

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Нигай Александр Герасимович

**МЕХАНИЗМЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЖИГАНИЯ  
ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ**

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Глушков Дмитрий Олегович

Томск – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ГОРЕНИЯ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ .....	19
1.1. Топливные составы и реологические характеристики.....	26
1.2. Процессы течения и распыления гелеобразных топлив .....	36
1.3. Процессы зажигания и горения гелеобразных топлив.....	45
1.4. Применение гелеобразных топлив на практике.....	52
Выводы по первой главе.....	57
ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	58
2.1. Составы гелеобразных топлив и их приготовление .....	58
2.2. Стабильность и реологические характеристики топливных эмульсий .....	73
2.3. Физико-механические характеристики топливных пеллет .....	84
Результаты и выводы по второй главе .....	92
ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ ГРУППЫ СОСТАВОВ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ .....	96
3.1. Экспериментальные методики исследования процессов зажигания и горения гелеобразных топлив .....	96
3.2. Закономерности и характеристики зажигания гелеобразных топлив в условиях локального кондуктивного нагрева .....	101
3.3. Закономерности и характеристики зажигания частиц гелеобразных топлив на основе этанола при лучисто-конвективном нагреве .....	111
3.4. Механизм и характеристики зажигания частиц маслonaполненных криогелей в разогретом до высоких температур воздухе .....	125
3.5. Механизмы и характеристики зажигания частиц маслonaполненных криогелей с добавлением мелкодисперсных твердых горючих частиц.....	135
Результаты и выводы по третьей главе.....	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	156
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	159
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	160

## ВВЕДЕНИЕ

Среди большого разнообразия конденсированных веществ, применяемых в качестве топлив, можно выделить твердые, жидкие и гелеобразные. Последние в настоящее время менее широко распространены на практике. Причиной этого является отсутствие общей теории зажигания и горения таких топлив, которая достаточно хорошо развита для твердых и жидких конденсированных веществ [1–5]. Физико-химические процессы, протекающие при зажигании и горении таких топлив, подробно изучены. Разработаны математические модели, например [6–10], которые позволяют достоверно прогнозировать основные характеристики их горения и использовать эти результаты при проектировании камер сгорания двигателей и энергоустановок, оптимизации режимов их функционирования. Разработка теоретических основ технологий энергогенерации при сжигании гелеобразных топлив невозможна без проведения фундаментальных исследований закономерностей протекания процессов зажигания и горения, а также определения их основных характеристик. Необходимость таких исследований и последующего практического применения объясняется существенными [11] преимуществами гелеобразных топлив в сравнении с другими типами конденсированных веществ.

Гелеобразные топлива по сравнению со смесевыми твердыми топливами имеют более высокие энергетические характеристики, в частности удельный импульс более 350 секунд тяги при усилии в 1 кг на 1 кг горючего [12]. Замена смесевого твердого топлива на гелеобразное топливо может позволить на практике относительно просто реализовать динамическое управление тягой двигателя во времени [11]. Также гелеобразные топлива по сравнению, например, с жидкими имеют менее высокие показатели пожарной опасности из-за относительно малых потерь на испарение и утечки при хранении [11]. Компоненты гелеобразных топлив и продукты их сгорания характеризуются, как правило, меньшим негативным воздействием

на окружающую среду по сравнению с типичными жидкими ракетными топливами [13]. Стоит отметить, что на практике гелеобразные топлива могут стать альтернативой смесевым твердым ракетным топливам. В состав последних входят два основных компонента – горючее и окислитель. Зажигание и последующее горение зарядов таких топлив происходит на открытой поверхности или в условиях газификации и диспергирования топливного заряда. Аналогичная схема работы двигателя (в первую очередь прямоточного воздушно-реактивного) может быть реализована при применении гелеобразных топлив. Эффект загущения отдельных компонентов (например, перспективных горючих или окислителей в жидком агрегатном состоянии) может стать основой для приготовления гелеобразных топливных составов, причем процессы плавления компонентов таких топлив (в отличие от газификации широко распространенных твердотопливных компонентов) и дальнейшего диспергирования частиц (или капель расплава) после попадания в камеру сгорания могут существенно интенсифицировать процесс выгорания топлива и повысить энерговыделение в единицу времени.

Реологические и физико-механические характеристики гелеобразных топлив могут достаточно существенно отличаться [11]. В зависимости от назначения и этапов жизненного цикла их состояние может изменяться – от жидкого с высокой вязкостью (например, на этапе приготовления топливных эмульсий) до твердого (например, на этапах хранения и применения, в том числе при низких температурах). В последнем случае основным отличием гелеобразного топлива от смесевого твердого топлива является другая совокупность физико-химических процессов, протекающих при нагревании. Например, при прогреве типичного смесевого твердого топлива на основе перхлората аммония и бутилкаучука (или других аналогичных компонентов) экзотермическое взаимодействие горючего компонента и окислителя происходит в прогретой области приповерхностного слоя [14]. Протекающие в течение индукционного периода процессы достаточно хорошо

описываются в рамках математической модели твердофазного зажигания конденсированного вещества [14, 15].

Для гелеобразного топлива характерно газофазное зажигание. При нагревании топлива протекают фазовые переходы (плавление и испарение), а горючая смесь формируется в результате смешения паров топлива с газообразным окислителем [16] или парами окислителя, который также входит в состав топлива. Для прогнозирования характеристик процессов газофазного зажигания гелеобразных топлив необходимы соответствующие физические и математические модели, которые должны достаточно существенно отличаться, например, от моделей зажигания твердых [14, 15] и жидких [17, 18] конденсированных веществ. Разработка таких прогностических моделей невозможна без установления достоверных механизмов и характеристик процессов зажигания и горения гелеобразных топлив.

Экспериментальные исследования этих процессов при разработке новых топлив представляют достаточно сложную задачу. Метрологическое обеспечение на высоком уровне экспериментов по изучению взаимосвязанных физико-химических процессов, одновременно протекающих в конденсированной фазе и газовой среде, во многих случаях трудно реализуемо на практике, например, вследствие относительно малых значений времен задержки зажигания, а также характерных размеров областей протекания интенсивных процессов теплопереноса, фазовых превращений и химического реагирования. Достаточно существенные ограничения требуют разработки современных экспериментальных методик, основанных на применении высокоскоростных программно-аппаратных средств регистрации характеристик быстропротекающих процессов. Результаты таких экспериментальных исследований представляют основу для разработки новых моделей зажигания, адекватно описывающих закономерности и достоверно прогнозирующих характеристики процесса.

При разработке новых топлив большое внимание уделяется решению проблемы их энергоэффективного и устойчивого зажигания. В настоящее время для инициирования горения твердотопливных зарядов в зависимости от их массогабаритных характеристик используют пиротехнические или пирогенные воспламенительные устройства [12, 19, 20]. Принцип действия энергоэффективного воспламенительного устройства гелеобразного топлива может быть основан, например, на локальном кондуктивном подводе энергии к топливному заряду небольшой группой источников ограниченного теплосодержания [11]. Предполагается, что основным преимуществом таких воспламенительных устройств по сравнению с пирогенными воспламенительными устройствами, принцип действия которых основан на зажигании основного топливного заряда горячими газообразными продуктами сгорания воспламенительного заряда, будут являться меньшие массогабаритные характеристики. Такой положительный эффект, несомненно, будет способствовать увеличению массы полезного груза ракеты-носителя. Применение же на практике пиротехнических воспламенительных устройств для зарядов гелеобразных топлив требует научного обоснования. Принцип действия таких устройств при твердофазном зажигании смесевых топлив основан на кондуктивном нагреве конденсированного вещества теплотой, выделяющейся в результате пропускания электрического тока через металлическую спираль, расположенную в приповерхностном слое топлива [19, 20]. Зажигание гелеобразного топлива происходит в газовой среде после формирования горючей газовой смеси. В таких условиях теплоты, кратковременно выделяющейся разогретой спиралью в конденсированной фазе, может быть недостаточно для формирования и воспламенения горючей газовой смеси.

В рамках другого направления практического применения гелеобразных топлив (в качестве горючего в прямоточных воздушно-реактивных двигателях или при факельном сжигании композиционных топлив в топках котлов) сделан вывод [11, 21–25] о существенно разных закономерностях

физико-химических процессов, протекающих при нагревании гелеобразных топлив и горючих жидкостей в обычном состоянии (на основе которых приготовлены гелеобразные топлива). При прогреве капли жидкого топлива интенсифицируется испарение с ее поверхности. Даже в условиях нагрева при относительно высоких температурах окружающей среды, например более 927 °С, вследствие протекания процесса испарения размер капли уменьшается монотонно [21–24]. Это достаточно хорошо описывается в рамках линейной зависимости изменения квадрата диаметра капли горючей жидкости от времени прогрева и последующего выгорания компонентов топлива [21–24]. В окрестности капли формируется парогазовая смесь, которая загорается при достижении предельных по температуре и концентрации условий. При воспламенении частиц гелеобразных топлив в течение индукционного периода реализуется другая совокупность физико-химических процессов [16]. В большей мере это связано с многокомпонентным составом топлива и в меньшей степени с его агрегатным состоянием в начальный момент времени. Если первый фактор является причиной диспергирования капель расплава гелеобразного топлива, то второй фактор ведет к увеличению времени задержки зажигания вследствие протекания эндотермического процесса плавления топлива на начальном этапе прогрева частицы. Диспергирование (как частичное, так и полное) капли расплавленного топлива, интенсифицирует процесс его выгорания [16, 23–28]. В отличие от жидких однокомпонентных топлив горючие пары начинают гореть не в малой окрестности капли, а в достаточно большой по размерам области, что положительно влияет на развитие процесса.

В связи с перечисленными выше перспективами применения гелеобразных топлив для решения широкого круга задач основные актуальные проблемы фундаментального характера состоят в разработке способов приготовления топливных составов на основе разных компонентов, определении их реологических и физико-механических характеристик, а

также установлении механизмов и характеристик процессов зажигания и горения топливных составов при разных условиях подвода теплоты.

Целью работы является установление по результатам экспериментальных исследований закономерностей (механизмов, характеристик, условий) зажигания группы ранее неизученных перспективных составов гелеобразных топлив на основе неорганических и полимерных органических загустителей, в том числе структурно-неоднородных, содержащих твердые мелкодисперсные горючие частицы, при лучисто-конвективном и локальном кондуктивном нагреве.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1. Экспериментальное обоснование возможности приготовления группы перспективных составов (пластично и упруго деформируемых) гелеобразных топлив, в том числе содержащих мелкодисперсные твердые горючие компоненты, и определение для этих составов реологических и физико-механических характеристик первичных топливных эмульсий и пеллет, соответственно.

2. Разработка экспериментальных методик, отличающихся от известных использованием программно-аппаратных комплексов высокоскоростной видеорегистрации быстропротекающих процессов, малоинерционной контактной регистрации температуры, для исследования процессов зажигания гелеобразных топлив при нагревании одиночных частиц в высокотемпературной среде окислителя и при взаимодействии топливных зарядов с локальными источниками нагрева с конечным запасом энергии.

3. Определение по результатам экспериментальных исследований процессов зажигания и горения группы перспективных составов гелеобразных топлив на основе этанола, керосина, дизельного топлива, отработанного масла, в том числе с добавлением мелкодисперсных твердых горючих частиц основных характеристик и условий зажигания таких топлив.



4. Установление механизмов зажигания гелеобразных топлив в широких диапазонах варьирования параметров группы значимых факторов (температура источника нагрева, начальная температура топлива, компонентный состав топлива, начальный размер топливных частиц).

5. Разработка физических моделей процессов зажигания и горения гелеобразных топлив при нагреве одиночных частиц топлива в высокотемпературной среде окислителя и локальном кондуктивном нагреве топливных пеллет источником ограниченного теплосодержания.

Научная новизна работы. Впервые на основании результатов выполненного цикла экспериментальных исследований, состоящего в обосновании возможности приготовления топливных составов, определении реологических характеристик эмульсий и суспензий и физико-механических характеристик пеллет, установлении основных закономерностей и определении значимых характеристик процессов инициирования горения, разработана группа физических моделей зажигания гелеобразных топлив на основе этилового спирта, керосина, дизельного топлива, отработанного масла нефтяного происхождения, в том числе с добавлением мелкодисперсных твердых горючих компонентов, описывающих физико-химические процессы, протекающие при нагреве частиц топлива (или капель расплава) в высокотемпературной среде окислителя и при локальном кондуктивном нагреве топливных пеллет источником с конечным запасом энергии.

Теоретическая значимость. Результаты выполненных экспериментальных исследований представляют собой новые знания о механизмах и характеристиках протекания физико-химических процессов в теории горения конденсированных веществ, а также являются основой для разработки и верификации предполагаемых к разработке математических моделей и алгоритмов численного решения задач зажигания и горения группы перспективных гелеобразных топлив при разных механизмах подвода теплоты.

Практическая значимость. Для гелеобразных топлив, приготовленных на основе группы жидких горючих компонентов, определены предельные условия

устойчивого зажигания, минимальные температуры источника энергии, необходимые для инициирования горения. Выявлены основные закономерности протекания физико-химических процессов в течение индукционного периода. Установлено влияние группы значимых факторов на характеристики зажигания.

Разработаны рекомендации для приготовления перспективных составов гелеобразных топлив, включающие описание способов подготовки компонентов, методов и условий их перемешивания, обеспечивающие стабильность топливных эмульсий и однородность структуры топливных пеллет.

Результаты диссертационной работы могут использоваться в авиакосмической отрасли, теплоэнергетике и энергетическом машиностроении для проектирования камер сгорания новых двигателей, расширения номенклатуры сырьевой топливной базы, обеспечения норм и требований пожаровзрывобезопасности, снижения экологической нагрузки на окружающую среду.

В авиакосмической технике гелеобразные топлива могут быть использованы как вместо жидких, так и вместо смесевых твердых ракетных топлив. В первом случае, минимизируя перечисленные выше недостатки жидких топлив, гелеобразные топлива предварительно будут плавиться в баке (за счет внутреннего источника энергии или теплоты набегающего высокотемпературного внешнего газового потока) и подаваться в жидком виде по топливопроводу в камеру сгорания. Во втором случае эффект загущения отдельных компонентов (например, перспективных горючих или окислителей, находящихся в жидком состоянии) может стать основой для приготовления смесевых топливных составов для прямоточных воздушно-реактивных двигателей, причем процессы плавления компонентов (в отличие от газификации широко распространенных твердотопливных компонентов) и дальнейшего диспергирования частиц гелеобразного топлива после попадания в камеру сгорания могут существенно интенсифицировать его выгорание и повысить энерговыделение в единицу времени.

В теплоэнергетике гелеобразные топлива представляют интерес, в первую очередь, с точки зрения снижения экологической и пожарной опасности отработанных масел, ежегодный объем производства которых составляет десятки миллионов тонн, а уровень переработки и повторного применения не превышает 15 %. Загущение отходов позволит снизить их опасность при хранении и транспортировке, а также в дальнейшем использовать в качестве энергоресурсов, например, в виде пеллет или брикетов в котлах со слоевым сжиганием топлива или в кипящем слое. Кроме этого в состав таких топливных композиций можно добавлять отходы углеобогащения (влажную угольную пыль) и низкосортные марки углей, самостоятельное применение которых в качестве энергоресурсов нецелесообразно, тем самым расширяя номенклатуру ресурсов топливно-энергетического сектора экономики в условиях уменьшения потребления высококачественных углеводородов и снижения экологической нагрузки отходов на окружающую среду.

#### Методы исследования.

Вязкость топливных эмульсий определена с использованием вискозиметра в рамках широко известных методик (измерение в условиях регулируемого внешнего давления вискозиметрами Убеллоде и гидростатического давления вискозиметрами Оствальда, Кэнон-Фэнске и Пинкевича). Измерение скорости сдвига в областях низких и средних значений проводилось с применением реометра. Реологическое поведение топливных эмульсий описано в рамках модели Гершеля-Балкли, применяемой для описания характеристик течения псевдопластических жидкостей.

Исследование характеристик упругой деформации топливных пеллет выполнено с использованием стандартной методики в рамках модели упругой деформации на основе закона Гука. Модуль упругости определялся по экспериментальным данным, полученным при измерении деформации цилиндрического пеллета вдоль оси симметрии, в виде разницы его размеров до приложения и после снятия нагрузки, а также значения напряжения, создаваемого в пеллете.

Экспериментальные исследования процессов зажигания и горения выполнены в рамках хорошо апробированной методики с использованием средств программно-аппаратного комплекса видеорегистрации быстропротекающих процессов, включающего высокоскоростную цветную видеокамеру Phantom V411 (Vision Research, США), программное обеспечение Tema Automotive (Image Systems AB, Швеция). При зажигании гелеобразного топлива металлической частицей выполнялось измерение температуры топливного пеллета в условиях плавления на разной глубине слоя с использованием малоинерционных термопар и высокоскоростного аналого-цифрового преобразователя. Для определения теплового потока, подводимого к частице (или капле расплава) гелеобразного топлива в течение индукционного периода, применялся оригинальный алгоритм, основанный на экспериментальных данных интенсивного изменения температур частицы (или капли расплава) и окружающей парогазовой среды в ее окрестности.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обоснована возможность приготовления перспективных гелеобразных топлив при использовании в качестве загустителей полимерных криогелей. В результате цикла заморозки / оттаивания при температурах минус 15 °С и плюс 20 °С, соответственно, топливная эмульсия переходит в гелеобразное состояние, обусловленное формированием полимерной матрицы, в ячейках которой расположены мелкодисперсные капли горючей жидкости. Содержание последней в топливе может достигать 80 % (при концентрации загустителя в водном растворе 10 %).

2. Впервые экспериментально установлены механизмы зажигания одиночных частиц трех групп гелеобразных топлив на основе полимерного загустителя: маслонаполненных криогелей (без добавления твердых частиц); маслонаполненных криогелей, содержащих мелкодисперсные (менее 140 мкм) твердые горючие частицы; безмасляных криогелей, содержащих мелкодисперсные частицы. Для первого и второго механизмов характерно диспергирование капли расплава, интенсифицирующее прогрев и зажигание

компонентов гелеобразного топлива. Третий механизм – аналогичен процессу зажигания частицы твердого натурального топлива.

3. Частицы гелеобразных топлив (массой 7–13 мг, размерами 2,5–3,1 мм) на основе широко распространенных горючих жидкостей (отработанное масло, рапсовое масло, этиловый спирт, дизельное топливо, керосин), в том числе с добавлением мелкодисперсных твердых горючих частиц, устойчиво воспламеняются (с последующим полным выгоранием) в условиях лучисто-конвективного нагрева при температурах источника 550–1000 °С. Времена задержки зажигания в зависимости от интенсивности подвода теплоты и компонентного состава топлива составляют 0,5–15 с (1–15 с для составов на основе маслонеполненных криогелей, 0,5–7 с для аналогичных составов с добавлением мелкодисперсных горючих частиц, 2–15 с для составов на основе мелкодисперсных твердых частиц без добавления жидкого горючего компонента). Если топливо не начало гореть в течение этого промежутка времени, то оно не будет гореть при более длительных временах вследствие полного испарения компонентов.

4. Варьирование начальной температуры топлива в широком диапазоне от -85 °С до 20 °С не влияет на механизм зажигания и горения топлива, но оказывает существенное влияние на время задержки зажигания. Чем меньше начальная температура топлива, тем больше длительность индукционного периода. Времена задержки зажигания и времена выгорания частиц топлив с температурой 20 °С и температурами от -85 °С до 20 °С отличаются на 25–95 %.

5. Впервые установлены скорости вдува паров в среду окислителя и движения мелкодисперсных фрагментов при диспергировании капель расплавов группы гелеобразных топлив. Скорости вдува паров горючего в окружающую газовую среду вблизи поверхности капли составляют до 3 м/с, размеры зон их распространения изменяются от 6 до 8 мм в зависимости от условий нагрева. Скорости движения мелкодисперсных фрагментов для криогелей на основе горючей жидкости составляют 1–2 м/с, для аналогичных составов с добавлением мелкодисперсных твердых частиц 1,5–2,5 м/с. Объемы

соответствующих областей выгорания мелкодисперсных фрагментов составляют  $0,7-8,0 \text{ см}^3$  и  $1,5-13,5 \text{ см}^3$ .

6. Впервые экспериментально установлен механизм зажигания пеллет гелеобразных топлив разогретыми до высоких температур металлическими частицами, отличающийся от механизма зажигания горючих жидкостей последовательным протеканием двух фазовых превращений в течение индукционного периода и постепенным погружением локального источника энергии в приповерхностный слой топлива. В таких условиях время задержки зажигания не превышает длительности процесса полного погружения остывающей частицы в расплав топлива.

#### Степень достоверности результатов исследования.

При проведении экспериментальных исследований использовались современные методы обработки полученных данных с применением метрологически аттестованной контрольно-измерительной аппаратуры. Контроль температуры при заморозке гелеобразных топлив в морозильной камере Artico ULUF 15 обеспечивался встроенным термопреобразователем сопротивления НСХ Pt1000 с погрешностью измерения не более  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . При приготовлении топлив измерение объемных долей компонентов выполнялось при помощи стеклянных колб первого класса точности с погрешностью не более  $0,5 \%$ , выполненных по ГОСТ 1770-74. Массовые доли компонентов топлив определялись при взвешивании на электронных аналитических весах ViBRA АН-420СЕ с дискретностью измерения  $1 \text{ мг}$  и погрешностью не более  $5 \text{ мг}$ . Допускаемая приведенная погрешность измерения вязкости эмульсий и суспензий вискозиметром Brookfield DV составляла менее  $1 \%$ . При определении модуля упругости и предела прочности топливных пеллет применялся манометр МПТИ с классом точности  $0,4$  и погрешностью измерения  $0,24 \text{ кПа}$ . Относительная погрешность измерения теплоты сгорания топлива аналитическим калориметром составляла не более  $0,1 \%$ . В экспериментах температура источника нагрева топливных и металлических частиц контролировалась встроенной в муфельную печь термопарой НСХ ХА с

погрешностью  $\pm 1$  °С. Систематическая погрешность определения времен задержки зажигания не превышала 0,5 %. Случайные погрешности для серий из 5–10 экспериментов, выполненных при идентичных начальных условиях, составляли менее 10 %. Погрешность канала измерения температуры топлива (для определения скорости распространения фронта плавления по координате соответствующей изотермы), состоящего из малоинерционной термопары НСХ ХА и осциллографа Rigol, составляла 1,5 %.

#### Связь работы с научными программами и грантами.

Диссертационная работа выполнена на стыке двух направлений научной деятельности Национального исследовательского Томского политехнического университета «Рациональное природопользование и глубокая переработка природных ресурсов» и «Традиционная и атомная энергетика, альтернативные технологии производства энергии». Основные результаты исследований в виде экспериментальных методик, теоретических следствий применяются в Национальном исследовательском Томском политехническом университете при подготовке магистров техники и технологии по направлениям «Теплоэнергетика и теплотехника», «Энергетическое машиностроение», а также аспирантов по направлениям «Физика и астрономия», «Электро- и теплотехника».

Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (Указ Президента Российской Федерации № 899 от 7 июля 2011 года): «Транспортные и космические системы», «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», а также Программе фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021–2030 годы) (Распоряжение Правительства Российской Федерации № 3684-р от 31 декабря 2020 года): подпрограмма 2 «Фундаментальные и поисковые научные исследования».

Диссертационное исследование выполнено в рамках реализации грантов РФФИ № 18-13-00031 «Разработка физических и математических моделей

зажигания гелеобразных топлив в условиях, характерных для космоса, Арктики и Антарктики» (2018–2020 гг., 2021–2022 гг.).

Личный вклад автора диссертации состоит в постановке задачи; планировании и проведении экспериментальных исследований; оценке случайных погрешностей измерения группы регистрируемых характеристик; обработке, анализе и обобщении полученных результатов; формулировании практических рекомендаций; апробации результатов на научных конференциях и их опубликовании в рецензируемых периодических научных изданиях; формулировке защищаемых положений и основных выводов диссертационной работы.

#### Апробация результатов исследования.

Основные положения и результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях: XXII Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», г. Томск, 2–7 апреля 2018 г.; Международная молодежная научная конференция «Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования», г. Томск, 24–26 апреля 2018 г.; XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 24–27 апреля 2018 г.; Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулева, г. Томск, 21–24 мая 2018 г.; Международная конференция «Физика и химия горения (ConfPhysChem'18)», г. Самара, 24–28 июля 2018 г.; XXI Всероссийская научная конференции с международным участием «Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии», г. Томск, 17–19 сентября 2018 г.; Международная научно-практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018», г. Севастополь, 24–27 сентября 2018 г.; XV Всероссийская школа-конференция молодых ученых с международным



участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики», г. Новосибирск, 20–23 ноября 2018 г.; Международная молодежная научная конференция «Тепломассообмен в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования», г. Томск, 23–25 апреля 2019 г.; XXII Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках», г. Москва, 20–24 мая 2019 г.; Всероссийская конференция «XXXV Сибирский теплофизический семинар», г. Новосибирск, 27–29 августа 2019 г.; 9-й Международный симпозиум по неравновесным процессам, плазме, горению и атмосферным явлениям NEPCAR-2020, г. Сочи, 5–9 октября 2020 г.; XVI Всероссийская школа-конференция молодых ученых с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики», г. Новосибирск, 24–27 ноября 2020 г.

#### Публикации.

По теме диссертации опубликовано 7 научных работ общим объемом 10 печатных листов в высокорейтинговых зарубежных периодических изданиях, индексируемых международными наукометрическими базами данных Web of Science и Scopus: International Journal of Heat and Mass Transfer (ИФ=4,947, Q1); Journal of the Energy Institute (ИФ=4,748, Q1); Energy and Fuels (ИФ=3,421, Q2); Industrial and Engineering Chemistry Research (ИФ=5,278, Q1); Powder Technology (ИФ=4,142, Q1); Thermochemica Acta (ИФ=2,762, Q2); Acta Astronautica (ИФ=2,83, Q1). Опубликовано 13 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

#### Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 271 наименования; содержит 187 страниц машинописного текста, 55 рисунков и 11 таблиц.

### Содержание работы.

В главе 1 выполнен анализ современного состояния научных исследований и достижений по горению гелеобразных топлив. Определены основные направления исследований, проблемы и нерешенные задачи. Отмечены основные отличия гелеобразных топлив по сравнению с жидкими и твердыми топливами.

Глава 2 содержит описание разработанных автором диссертации технологий приготовления гелеобразных топлив, экспериментальных стендов, методик определения реологических характеристик топливных эмульсий и физико-механических характеристик топливных пеллет.

В главе 3 приведены результаты исследования основных закономерностей и определения характеристик процессов зажигания гелеобразных топлив: маслonaполненных криогелей (без добавления твердых частиц); маслonaполненных криогелей, содержащих мелкодисперсные (менее 140 мкм) твердые горючие частицы; безмасляных криогелей, содержащих мелкодисперсные частицы; составов на основе этилового спирта с загустителем, на основе дизельного топлива с противотурбулентной присадкой в качестве загустителя, на основе керосина с диоксидом кремния, а также модельного состава на основе тяжелой нефти с высоким содержанием парафинов. Описаны разработанные физические модели зажигания гелеобразных топлив при разных механизмах подвода теплоты (лучисто-конвективном к одиночной частице топлива, локальном кондуктивном к топливному пеллету). Проанализировано влияние группы факторов на характеристики зажигания гелеобразных топлив.

В выводах приведены основные результаты диссертационного исследования.

## **ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ГОРЕНИЯ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ**

В настоящее время в разных отраслях промышленности широко используются три основных вида топлив: жидкие, твердые и газообразные. Жидкие топлива (бензин, дизельное топливо, керосин, гидразин, гептил, спирты, лигроин, бензоло-бензиновые смеси, мазут, керосин + метоксидиэтилборан / тетрагидрофуран и другие), как правило, применяются в двигателях внутреннего сгорания (автомобильный транспорт, судоходство, малая и гражданская авиация) [29], реактивных двигателях (авиакосмическая отрасль) [30], жидкостных ракетных двигателях [31], технологических установках в теплоэнергетике [32]. Твердые топлива (угли, горючие сланцы, металлизированные смесевые твердые топлива и другие) используются в качестве энергоресурсов угольных паровых и водогрейных котлов [33], доменных печей [34], твердотопливных ракетных двигателей и газогенераторов [35]. Газообразные топлива (метан, пропан, диметиловый эфир, коксовый газ и другие) нашли широкое применение в разных приложениях, но наиболее эффективно энергетический потенциал этих топлив используется при применении в газовых турбинах [36].

Помимо вышеперечисленных топлив в последнее время в транспортной и энергетической отраслях промышленности перспективным направлением развития является разработка эффективных составов и способов получения разного рода композиционных топлив: синтез-газ [37], водоугольные топлива [29], органоводоугольные топлива [38], суспензионные топлива [39], гелеобразные топлива [40], топливные брикеты [41]. Каждое из этих топлив имеет преимущества, отвечающие задачам повышения экологических, энергетических, экономических и эксплуатационных характеристик как технологических систем и устройств в транспорте и энергетике, так и процессов хранения, транспортировки и сжигания.

В последние годы перспективы освоения ближнего и дальнего космоса [42], а также районов Арктики, Антарктики и Крайнего Севера [43] являются основными стимулами для развития ракетно-космической отрасли и энергетического машиностроения, соответственно. Решение этих задач требует комплексного подхода к проведению фундаментальных исследований и использованию их результатов на практике для принятия рациональных технических решений при проведении опытно-конструкторских работ. Одна из основных проблем состоит в необходимости разработки новых топлив, изучения закономерностей физико-химических процессов и характеристик их зажигания и горения.

В конце XX – начале XXI века в ракетно-космической технике широкое применение получили твердые и жидкие топлива. Каждое из них имеет свои преимущества и недостатки относительно друг друга. К настоящему времени потенциал таких топлив в рамках современного уровня развития технологического прогресса раскрыт в полной мере [11, 21, 27]. Еще в 1933 г. С.П. Королёв обосновал эффективность применения жидкого кислорода, предложенного К.Э. Циолковским в качестве окислителя, и бензина, загущенного канифолью. Таким образом, первая ракета СССР имела гибридный двигатель, проработавший в полете около 18 секунд [44]. Также в СССР проводились испытания жидких ракетных топлив на основе загущенного гидразина. Повышение вязкости жидкого топлива способствовало снижению влияния негативного эффекта его расплескивания в баках на характеристики полета ракет [45]. Начиная с 60-х годов прошлого века, в США велись разработки топливных зарядов на основе шламовых жидкостей и гелей. В рамках ранних разработок по получению гелеобразных составов исследования в ВВС и ВМС США были сосредоточены в основном на сочетаниях ракетного топлива с гелями на основе гидразина.

Новый этап развития гелеобразные топлива получили в 80-х годах прошлого века из-за повышенных требований к характеристикам перспективных силовых установок, среди которых: управляемая тяга и

энергия двигателей, нечувствительность к внешним воздействиям, высокая удельная энергия топлива, его низкая токсичность, повышенная безопасность при обращении и хранении, низкие общие затраты на изготовление, продолжительный срок службы. В конце 80-х и 90-х годов работы в рамках тематики гелеобразных топлив начались также в Японии, Южной Корее, Израиле, Индии, Китае [46].

Это объясняется тем, что гелеобразные топлива являются перспективным энергоресурсом в рамках реализации программ развития ракетно-космической техники [21, 27, 47]. Основные преимущества гелеобразных топлив по сравнению с жидкими и твердыми топливами состоят [47] в аспектах безопасности (в случае утечки или разлива выделяется малое количество паров; низкая чувствительность к ударам, трению и электростатическим разрядам; низкая вероятность случайного воспламенения, т.к. горение является контролируемым и может быть предотвращено; трещины в структуре геля не влияют на увеличение площади горения и неконтролируемое горение или взрыв), производительности (относительно высокий удельный импульс и импульс плотности; относительно простое управление энергией) и хранения (возможность длительного хранения; гибкая упаковка; относительно низкое осаждение частиц). Гелеобразные топлива по сравнению со смесевыми твердыми топливами имеют более высокие энергетические характеристики [47]. Замена смесевого твердого топлива на гелеобразное топливо позволит на практике относительно просто реализовать динамическое управление тягой двигателя во времени [11]. Компоненты гелеобразных топлив и продукты их сгорания характеризуются, как правило, меньшим негативным воздействием на окружающую среду по сравнению с типичными жидкими ракетными топливами [13].

Кроме ракетных двигателей, разгонных ускорителей, газогенераторов гелеобразные топлива могут применяться в тепло- и электрогенерирующих установках. В условиях относительно низких температур окружающей среды

также перспективным направлением развития теории горения является создание энергоэффективных воспламенительных устройств топливных композиций. Приготовление гелеобразных топлив из эмульсий на основе горючих жидких и мелкодисперсных твердых отходов является перспективным направлением для экологически и экономически эффективной их утилизации по месту на объектах, отдаленных от крупных промышленных центров [48], или на крупных энергетических объектах после безопасной транспортировки. Наиболее опасное влияние на экологическую обстановку среди большого разнообразия источников загрязнения оказывают промышленные отходы [49]. Как правило, объемы производства таких отходов достаточно высоки, поэтому необходима разработка эффективных способов их переработки или хотя бы снижение уровня их опасного воздействия на окружающую среду до предельно допустимых значений.

Среди типичных отходов промышленного производства наибольшую опасность для окружающей среды представляют жидкие отходы [50], особенно нефтяного происхождения (отработанные масла, отходы нефтедобычи и нефтепереработки). Кроме негативного влияния на экосистему они характеризуются высокой пожарной опасностью. Лёгкие фракции нефтепродуктов оказывают токсичное действие на живые организмы и растения [50]. Следствием загрязнения является деградация растительных покровов, возрастает опасность попадания токсичных компонентов нефтепродуктов в водоемы, в том числе в пласты подземных вод питьевого назначения. Загрязнения такого рода носят долговременный характер, а рекультивация и устранение последствий являются дорогостоящими мероприятиями [51–53].

В настоящее время для утилизации жидких горючих отходов используются технологии тепловой десорбции, полного гидрирования [54, 55], приготовления органоводоугольных топлив [56]. Реализация таких технологий экономически эффективна на территории крупных промышленных центров с развитой инфраструктурой, а их применение на

отдаленных объектах (например, месторождениях полезных ископаемых) или при малых объемах производства отходов нецелесообразно. В связи с этим актуальной задачей является обоснование возможности эффективной утилизации жидких горючих отходов на месте их образования, в том числе на территориях с экстремальными климатическими условиями – Арктики и Антарктики [57]. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является приготовление гелеобразных топлив на основе горючих жидкостей [58]. В дополнение к вышеуказанным преимуществам гелеобразных топлив можно отметить простоту транспортировки, возможность сжигания в стандартных слоевых топках котлов или в топках с кипящим слоем, низкий уровень зольности.

Состояние гелеобразных топлив (определяемое реологическими и физико-механическими характеристиками) в зависимости от их назначения и характеристик окружающей среды может значительно отличаться – от жидкого (с высокой вязкостью) до твердого (упруго-деформируемого). В рамках теорий зажигания твердых и жидких конденсированных веществ [1–4, 59] в полном объеме изучены механизмы и характеристики протекания физико-химических превращений при нагревании смесевых твердых топлив и жидких топлив, разработаны соответствующие прогностические математические модели. Результаты экспериментальных исследований [21, 27] свидетельствуют о достаточно существенном отличии закономерностей и характеристик физико-химических процессов, протекающих при зажигании и горении гелеобразных топлив, по сравнению с типичными твердыми и жидкими топливами. Поэтому актуальной задачей является установление закономерностей и характеристик процессов зажигания и горения гелеобразных топлив различного компонентного состава.

