непосредственном контакте с окислителем для осуществления процесса горения, что приводит к повышению температуры пламени на внешней границе. Температура пламени в его центре изменяется от 700 °С до 1075 °С, а максимальная температура внешнего слоя составляет около 1500 °С. Погрешности при определении температуры в зоне реакции компонентов топлива, полученные с помощью

высокоскоростной двухцветной пирометрии, составляли не более 123 °С, что эквивалентно относительному стандартному отклонению в 35 %.

С помощью метода высокоскоростной двухцветной пирометрии также установлены зависимости средних температур пламени в процессе горения компонентов самовоспламеняющихся топлив (TMEDA и WFNA). Полученные результаты представлены на рисунке 3.3.1.9.

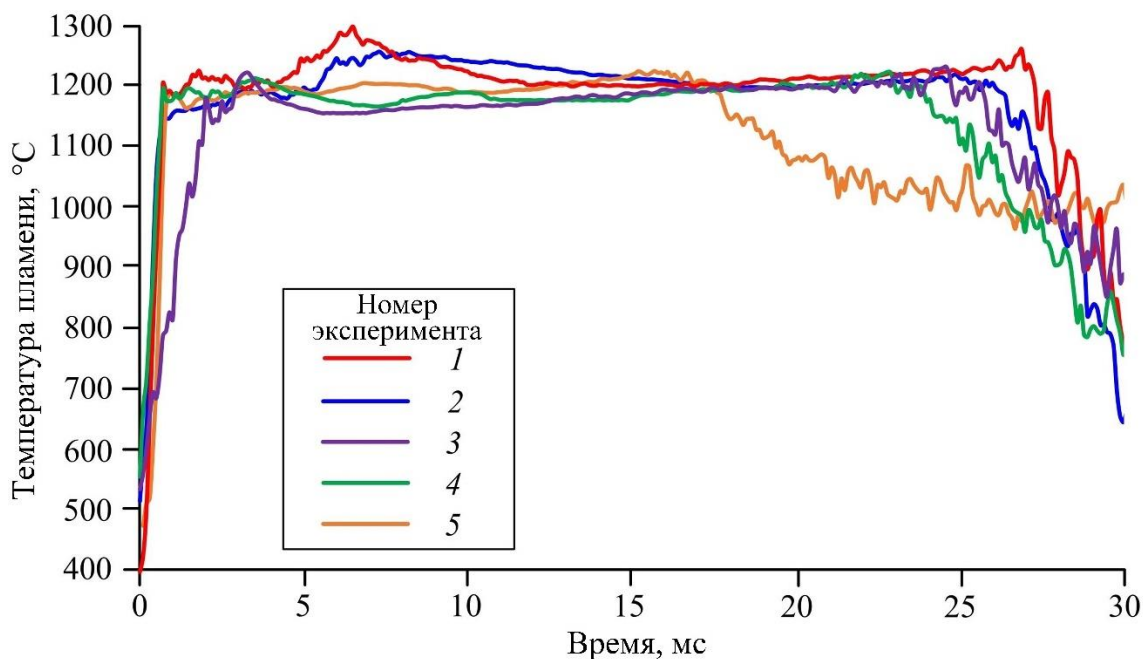


Рисунок 3.3.1.9 – Зависимости средних температур пламени, зарегистрированных при горении смеси компонентов самовоспламеняющихся топлив от времени.

Высота падения капли горючего – 20 см

Выгорание горючего (TMEDA) протекает стабильно, но сопровождается флуктуациями средних температур на этапе завершения процесса горения. Средние значения температур пламени в серии из пяти экспериментов отличаются незначительно. Средняя температура пламени в процессе горения составляет 1197 °С, что соответствует результатам измерения температуры пламени с помощью малоинерционной термопары ($T_f=1193$ °С). Отличие составляет не более 1 %. В эксперименте номер 2 (рисунок 3.3.1.9)

температура пламени снижается раньше (при $t=0,018$ с) по сравнению с другими экспериментами. Это связано с тем, что капля горючего при падении сместилась относительно капли окислителя на подложке, и, соответственно, меньшее количество горючего вступило в химическую реакцию с окислителем. Последнее оказывает значительное влияние на формирование горючей парогазовой смеси.

В таблице 3.3.1.3 представлены результаты, полученные для каждой высоты, включая время задержки воспламенения, объемы области выгорания парогазовой смеси в процессе взаимодействия компонентов.

Таблица 3.3.1.3 – Характеристики процесса горения

Высота падения капли, см	Время задержки воспламенения t_d , мс	Средний объем области выгорания горючей парогазовой смеси S_p , см ³
5	54,9	0,42
10	53,2	1,09
15	47,1	1,78
20	42,4	7,59

Большее количество характеристик получено для высоты падения капли горючего 20 см. Получены следующие данные: средняя температура пламени, средний объем области, ограниченной волной изменения плотности газовой среды, средняя скорость распространения волны изменения плотности газовой среды. В таблице 3.3.1.4 представлены полученные результаты.

Таблица 3.3.1.4 – Характеристики горения при высоте падения капель 20 см

Характеристика	Величина
Время задержки воспламенения t_d , мс	42,4
Средний объем области выгорания горючей парогазовой смеси S_p , см ³	7,59
Средняя температура пламени T_f , °C	700–1500
Средний объем области, ограниченной волной изменения плотности газовой среды, S_a , см ³	8,41
Средняя скорость распространения волны изменения плотности газовой среды V_p , м/с	0,76

В результате экспериментальных исследований для самовоспламеняющихся топлив с жидкими компонентами установлены закономерности и характеристики воспламенения и горения в лабораторных условиях. Определены основные этапы процесса взаимодействия компонентов самовоспламеняющихся топлив. Результаты исследований показали, что интенсивность перемешивания компонентов, зависящая от высоты падения капли горючего, оказывает влияние на объем формирующейся парогазовой смеси и, соответственно, пламени. При контакте компонентов самовоспламеняющихся топлив химическая реакция приводит к образованию горючих паров и мелкодисперсных капель, разлетающихся в разных направлениях.

Установлено, что при увеличении высоты падения капли горючего с 5 до 20 см времена задержки воспламенения уменьшаются, а объемы областей выгорания увеличиваются из-за более интенсивного перемешивания компонентов TMEDA и WFNA. При падении с высоты 20 см объем области выгорания достигает 7,59 см³, в то время как при высоте 5 см он снижается до 0,42 см³. Температура пламени, зарегистрированная с помощью высокоскоростной двухцветной пирометрии, изменяется от 700 °C до 1500 °C

для компонентов самовоспламеняющихся топлив TMEDA и WFNA. Эксперименты показали стабильное выгорание с незначительными флуктуациями средних температур.

3.3.2 Эксперимент «частица – частица»

Выполнено экспериментальное исследование закономерностей и определение характеристик воспламенения и горения самовоспламеняющейся системы, состоящей из тетраметилэтилендиамина $C_6H_{16}N_2$ (горючее) и высококонцентрированной азотной кислоты HNO_3 (окислитель), загущенных диоксидом кремния SiO_2 с концентрацией 5 % и 3 %, соответственно. При проведении экспериментов на частицу окислителя диаметром 2 мм дозировалась частица горючего (со скоростью не более 0,01 м/с) аналогичных размеров. С помощью высокоскоростной видеосъемки зарегистрированы времена задержки воспламенения горючего.

На рисунке 3.3.2.1 приведены типичные кадры видеороликов воспламенения и горения самовоспламеняющегося топлива с гелеобразными компонентами.

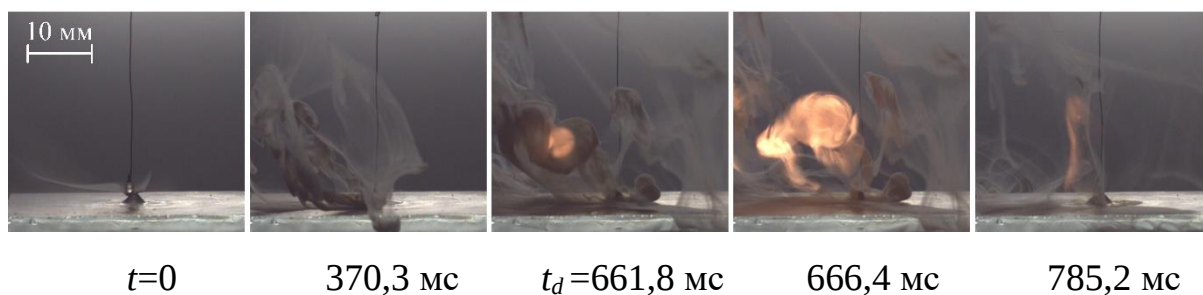


Рисунок 3.3.2.1 – Кадры видеороликов воспламенения и горения самовоспламеняющейся системы, состоящей из TMEDA и WFNA в гелеобразном состоянии

Процесс взаимодействия компонентов (горючего и окислителя) в гелеобразном (рисунок 3.3.2.1) состоянии протекает менее интенсивно по сравнению с двумя компонентами в жидком состоянии (рисунок 3.3.1.1) и с

системой с одним компонентом (горючим) в гелеобразном и другим (окислителем) в жидком состояниях (рисунок 4.1.1). Это связано как со схемой проведения эксперимента, так и с начальным состоянием системы. При контакте компонентов (рисунок 3.3.2.1) протекает процесс интенсивного выделения горючих паров, при этом, их температуры недостаточно для воспламенения. Далее по мере прогрева горючего и окислителя из-за протекания химической реакции, достигается температура, необходимая для воспламенения, и горючая парогазовая смесь воспламеняется. Таким образом, при загущении горючего и окислителя диоксидом кремния времена задержки воспламенения увеличиваются до 16 раз по сравнению с системой с горючим в гелеобразном состоянии и окислителем в жидком.

3.4 Физическая модель процессов воспламенения и горения

Изучение процесса взаимодействия окислителя и горючего является ключевым фактором для реализации стабильного горения [97]. На основании полученных экспериментальных данных сформулирована физическая модель взаимодействия компонентов (TMEDA и WFNA) самовоспламеняющегося топлива в жидком состоянии (рисунок 3.4.1).

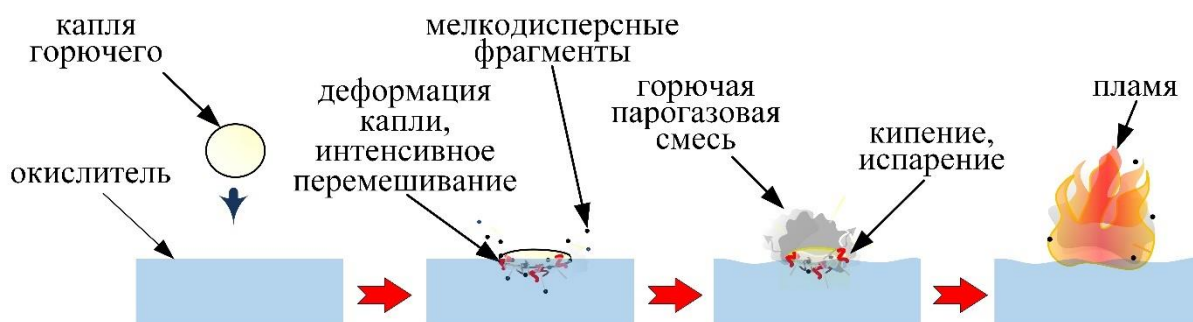
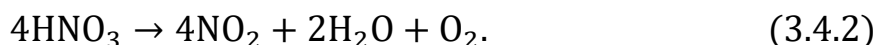


Рисунок 3.4.1 – Графическая иллюстрация процессов, протекающих при взаимодействии капель TMEDA и WFNA в жидком состоянии

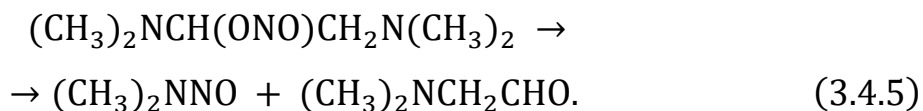
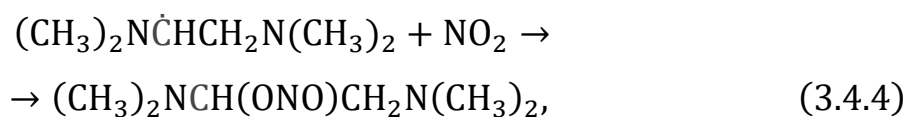
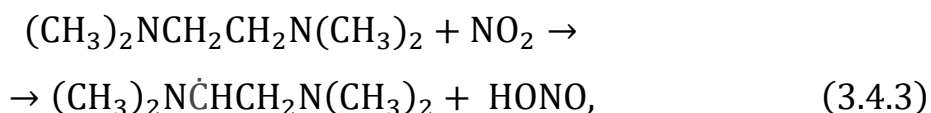
Вследствие взаимной диффузии происходит перемешивание компонентов топлива на границе «горючее – окислитель». Далее при достижении температуры 83 °С происходит кипение сначала WFNA, а затем при 121 °С – кипение TMEDA [86]. Существенное отличие в температурах кипения (около 38 °С) компонентов приводит к преимущественному испарению окислителя на границе «горючее – окислитель», вследствие чего формируется прослойка паров азотной кислоты, что препятствует интенсивному перемешиванию жидкостей. На начальном этапе протекает химическая реакция образования динитратной соли (TMEDADN) [30]:



Образование соли является доминирующей реакцией между TMEDA и азотной кислотой до тех пор, пока TMEDADN не начнет быстро разлагаться при температурах выше 290 °С. Далее протекает реакция разложения азотной кислоты [30]:



Данная реакция в основном протекает в конденсированной фазе. При повышении температуры TMEDA может вступать в реакцию с NO₂ [30]:



Так как (CH₃)₂NCH₂CHO содержит группу –CH₂–, он может реагировать с NO₂ по путям, аналогичным описанным выше реакциям. Далее происходит формирование горючей парогазовой смеси. Диметилнитрозамин (CH₃)₂NNO и HONO являются основными продуктами, наблюдаемыми на стадии, предшествующей воспламенению [30]. После возникновения пламени оно распространяется по всему объему горючей парогазовой смеси. Далее из-за

повышения температуры и давления на границе «горючее – окислитель» непрореагировавшее жидкое горючее в виде совокупности мелкодисперсных фрагментов выбрасывается над поверхностью окислителя в газовую среду и постепенно выгорает. В результате взаимодействия TMEDA и HNO_3 , а также быстрого термического разложения TMEDADN, образуются в основном диметилнитрозамин, ряд альдегидов, различные оксиды азота, CO_2 и H_2O [30].

Таким образом, исследуемый процесс (рисунок 3.4.1) можно разделить на три основных этапа: первый этап (гетерогенная реакция) – реакции в жидкости, приводящие к выделению теплоты и образованию горючей парогазовой смеси, второй этап (газофазная реакция) – перемешивание и реакции в парогазовой среде, третий этап (горение) – воспламенение и горение в парогазовой среде.

Также сформулирована физическая модель воспламенения и горения горючего в гелеобразном состоянии с окислителем в жидком состоянии. Основные этапы взаимодействия компонентов самовоспламеняющегося топлива с горючим в гелеобразном состоянии представлены на рисунке 3.4.2.

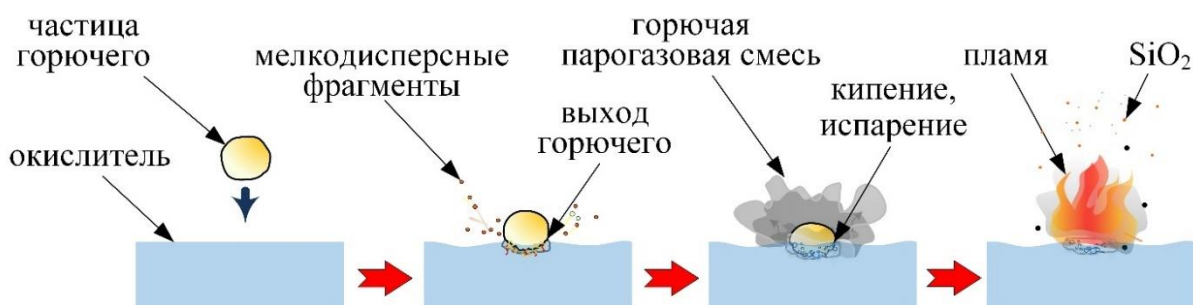


Рисунок 3.4.2 – Графическая иллюстрация процессов, протекающих при взаимодействии частицы TMEDA в гелеобразном состоянии и слоя WFNA в жидком состоянии

При взаимодействии горючего в гелеобразном состоянии, а окислителя в жидком состоянии протекают те же химические реакции, что и при контакте двух компонентов (горючего и окислителя) в жидком состоянии, описанные

выше. Диоксид кремния в составе горючего не вступает в химические реакции и не выгорает из-за инертности вещества [46]. Однако процессы, протекающие при контакте горючего в гелеобразном состоянии и окислителя в жидком состоянии, несколько отличаются.

При контакте компонентов выгорание горючего (рисунок 3.4.2) происходит постепенно, поэтому SiO_2 , входящий в состав, формирует трехмерную структуру на поверхности частицы, что препятствует свободному контакту горючего с окислителем. TMEDA испаряется под слоем пористой трехмерной структуры (оболочки) в объеме частицы и фильтруется в окружающую газовую среду через эту оболочку [98]. При этом, может происходить частичное разрушение последней. Рост концентрации паров TMEDA под оболочкой диоксида кремния может приводить к избыточному внутреннему давлению и последующему частичному разрушению оболочки, в результате чего пары горючего (и агломераты диоксида кремния) вдуваются в область химической реакции и интенсифицируют процесс горения [99]. После контакта горючего и окислителя на их границе происходит перемешивание компонентов и, по мере повышения температуры, интенсивное кипение окислителя. Горючая парогазовая смесь воспламеняется, температура и объем газов на границе «горючее – окислитель» резко возрастают. Могут возникать конвективные потоки, уносящие частицу вверх по направлению их движения (например, рисунок 3.2.2.2).