Анализ публикаций в высокорейтинговых журналах, индексируемых международными наукометрическими базами данных Web of Science и Scopus, позволил выделить следующие основные направления исследований в рамках тематики гелеобразных топлив:

1. Разработка топливных составов на основе разных компонентов и изучение их реологических характеристик [60–63].

2. Исследование процессов течения гелеобразных топлив (неньютоновских жидкостей) в каналах, их впрыск в камеру сгорания и последующее распыление [64–67].

3. Изучение процессов зажигания и горения топливных составов [16, 21, 27, 68–73].

4. Применение топлив на практике в качестве перспективных энергоресурсов [29, 30, 36, 37, 56, 74].

Наиболее широко известные на международном уровне специалисты и научные коллективы в рамках каждого из перечисленных направлений исследований по тематике гелеобразных топлив приведены в таблице 1.1.1.

Таблица 1.1.1. Специалисты в области тематики гелеобразных топлив

№	Направления исследований	Исследователи и научные коллективы	Ссылки
1.	Приготовление топлив	Манжай В.Н. и Фуфаева М.С. Dove M.F.A. и др. Mishra D.P. и Padhwal M.B. Munjaj N.L. и др. Varma M. и др. Varghese T.L. и др.	[75, 76] [77] [63] [61] [60] [78]
	Реология	Campanella O.H. Franco P. и др. Jyoti B.V.S., Baek S.W. Gupta B.L. и др. Rahimi S. и Natan B.	[79] [80] [81] [60, 61] [64]
2.	Гидродинамика	Campanella O.H. Liao W. -H. и Massoudi M. Rahimi S. и Natan B. Rahimi S. и др. Воропаев С.И., Смирнов С.А., Тестик Ф.Я. Zhang B. и Song J.	[82] [83] [84] [85] [71] [72]



## Окончание таблицы 1.1.1.

№	Направления исследований	Исследователи и научные коллективы	Ссылки
2.	Распыление	Green M.J. и др. Koo J. Mansour A. и Chigier N. Rahimi S. и Natan B.	[73] [86] [65] [87, 88]
3.	Зажигание и горение	Antaki P. и Williams F.A. Bhatia R. и Sirignano W.A. Clausen L.C. и др. Cohen Y. и др. Galecki D.L. Jyoti B.V.S., Naseem M.S., Baek S.W. Law C.K. и др. Mishra D.P., Patyal A., Padhwal M. Nachmoni G. и Natan B. Palaszewski B. Takahashi F. и др. Turns S.R. и др. Solomon Y. и др. Williams F.A.	[89] [90] [91] [23] [69] [92] [93] [16, 27] [68] [94] [95] [96] [23] [97]
4.	Практическое применение	Манжай В.Н. и Фуфаева М.С. Ciezki H.K. и Naumann K.W. Кукушкин В. и Иванченко А. Palaszewski B. и др. Tavangar S. и др.	[75, 76] [98] [99] [100] [101]

Далее приведены результаты анализа основных достижений последних лет для каждого из перечисленных направлений исследований в рамках тематики гелеобразных топлив, причем основное внимание уделено первому и третьему направлениям (приготовление и реология, зажигание и горение), которым в полной мере соответствуют результаты выполненного диссертационного исследования.

### 1.1. Топливные составы и реологические характеристики

Под гелеобразным топливом, как правило, понимают [11] горючую жидкость, загущенную специальными добавками до состояния консистентных жидкостей или упругих гелей. Они отличаются от типичных ньютоновских жидкостей законами течения [60, 61, 71, 72]. Для них характерно предельное напряжение сдвига, при превышении которого реализуется свободное течение [60, 61]. В загущенных горючих относительно просто реализуется достаточно равномерное распределение мелкодисперсных частицы металлов, которые длительно могут находиться во взвешенном состоянии благодаря относительно высокой вязкости этих топливных систем. В некоторых гелеобразных топливах для повышения прочности зарядов применяют армирование проволочной сеткой или сотовыми конструкциями из алюминия, магния или бериллия, которые одновременно являются высокоэнергетическими горючими компонентами.

В зависимости от типа загустителей в настоящее время в научной периодической литературе условно принято [11, 102, 103] выделять два принципиально отличающихся (по реологическим и физико-механическим характеристикам) вида гелеобразных топлив. С одной стороны, это «мягкие вещества», которые проявляют физико-механические характеристики как твердого вещества, так и жидкости в зависимости от уровня напряжений сдвига [11, 102]. С другой стороны, это материалы с трехмерным упруго деформируемым твердым каркасом, содержащим в ячейках матрицы мелкодисперсные капли жидкости [103]. Первый вид топлив получается, как правило, путем добавления в горючие жидкости органических и неорганических загустителей, второй – в результате добавления полимерных загустителей. Реологические, физико-механические и физико-химические характеристики горючих жидкостей достаточно существенно изменяются после загущения. Сразу после получения гелеобразных составов и в течение некоторого промежутка времени при хранении их вязкость увеличивается на

несколько порядков по сравнению с горючими жидкостями в обычном состоянии, а плотность существенно возрастает, особенно если в состав топлива добавляются мелкодисперсные твердые частицы, например, металлов [104]. Эти компоненты также способствуют росту теплового эффекта процесса горения [105] и удельной плотности энергии [11]. Таким образом, получение и применение на практике гелеобразных топлив может обеспечить высокий уровень контроля эксплуатационных характеристик, однородность и воспроизводимость топливных составов, а также энергетических характеристик.

Номенклатура компонентов и составы гелеобразных топлив разнообразны [29–35], поэтому методика их приготовления в каждом конкретном случае может достаточно существенно отличаться [21, 27, 47, 59–62]. Тем не менее, основным технологическим этапом является перемешивание компонентов топлива для растворения жидких или твердых мелкодисперсных (размер частиц составляет менее нескольких сотен микрометров) загустителей в горючей жидкости. В процессе приготовления состава компоненты топлива могут нагреваться для интенсификации их растворения путем перемешивания мешалкой или гомогенизатором для получения однородной структуры. Время перемешивания компонентов также может варьироваться в широких диапазонах от нескольких минут до нескольких часов [21, 27, 47, 56–62]. Современные методики приготовления [21, 27, 47, 59–62] позволяют получать составы гелеобразного топлива с однородной структурой по всему объему без расслоения компонентов даже при последующем хранении и транспортировке. При типичных температурах окружающей среды на поверхности Земли обычно не требуется поддержания специфических условий (например, криогенных температур) для сохранения гелеобразной структуры топлива, предотвращения образования твердых осадков или пленок жидкости на поверхности.

В связи с широким разнообразием составов структура гелеобразных топлив может существенно отличаться [23, 106]. Обычно их структура

соответствует структуре полимерных гелей на основе винилиденхлорида / метакрилата и поливинилового спирта. Полимерные связи образуются путем физического агрегирования (преимущественно неупорядоченного), но с областями локального порядка. В этих гелях первичные молекулы обычно имеют линейные структуры конечного размера, которые связаны друг с другом либо посредством образования кристаллитов, включающих пучки цепей, либо посредством многоцепочечных спиралей, охватывающих последовательности, состоящие из нескольких единиц в каждой цепи. В результате формируется «бесконечная» полимерная цепочка, которая распространяется на всю систему в целом. Такие гели являются обратимыми, они могут быть растворены и преобразованы путем циклического изменения температуры [23, 106].

Типичные составы гелеобразных топлив (горючее + загуститель) следующие [11, 16, 21, 27, 60–62, 63, 64–67, 68–70]: гидразин + карбопол (или коллоидный кремнезем, сульфатированные галактозные полимеры, пектин, кельзан); несимметричный диметилгидразин + метилцеллюлоза (или гидроксиэтилцеллюлоза, гидроксиметилцеллюлоза, этилцеллюлоза, агар-агар, диоксид кремния); монометилгидразин + гидроксипропилцеллюлоза (или целлюлоза + гидроксиэтилцеллюлоза); гидразин/несимметричный диметилгидразин (1/1-1/4) + эфиры гидроксипропилцеллюлозы; гидразин/монометилгидразин/несимметричный диметилгидразин + гидроксиэтилцеллюлоза (или ацетат целлюлозы); керосин RP-1 + SiO<sub>2</sub>; керосин JP-10 + соединения целлюлозы (или сополимеры полиэтилена); керосин + комплекс органотфильной глины и пропиленгликоль; керосин Jet A1 + Thixatrol ST + ксилол.

В настоящее время введены в рассмотрение характеристики неньютоновских жидкостей, в общем, и гелей, в частности, в соответствии с их реологическими характеристиками (рисунок 1.1.1). Основными из них являются: напряжение сдвига ( $\text{Па}$ ), предел текучести ( $\text{Па}$ ), скорость сдвига ( $1/\text{с}$ ), вязкость в условиях сдвига ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ ), вязкость ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ ). Их значения

характеризуют поведение гелеобразных топлив при практическом применении. По реологическим характеристикам гелеобразные топлива могут быть условно разделены на три категории [11, 87]: 1) материал с псевдопластическим или сдвиговым разжижением с низкой текучестью (предел текучести 1–20 Па); 2) вязкоупругая жидкость / твердое вещество (предел текучести 1–400 Па); 3) материал с тиксотропной текучестью (предел текучести 50–500 Па). Как правило, основными результатами исследований реологических характеристик гелеобразных топлив являются зависимости их значений от концентрации загустителя и температуры окружающей среды [61, 88]. Чем меньше концентрация загустителя и выше температура, тем меньше вязкость топлива в жидком состоянии (до загущения) и меньше упругость в гелеобразном состоянии (после загущения). Такие зависимости описываются специальными аппроксимационными уравнениями [88].

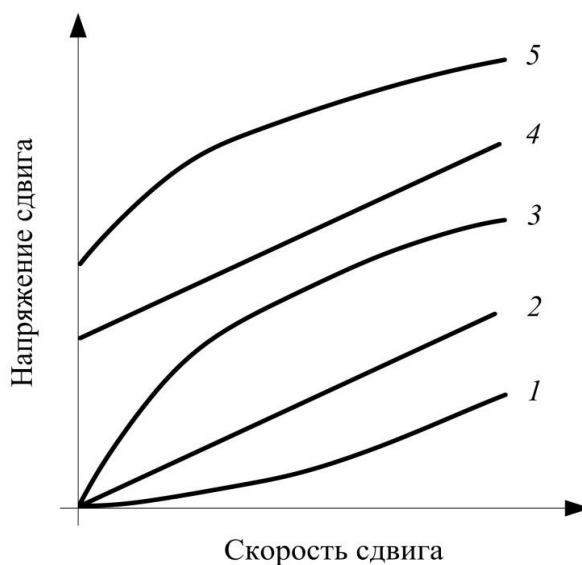


Рисунок 1.1.1. Зависимости напряжение сдвига от скорости сдвига, иллюстрирующие поведение ньютоновских и неньютоновских жидкостей [11, 107]: 1 – сдвиговое загущение; 2 – ньютоновское; 3 – сдвиговое разжижение (степенной закон); 4 – пластичное, ньютоновское с пределом текучести (Bingham); 5 – сдвиговое разжижение с пределом текучести (Herschel-Bulkley)

Преимущественно потенциальные технологии применения гелеобразных топлив, например, в ракетных и прямоточных воздушно-реактивных двигателях, форсажных камерах, предполагают реализацию процессов их транспортировки по трубопроводам, подачи в камеру сгорания, организации непосредственно горения аналогично процессам, характерным для типичных жидких топлив в обычном состоянии [11, 102, 103–105]. В зависимости от типа загустителя для перекачки и распыления гелеобразного топлива подобно жидкому требуется или приложить напряжения сдвига выше предела текучести для составов на основе органического загустителя, или нагреть до температуры, превышающей температуру плавления полимерного загустителя. Кроме этого гелеобразные топлива, преимущественно содержащие твердые горючие компоненты, могут применяться в виде топливных пеллет или брикетов в качестве энергоресурсов на объектах малой энергетики. Стоит отметить, что кроме загущения горючих жидкостей для решения некоторых задач на практике также используют гелеобразные окислители [108, 109].

На ранних этапах развития тематики гелеобразных топлив в середине XX века они рассматривались исключительно в качестве замены смесевых твердых ракетных топлив [108–113]. Согласно этому соображению разрабатывались соответствующие рецептуры первых составов гелеобразных топлив и окислителей (таблица 1.1.2).

Таблица 1.1.2. Составы гелеобразных топлив (Т) и окислителей (О)

Топливо + окислитель	Загуститель	Добавки	Примечание
Метанол, этанол, изопропанол, ацетон [108]	Органические эфиры кремниевой или титановой кислоты, кремнезём	Водн. NaOH	- Горит в твердой фазе - Загущение гидролизом эфира - Водн. NaOH ускоряет загущение - Вода уменьшает образование сажи

Продолжение таблицы 1.1.2.

Топливо + окислитель	Загуститель	Добавки	Примечание
Сшитый полиметилвиниловый эфир (Т) + соединения нитрометаново-го класса (О) [109]	Сшитый полиметилвиниловый эфир	- N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - Ацетофенон - Al/B/Mg/Al-Mg/Al-Zn/Al-Cu - Катализаторы горения: Cu/ Ni/Cu или хромиты Ni или оксиды/ ферро или феррицианиды/ дихромат аммония	- Горит в твердой фазе - Специализированная мешалка - Гель обладает пределом текучести - Образование металлических агломератов в геле (Al, Mg, Ti, или Be) - 25/75 (Т/О) имеет удельный импульс 270 с
Al/Be/гидразин + тетранитрометан [110]	Черный бор/ СМС/ПВХ/ тиксин/мыла из щелочных металлов/ диоксид кремния/ технический углерод/порошки сверхтонкого металла	Неориентированные волокна (металлические/неметаллические)	- Концентрация горючего 10–30 % - Жидкий окислитель загущен - Волокна и гелеобразный окислитель должны иметь подобные свойства
Дымящая азотная кислота, ингибированная красная дымящая азотная кислота, интергалогены [111]	Сажа (2–10 %)	Катализаторы из гидридов легких металлов	- Загуститель должен быть приготовлен специальным способом, чтобы получить объёмный каркас - Тиксотропный - С учетом предела текучести (4–150 Па) - Малое время релаксации - Механическое/ультразвуковое смешивание - Загуститель улучшает удельный импульс - Взаимодействие с воздухом ограничено внешней поверхностью
Большое количество комбинаций топлива и окислителей [112]	- Большое количество загустителей - Преимущественно кремнезем	Возможны	- Задаются основные свойства загустителей

## Окончание таблицы 1.1.2.

Топливо + окислитель	Загуститель	Добавки	Примечание
5–75 % об. частиц углеродсодержащую топлива + жидкие топлива (уголь/кокс/ битуминозный песок/сланец/ древесина/ макулатура/ биомасса/уголь/ агроотходы + масла/бензол/ ацетон/ хлорированные растворители/ керосин) [113]	- Сажа - Thixcin R - НРС - Доломит - Каолин		- Жидкое топливо низкого качества, смешанное с твердым углеродсодержащим топливом, для использования в масляных горелках - Размер ячейки для твердого топлива 200–325 - Тиксотропный - Предел текучести 2–30 Па

Однако позже было предложено использовать гелеобразные топлива вместо жидких ракетных топлив [102, 114], т.к. загущение последних позволяло минимизировать их основные эксплуатационные недостатки, а также улучшать энергетические характеристики преимущественно за счет добавления порошков металлов, частицы которых можно достаточно равномерно распределять в объеме загущенной горючей жидкости. Это привело к тому, что гелеобразные топлива стали характеризовать как неньютоновские жидкости. Наиболее широко используемые в настоящее время составы при проведении экспериментальных исследований приведены в таблице 1.1.3.

Таблица 1.1.3. Составы типичных гелеобразных топлив

Горючее <sup>а</sup>	Загуститель <sup>а</sup>	Добавки <sup>а,б,в</sup>	Примечания
Вода (98,5 %) [27]	Карбопол 941 (0,5 %) (2–7 мкм)	NaOH (1 %)	Механическое смешивание
JP-5 JP-8 IRFNA HP [150]	АО (2–5 %) SiO <sub>2</sub> (4–8 %) SiO <sub>2</sub> (3–5 %) SiO <sub>2</sub> (5–7 %)	–	Механическое смешивание



## Окончание таблицы 1.1.3.

Горючее <sup>а</sup>	Загуститель <sup>а</sup>	Добавки <sup>а,б,в</sup>	Примечания
Jet A1 (85 %) [84]	Thixatrol 289 (7,5 %)	МІАК (7,5 %)	Механическое смешивание
Jet A1 (NA) [115]	Thixcin R (4–7 %)	NA	Смешивание при 40–60 °С в течение 2,5 ч при 1000 об./мин.
ММН [116]	НРС (3 %) Аэросил (6 %) Hybrid Gel (2–3 %)	–	Механическое/ акустическое смешивание при 60 °С
Jet A1 (85 %) [63]	Тиксатрол ST (7,5 %) (23 мкм)	Ксилол (7,5 %)	Смешивание при 63 °С в течение 1 ч при 1200 об./мин.
ISROsene (85–65 %) [117, 118]	Тиксатрол ST (7,5 %) (23 мкм)	Ксилол (7,5 %) Нанооксид алюминия (50–150 нм) Олеиновая кислота (10 %)	Смешивание при 63 °С в течение 1 ч при 1200 об./мин.
RP-1 [119]	Карбосил (5 %) (44 мкм)	0–55 % Alex (100 нм) Tween 85 (0–1,3 %)	–

Примечания:

<sup>а</sup> – относительные соотношения компонентов в % мас.;

<sup>б</sup> – весовые проценты поверхностно-активного вещества зависят от содержания металла;

<sup>в</sup> – жидкие добавки используются в качестве растворителей для загустителей.

Значительный объем исследований, связанных с разработкой топливных составов, направлен на выявление подходящих типов загустителей для конкретных горючих жидкостей и окислителей [11, 120]. В таблице 1.1.3 приведено лишь небольшое число пар «загуститель – топливо» и условия приготовления конечного продукта. Как правило, большинство загустителей являются коммерчески доступными готовыми соединениями. Используются как неорганические [121], так и органические загустители, причем многие из них являются полимерными [122]. Некоторые наиболее типичные критерии выбора загустителей следующие [73, 121, 122]. Это должны быть соединения, которые применимы в малых концентрациях, они должны быть горючими, обеспечивать обратимую систему. Также загустители должны быть неагрессивными, безопасными для окружающей среды и экономически доступными.

Неорганические загустители, например кремнезем, хорошо сочетаются с топливом и окислителем [121]. Но они инертны и, следовательно, их применение заведомо ведет к потерям и снижению энергетической эффективности топлива при горении. Кроме того, их склонность к образованию ковалентных связей снижает обратимость гелеобразного топлива и отрицательно влияет на его характеристики текучести.

Полимерные загустители, такие как Carborol, соединения целлюлозы, Xanthan и другие используются в качестве водных растворов для загущения горючих жидкостей. Эти соединения представляют собой полимеры с линейной или разветвленной цепью и образуют прочную запутанную или сшитую сеть через водородные связи при растворении в воде [122]. Целлюлозные соединения и агар-агар могут загущать только топлива. Хотя реология этих полимерных гелей проявляет характеристики разжижения при сдвиге, молекулярное связывание полимерных цепей с водой препятствует разрушению жидкости и последующему образованию аэрозоля, что ухудшает распыление. Тем не менее, распыление может быть достигнуто для топлив, содержащих агар-агар в качестве загустителя, который поглощает воду и образует сеть вокруг жидкости, а не связывается с ее молекулами [73]. Эти примеры иллюстрируют важность взаимодействия загустителя с жидкостью при распылении топлива и подчеркивают необходимость правильного выбора загустителя.

В отличие от полимерных гелей для получения некоторых органических гелей на основе органических жидкостей используют низкомолекулярные загустители [123]. Органогели напоминают полимерные гели по структуре молекулярных связей, образующих матрицу, в ячейках которой расположены мелкодисперсные капли жидкости. Их распыление легче по сравнению с полимерными гелями благодаря компоненту с пониженной вязкостью при растяжении. Более того, они сгорают вместе с жидким топливом и окислителем. Например, производное касторового масла Thixcin R используется для загущения суспензии угля и масла [113], а также Jet A1

[184]. Достаточно широко используются другие производные касторового масла в качестве неполимерного органического загустителя – Thixatrol [27, 63, 98, 117, 118, 124, 125], Thixatrol ST [27, 63, 98, 124, 122, 126], MPA 60 [127], Thixatrol 289 [128, 129], Thixcin R [113, 125], Thixatrol Plus [130].

Среди неорганических загустителей и, скорее всего, среди всех типов загустителей, используемых для приготовления гелеобразных топлив, наиболее широко используются различные формы диоксида кремния [130–135], например, такие как карбосил (Cabosil) и аэросил (Aerosil). Стоит отметить, что результаты многочисленных исследований свидетельствуют о необходимости соблюдения осторожности при выборе этих коммерчески доступных силикагелевых загустителей для получения гелеобразных топлив, т.к. последние не всегда удовлетворяют основным типичным требованиям к реологическим свойствам и физико-механическим характеристикам. К настоящему времени предложено большое число комбинаций между широко распространенными жидкими топливами и загустителями, но лишь малая часть этих топливных составов когда-либо была использована при проведении экспериментальных исследований процессов распыления и горения гелеобразных топлив.

Не менее важными компонентами гелеобразных топлив являются энергетические добавки, например, порошки металлов. Концентрация металла является определяющим фактором, если он используется в качестве энергетической добавки [122, 129, 136]. Типичный диапазон содержания металлов в топливе по массе составляет 5–50 % [122, 129, 136]. На рисунке 1.1.2 приведено сравнение теплот сгорания жидких топлив и порошков металлов, которые используются для приготовления гелеобразных топлив. Для сравнения на рисунке 1.1.2 также приведены теплоты сгорания газов и полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (НТРВ). Последний можно рассматривать как типичное твердое топливо. Массовые и объемные теплоты сгорания, используемые для сравнения, связаны с плотностью топлива, поэтому чем выше плотность, тем больше значение  $\Delta H_{с,об}$ .

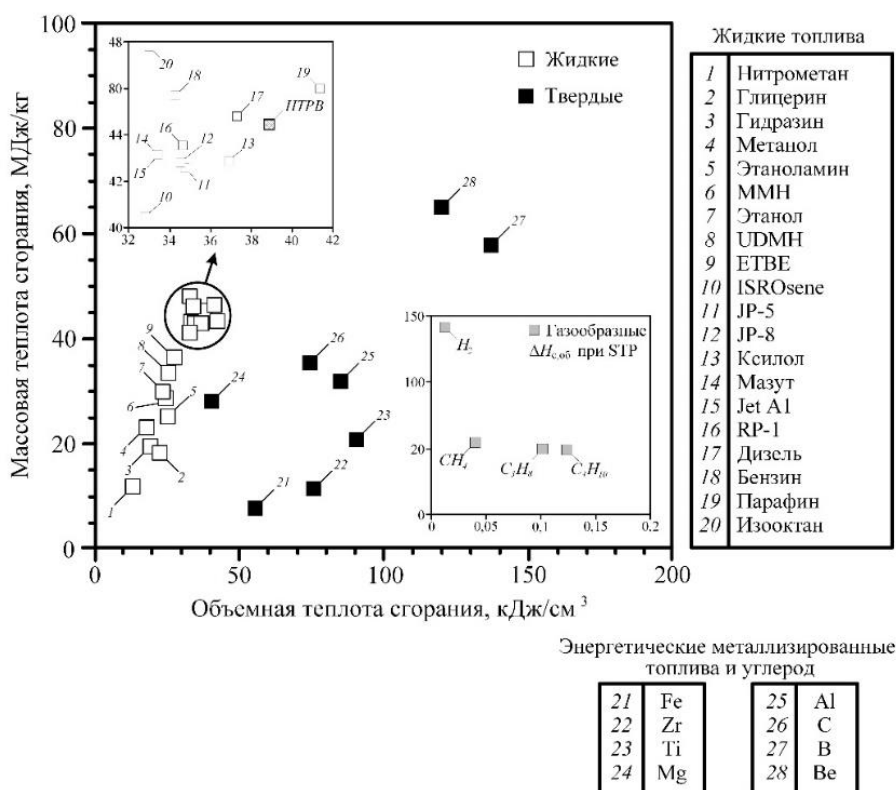


Рисунок 1.1.2. Сравнение массовых и объемных теплот сгорания газообразных, жидких и твердых топлив, а также металлов и углерода (топлива в каждой выделенной группе пронумерованы в порядке возрастания  $\Delta H_{с,мас}$ )

Стоит отметить, что структура гелеобразных топлив и их реологические характеристики, определяемые в первую очередь компонентным составом, непосредственно влияют на характеристики течения геля (или расплава) по трубопроводу, впрыска в камеру сгорания, распыления, последующего воспламенения и горения.

## 1.2. Процессы течения и распыления гелеобразных топлив

Закономерности транспортировки и перекачки типичных гелеобразных топлив внутри каналов, трубопроводов аналогичны закономерностям течения высоковязких жидкостей [137]. В рамках данного направления можно выделить две основные задачи [11]: изучение закономерностей процессов течения гелеобразного топлива по трубопроводу и через инжектор.

Тиксотропный эффект доминирует в каналах [84], где топливо протекает в течение длительного промежутка времени. В таких условиях значения скорости сдвига не превышают 5000 1/с. В любом случае соотношение диаметр / длина трубопровода может быть важным конструктивным параметром. Эффект разжижения при сдвиге преобладает в инжекторах [64, 65], где топливо находится в течение относительно короткого промежутка времени (около 1 мс). Инжекторы малы как по длине, так и по площади поперечного сечения, поэтому скорости сдвига, развиваемые в инжекторах, достаточно велики (более  $10^4$  1/с). Как правило, давление варьируется в диапазоне 0,1–1,6 МПа при транспортировке гелеобразного топлива по трубопроводам и его впрыске в камеру сгорания [71, 72, 82–85].

Актуальной задачей для практического приложения является увеличение расхода топлива при постоянном диаметре трубопровода [84, 85, 99]. В отличие от жидких топлив, где традиционным способом решения проблемы является варьирование давления, перспективно увеличение расхода гелеобразного топлива в результате повышения температуры стенки трубы (чем выше температура, тем меньше вязкость и, как результат, выше расход топлива). Недостатком указанного способа регулирования расхода топлива при постоянном давлении является высокая инерционность процесса. Такой метод регулирования может быть использован при сжигании топлива, если отсутствует необходимость динамического изменения мощности горелочного устройства. При сжигании топлива в горелках с высокой интенсивностью изменения производительности более эффективным является применение гибридной системы регулирования расхода топлива, основанной на одновременном варьировании давления потока и температуры топлива [138]. Параметры работы этой системы влияют не только на характеристики транспортировки топлива, но и на характеристики его распыления в камере сгорания.

Мелкодисперсное распыление гелеобразных топлив необходимо для достижения высокой эффективности процесса горения. Распыление

неньютоновских жидкостей значительно отличается от распыления ньютоновских, но к настоящему времени широко известно мало результатов об исследовании влияния реологических свойств на характеристики распыления неньютоновских жидкостей [65, 137, 139]. Основными характеристиками, исследуемыми при распылении неньютоновских жидкостей, являются: массовый расход, угол распыления топлива инжектором, длина разрыва мембраны спрея, распределение капель по размерам и их концентрация в потоке.

Высокоскоростная видеорегистрация процесса распыления [73] позволила установить, что аэрозоли типичных ньютоновских жидкостей характеризуются более тонким и равномерным распылением по сравнению с неньютоновскими жидкостями, что объясняется [73] относительно высокой вязкостью последних. Установлено [73], что характеристики распыления улучшаются при увеличении массового расхода топлива при постоянном массовом расходе газа. В настоящее время актуальной задачей является исследование закономерностей и характеристик распыления неньютоновских жидкостей, содержащих твердые микро- [137] и наночастицы [118]. Мелкодисперсные частицы в составе гелеобразного топлива определяют его реологические характеристики, механизмы разрушения и внешний вид вихревого аэрозоля. В результате экспериментальных исследований [118] выявлены два новых режима формирования потока аэрозоля: «открытый обод с отверстиями» и «ударная волна с продольными связками». Отверстия и их динамика имеют решающее значение в этих режимах. Отверстия образуются в результате разрыва или прокола поверхности мембраны, оба из которых возможны из-за скопления частиц, что приводит к повторяющимся структурам течения. Эти структуры распадаются на продольно ориентированные связки. Неньютоновские эффекты проявляются в задержке разрыва связки и изменении в режиме разрыва. Вязкоупругие эффекты проявляются в виде втягивания связок в условиях низкого перепада давления. Постепенный распад и неоднородное распределение частиц по

мембране может привести к появлению локальных центров зажигания распыляемого гелеобразного топлива [118].

Гелеобразные топлива являются реологически сложными неньютоновскими жидкостями. Вязкость, предел текучести, тиксотропия, вязкоупругость наиболее важные реологические характеристики, которые определяют не только форму гелеобразного топлива, но и стабильность свойств на всех этапах его жизненного цикла. В течение этого промежутка особенно важен контроль вязкости гелеобразного топлива. Предел текучести актуально контролировать на этапе хранения, распыления и горения. Контроль параметров тиксотропии важен на этапе приготовления и хранения, а вязкоупругости на этапе горения.

Типичный процесс сжигания гелеобразного топлива (рисунок 1.2.1) на практике состоит из шести основных последовательных этапов [23, 68, 140–142]: 1) хранение; 2) перемещение из топливного бака в транспортный канал; 3) движение по топливопроводу (преимущественно по трубопроводам); 4) распыление (или диспергирование); 5) движение фрагментов топлива (частиц или капель) в камере сгорания; 6) плавление, испарение и горение топлива.

Хранение является самым продолжительным этапом, в течение которого гелеобразное топливо подвергается наименьшему сдвигу (рисунок 1.2.1), обусловленному действием силы тяжести.

На втором этапе в условиях перемещения гелеобразного топлива из бака в транспортный канал [23, 68, 140–142] скорость сдвига составляет  $2,4 \text{ с}^{-1}$  (рисунок 1.2.1) при скорости течения топлива  $0,015 \text{ м/с}$  и характерном времени около  $53 \text{ с}$ . Этапы с третьего по шестой быстропротекающие, каждый из них реализуется менее, чем за  $1 \text{ с}$  [23, 68, 140–142]. Скорость сдвига на каждом из этих этапов изменяется в широких диапазонах и зависит от конструкции технологических элементов и скорости перемещения в них топлива.

На третьем этапе (рисунок 1.2.1) скорость сдвига, зарегистрированная в условиях движения гелеобразного топлива по трубопроводу со скоростью 2,4 м/с в течение 0,84 с [23, 68, 140–142], составляет  $4,8 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

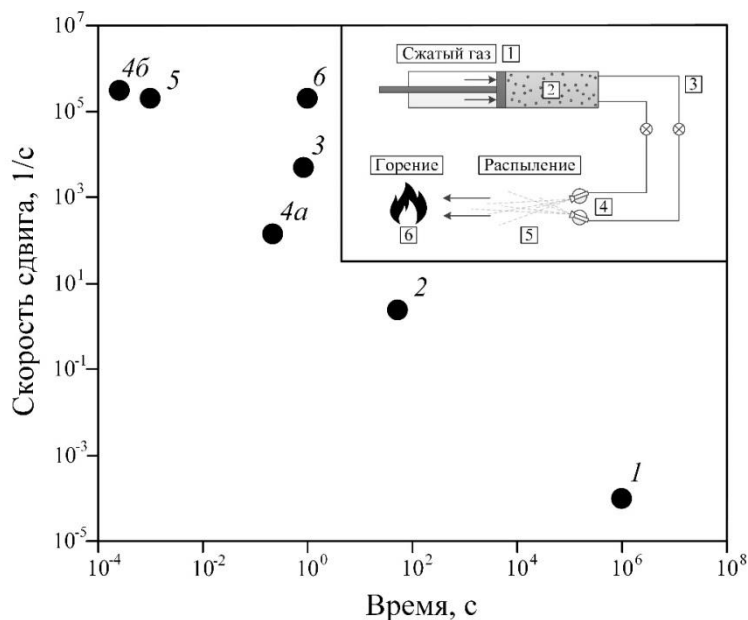


Рисунок 1.2.1. Скорость сдвига и характерное время реализации этапов жизненного цикла типичного гелеобразного топлива [23, 68, 140–142]: 1 – хранение; 2 – перемещение из топливного бака в транспортный канал; 3 – движение по топливопроводу; 4 – распыление форсункой (4a) или гидравлической насадкой (4б); 5 – движение фрагментов топлива (частиц или капель) в камере сгорания; 6 – плавление, испарение и горение топлива

При диспергировании гелеобразного топлива на четвертом этапе скорость движения образующихся фрагментов зависит от способа реализации распыления и конструкции распылительного устройства. Известно [23, 68, 140–142], что при организации распыления посредством форсунок скорость движения составляет около 0,23 м/с, а время движения 0,23 с. В таких условиях скорость сдвига близка к  $141 \text{ с}^{-1}$  (рисунок 1.2.1, точка 4a). При организации распыления с помощью гидравлической насадки (рисунок 1.2.1, точка 4б) скорость сдвига достигает  $3 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  при скорости движения частиц топлива 38,2 м/с и времени  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ .



На пятом и шестом этапах скорости движения частиц топлива, как правило, идентичны. Зарегистрировано [23, 68, 140–142], что в условиях испарения и горения частиц топлива (или капель расплава) при их движении в камере сгорания со скоростью 20 м/с в течение 1 с скорость сдвига составляет  $2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ .

Таким образом, скорость сдвига является важной характеристикой гелеобразного топлива, от которой зависит не только его форма, но и реологические свойства на всем жизненном цикле существования от приготовления до сжигания [23, 68, 140–142].

При распылении гелеобразных топлив образуются пленки, совокупность струй и капель, что способствует увеличению площади поверхности. Последнее позволяет интенсифицировать процессы испарения, перемешивания и горения гелеобразного топлива. Силы вязкости и поверхностного натяжения препятствуют распаду топлива на пленки, струи и капли. Для обеспечения достаточно хорошего распыления гелеобразных топлив требуется снизить их вязкость. В настоящее время известно большое число различных методов, позволяющих реализовать распыление ньютоновских жидкостей. Большинство из них применимы и к гелеобразным топливам. Наиболее широко используются методы, основанные на ударно-струйном механизме распыления. Последний реализуется путем столкновения двух [116, 117, 119, 138, 139, 143–169], либо трех струй [73, 88, 116, 142, 166, 170]. На рисунке 1.2.2 [147] приведена схема двухструйного распыления гелеобразного топлива.

При двухструйном распылении применяются две схемы организации потоков, когда соударяются потоки гелеобразного топлива (рисунок 1.2.2а), либо когда соударяется поток гелеобразного топлива и окислителя (рисунок 1.2.2б) [73].

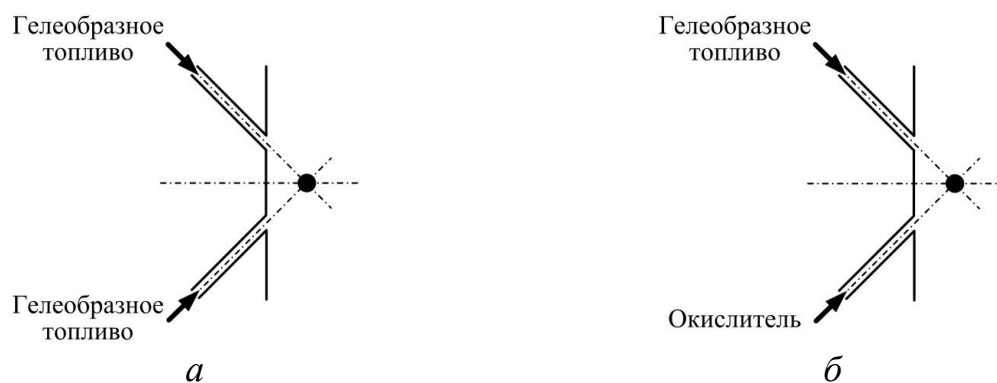


Рисунок 1.2.2. Схема двухструйного распыления гелеобразного топлива при организации потоков [147]: *а* – «гелеобразное топливо – гелеобразное топливо»; *б* – «гелеобразное топливо – окислитель»

На рисунке 1.2.3 приведена схема трехструйного распыления гелеобразного топлива [73].

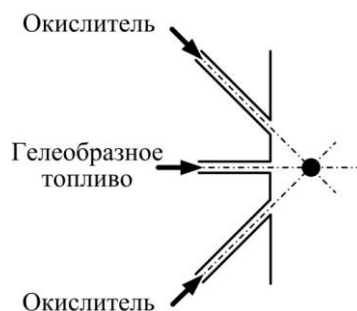


Рисунок 1.2.3. Схема трехструйного распыления гелеобразного топлива [73]

При трехструйном распылении, как правило, гелеобразное топливо транспортируется по центрально расположенному топливопроводу и соударяется с потоками окислителя (воздуха) [73, 88, 116, 142, 166, 170].

Ударно-струйные методы распыления требуют организации достаточно высоких скоростей потоков (высоких давлений). При использовании таких методов распыления гелеобразного топлива капля образуется гораздо меньше, чем при распылении ньютоновских жидкостей [149, 150], например, воды.

На рисунке 1.2.4 приведены кадры видеogramм [128] двухструйного распыления при различной скорости впрыска и перепадах давления ( $\Delta P$ ).

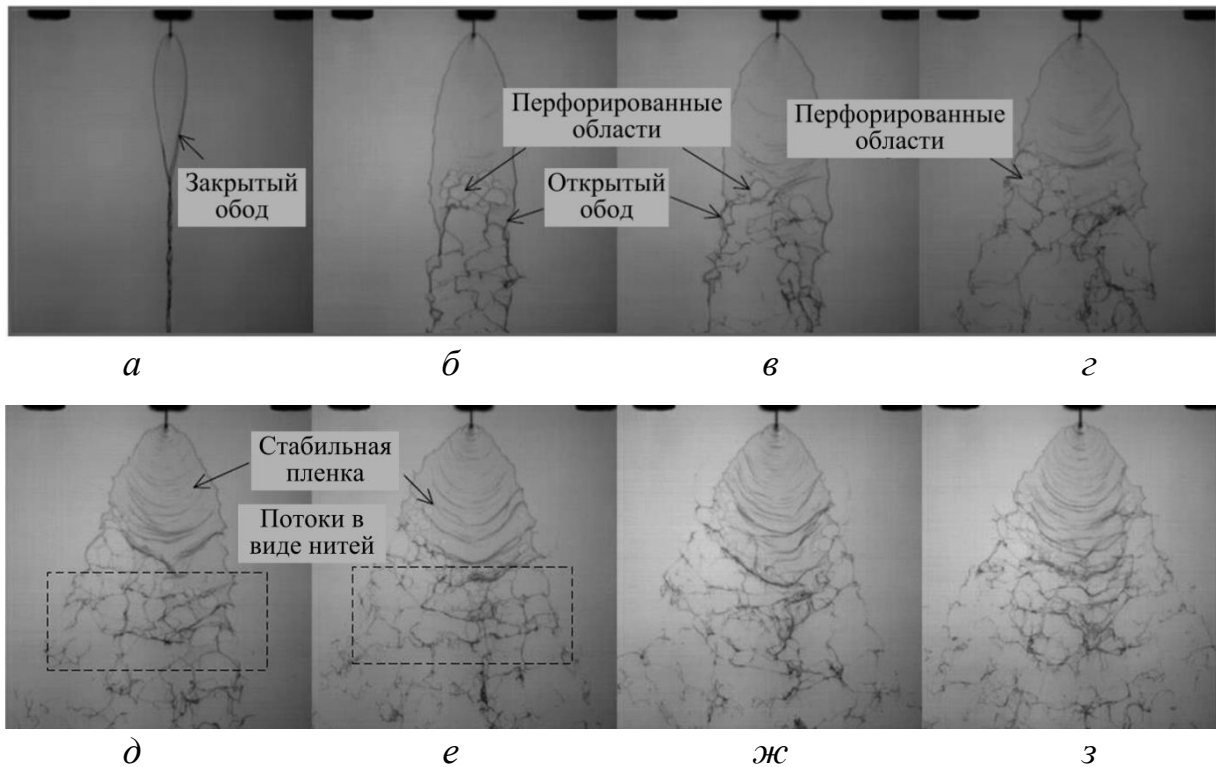


Рисунок 1.2.4. Кадры видеogramм двухструйного распыления гелеобразного топлива при разной скорости впрыска [128]: *a* – 5,9 г/с ( $\Delta P=0,2$  МПа); *б* – 9,3 г/с ( $\Delta P=0,4$  МПа); *в* – 11,8 г/с ( $\Delta P=0,6$  МПа); *г* – 14,0 г/с ( $\Delta P=0,8$  МПа); *д* – 16,1 г/с ( $\Delta P=1,0$  МПа); *е* – 17,8 г/с ( $\Delta P=1,2$  МПа); *ж* – 19,6 г/с ( $\Delta P=1,4$  МПа); *з* – 21,4 г/с ( $\Delta P=1,6$  МПа)

В условиях низкого падения давления (рисунок 1.2.4*a*) образуется пленка, окруженная утолщенным ободом («узором с закрытым ободом» [128]). Структура в виде струи формируется в устье обода. При этом капли не образуются. В условиях относительно средних скоростей впрыска (рисунок 1.2.4*б* – 1.2.4*г*) обод раскрывается, формируются перфорированные локальные области, связанные между собой потоками в виде нитей. На поверхности пленки, образуются волны в форме дуги. Обод пленки начинает прогибаться из-за аэродинамической неустойчивости типа Кельвина-Гельмгольца. В условиях увеличения перепада давления (рисунок 1.2.4*д* – 1.2.4*з*), пленка расширяется, перфорированные области укрупняются, образуя поток связанных нитей в виде «паутины».

На рисунке 1.2.5 приведены кадры видеороликов двухструйного распыления гелеобразного топлива [128] форсункой с камерой Гельмгольца при различной скорости впрыска и перепадах давления ( $\Delta P$ ).

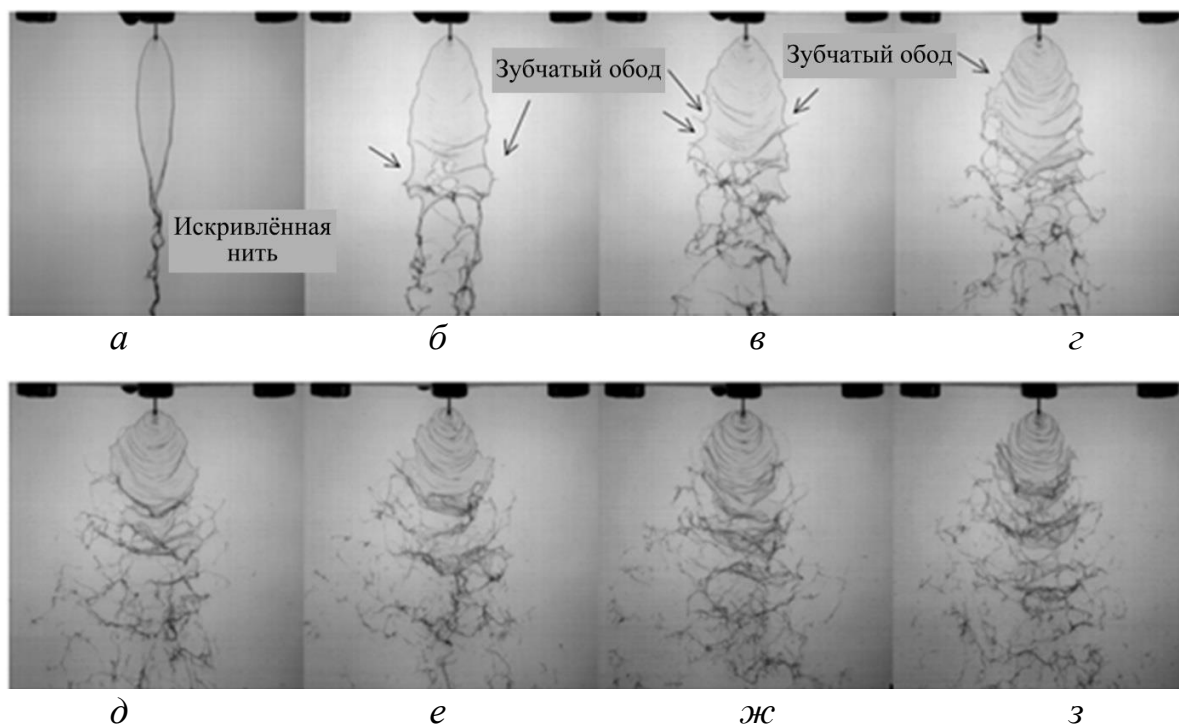


Рисунок 1.2.5. Кадры видеороликов двухструйного распыления гелеобразного топлива форсункой с камерой Гельмгольца при различной скорости впрыска [128]: *а* – 5,9 г/с ( $\Delta P=0,2$  МПа); *б* – 9,3 г/с ( $\Delta P=0,4$  МПа); *в* – 11,7 г/с ( $\Delta P=0,6$  МПа); *г* – 14,4 г/с ( $\Delta P=0,8$  МПа); *д* – 16,5 г/с ( $\Delta P=1,0$  МПа); *е* – 18,9 г/с ( $\Delta P=1,2$  МПа); *ж* – 20,3 г/с ( $\Delta P=1,4$  МПа); *з* – 22,5 г/с ( $\Delta P=1,6$  МПа)

В целом распыление (рисунок 1.2.5) аналогично распылению без камеры Гельмгольца (рисунок 1.2.4). На рисунке 1.2.5*а* струя, сформированная ниже обода пленки, менее стабильна. При средних скоростях впрыска (рисунок 1.2.5*б* – рисунок 1.2.5*г*) размеры пленок меньше, их края более неровные в сравнении с теми, что приведены на рисунке 1.2.4*б* – рисунке 1.2.4*г*. Волны в форме дуги более отчетливы. Наиболее вероятно последнее связано с тем, что амплитуда ударной волны для инжектора с камерой Гельмгольца больше. В то же время длина разрыва меньше. Это может быть объяснено дестабилизацией пленки.

Сделан вывод [128], что установка камеры Гельмгольца в форсунку, работающую по принципу двухструйного распыления, вызывает возмущения распыляемой жидкости и, следовательно, ускоряет рост неустойчивости и заметно уменьшает разрушение потока гелеобразного топлива.

Известны [154, 171–175] результаты исследования влияния формы выходного сечения инжектора на структуру потока. По сравнению со струями, формирующимися при истечении из инжектора с выходным отверстием круглой формы, сечения квадратные и эллиптические создают более неустойчивые потоки до столкновения. Использование таких сечений в двух- и трехструйных распылителях является контрпродуктивным, потому что две возмущенных (и, следовательно, смещенных) струи не сталкиваются в заданной точке или сталкиваются с неравными длинами струй перед столкновением. Несовпадающий и неконтролируемый результирующий импульс возмущенных сталкивающихся струй может привести к формированию не полностью распыленного и плохо перемешанного потока, состоящего из нескольких разрушенных структур.

Стоит отметить, что в условиях распыления топливо начинает гореть в локальной области (например, зажигается одна капля расплава), поэтому основными характеристиками процесса распыления являются размеры, форма и концентрация капель в потоке. Эти данные используются для генерации капель с характеристиками, аналогичными реальным условиям, при проведении экспериментальных исследований процессов зажигания и горения гелеобразных топлив.

### **1.3. Процессы зажигания и горения гелеобразных топлив**

Основы теории зажигания и горения конденсированных веществ были сформулированы еще в середине XX века Н.Н. Семеновым, Я.Б. Зельдовичем, В.Н. Вилюновым, В.В. Воеводским, Д.А. Франк-Каменецким, У.И. Гольдшлегером, А.Г. Мержановым, Ф.А. Вильямсом,

М. Саммерфилдом. В результате экспериментальных исследований были разработаны математические модели твердофазного и газофазного зажигания конденсированных веществ. В настоящее время область применения таких моделей на практике для достоверного прогноза закономерностей физико-химических процессов и характеристик индукционного периода ограничена. Это связано как с расширением номенклатуры составов топливных композиций, так и с созданием перспективных топлив, например, гелеобразных с существенно отличающимися закономерностями физико-химических процессов и их характеристиками по сравнению с широко известными твердыми и жидкими топливами.

Зажигание конденсированных веществ представляет собой совокупность взаимосвязанных процессов, характеристики которых зависят не только от свойств топлива [27, 68, 75, 76], но и от параметров источника нагрева [92, 176, 177], которые определяют механизм и интенсивность подвода энергии к топливу. Как правило, для изучения влияния последнего на характеристики зажигания используются специальные методики (термогравиметрический анализ, нагрев пластиной или провололочкой [25, 178, 179], потоком лучистой энергии) [180–182], в рамках которых можно достоверно контролировать скорости нагрева топлива в течение индукционного периода. Основными результатами таких исследований являются значения минимальных температур зажигания [183, 184] или плотностей тепловых потоков [14, 185], необходимых для инициирования горения топлива.

Подавляющее большинство методов исследования характеристик процессов в рамках термогравиметрического анализа топлива или его кондуктивного нагрева на поверхности пластины основано на монотонном повышении температуры источника энергии и, как следствие, равномерном прогреве образца небольших размеров (как правило, массой несколько десятков миллиграмм) от комнатных значений температуры до температур, при которых происходит выгорание компонентов топлива [186, 187]. В таких условиях по изменению температуры топлива в процессе нагрева и ее

соотношению с температурой источника энергии можно установить характеристики эндо- и экзотермических процессов, например, термического разложения [188] или окисления [189]. При зажигании топлива сфокусированным потоком лучистой энергии, как правило, условия локального нагрева экспериментального образца существенно неоднородны [190], но достаточно надежно контролируемые параметры источника энергии позволяют достоверно определять характеристики зажигания [182, 184].

В условиях реальных процессов топливо, как правило, вводится в высокотемпературную среду окислителя в течение некоторого относительно короткого промежутка времени [33, 191–194]. Интенсивность его нагрева возрастает от минимальных значений (на входе в камеру сгорания) до максимальных значений (непосредственно в камере сгорания). Неоднородность прогрева топлива достаточно существенно влияет на характеристики его зажигания [195]. Процессы зажигания и горения гелеобразных топлив, как правило, изучаются на примере одиночных капель. Это объясняется тем, что характеристики и закономерности этих процессов для группы капель в потоке и для одиночных капель идентичны. В последнем случае в результате исследования получают предельные оценки характеристик процессов.

Из-за широкого разнообразия составов гелеобразных топлив закономерности и характеристики их зажигания и горения мало изучены. Установлено [196], что температура плавления желатиновых гелей увеличивается с ростом концентрации загустителя. В таких условиях возрастает теплота гелеобразования [197, 198]. Следовательно, с увеличением концентрации загустителя возрастает влияние эндотермического эффекта плавления топлива на характеристики зажигания и горения. В свою очередь, результаты [199] экспериментального исследования по зажиганию наполненного криогеля с содержанием твердой дисперсной фазы в количестве от 30 до 70 % масс позволили установить, что

теплота сгорания сухих брикетов, содержащих кокс, практически идентична теплоте сгорания кокса в обычном состоянии (около 29 МДж/кг).

Для составов на основе этанола, керосина, толуола, касторового масла, несимметричного диметилгидразина установлены [21, 23] механизмы влияния загустителя на закономерности процесса горения капель гелеобразного топлива размерами 1,0–3,5 мм. При нагревании топлива на поверхности капли образуется непроницаемый эластичный слой из-за разных температур кипения и вязкости компонентов. Загуститель оказывает существенное влияние на характеристики зажигания и горения гелеобразного топлива [21, 27, 200]. Увеличение его доли ведет к уменьшению концентрации горючих паров в окрестности капли расплава топлива при прочих равных условиях, а также к более сильному разбуханию капли и её последующему диспергированию. Это является причиной уменьшения «времени жизни» исходной капли гелеобразного топлива. При нагревании капель размерами не более 1 мм в среде окислителя с температурой около 527 °С топливо выгорает в течение 3 с. При нагревании капель (диаметр 1–3 мм) диметилгидразина [64] в среде окислителя установлено, что чем выше давление окружающей среды, тем выше скорость горения (аналогично горению твердых и жидких топлив). В свою очередь, рост давления и уменьшение концентрации окислителя ведет к увеличению продолжительности времени прогрева топлива до реализации диспергирования капли и снижению его интенсивности [26].

Аналогичные результаты были получены [133] при исследовании закономерностей газофазного горения капель монометилгидразина (загущенный 3 и 6 % мас. гидроксипропилцеллюлозы). Выявлено три разных варианта последствий вдува паров в среду окислителя: 1) струи, которые искажают фронт пламени; 2) струи, которые разбивают фронт пламени; 3) струи, которые образуют огненный шар за пределами фронта пламени. В процессе горения топлива радиальная скорость газовой струи тем больше, чем больше концентрация загустителя и меньше давление окружающей



среды. Такие газовые зоны горения капель гелеобразных топлив влияют на соотношение окислитель-топливо, химическое равновесие, смешивание компонентов в газовой среде и траекторию капель при реализации процесса струйного горения [133].

Явление диспергирования в процессе горения капли расплава было зарегистрировано для разных составов гелеобразных топлив [16, 25, 26, 28, 97]. Как правило, результаты таких исследований носят качественный характер и не могут быть использованы для разработки прогностических математических моделей горения гелеобразных топлив. Стоит отметить, что микровзрывы и вдув паров в среду окислителя протекают не только в условиях стационарного горения капель гелеобразных топлив, но и при их интенсивном нагреве. До настоящего времени не проводился анализ закономерностей и характеристик диспергирования и вдува паров в среду окислителя при нагревании капель гелеобразных топлив до момента их зажигания. Известные модели горения капель гелеобразных топлив [70, 201] не описывают детально процессы, протекающие в течение индукционного периода. Однако, как показали результаты [40], именно закономерности физико-химических процессов, протекающих на начальном этапе прогрева капли топлива, определяют возможность реализации процесса горения в общем и его характеристики в частности.

Стоит отметить, что для гелеобразных топлив до настоящего времени не установлено влияние их начальной температуры на характеристики зажигания. Известны лишь результаты исследования влияния начальной температуры органоводоугольных суспензий и жидких топлив на времена задержки их зажигания. Установлено [202], что при охлаждении жидких органоводоугольных топлив (смесь мелкодисперсного отхода углеобогащения, воды и масла) с 20 до 0 °С времена задержки зажигания в условиях лучистого нагрева снижались на 11–35 %. Авторами [202] сделан вывод, что у поверхности капель таких топлив с относительно низкой начальной температурой  $T_0=0$  °С в условиях нагрева достигается больший

градиент температуры по сравнению с идентичными условиями нагрева каплей топлив при  $T_0=20$  °С. Так как 80 % времени задержки зажигания составляют времена прогрева капли топлива, то повышение интенсивности прогрева ведет к снижению времен задержки зажигания [202]. Независимо от начальной температуры топлива минимальная температура разогретого воздуха, при которой происходит зажигание, практически не изменяется. Однако максимальные температуры в процессе горения каплей охлажденных суспензий меньше на 20–50 °С по сравнению с температурами, достигаемыми при горении топлив с  $T_0=20$  °С. Для жидкого горючего (сырой нефти) установлено [203], что чем выше его начальная температура, тем меньше время задержки зажигания. Времена задержки зажигания топлива с начальными температурами 10, 20 и 30 °С составляли 58, 31 и 19 с, соответственно. Время достижения максимальной скорости потери массы было меньше для образцов горючего с более высокой  $T_0$ , но на пиковое значение скорости потери массы начальная температура топлива оказывала слабое влияние. Для дизельных и бензино-дизельных смесей экспериментально установлено [204] влияние их  $T_0$  (в диапазоне 15–65 °С) на характеристики распространения пламени. При больших значениях начальной температуры топлива давление паров топлива выше (при прочих равных условиях), что ведет к увеличению скорости распространения пламени. Амплитуда пульсации вспышки достигает минимума при  $T_0=40$  °С. При начальной температуре топлива выше 40 °С происходит увеличение амплитуды пульсации. При изменении  $T_0$  в диапазоне от 15 до 65 °С средняя скорость распространения пламени возрастает с 3 до 27 мм/с. Для n-гептана также установлено [205], что для более высоких значений  $T_0$  характерна меньшая длительность индукционного периода. При увеличении начальной температуры топлива с 17 до 90 °С скорость выгорания возрастает с 0,018 до 0,046 кг·м/с<sup>2</sup>.

При вовлечения низкосортных твердых топлив в теплоэнергетику перспективным направлением является разработка композиционных составов

на их основе с добавлением (при необходимости) в небольшом количестве твердых или жидких компонентов для повышения энергетических [38, 206] и экологических [207, 208] характеристик, а также приготовление на их основе топливных брикетов, пеллет и гранул для сжигания слоевым методом. Применение последних кроме снижения пожарной опасности топлива характеризуется снижением затрат на его транспортировку и хранение, уменьшением величины доли провала топлива через колосниковую решетку в топке котла. В настоящее время известны работы, в которых предложены разные способы приготовления топливных брикетов и пеллет [209, 210]. Стоит отметить, что подобные исследования в основном посвящены изучению их физико-механических характеристик, а также анализу теплотехнических характеристик предложенных топливных составов. Но для практического применения топливных брикетов и пеллет из низкосортных энергоресурсов в первую очередь важны результаты исследования процессов зажигания и горения.

Применительно к ракетной технике для получения гелеобразных топлив перспективно использование химически активных и механически диспергированных твердых загустителей. Это высшие жирные кислоты и их соли, высокомолекулярные соединения (полимеры) и тяжелые углеводороды, а также тонкоизмельченные силикагель, сажа, соединения металлов. Для загущения жидких ракетных топлив наиболее эффективно использовать легкие металлы и их гидриды, т.к. это существенно повышает энергетические характеристики топливных составов [211]. Недостаточная теплопроизводительность ракетных топлив ограничивала возможность их использования для более мощных ракетных двигателей. Для получения ракетных топлив с большей теплопроизводительностью разработаны составы с добавками мелкодисперсных частиц металлов [212]. В качестве высокоэнергетических металлов рассматриваются бор, бериллий, литий, магний, алюминий. Но бор и бериллий практически не применяются из-за высокой токсичности, литий обладает высокой химической активностью, что

затрудняет его использование как в чистом виде, так и в смешанном с окислителем виде, магний среди перечисленных металлов имеет самое низкое тепловыделение при горении в кислороде, поэтому наиболее доступным и приемлемым металлом остается алюминий. В настоящее время при проведении экспериментов наиболее широко используются следующие гелеобразные топлива, содержащие алюминий, полученные путем загущения слабых окислителей и введения в них мелкодисперсного металла:  $C(NO_2)_4$ -Al+загуститель,  $CH_3NO_3$ -Al+загуститель [213], а также гелеобразное топливо, представляющее собой 10–30 % суспензию Be, B, Al или Mg в  $C(NO_2)_4$  – (тетранитрометане), загущенную войлочными волокнами и полидифтораминоорганическим соединением [212].

Выполненный анализ результатов широко известных исследований позволяет сделать обоснованный вывод о достаточно существенном отличии закономерностей и характеристик процессов зажигания и горения гелеобразных топлив по сравнению с твердыми и жидкими топливами. Это и обуславливает необходимость решения перечисленных выше наиболее актуальных задач фундаментального характера для последующего практического применения гелеобразных топлив.

#### **1.4. Применение гелеобразных топлив на практике**

Гелеобразные топлива сочетают в себе преимущества твердых и жидких топлив (рисунок 1.4.1). Многие из них, такие как более высокий удельный импульс и более высокая плотность импульса [11, 214], демпфирование расплескивания [215], уменьшение веса и т.д. характеризуют преимущество по сравнению с жидкими топливами из-за повышенной вязкости и улучшенной стабильности металлических суспензий с добавлением загустителя. Гелеобразное топливо в процессе длительного хранения достаточно хорошо сохраняет структуру без осаждения или разделения компонентов в течение более 10 лет [102, 114, 125, 148], а разделение фаз

происходит только при высоких ускорениях [102]. Другие преимущества гелеобразных топлив, а именно постоянство энергетических характеристик и отсутствие существенных проблем с контролем [215] – это сопутствующие результаты. Коллоидное состояние гелей позволяет сосредоточить частицы металла либо в полимерной матрице топлива, либо на ее поверхности [122], тем самым повышая удельный импульс и плотность импульса. Следовательно, на практике требуется меньшее количество топлива, что актуально для изделий с ограниченным объемом топливных баков, например, в прямоточных двигателях [214].

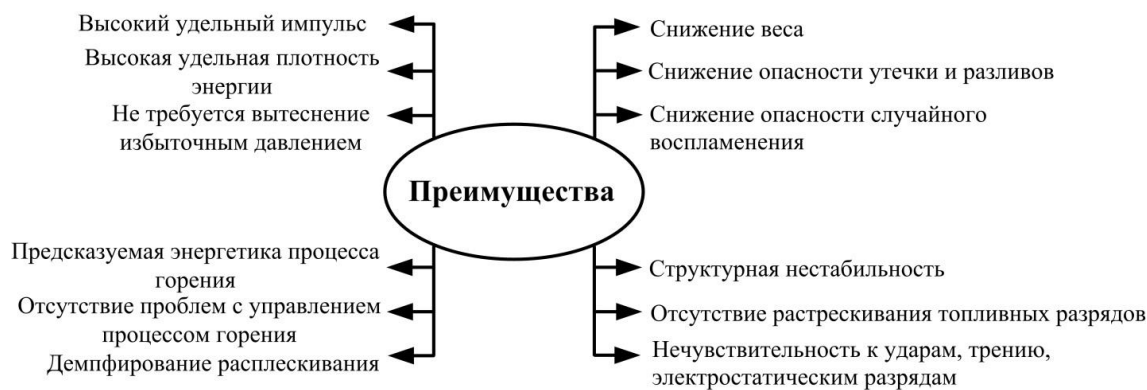


Рисунок 1.4.1. Основные преимущества при использовании гелеобразных топлив в ракетных двигателях

Из-за вязкоупругой природы многих гелей в условиях очень низкого сдвига снижается опасность утечки или разлива на стадиях хранения, транспортировки и загрузки. В случае самовоспламеняющихся гелеобразных топлив горение будет протекать только на границе раздела «топливо – окислитель». Также меньшее количество паров будет выделяться, потому что летучесть гелей значительно ниже, чем жидкостей [111], что снижает уровень токсичности в окружающей среде. В случае использования криогенных гелеобразных топлив потери на утечки, связанные с низкотемпературным кипением, также могут значительно уменьшиться.

Гелеобразные топлива менее чувствительны к удару, трению и электростатическому разряду по сравнению со смесевыми твердыми

топливами, и, следовательно, они менее восприимчивы к случайному воспламенению, дефлаграции, детонации [98]. Вязкоупругое состояние топлива во время его транспортировки и хранения предотвращает от возникновения трещин в структуре топлива и последующего неконтролируемого горения [11]. Тем не менее, достаточно существенное увеличение вязкости гелеобразного топлива создает трудности, которые могут повлиять на общую производительность двигателя. Хотя известно, что гели обладают достаточно высокой стабильностью при хранении, но в некоторых случаях [102, 114, 125, 148] стабильность постепенно ухудшается при длительном хранении. Стабильность гелей является преимуществом при хранении и безопасном обращении, но это также создает проблему для распыления топлива в камере сгорания (рисунок 1.4.2). Этот процесс включает фрагментацию гелей и должен основываться на некоторой форме структурной нестабильности, чтобы воспользоваться преимуществами развивающейся аэродинамической нестабильности. Большое количество стабильного вязкого геля представляет сложности при его перекачке и распылении. Необходимы существенно большие перепады давления в системе подачи топлива по сравнению с условиями перекачки жидких топлив при идентичном массовом расходе.

Этот недостаток может привести к неоптимальной конструкции топливной форсунки и нестабильности процесса горения [117]. Обычно целесообразно снизить вязкость геля до величин, характерных для обычных жидких топлив. Специальная мера состоит в использовании дополнительных средств уменьшения вязкости геля и, таким образом, контроля неньютоновского поведения при организации потока. Для этого предложено [216] нагревать гелеобразное топливо с целью снижения вязкости и/или использовать радиационное устройство для разрыва полимерных связей загустителя с заданной частотой. Кроме этого рекомендуется использовать топливопроводы большего диаметра для предотвращения заторов при транспортировке топлив [215].

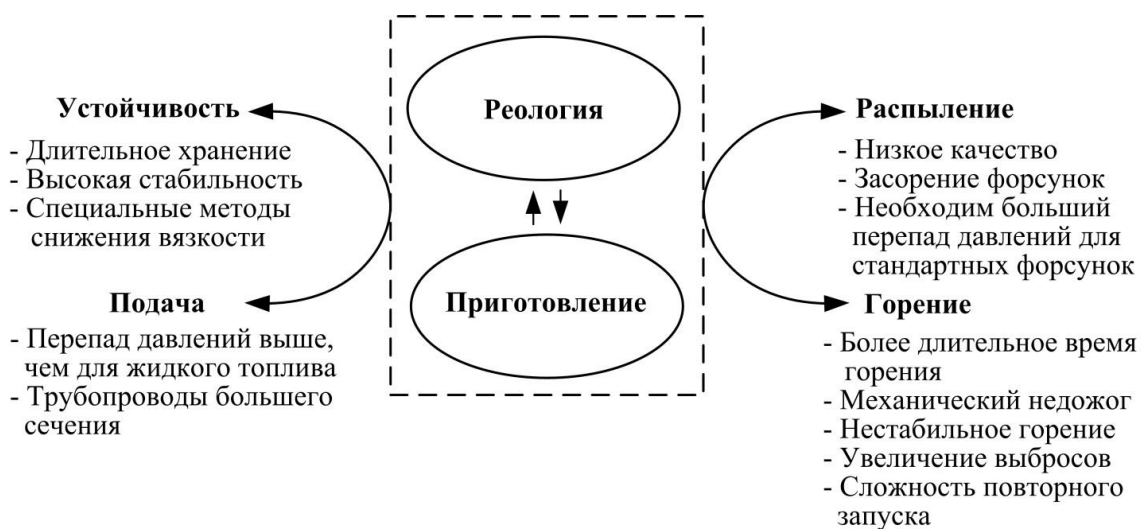


Рисунок 1.4.2. Проблемы применения гелеобразных ракетных двигателей

Проблема низкого качества распыления гелеобразных топлив осложняется влиянием множества реологических характеристик гелей и может стать существенной, если гелеобразные топлива, содержащие неорганические или органические частицы загустителя и/или мелкодисперсные металлические частицы, распыляются в потоке обычной набегающей струи [117, 216]. Засорение форсунки – еще одна проблема гелеобразных топлив, подаваемых в камеру сгорания в форме частиц, которая может привести к полной остановке процесса распыления. Исследования распыления гелеобразных топлив в стандартных форсунках [117, 139, 215] позволяют предположить, что единственным решением проблемы является использование их при еще более высоких перепадах давления или разработка новых конфигураций форсунок. Реологическая природа гелей также может привести к задержке диспергирования расплава топлива на вторичные капли. Следовательно, возможно увеличение размера капель, увеличение длины камеры сгорания и снижение эффективности процесса горения.

Кроме этого необходимость увеличения длины камеры сгорания обусловлена более низкой скоростью горения гелеобразного топлива по сравнению с жидким топливом, которое является его основой. Снижение скорости горения происходит из-за использования неорганического

негорючего загустителя, например, диоксида кремния, а также из-за более медленного испарения горючей жидкости, находящейся в виде мелкодисперсных капель в полимерной матрице загустителя. Также для процессов горения гелеобразных топлив на основе неорганических загустителей или металлизированных топлив характерны образование твердого остатка [136], засорение форсунок, потери с механическим недожогом [136], проблемы при повторном запуске [208]. Все эти аспекты снижают производительность двигателя и, вероятно, снижают эффективность процесса горения и удельный импульс.

К настоящему времени известно большое число результатов исследований процессов горения капель гелеобразного топлива, выполнена визуализация процессов [23, 217]. Но разрыв между теоретическими разработками и экспериментами все еще велик. Несмотря на отсутствие широко известных результатов исследования сжигания гелеобразного топлива в потоке, в настоящее время начаты тестовые испытания прямого воздушного реактивного двигателя на металлизированном гелеобразном ракетном топливе [98]. Такие двигатели еще не достигли технической зрелости, и необходимы дополнительные научные исследования и опытно-конструкторские работы. Однако в настоящее время созданы основы для полномасштабных испытаний опытных образцов. Например, вместо жидкого будет использоваться загущенный гидразин для ракетных двигателей, что повышает экологическую и пожарную безопасность и позволяет использовать преимущества самовоспламенения проверенного топлива. Тем не менее, европейские усилия направлены на исключение гидразина из применения. Также предполагается использовать гелеобразные монотоплива. Основным же направлением развития гелеобразных топлив [105, 214, 149, 122] является применение в среднесрочной перспективе нетоксичных, самовоспламеняющихся гелеобразных топлив, а также добавление частиц бора для повышения их энергетических характеристик.



Таким образом, ракетные двигатели на гелеобразном топливе найдут свое место среди твердых, жидких и гибридных ракетных двигателей.

### **Выводы по первой главе**

1. Выделено четыре основных направления развития тематики гелеобразных топлив: приготовление топливных составов и анализ реологических характеристик; определение параметров распыления и транспортировки; установление закономерностей и характеристик процессов зажигания и горения; повышение эффективности практического применения.

2. Установлены основные отличия гелеобразных топлив от широко распространенных жидких и твердых топлив. Преимущества практического применения гелеобразных топлив в авиакосмической отрасли и энергетике состоят в аспектах экологической безопасности и экономической эффективности процессов транспортировки, хранения, и их применения.

3. В связи с широкой номенклатурой составов гелеобразных топлив закономерности и характеристики физико-химических процессов, протекающих при их зажигании и горении, существенно отличаются по сравнению с типичными жидкими и твердыми топливами.

4. Установлено, что влияние компонентов гелеобразного топлива на закономерности протекания и характеристики физико-химических процессов во время индукционного периода остается не изученным в полном объеме. Например, широко не представлены результаты систематических исследований влияния процесса диспергирования капли расплава топлива при интенсивном нагреве на процесс его воспламенения.

## ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

### 2.1. Составы гелеобразных топлив и их приготовление

Гелеобразные топлива, рассматриваемые в рамках диссертационной работы, состоят из основного жидкого горючего компонента и загустителя. Кроме этого некоторые топливные составы содержат мелкодисперсные твердые горючие частицы. В качестве жидких горючих компонентов использовались: этанол, керосин, дизельное топливо и индустриальное масло. Для формирования гелеобразной структуры топлив применялись неорганические и полимерные органические загустители. В качестве модельного гелеобразного топлива использовалась тяжелая нефть с высоким содержанием парафинов.