Таким образом, в самовоспламеняющейся системе с горючим в гелеобразном состоянии и окислителем в жидком состоянии при их контакте протекает более сложная совокупность взаимосвязанных физико-химических процессов по сравнению с системой с двумя этими компонентами в жидком состоянии [86]. При этом, основные этапы взаимодействия гелеобразного горючего и жидкого окислителя аналогичны этапам взаимодействия обоих компонентов в жидком состоянии: гетерогенная реакция, газофазная реакция, горение.

Диспергирование – один из наиболее перспективных способов повышения интенсивности воспламенения и горения топлива [47]. Применение эффекта диспергирования в самовоспламеняющихся топливах является перспективным. Поэтому на основе предыдущих исследований [45,47] сформулирована гипотеза о механизмах воспламенения и горения компонентов (окислитель в жидком состоянии + горючее в гелеобразном состоянии) самовоспламеняющихся топлив в условиях диспергирования. Гипотеза (рисунок 3.4.3) основана на утверждении, что для протекания процесса диспергирования при контакте компонентов самовоспламеняющихся топлив необходимо наличие загущенного горючего (с трехмерной структурой), состоящего из двух жидкостей (один компонент полярный, второй – неполярный). Данная гипотеза подтверждена для гелеобразных топлив (не самовоспламеняющихся) в предыдущих работах [100]. Далее представлена графическая иллюстрация процессов, протекающих при взаимодействии компонентов, и описание гипотезы.

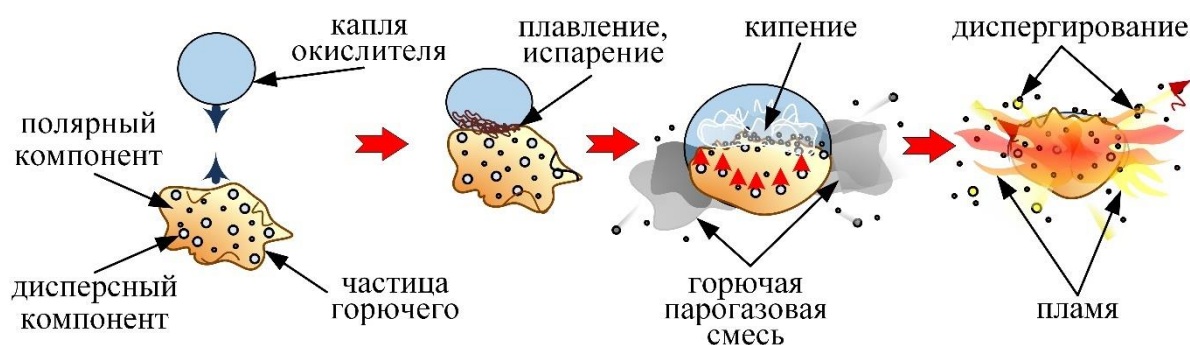


Рисунок 3.4.3 – Графическая иллюстрация процессов, протекающих при взаимодействии компонентов (жидкий окислитель + гелеобразное горючее) самовоспламеняющихся топлив в условиях диспергирования

После контакта горючего (двухкомпонентного) и окислителя могут протекать следующие физико-химические процессы (рисунок 3.4.3). Из-за повышения температуры при химическом реагировании частица горючего

начинает плавиться. Плавление протекает из-за разрушения трехмерного каркаса гелеобразного горючего при повышении температуры. Происходит постепенное испарение горючего и окислителя. Далее с повышением температуры в окрестности горючего и окислителя формируется горючая парогазовая смесь. При этом из-за повышения градиента температур на границе «полярный – неполярный» компоненты происходит диспергирование, что многократно увеличивает площадь выгорания самовоспламеняющегося топлива (по сравнению с компонентами в жидком состоянии) [47,101] и интенсифицирует процесс перемешивания компонентов. Последнее оказывает значительное влияние на времена задержки воспламенения [91]. При достижении необходимой концентрации парогазовой смеси и температуры она воспламеняется и пламя распространяется по всему объему парогазовой смеси.

Путем загущения жидкого горючего можно добиться не только интенсификации процесса горения топлива вследствие диспергирования, но и сохранения его стабильности при транспортировке и хранении [47]. Также перспективным направлением является металлизация горючего компонента [23,28], что позволит увеличить энергетические характеристики гелеобразного топлива.

Результаты и выводы по третьей главе

1. Для самовоспламеняющихся топлив с жидким и гелеобразными компонентами с помощью современного оборудования и методик (высокоскоростная видеосъемка, Шлирен-метод, высокоскоростная двухцветная пирометрия) определены основные характеристики процесса горения: времена задержки воспламенения (t_d), времена выгорания (t_{burn}), размеры области выгорания (S_p), скорости движение фрагментов (V_p), температуры пламен (T_f), объем области (S_a), ограниченной волной изменения плотности газовой среды, скорость распространения волны изменения плотности газовой среды (V_a).

2. При увеличении высоты падения частицы горючего (95 масс. % $C_6H_{16}N_2$ + 5 масс. % SiO_2) в гелеобразном состоянии на слой окислителя (HNO_3) с 5 до 20 см (скорость частицы при контакте с окислителем составляет 0,89–1,78 м/с) время задержки воспламенения снижается на 69 %, а время выгорания снижается на 56 %. Также установлено, что чем больше высота падения частицы горючего, тем больше средний размер области выгорания парогазовой смеси: при падении частицы с высоты 5 см средний объем области выгорания составляет 0,152 см³, а при падении с 20 см – 0,228 см³. Зарегистрирована максимальная средняя температура пламени, составляющая около 1168 °C.

3. При увеличении высоты падения (с 5 до 20 см) капли горючего (TMEDA, 10 мкл) на каплю окислителя (WFNA, 10 мкл) время задержки воспламенения уменьшается, а максимальные объемы областей выгорания увеличиваются из-за более интенсивного перемешивания компонентов TMEDA и WFNA. При падении с высоты 20 см объем области выгорания достигает 7,59 см³, в то время как при высоте 5 см он снижается до 0,42 см³. Времена задержки воспламенения изменяются в диапазоне 42,4–54,9 с. Температура пламени, зарегистрированная с помощью высокоскоростной

двухцветной пирометрии, изменяется от 700 °С до 1500 °С для компонентов самовоспламеняющихся топлив TMEDA и WFNA. Эксперименты показали стабильное выгорание горючего с незначительными флуктуациями средних температур. При этом, средние температуры пламен, зарегистрированные с помощью метода двухцветной высокоскоростной пирометрии и малоинерционной термопары, отличаются не более, чем на 2 %.

4. Времена задержки воспламенения и выгорания горючей парогазовой смеси при взаимодействии капли горючего (TMEDA) объемом 10 мкл со слоем окислителя в жидком состоянии составили 10,1 и 292,9 мс, соответственно. Загущение горючего компонента диоксидом кремния (5 масс. %) приводит к увеличению времени задержки воспламенения до 32 %, а также к увеличению времени выгорания до 46 %. При понижении содержания кислорода в газовой среде до 10 % средние значения времен задержки воспламенения TMEDA при контакте с WFNA отличаются не более, чем на 5 %.

5. На основании полученных экспериментальных данных сформулированы физические модели взаимодействия компонентов самовоспламеняющихся топлив с горючим (TMEDA) в жидком и гелеобразном состояниях и окислителем (WFNA) в жидком состоянии. Предложена гипотеза о механизмах воспламенения и горения компонентов (окислитель в жидком состоянии + горючее в гелеобразном состоянии) самовоспламеняющихся топлив в условиях диспергирования.

ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

4.1 Постановка задачи воспламенения компонентов самовоспламеняющегося топлива

Для разработки математической модели воспламенения частицы гелеобразного тетраметилэтилендиамина (TMEDA) при контакте со слоем высококонцентрированной азотной кислоты (WFNA) проведены эксперименты по варьированию начального размера частиц горючего и начальной температуры компонентов самовоспламеняющегося топлива [75]. Диапазон варьирования начальных размеров частицы горючего (1,2–4,8 мм) обусловлен необходимостью обеспечения условий для сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными. Диапазон варьирования начальных температур самовоспламеняющегося топлива (0–50 °C) обусловлен типичными условиями его хранения и подачи в камеру сгорания. При проведении серий, состоящих из не менее чем 5 экспериментов при идентичных начальных условиях, регистрировались времена задержки воспламенения (t_d).

При варьировании начальной температуры компонентов самовоспламеняющегося топлива и начальных размеров частиц TMEDA не было зарегистрировано принципиальных отличий в закономерностях протекания физико-химических процессов, поэтому на рисунке 4.1.1 представлены типичные кадры видеограммы, иллюстрирующие воспламенение и горение частицы горючего в гелеобразном состоянии при контакте с жидким окислителем.

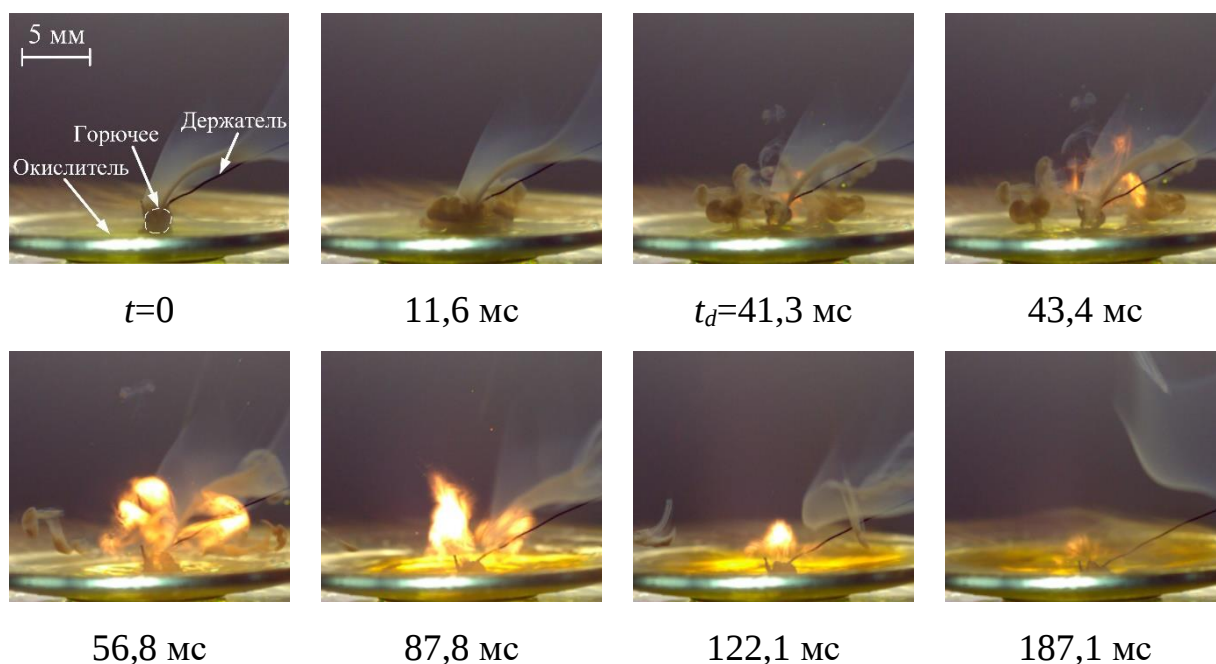


Рисунок 4.1.1 – Типичные кадры видеогаммы процесса воспламенения и горения при контакте частицы гелеобразного TMEDA с жидкой WFNA

Основные этапы взаимодействия компонентов (рисунок 4.1.1) соответствуют типичным закономерностям воспламенения и горения самовоспламеняющихся топлив с двумя жидкими компонентами [86]. На первом этапе контакт компонентов инициирует образование динитратной соли (TMEDADN). Протекание химической реакции обеспечивает рост температуры и испарение компонентов с формированием парогазовой смеси на границе «горючее – окислитель». На втором этапе в процессе диффузионного смешения паров при достижении критических значений концентрации и температуры происходит локальное воспламенение в окружающей газовой среде (над поверхностью окислителя). На третьем этапе пламя от очага интенсивно распространяется по объему горючей смеси с последующим переходом в режим диффузионного горения TMEDA. Диоксид кремния в реакции не участвует вследствие химической инертности. Основными продуктами взаимодействия и термического разложения TMEDA и WFNA являются диметилнитрозамин, альдегиды, оксиды азота, диоксид углерода и вода [30].

Стоит отметить, что разработанная в данной работе математическая модель описывает только два первых этапа из перечисленной выше совокупности от контакта компонентов до непосредственного момента воспламенения топлива. Разработка математической модели для третьего этапа – процесса горения топлива – является предметом самостоятельного исследования, кроме этого, характерные времена воспламенения и выгорания отличаются на порядок. В рамках данной работы и ранее выполненных исследований [71,86] установлено, что воспламенение самовоспламеняющегося топлива ведет к последующему полному выгоранию горючего компонента (т.к. количество окислителя изначально избыточно). Поэтому именно факт воспламенения представляет наибольший интерес для инициирования горения и последующего выгорания горючего.

4.2 Математическая модель процесса

Как правило, разработка математических моделей реальных физико-химических процессов связана с выявлением наиболее значимых (или определяющих) факторов, пренебрежение которыми заведомо приведет к получению неадекватных действительности результатов, и наименее значимых факторов, которыми можно пренебрегать для экономии вычислительных ресурсов без существенного ухудшения достоверности прогнозируемых характеристик.

Наиболее полное описание совокупности процессов при воспламенении самовоспламеняющегося топлива включает аэродинамику движения частиц/капель компонентов топлива в газовой среде, гидродинамику их взаимодействия, химическую физику (кинетику) и теплофизику (тепломассоперенос) при взаимодействии горючего и окислителя в конденсированной фазе и газовой среде. Авторы данной работы в рамках цикла проводимых исследований [71,86] имеют конечную цель разработки

такой комплексной и универсальной математической модели для прогнозирования характеристик процессов воспламенения перспективных гелеобразных самовоспламеняющихся топлив в условиях, соответствующих условиям протекания реальных процессов в камерах сгорания.

В настоящей работе при постановке задачи воспламенения самовоспламеняющегося топлива приняты некоторые допущения, не накладывающие существенные ограничения на общность решения:

1. Аэродинамика движения частиц горючего в газовой среде и гидродинамика ее взаимодействия с окислителем не описываются, т.к. постановка выполненных экспериментальных исследований, результаты которых используются для валидации разрабатываемой математической модели и верификации результатов численного моделирования, не предполагала детального изучения этих процессов и регистрации их характеристик.

2. Основной приход паров горючего и окислителя в окружающую газовую среду происходит из области паровой прослойки, формирующейся на границе «горючее – окислитель», интенсивность испарения с поверхностей горючего и окислителя пренебрежимо мала.

3. Ввиду относительно малых диапазонов изменения температур (несколько сотен градусов) и длительности процесса (несколько десятком миллисекунд) воспламенения теплофизические характеристики компонентов в области решения задачи постоянны. Исключение составляют теплофизические характеристики формирующейся в течение индукционного периода парогазовой смеси, которые преимущественно зависят от динамически изменяющихся концентраций паров горючего и окислителя.

4. В области интенсивного экзотермического реагирования в газовой среде происходит взаимодействие выделяющихся при испарении компонентов топлива – паров горючего и окислителя, вытесняющих воздух.

5. Задача решается в прямоугольной системе координат в двумерной осесимметричной постановке для минимизации затрат вычислительных ресурсов. Частица гелеобразного горючего условно представлена в виде стержня с квадратным сечением. Пересчет поперечных размеров выполнен на основании экспериментальных данных о начальном объеме генерируемых частиц.

Математическая модель процесса воспламенения частицы гелеобразного горючего TMEDA при контакте с жидким окислителем WFNA (рисунок 4.2.1) предполагает реализацию трех вычислительных схем. Геометрия области решения задачи соответствует условиям проведения описанных выше экспериментальных исследований. В начальный момент времени ($t=0$) частица гелеобразного горючего приводится в контакт с поверхностью бассейна, наполненного жидким окислителем. При контакте горючего с окислителем начинается процесс окисления. Вследствие экзотермического реагирования компонентов самовоспламеняющегося топлива интенсивно выделяется теплота, что приводит к формированию горючих паров, которые образуют паровую прослойку на границе «частица (горючее) – жидкость (окислитель)». При постепенном погружении частицы гелеобразного горючего в жидкий окислитель под действием силы тяжести продолжается испарение компонентов с уменьшением размера частицы горючего. Непрореагировавшие горючие пары в объеме паровой прослойки на границе «частица – жидкость» диффундируют в окружающую газовую среду с последующим экзотермическим реагированием до достижения условия воспламенения (рисунок 4.2.1).