#### 2.1.1. Гелеобразное топливо на основе тяжелой нефти

Основные характеристики тяжелой нефти с высоким содержанием парафинов Герасимовского месторождения Томской области приведены в таблице 2.1.1.

Таблица 2.1.1. Основные характеристики топлива

Характеристика	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	920
Влажность, % мас.	0,28
Зольность, % мас.	0,78
Температура вспышки, °С	132
Температура воспламенения, °С	218
Теплота сгорания, МДж/кг	42

Температура плавления составляет 25 °С [218]. При температуре менее 25 °С нефть находится в гелеобразном состоянии, при температуре более

25 °С – в жидком, т.к. парафины, церезины и воски переходят из твердого состояния в жидкое. Тяжелая нефть с высоким содержанием парафинов при температуре ниже 25 °С сохраняет форму и пластически деформируется при внешних механических воздействиях. При более низких температурах (менее -13 °С) её поведение напоминает поведение твердых тел. Из всего достаточно обширного набора возможных вариантов модельных гелеобразных топлив (например, спирты и керосины с добавками для повышения вязкости и теплоты сгорания [16, 66, 81, 92, 219, 134, 142, 220, 221, 224]) тяжелая нефть была выбрана в связи с ее относительно малой скоростью горения и теплотой этой реакции. Одной из задач исследования была оценка устойчивости зажигания гелеобразного топлива в условиях низких начальных температур. Поэтому был выбран состав, при горении которого выделяется малая (по сравнению с другими возможными вариантами) теплота.

Экспериментальные исследования процесса зажигания выполнены при разных температурах топлива: -153, -13, 17 °С. Охлаждение топлива до минимальных температур проходило в несколько этапов (рисунок 2.1.1).



Рисунок 2.1.1. Схема подготовки и внешний вид топлива

Изначально топливо нагревалось до температуры 25 °С и перемешивалось для получения однородной структуры. В жидком состоянии топливо разливалось по металлическим емкостям малого объема (около  $50 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ ). При остывании до 17 °С в лабораторных условиях топливо переходило из жидкого состояния в гелеобразное. Охлаждение топлива до

температуры  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$  проходило в морозильной камере. Температуры, близкие к криогенным значениям, достигались при охлаждении топлива путем помещения в жидкий азот.

### **2.1.2. Гелеобразные топлива на основе криогелей**

Изготовление зарядов или пеллет гелеобразных топлив в отличие от смесевых твердых топлив или композиционных топлив не требует применения относительно затратных этапов измельчения и последующего прессования [223–228]. Основные характеристики компонентов гелеобразных топлив на основе индустриального масла и полимерного загустителя следующие: дисперсионная среда – водные растворы (дистиллированная вода с электропроводностью не более  $5\text{ мкСм/см}$ ) поливинилового спирта Kuraray Poval<sup>®</sup> 15-99, вязкость  $4\%$  (DIN 53015) –  $13,4\text{ мПа}\cdot\text{с}$ , степень гидролиза –  $99,2\%$ , остаточное содержание ацетила –  $0,8\%$  (Kuraray Co., Ltd, Япония); эмульгатор – Tween<sup>®</sup> 80, полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат (Вектон, Россия); дисперсная фаза – масло индустриальное И-40А (ГОСТ 20799-88, Россия): кинематическая вязкость –  $61\text{--}75\text{ сСт}$  (при  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); плотность –  $868\text{ кг/м}^3$  (при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); зольность – не более  $0,005\%$  масс.; температура замерзания – не выше минус  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; температура вспышки – не ниже  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; бурый уголь марки 2Б (разрез «Бородинский», Красноярский край): результаты технического анализа – влажность  $14,11\%$ , зольность  $4,12\%$ , содержание летучих  $47,63\%$ , низшая теплота сгорания  $22,91\text{ МДж/кг}$ ; результаты элементного анализа –  $\text{C}^{\text{daf}}=73,25\%$ ,  $\text{H}^{\text{daf}}=6,52\%$ ,  $\text{N}^{\text{daf}}=0,79\%$ ,  $\text{S}_t^{\text{d}}=0,44\%$ ,  $\text{O}^{\text{daf}}=18,99\%$ . Методика приготовления топливных составов зависит от содержания разных компонентов.

### **Приготовление маслonaполненных криогелей без твердых мелкодисперсных частиц**

Процесс приготовления маслonaполненных криогелей состоял из трех основных этапов. На первом этапе порошок поливинилового спирта (ПВС)

растворяли в воде путем перемешивания лопастной мешалкой ES-8300 D (Ecos, Россия) с частотой вращения вала 500 об./мин. при температуре воды около 80 °С, что позволяло интенсифицировать процесс по сравнению с аналогичными условиями перемешивания компонентов при температуре 20 °С. Было получено два водных раствора ПВС с массовыми концентрациями последнего 5 % и 10 %. На втором этапе готовили водомасляные эмульсии (масло в водном растворе ПВС). Для повышения стабильности эмульсий, обеспечивающей однородность структуры криогеля, применяли эмульгатор (ПАВ). Сначала в водном растворе ПВС растворяли эмульгатор. Далее эмульсии получали механическим диспергированием масла в водной фазе путем перемешивания компонентов при температуре окружающей среды с помощью высокоскоростной мешалки GJ-3S (Qingdao ChuangMeng Instrument Co., Ltd., Китай) при частоте вращения вала 11000 об./мин. В процессе диспергирования в подготовленный раствор ПВС с эмульгатором небольшими порциями (10–15 % от общего объема) вводили масло. Каждую следующую порцию масла вводили после полного эмульгирования предыдущей порции. После введения последней порции масла и его эмульгирования перемешивание продолжали еще 10 мин. Для подтверждения типа эмульсии все подготовленные образцы были испытаны с использованием теста на разбавление (или теста на каплю эмульсии). На третьем этапе для изготовления топливных пеллет со стандартным размером (ISO 17225-2:2014) полученные эмульсии с разными концентрациями компонентов (таблица 2.1.2) заливали в цилиндрические формы (диаметр 20 мм, высота 20 мм) и замораживали при температуре минус 20 °С в течение 12 часов. После этого их размораживали при температуре 20 °С в течение 12 часов. Число циклов заморозки / оттаивания составляло не менее 15. С увеличением числа циклов улучшались физико-механические характеристики (упругость, прочность) топливных пеллет (рисунок 2.1.2), значения которых изменялись менее 1 % после реализации 15 циклов заморозки / оттаивания.

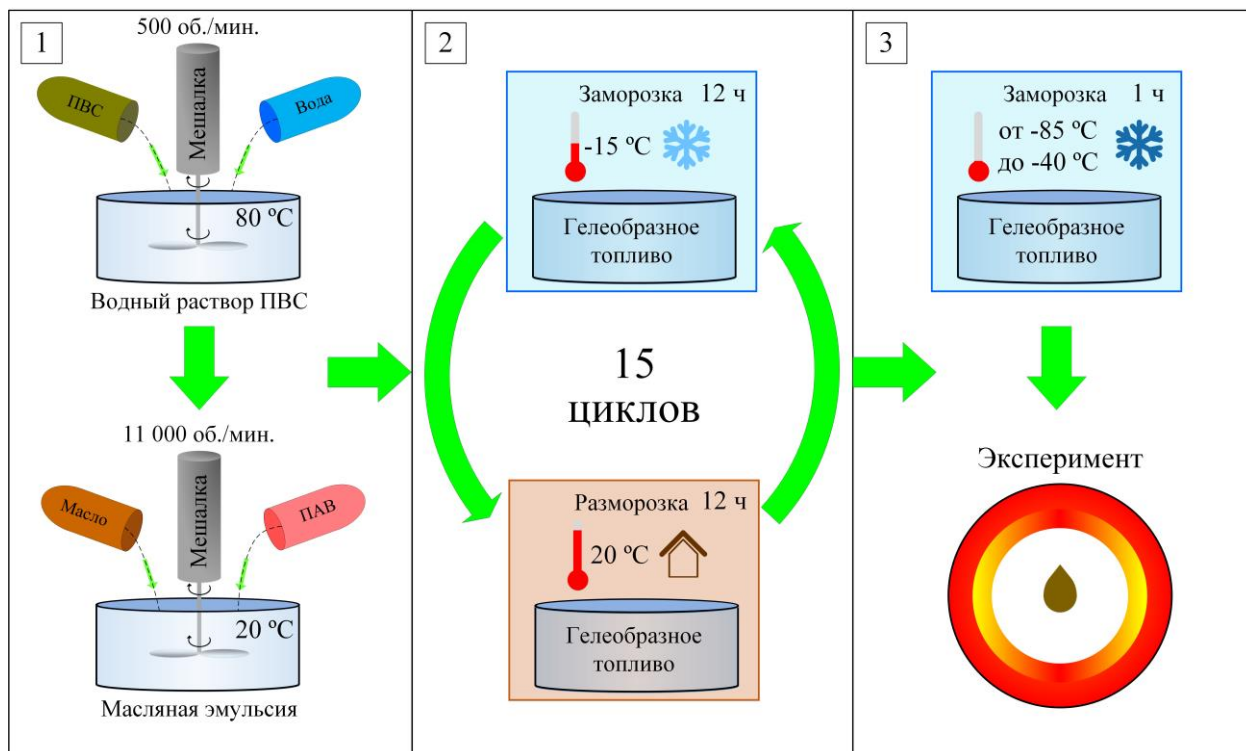


Рисунок 2.1.2. Схема приготовления маслonaполненных криогелей и подготовки гелеобразного топлива к проведению экспериментов

Таблица 2.1.2. Составы топливных композиций

No. состава	Концентрации компонентов, % об.			
	Водный раствор ПВС 5 % масс.	Водный раствор ПВС 10 % масс.	Масло И-40А	ПАВ
1	100	—	0	—
2	78	—	20	2
3	58	—	40	2
4	48	—	50	2
5	38	—	60	2
6	18	—	80	2
7	—	100	0	—
8	—	78	20	2
9	—	58	40	2
10	—	48	50	2
11	—	38	60	2
12	—	18	80	2
13	—	—	100	—

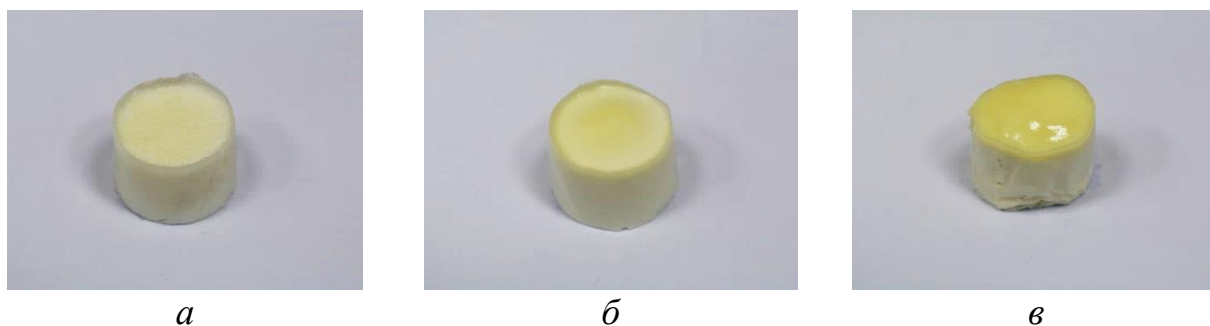


Рисунок 2.1.3. Внешний вид пеллет из маслonaполненных криогелей на основе 5 %-ного водного раствора ПВС: *а* – No. 2 (20 % об. масла); *б* – No. 4 (50 % об. масла); *в* – No. 6 (80 % об. масла)

### **Приготовление безмасляных и маслonaполненных криогелей, содержащих мелкодисперсные твердые горючие частицы**

При приготовлении группы пеллет перспективных гелеобразных топлив использовались криогели, содержащие в своем составе в качестве горючего компонента мелкодисперсные твердые частицы (угольная пыль дисперсностью менее 140 мкм). Топливные составы условно можно разделить на два типа: криогели, содержащие только частицы угля с разной концентрацией (таблица 2.1.3, составы No. 21, No. 22 и No. 23); криогели, содержащие совместно частицы угля и масло (таблица 2.1.3, составы No. 24 и No. 25). Концентрации компонентов в составах, содержащих масло (составы No. 24 и No. 25), идентичны. Но их отличие заключается в способе приготовления топливных эмульсий. В состав No. 24 твердые и жидкие горючие компоненты (уголь и масло) вводились по отдельности в обычном состоянии. В состав No. 25 масло вводилось в обычном состоянии, а диспергированный уголь вводился после предварительной пропитки этим маслом в течение 2 часов.

Процесс приготовления топлива и подготовки частиц к проведению экспериментов по зажиганию состоял из четырех основных этапов (рисунок 2.1.4).

Таблица 2.1.3. Составы гелеобразных топлив

No. состава	Концентрации компонентов, % масс.		
	Водный раствор ПВС (10 % масс.)	Диспергированный уголь марки 2Б	Масло И-40А
20	100	–	–
21	90	10	–
22	70	30	–
23	50	50	–
24	37,8*	30	32,2
25	37,8*	30**	32,2

\*с учетом добавки 4 % об. эмульгатора (ПАВ);

\*\*уголь предварительно пропитан маслом.

На первом этапе готовился основной компонент всех криогелей – водный раствор поливинилового спирта (ПВС). При использовании в качестве дисперсионной среды водных растворов ПВС с массовой концентрацией последнего 10 % получаются топливные эмульсии с относительно высокими характеристиками седиментационной устойчивости, а также топливные пеллеты с относительно высокими характеристиками упругости и прочности.

Второй этап для разных топливных составов (рисунок 2.1.4) отличался способами приготовления суспензий и эмульсий. Для углесодержащих криогелей (составы No. 21, No. 22 и No. 23) в полученный раствор ПВС (объемом около 1 л) в условиях постоянного перемешивания лопастной мешалкой при 3000 об./мин. порциями (масса каждой 50–75 г) вводили угольную пыль. Длительность перемешивания после добавления каждой порции составляла не менее 15 мин.



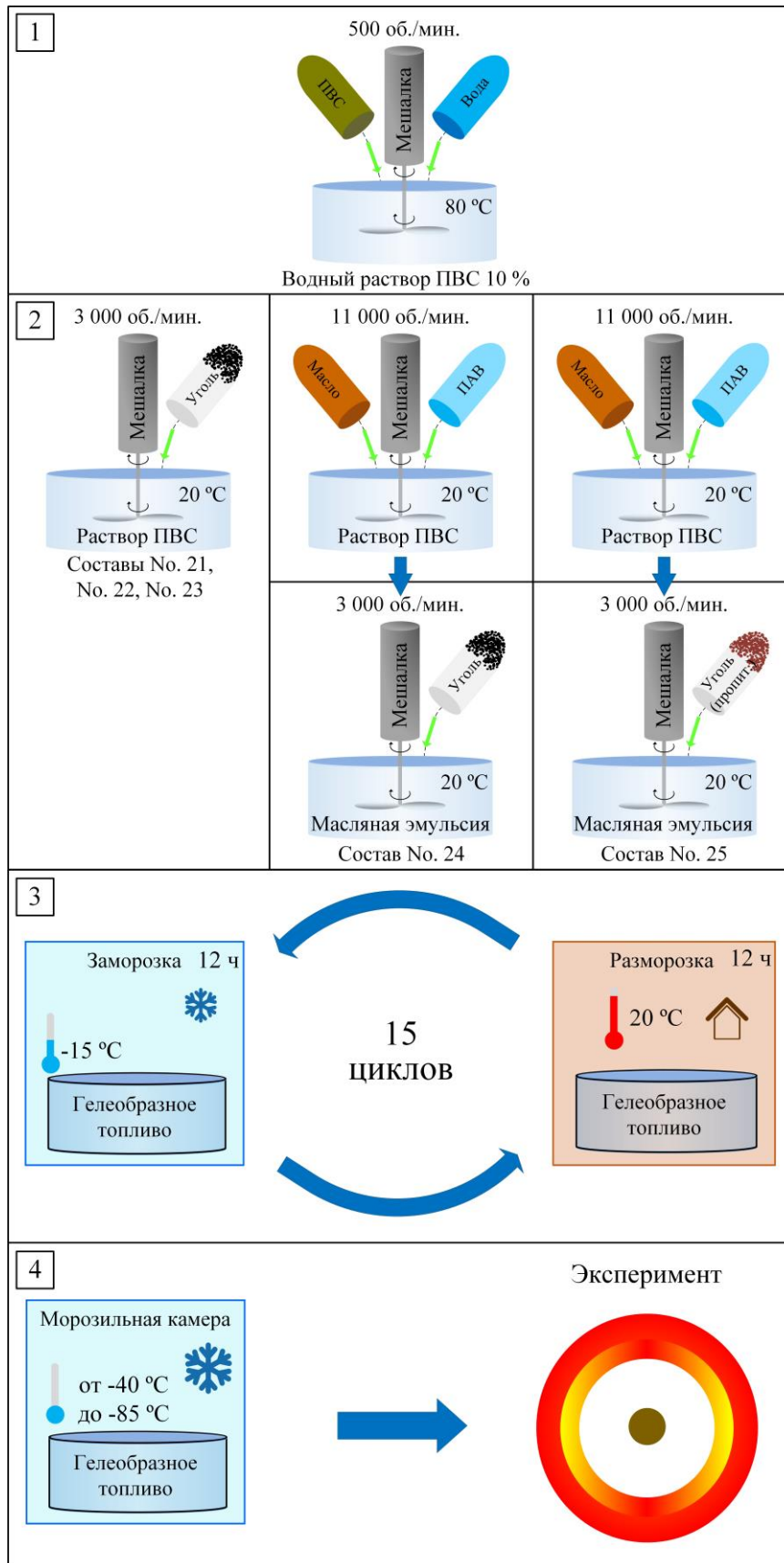


Рисунок 2.1.4. Схема приготовления криогелей с твердыми горючими частицами и подготовки частиц гелеобразного топлива к проведению экспериментов

Составы криогелей No. 24 и No. 25, содержащие уголь и масло, готовили двумя разными способами. При приготовлении состава No. 24 сначала получали эмульсию масла в водном растворе ПВС, в которую вводили угольную пыль. Для стабилизации эмульсии использовали эмульгатор Tween<sup>®</sup> 80. Его растворяли в водном растворе ПВС в количестве 4 % об. Далее в раствор ПВС с эмульгатором порциями (10–15 % от общего расчетного объема) вводили масло (объемное соотношение масло/раствор ПВС 1:1). Эмульгирование осуществлялось путем перемешивания компонентов при температуре окружающей среды с помощью высокоскоростной мешалки с частотой вращения вала 11000 об./мин. Каждую следующую порцию масла вводили после полного эмульгирования предыдущей порции в течение 5–10 мин. В приготовленную масляную эмульсию вводили угольную пыль по методике, описанной выше для приготовления углесодержащих криогелей (составы No. 21, No. 22 и No. 23).

При приготовлении состава No. 25 угольную пыль предварительно пропитывали маслом. Общий объем масла соответствовал объему горючей жидкости, затраченной на приготовления топливного состава No. 24. После пропитки в течение не менее 2 часов угольный осадок отделяли от масла. Далее компоненты (масло и пропитанный маслом уголь) последовательно вводили в раствор ПВС с эмульгатором по методике, описанной для приготовления состава No. 24. Все полученные суспензии и эмульсии сохраняли стабильность в течение 3–5 часов до начала формирования гелеобразной структуры топлива.

При реализации третьего этапа приготовленные суспензии и эмульсии разливали в металлические цилиндрические емкости размерами (диаметр и высота) 20 мм, что соответствует стандартным размерам топливных пеллет согласно ISO 17225-2:2014. Непосредственное формирование гелеобразной структуры топлива (криогель с твердыми горючими частицами) происходило при реализации последовательных процессов заморозки суспензий и эмульсий при температуре минус 15 °С в течение 12 часов и последующего

оттаивания образца в течение 12 часов при комнатных условиях (рисунок 2.1.4). Мелкодисперсные капли масла и частицы угля расположены в ячейках сформировавшейся полимерной матрицы. Общее число циклов заморозки / оттаивания гелеобразных топлив составляло 15.

На четвертом этапе (рисунок 2.1.4) топливные pellets (рисунок 2.1.5) при температуре 20 °С нарезались на частицы массой 5 мг, которые непосредственно использовались для экспериментального исследования процесса зажигания. При исследовании влияния начальной температуры топлива на характеристики зажигания частицы предварительно охлаждались до проведения эксперимента в морозильнике Arctico ULUF 15 в течение 1 часа до заданной температуры в диапазоне от минус 40 до минус 85 °С.



Рисунок 2.1.5. Внешний вид pellets из маслонаполненных криогелей на основе 10 %-ного водного раствора ПВС с добавлением твердых горючих частиц: *a* – No. 22 (30 % масс. уголь); *б* – No. 23 (50 % масс. уголь)

### 2.1.3. Гелеобразные топлива на основе этанола

Четыре состава гелеобразного топлива приготовлены на основе 95 % раствора этанола. Из достаточно широкой номенклатуры горючих жидкостей, например, керосин, гептил, гидразин, толуол, метанол, этанол, используемых для приготовления гелеобразных топлив, последний был выбран по причине перспектив его применения для приготовления топливных составов, характеризующихся минимальным влиянием продуктов сгорания на экологию.

Характеристики компонентов топлива на основе этанола следующие. Для основной горючей жидкости (этанола): температура кипения 78 °С, температура вспышки 12 °С, температура воспламенения 23 °С, температура самовоспламенения 426 °С, теплота сгорания 26,78 МДж/кг, скорость горения около 60 кг/(м<sup>2</sup> ч). Для дополнительной горючей жидкости (рапсового масла): температура кипения 204 °С, температура вспышки 240 °С, температура воспламенения 325 °С. Для загустителя (сосновой смолы): температура кипения 250 °С, температура вспышки 166 °С, температура воспламенения 180 °С, температура самовоспламенения 403 °С. Размер частиц алюминия 50–250 мкм.

Сосновая смола добавлялась в основной компонент – жидкое горючее в качестве загустителя. Также эксперименты выполнены для этанола без добавления каких-либо компонентов с целью сопоставления закономерностей и характеристик зажигания гелеобразного топлива и его базовой компоненты. Условные обозначения исходного горючего и разных составов гелеобразного топлива, а также соотношение компонентов последнего приведены в таблице 2.1.4.

Таблица 2.1.4. Компонентный состав топлив

№. состава	Наименование состава	Этанол, %	Сосновая смола, %	Рапсовое масло, %	Алюминий, %
31	EthSin45A	45	45	–	10
32	Ethanol	100	–	–	–
33	EthSin45O	45	45	10	–
34	EthSin50	50	50	–	–
35	EthSin25	25	75	–	–

Приготовление топливных составов проходило в несколько этапов (рисунок 2.1.6). Сначала сосновая смола растворялась в этаноле путем перемешивания. Далее в полученную смесь добавлялся жидкий компонент (рапсовое масло) или твердый мелкодисперсный компонент (частицы

алюминия). Компоненты топлива перемешивались при температуре около 25 °С. Применение гомогенизатора позволяло достичь высокую степень однородности распределения компонентов по всему объему топлива. В процессе гомогенизации топливо переходило из жидкого агрегатного состояния в гелеобразное. Перед началом проведения экспериментов топлива охлаждались в морозильной камере до температуры -13 °С в течение 12 часов.

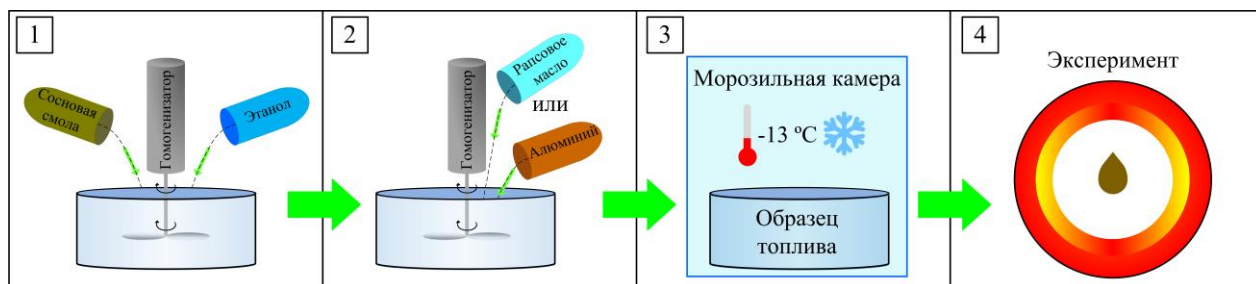


Рисунок 2.1.6. Схема приготовления топливных составов

После охлаждения составы топлива сохраняли форму и пластически деформировались при внешних механических воздействиях. При более низких температурах (менее -13 °С) в условиях заморозки в жидком азоте агрегатное состояние соответствовало твердым веществам.

#### 2.1.4. Гелеобразные топлива на основе керосина и дизельного топлива

Две группы составов на основе керосина (таблица 2.1.5) и дизельного топлива (таблица 2.1.6) приготовлены путем перемешивания компонентов в заданных пропорциях: К-99 (99 % масс. керосин, 1 % масс. диоксид кремния), К-95 (95 % масс. керосин, 5 % масс. диоксид кремния), К-90 (90 % масс. керосин, 10 % масс. диоксид кремния), К-85 (85 % масс. керосин, 15 % масс. диоксид кремния); D-FTA (99,96 % масс. дизельное топливо, 0,04 % масс. FTA), D-FTA02 (99,96 % масс. дизельное топливо, 0,04 % масс. FTA-02). Для обозначения исходных жидких топлив использованы следующие аббревиатуры: К-100 (100 % керосин) и D-100 (100 % дизельное топливо).

Таблица 2.1.5. Характеристики керосина

Характеристика	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	780
Кинематическая вязкость при температуре 20 °С, мм <sup>2</sup> /с (сСт)	1,30
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	43,12
Температура вспышки, °С	28
Температура начала кристаллизации, °С	минус 60
Объёмная доля ароматических углеводородов, %	20
Массовая доля серы, %	0,20
Зольность, %	0,003

Таблица 2.1.6. Характеристики дизельного топлива

Характеристика	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	800
Кинематическая вязкость при температуре 20 °С, мм <sup>2</sup> /с (сСт)	1,50
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %	8
Температура вспышки, °С	40
Массовая доля воды, мг/кг	200
Массовая доля серы, мг/кг	10
Зольность, % масс.	0,01

Внешний вид группы топливных составов представлен на рисунке 2.1.7.

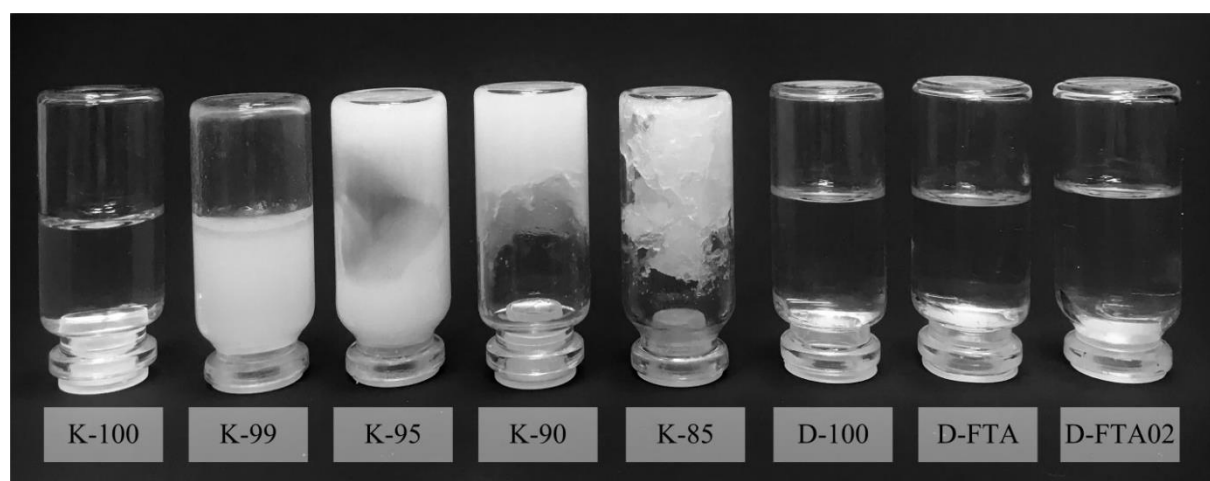


Рисунок 2.1.7. Внешний вид топливных составов на основе керосина и дизельного топлива

Аэросил нейтрален и химически стоек к минеральным и органическим веществам, поэтому он безвреден для живых организмов, не токсичен, пожаро- и взрывобезопасен [229, 230]. Мелкодисперсный порошок характеризуется хорошей загущающей способностью, поэтому его применяют в качестве загустителя красок, лаков, смазок, герметиков, клеев; наполнителя при производстве пластмасс, каучуков; антиседиментационной добавки в смеси; стабилизатора [231]. Добавление не более 10 % диоксида кремния к минеральному маслу позволяет получить твердые смазки с высокой температуроустойчивостью, а также смазочные масла с прогнозируемой вязкостью и диэлектрическими свойствами [232]. Добавление аэросила в топливо газотурбинных (0,1 %) или поршневых (0,2 %) двигателей предотвращает образование отложений и нагара [233].

Характеристики диоксида кремния: средний размер частиц 7 нм, массовая доля диоксида кремния 99,9 %; массовая доля оксида железа 0,003 %; массовая доля оксида алюминия 0,05 %; массовая доля диоксида титана 0,02 %; насыпная плотность 40–60 г/л; площадь удельной поверхности по методу БЭТ 300 м<sup>2</sup>/г.

Полигексен, обладающий свойствами агента снижения гидродинамического сопротивления, получают путем полимеризации гексена-1 в присутствии катализатора и сокатализатора [234, 234]. В качестве сокатализатора используют триалкилы алюминия, например, триэтилалюминий или триизобутилалюминий. Процесс полимеризации проводят при температуре от 0 до 50 °С. Использовались коммерческие противотурбулентные присадки ForeFTA по ТУ 2458-002-10022712-2015 (топливный состав D-FTA) и ForeFTA-02 по ТУ 20.59.42-015-10022712-2018 (топливный состав D-FTA02) (обе производства ОАО «Алтайский Химпром» им. Верещагина). Концентрация добавляемых в дизельное топливо присадок составляла 0,3 г/л (или 0,04 % масс.), их характеристики приведены в таблице 2.1.7.

Таблица 2.1.7. Характеристики противотурбулентных присадок

Наименование	Значение	
	ForeFTA	ForeFTA-02
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	852	885
Кажущаяся вязкость по Брукфильду при 20 °С, мПа·с	818	1456
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	49	151
Температура застывания, °С	минус 50	минус 4
Массовая доля активного вещества, %	34	32
Массовая доля сухого остатка, %	36	98.4
Седиментационная устойчивость (время начала расслоения), часов	72	72

Для приготовления первой группы составов на основе керосина в качестве загустителя использовался коммерческий диоксид кремния (аэросил). Коммерческий аэросил (диоксид кремния) (ООО «Кар-бон», Россия) в виде мелкодисперсного порошка вводился в керосин несколькими порциями и перемешивался. Перемешивание компонентов осуществлялось при 600 об./мин. с помощью лопастной мешалки DC-600RM (HT Machinery, Япония). Длительность перемешивания при температуре 25 °С составляла 5 мин. после добавления каждой порции порошка диоксида кремния в керосин.

Вторая группа составов приготавливалась аналогичным образом путем добавления в зимнее дизельное топливо противотурбулентных присадок на основе полигексена [236]. Как правило, такие присадки служат для снижения энергопотребления при транспортировке жидких углеводородов по трубопроводам в условиях относительно высоких скоростей движения топливных потоков [233, 236–238]. Линейные полимеры с относительно большой молекулярной массой в виде длинных нитевидных молекул располагаются вдоль направления движения потока жидкости, что ведет к демпфированию высокочастотных поперечных пульсаций давления.

При исследовании влияния начальной температуры топлив на характеристики зажигания последние предварительно охлаждались до



температур -40, -55, -70 и -85 °С в течение 12 ч. в морозильной камере Arctiko ULUF 15 (ARCTIKO A/S, Дания): температурный диапазон от -85 до -40 °С, объем камеры 7 л, встроенный термопреобразователь сопротивления НСХ Pt1000, контроллер температуры G214, мощность 470 Вт. Топлива замораживались в морозильной камере в виде капель объемом 5 мкл, сгенерированных электронным дозатором Thermo Scientific «Новус» (Thermo Fisher Scientific, США).

## **2.2. Стабильность и реологические характеристики топливных эмульсий**

Структурно-механические свойства гелеобразных топлив могут быть оценены при построении реологических кривых (кривых течения и вязкости) [239]. Последние основываются на моделях, связывающих напряжение с деформацией, и характеризуют взаимосвязь между напряжением сдвига и скоростью сдвига. Таким моделям соответствуют представления о свойствах материалов [239], отвечающие основным реологическим характеристикам (упругость, пластичность, вязкость): идеально упругое тело Гука; идеально вязкое тело Ньютона; идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона. Реологические кривые ньютоновских жидкостей линейны и иллюстрируют постоянство вязкости, не зависящей от скорости сдвига. Реологические кривые гелеобразных топлив не линейны в условиях уменьшения их вязкости с увеличением скорости сдвига, результирующее напряжение сдвига пропорционально возрастает. Следовательно, гелеобразные топлива (в том числе в виде первичных масляных эмульсий) относятся к веществам, которые разжижаются при сдвиге.

Построение реологических кривых гелеобразных топлив осуществляется по результатам измерений, полученных с помощью вискозиметра или реометра [239]. Вязкость с использованием вискозиметра измеряется в условиях специально регулируемого внешнего давления (вискозиметры Убеллоде) или гидростатического давления (вискозиметры Оствальда,

Кэнон-Фэнске, Пинкевича). Реометры или реогониометры предназначены для определения разности нормальных напряжений в стационарных и динамических условиях. При динамических (циклических) испытаниях гелеобразное топливо подвергается деформации, изменяющейся по гармоническому (синусоидальному) закону [239]. Реометры регистрируют деформацию и изменение напряжения во времени с неизвестным реологическим определяющим уравнением, а вискозиметры измеряют вязкость в условиях постоянного сдвига как функцию скорости сдвига. Реометры предназначены для измерения низкой и средней скорости сдвига, а капиллярный вискозиметр регистрирует высокие скорости сдвига [239]. К недостаткам обоих методов измерения относится сложность измерения времени релаксации напряжения при очень низких скоростях сдвига, приближающихся к нулевому значению, из-за внутренних ограничений при достижении малых скоростей потока или скоростей вращения [239]. Основными источниками ошибок при измерении реометрами и вискозиметрами являются неконтролируемая скорость скольжения и механическое разрушение гелеобразного топлива [240, 241].

### **2.2.1. Стабильность топливных эмульсий**

В процессе приготовления маслonaполненных криогелей важной характеристикой является стабильность первичных масляных эмульсий, от значения которой непосредственно зависят однородность структуры получаемых топливных пеллет и, соответственно, стабильность процесса их горения. Чем выше стабильность эмульсии, тем она меньше расслаивается до момента замерзания и формирования полимерной матрицы, тем более однородную структуру имеют приготовленные топливные пеллеты.

Выявлено (рисунок 2.2.1), что основной причиной нестабильности приготовленных эмульсий является процесс отстаивания, при котором капли масла всплывают и отделяются от водной фазы вследствие разницы плотностей жидкостей [242]. Установлено, что интенсивность данного

процесса зависит как от содержания масла в эмульсии, так и от концентрации ПВС в водном растворе. Чем ниже содержание масла в эмульсии, тем интенсивнее происходит отслаивание.

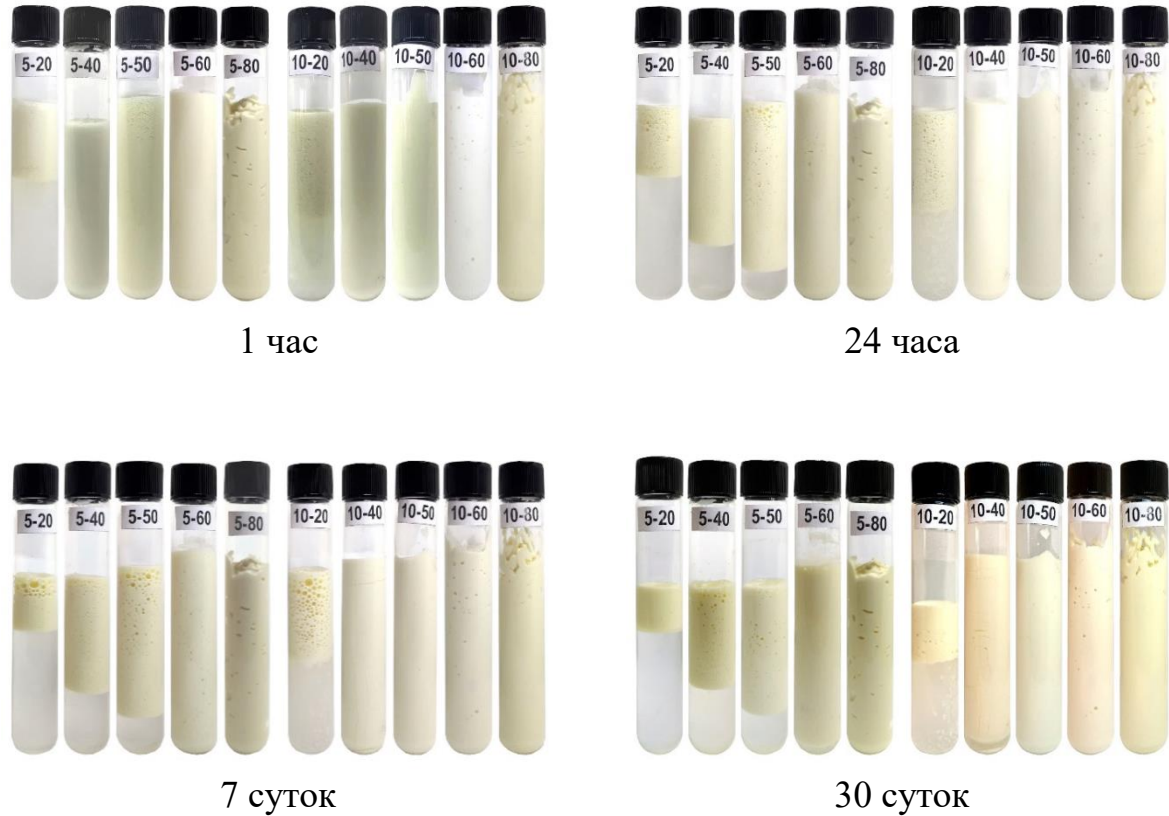


Рисунок 2.2.1. Изменение внешнего вида масляных эмульсий на основе водных растворов ПВС во времени в лабораторных условиях при температуре 20 °С (в обозначениях пробирок: первое число «5», «10» – концентрация ПВС (% масс.) в водной фазе; второе число «20», ..., «80» – содержание масла в эмульсии (% об.))

Видно (рисунок 2.2.1), что эмульсии, содержащие 20 % масла, разделяются уже в течение первого часа хранения. Эмульсии, содержащие в составе 60 % масла и более, сохраняют стабильное состояние более 30 суток. Объемная доля дисперсной фазы в таких системах близка или превышает максимально плотную упаковку монодисперсных сфер ( $\varphi_{\max} \approx 0,74$ ) [243]. Из-за этого дальнейшее самопроизвольное уплотнение капель становится невозможным без их деформации. Увеличение концентрации ПВС в водной

фазе также повышает седиментационную устойчивость эмульсий, что объясняется увеличением вязкости дисперсионной среды и, как следствие, снижением скорости движения капель [244]. Только в случае образца No. 2 (таблица 2.1.2), содержащего 20 % масла в 5 %-ном растворе ПВС, по истечении 30 суток зарегистрировано незначительное отделение масляной фазы, что характеризует начало разрушения эмульсии по механизму коалесценции [245].

Таким образом, с точки зрения технологии приготовления pellets гелеобразных топлив на основе маслonaполненных криогелей наиболее предпочтительным является использование эмульсий с повышенным содержанием дисперсной фазы (не менее 50 %) или с более высокими концентрациями полимера в дисперсионной среде. Такой компонентный состав не накладывает ограничений на интенсивность заморозки и обеспечивает относительно однородное распределение капель масла в полимерной матрице.

### **2.2.2. Реологические характеристики маслonaполненных криогелей**

Реологические измерения проводились сразу после приготовления эмульсий на вискозиметре Brookfield DV в диапазоне скоростей 0,1–250 об./мин. Перед измерением каждый образец термостатировали при 20 °C в течение 30 минут. Погрешность при измерении температуры составляет  $\pm 0,2$  °C. Для обработки данных использовалось ПО Brookfield Rheocalc T 1.1.13. Полученные кривые течения и кривые вязкости представлены на рисунках 2.2.2 и 2.2.3, соответственно.

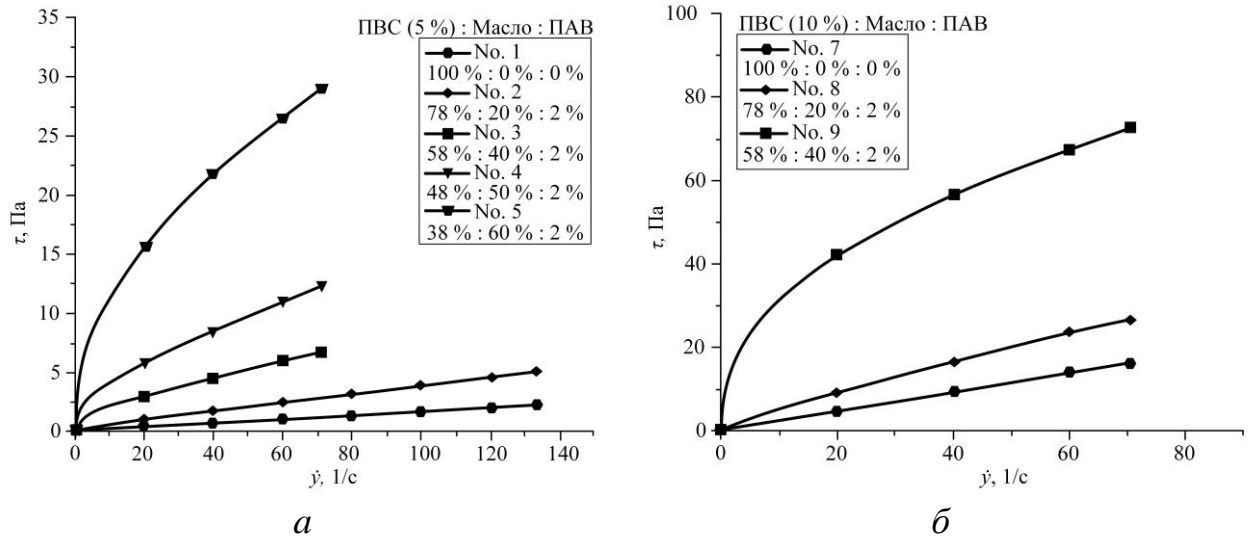


Рисунок 2.2.2. Кривые течения эмульсий с разной концентрацией масла: *a* – эмульсии на основе 5 %-ного раствора ПВС; *б* – эмульсии на основе 10 %-ного раствора ПВС

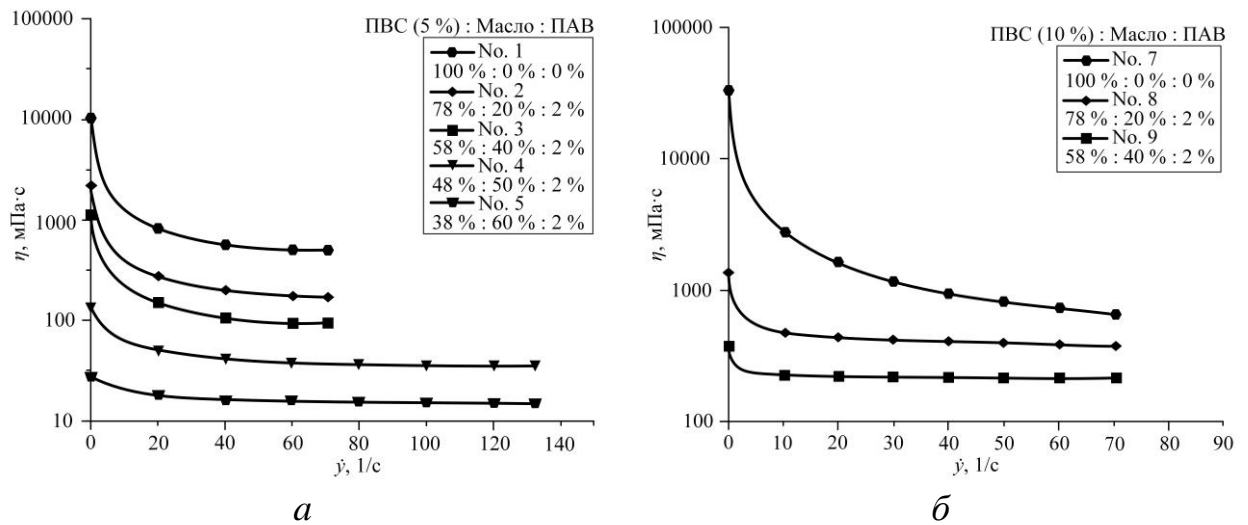


Рисунок 2.2.3. Кривые вязкости эмульсий с разной концентрацией масла: *a* – эмульсии на основе 5 %-ного раствора ПВС; *б* – эмульсии на основе 10 %-ного раствора ПВС

Для описания реологического поведения масляных эмульсий использована модель Гершеля-Балкли [106, 246–248], которая хорошо описывает реологические свойства псевдопластических жидкостей и, как правило, применяется при анализе течения концентрированных эмульсий. Основное уравнение модели Гершеля-Балкли:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma},$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига, Па;  $\tau_0$  – предел текучести, Па;  $K$  – показатель консистенции, Па·с;  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига, 1/с;  $n$  – индекс течения.

Значения параметров в уравнении Гершеля-Балкли, полученные для эмульсий разного компонентного состава (таблица 2.1.3), на основе результатов выполненного экспериментального исследования приведены в таблице 2.2.1.

Таблица 2.2.1. Значения параметров в уравнении Гершеля-Балкли для эмульсий при разных концентрациях ПВС в водной фазе и содержании масла

№. состава	$\tau_0$ , Па	$K$ , мПа·с	$n$	$\dot{\gamma}$ , 1/с	Adj. $R^2$
Водный раствор ПВС 5 % масс.					
1 (0 % об. масла)	0,0266	16,7	1,0023	0–70	0,99989
2 (20 % об. масла)	0,1904	42,6	0,9686	0–70	0,99944
3 (40 % об. масла)	0,4945	278,9	0,7232	0–70	0,99838
4 (50 % об. масла)	1,0326	545,2	0,7022	0–130	0,99705
5 (60 % об. масла)	2,0717	2728,4	0,5349	0–130	0,99721
Водный раствор ПВС 10 % масс.					
7 (0 % об. масла)	0,0339	228,7	1,0039	0–70	0,99997
8 (20 % об. масла)	0,0188	700,2	0,8588	0–70	0,99987
9 (40 % об. масла)	3,6332	10074,8	0,4500	0–70	0,99923

Результаты (рисунок 2.2.2) иллюстрируют, что вязкость растворов ПВС (составы №. 1, №. 7) остается постоянной практически во всем диапазоне скоростей сдвига 0–140 1/с. Зависимости  $\tau=f(\dot{\gamma})$  имеют линейный вид  $n \approx 1$  (таблица 2.2.1), а соответствующие кривые (рисунок 2.2.1) проходят через начало координат  $\tau_0 \approx 0$  (таблица 2.2.1). Таким образом, можно сделать вывод, что водные растворы ПВС ведут себя как типичные ньютоновские жидкости [249].

В свою очередь, реологическое поведение эмульсий не может быть описано уравнением Ньютона. Появление новой фазы в виде капель масла

придает таким жидкостям псевдопластические свойства. С ростом содержания дисперсной фазы в эмульсиях увеличивается отклонение от ньютоновского течения [386, 387], о чем свидетельствует снижение индекса течения ( $n$ ) и возрастание предела текучести ( $\tau_0$ ). Скачкообразное изменение реологических свойств происходит при приближении доли масла в эмульсии к параметру предельной упаковки  $\varphi_{\max} \approx 0,74$  (74 %), что объясняется ростом числа контактов между каплями.

Помимо объемной доли масла на реологические свойства эмульсий значительное влияние оказывает вязкость дисперсионной среды, которая для рассмотренных в данной работе составов определяется концентрацией ПВС в водном растворе. Согласно полученным результатам (таблица 2.2.1) показатель консистенции, значение которого соответствует динамической вязкости при  $\dot{\gamma}=1 \text{ с}^{-1}$ , для эмульсий на основе 10 %-ного раствора ПВС возрастает значительно быстрее, чем для 5 %-ного раствора. Аналогичные результаты справедливы для динамики параметров  $\tau_0$  и  $n$ . Таким образом, увеличение доли масла, а также концентрации ПВС в водной фазе приводит к прогрессирующему росту вязкости и структурно-механических свойств масляных эмульсий.

### **2.2.3. Реологические характеристики гелеобразных топлив на основе керосина и дизельного топлива**

Исследования реологических свойств выполнены на реометре Brookfield DV3TLV (Brookfield, США) с использованием группы адаптеров, предназначенных для определения динамической вязкости жидкостей, растворов, суспензий и эмульсий в широких диапазонах варьирования значений этой характеристики. Погрешность измерений  $\pm 1,0$  % от диапазона значений вязкости; погрешность воспроизводимости результатов  $\pm 0,2$  %.

Вязкость керосина К-100 (таблица 2.1.5) измерена при помощи Brookfield UL Adapter при 25 °С и скорости 150 об./мин. Вязкость суспензий на основе аэросила и керосина (в частности, К-99 и К-95) измерена при

помощи «Brookfield small sample adapter» и шпинделей SC4-18 (для суспензий с концентрациями загустителя 1 и 2 %), SC4-31 (для суспензии с концентрацией загустителя 4 %), SC4-34 (для суспензии с концентрацией загустителя 5 %) при 25 °С и скоростях 150 об./мин (для суспензий с концентрациями загустителя 1, 2 и 4 %), 100 об./мин (для суспензии с концентрацией загустителя 5 %). Вязкость суспензий с концентрацией аэросила более 5 % не измерялась, т.к. составы К-90 и К-85 не способны течь и их агрегатное состояние близко к твердым веществам.

Вязкости дизельного топлива D-100 и составов D-FTA и D-FTA02 (таблица 2.1.6, 2.1.7) измерены при помощи «Brookfield small sample adapter» и шпинделя SC4-18 в температурном диапазоне от -30 °С до 30 °С с шагом 5 градусов и скоростью 140 об./мин. Такие условия проведения анализа реологических свойств составов на основе дизельного топлива обусловлены широким диапазоном варьирования эксплуатационных температур. Указанные температуры экспериментальных составов поддерживались низкотемпературным жидкостным термостатом КРИО-ВИС-Т-06-01 (Termex, Россия) с рабочей жидкостью из смеси пропиленгликоля с водой в пропорции 50/50.

Рисунок 2.2.4 иллюстрирует зависимость динамической вязкости ( $\mu$ ) суспензии на основе керосина и аэросила от концентрации последнего ( $C$ ) при температуре 25 °С. Установленная зависимость имеет нелинейный характер. В области малых концентраций твердой фазы (примерно до 2 %) вязкость суспензии возрастает в 2–3 раза (рисунок 2.2.4). При таких концентрациях аэросила в суспензии структура последней содержит агломераты в виде совокупности некоторого количества наночастиц  $\text{SiO}_2$  (рисунок 2.2.5). В этом случае можно считать, что агломераты изолированы друг от друга и ведут себя независимо. Такие суспензии имеют относительно низкую вязкость и являются ньютоновскими жидкостями. При дальнейшем увеличении доли аэросила (до 5 %) происходит резкое увеличение вязкости,



характерное для экспоненциальной зависимости. Для составов К-99 и К-95 вязкости отличаются в 230–250 раз (рисунок 2.2.4).

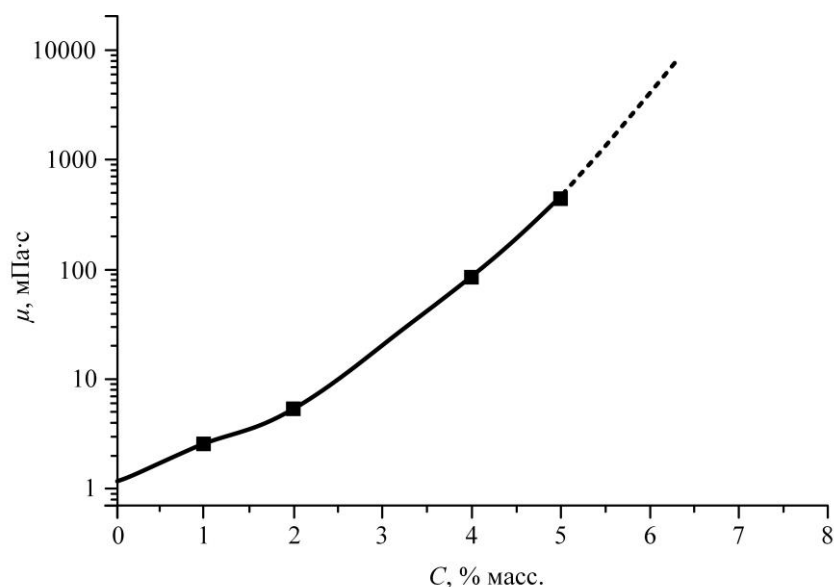


Рисунок 2.2.4. Зависимость динамической вязкости суспензии аэросила в керосине от концентрации аэросила при температуре 25 °С



Рисунок 2.2.5. Механизм формирования геля в системе «керосин – аэросил»

При увеличении содержания аэросила в суспензии количество агломератов и число контактов между ними увеличивается (рисунок 2.2.5), как следствие – возрастает вязкость суспензии и у нее появляются структурно-механические свойства. При достижении предельного (критического) значения содержания твердой фазы в суспензии агломераты образуют пространственную сетку. Уже при концентрациях аэросила 4–5 %

суспензия представляет собой гель. Керосин переходит из жидкого состояния в гелеобразное (рисунок 2.1.6). Эти гели не способны течь, если приложенные напряжения сдвига ниже предела текучести. Этот результат является следствием формирования пространственной структурной сетки, образованной мелкодисперсными частицами аэросила в условиях возрастания его концентрации. Увеличение содержания аэросила в области критических значений (более 5 %) характеризуется резким возрастанием вязкости и предельных напряжений сдвига. С другой стороны, высокое значение вязкости способствует седиментационной устойчивости составов, что препятствует их расслоению [388].

Для составов, содержащих более 5 % аэросила, динамическая вязкость не определена. Агрегатное состояние этих гелей (К-90 и К-85) близко к твердому агрегатному состоянию. Также вязкость топливных составов К-100, К-99, К-95 достаточно существенно зависит от их температуры. Состав К-99 в диапазоне температур  $-55$ – $25$  °С находился в жидком состоянии. В диапазоне температур от  $-85$  до  $-55$  °С этот состав переходил в гелеобразное состояние, его вязкость возрастала на два порядка.

На практике противотурбулентные присадки на основе полигексена в отличие от аэросила добавляют в жидкие топлива в малом количестве  $0,2$ – $0,3$  г/л, поэтому они не оказывают существенное влияние на изменение реологических характеристик [236, 237]. Зависимости динамической вязкости составов D-100, D-FTA, и D-FTA02 от их температуры приведены на рисунке 2.2.6.

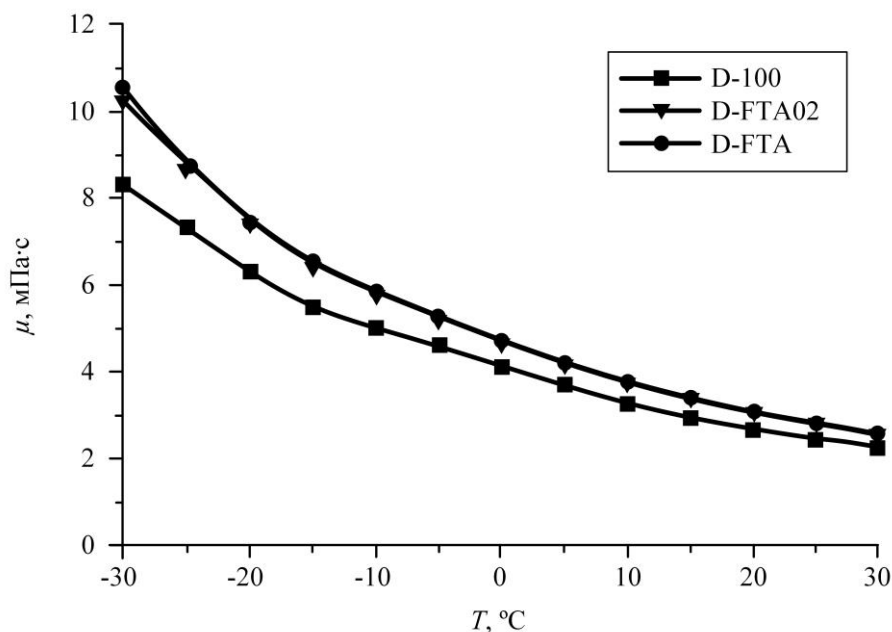


Рисунок 2.2.6. Зависимости динамической вязкости составов D-100, D-FTA, и D-FTA02 от температуры

Вязкость как дизельного топлива в обычном состоянии (D-100), так и составов на его основе с добавлением противотурбулентных присадок ForeFTA и ForeFTA-02 (D-FTA и D-FTA02) возрастает в 4–5 раз при снижении температуры от 30 °C до -30 °C (рисунок 2.2.6). Стоит отметить, что топливные составы D-FTA и D-FTA02 имеют идентичные вязкости, значения которых отличаются от вязкости дизельного топлива на 10–20 % при варьировании температуры в диапазоне от -30 °C до 30 °C (рисунок 2.2.6). Полученные результаты свидетельствуют о том, что противотурбулентные присадки ForeFTA и ForeFTA-02 при относительно небольших концентрациях в жидком топливе оказывают идентичное влияние на его реологические свойства, что объясняется применением в качестве базового компонента этих присадок одного и того же полимера. Противотурбулентные присадки при концентрации 0,3 г/л (0,04 % масс.) характеризуются незначительным загущающим действием по отношению к дизельному топливу. При этом их загущающее действие более явно выражено при относительно низких температурах, о чем свидетельствует более крутой наклон соответствующих кривых вязкости (рисунок 2.2.6).

## 2.3. Физико-механические характеристики топливных пеллет

### 2.3.1 Физико-механические характеристики пеллет маслonaполненных криогелей

Исследование характеристик упругой деформации приготовленных топливных пеллет выполнено в лабораторных условиях, когда их температура соответствовала температуре окружающей среды 25 °С. Методика проведения анализа состояла в следующем. На гидравлическом прессе к цилиндрическим пеллетам прикладывалась нагрузка и регистрировалась деформация ( $\gamma$ ) вдоль оси симметрии. Значения  $\gamma$  контролировались по показаниям электронного штангенциркуля ШЦЦ [253], выполненного по ГОСТ 166-89, с диапазоном измерения 0–150 мм, ценой деления 0,01 мм, погрешностью  $\pm 0,03$  мм. Значения создаваемых в пеллете напряжений ( $P$ ) варьировались в диапазоне от 0,5 до 6,5 кПа и контролировались по показаниям эталонного преобразователя давления ПДЭ-020 (диапазон измерения 0–10 кПа, предел допускаемой основной относительной погрешности 0,02 %). В таком диапазоне напряжений деформация экспериментальных образцов описывалась в рамках модели упругой деформации. Полученные результаты приведены на рисунке 2.3.1.

Установлено, что чем выше концентрация ПВС в водном растворе и меньше содержание масла в топливе, тем выше упругость пеллет при прочих идентичных условиях (рисунок 2.3.1). Модуль упругости ( $G$ ) топливных пеллет рассчитывался по формуле Гука  $P=G\gamma$ . Отличие модулей упругости пеллет на основе 5 %-ного и 10 %-ного водных растворов ПВС с разной концентрацией масла составляет 27–71 % (рисунок 2.3.2). Такое отличие объясняется более плотной полимерной матрицей в маслonaполненном криогеле, формирующейся после цикла заморозки / оттаивания первичной эмульсии и последующих циклов заморозки / оттаивания топливных пеллет. По этой же причине при больших концентрациях масла упругость топливных пеллет ниже в условиях, когда концентрация ПВС в водном растворе

одинакова (рисунок 2.3.1). Отличие модулей упругости пеллет на основе 5 % раствора ПВС в диапазоне варьирования концентрации масла 0–80 % составляет около 88 % (от 5,6 до 0,7 кПа) (рисунок 2.3.3); на основе 10 % раствора ПВС в аналогичном диапазоне варьирования концентрации масла – около 68 % (от 7,6 до 2,4 кПа) (рисунок 2.3.3).

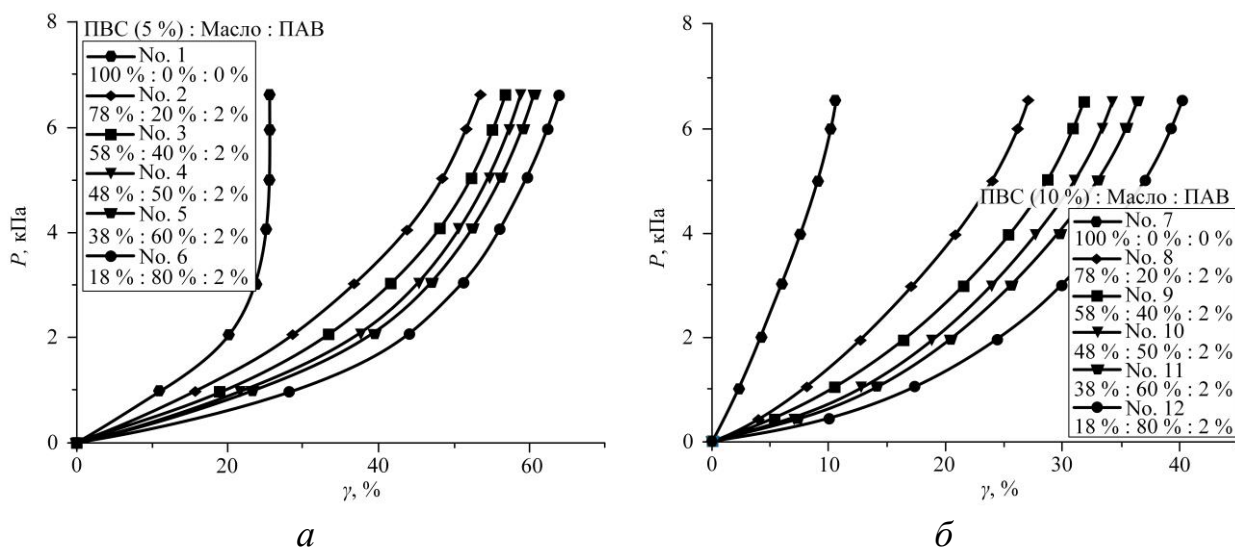


Рисунок 2.3.1. Связь напряжений и деформаций пеллет с разной концентрацией масла: *a* – криогели на основе 5 %-ного раствора ПВС; *б* – криогели на основе 10 %-ного раствора ПВС

Полученные результаты (рисунок 2.3.1, 2.3.2) хорошо соответствуют результатам [253]. Связь напряжений и деформаций (рисунок 2.3.1) является нелинейной. Условно можно выделить два участка на кривых (рисунок 2.3.1), которые характеризуют двойную природу упругости полимерных тел и обусловлены энтропийной и энергетической составляющими [253]. В условиях относительно малых значений напряжения в пеллете макромолекулярные кубики полимерной матрицы криогеля переходят из более вероятного состояния в менее вероятное состояние при изменении энтропии [253]. В условиях относительно больших значений напряжения в пеллете после перехода полимерной матрицы в менее вероятное состояние происходит изменение длины химических связей и валентных углов в

структуре полимерных цепей [253]. Таким образом, с точки зрения практического применения топливных пеллет на основе маслонаполненных криогелей, необходимые физико-механические характеристики (упругость, предел прочности) могут быть обеспечены за счет варьирования как концентрации ПВС в водном растворе, так и масла в первичной эмульсии.

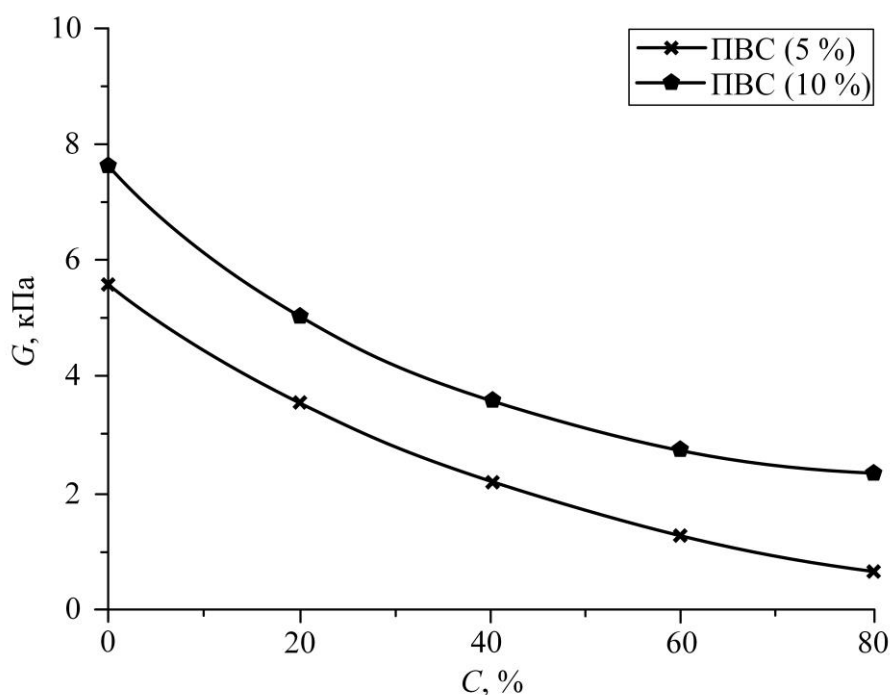


Рисунок 2.3.2. Зависимость модуля упругости топливных пеллет маслонаполненных криогелей от концентрации масла при разных концентрациях водного раствора ПВС

Измерение предела прочности ( $R$ ) пеллета выполнено в рамках методики [254] с использованием гидравлического пресса Heavy Duty Shop Press 20 Ton. До и после проведения экспериментов регистрировали массу и размеры пеллет гелеобразного топлива. Использовали аналитические весы ViBRA AJH-420CE (диапазон измерений 0,02–420 г, дискретность измерения 1 мг, погрешность  $\pm 5$  мг) и электронный штангенциркуль (характеристики приведены выше). Прочность пеллет гелеобразного топлива определяли по показаниям манометра с диапазоном измерения 0–0,1 МПа при деформации цилиндрических пеллет вдоль оси симметрии. Прикладываемое давление нарастало с постоянной

скоростью 0,5 кПа/с до разрушения пеллета. Если в условиях  $\gamma > 95\%$  пеллет деформировался без разрушения, то его прочность контролировалась по выполнению условия возвращения в исходное состояние (до деформации) после снятия нагрузки с отклонением размеров не более чем на 10 % относительно исходных значений. Результаты выполненного исследования приведены на рисунке 2.3.3.

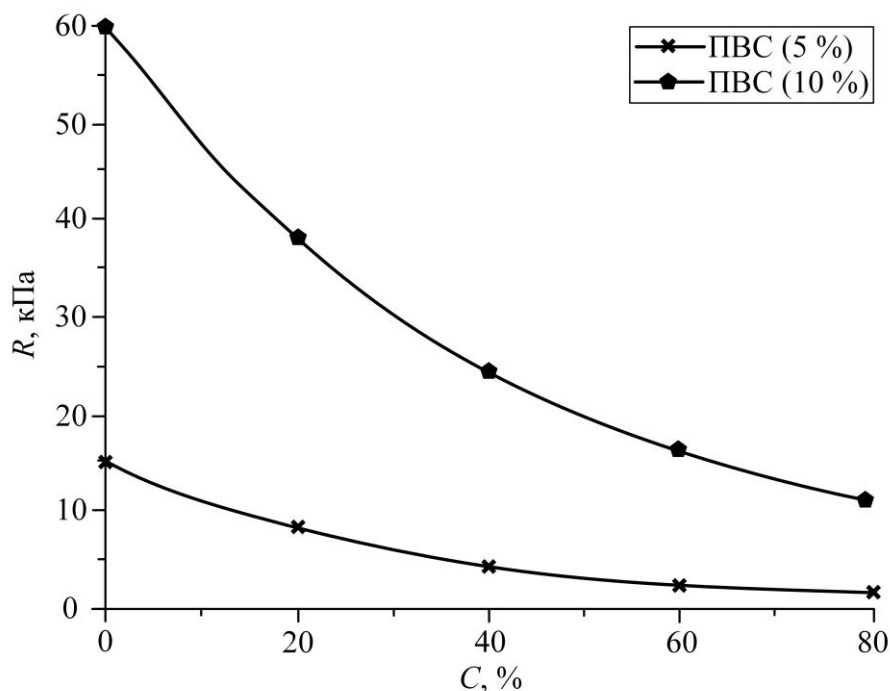


Рисунок 2.3.3. Зависимость предела прочности топливных пеллет маслonaполненных криогелей от концентрации масла при разных концентрациях водного раствора ПВС

Установлено, что введение масла в полимерную матрицу криогеля ведет к уменьшению предела прочности топливного пеллета (рисунок 2.3.3). Отличие пределов прочности пеллет на основе 5 % раствора ПВС в диапазоне варьирования концентрации масла 0–80 % составляет около 85 % (от 16 до 2,5 кПа) (рисунок 2.3.3); на основе 10 % раствора ПВС в аналогичном диапазоне варьирования концентрации масла – около 80 % (от 60 до 11 кПа) (рисунок 2.3.3). При идентичных концентрациях масла отличие

пределов прочности пеллет на основе 5 %-ного и 10 %-ного растворов ПВС составляет 73–78 %.

Также в рамках выполненного исследования физико-механических характеристик пеллет гелеобразного топлива установлено влияние упругой деформации на выход влаги (масла). Все цилиндрические образцы деформировали на гидравлическом прессе вдоль оси симметрии при приложении нагрузки 6,5 кПа. Для оценки выхода влаги из пеллет выполнялось взвешивание на аналитических весах (характеристики приведены выше) в исходном состоянии и после деформации. На рисунке 2.3.4 представлены массы топливных пеллет, приведенные к их начальной массе (около 5 г).