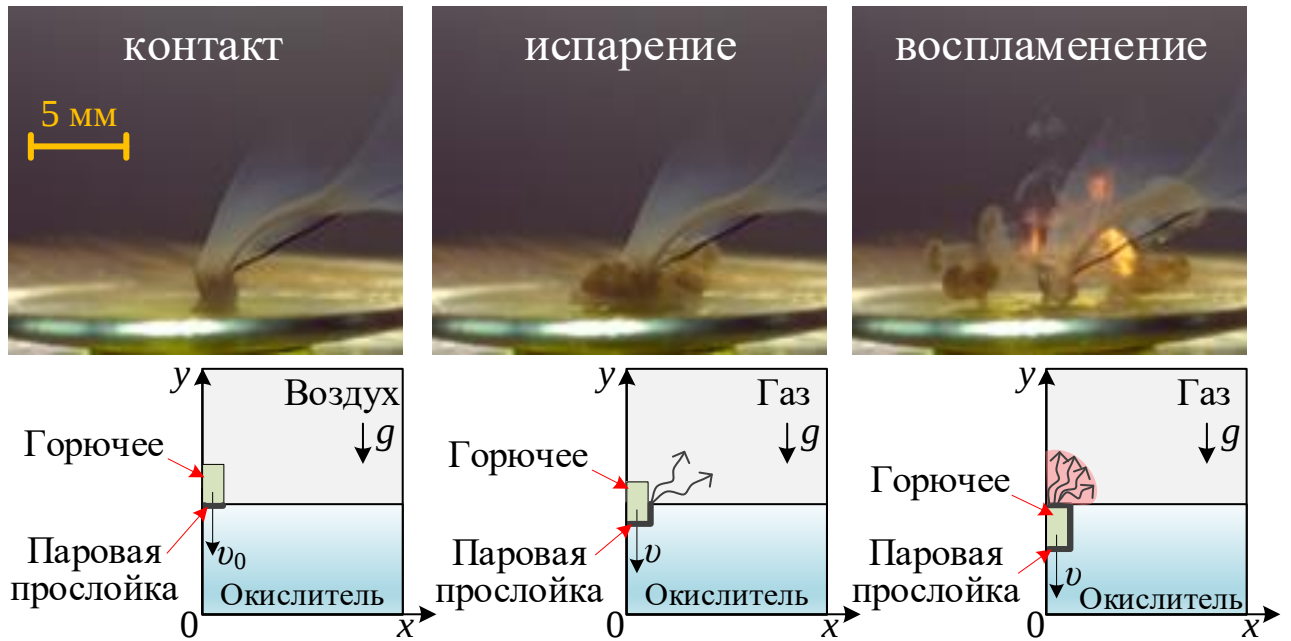


Рисунок 4.2.1 – Физическая модель процесса воспламенения при взаимодействии частицы гелеобразного TMEDA и жидкой WFNA

В качестве критерия воспламенения топлива принято достижение (или превышение) температурой в любой точке области решения задачи (рисунок 4.2.1) значения $T_K = 560\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это значение температуры было экспериментально зарегистрировано методом высокоскоростной двухцветной пирометрии при воспламенении самовоспламеняющегося топлива на основе гелеобразного TMEDA и жидкой WFNA [86].

Взаимосвязанные процессы теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования в области решения задачи (рисунок 4.2.1) описываются системой нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных в двумерной постановке в декартовой системе координат. Далее последовательно будут описаны расчетные схемы процессов, протекающих в области решения задачи (рисунок 4.2.1).

Текущая версия развиваемой математической модели описывает теплопередачу, испарение компонентов, массоперенос, динамический пересчет теплофизических характеристик паровой прослойки и парогазовой

смеси, изменение пространственного положения и размеров частицы гелеобразного горючего.

Начальные условия (в осесимметричной постановке):

- размер области решения 5×10 мм;
- начальный размер частицы горючего 1×2 мм;
- толщина слоя жидкого окислителя $y_{\text{liq}} = 5$ мм;
- начальная скорость частицы горючего $v_0 = 0$;
- начальная температура горючего, окислителя и воздуха $T_0 = 20$ °С.

4.2.1 Первая расчетная схема: формирование паровой прослойки на границе «горючее – окислитель»

Предполагалось, что в начальный момент времени частица гелеобразного горючего располагается на поверхности жидкого окислителя (рисунок 4.2.1.1). Из такого положения частица начинает двигаться под действием силы тяжести, что соответствует условиям выполненного эксперимента. Наряду с этим на границе «горючее – окислитель» начинается их экзотермическое реагирование. Выделяющаяся теплота прогревает компоненты самовоспламеняющегося топлива в окрестности границы их контакта, что интенсифицирует испарение горючего и окислителя. В результате формируется паровая прослойка между частицей горючего и окислителем, состоящая из смеси паров этих двух компонентов (рисунок 4.2.1.1).

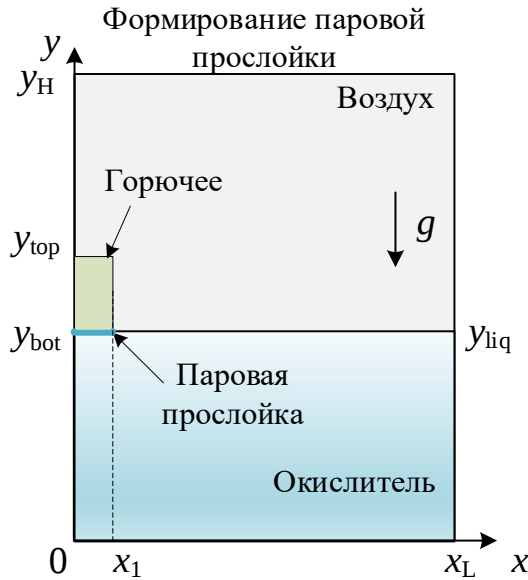


Рисунок 4.2.1.1 – Схема области решения задачи: контакт частицы гелеобразного горючего и жидкого окислителя, формирование паровой прослойки

На основании анализа результатов выполненных экспериментальных исследований принято, что после достижения паровой прослойкой толщины в 5 % от начального размера частицы горючего (не менее трех узлов расчетной сетки по пространственной координате) этот размер остается постоянным до окончания расчета. Время формирования паровой прослойки много меньше времени протекания всего процесса, поэтому принято, что частица горючего не изменяет свое положение в рамках первой расчетной схемы (рисунок 4.2.1.1). Переход к следующей расчетной схеме (рисунок 4.2.2.1) происходит после завершения процесса формирования паровой прослойки в окрестности нижней границы частицы горючего.

Уравнение теплопроводности для гелеобразного горючего при $0 < x < x_1$, $y_{\text{bot}} < y < y_{\text{top}}$:

$$\rho_{\text{gel}} C_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial t} = \lambda_{\text{gel}} \left(\frac{\partial^2 T_{\text{gel}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{gel}}}{\partial y^2} \right). \quad (4.2.1.1)$$

Уравнение теплопроводности для жидкого окислителя при $0 < x < x_L$, $0 < y < y_{\text{liq}}$:

$$\rho_{\text{liq}} C_{\text{liq}} \frac{\partial T_{\text{liq}}}{\partial t} = \lambda_{\text{liq}} \left(\frac{\partial^2 T_{\text{liq}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{liq}}}{\partial y^2} \right). \quad (4.2.1.2)$$

Уравнения теплопроводности для воздуха при $0 < x < x_1$, $y_{\text{top}} < y < y_{\text{H}}$; $x_1 < x < x_L$, $y_{\text{liq}} < y < y_{\text{H}}$:

$$\rho_{\text{air}} C_{\text{air}} \frac{\partial T_{\text{air}}}{\partial t} = \lambda_{\text{air}} \left(\frac{\partial^2 T_{\text{air}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{air}}}{\partial y^2} \right). \quad (4.2.1.3)$$

Граничные условия.

На внешних границах области решения задачи воспламенения:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad (4.2.1.4)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x_L} = 0; \quad (4.2.1.5)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0; \quad (4.2.1.6)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=y_{\text{H}}} = 0. \quad (4.2.1.7)$$

На границе «частица–воздух» $y=y_{\text{top}}$ при $0 < x < x_1$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{top}}} = -\lambda_{\text{air}} \frac{\partial T_{\text{air}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{top}}} ; \\ T|_{y=y_{\text{top}}^+} = T|_{y=y_{\text{top}}^-} . \end{cases} \quad (4.2.1.8)$$

На границе «частица–воздух» $x=x_1$ при $y_{\text{bot}} < y < y_{\text{top}}$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial x} \Big|_{x=x_1} = -\lambda_{\text{air}} \frac{\partial T_{\text{air}}}{\partial x} \Big|_{x=x_1} ; \\ T|_{x=x_1^+} = T|_{x=x_1^-} . \end{cases} \quad (4.2.1.9)$$

На границе «частица–окислитель» $y=y_{\text{bot}}$ при $0 < x < x_1$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{bot}}} = -\lambda_{\text{liq}} \frac{\partial T_{\text{liq}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{bot}}} + L_{\text{oxi}} w_{\text{oxi}} + L_{\text{fuel}} w_{\text{fuel}}; \\ \frac{\partial Y_{\text{oxi}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{bot}}} = -\frac{w_{\text{oxi}}}{\rho_{\text{oxi}} D_{\text{oxi}}}; \\ \frac{\partial Y_{\text{fuel}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{bot}}} = -\frac{w_{\text{fuel}}}{\rho_{\text{fuel}} D_{\text{fuel}}}; \\ T \Big|_{y=y_{\text{bot}}^+} = T \Big|_{y=y_{\text{bot}}^-}. \end{cases} \quad (4.2.1.10)$$

На границе «окислитель–воздух» $y=y_{\text{liq}}$ при $x_1 < x < x_L$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{liq}} \frac{\partial T_{\text{liq}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{liq}}} = -\lambda_{\text{air}} \frac{\partial T_{\text{air}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{liq}}}; \\ T \Big|_{y=y_{\text{liq}}^+} = T \Big|_{y=y_{\text{liq}}^-}. \end{cases} \quad (4.2.1.11)$$

Условие перехода к следующей расчетной схеме (рисунок 4.2.2.1):

$$V_{\text{evap}} \geq V_{\text{iso}}. \quad (4.2.1.12)$$

4.2.2 Вторая расчетная схема: погружение частицы горючего в окислитель

После формирования паровой прослойки с постоянной толщиной, частица горючего погружается в окислитель под действием сил тяжести, Архимеда и сопротивления окислителя (рисунок 4.2.2.1). При постепенном погружении парообразование происходит в окрестностях нижней и боковой границ частицы. Процесс окисления с выделением энергии протекает в объеме паровой прослойки. Концентрация смеси паров окислителя и горючего в ней постоянна (принимает максимальное значение вследствие интенсивного испарения) с соотношением компонентов по массе 2:1, соответственно. В условиях интенсивного парообразования излишки паров вытесняются из объема паровой прослойки в окружающую газовую среду над поверхностью окислителя (рисунок 4.2.2.1). Здесь в результате диффузии смесь паров перемешивается с вытеснением воздуха. Экзотермический процесс протекает в объеме парогазовой смеси.

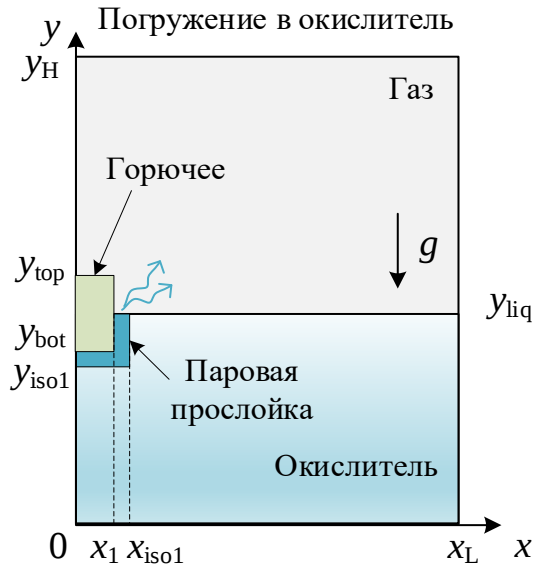


Рисунок 4.2.2.1 – Схема области решения задачи: погружение частицы гелеобразного горючего в жидкий окислитель, испарение и диффузия компонентов в газовой среде

При испарении горючего происходит пересчет размеров частицы. Принято, что испарение протекает равномерно со всех границ частицы горючего, а их координаты постепенно смещаются к ее центру. Переход к следующей расчетной схеме (рисунок 4.2.3.1) происходит после полного погружения частицы горючего в окислитель.

Уравнение теплопроводности для гелеобразного горючего при $0 < x < x_1$, $y_{bot} < y < y_{top}$:

$$\rho_{gel} C_{gel} \frac{\partial T_{gel}}{\partial t} = \lambda_{gel} \left(\frac{\partial^2 T_{gel}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{gel}}{\partial y^2} \right). \quad (4.2.2.1)$$

Уравнение теплопроводности для жидкого окислителя при $0 < x < x_{iso1}$, $0 < y < y_{iso1}$; $x_{iso1} < x < x_L$, $0 < y < y_{liq}$:

$$\rho_{liq} C_{liq} \frac{\partial T_{liq}}{\partial t} = \lambda_{liq} \left(\frac{\partial^2 T_{liq}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{liq}}{\partial y^2} \right). \quad (4.2.2.2)$$

Уравнения энергии и диффузии для смеси паров горючего и окислителя в воздухе при $0 < x < x_1$, $y_{top} < y < y_H$; $x_1 < x < x_L$, $y_{liq} < y < y_H$:

$$\rho_{\text{gas}} C_{\text{gas}} \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial t} = \lambda_{\text{gas}} \left(\frac{\partial^2 T_{\text{gas}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{gas}}}{\partial y^2} \right) + Q_{\text{ign}} W_{\text{ign}}^{\text{gas}}. \quad (4.2.2.3)$$

$$\begin{cases} \rho_{\text{gas}} \frac{\partial Y_{\text{iso}}}{\partial t} = \rho_{\text{gas}} D_{\text{iso}} \left(\frac{\partial^2 Y_{\text{iso}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Y_{\text{iso}}}{\partial y^2} \right) - W_{\text{ign}}^{\text{gas}}; \\ \rho_{\text{gas}} = \rho_{\text{air}} Y_{\text{air}} + \rho_{\text{iso}} Y_{\text{iso}}; \quad Y_{\text{air}} + Y_{\text{iso}} = 1. \end{cases} \quad (4.2.2.4)$$

Скорость окисления газовой смеси:

$$W_{\text{ign}}^{\text{gas}} = \rho_{\text{gas}} Y_{\text{fuel}} Y_{\text{oxi}} k_{\text{ign}} \exp \left(-\frac{E_{\text{ign}}}{RT_{\text{gas}}} \right). \quad (4.2.2.5)$$

Уравнение энергии для паровой прослойки в окрестности частицы горючего при $0 < x < x_1$, $y_{\text{iso}1} < y < y_{\text{bot}}$; $x_1 < x < x_{\text{iso}1}$, $y_{\text{iso}1} < y < y_{\text{liq}}$:

$$\rho_{\text{iso}} C_{\text{iso}} \frac{\partial T_{\text{iso}}}{\partial t} = \lambda_{\text{iso}} \left(\frac{\partial^2 T_{\text{iso}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{iso}}}{\partial y^2} \right) + Q_{\text{ign}} W_{\text{ign}}^{\text{iso}}. \quad (4.2.2.6)$$

$$\begin{cases} \rho_{\text{iso}} = \rho_{\text{oxi}} Y_{\text{oxi}} + \rho_{\text{fuel}} Y_{\text{fuel}}; \\ Y_{\text{fuel}} + Y_{\text{oxi}} = 1. \end{cases} \quad (4.2.2.7)$$

Скорость окисления смеси паров:

$$W_{\text{ign}}^{\text{iso}} = \rho_{\text{iso}} Y_{\text{fuel}} Y_{\text{oxi}} k_{\text{ign}} \exp \left(-\frac{E_{\text{ign}}}{RT_{\text{gas}}} \right). \quad (4.2.2.8)$$

Граничные условия.

На внешних границах области решения задачи воспламенения:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad (4.2.2.9)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x_L} = 0; \quad (4.2.2.10)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0; \quad (4.2.2.11)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=y_H} = 0; \quad (4.2.2.12)$$

На границе «частица–газ» $y=y_{\text{top}}$ при $0 < x < x_1$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{top}}} = -\lambda_{\text{gas}} \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{top}}} ; \\ T|_{y=y_{\text{top}}^+} = T|_{y=y_{\text{top}}^-} . \end{cases} \quad (4.2.2.13)$$

На границе «частица–газ» $x=x_1$ при $y_{\text{liq}} < y < y_{\text{top}}$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial x} \Big|_{x=x_1} = -\lambda_{\text{gas}} \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial x} \Big|_{x=x_1} ; \\ T|_{x=x_1^+} = T|_{x=x_1^-} . \end{cases} \quad (4.2.2.14)$$

На границе «частица–паровая прослойка» $y=y_{\text{bot}}$ при $0 < x < x_1$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{bot}}} = -\lambda_{\text{iso}} \frac{\partial T_{\text{iso}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{bot}}} + L_{\text{fuel}} w_{\text{fuel}} ; \\ T|_{y=y_{\text{bot}}^+} = T|_{y=y_{\text{bot}}^-} ; \\ \frac{\partial Y_{\text{fuel}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{bot}}} = -\frac{w_{\text{fuel}}}{\rho_{\text{fuel}} D_{\text{fuel}}} . \end{cases} \quad (4.2.2.15)$$

На границе «частица–паровая прослойка» $x=x_1$ при $y_{\text{bot}} < y < y_{\text{liq}}$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial x} \Big|_{x=x_1} = -\lambda_{\text{iso}} \frac{\partial T_{\text{iso}}}{\partial x} \Big|_{x=x_1} + L_{\text{fuel}} w_{\text{fuel}} ; \\ T|_{x=x_1^+} = T|_{x=x_1^-} ; \\ \frac{\partial Y_{\text{fuel}}}{\partial x} \Big|_{x=x_1} = -\frac{w_{\text{fuel}}}{\rho_{\text{fuel}} D_{\text{fuel}}} . \end{cases} \quad (4.2.2.16)$$

На границе «окислитель–паровая прослойка» $y=y_{\text{iso1}}$ при $0 < x < x_{\text{iso1}}$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{liq}} \frac{\partial T_{\text{liq}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{iso1}}} = -\lambda_{\text{iso}} \frac{\partial T_{\text{iso}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{iso1}}} + L_{\text{oxi}} w_{\text{oxi}} ; \\ T|_{y=y_{\text{iso1}}^+} = T|_{y=y_{\text{iso1}}^-} ; \\ \frac{\partial Y_{\text{oxi}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{iso1}}} = -\frac{w_{\text{oxi}}}{\rho_{\text{oxi}} D_{\text{oxi}}} . \end{cases} \quad (4.2.2.17)$$

На границе «паровая прослойка–окислитель» $x=x_{\text{iso1}}$ при $y_{\text{iso1}} < y < y_{\text{liq}}$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{liq}} \frac{\partial T_{\text{liq}}}{\partial x} \Big|_{x=x_{\text{iso1}}} = -\lambda_{\text{iso}} \frac{\partial T_{\text{iso}}}{\partial x} \Big|_{x=x_{\text{iso1}}} + L_{\text{oxi}} w_{\text{oxi}}; \\ T \Big|_{x=x_{\text{iso1}}^+} = T \Big|_{x=x_{\text{iso1}}^-}; \\ \frac{\partial Y_{\text{oxi}}}{\partial x} \Big|_{x=x_{\text{iso1}}} = -\frac{w_{\text{oxi}}}{\rho_{\text{oxi}} D_{\text{oxi}}}. \end{cases} \quad (4.2.2.18)$$

На границе «паровая прослойка–газ» $y=y_{\text{liq}}$ при $x_1 < x < x_{\text{iso1}}$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{iso}} \frac{\partial T_{\text{iso}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{liq}}} = -\lambda_{\text{gas}} \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{liq}}}; \\ T \Big|_{y=y_{\text{liq}}^+} = T \Big|_{y=y_{\text{liq}}^-}; \\ -\rho_{\text{iso}} D_{\text{iso}} \left(\frac{\partial Y_{\text{iso}}}{\partial y} \right) = \frac{w_{\text{fuel}}(y_{\text{liq}} - y_{\text{bot}} + x_1) + w_{\text{oxi}}(y_{\text{liq}} - y_{\text{iso1}} + x_{\text{iso1}})}{x_{\text{iso1}} - x_1}; \\ \rho_{\text{iso}} = \rho_{\text{oxi}} Y_{\text{oxi}} + \rho_{\text{fuel}} Y_{\text{fuel}}; D_{\text{iso}} = D_{\text{oxi}} Y_{\text{oxi}} + D_{\text{fuel}} Y_{\text{fuel}}. \end{cases} \quad (4.2.2.19)$$

На границе «окислитель–газ» $y=y_{\text{liq}}$ при $x_{\text{iso1}} < x < x_L$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{liq}} \frac{\partial T_{\text{liq}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{liq}}} = -\lambda_{\text{gas}} \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{liq}}}; \\ T \Big|_{y=y_{\text{liq}}^+} = T \Big|_{y=y_{\text{liq}}^-}. \end{cases} \quad (4.2.2.20)$$

Условие перехода к следующей расчетной схеме (рисунок 4.2.3.1):

$$y_{\text{liq}} \geq y_{\text{bot}}. \quad (4.2.2.21)$$

4.2.3 Третья расчетная схема: полное погружение частицы горючего в окислитель

Частица горючего со всех сторон окружена паровой прослойкой (рисунок 4.2.3.1). Экзотермическое реагирование протекает во всем объеме паровой прослойки в окрестности частицы, выделяемая энергия расходуется на прогрев и испарение горючего и окислителя, что ведет к росту концентрации их паров в газовой среде над поверхностью окислителя. В этой области возрастает температура вследствие экзотермического процесса до достижения условий воспламенения.