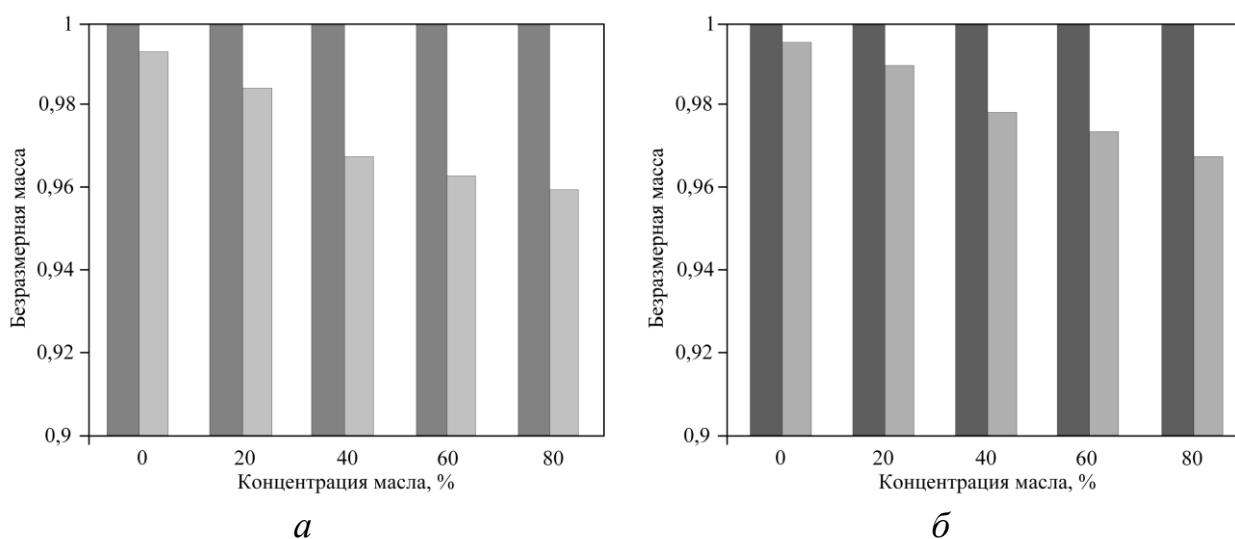


Рисунок 2.3.4. Массы топливных пеллет до деформации (темный оттенок) и после деформации (светлый оттенок), приведенные к их начальной массе: *а* – криогели на основе 5 %-ного водного раствора ПВС; *б* – криогели на основе 10 %-ного водного раствора ПВС

Чем выше концентрация масла в гелеобразном топливе, тем больше потеря массы после деформации (рисунок 2.3.4). При более высоких концентрациях масла плотность полимерной матрицы меньше. В результате деформации такой полимерной матрицы жидкость, находящаяся в ее структуре, относительно легко выходит на поверхность топливного пеллета.



Для криогелей, не содержащих масло в своем составе, потеря влаги составляет менее 1 % от первоначальной массы; на основе 5 %-ного раствора ПВС с концентрацией масла 80 % потеря влаги в результате деформации составляет около 4 %, что больше в 2,5 раза по сравнению с маслонаполненными криогелями, содержащими 20 % масла. Для криогеля на основе 10 %-ного раствора ПВС с концентрацией масла 80 % потеря влаги в результате деформации составляет около 3 %, что больше в 2 раза по сравнению с маслонаполненными криогелями, содержащими 20 % масла.

### **2.3.2. Физико-механические характеристики топливных пеллет маслонаполненных криогелей с добавлением мелкодисперсных частиц**

Исследование характеристик упругой деформации приготовленных топливных пеллет цилиндрической формы размерами (диаметр и высота) 20 мм выполнено в лабораторных условиях, когда их температура соответствовала температуре окружающей среды 20 °С согласно методике, представленной в пункте 2.3.1.

При изменении концентрации угольной пыли в составе криогеля в диапазоне 0–50 % модули упругости пеллет отличаются в 1,5–5 раз (рисунок 2.3.5а). Чем выше концентрация мелкодисперсных твердых частиц в составе криогеля, тем выше плотность полимерной матрицы при формировании гелеобразной структуры топлива. В случае маслонаполненных криогелей с мелкодисперсными частицами угля модуль упругости топливных пеллет (рисунок 2.3.5б) меньше в 8–10 раз по сравнению с аналогичной характеристикой для пеллет безмасляного криогеля с идентичной концентрацией угля (рисунок 2.3.5а, состав No. 22). Такое отличие объясняется менее плотной полимерной матрицей в маслонаполненном криогеле (по сравнению с безмасляными криогелями), формирующейся после цикла заморозки / оттаивания первичной эмульсии и последующих циклов заморозки / оттаивания гелеобразных топлив. По этой же причине при больших концентрациях в составе гелеобразного топлива

несвязанного (углем) масла упругость пеллет ниже при прочих равных условиях (рисунок 2.3.5б). Модули упругости маслonaполненных пеллет, содержащих частицы угля в исходном состоянии и предварительно пропитанные маслом, отличаются в 1,3 раза (рисунок 2.3.5б).

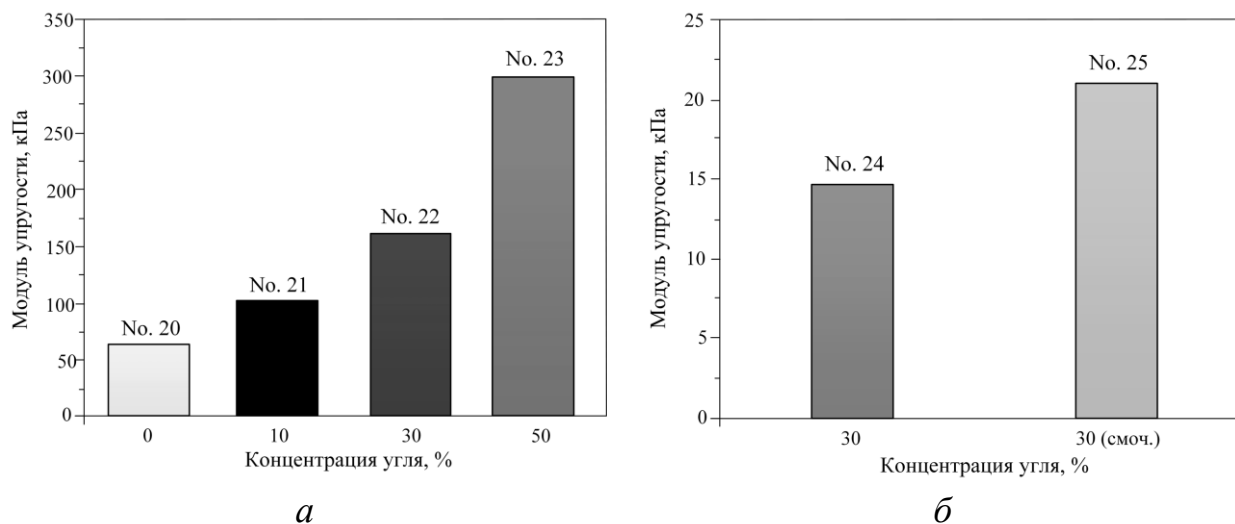


Рисунок 2.3.5. Модули упругости пеллет гелеобразных топлив: *а* – криогели, содержащие частицы угля с разной концентрацией; *б* – криогели, содержащие масло и частицы угля

Полученные результаты (рисунок 2.3.5) хорошо соответствуют результатам [76, 253]. Связь напряжений и деформаций является нелинейной. Двойная природа упругости полимерных тел обусловлена энтропийной и энергетической составляющими [253]. В условиях относительно малых значений напряжения в пеллете макромолекулярные кубики полимерной матрицы криогеля переходят из более вероятного состояния в менее вероятное состояние при изменении энтропии [253]. В условиях относительно больших значений напряжения в образце после перехода полимерной матрицы в менее вероятное состояние происходит изменение длины химических связей и валентных углов в структуре полимерных цепей [253]. Таким образом, с точки зрения практического применения топливных пеллет на основе маслonaполненных криогелей, необходимые физико-механические характеристики (упругость, предел прочности) могут быть

обеспечены за счет варьирования как концентрации ПВС в водном растворе, так и масла или твердых мелкодисперсных частиц в первичных эмульсиях и суспензиях.

Измерение предела прочности ( $R$ ) пеллета выполнено в рамках методики [255] с использованием гидравлического прессы Heavy Duty Shop Press 20 Ton. До и после проведения экспериментов регистрировали размеры пеллет гелеобразного топлива. Использовали электронный штангенциркуль (характеристики приведены выше). Прочность пеллет гелеобразного топлива определяли по показаниям манометра с диапазоном измерения 0–2,5 МПа при деформации цилиндрических пеллет вдоль оси симметрии. Прикладываемое давление нарастало с постоянной скоростью 50 кПа/с до разрушения пеллета. Если в условиях  $\gamma > 95\%$  пеллет деформировался без разрушения, то его прочность контролировалась по выполнению условия возвращения в исходное состояние (до деформации) после снятия нагрузки с отклонением размеров не более чем на 10 % относительно исходных значений. Результаты выполненного исследования приведены на рисунке 2.3.6.

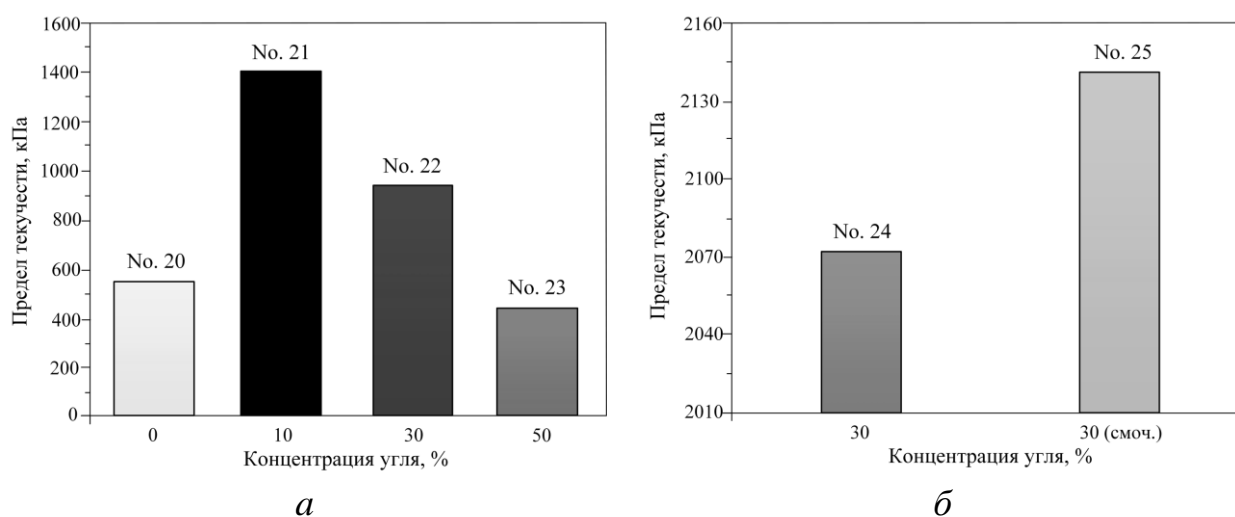


Рисунок 2.3.6. Пределы прочности пеллет гелеобразных топлив:  
*а* – криогели, содержащие частицы угля с разной концентрацией;  
*б* – криогели, содержащие масло и частицы угля

Установлено, что введение мелкодисперсных твердых частиц (до 50 %) в состав криогеля ведет к увеличению предела прочности топливных пеллет в 1,7–2,3 раза (рисунок 2.3.6а). В случае, когда концентрация мелкодисперсных твердых частиц в криогеле превышает 50 %, предел прочности топливных пеллет снижается по сравнению с аналогичной характеристикой для пеллет криогеля без каких-либо добавок (рисунок 2.3.6а). При больших концентрациях угольной пыли гелеобразная структура топлива формируется в условиях большего числа и размеров агломератов твердых частиц, а также меньшего числа полимерных связей в матрице. В совокупности эти факторы являются причиной снижения предела прочности пеллет криогеля, содержащего мелкодисперсные твердые частицы. В свою очередь предел прочности пеллет маслonaполненных криогелей (рисунок 2.3.6б) выше значений  $R$  для пеллет безмасляных криогелей (рисунок 2.3.6а, состав No. 22), содержащих идентичное количество угольной пыли. Значения  $R$  отличаются более чем в 2 раза. Для пеллет гелеобразных топлив на основе маслonaполненных криогелей с мелкодисперсными частицами угля характерна меньшая упругость и, как результат, более высокие значения предела прочности по сравнению с пеллетами безмасляных криогелей.

### **Результаты и выводы по второй главе**

1. Экспериментально обоснована возможность приготовления группы составов однородных гелеобразных топлив на основе маслonaполненных криогелей: 100–20 % об. водный раствор ПВС (5, 10 % масс.) + 0–80 % об. масло. Установлено, что первичные масляные эмульсии не расслаиваются на протяжении 30 суток, если содержание дисперсной фазы превышает 50 % или концентрация полимера в дисперсионной среде превышает 5 %. Напряжение сдвига таких эмульсий возрастает нелинейно с увеличением скорости сдвига в диапазоне 0–70 1/с, что характерно для типичных

неньютоновских жидкостей. Реологическое поведение масляных эмульсий описано в рамках модели Гершеля-Балкли.

2. Экспериментально обоснована возможность приготовления группы составов структурно-однородных гелеобразных топлив с добавлением мелкодисперсных твердых частиц (угольной пыли дисперсностью менее 140 мкм) на основе безмасляных и маслonaполненных криогелей: 90–50 % масс. водный раствор ПВС (10 % масс.) + 10–50 % масс. уголь; 37,8 % масс. водный раствор ПВС (10 % масс.) + 30 % масс. уголь + 32,2 % масс. масло.

3. Экспериментально обоснована возможность приготовления группы составов гелеобразных топлив на основе керосина и дизельного топлива с применением загустителя диоксида кремния и противотурбулентной присадки: К-100 (100 % керосин), К-99 (1 % масс. диоксид кремния), К-95 (5 % масс. диоксид кремния), К-90 (10 % масс. диоксид кремния), К-85 (15 % масс. диоксид кремния), D-100 (100 % дизельное топливо), D-FTA (0,04 % масс. противотурбулентная присадка ForeFTA по ТУ 2458-002-10022712-2015), D-FTA02 (0,04 % масс. противотурбулентная присадка ForeFTA-02 по ТУ 20.59.42-015-10022712-2018).

4. В результате анализа физико-механических характеристик гелеобразных топлив на основе криогелей установлены границы предела прочности топливных пеллет, модули упругости и получена зависимость напряжения от деформации топливных пеллет. Отличие модулей упругости пеллет на основе 5 % раствора ПВС в диапазоне варьирования концентрации масла 0–80 % составляет около 88 % (от 5,6 до 0,7 кПа), пеллет на основе 10 % раствора ПВС – около 68 % (от 7,6 до 2,4 кПа). Отличие модулей упругости топливных пеллет на основе 5 %-ного и 10 %-ного растворов ПВС составляет 27–71 %. Пределы прочности пеллет на основе 5 % раствора ПВС в диапазоне варьирования концентрации масла 0–80 % отличаются на 85 % (от 16 до 2,5 кПа), пеллет на основе 10 % раствора ПВС – на 80 % (от 60 до

11 кПа). При идентичных концентрациях масла отличие пределов прочности пеллет на основе 5 %-ного и 10 %-ного растворов ПВС составляет 73–78 %.

5. В условиях деформации (при напряжении 6,5 кПа) пеллет криогелей, не содержащих масло в своем составе, потеря влаги составляет менее 1 % от первоначальной массы. Для криогелей на основе 5 %-ного раствора ПВС с концентрацией масла 80 % потеря влаги в результате деформации составляет около 4 %, что больше в 2,5 раза по сравнению с маслonaполненными криогелями, содержащими 20 % масла. Для криогелей на основе 10 %-ного раствора ПВС с концентрацией масла 80 % потеря влаги в результате деформации составляет около 3 %, что больше в 2 раза по сравнению с маслonaполненными криогелями, содержащими 20 % масла.

6. Для пеллет (в форме цилиндра размерами 20 мм) гелеобразных топлив на основе маслonaполненных криогелей с мелкодисперсными частицами угля характерна меньшая упругость и, как результат, более высокие значения предела прочности по сравнению с пеллетами безмасляных криогелей. Модули упругости и пределы прочности топливных пеллет разного компонентного состава изменяются в диапазонах 15–300 кПа и 400–2140 кПа, соответственно. В случае маслonaполненных криогелей с мелкодисперсными частицами угля модуль упругости топливных пеллет меньше в 8–10 раз по сравнению с аналогичной характеристикой для пеллет безмасляного криогеля с идентичной концентрацией угля. Предел прочности пеллет маслonaполненных криогелей выше в 2 раза предела прочности пеллет безмасляных криогелей, содержащих идентичное количество угольной пыли.

7. Наиболее существенное изменение реологических характеристик (относительно керосина в обычном состоянии) характерно для топливного состава К-95 (увеличение вязкости на два порядка). При таких концентрациях загустителя суспензия представляет собой гель. Керосин переходит из жидкого состояния в гелеобразное. Эти гели не способны течь, если приложенные напряжения сдвига ниже предела текучести. Состояние

составов (К-90 и К-85), содержащих более 5 % аэросила, соответствует состоянию твердых веществ. Вязкость топливных составов К-100, К-99, К-95 достаточно существенно зависит от их температуры. Состав К-99 в диапазоне температур от -55 до 25 °С находился в жидком состоянии. В диапазоне температур от -85 до -55 °С этот состав переходил в гелеобразное состояние, его вязкость возрастала на два порядка.

8. Реологические характеристики составов на основе дизельного топлива отличаются несущественно. Вязкость как дизельного топлива в обычном состоянии (D-100), так и составов на его основе с добавлением противотурбулентных присадок ForeFTA и ForeFTA-02 (D-FTA и D-FTA02) возрастает в 4–5 раз при снижении температуры от 30 до -30 °С. Топливные составы D-FTA и D-FTA02 имеют идентичные вязкости, значения которых отличаются от вязкости дизельного топлива на 10–20 % при варьировании температуры в диапазоне от -30 до 30 °С.

## ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ ГРУППЫ СОСТАВОВ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ ТОПЛИВ

### 3.1. Экспериментальные методики исследования процессов зажигания и горения гелеобразных топлив

#### 3.1.1. Зажигание гелеобразного топлива при локальном кондуктивном нагреве

На рисунке 3.1.1 приведена схема экспериментального стенда, основной частью которого является трубчатая муфельная печь Nabertherm R 50/250/13. Внутренний диаметр и длина керамической трубки 40 мм и 450 мм, соответственно; диапазон варьирования температуры 300–1100 °С; контроль температуры осуществлялся встроенной платинородий-платиновой термопарой. В каждой серии экспериментов керамическая трубка нагревалась до заданной температуры. После ее стабилизации металлическая частица помещалась в центр керамической трубки (рисунок 3.1.1) и прогревалась в течение 5–10 минут до температуры окружающей ее высокотемпературной среды. За это время достигалось равномерное распределение температуры в частице.

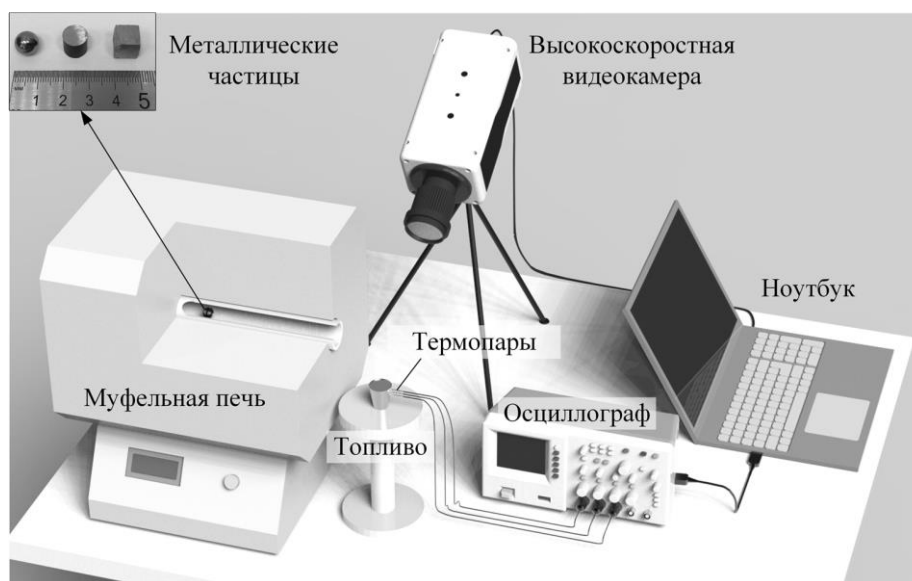


Рисунок 3.1.1. Схема экспериментального стенда



Металлическая частица из печи осаждалась перпендикулярно поверхности топлива. Время свободного падения частиц в воздухе до момента контакта с поверхностью топлива составляло около 50 мс. В течение этого относительно короткого промежутка времени температуры частицы изменялась менее чем на 0,5 % относительно температуры в муфельной печи. Этим можно было пренебречь при анализе данных эксперимента, т.к. температура частиц составляла более 727 °С. Начальная температура частицы  $T_p$  в момент контакта с поверхностью топлива контролировалась тепловизором Testo 885. Его характеристики: температурный диапазон 350–1200 °С; погрешность  $\pm 2$  %; коэффициент излучения 0,01–1; детектор FPA 320×240 пикселей; шум (эквивалентная разница температур) менее 30 м °С при 25 °С.

Процессы, протекающие в течение индукционного периода при взаимодействии горячей частицы с топливом, регистрировались высокоскоростной видеокамерой Phantom V411 (Vision Research, США). Ее характеристики: 4208 кадров в секунду при максимальном разрешении 1280×800 пикселей; размер пикселя 20 мкм; 12 бит глубина изображения; 16 Гб памяти; автоматический триггер по изображению. Момент контакта металлической частицы с поверхностью топлива регистрировался автоматически посредством триггера высокоскоростной камеры. Также контролировался момента появления свечения (пламени) в области регистрации. Время задержки зажигания  $t_d$  соответствовало промежутку времен между этими двумя событиями. Программное обеспечение Tema Automotive использовалось для анализа видеозаписи. Случайная погрешность определения  $t_d$  рассчитывалась по результатам серии из 7–10 экспериментов, выполненных при идентичных условиях (температурах локальных источников нагрева  $T_p$ ). Времена задержки зажигания представлены в виде усредненных значений  $t_d$ . Разброс значений в широком диапазоне варьирования начальных температур составил от 4,5 до 8,0 %.

Отдельная серия экспериментов была посвящена исследованию характеристик плавления гелеобразного топлива при контакте с горячей металлической частицей. Для проведения этих экспериментов были изготовлены специальные образцы топлива (рисунок 3.1.2), которые формировались в металлических емкостях диаметром 40 мм и высотой 50 мм. При таких размерах условия взаимодействия локального источника энергии с поверхностью топлива аналогичны условиям взаимодействия горячей частицы с топливным зарядом на практике, когда тепловая волна распространяется от источника нагрева в глубинные слои топлива и в момент его зажигания не успевает достичь каких-либо границ, влияющих на изменение условий теплопередачи. В каждом эксперименте использовался свежий образец топлива для исключения влияния изменения его характеристик из-за испарения и выгорания летучих компонентов на результаты исследования.

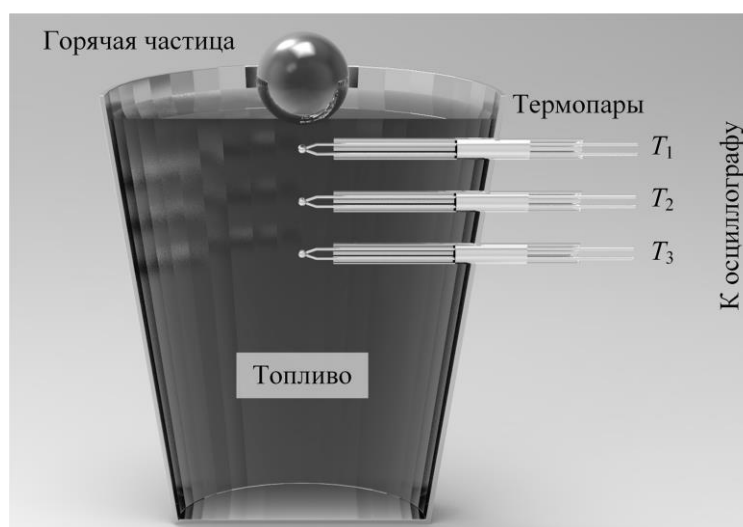


Рисунок 3.1.2. Схема проведения эксперимента при исследовании скорости движения фронта плавления топлива

Для определения температурного профиля использовались хромель-алюмелевые термопары (OMEGA Corporation, США) с диаметром спая 50 мкм. Период опроса термопар (частота дискретизации) осциллографом Rigol DS1104B (Rigol technologies Inc., Китай) составлял 10 мс. Это

максимально возможная частота дискретизации используемой измерительной системы температуры. Осциллограф Rigol DS1104B имеет 4 аналоговых канала ввода для термопар с частотой дискретизации 100 Гц. Для визуализации полученных результатов использовался ноутбук с оригинальным программным обеспечением. Погрешность каждого измерительного канала температуры составляла менее 1,5 %. В соответствии с планом проведения экспериментов при идентичных условиях выполнялось 3–5 повторений для определения скорости распространения фронта плавления топлива.

### **3.1.2. Зажигание частицы гелеобразного топлива в условиях лучисто-конвективного нагрева**

На рисунке 3.1.3 приведена схема экспериментального стенда. Зажигание одиночных частиц (капель) топлив происходило в высокотемпературной неподвижной воздушной среде в канале полый керамической трубки (внутренний диаметр 50 мм, длина 500 мм) муфельной печи Loip LF 50/500-1200 (ЗАО «Лабораторное оборудование и приборы», Россия). Диапазон варьирования температуры воздуха в печи составлял  $T_g=600\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Температура контролировалась встроенной термопарой НСХ ПП. В каждой серии из 5 экспериментов, проводимых при идентичных начальных условиях, печь прогревалась до заданной температуры. После ее стабилизации частица (капля) топлива массой от 5 до 20 мг, расположенная на держателе, вводилась в полость керамической трубки печи с помощью координатного механизма. Условия нагрева соответствуют типичным условиям в камерах сгорания двигателей авиакосмической техники и топках котлов. Известно [256], что вследствие малых размеров капель они перемещаются в области зажигания со скоростями несущей среды (воздуха или его смеси с дымовыми газами). Поэтому основным механизмом нагрева капель топлива в камерах сгорания и топках является излучение.

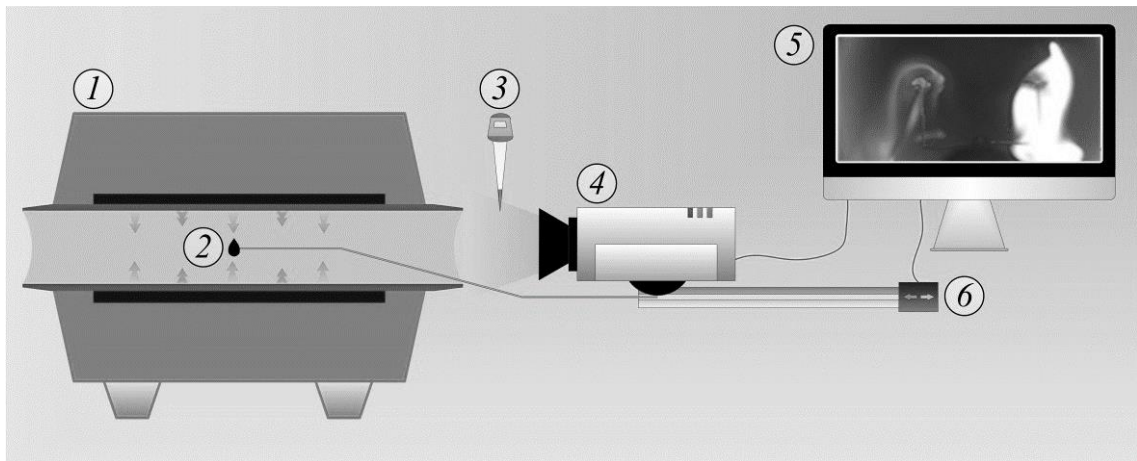


Рисунок 3.1.3. Схема экспериментального стенда: 1 – муфельная печь; 2 – капля топлива; 3 – дозатор; 4 – высокоскоростная видеокамера; 5 – ПК с ПО; 6 – координатный механизм

Процессы, протекающие в течение индукционного периода, регистрировались цветной высокоскоростной видеокамерой Phantom V411 (Vision Research Inc., США). Анализ видеозаписей выполнялся при помощи ПО Tema Automotive (Image Systems AB, Швеция). Программно-аппаратный комплекс высокоскоростной видеорегистрации позволял проводить детальный анализ взаимосвязанных физико-химических процессов в течение индукционного периода, определять времена задержки зажигания ( $t_d$ ). Значения  $t_d$  вычислялись по длительности временного периода между моментами, соответствующими двум событиям. Первое событие – это начало нагрева частицы (капли) топлива, которое контролировалось по моменту ее ввода в полость муфельной печи ( $t=0$ ). Второе событие – это зажигание топлива ( $t=t_d$ ), которое аналогично методикам [18, 178] контролировалось по моменту достижения предельного значения интенсивности свечения в области видеорегистрации. Алгоритм обработки видеозаписей (ПО Tema Automotive) покадрово контролировал значения оттенков серого (от 0 до 255 – от черного до белого цвета, соответственно) в каждой точке (пикселе) области видеорегистрации. Стоит отметить, что выполнялась конвертация исходных цветных видеозаписей в черно-белую цветовую гамму для обработки в рамках соответствующего алгоритма. В этой цветовой гамме

интервал интенсивности свечения 220–255 соответствовал процессу горения топлива (свечение в окрестности капли вследствие интенсивного экзотермического реагирования горючей газовой смеси). Момент зажигания регистрировался автоматически по достижению (или превышению) значения интенсивности свечения 220 (в оттенках серого) в какой-либо точке в контролируемой окрестности капли топлива. После определения момента зажигания алгоритм обработки видеозаписей контролировал устойчивость этого процесса по нарастанию среднего значения интенсивности свечения в области видеорегистрации. Систематическая погрешность определения времен  $t_d$ , обусловленная скоростью видеорегистрации, не превышала 0,5 %. Случайные погрешности для серий из 5–10 экспериментов, выполненных при идентичных начальных условиях, составляли не более 10 % в диапазоне варьирования температур в печи  $T_g=600–1000$  °С. С ростом температуры источника нагрева для конденсированных веществ характерно снижение времен задержки зажигания. Вследствие интенсификации физико-химических процессов влияние теплопереноса на длительность индукционного периода снижается. Это, в свою очередь, ведет к уменьшению рассеяния экспериментальных данных в сериях экспериментов при идентичных начальных условиях.

### **3.2. Закономерности и характеристики зажигания гелеобразных топлив в условиях локального кондуктивного нагрева**

В результате выполненных экспериментальных исследований в рамках методики, описанной в п. 3.1.1 (рисунок 3.1.1), установлены основные закономерности и характеристики зажигания гелеобразного топлива при локальном нагреве. На примере модельного состава (см. п. 2.1.1, таблица 2.1.1 – тяжелая нефть) исследовались физико-химические процессы, протекающие в течение промежутка времени от момента контакта горячей металлической частицы с поверхностью топлива до момента появления

пламени в окрестности локального источника энергии. Металлическая частица с характерным размером 10 мм инерционно осаждалась на поверхность топлива. Температура гелеобразного топлива в разных экспериментах составляла -153, -13, 17 °С. При начальной температуре топлива 17 °С горячая частица внедрялась в его приповерхностный слой на глубину от 5 до 7 мм (рисунок 3.2.1а). При меньших температурах топлива -13 °С металлическая частица внедрялась в приповерхностный слой топлива на глубину от 3 до 5 мм (рисунок 3.2.1б). При температурах топлива, близких к криогенным значениям, горячая частица не внедрялась в приповерхностный слой топлива (рисунок 3.2.1в) в результате инерционного осаждения. В таких условиях топливо находится в твердом состоянии. Стоит отметить, что при инерционном осаждении частицы на поверхность топлива с температурой -153 °С не было зарегистрировано ее отскока из-за действия сил упругой деформации, возникающих в приповерхностном слое твердого тела [257]. В условиях интенсивного локального подвода энергии при приближении горячей частицы к поверхности топлива начинается процесс его плавления, что по аналогии с закономерностями взаимодействия металлических частиц со слоем диспергированного твердого топлива [258] создает условия «прилипания», неблагоприятные для отскока частицы. Таким образом, при осаждении металлической частицы на поверхность топлива она непосредственно взаимодействует с тонкой пленкой жидкости.

Далее приповерхностный слой топлива прогревается за счет энергии локального источника в результате кондуктивной теплопередачи. Металлическая частица остывает в течение индукционного периода. В результате теплоотвода в топливо и окружающую газовую среду температура частицы достаточно существенно уменьшается. Численное моделирование процессов зажигания полимерных материалов [259] и смесевых твердых топлив [260] в аналогичных условиях позволило установить, что изменение температуры может составлять более 150 °С при близких к предельным условиям зажигания.