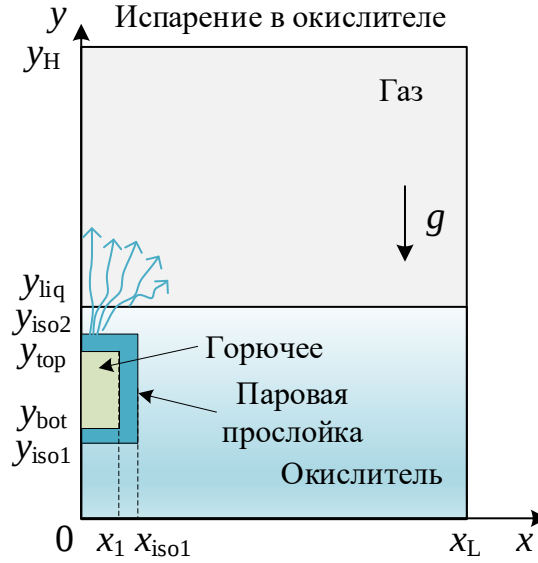


Рисунок 4.2.3.1 – Схема области решения задачи: полное погружение частицы гелеобразного горючего в жидкий окислитель.

Уравнение теплопроводности для гелеобразного горючего при $0 < x < x_1$, $y_{bot} < y < y_{top}$:

$$\rho_{gel} C_{gel} \frac{\partial T_{gel}}{\partial t} = \lambda_{gel} \left(\frac{\partial^2 T_{gel}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{gel}}{\partial y^2} \right). \quad (4.2.3.1)$$

Уравнение теплопроводности для жидкого окислителя при $0 < x < x_{iso1}$, $0 < y < y_{iso1}$; $0 < x < x_{iso1}$, $y_{iso1} < y < y_{liq}$; $x_{iso1} < x < x_L$, $0 < y < y_{liq}$:

$$\rho_{liq} C_{liq} \frac{\partial T_{liq}}{\partial t} = \lambda_{liq} \left(\frac{\partial^2 T_{liq}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{liq}}{\partial y^2} \right). \quad (4.2.3.2)$$

Уравнения энергии и диффузии для смеси паров горючего и окислителя с воздухом при $0 < x < x_1$, $y_{top} < y < y_H$; $x_1 < x < x_L$, $y_{liq} < y < y_H$:

$$\rho_{gas} C_{gas} \frac{\partial T_{gas}}{\partial t} = \lambda_{gas} \left(\frac{\partial^2 T_{gas}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{gas}}{\partial y^2} \right) + Q_{ign} W_{ign}^{gas}. \quad (4.2.3.3)$$

$$\begin{cases} \rho_{gas} \frac{\partial Y_{iso}}{\partial t} = \rho_{gas} D_{iso} \left(\frac{\partial^2 Y_{iso}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 Y_{iso}}{\partial y^2} \right) - W_{ign}^{gas}; \\ \rho_{gas} = \rho_{air} Y_{air} + \rho_{iso} Y_{iso}; \quad Y_{air} + Y_{iso} = 1. \end{cases} \quad (4.2.3.4)$$

Скорость окисления газовой смеси:

$$W_{\text{ign}}^{\text{gas}} = \rho_{\text{gas}} Y_{\text{fuel}} Y_{\text{oxi}} k_{\text{ign}} \exp\left(-\frac{E_{\text{ign}}}{RT_{\text{gas}}}\right). \quad (4.2.3.5)$$

Уравнение энергии для паровой прослойки в окрестности частицы горючего при $0 < x < x_1$, $y_{\text{iso}1} < y < y_{\text{bot}}$; $0 < x < x_1$, $y_{\text{top}} < y < y_{\text{iso}2}$; $x_1 < x < x_{\text{iso}1}$, $y_{\text{iso}1} < y < y_{\text{liq}}$:

$$\rho_{\text{iso}} C_{\text{iso}} \frac{\partial T_{\text{iso}}}{\partial t} = \lambda_{\text{iso}} \left(\frac{\partial^2 T_{\text{iso}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_{\text{iso}}}{\partial y^2} \right) + Q_{\text{ign}} W_{\text{ign}}^{\text{iso}}. \quad (4.2.3.6)$$

$$\begin{cases} \rho_{\text{iso}} = \rho_{\text{oxi}} Y_{\text{oxi}} + \rho_{\text{fuel}} Y_{\text{fuel}}; \\ Y_{\text{fuel}} + Y_{\text{oxi}} = 1. \end{cases} \quad (4.2.3.7)$$

Скорость окисления смеси паров:

$$W_{\text{ign}}^{\text{iso}} = \rho_{\text{iso}} Y_{\text{fuel}} Y_{\text{oxi}} k_{\text{ign}} \exp\left(-\frac{E_{\text{ign}}}{RT_{\text{gas}}}\right). \quad (4.2.3.8)$$

Граничные условия.

На внешних границах области решения задачи воспламенения:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad (4.2.3.9)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x_L} = 0; \quad (4.2.3.10)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0; \quad (4.2.3.11)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=y_H} = 0. \quad (4.2.3.12)$$

На границе «частица–паровая прослойка» $y=y_{\text{bot}}$ и $y=y_{\text{top}}$ при $0 < x < x_1$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial y} = -\lambda_{\text{iso}} \frac{\partial T_{\text{iso}}}{\partial y} + L_{\text{fuel}} w_{\text{fuel}}; \\ T|_{y=y^+} = T|_{y=y^-}; \\ \frac{\partial Y_{\text{fuel}}}{\partial y} = -\frac{w_{\text{fuel}}}{\rho_{\text{fuel}} D_{\text{fuel}}}. \end{cases} \quad (4.2.3.13)$$

На границе «частица–паровая прослойка» $x=x_1$ при $y_{\text{bot}} < y < y_{\text{top}}$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{gel}} \frac{\partial T_{\text{gel}}}{\partial x} \Big|_{x=x_1} = -\lambda_{\text{iso}} \frac{\partial T_{\text{iso}}}{\partial x} \Big|_{x=x_1} + L_{\text{fuel}} w_{\text{fuel}}; \\ T|_{x=x_1^+} = T|_{x=x_1^-}; \\ \frac{\partial Y_{\text{fuel}}}{\partial x} \Big|_{x=x_1} = -\frac{w_{\text{fuel}}}{\rho_{\text{fuel}} D_{\text{fuel}}}. \end{cases} \quad (4.2.3.14)$$

На границе «окислитель–паровая прослойка» $y=y_{\text{iso1}}$ и $y=y_{\text{iso2}}$ при $0 < x < x_{\text{iso1}}$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{liq}} \frac{\partial T_{\text{liq}}}{\partial y} = -\lambda_{\text{iso}} \frac{\partial T_{\text{iso}}}{\partial y} + L_{\text{oxi}} w_{\text{oxi}}; \\ T|_{y=y^+} = T|_{y=y^-}; \\ \frac{\partial Y_{\text{oxi}}}{\partial y} = -\frac{w_{\text{oxi}}}{\rho_{\text{oxi}} D_{\text{oxi}}}. \end{cases} \quad (4.2.3.15)$$

На границе «паровая прослойка–окислитель» $x=x_{\text{iso1}}$ при $y_{\text{iso1}} < y < y_{\text{iso2}}$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{liq}} \frac{\partial T_{\text{liq}}}{\partial x} \Big|_{x=x_{\text{iso1}}} = -\lambda_{\text{iso}} \frac{\partial T_{\text{iso}}}{\partial x} \Big|_{x=x_{\text{iso1}}} + L_{\text{oxi}} w_{\text{oxi}}; \\ T|_{x=x_{\text{iso1}}^+} = T|_{x=x_{\text{iso1}}^-}; \\ \frac{\partial Y_{\text{oxi}}}{\partial x} \Big|_{x=x_{\text{iso1}}} = -\frac{w_{\text{oxi}}}{\rho_{\text{oxi}} D_{\text{oxi}}}. \end{cases} \quad (4.2.3.16)$$

На границе «окислитель–газ» над частицей $y=y_{\text{liq}}$ при $0 < x < x_{\text{iso1}}$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{liq}} \frac{\partial T_{\text{liq}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{liq}}} = -\lambda_{\text{gas}} \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{liq}}}; \\ T|_{y=y_{\text{liq}}^+} = T|_{y=y_{\text{liq}}^-}; \\ -\rho_{\text{iso}} D_{\text{iso}} \left(\frac{\partial Y_{\text{iso}}}{\partial y} \right) = \frac{w_{\text{fuel}}(y_{\text{top}} - y_{\text{bot}} + 2x_1) + w_{\text{oxi}}(y_{\text{iso2}} - y_{\text{iso1}} + 2x_{\text{iso1}})}{x_{\text{iso1}}}. \end{cases} \quad (4.2.3.17)$$

$\rho_{\text{iso}} = \rho_{\text{oxi}} Y_{\text{oxi}} + \rho_{\text{fuel}} Y_{\text{fuel}}; \quad D_{\text{iso}} = D_{\text{oxi}} Y_{\text{oxi}} + D_{\text{fuel}} Y_{\text{fuel}}.$

На границе «окислитель–газ» y_{liq} при $x_{\text{iso1}} < x < x_L$:

$$\begin{cases} -\lambda_{\text{liq}} \frac{\partial T_{\text{liq}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{liq}}} = -\lambda_{\text{gas}} \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial y} \Big|_{y=y_{\text{liq}}}; \\ T|_{y=y_{\text{liq}}^+} = T|_{y=y_{\text{liq}}^-}. \end{cases} \quad (4.2.3.18)$$

4.2.4 Методы численного решения, валидация и верификация

Для решения описанной выше системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими начальными и граничными условиями разработан алгоритм, основанный на совместном применении группы численных методов: конечных разностей, итераций и прогонки с использованием неявной четырехточечной разностной схемы. Алгоритм решения (рисунок 4.2.4.1) предполагает последовательную проверку на каждом шаге по времени условий, соответствующих реализации одной из трех рассмотренных схем изучаемого процесса, пересчета координат подвижных границ, а также условия останова вычислительного алгоритма, соответствующего сформулированному критерию воспламенения – превышение температуры в области экзотермического реагирования значения в 560 °С.

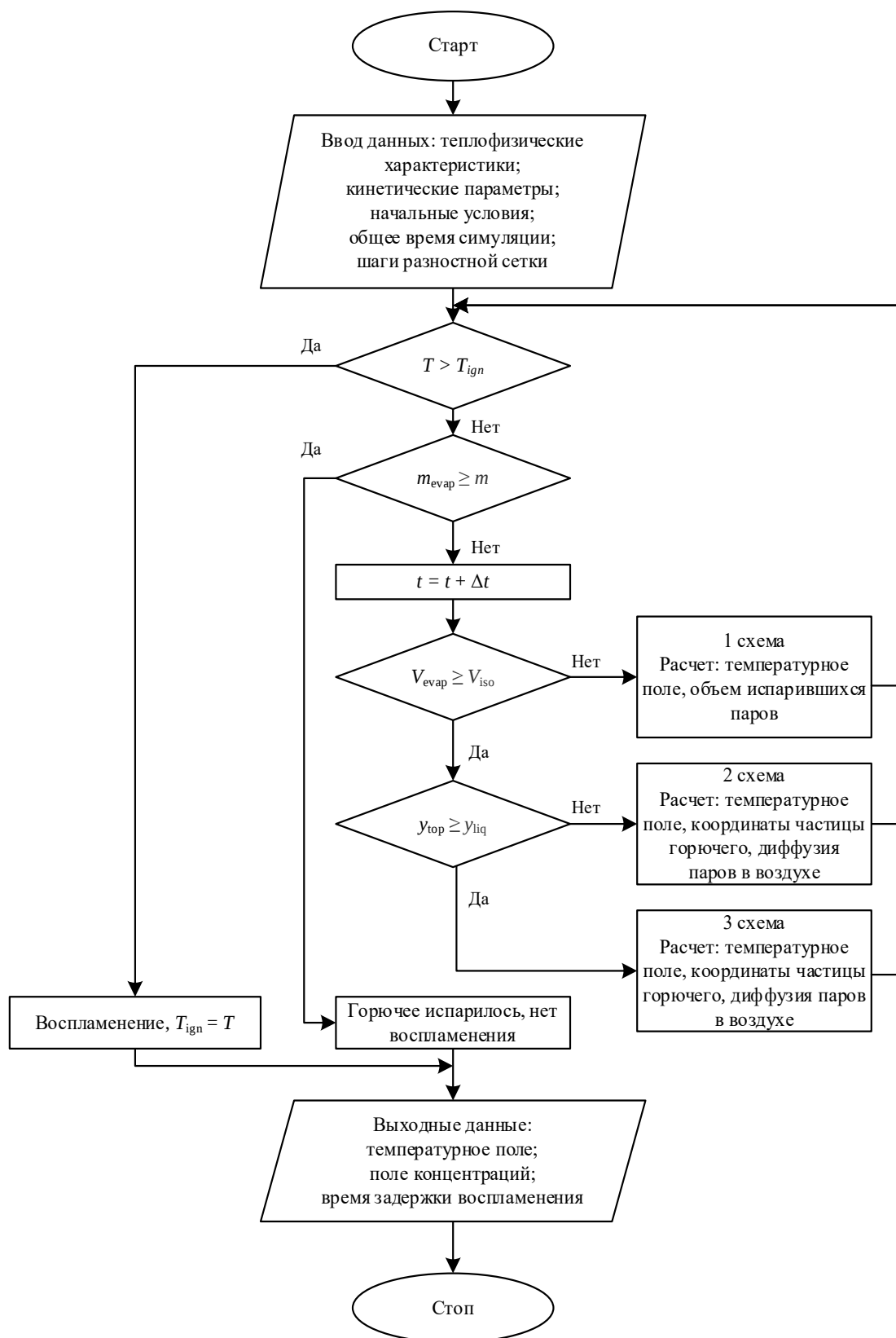


Рисунок 4.2.4.1 – Схема алгоритма численного решения задачи воспламенения самовоспламеняющегося топлива с гелеобразным горючим компонентом и жидким окислителем

На основании алгоритма численного решения (рисунок 4.2.4.1) разработан оригинальный программный код в среде программирования MATLAB. Основные теплофизические свойства компонентов и характеристики физико-химических процессов приведены в Приложении В.

Для оценки влияния размеров пространственной разностной сетки на результаты численного моделирования проведена серия расчетов с изменением количества узлов. Расчеты проводились для сеток, состоящих из 300, 500, 1000 и 2000 узлов (таблица 4.2.4.1).

Таблица 4.2.4.1 – Анализ сходимости сетки

Параметр	Сетка № 1	Сетка № 2 (примененная)	Сетка № 3	Сетка № 4
Количество узлов	300	500	1000	2000
Размер шага, мкм	33	20	10	5
Время задержки воспламенения, мс	53,6	48,1	44,3	43,2
GCI, %	27,81	9,57	4,37	1,30

Индекс сходимости сетки (GCI) рассчитан в соответствии с рекомендуемой процедурой оценки ошибки дискретизации [102,103]. Количество узлов и характерный размер расчётной сетки считаются оптимальными при выполнении критерия сходимости $GCI \leq 10\%$. Такому условию удовлетворяет сетка № 2 с 500 узлами (таблица 4.2.4.1).

Шаг по времени составлял 0,01 мс. Выбор такого значения основан на проведении группы последовательных расчетов при идентичных начальных условиях и делении шага по времени пополам. Эта процедура продолжалась, пока отличие результатов численного моделирования в результате уменьшения шага по времени не становилось менее 1 %.