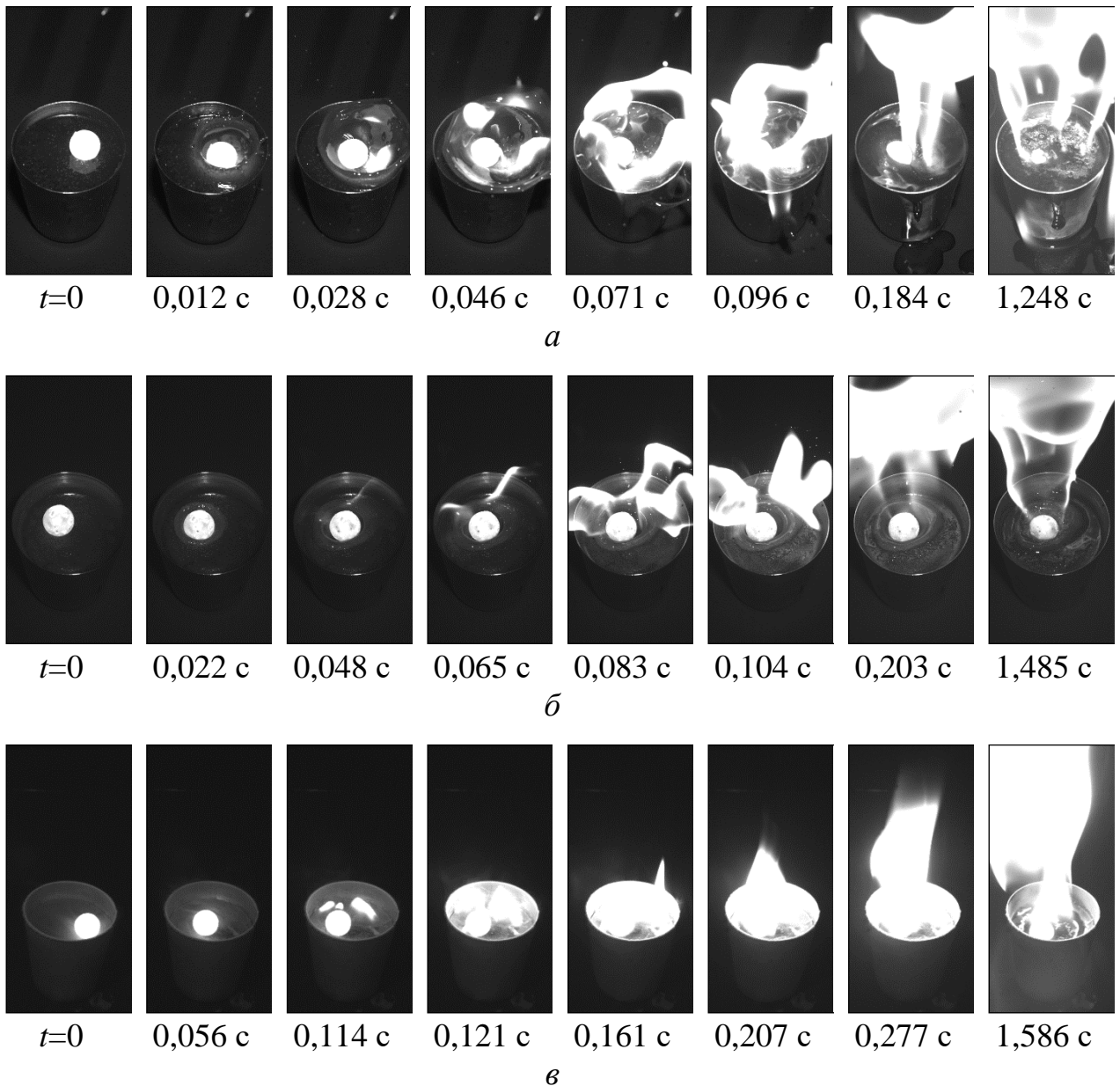


Рисунок 3.2.1. Кадры видеозаписи загорания гелеобразного топлива при начальной температуре 17 °С (а), -13 °С (б), -153 °С (в) стальной частицей в форме сферы размером 10 мм при начальной температуре 1077 °С

В окрестности границы контакта горячей частицы с топливом последовательно реализуется два эндотермических фазовых перехода – плавление и испарение. После внедрения металлической частицы в приповерхностный слой гелеобразного топлива в результате инерционного осаждения она погружалась в топливо еще на 1–2 мм в результате его плавления в течение быстропротекающего индукционного периода. В

экспериментах не было зарегистрировано кипение расплавленного топлива до момента зажигания даже в окрестности границы контакта жидкости с источником энергии. Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что относительно холодные горючие пары поступают в газовую среду с поверхности расплавленного гелеобразного топлива. Температура начала кипения гелеобразного топлива согласно методике [261] составляла около 77 °С. Таким образом, температура продуктов испарения расплавленного топлива, поступающих в газовую среду, не превышала это значение. С развитием процесса горения легкие фракции в составе нефти испарялись. Температура кипения возрастала и достигала 117–147 °С [261]. В окрестности локального источника энергии формировалась горючая парогазовая смесь. Она прогревалась при движении вдоль боковых граней горячей частицы. Газофазное зажигание (рисунок 3.2.1) происходило при достижении предельных концентраций горючих газов и температуры газовой смеси [17, 18, 134].

Установлены времена задержки зажигания гелеобразного топлива (рисунок 3.2.2, 3.2.3) при варьировании начальной температуры источников нагрева в диапазоне 777–1077 °С. Исследования выполнены при разных начальных температурах топлива: -153, -13, 17 °С. Источниками зажигания являлись металлические частицы в форме сферы, диска, параллелепипеда с характерным размером 10 мм. В условиях выполненных экспериментов начальная температура стальной частицы 777 °С является минимальной, необходимой для зажигания гелеобразного топлива. При  $T_p < 777$  °С топливо не горело. Энергии локального источника не было достаточно для прогрева, плавления, испарения топлива, формирования горючей газовой смеси и ее воспламенения. В этом случае в результате прогрева топливо плавилось и испарялось без последующего зажигания. Частица полностью погружалась в жидкость. Локальный источник нагрева не контактировал с горючей газовой смесью. Она не прогревалась и, соответственно, не зажигалась. Этот результат аналогичен результату [18], полученному при исследовании



зажигания слоя жидкого топлива локальным источником энергии, когда при полном погружении частицы в жидкость протекали процессы интенсивного остывания частицы и испарения жидкости.

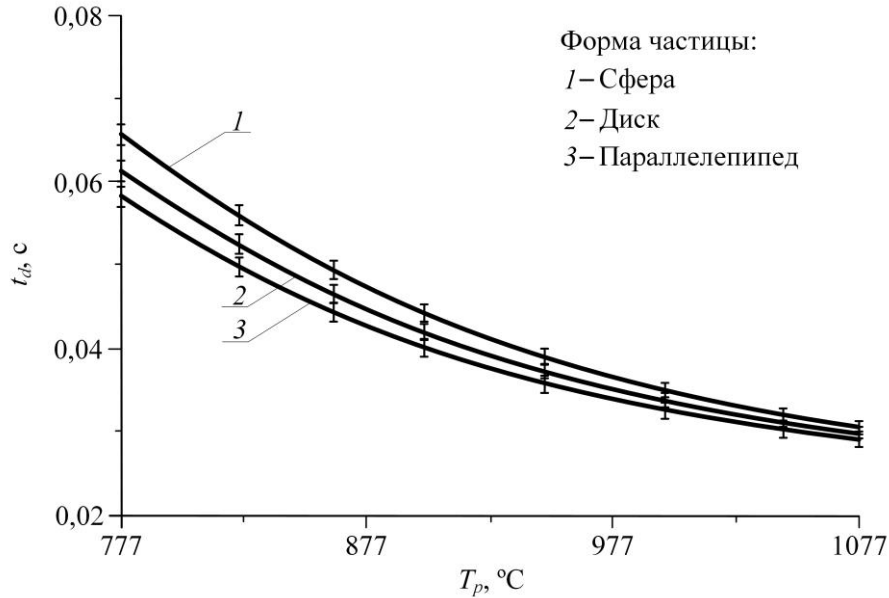


Рисунок 3.2.2. Времена задержки зажигания гелеобразного топлива (при  $T_0 = -13$  °C) в зависимости от начальной температуры стальной частицы в форме сферы, диска, параллелепипеда размером 10 мм

При  $T_p \geq 777$  К топливо зажигалось устойчиво. Горение газовой смеси инициируется в окрестности локального источника энергии (рисунок 3.2.1), где интенсивность теплового потока максимальна. В результате выгорания газовой смеси выделяется дополнительная энергия. Прогрев приповерхностного слоя гелеобразного топлива интенсифицируется. Пламя распространяется по поверхности топлива (рисунок 3.2.1). Стационарный процесс горения протекал до полного выгорания топлив с начальными температурами  $-153$ ,  $-13$ ,  $17$  °C. Полученный результат позволяет сделать вывод, что нагретые до высоких температур металлические частицы являются источниками устойчивого зажигания гелеобразного топлива даже при близких к криогенным значениям начальных температурах.

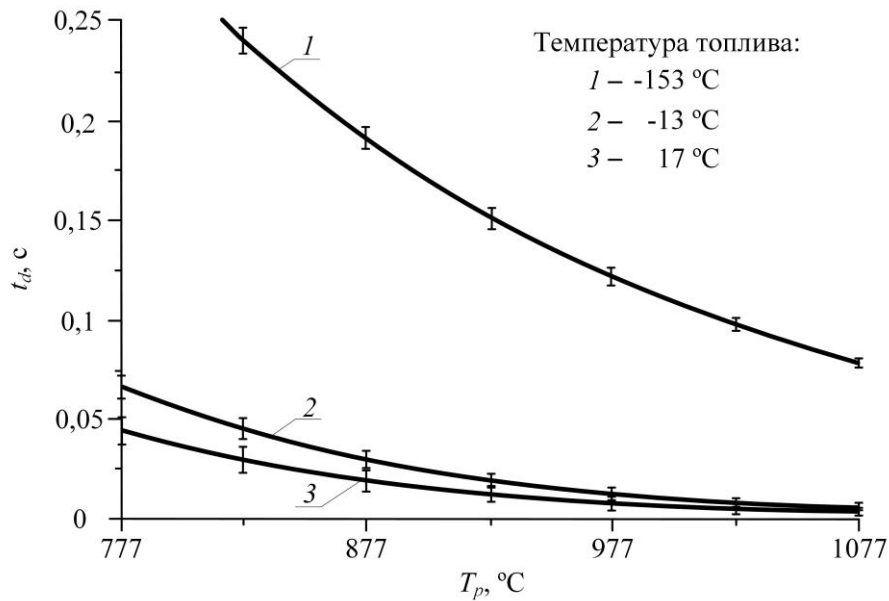


Рисунок 3.2.3. Времена задержки зажигания гелеобразного топлива в зависимости от начальной температуры стальной частицы в форме сферы размером 10 мм

Установленные зависимости  $t_d=f(T_p)$  (рисунки 3.2.2, 3.2.3) имеют близкий к линейному характер при варьировании начальной температуры горячей частицы в достаточно широком диапазоне  $T_p=777-1077$  °C. Интенсивность переходного процесса возрастает менее чем на 30 % при большем теплосодержании источника энергии, характеризующемся его формой и начальной температурой. Результаты выполненного исследования позволяют сделать вывод, что основной характеристикой зажигания гелеобразного топлива при локальном нагреве является минимальная температура частицы, необходимая для инициирования горения. Увеличение начальной температуры локального источника энергии при превышении пороговых условий для зажигания топлива несущественно влияет на снижение времени задержки зажигания (рисунки 3.2.2, 3.2.3) при умеренно низких (от -73 до 17 °C) начальных температурах топлива.

При близких к криогенным начальным температурам топлива длительность индукционного периода возрастает в 3–5 раз (рисунок 3.2.3) по сравнению с областью умеренно низких (от -73 до 17 °C) температур.

Полученный результат объясняется достаточно существенным влиянием стадий инертного прогрева и плавления топлива на времена задержки зажигания. В таких условиях требуются большие затраты энергии на инициирование горения топлива. С течением времени из-за теплоотвода в окружающую среду температура металлической частицы достаточно существенно снижается (рисунок 3.2.4). Совокупное влияние этих взаимосвязанных процессов проявляется в увеличении времен задержки зажигания.

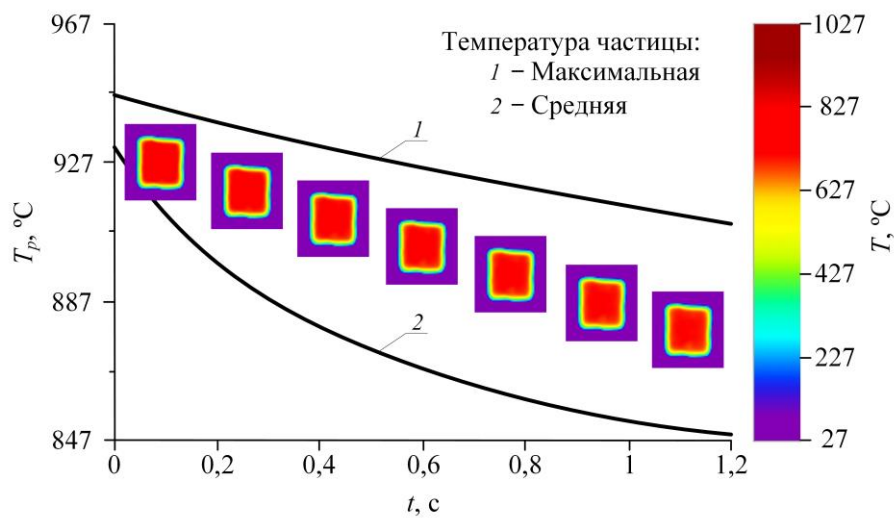


Рисунок 3.2.4. Изменение средней и максимальной температуры частицы во времени

Кадры тепловизионной съемки остывающей частицы (рисунок 3.2.4) иллюстрируют более существенное снижение температуры ее поверхности. Это ведет к уменьшению градиента температуры на границах «частица – топливо», «частица – газ» и увеличению длительности индукционного процесса.

В отличие от закономерностей зажигания горючих жидкостей [18] и полимерных материалов [259] установлен только один режим зажигания гелеобразного топлива, характеризующийся расположением зоны зажигания в окрестности горячей частицы. При варьировании в широком диапазоне

параметров локального источника нагрева, характеризующих его теплосодержание, зажигание газовой смеси происходит в окрестности основания горячей частицы в непосредственной близости с поверхностью топлива. Полученный результат объясняется относительно высокой температурой локального источника энергии и высокой реакционной способностью горючих газов.

Результаты исследования характеристик плавления гелеобразного топлива при нагревании имеют важное теоретическое приложение при разработке математической модели процесса зажигания. Как правило, при численном решении задач зажигания актуальной проблемой является определение условий устойчивости этого процесса, при выполнении которых можно сделать вывод о последующем развитии процесса зажигания и его переходе в стационарное горение. Для смесевых твердых топлив в качестве такого критерия принималось [260] условие соответствия толщины прогретого приповерхностного слоя в момент зажигания топлива толщине прогретого слоя при его стационарном горении [19]. При нагревании гелеобразных топлив происходит плавление приповерхностного слоя. В качестве критерия устойчивости зажигания в первом приближении можно использовать условие соответствия скорости распространения фронта плавления в приповерхностном слое в момент зажигания аналогичной характеристики при его стационарном горении. Положение фронта плавления в выполненных экспериментах идентифицировалось по координате изотермы с температурой 25 °С, соответствующей температуре плавления исследовавшегося гелеобразного топлива.

На рисунке 3.2.5 приведены типичные кривые эволюции температуры в приповерхностном слое гелеобразного топлива в процессе горения. Аналогичные кривые были получены для короткого промежутка времени при зажигании топлива. В условиях горения топлива три термопары (рисунок 3.1.2) были расположены на расстоянии 20 мм друг от друга для повышения достоверности результатов измерения. При зажигании топлива

максимальная длительность индукционного периода составляла около 0,5 с (при начальной температуре топлива около  $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$  и при температуре металлической частицы  $777\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), поэтому две термопары (рисунок 3.1.2) были расположены на расстоянии 0,25 мм друг от друга.

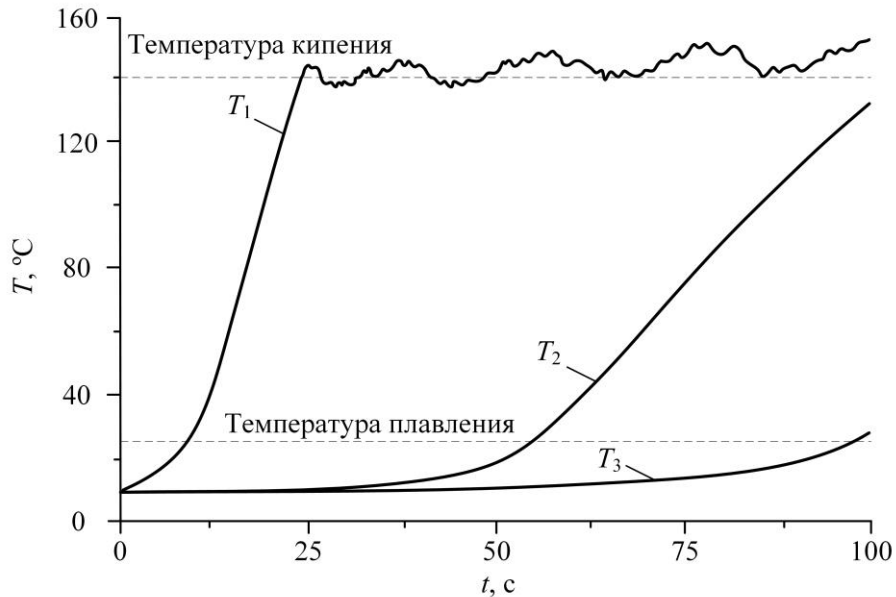


Рисунок 3.2.5. Эволюция температуры в приповерхностном слое гелеобразного топлива в процессе горения

Согласно рисунку 3.2.5 через 10 секунд после контакта горячей частицы с поверхностью топлива координата фронта плавления регистрировалось верхней термопарой (рисунок 3.1.2). К этому моменту времени процесс зажигания переходил в стационарное горение топлива. Горение являлось самоподдерживающимся, поэтому в результате испарения топлива и выгорания парогазовой смеси фронт плавления распространялся в глубинные слои. С течением времени толщина слоя жидкости увеличивалась. Изменение положения координаты фронта плавления гелеобразного топлива регистрировалось средней и нижней термопарами. В результате анализа экспериментальных данных установлено, что скорость движения фронта плавления в момент зажигания (при локальном подводе теплоты от

металлической частицы) и в условиях стационарного горения топлива составляла около 0,5 мм/с.

Показания термопары  $T_1$  (рисунок 3.2.5) при  $t > 25$  с иллюстрируют температуру приповерхностного слоя топлива в процессе горения. В связи с малой скоростью горения (менее 0,01 мм/с) термопара  $T_1$  в течение длительного промежутка времени (около 80 с) не выходит в зону пламени. Она находится в слое паров над поверхностью расплавленного топлива. В этой области температура незначительно отличается от температуры кипения топлива. Флуктуации показаний этой термопары (рисунок 3.2.5) являются следствием турбулентного характера движения паров при оттоке от поверхности испарения. Сопоставление показаний всех трех термопар дает основание для вывода об устойчивости зажигания исследовавшегося гелеобразного топлива локальным источником нагрева даже в условиях малых скоростей горения и низких средних температур прогретого слоя топлива (менее 127 °С). Его толщина с ростом времени согласно экспериментальным данным возрастает и достигает 20 мм через 40 с горения топлива.

Выполненное экспериментальное исследование позволило установить основные закономерности и характеристики процесса зажигания гелеобразного топлива горячей стальной частицей. Полученные результаты являются основой для разработки прогностической математической модели процесса и могут быть использованы для верификации результатов численного моделирования.

### 3.3. Закономерности и характеристики зажигания частиц гелеобразных топлив на основе этанола при лучисто-конвективном нагреве

Исследования процессов зажигания и горения частиц топлив выполнено в рамках экспериментальной методики, описанной в п. 3.1.2. Установлены минимальные температуры воздуха  $T_g$  (рисунок 3.3.1), при которых происходит зажигание капель исходного жидкого горючего (состав No. 32, см. таблицу 2.1.4) и разных составов гелеобразного топлива на его основе (составы No. 31, No. 33, No. 34, No. 35, см. таблицу 2.1.4). Значения минимальных температур составляют от 600 до 670 °С и возрастают в последовательности для группы составов топлив от No. 31 до No. 35 (таблица 2.1.4). Меньшие времена задержки зажигания  $t_d$  и меньшие температуры  $T_g$  характерны для гелеобразного топлива (состав No. 31) с добавлением мелкодисперсных частиц алюминия. Зажигание капель чистого этанола (состав No. 32) также происходит при  $T_g=600$  °С, однако в отличие от состава No. 31 с большей (до 2 раз) задержкой по времени. Полученный результат может быть объяснен следующим. В условиях выполненных экспериментальных исследований добавление частиц металла в состав гелеобразного топлива ведет к интенсификации прогрева капли и росту скорости испарения горючей жидкости, т.к. коэффициент теплопроводности алюминия около 422 Вт/(м·°С) при 600 °С, а коэффициенты теплопроводности спирта и сосновой смолы 0,090 Вт/(м·°С) и 0,128 Вт/(м·°С), соответственно. Полученный результат качественно соответствует результатам экспериментального исследования характеристик испарения капель гептана с добавлением наночастиц алюминия при температурах 100–600 °С [262]. При относительно высоких температурах частицы металла формируют небольшие агломераты, в то время как сформированная оболочка становится высокопористой. Это приводит к увеличению интенсивности испарения при температурах выше 400 °С [262]. При высоких температурах нагретые частицы металла в приповерхностном

слое капли могут обеспечить несколько мест нуклеации (образования), тем самым увеличивая скорость испарения. Частицы металла также могут улучшить диффузионный теплообмен путем изменения теплофизических характеристик топлива: повышения теплопроводности и уменьшения поверхностного натяжения [262].

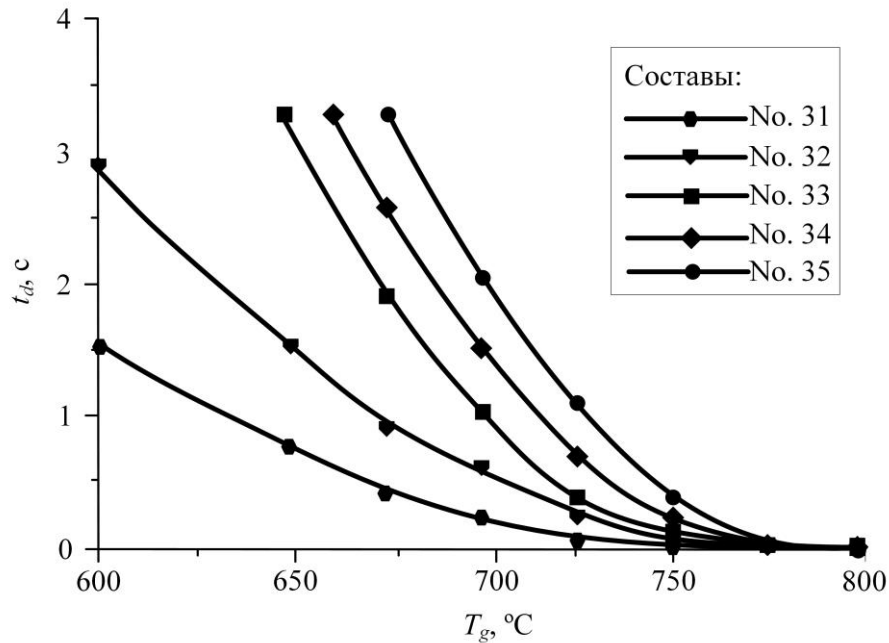


Рисунок 3.3.1. Времена задержки зажигания каплей исходного жидкого горючего и разных составов гелеобразного топлива при  $R_d=1$  мм

Добавление загустителя к жидкому горючему и увеличение его концентрации ведет к увеличению времен задержки зажигания гелеобразного топлива (кривые No. 33–35 на рисунке 3.3.1). В таких условиях меньшие значения  $T_g$  и  $t_d$  характерны для состава No. 33 с добавлением рапсового масла. Это масло является причиной установленного в экспериментах эффекта диспергирования капли в процессе нагрева, что интенсифицирует в дальнейшем зажигание топлива в виде мелкодисперсных фрагментов. Максимальные отличия времен задержки зажигания характерны для температур окружающей среды, близких к минимальным значениям  $T_g$ , необходимым для зажигания топлива. При  $T_g > 775$  °C времена задержки зажигания для разных составов не превышают 0,1 с. В таких условиях

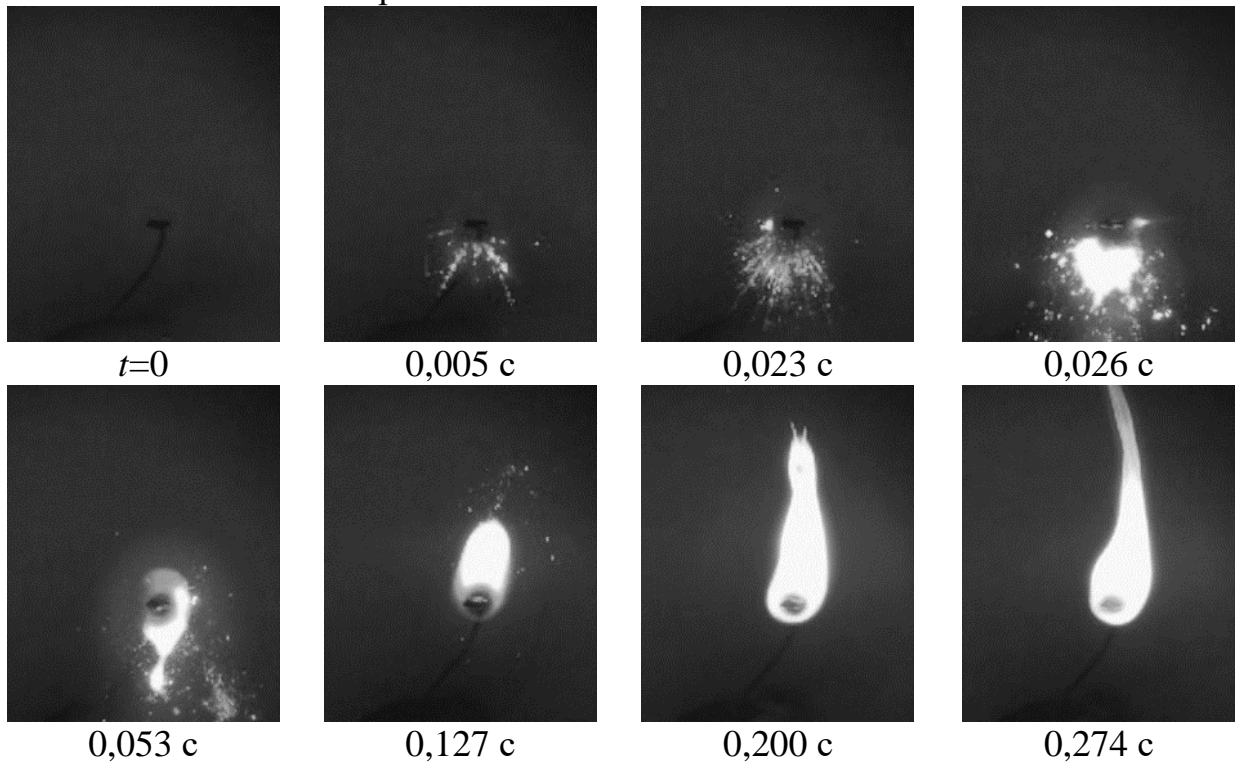


отличие значений  $t_d$  на несколько процентов является пренебрежимо малой величиной, сопоставимой с погрешностью средств измерений. Полученный результат позволяет сделать вывод, что в условиях интенсивного нагрева капель разных составов гелеобразного топлива на основе одного и того же жидкого горючего ни компонентный состав топлива, ни концентрация загустителя и других горючих компонентов не влияют на основную характеристику процесса – время задержки зажигания.

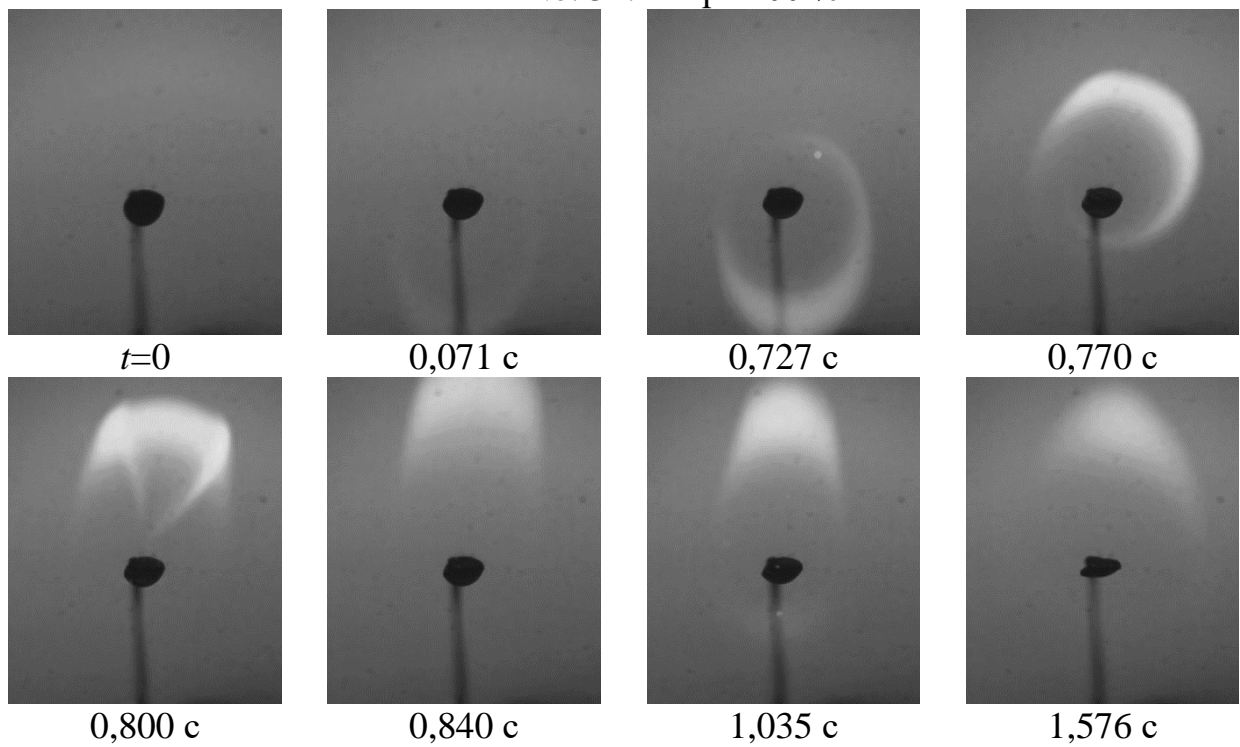
Также установлено, что если зажигание гелеобразного топлива не произошло в течение определенного промежутка времени, то оно не произойдет и при более длительных временах прогрева капли, т.к. топливо полностью испарится. Для рассмотренных составов гелеобразного топлива на основе этанола этот промежуток времени составляет около 3,3 с для капель диаметром 2 мм. Если в течение этого времени в экспериментах газофазное зажигание не происходило, то интенсивность нагрева капли была недостаточно высока для инициирования горения. В таких условиях капля равномерно прогревается и испаряется. Если температура окружающей среды высока, то капля прогревается на малую глубину, в радиальном направлении возникает градиент температуры. Происходит интенсивное испарение с поверхности, формируется горючая парогазовая смесь в окрестности капли, которая прогревается и зажигается. Во всех экспериментах было зарегистрировано устойчивое зажигание. Если топливо начинало гореть, то процесс протекал до его полного выгорания.

На рисунке 3.3.2 приведены кадры видеogramм зажигания исследуемых топлив при  $T_g=700$  °С. Полученные результаты позволяют сделать вывод о существенно разных закономерностях физико-химических процессов, протекающих при нагревании разных составов топлив: чистого этанола (состав No. 32); смеси этанола и загустителя с добавлением мелкодисперсных частиц металла (состав No. 31); смеси этанола и загустителя без добавления каких-либо компонентов (составы No. 34, No. 35) или с добавлением жидкого горючего компонента (состав No. 33).

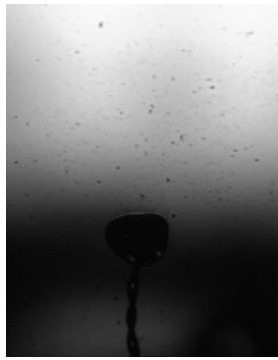
Состав No. 31: спирт 45 % + сосновая смола 45 % + алюминий 10 %



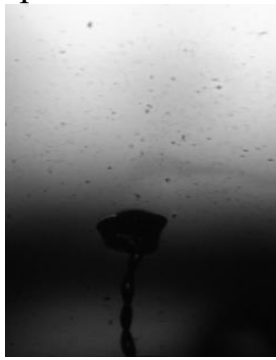
Состав No. 32: спирт 100 %



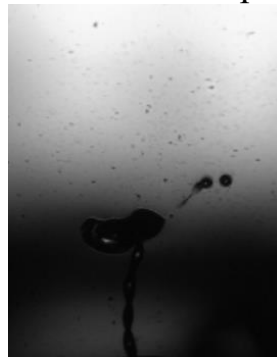
Состав No. 33: спирт 45 % + сосновая смола 45 % + рапсовое масло 10 %



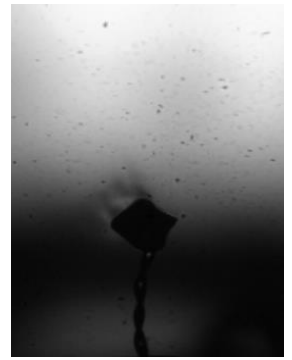
$t=0$



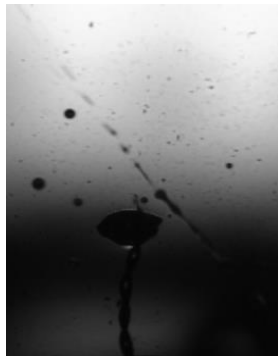
0,158 c



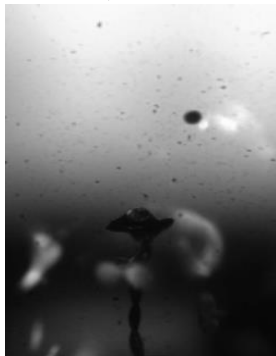
0,196 c



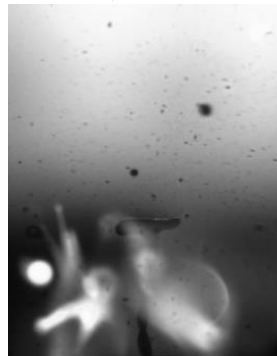
0,211 c



0,264 c



0,378 c

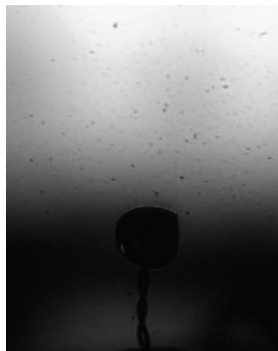


0,391 c

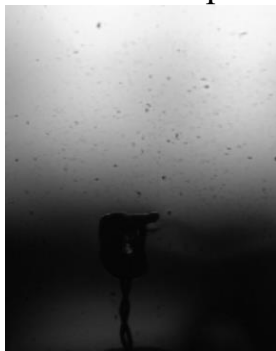


0,580 c

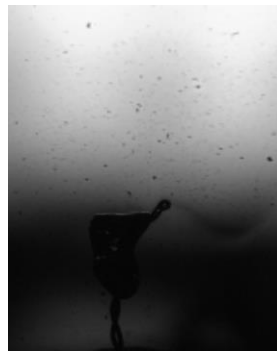
Состав No. 34: спирт 50 % + сосновая смола 50 %



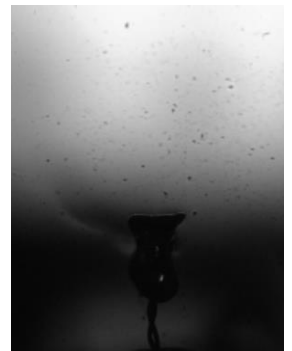
$t=0$



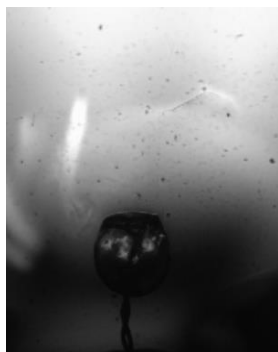
0,092 c



0,389 c



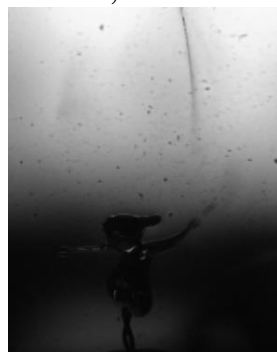
0,451 c



0,499 c



0,543 c



0,632 c



2,055 c

## Состав No. 35: спирт 25 % + сосновая смола 75 %

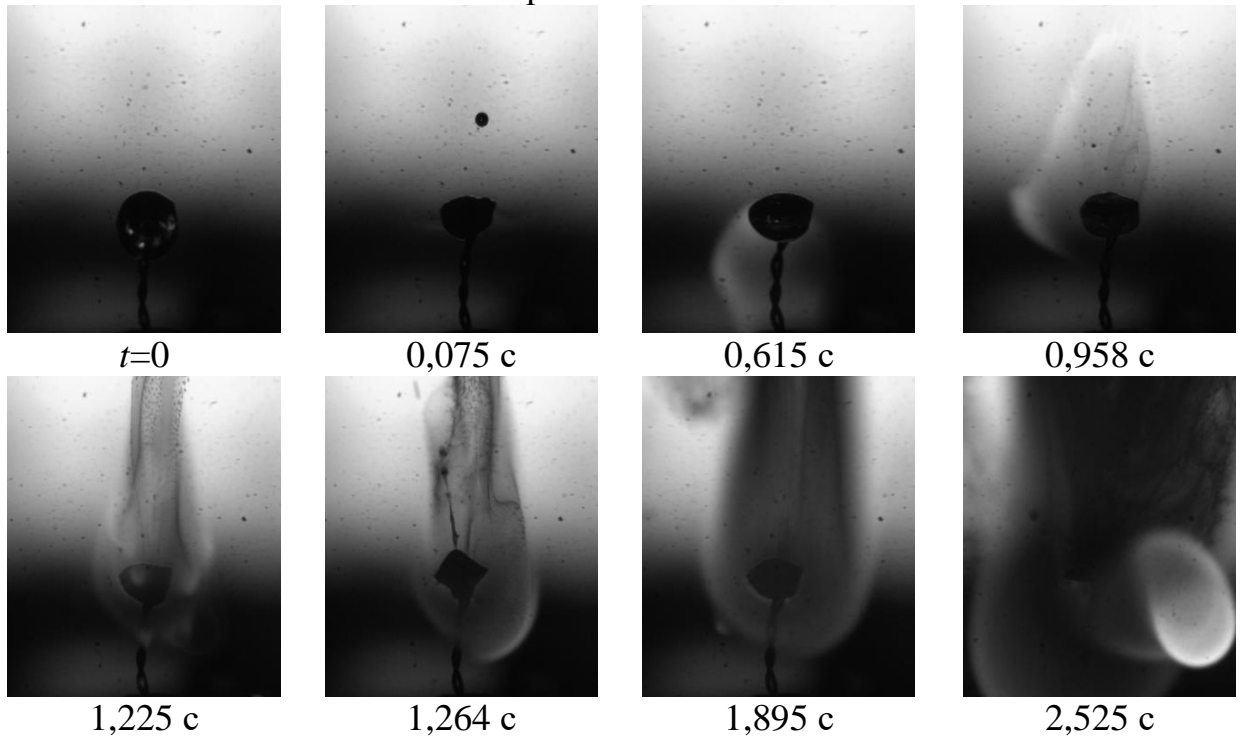


Рисунок 3.3.2. Кадры видеogramм зажигания капле горючей жидкости и разных составов гелеобразного топлива на его основе при  $T_g=700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Кадры видеogramмы зажигания и горения чистого этанола (рисунок 3.3.2) приведены для иллюстрации отличия внешних признаков физико-химических процессов, протекающих при нагревании капли гелеобразного топлива, от признаков процессов, протекающих при зажигании капли горючей жидкости. В условиях нагревания последней испарение протекает на поверхности капли. В ее окрестности формируется горючая парогазовая смесь. Т.к. фазовое превращение протекает при температурах, не превышающих температуру кипения жидкости при атмосферном давлении, то формирующаяся парогазовая смесь в среде окислителя прогревается в течение некоторого времени до достижения предельных условий (концентрации горючего и его температуры), необходимых для ее зажигания. В процессе выгорания этанола размер капли жидкости монотонно уменьшается. Изменение размера во времени достаточно хорошо описывает линейная зависимость изменения квадрата диаметра капли от времени [16, 26].