Кроме этого, для верификации результатов численного моделирования выполнено их сравнение с экспериментальными данными, а именно с зависимостями времен задержки воспламенения от начального размера частицы горючего и начальной температуры компонентов самовоспламеняющегося топлива (рисунок 4.2.4.2).

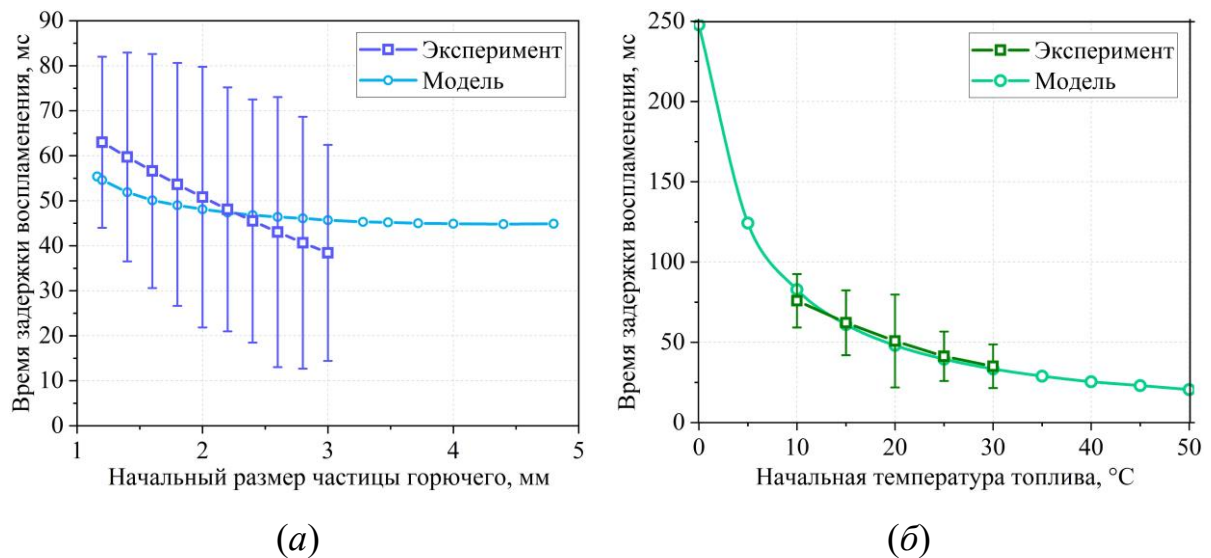


Рисунок 4.2.4.2 – Результаты экспериментальных исследований и численного моделирования: *а* – время задержки воспламенения в зависимости от начальных размеров частицы гелеобразного горючего; *б* – время задержки воспламенения в зависимости от начальной температуры топлива

Установленная в результате численного моделирования зависимость времени задержки воспламенения от размера частицы горючего соответствует экспериментальным данным (рисунок 4.2.4.2*а*). При увеличении начального размера частицы горючего с 1 до 3 мм, среднее значение времени задержки воспламенения становится меньше на 18 %. Это связано с тем, что чем больше начальный размер частицы, тем больше площадь контакта горючего и окислителя, а следовательно, большее количество паров горючего и окислителя формируется, что сокращает время задержки воспламенения.

В то же время результаты численного моделирования (рисунок 4.2.4.2*а*) иллюстрируют, что при больших начальных размерах частицы (более 3 мм)

время задержки воспламенения изменяется несущественно. Это можно объяснить следующим. Начальный размер частицы 3 мм условно считается придельным размером. Большие начальные размеры частицы топлива, а соответственно большие площади контакта горючего и окислителя, уже не являются причинами больших скоростей формирования горючей парогазовой смеси. В таких условиях теплота экзотермического процесса интенсивнее расходуется на испарение горючего и окислителя, чем на прогрев парогазовой смеси. Как результат, достижение условий воспламенения происходит за больший промежуток времени. Кроме того, чем больше начальный размер частицы горючего, тем больше ее теплоаккумулирующая способность, что ведет к дополнительному оттоку теплоты из области экзотермического реагирования (паровой зазор) на ее прогрев. В совокупности указанные факторы обуславливают режим протекания процесса, при котором время задержки воспламенения несущественно зависит от начального размера частицы горючего и определяется преимущественно скоростью диффузии образующихся паров и кинетическими характеристиками процесса их окисления.

Зависимость времени задержки воспламенения от начальной температуры топлива (рисунок 4.2.4.2б) имеет близкий экспоненциальному характер вследствие экспоненциальной зависимости скорости процессов испарения и окисления от температуры. Чем выше начальная температура топлива, тем быстрее прогреваются горючее и окислитель до температуры кипения и, как следствие, интенсификации процесса формирования горючей парогазовой смеси. Это способствует достижению критических условий самовоспламенения (температуры парогазовой смеси и концентрации компонентов). Повышение начальной температуры самовоспламеняющегося топлива на 30 °C ведет к уменьшению времени задержки воспламенения более, чем в 2 раза (рисунок 4.2.4.2б).

Отличия времен задержки воспламенения при варьировании начальных размеров частицы горючего и начальной температуры топлива, полученные при сравнении результатов численного моделирования и экспериментальных данных (рисунок 4.2.4.2), не превышают 15 и 10 %, соответственно. Это позволяет сделать обоснованный вывод об удовлетворительной достоверности результатов численного моделирования характеристик исследуемого процесса в рамках разработанной математической модели и возможности ее применения для прогнозирования характеристик, в частности времен задержки воспламенения, полей концентраций компонентов и температур в области экзотермического реагирования компонентов, при варьировании значимых параметров в более широких диапазонах по сравнению с диапазонами их варьирования в лабораторных экспериментах.

4.3 Результаты численного моделирования

Современный уровень развития программно-аппаратных комплексов регистрации, в том числе использованных в данной работе, позволяет детально изучать закономерности и достоверно контролировать значения характеристик быстропротекающих процессов. Но не всегда в рамках экспериментальных исследований имеется возможность варьировать параметры значимых факторов в широких диапазонах, поэтому математическое моделирование, с одной стороны, решает такие проблемы, с другой стороны, позволяет получать результаты, технически или методологически недоступные при проведении конкретных исследований, например, нестационарные и существенно неоднородные поля температур и концентраций реагирующих компонентов в локальных областях.

Численное моделирование процесса воспламенения самовоспламеняющегося топлива (рисунок 4.1.1) в рамках разработанной математической модели позволило установить зависимости массы

испарившегося горючего в течение периода индукции от начального размера частицы (рисунок 4.3.1а) и от начальной температуры топлива (рисунок 4.3.1б). Диапазон варьирования начальных размеров частицы горючего (1,2–4,8 мм) обусловлен необходимостью обеспечения условий для сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными. Диапазон варьирования начальных температур самовоспламеняющегося топлива (0–50 °С) обусловлен типичными условиями его хранения и подачи в камеру сгорания. Характеристики установленных зависимостей (рисунок 4.3.1) существенно отличаются друг от друга. Если первая является близкой к экспоненциальной зависимости (рисунок 4.3.1а), то вторая – близкой к линейной (рисунок 4.3.1б).

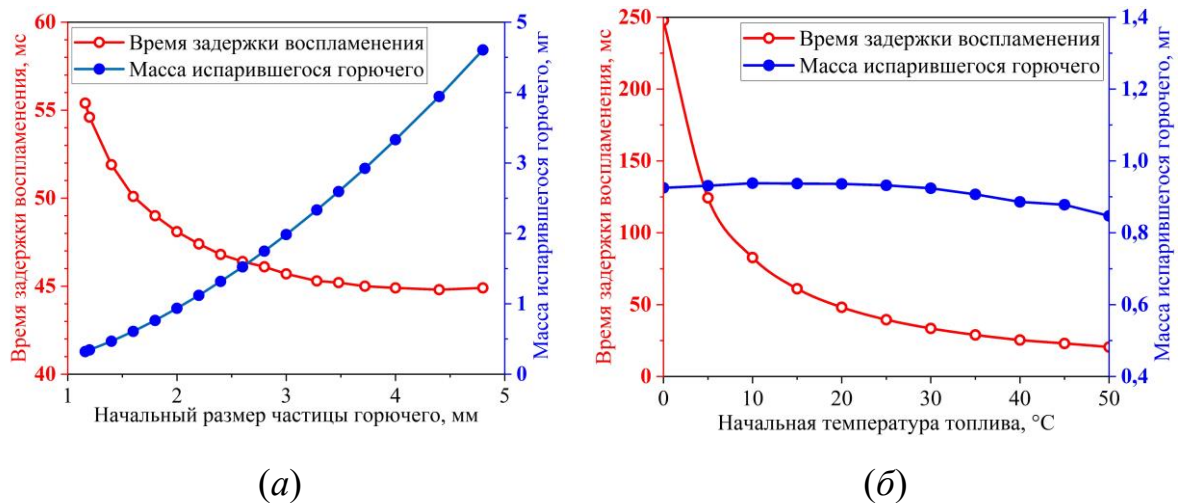


Рисунок 4.3.1 – Результаты математического моделирования массы испарившегося горючего к моменту воспламенения в зависимости от:
 а – начальных размеров частицы горючего; б – начальной температуры топлива

Увеличение начальных размеров частицы горючего от 1,2 до 4,8 мм ведет к увеличению массы испарившегося в течение периода индукции горючего в 13 раз (рисунок 4.3.1а). При варьировании начальной температуры компонентов топлива от 0 до 50 °С масса испарившегося горючего также в течение периода индукции отличается незначительно и составляет не более

8 % (рисунок 4.3.1б). Можно сделать вывод, что в условиях сохранения окислителем эксплуатационных характеристик (температурный диапазон, в котором окислитель находится в жидком состоянии и не кипит) для управления временем задержки воспламенения определяющее влияние оказывает начальный размер частицы горючего.

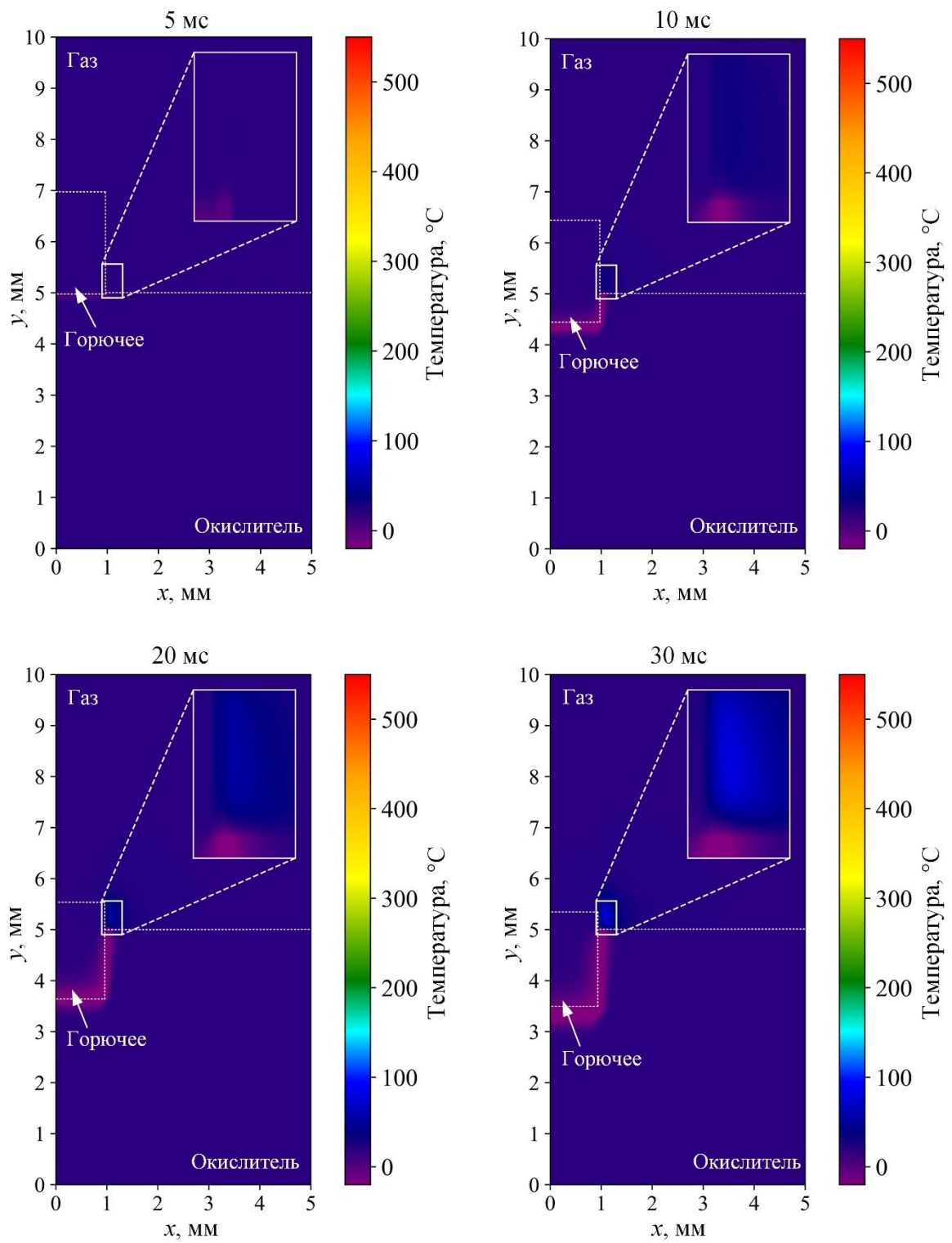
Увеличение начального размера частицы приводит к росту площади контакта компонентов самовоспламеняющегося топлива (горючего и окислителя). В условиях протекания химических реакций на границе этих компонентов, большая площадь контакта обеспечивает больший приток формирующихся горючих паров в область экзотермического реагирования (рисунок 4.3.1а). Существенно более интенсивное парообразование ведет к быстрому росту концентраций горючего и окислителя в локальной области, что значительно сокращает длительность периода индукции.

При варьировании начальной температуры самовоспламеняющегося топлива в диапазоне 0–50 °C (рисунок 4.3.1б) масса испарившегося горючего в течение индукционного периода изменяется несущественно. Чем выше начальная температура топлива, тем интенсивнее испаряются компоненты, в т.ч. горючий, тем самым ускоряя процесс формирования горючей парогазовой смеси. В таких условиях затрачивается меньше времени на достижение условий воспламенения (достаточной температуры и концентрации горючей парогазовой смеси). Меньший объем паров горючего и окислителя, формирующихся в области экзотермического реагирования (при больших начальных температурах самовоспламеняющегося топлива), компенсируется их относительно более высокой температурой, что оказывает положительное результирующее влияние на сокращение длительности периода индукции.

Описанные выше результаты наглядно иллюстрируют представленные на рисунках 4.3.2 и 4.3.3 поля температур в области решения задачи воспламенения и концентраций газообразных компонентов (воздуха, паров

TMEDA и WFNA) для типичных начальных условий: температура топлива 20 °С, размер частицы горючего 2 мм.

При контакте и погружении частицы гелеобразного горючего в жидкий окислитель температура в окрестности границы их контакта снижается относительно начальной температуры самовоспламеняющегося топлива на 48 °С из-за протекания интенсивного эндотермического процесса – их испарения. Паровая прослойка на границе «частица горючего – окислитель» является источником для формирования горючей парогазовой смеси (рисунок 4.3.3). Вследствие интенсивного выхода паров горючего и окислителя из области паровой прослойки в окружающую газовую среду происходит вытеснение внешнего окислителя (воздуха) (рисунок 4.3.3в) из области формирующейся горючей парогазовой смеси (рисунок 4.3.3а, б), которая локально интенсивно прогревается в результате экзотермического реагирования компонентов (рисунок 4.3.2). Как было установлено экспериментально такое локальное воспламенение приводит к распространению пламени по всей парогазовой смеси, после чего процесса горения протекает до полного выгорания горючего компонента.



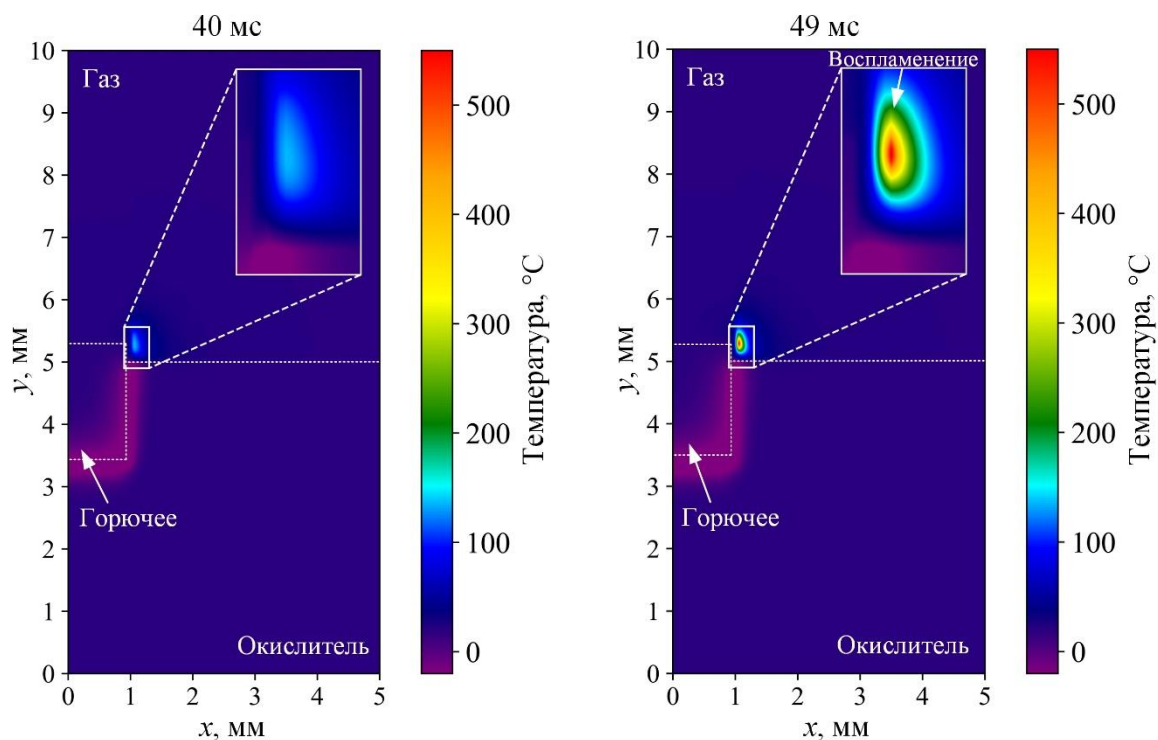
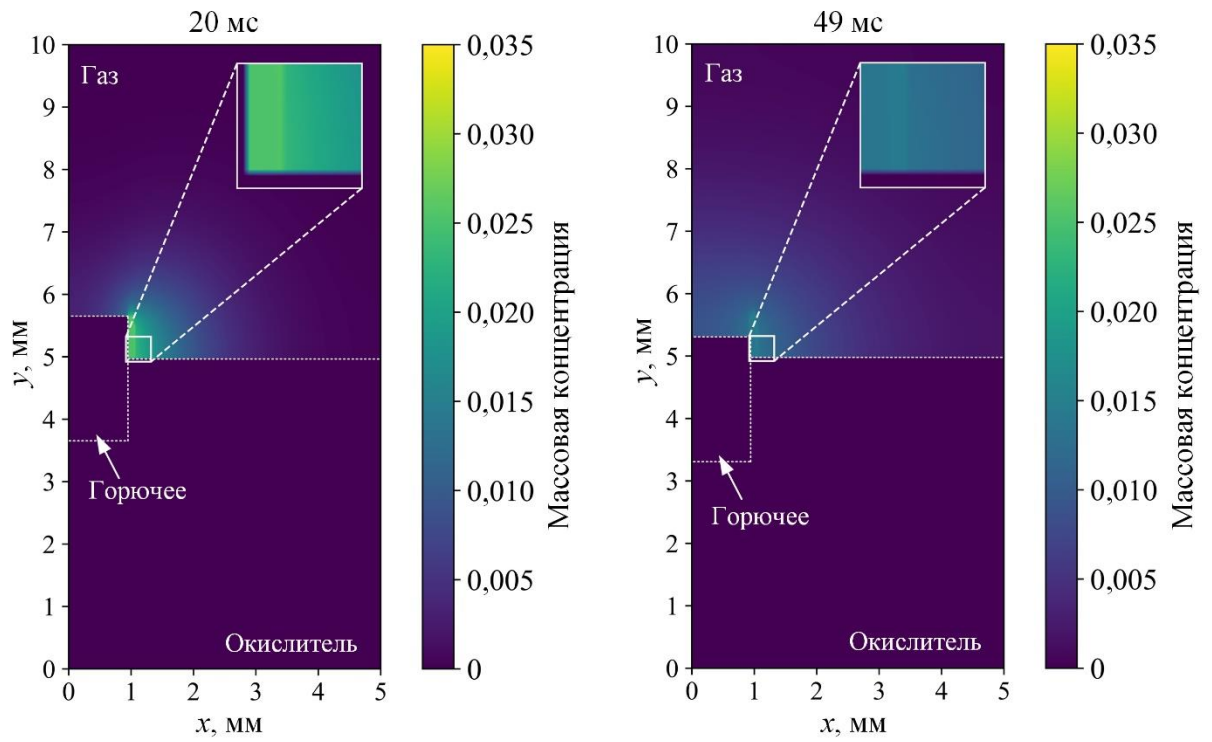
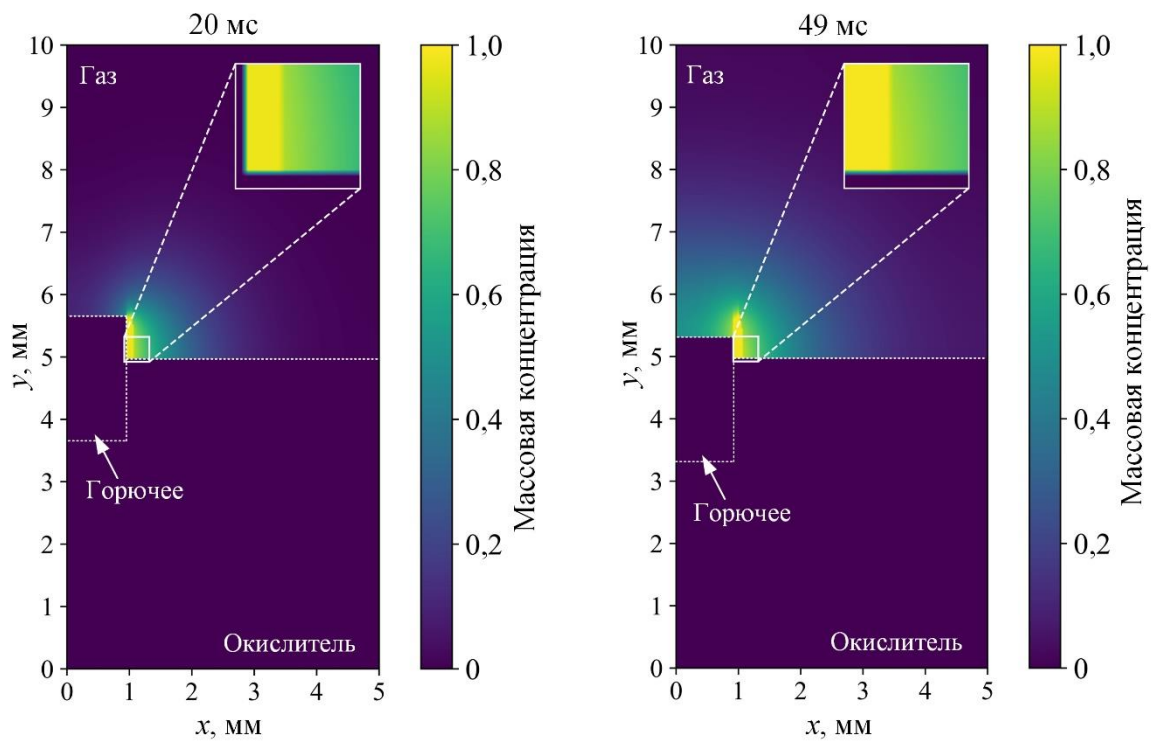


Рисунок 4.3.2 – Типичные поля температур в области решения задачи самовоспламенения топлива (при контакте и погружении частицы гелеобразного горючего в жидкий окислитель)

В течение индукционного периода концентрация паров окислителя выше концентрации паров горючего в среднем в 30 раз, так как температура кипения WFNA ниже по сравнению с TMEDA на 38 °C [86]. Кроме этого результаты, приведенные на рисунке 4.3.3, подтверждают отсутствие влияния начальной концентрации внешнего окислителя на характеристики процесса воспламенения самовоспламеняющихся топлив, в том числе с гелеобразными компонентами.



(a)



(b)

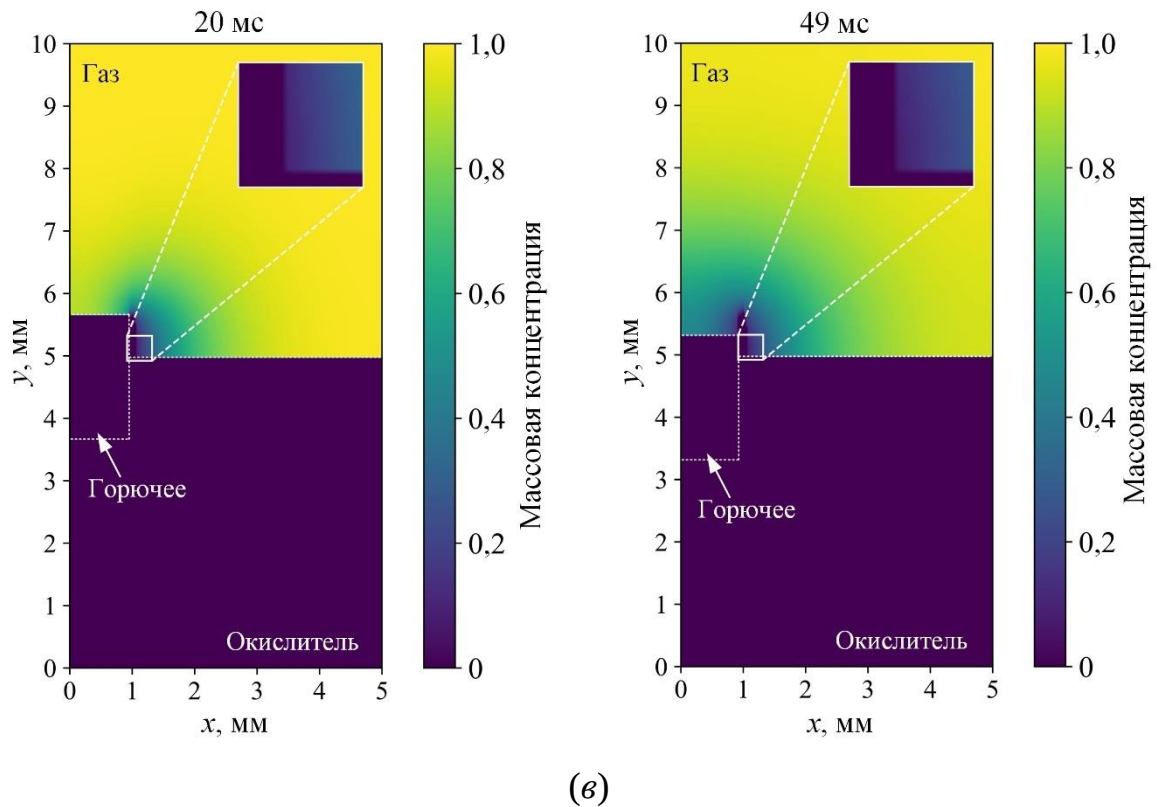


Рисунок 4.3.3 – Типичные поля массовых концентраций газообразных компонентов в области решения задачи самовоспламенения топлива (при контакте и погружении частицы гелеобразного горючего в жидкий окислитель): *а* – пары горючего; *б* – пары окислителя; *в* – воздух

Разработанная математическая модель представляет собой развитие накопленного опыта в области моделирования процессов воспламенения топлив [104,105]. Она описывает последовательность взаимосвязанных физико-химических процессов, протекающих от момента контакта частицы гелеобразного горючего с жидким окислителем до воспламенения горючей парогазовой смеси (паров TMEDA и WFNA). Математическая модель является основой для разработки более комплексной модели, которая в перспективе позволит с относительно высокой достоверностью прогнозировать характеристики воспламенения самовоспламеняющихся топлив разного компонентного состава, в том числе металлизированных для условий столкновения капель/частиц горючего и окислителя. Переход к решению задач воспламенения самовоспламеняющихся топлив в таких постановках

потребуется расширения математического аппарата, включающего описание аэродинамику движения частиц/капель компонентов топлива в газовой среде, неньютоновского поведения горючего, гидродинамики высокоскоростного столкновения частиц и капель, многостадийную кинетику химического реагирования компонентов топлива.

Результаты и выводы по четвертой главе

1. Разработана математическая модель, прогнозирующая поля температур и концентраций компонентов, а также времена задержки воспламенения самовоспламеняющегося топлива на основе гелеобразного TMEDA и жидкого WFNA. Модель описывает группу взаимосвязанных физико-химических процессов в конденсированной фазе и газовой среде (теплоперенос, испарение компонентов, их диффузию и экзотермическое реагирование) для воспроизведения динамики изменения полей температур и концентраций в нестационарных условиях.

2. Результаты численного моделирования верифицированы экспериментальными данными, максимальное отличие времен задержки воспламенения горючего не превышает 15 % при варьировании начальных размеров частиц горючего и 10 % при варьировании начальной температуры компонентов самовоспламеняющегося топлива.

3. Численное моделирование исследуемого процесса позволило установить основные закономерности. При увеличении начального размера частицы горючего среднее значение времени задержки воспламенения уменьшается вследствие роста площади контакта компонентов, и, следовательно, формируется большее количество паров. При больших начальных размерах частицы (более 3 мм) время задержки воспламенения изменяется незначительно. Масса испарившегося горючего экспоненциально зависит от начального размера частицы, а от начальной температуры топлива – близко к линейной. Начальная концентрация внешнего окислителя не оказывает влияние на характеристики процесса воспламенения самовоспламеняющихся топлив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработанные экспериментальные методики и стенды, включающие высокоскоростную видеорегистрацию, малоинерционный контактный (с помощью термопар) и бесконтактный (двухцветная пирометрия) методы измерения температуры, Шлирен-метод, позволили определить закономерности протекания процесса взаимодействия компонентов самовоспламеняющихся топлив, а также характеристики горения (времена задержки воспламенения и выгорания; размеры области выгорания; скорости движения мелкодисперсных фрагментов; температуры пламен; объем области, ограниченной волной изменения плотности газовой среды; скорость распространения волны изменения плотности газовой среды).

2. Установлено, что при увеличении температуры жидкого горючего от -5 до 30 °С снижается его поверхностное натяжение с 25,2 до 22,1 мН/м, плотность с 798 до 766 кг/м³, динамическая вязкость с 1,070 до 1,051 мПа·с. Для горючего в гелеобразном состоянии (с содержанием 1 и 5 % SiO₂) динамическая вязкость снижается при повышении скорости сдвига в диапазоне 0–330 1/с. Увеличение концентрации загустителя от 1 до 5 % приводит к тому, что максимальные значения динамической вязкости отличаются более чем в 40 раз.

3. При взаимодействии капли горючего объемом 10 мкл со слоем окислителя в жидком состоянии время задержки воспламенения составляет 10,1 мс, а время выгорания 292,9 мс. Добавление 5 масс. % диоксида кремния (загущение) приводит к увеличению времени задержки воспламенения до 32 % и времени выгорания до 46 %. Максимальная температура пламени составляет около 1500 °С. При понижении содержания кислорода в газовой среде до 10 % времена задержки воспламенения TMEDA при контакте с WFNA отличаются незначительно (менее 5 %).

4. При увеличении высоты падения частицы гелеобразного горючего (95 масс. % $C_6H_{16}N_2$ + 5 масс. % SiO_2) на слой окислителя с 5 до 20 см скорость частицы при контакте составляет от 0,89 до 1,78 м/с. В этих условиях время задержки воспламенения снижается на 69 %, время выгорания – на 56 %, а средний объем области выгорания парогазовой смеси увеличивается с 0,152 до 0,228 см³. Для схемы взаимодействия отдельной капли горючего (10 мкл) с каплей окислителя (10 мкл) падение с высоты 20 см приводит к росту объема области выгорания до 7,59 см³ (по сравнению с 0,42 см³ при падении с высоты 5 см).

5. Разработана физическая модель, описывающая взаимодействие компонентов самовоспламеняющихся топлив с горючим в жидком и гелеобразном состояниях и окислителем в жидком состоянии. Выгорание горючего в гелеобразном состоянии происходит постепенно, так как на поверхности частицы формируется трехмерная структура, которая затрудняет выход горючего. Предложена гипотеза о механизмах воспламенения и горения системы «жидкий окислитель + гелеобразное горючее» в условиях диспергирования.

6. Разработана математическая модель, описывающая теплоперенос, испарение, диффузию и экзотермическое реагирование компонентов и позволяющая прогнозировать времена задержки воспламенения, температурные поля и поля концентраций компонентов. Математическая модель позволила расширить экспериментальные диапазоны варьирования параметров для установления значений характеристик исследуемых процессов. Максимальное отличие результатов численного моделирования от экспериментальных данных не превышает 15 %.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПАВ – поверхностно-активное вещество

DMEA – диметилэтанолламин

HEC – гидроксиэтилцеллюлоза

HPC – гидроксипропилцеллюлоза

НТР – высококонцентрированный пероксид водорода

IRFNA – ингибированная красная дымящая азотная кислота

ММЕА – N-метилэтанолламин

ММН – монометилгидразин

НТО – тетраоксид диазота

RFNA – красная дымящая азотная кислота

TAGzT – триаминогуанидин-5,5'-азотетразолат

TMEDA – тетраметилэтилендиамин

TMEDADN – динитратная соль

TMMDA – тетраметилметандиамин

uDMEDA – диметилэтилендиамин

WFNA – белая дымящая азотная кислота

A – коэффициент Антония A для горючего

A_{ss} – коэффициент аккомодации испарения

B – коэффициент Антония B для горючего

C – коэффициент Антония C для горючего

C_{air} – удельная теплоемкость воздуха, Дж/(кг·К)

C_{fuel} – удельная теплоемкость паров горючего, Дж/(кг·К)

C_{gas} – удельная теплоемкость парогазовой смеси, Дж/(кг·К)

C_{gel} – удельная теплоемкость гелеобразного горючего, Дж/(кг·К)

C_{liq} – удельная теплоемкость окислителя, Дж/(кг·К)

C_{iso} – удельная теплоемкость смеси паров горючего и окислителя (паровая прослойка), Дж/(кг·К)

C_{oxi} – удельная теплоемкость паров окислителя, Дж/(кг·К)

D_{fuel} – коэффициент диффузии паров горючего, м²/с

D_{iso} – коэффициент диффузии смеси паров горючего и окислителя, м²/с

D_{oxi} – коэффициент диффузии паров окислителя, м²/с

d – диаметр капли/частицы горючего, м

E_{fuel} – энергия активации процесса испарения горючего, Дж/моль

E_{ign} – энергия активации процесса окисления горючего, Дж/моль

E_{oxi} – энергия активации процесса испарения окислителя, Дж/моль

F – сила, Н

G' – модуль накопления, Па

G'' – модуль потерь, Па

GCI – критерий сходимости, %

g – ускорение свободного падения, м/с²

H – высота падения частицы/капли горючего, м

K – индекс консистенции, Па·с ^{n}

k_{fuel} – предэкспоненциальный множитель аррениусовской зависимости для испарения горючего, 1/с

k_{ign} – предэкспоненциальный множитель аррениусовской зависимости для окисления горючего, 1/с

k_{oxi} – предэкспоненциальный множитель аррениусовской зависимости для испарения окислителя, 1/с

L_{fuel} – тепловой эффект процесса испарения горючего, Дж/кг

L_{oxi} – тепловой эффект процесса испарения окислителя, Дж/кг

m – начальная масса частицы горючего, кг

M_{air} – молярная масса воздуха, кг/моль

m_{evap} – масса испарившегося горючего, кг

M_{fuel} – молярная масса горючего, кг/моль

M_{oxi} – молярная масса окислителя, кг/моль

n – индекс поведения потока

- P_0 – предэкспоненциальный множитель для расчета давление окислителя, Па
- P_a – парциальное давление паров, Па
- Q_{ign} – теплота окисления паров горючего, Дж/кг
- R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)
- Re – число Рейнольдса
- S_a – объем области, ограниченной волной изменения плотности газовой среды, м³
- S_p – размеры области выгорания, м³
- T_0 – начальная температура частицы горючего, воздуха и окислителя, °С
- T_{air} – температура воздуха, °С
- T_f – температура пламени, °С
- T_{gas} – температура газовой среды, °С
- T_{gel} – температура частицы горючего, °С
- T_{ign} – температура, при которой происходит воспламенение, °С
- T_{iso} – температура паровой прослойки, °С
- T_K – температура пламени в момент воспламенения горючей парогазовой смеси TMEDA и WFNA, °С
- T_{liq} – температура окислителя, °С
- t – время задержки испарения, с
- t_{burn} – время выгорания, с
- t_d – время задержки воспламенения, с
- U – средняя скорость капли, м/с
- V – объем горючего/окислителя, л
- V_a – скорость распространения волны изменения плотности газовой среды, м/с
- V_{evap} – объем испарившихся паров горючего, м³
- V_{iso} – объем паровой прослойки, м³
- V_p – скорости движение фрагментов, м/с
- We – число Вебера
- W_{ign} – скорость окисления, кг/(м³·с)

- w_{fuel} – массовая скорость испарения горючего, кг/(м²·с)
- w_{oxi} – массовая скорость испарения окислителя, кг/(м²·с)
- X_{air} – молярная доля воздуха
- X_{fuel} – молярная доля паров горючего
- X_{oxi} – молярная доля паров окислителя
- x_1 – координата правой границы частицы горючего по оси абсцисс
- x_{iso1} – координата границы паровой прослойки по оси абсцисс
- x_L – координата правой границы области расчета по оси абсцисс
- Y_{air} – массовая доля воздуха
- Y_{fuel} – массовая доля паров горючего в воздухе
- Y_{iso} – массовая доля смеси паров горючего и окислителя в воздухе
- Y_{oxi} – массовая доля паров окислителя в воздухе
- y_{bot} – координата нижней границы частицы горючего по оси ординат
- y_H – координата верхней границы области расчета по оси ординат
- y_{iso1} – координата нижней границы паровой прослойки по оси ординат
- y_{iso2} – координата верхней границы паровой прослойки по оси ординат
- y_{liq} – высота слоя окислителя, мм
- y_{top} – координата верхней границы частицы горючего по оси ординат
- $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с⁻¹
- η – кажущаяся вязкость, Па·с
- λ_{air} – теплопроводность воздуха, Вт/(м·К)
- λ_{fuel} – теплопроводность паров горючего, Вт/(м·К)
- λ_{gas} – теплопроводность парогазовой смеси, Вт/(м·К)
- λ_{gel} – теплопроводность гелеобразного горючего, Вт/(м·К)
- λ_{iso} – теплопроводность смеси паров горючего и окислителя (паровая прослойка), Вт/(м·К)
- λ_{liq} – теплопроводность окислителя, Вт/(м·К)
- λ_{oxi} – теплопроводность паров окислителя, Вт/(м·К)
- μ – динамическая вязкость, Па·с

ρ – плотность, кг/м³

ρ_{air} – плотность воздуха, кг/м³

ρ_{fuel} – плотность паров горючего, кг/м³

ρ_{gas} – плотность парогазовой смеси, кг/м³

ρ_{gel} – плотность гелеобразного горючего, кг/м³

ρ_{iso} – плотность паровой прослойки, кг/м³

ρ_{liq} – плотность окислителя, кг/м³

ρ_{oxi} – плотность паров окислителя, кг/м³

σ – поверхностное натяжение, Н/м

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Padwal, M.B. Gel propellants / M.B. Padwal, B. Natan, D.P. Mishra // Progress in energy and combustion science. – 2021. – Vol. 83. – Article number 100885.
2. Davis, S.M. Advances in hypergolic propellants: ignition, hydrazine, and hydrogen peroxide research / S.M. Davis, N. Yilmaz // Advances in Aerospace Engineering. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1–9.
3. Mota, F.A.S. Hypergolic ignition behaviors of green propellants with hydrogen peroxide: The TMEDA/DMEA system / F.A.S. Mota, L. Fei, C. Tang, Z. Huang, F.S. Costa // Fuel. – 2023. – Vol. 336. – Article number 127086.
4. Remissa, I. Propulsion systems, propellants, green propulsion subsystems and their applications: A review / I. Remissa, H. Jabri, Y. Hairch, K. Toshtay, M. Atamanov, S. Azat, R. Amrousse // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2023. – Vol. 25, No. 1. – P. 3–19.
5. Forness, J. Experimental study of impingement and reaction of hypergolic droplets // 49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. – 2013. – P. 1–14.
6. Bhosale, M.V.K. Ionic liquid and biofuel blend: A low-cost and high performance hypergolic fuel for propulsion application / M.V.K. Bhosale, S.G. Kulkarni, P.S. Kulkarni // ChemistrySelect. – 2016. – Vol. 1, No. 9. – P. 1921–1925.
7. Natan, B. The status of gel propellants in year 2000 / B. Natan, S. Rahimi // Combustion of energetic materials. – 2001. – Vol. 5. – P. 172–194.
8. 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.
9. 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.

10. Baek, G. Rheological properties of carbopol containing nanoparticles / G. Baek, C. Kim // *Journal of Rheology*. – 2011. – Vol. 55, No. 2. – P. 313–330.

11. Varma, M. Optimisation of processing conditions for gel propellant production / M. Varma, R. Pein // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. – 2009. – Vol. 8, No. 6. – P. 501–513.

12. Ciezki, H.K. Some aspects on safety and environmental impact of the German green gel propulsion technology / H.K. Ciezki, K.W. Naumann // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2016. – Vol. 41, No. 3. – P. 539–547.

13. 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. 1586–1596.

14. Parveg, A.S. Effects of gel-like carbon dots (G-CDs) and surfactant (Span80) on the droplet combustion dynamics of liquid fuels / A.S. Parveg, Y. Zhou, R.M. Leblanc, A. Ratner // *Fuel*. – 2025. – Vol. 381. – Article number 133385.

15. 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.

16. Natan, B. Hypergolic ignition by fuel gellation and suspension of reactive or catalyst particles / B. Natan, Y. Solomon, V. Perteghella // *Journal of Propulsion and Power*. – 2011. – Vol. 27, No. 5. – P. 1145–1148.

17. Wu, Y. An experimental study on the hypergolic process enhanced by pre-ignition heat release: [AMIM][DCA]/furfuryl alcohol blends reacting with white fuming nitric acid / Y. Wu, Z. Wang, L. Fei, Y. Guo, Y. Liu, C. Tang, Z. Huang // *Fuel*. – 2022. – Vol. 326. – Article number 125103.

18. Solomon, Y. Gelled monomethyl hydrazine hypergolic droplet investigation / Y. Solomon, S.J. DeFini, T.L. Pourpoint, W.E. Anderson // 47th

AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit 2011. – 2011. <https://doi.org/10.2514/6.2011-5705>.

19. Dennis, J.D. Performance of neat and gelled monomethylhydrazine and red fuming nitric acid in an unlike-doublet combustor / J.D. Dennis, J.D. Willits, T.L. Pourpoint // *Combustion Science and Technology*. – 2018. – Vol. 190, No. 7. – P. 1141–1157.

20. Rahimi, S. Development of laboratory-scale gel-propulsion technology / S. Rahimi, D. Hasan, A. Peretz // *Journal of Propulsion and Power*. – 2004. – Vol. 20, No. 1. – P. 93–100.

21. Dennis, J.D. Ignition of gelled monomethylhydrazine and red fuming nitric acid in an impinging jet apparatus // 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. – 2011. <https://doi.org/10.2514/6.2011-5706>.

22. Solomon, Y. Gelled monomethyl hydrazine hypergolic droplet investigation / Y. Solomon, S.J. DeFini, T.L. Pourpoint, W.E. Anderson // *Journal of Propulsion and Power*. – 2013. – Vol. 29, No. 1. – P. 79–86.

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. Connell, T.L. Ignition of hydrogen peroxide with gel hydrocarbon fuels / T.L. Connell, G.A. Risha, R.A. Yetter, B. Natan // *Journal of Propulsion and Power*. – 2018. – Vol. 34, No. 1. – P. 170–181.

25. Kurilov, M.A method for screening and identification of green hypergolic bipropellants / M. Kurilov, C. Kirchberger, D. Freudenmann, A. Stiefel, H. Ciezki // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. – 2018. – Vol. 17, No. 3. – P. 183–203.

26. 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.

27. Naseem, M.S. Hypergolic studies of ethanol based gelled bi-propellant system for propulsion application / M.S. Naseem, B.V.S. Jyoti, S.W. Baek, H.J. Lee, S.J. Cho // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2017. – Vol. 42, No. 6. – P. 676–682.
28. Jyoti, B.V.S. Hypergolicity and ignition delay study of gelled ethanolamine fuel / B.V.S. Jyoti, M.S. Naseem, S.W. Baek, H.J. Lee, S.J. Cho // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 183. – P. 102–112.
29. Shoaib, M.N. Effect of alcohol carbon chain on enthalpy of combustion and ignition delay time for gelled hypergolic propellant system / M.N. Shoaib, B.V.S. Jyoti, S.W. Baek, J. Huh // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2018. – Vol. 43, No. 5. – P. 453–460.
30. Wang, S. Experimental study on hypergolic interaction between N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine and nitric acid / S. Wang, S.T. Thynell, A. Chowdhury // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24, No. 10. – P. 5320–5330.
31. Kubal, T. Rheological characterization of hydroxypropylcellulose/monomethylhydrazine and silica/red fuming nitric acid gels // 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. – 2010. <https://doi.org/10.2514/6.2010-7140>.
32. He, C. Droplet collision of hypergolic propellants / C. He, Z. He, P. Zhang // *Droplet*. – 2024. – Vol. 3, No. 2.
33. Xia, Y.Z. Experimental study on spray characteristic of gelled hypergolic bipropellants in hot-fire test / Y.Z. Xia, Y. Wang, L. Hong, W.D. Yang // *Tuijin Jishu/Journal of Propulsion Technology*. – 2020. – Vol. 41, No. 2. – P. 398–405.
34. Xia, Y. Experiment on ignition and flame of gelled hypergolic bipropellants / Y. Xia, Y. Wang, L. Hong, W. Yang, H. Chen // *Hangkong Xuebao/Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*. – 2020. – Vol. 41, No. 1. – Article number 123254.

35. Connell, T.L. Investigation of gel hydrocarbon fuels and hydrogen peroxide as a hypergolic bipropellant / T.L. Connell, G.A. Risha, R.A. Yetter, B. Natan // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. – 2018. – Vol. 17, No. 1. – P. 57–73.
36. Connell, T.L. Effect of fuel type on hypergolic ignition of hydrogen peroxide with gelled hydrocarbon fuel / T.L. Connell, G.A. Risha, R.A. Yetter, B. Natan // *50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference 2014*. – 2014. <https://doi.org/10.2514/6.2014-3470>.
37. Connell, T.L. Hypergolic ignition of hydrogen peroxide/gel fuel impinging jets / T.L. Connell, G.A. Risha, R.A. Yetter, B. Natan // *Journal of Propulsion and Power*. – 2018. – Vol. 34, No. 1. – P. 182–188.
38. Ricker, S. Novel gelled fuels containing nanoparticles as hypergolic bipropellants with HTP // *7th European Conference for Aerospace Sciences, Milan, Italy*. – 2019. – P. 1–15.
39. Natan, B. Hypergolic ignition of oxidizers and fuels by fuel gelation and suspension of reactive or catalyst particles / B. Natan, V. Perteghella, Y. Solomon // *50th Israel Annual Conference on Aerospace Sciences 2010*. – 2011. – Vol. 2. – P. 872–880.
40. Wernimont, E. State of the art high performance hydrogen peroxide catalyst beds // *40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*. – 2004. <https://doi.org/10.2514/6.2004-4147>.
41. Wernimont, E. Development of a 250 LBFV kerosene - 90% hydrogen peroxide thruster // *40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*. – 2004. <https://doi.org/10.2514/6.2004-4148>.
42. Wernimont, E.J. Combustion experiments in hydrogen peroxide/polyethylene hybrid rocket with catalytic ignition / E.J. Wernimont, S.D. Heister // *Journal of Propulsion and Power*. – 2000. – Vol. 16, No. 2. – P. 318–327.

43. Sisco, J.C. Autoignition of kerosene by decomposed hydrogen peroxide in a dump-combustor configuration / J.C. Sisco, B.L. Austin, J.S. Mok, W.E. Anderson // *Journal of Propulsion and Power*. – 2005. – Vol. 21, No. 3. – P. 450–459.
44. Xue, K. Review on design, preparation and performance characterization of gelled fuels for advanced propulsion / K. Xue, J. Cao, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 16, No. 6. – P. 819–837.
45. 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.
46. Glushkov, D. Gel fuels: Preparing, rheology, atomization, combustion / D. Glushkov, K. Paushkina, A. Pleshko // *Energies*. – 2022. – Vol. 16, No. 1. – Article number 298.
47. 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.
48. Arnold, R. Comparison of monomethylhydrazine/hydroxypropylcellulose and hydrocarbon/silica gels // 48th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition. – 2010. <https://doi.org/10.2514/6.2010-422>.
49. 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.
50. Madlener, K. Characterization of various properties of gel fuels with regard to propulsion application // 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. – 2008. <https://doi.org/10.2514/6.2008-4870>.

51. Rahimi, S. On shear rheology of gel propellants / S. Rahimi, A. Peretz, B. Natan // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2007. – Vol. 32, No. 2. – P. 165–174.
52. 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.
53. Jyoti, B.V.S. Rheological characterization of ethanolamine gel propellants / B.V.S. Jyoti, S.W. Baek // *Journal of Energetic Materials*. – 2016. – Vol. 34, No. 3. – P. 260–278.
54. Glushkov, D.O. Effects of the initial gel fuel temperature on the ignition mechanism and characteristics of oil-filled cryogel droplets in the high-temperature oxidizer medium / D.O. Glushkov, A.G. Nigay, V.A. Yanovsky, O.S. Yashutina // *Energy and Fuels*. – 2019. – Vol. 33, No. 11. – P. 11812–11820.
55. Rahimi, S. Rheological matching of gel propellants / S. Rahimi, A. Peretz, B. Natan // *Journal of Propulsion and Power*. – 2010. – Vol. 26, No. 2. – P. 376–378.
56. Ciezki, H.K. Overview of the German gel propulsion technology program // 50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. – 2014. <https://doi.org/10.2514/6.2014-3794>.
57. Desyatkov, A. Atomization of gel fuels using impinging-jet atomizers // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. – 2011. – Vol. 10, No. 1. – P. 55–65.
58. Liu, Q. Spray characteristics of gel containing nanoparticles in impinging jet injectors / Q. Liu, P. Li, H. Sun, D. Zhang, B. Ji, L. Yang, Q. Fu // *Acta Astronautica*. – 2025. – Vol. 232. – P. 94–102.
59. Fakhri, S. Atomization and spray characteristics of gelled-propellant simulants formed by two impinging jets // 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. – 2009. – P. 1–11. <https://doi.org/10.2514/6.2009-5241>.

60. Ciezki, H.K. Atomization behavior of newtonian fluids with an impinging jet injector in dependence upon reynolds and weber numbers // 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. – 2005. <https://doi.org/10.2514/6.2005-4477>.
61. Dennis, J.D. Characterization of gelling systems for development of hypergolic gels // 4th European Conference for Aerospace Sciences (EUCASS). – 2011. – P. 1–15.
62. Fakhri, S.A.K. A study on the atomization and spray characteristics of gelled simulants formed by two impinging jets. – 2009. – P. 1–109.
63. Sun, K. Collision dynamics and internal mixing of droplets of non-newtonian liquids / K. Sun, P. Zhang, C.K. Law, T. Wang // *Physical Review Applied*. – 2015. – Vol. 4, No. 5. – Article number 54013.
64. Li, P. Spray characteristics of the nanoparticle-containing gel propellants by using an improved single-phase nozzle / P. Li, L. Yang, Q. Fu, Z. Fang // *Fuel*. – 2022. – Vol. 315. – Article number 122968.
65. Kang, H. Ignition-delay measurement for drop test with hypergolic propellants: reactive fuels and hydrogen peroxide / H. Kang, S. Park, Y. Park, J. Lee // *Combustion and Flame*. – 2020. – Vol. 217. – P. 306–313.
66. Elbasuney, S. Stabilized superthermite gelled kerosene: Towards advanced green propellant systems / S. Elbasuney, H. Ramzy, A. Maraden, M. Attwa // *Central European Journal of Energetic Materials*. – 2024. – Vol. 21, No. 3. – P. 338–355.
67. Goldin, R. Hypergolic ignition of a kerosene-based gel fuel with hydrogen peroxide in rocket motors / R. Goldin, S. Nath, J.K. Lefkowitz, B. Natan // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. – 2024. – Vol. 23, No. 2. – P. 67–78.
68. Козловский, Л.Н. Водные растворы перекиси водорода – экологически чистые пропелленты с 85-летней историей эксплуатации /

Л.Н. Козловский, С.А. Барышев // Современная наука: актуальные вопросы, достижения и инновации. – 2023. – С. 35–37.

69. Jin, Y. Recent advances in hypergolic ionic liquids with broad potential for propellant applications / Y. Jin, W. Zhang, Z. Zhou, T. Liu, H. Xia, S. Huang, Q. Zhang // FirePhysChem. – 2022. – Vol. 2, No. 3. – P. 236–252.

70. Baudler, M. Guide to inorganic synthesis. 2nd ed. – Moscow, Russia: Mir, 1985. – P. 320.

71. Pleshko, A.O. Ignition and combustion characteristics of gel TMEDA and liquid WFNA in a hypergolic system / A.O. Pleshko, K.K. Paushkina, N.P. Nadymova, N.A. Trashkov, V.V. Zhuk, O.V. Vysokomornaya, D.O. Glushkov // FirePhysChem. – 2026. – Vol. 6, No. 3. – P. 365–376.

72. Pan, L. Design and synthesis of nanofluid fuels // High-Energy-Density Fuels for Advanced Propulsion: Design and Synthesis. – 2020. – P. 291–375.

73. ГОСТ Р 50003–92 (ИСО 304–85) Вещества поверхностно-активные. Определение поверхностного натяжения путем вытягивания жидких пленок. – М.: Издательство стандартов, 1993. – С. 15.

74. ГОСТ 33–2016 (ИСО 3104–94) Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. – М.: Стандартинформ, 2016. – С. 23.

75. Pleshko, A.O. Mathematical model of the ignition of a gel organic fuel droplet interacting with a pool of nitric acid / A.O. Pleshko, S.S. Listarov, K.K. Paushkina, O.V. Vysokomornaya, D.O. Glushkov, A.N. Arnautov, O.N. Krivolapova // FirePhysChem. – 2026. <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2026.06.005>.

76. Aphale, S.S. Development of a non-intrusive radiative heat flux measurement for upward flame spread using DSLR camera based two-color pyrometry / S.S. Aphale, P.E. DesJardin // Combustion and Flame. – 2019. – Vol. 210. – P. 262–278.

77. Cignoli, F. Two-dimensional two-wavelength emission technique for soot diagnostics / F. Cignoli, S. De Iuliis, V. Manta, G. Zizak // *Applied Optics*. – 2001. – Vol. 40, No. 30. – Article number 5370.
78. Glushkov, D.O. High-speed contactless measurements of temperature evolution during ignition and combustion of coal-based fuel pellets / D.O. Glushkov, R.I. Egorov, D.M. Klepikov // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2021. – Vol. 175. – Article number 121359.
79. Weng, X. Coulomb explosion and ultra-fast hypergolic ignition of borohydride-rich ionic liquids with WFNA / X. Weng, C. Tang, J. Li, Q. Zhang, Z. Huang // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 194. – P. 464–471.
80. Khomik, S.V. Reasonable testing of hypergolic fuels / S.V. Khomik, S.V. Usachev, S.P. Medvedev, A.N. Ivantsov, S.V. Stovbun, V.N. Mikhalkin, G.L. Agafonov // *Acta Astronautica*. – 2020. – Vol. 176. – P. 695–699.
81. Dias, G.S. Hypergolic fuel impacting a gelled oxidizer wall: Droplet dynamics, heat release, ignition, and flame analysis / G.S. Dias, F.A. da Silva Mota, L. Fei, Y. Wu, M. Liu, C. Tang, F. de Souza Costa // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2025. – Vol. 160. – Article number 111322.
82. He, B. Effects of NTO oxidizer temperature and pressure on hypergolic ignition delay and life time of UDMH organic gel droplet / B. He, W. Nie, S. Feng, L. Su, F. Zhuang // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2013. – Vol. 38, No. 5. – P. 665–684.
83. Thynell, S.T. Spray and combustion of gelled hypergolic propellants (Final Report) / J.H. Adair, I.W.A. Goddard, R.K. Hanson, C.K. Law, J. Lee, H.A. Rabitz, G.A. Risha, F.A. Williams, V. Yang // *Pennsylvania State University: University Park, PA, USA*. – 2014. – P. 1–347.
84. Antonov, D.V. Comparison of the characteristics of micro-explosion and ignition of two-fluid water-based droplets, emulsions and suspensions, moving in the high-temperature oxidizer medium / D.V. Antonov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Acta Astronautica*. – 2019. – Vol. 160. – P. 258–269.

85. Kirchberger, C. Investigations on rheology, spray and combustion processes of gelled propellants at DLR Lampoldshausen // 8th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS). – 2019. – P. 1–11.

86. Vysokomornaya, O.V. Experimental study on the ignition and combustion characteristics of TMEDA and WFNA in hypergolic fuel systems / O.V. Vysokomornaya, A.O. Pleshko, K.K. Paushkina, N.P. Nadymova, A.G. Nigay, D.O. Glushkov // *Acta Astronautica*. – 2025. – Vol. 236. – P. 735–745.

87. Zhang, D. Hypergolic ignition by head-on collision of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine and white fuming nitric acid droplets / D. Zhang, P. Zhang, Y. Yuan, T. Zhang // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 173. – P. 276–287.

88. Mota, F.A.S. Ignition envelope and bubbly spray combustion of a cost-effective self-igniting fuel with rocket-grade hydrogen peroxide / F.A.S. Mota, G.S. Dias, L. Fei, C. Tang // *Combustion and Flame*. – 2024. – Vol. 270. – Article number 113744.

89. Плешко, А.О. Времена задержки газофазного самовоспламенения при взаимодействии тетраметилэтилендиамина в жидком и гелеобразном состояниях с жидкой высококонцентрированной азотной кислотой / А.О. Плешко, Н.П. Надымова, Д.О. Глушков, Н.А. Трашков // *Химическая физика*. – 2026. – Т. 45, № 8. – С. 55–69.

90. Kesavan, M. Experimental investigation of auto ignition of ethylene and propulsion grade kerosene / M. Kesavan, A.J. Sundararaj, M. Williams, S. Konda, W. Kumar // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2025. – Vol. 19, No. 6. – P. 1338–1352.

91. Dambach, E. Ignition of advanced hypergolic propellants // 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. – 2010. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6984>.

92. Hollingshead, J.M. Evaluation of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA) as an alternative fuel for a hypergolic

bipropellant rocket engine / J.M. Hollingshead, M.L.L. Ianuzzi, J.D. Moore, G.A. Risha // *Fuels*. – 2025. – Vol. 6, No. 3. – P. 58.

93. Liu, W.G. First principles study of the ignition mechanism for hypergolic bipropellants: N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA) and N,N,N',N'-tetramethylmethylenediamine (TMMDA) with nitric acid / W.G. Liu, S. Dasgupta, S. V. Zybin, W.A. Goddard // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 115, No. 20. – P. 5221–5229.

94. Zhang, D. Hypergolic ignition modulated by head-on collision, intermixing and convective cooling of binary droplets with varying sizes / D. Zhang, D. Yu, P. Zhang, Y. Yuan, L. Yue, T. Zhang, X. Fan // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2019. – Vol. 139. – P. 475–481.

95. Sun, K. Marangoni effect in bipropellant droplet mixing during hypergolic ignition / K. Sun, F. Jia, P. Zhang, L. Shu, T. Wang // *Physical Review Applied*. – 2021. – Vol. 15, No. 3. – Article number 34076.

96. Zhang, D. Mass interminglement and hypergolic ignition of TMEDA and WFNA droplets by off-center collision / D. Zhang, C. He, P. Zhang, C. Tang // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 197. – P. 276–289.

97. Agrawal, A.K. Liquid fuel atomization and combustion // *Renewable Fuels*. – 2022. – P. 414–450.

98. Rahimi, S. Thixotropic effect of inorganic gel fuels / S. Rahimi, B. Natan // *Journal of Propulsion and Power*. – 2000. – Vol. 16, No. 6. – P. 1182–1184.

99. 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.

100. Feoktistov, D. Conditions for and characteristics of the dispersion of gel fuel droplets during ignition / D. Feoktistov, E. Orlova, D. Glushkov, A. Abedtazehabadi // *Applied Sciences (Switzerland)*. – 2023. – Vol. 13, No. 2. – P. 1072.

101. 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.
102. 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. 780011–780014.
103. 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. Frohnafel // *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*. – 2019. – Vol. 75, No. 1. – P. 1–20.
104. Glushkov, D.O. Mathematical model of the ignition of a gel fuel particle in a high-temperature air medium / D.O. Glushkov, K.K. Paushkina, A.O. Pleshko // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2023. – Vol. 17, No. 1. – P. 96–106.
105. Glushkov, D.O. Research of macroscopic regularities of heat and mass transfer at the ignition condition of a liquid high-energy material by an immersed source with a limited energy capacity / D.O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Advances in Mechanical Engineering*. – 2014. – Vol. 6. – Article number 764537.
106. Castanet, G. Effects of water subdroplet location on the start of puffing/micro-explosion in composite multi-component fuel/water droplets / G. Castanet, D.V. Antonov, I.A. Zubrilin, P.A. Strizhak, S.S. Sazhin // *Fuel*. – 2023. – Vol. 341. – Article number 127609.
107. Owens, J.C. Optical refractive index of air: Dependence on pressure, temperature and composition / J.C. Owens // *Applied Optics*. – 1967. – Vol. 6, No. 1. – P. 51–59.

108. 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. – Article number 120172.

109. Bouzina, Z. Vapor-liquid equilibria of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA), tetramethylpropylenediamine (TMPDA) and their aqueous solutions / Z. Bouzina, A. Negadi, F. Dergal, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi // Journal of Molecular Liquids. – 2015. – Vol. 201. – P. 83–89.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2025697946

**Расчет характеристик зажигания
самовоспламеняющихся компонентов топлива с
гелеобразным горючим и жидким окислителем**

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

Авторы: *Листаров Сергей Сергеевич (RU), Плешко Андрей
Олегович (RU), Глушков Дмитрий Олегович (RU)*



Заявка № 2025697400

Дата поступления 29 декабря 2025 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 29 декабря 2025 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 00a570e477dd38d531b4b8818e75f29506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 04.09.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ Б**(справочное)****Акт о внедрении результатов диссертационной работы**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITYТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора ИШФВП

Д.В. Феоктистов

« 5 » 11 2025 г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы

Плешко Андрея Олеговича

«МЕХАНИЗМЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ

САМОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ»

в образовательный процесс Национального исследовательского

Томского политехнического университета

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы Плешко А.О. «Механизмы и характеристики горения самовоспламеняющихся компонентов топлив», предоставленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества», используются в образовательном процессе Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов Томского политехнического университета при проведении лабораторных работ по дисциплине «Теория горения и взрыва» направления подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность», образовательная программа «Экологическая безопасность в нефтегазовом комплексе».

Руководитель ООП «Экологическая
безопасность в нефтегазовом комплексе»,
кандидат геолого-минералогических наук,
доцент Отделения геологии ИШПР

О.Г. Токаренко

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(справочное)

Свойства и характеристики веществ и материалов и кинетические параметры физико-химических процессов

Таблица В.1 – Свойства и характеристики веществ и материалов

Характеристика	Обозначение	Ед. изм.	Значение	Ист.
Теплопроводность воздуха	λ_{air}	Вт/(м·К)	0,026	[106]
Удельная теплоемкость воздуха	C_{air}	Дж/(кг·К)	1005	[106]
Плотность воздуха	ρ_{air}	кг/м ³	1,29	[107]
Теплопроводность гелеобразного горючего	λ_{gel}	Вт/(м·К)	1	—
Удельная теплоемкость гелеобразного горючего	C_{gel}	Дж/(кг·К)	460	—
Плотность гелеобразного горючего	ρ_{gel}	кг/м ³	776	[86]
Теплопроводность паров горючего	λ_{fuel}	Вт/(м·К)	0,2	—
Удельная теплоемкость паров горючего	C_{fuel}	Дж/(кг·К)	2000	—
Плотность паров горючего	ρ_{fuel}	кг/м ³	$4\rho_{\text{air}}$	—
Теплопроводность окислителя	λ_{liq}	Вт/(м·К)	0,6	—
Удельная теплоемкость окислителя	C_{liq}	Дж/(кг·К)	849	—
Плотность окислителя	ρ_{liq}	кг/м ³	1500	[86]
Теплопроводность паров окислителя	λ_{oxi}	Вт/(м·К)	0,2	—
Удельная теплоемкость паров окислителя	C_{oxi}	Дж/(кг·К)	1000	—

Продолжение таблицы В.1

Характеристика	Обозначение	Ед. изм.	Значение	Ист.
Плотность паров окислителя	ρ_{oxi}	кг/м ³	1,88	—
Ускорение свободного падения	g	м/с ²	9,81	—
Коэффициент диффузии паров горючего	D_{fuel}	м ² /с	$0,56 \cdot 10^{-4}$	—
Коэффициент диффузии паров окислителя	D_{oxi}	м ² /с	$0,63 \cdot 10^{-4}$	—
Коэффициент диффузии смеси паров окислителя и горючего	D_{iso}	м ² /с	$D_{\text{iso}} = D_{\text{oxi}} Y_{\text{oxi}} + D_{\text{fuel}} Y_{\text{fuel}}; Y_{\text{oxi}} / Y_{\text{fuel}} = 2$	
Универсальная газовая постоянная	R	Дж/(моль·К)	8,31	—
Парциальное давление паров	P_a	Па	0	—
Молярная масса горючего	M_{fuel}	кг/моль	0,116208	[86]
Молярная масса окислителя	M_{oxi}	кг/моль	0,063012	[86]
Молярная масса воздуха	M_{air}	кг/моль	0,029	—
Массовая доля воздуха	Y_{air}		$Y_{\text{air}} = 1 - Y_{\text{oxi}} - Y_{\text{fuel}}$	—
Молярная доля паров горючего	X_{fuel}		$w_{\text{fuel}} / M_{\text{fuel}} / (w_{\text{fuel}} / M_{\text{fuel}} + w_{\text{oxi}} / M_{\text{oxi}})$	[108]
Молярная доля паров окислителя	X_{oxi}		$w_{\text{oxi}} / M_{\text{oxi}} / (w_{\text{fuel}} / M_{\text{fuel}} + w_{\text{oxi}} / M_{\text{oxi}})$	[38]
Молярная доля воздуха	X_{air}		$Y_{\text{air}} / M_{\text{air}} / (Y_{\text{air}} / M_{\text{air}} + w_{\text{fuel}} / M_{\text{fuel}} + w_{\text{oxi}} / M_{\text{oxi}})$	[38]
Теплопроводность смеси паров горючего и окислителя (паровая прослойка)	λ_{iso}	Вт/(м·К)	$(\lambda_{\text{fuel}} \cdot w_{\text{fuel}} + \lambda_{\text{oxi}} \cdot w_{\text{oxi}}) / (w_{\text{fuel}} + w_{\text{oxi}})$	[38]
Удельная теплоемкость смеси паров горючего и окислителя (паровая прослойка)	C_{iso}	Дж/(кг·К)	$(C_{\text{fuel}} \cdot w_{\text{fuel}} + C_{\text{oxi}} \cdot w_{\text{oxi}}) / (w_{\text{fuel}} + w_{\text{oxi}})$	[38]

Окончание таблицы В.1

Характеристика	Обозначение	Ед. изм.	Значение	Ист.
Плотность смеси паров горючего и окислителя (паровая прослойка)	ρ_{iso}	кг/м ³	$\rho_{fuel} \cdot X_{fuel} + \rho_{oxi} \cdot X_{oxi}$	[38]
Теплопроводность парогазовой смеси	λ_{gas}	Вт/(м·К)	$\lambda_{fuel} \cdot Y_{fuel} + \lambda_{oxi} \cdot Y_{oxi} + \lambda_{air} \cdot Y_{air}$	[38]
Удельная теплоемкость парогазовой смеси	C_{gas}	Дж/(кг·К)	$C_{fuel} \cdot Y_{fuel} + C_{oxi} \cdot Y_{oxi} + C_{air} \cdot Y_{air}$	[38]
Плотность парогазовой смеси	ρ_{gas}	кг/м ³	$\rho_{fuel} \cdot X_{fuel} + \rho_{oxi} \cdot X_{oxi} + \rho_{air} \cdot X_{air}$	[38]

Таблица В.2 – Кинетические параметры физико-химических процессов

Характеристика	Обозначение	Ед. изм.	Значение	Ист.
Массовая скорость испарения горючего	w_{fuel}	кг/(м ² ·с)	$Acc \cdot (10^{(A-B/(C+T)) - P_a}) / (2 \cdot \pi \cdot R \cdot T / M_{fuel})^{0,5}$	[109]
Массовая скорость испарения окислителя	w_{oxi}	кг/(м ² ·с)	$Acc \cdot (P_0 \cdot e^{(-E_{oxi}/(R \cdot T)) - P_a}) / (2 \cdot \pi \cdot R \cdot T / M_{oxi})^{0,5}$	—
Коэффициент аккомодации испарения	Acc	—	0,5	—
Предэкспоненциальный множитель для расчета давления окислителя	P_0	Па	1222135	—
Коэффициенты Антония A для горючего	A	—	8,829	[109]
Коэффициенты Антония B для горючего	B	—	1221	[109]
Коэффициенты Антония C для горючего	C	—	–74,16	[109]

Продолжение таблицы В.2

Характеристика	Обозначение	Ед. изм.	Значение	Ист.
Предэкспоненциальный множитель аррениусовской зависимости для окисления горючего	k_{ign}	1/с	$7,3 \cdot 10^{11}$	—
Энергия активации процесса окисления горючего	E_{ign}	Дж/моль	25000	—
Теплота окисления паров горючего	Q_{ign}	Дж/кг	139000	—
Предэкспоненциальный множитель аррениусовской зависимости для испарения горючего	k_{fuel}	1/с	$8 \cdot 10^5$	—
Энергия активации испарения горючего	E_{fuel}	Дж/моль	58600	—
Тепловой эффект процесса испарения горючего	L_{fuel}	Дж/кг	$3,3 \cdot 10^5$	—
Предэкспоненциальный множитель аррениусовской зависимости для испарения окислителя	k_{oxi}	1/с	$8 \cdot 10^5$	—
Энергия активации процесса испарения окислителя	E_{oxi}	Дж/моль	13000	—
Тепловой эффект процесса испарения окислителя	L_{oxi}	Дж/кг	450000	—