Загущение горючей жидкости ведет к достаточно существенному изменению закономерностей физико-химических процессов при зажигании капли гелеобразного топлива (составы No. 33 – No. 35 на рисунке 3.3.2). На начальном этапе нагревания последовательно реализуется два фазовых превращения: плавление и испарение. В процессе плавления компоненты топлива разделяются. На поверхности капли формируется оболочка из расплавленного загустителя. Под этой оболочкой располагается горючая жидкость. Формирование такой структуры объясняется отличиями значений поверхностных натяжений жидкостей. Например, при температуре 20 °С поверхностное натяжение этилового спирта составляет  $22,8 \cdot 10^{-3}$  Н/м, а поверхностное натяжение расплавленного загустителя при температуре 120 °С составляет более  $70 \cdot 10^{-3}$  Н/м. Поэтому расплавленный загуститель обволакивает горючую жидкость. Вследствие такой структуры капли при ее нагревании протекают следующие процессы, не характерные для индукционного периода при нагревании капли однородной горючей жидкости:

- 1) формирование пузырьков в приповерхностном слое капли;
- 2) рост числа и размеров пузырьков в приповерхностном слое капли, сопровождающиеся изменением ее формы; поверхность капли деформируется и принимает произвольные несимметричные формы;
- 3) схлопывание пузырьков, сопровождающееся диспергированием исходной капли с отделением группы капель существенно меньшего размера;
- 4) выход паров горючей жидкости в среду окислителя через слой загустителя (внешнюю оболочку капли).

При достижении предельных концентраций и температур паров горючего в окрестности капли происходит газофазное зажигание. Установленные отличия закономерностей физико-химических превращений при нагревании капель горючей жидкости и гелеобразного топлива на ее основе объясняются достаточно сложной структурой капли последнего в процессе нагрева. Температура кипения (250 °С) и вязкость внешней

«оболочки» капли (расплавленного загустителя) выше температуры кипения (78 °С) и вязкости горючей жидкости, находящейся под «оболочкой». При нагревании такой капли поверхность горючей жидкости отделена от внешнего окислителя «оболочкой» расплавленного загустителя, что препятствует процессу испарения со свободной поверхности. Из-за существенного отличия температур кипения под «оболочкой» расплавленного загустителя протекает кипение горючей жидкости. Сжатые пары формируют пузырьки в окрестности границы «горючая жидкость – расплавленный загуститель». Повышение концентрации паров и рост их давления является причиной деформации «оболочки» капли, ее диспергирования и вдува горючих паров в среду окислителя. Чем выше концентрация загустителя, тем более явно выражены проанализированные физико-химические превращения при нагревании капли гелеобразного топлива (составы No. 34, No. 35 на рисунке 3.3.2). Чем выше концентрация загустителя, тем больше толщина «оболочки» его расплава, формирующейся при нагревании капли. Это ведет к ухудшению условий формирования горючей газовой смеси в окрестности капли и увеличению продолжительности индукционного периода (кривые No. 34, No. 35 на рисунке 3.3.1).

Одним из способов интенсификации испарения и зажигания гелеобразного топлива и повышения энергетических характеристик его горения является добавление мелкодисперсных частиц металла (состав No. 31 на рисунке 3.3.2). Это ведет к повышению эффективной теплопроводности гелеобразного топлива и снижению поверхностного натяжения [262]. Частицы металла, расположенные в приповерхностном слое капли, интенсивно аккумулируют энергию окружающей газовой среды. Происходит разогрев частиц алюминия, которые могут обеспечить несколько мест нуклеации. В течение процесса испарения концентрация частиц алюминия в приповерхностном слое возрастает. Образующиеся пузырьки пара изменяют локальные теплофизические характеристики неоднородной

капли, а также становятся дополнительными источниками теплового излучения. Вероятным механизмом интенсификации процесса испарения в рассматриваемой системе является увеличение радиационного теплового потока к поверхности капли, а также доли поглощаемой энергии [201, 263]. В окрестности каждой частицы металла происходит испарение гелеобразного топлива со скоростью, существенно превышающей скорости испарения топлива без твердых компонентов. Если металлические частицы смещены от поверхности нагрева в глубь капли на малые по сравнению со своими характерными размерами расстояния, то перегрев до существенно более высоких температур будет приводить к образованию парового слоя вблизи поверхности твердых частиц и последующему диспергированию поверхности гетерогенной капли [201]. Эти процессы являются причиной более интенсивного уменьшения размеров капель металлизированного гелеобразного топлива при нагревании по сравнению с однородными каплями. Таким образом, из-за неравномерного прогрева и испарения внутри капли металлизированного топлива происходит микровзрыв, сопровождающийся диспергированием приповерхностного слоя капли. Под действием силы давления паров частицы алюминия вдуваются в парогазовую смесь в окрестности капли топлива. Температура частиц металла достаточно высока. В их окрестности воспламеняется парогазовая смесь (состав No. 31 на рисунке 3.3.2). Горячие частицы металла, отделившиеся от капли в результате микровзрыва, являются источниками зажигания горючей газовой смеси в окрестности капли. Полученный результат для состава No. 31 качественно хорошо соответствует результатам [201], где экспериментально сравниваются характеристики испарения между чистой каплей гептана и каплей геля на основе гептана с нано частицами алюминия при различных температурах окружающей среды (100–600 °C) при 0,1 МПа. При относительно высокой температуре быстрое разложение капли геля на основе гептана с частицами алюминия приведет к лучшему смешиванию между частицами и жидким топливом, таким образом, увеличивается

теплопроводность, и термодиффузия внутри капли становится быстрее, чем капля чистого гептана.

В рамках выполненного экспериментального исследования впервые установлены характеристики вдува паров при микровзрывах в течение индукционного периода, т.е. до момента газофазного зажигания капли гелеобразного топлива. Как правило, обсуждение результатов выполненных ранее исследований [16, 25, 26, 28, 59, 201, 263] содержит только качественный анализ взаимосвязанных процессов вдува паров и микровзрывов после момента зажигания, когда капля гелеобразного топлива горит в стационарных условиях. Например, «Интенсивность микровзрывов уменьшалась с давлением из-за увеличения диффузионного сопротивления» [16]; «Во время процесса горения капли струйное испарение не приводит к устойчивому фронту пламени вокруг капли и усиливает теплообмен» [26]; «Максимальная частота времени индукции микровзрыва и вероятность возникновения микровзрыва увеличиваются с начальным диаметром» [28]; «... эти явления (микровзрывы) были основаны исключительно на присутствии загустителя» [25]. Количественный анализ характеристик микровзрыва был выполнен автором [133] при исследовании горения капли гелеобразного монометилгидразина с использованием метода ОН PLIF. «Механизм вдува паров можно разделить на три типа: вдув, который искажает, но не разбивает фронт пламени; вдув, который разбивает фронт пламени; вдув, который разбивает фронт пламени и формирует огненный шар за пределами фронта пламени. Сделан вывод, что давление и скорость паров имеют обратную зависимость, а концентрация загустителя и скорость паров имеют прямую зависимость» [133]. Установлено [133], что средняя скорость движения паров для 6 % масс. НРС ММН уменьшается с 1,1 до 0,5 м/с при увеличении давления с 35 до 414 кПа. В условиях атмосферного давления средняя скорость составляет около 0,9 м/с при стационарном горении капли 6 % масс. НРС ММН с начальным диаметром около 3,4 мм [133]. На основании выполненного анализа можно сделать вывод о том, что



до настоящего времени не проводился анализ характеристик вдува паров при нагревании капли гелеобразного топлива (до момента ее зажигания).

На рисунке 3.3.3 приведены кадры видеogramм вдува паров при нагревании каплей гелеобразного топлива (состав No. 4) при  $T_g=700$  °C. Штриховые линии иллюстрируют размеры и форму зон вдува паров горючей жидкости в среду окислителя. Впервые в результате совмещения метода высокоскоростной видеосъемки и теневого метода были зарегистрированы вдувы паров. Анализ их характеристик выполнен с помощью ПО Tema Automotive.

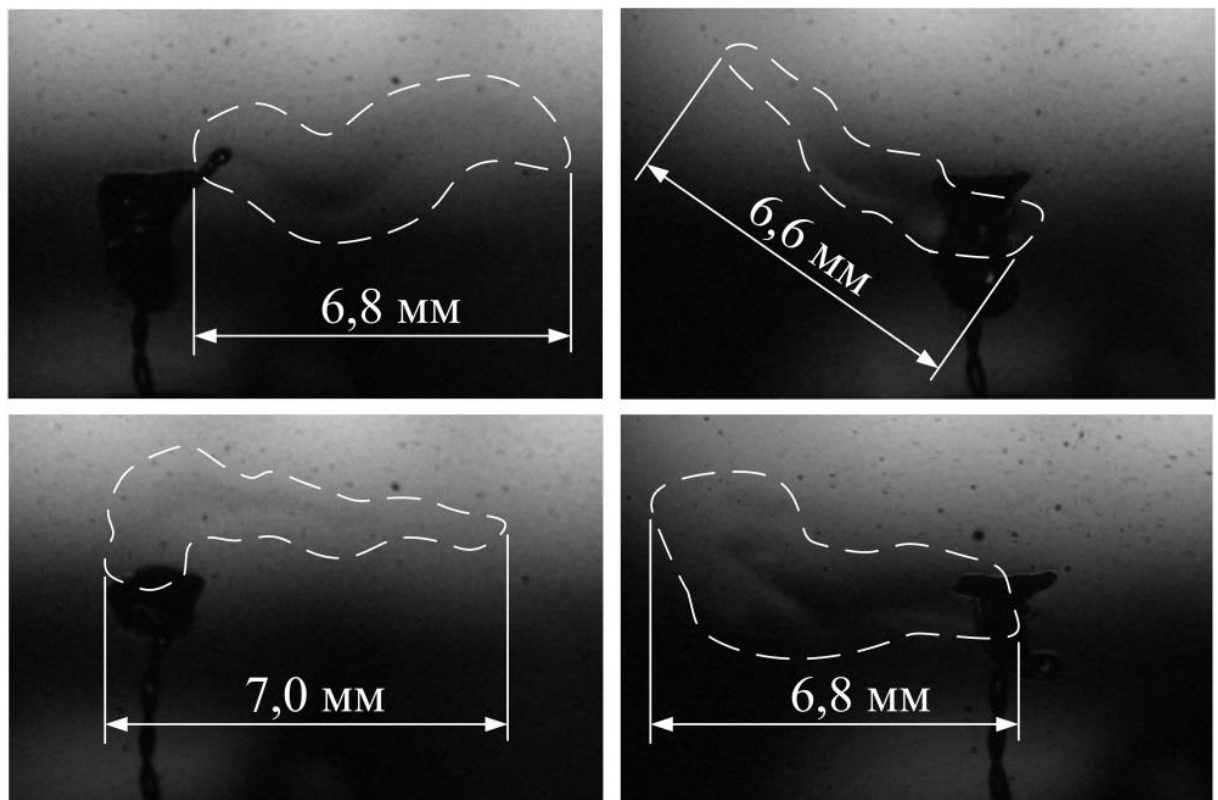


Рисунок 3.3.3. Кадры видеogramм вдува паров при нагревании каплей гелеобразного топлива (состав No. 34) при  $T_g=700$  °C

В результате статистического анализа результатов выполненных экспериментов установлено, что средние скорости вдува паров в среду окислителя составляют около 3 м/с. Размеры зон, в которых скорость паров снижается до нуля, изменяются в диапазоне 6–8 мм при начальном диаметре

капель около 2 мм. В течение индукционного периода (до момента зажигания топлива) для составов No. 33 – No. 35 при нагревании капель регистрировалось 2–4 таких события. Полученные результаты качественно хорошо соответствуют результатам [133]. Можно сделать вывод, что концентрация загустителя, температура окружающей среды и скорость вдува имели прямую зависимость. Полученный результат имеет важное значение при разработке физических и математических моделей зажигания частиц (капель) гелеобразных топлив. Известные модели горения гелеобразных топлив [26, 70] не описывают детально процессы, протекающие в течение индукционного периода. Однако, как показали результаты выполненного исследования (рисунки 3.3.2 и 3.3.3), именно закономерности физико-химические процессов, протекающих на начальном этапе прогрева капли топлива, определяют возможность реализации процесса горения в общем и его характеристики в частности.

Полученные результаты (рисунок 3.3.3) позволяют разработать модель исследуемого процесса (рисунок 3.3.4) и уточнить известные модели горения капель гелеобразных топлив. В начальный период нагрева капли (рисунок 3.3.4а) в высокотемпературной среде окислителя последовательно реализуется два фазовых превращения: плавление и испарение. Фронт плавления формируется на поверхности капли (рисунок 3.3.4б) и по мере ее прогрева продвигается в глубинные слои. На начальном этапе плавления пары горючей жидкости поступают в среду окислителя со свободной поверхности капли. В ее окрестности формируется парогазовая смесь, температура которой существенно ниже температуры окислителя, т.к. температура паров этанола не превышает температуру его кипения 78 °С при атмосферном давлении. Такие условия (температура и концентрация горючих паров) не являются достаточными для зажигания парогазовой смеси, поэтому требуется некоторое время для достижения условий, необходимых для газофазного зажигания. В таких условиях твердая компонента топлива (загуститель) полностью плавится (рисунок 3.3.4в).

Легкокипящая и не кипящая компоненты разделяются. На поверхности капли формируется слой расплавленного загустителя, под которым располагается горючая жидкость. Из-за разности температур кипения компонентов происходят микровзрывы и вдув паров (рисунок 3.3.4а). В результате этих процессов горючие пары вдуваются в окрестность капли. Повышается концентрация горючего в формирующейся парогазовой смеси. Зажигание интенсифицируется (рисунок 3.3.4д).

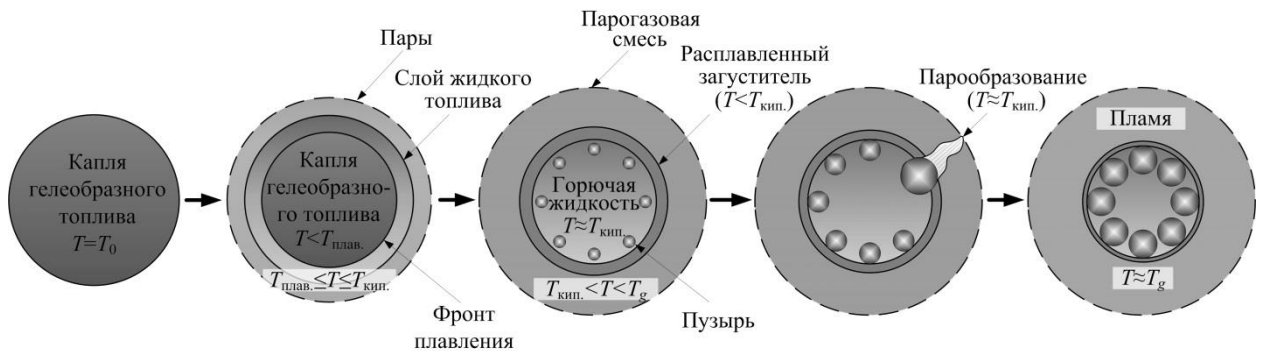


Рисунок 3.3.4. Схема физической модели зажигания капли гелеобразного топлива

В начальный момент зажигания форма области газофазного зажигания (пламени) в окрестности капли сферическая. При переходе от режима зажигания к режиму стационарного горения форма области газофазного горения изменяется (рисунок 3.3.2). Это обусловлено влиянием термогравитационной конвекции в окрестности капли. Установлено, что при разной интенсивности нагрева капли гелеобразного топлива при прочих адекватных условиях размер зоны зажигания зависит от температуры окружающей среды. Чем выше температура, тем меньше толщина слоя пламени в момент зажигания (рисунок 3.3.5).

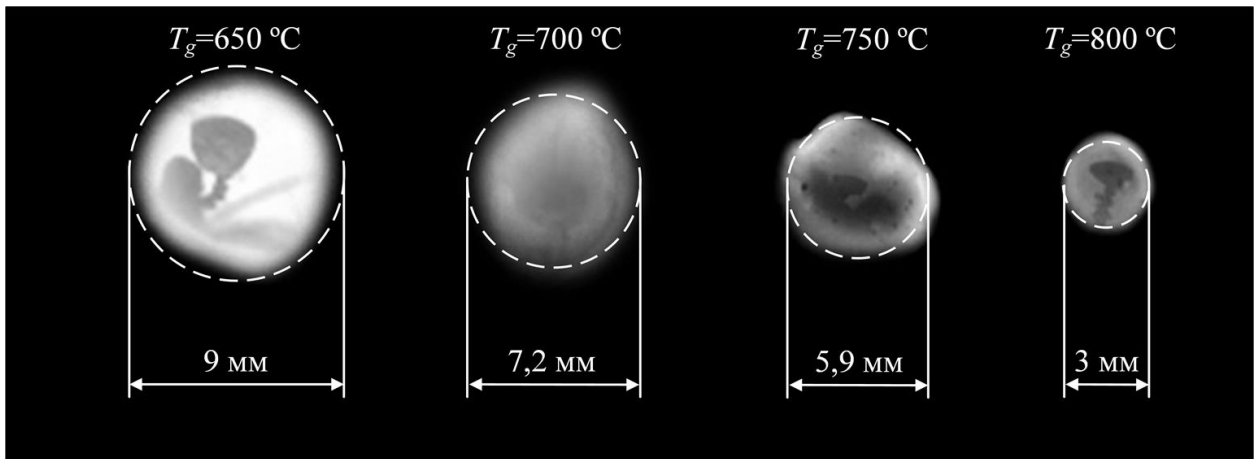


Рисунок 3.3.5. Кадры видеogramм зажигания капель гелеобразного топлива (состав No. 33) при разных температурах окружающей среды

Форма и диаметр области газофазного зажигания иллюстрируют форму и диаметр зоны паров горючего, формирующейся в окрестности капли топлива в течение индукционного периода. При близких к предельным условиям зажигания диаметр зоны паров горючего в окрестности капли равен не менее четырем характерным диаметрам капли (до ее нагревания). С увеличением температуры воздуха и интенсивности физико-химических процессов диаметр зоны паров горючего в окрестности капли уменьшается (рисунок 3.3.5). В условиях нагрева при  $T_g > 775 \text{ }^\circ\text{C}$ , когда увеличение температуры воздуха не влияет существенно на уменьшение времен задержки зажигания гелеобразного топлива, диаметр зоны паров горючего в окрестности капли минимален. Он не превышает полутора характерных диаметров капли (до ее нагревания). Можно сделать вывод, что при варьировании интенсивности нагрева капли гелеобразного топлива в пределах, соответствующих минимальным и максимальным температурам зажигания (рисунок 3.3.1), диаметр зоны паров горючего в окрестности капли топлива в момент зажигания изменяется в 3 раза. Полученный результат можно объяснить продолжительностью индукционного периода. В момент воспламенения (менее 0,5 с после нагревания) капля топлива нагревается неравномерно в условиях относительно высоких температур окружающей среды (более  $727 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Процесс плавления не завершен. Это

происходит только в приповерхностном слое капли топлива. Однако концентрация горючих газов и температура окислителя достаточны для реализации условий газофазного воспламенения паров в небольшой окрестности капли. При относительно низких температурах окружающей среды ( $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) время задержки зажигания существенно выше, чем  $t_d$  при  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В течение такого длительного периода времени капля прогревается равномерно. В таких условиях степень испарения топлива выше, чем при температурах более  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В результате концентрация паров в окрестности капли выше в момент воспламенения.

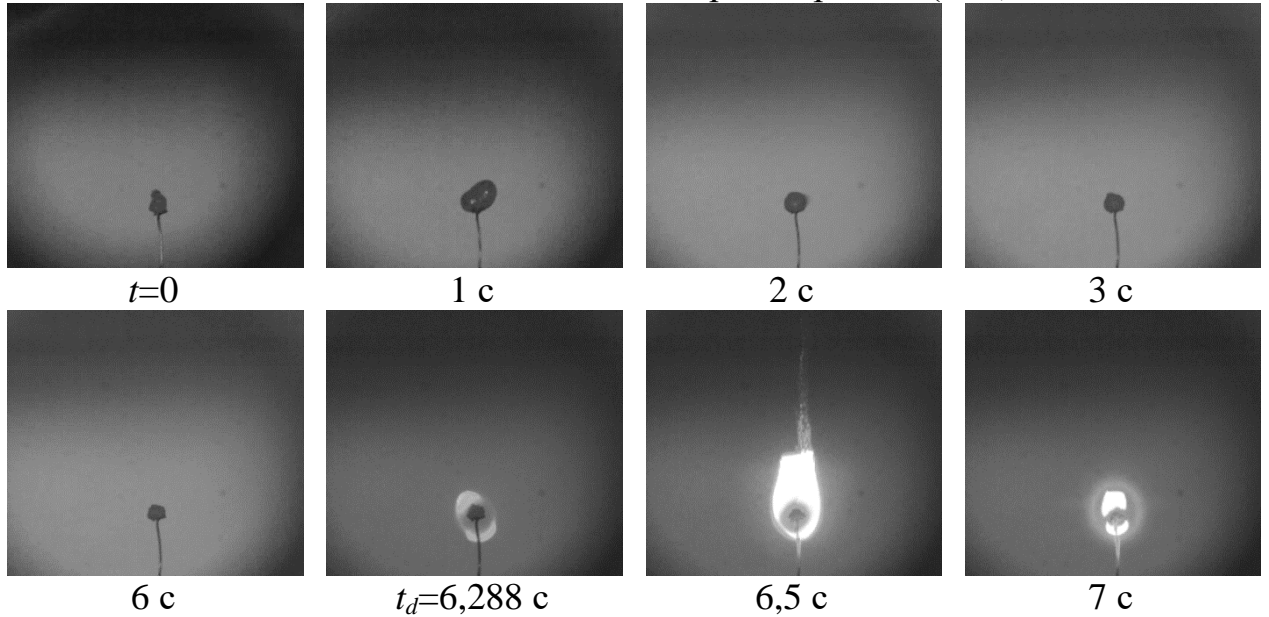
### **3.4. Механизм и характеристики зажигания частиц маслонеполненных криогелей в разогретом до высоких температур воздухе**

Исследования процессов зажигания и горения частиц топлив (таблица 2.1.2) выполнено в рамках экспериментальной методики, описанной в пункте 3.1.2. На рисунке 3.4.1 приведены кадры видеogramм зажигания горючей жидкости в обычном состоянии (см. состав No. 13 в таблице 2.1.2) и исследовавшихся составов гелеобразного топлива на основе 5 % раствора ПВС No. 1, No. 3 и No. 6 при  $T_g=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При проведении экспериментов с жидким и гелеобразным топливом массы образцов были идентичны и составляли 10 мг. При такой массе объем капель масла составлял 10,5 мкл (при диаметре 2,72 мм).

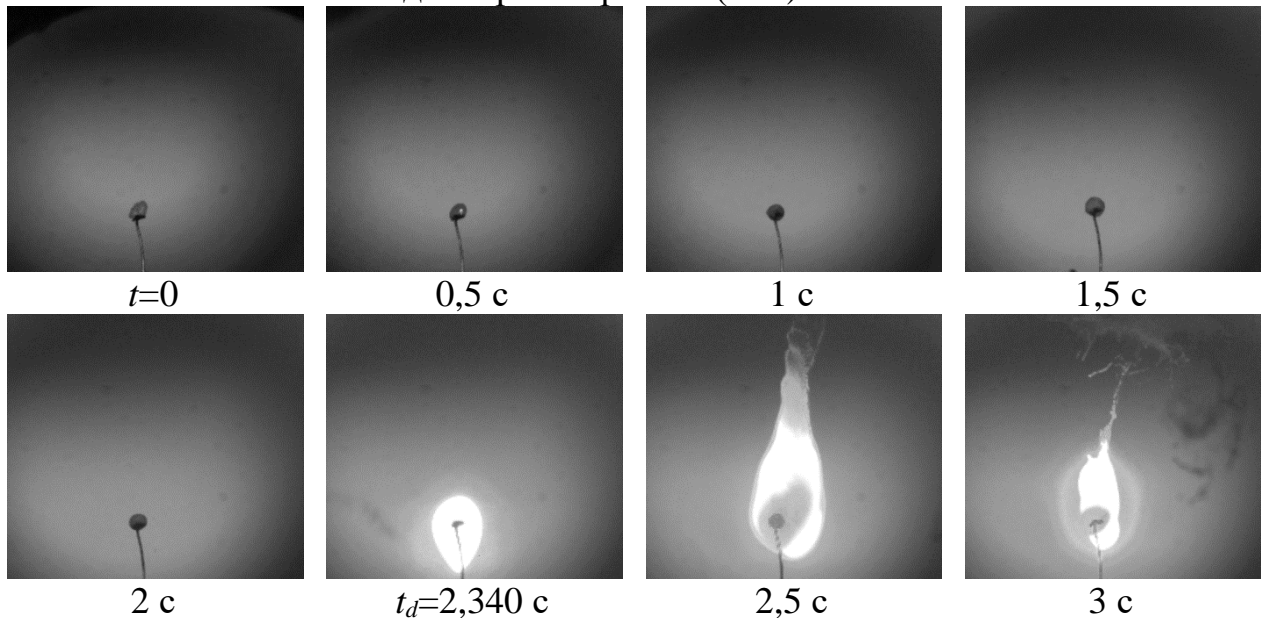
Полученные результаты позволяют сделать вывод о существенно разных закономерностях физико-химических процессов, протекающих при нагревании гелеобразного топлива и горючей жидкости. Процессы зажигания и горения широко распространенных жидких топлив достаточно хорошо изучены [264–267]. При нагревании капли интенсифицируется испарение с ее поверхности. Даже в условиях нагрева при относительно высоких температурах окружающей среды, например, около  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , вследствие протекания процесса испарения размер капли уменьшается монотонно. Это

изменение достаточно хорошо описывается линейной зависимостью изменения квадрата диаметра капли от времени [266, 267]. В окрестности капли формируется горючая парогазовая смесь, которая загорается при достижении предельных условий по температуре и концентрации (рисунок 3.4.1, см. состав No. 13 – масло в обычном состоянии).

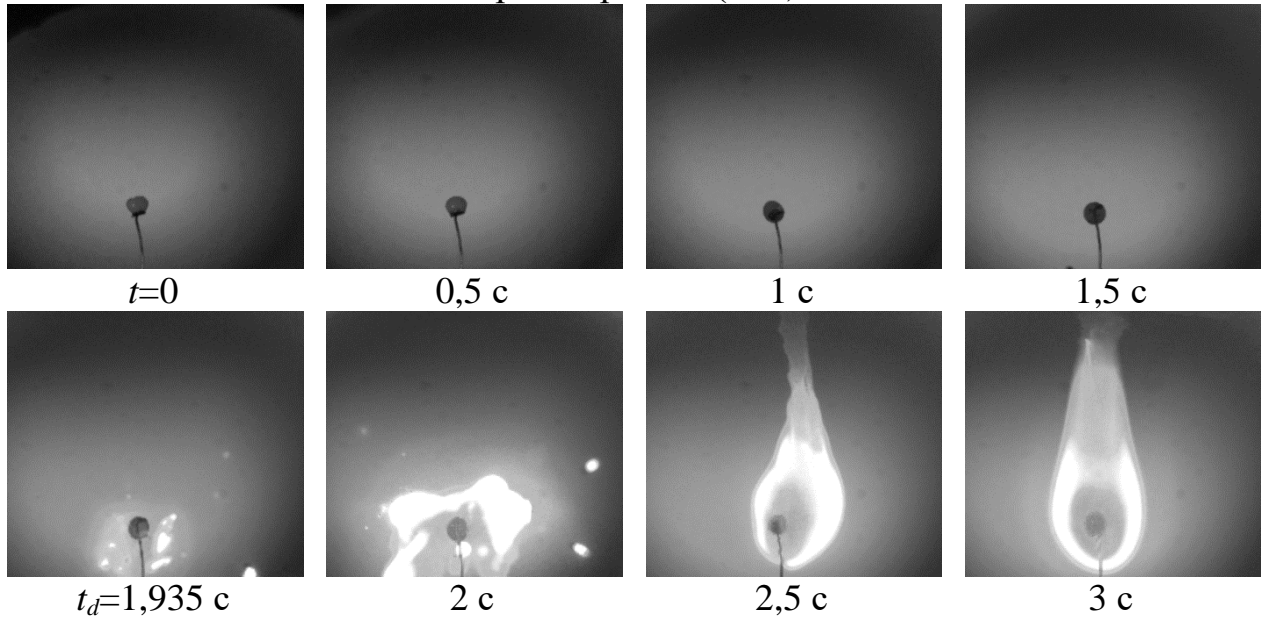
Состав No. 1: 100 % водный раствор ПВС (5 %)



Состав No. 3: 58 % водный раствор ПВС (5 %) + 40 % масло + 2 % ПАВ



Состав No. 6: 18 % водный раствор ПВС (5 %) + 80 % масло + 2 % ПАВ



Состав No. 13: масло в обычном состоянии

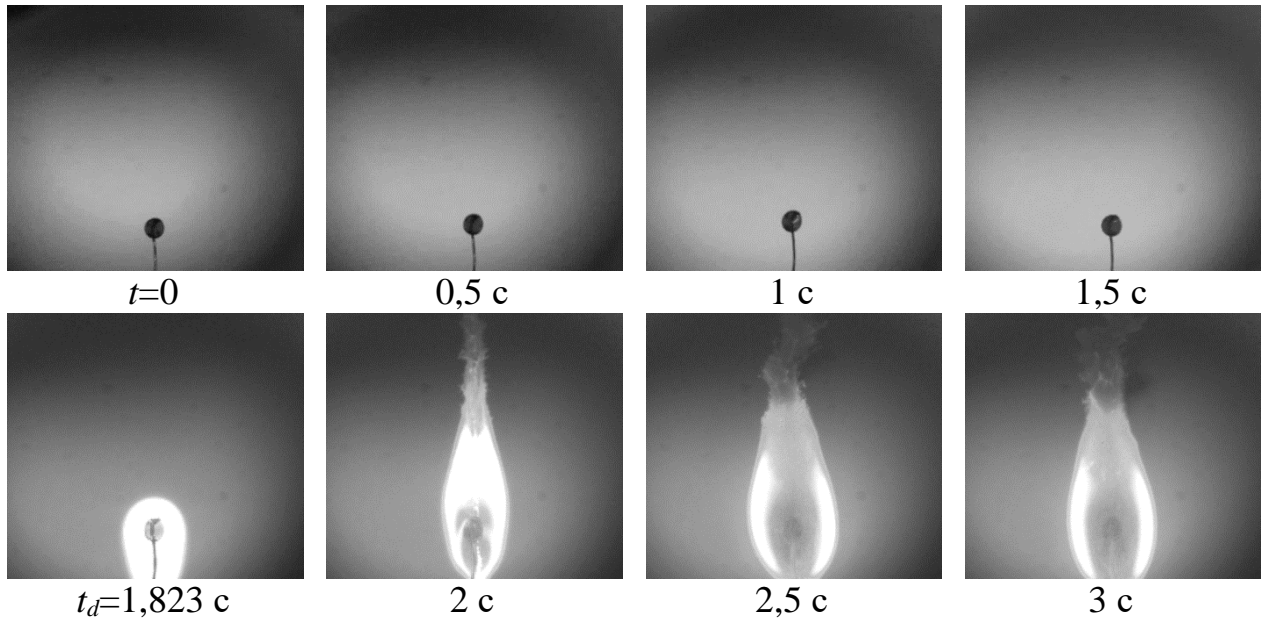


Рисунок 3.4.1. Кадры видеogramм зажигания капли масла в обычном состоянии и группы частиц гелеобразных топлив на основе водного раствора ПВС 5 % при  $T_g=800$  °С

При зажигании гелеобразных топлив проявляется другая совокупность физико-химических процессов в течение индукционного периода. В большей мере это связано с многокомпонентным составом топлива и в меньшей степени с его агрегатным состоянием в начальный момент времени. Если первый фактор является причиной протекания диспергирования капель

расплавленного гелеобразного топлива (рисунок 3.4.2), то второй фактор является причиной увеличения времени задержки зажигания (рисунок 3.4.3) вследствие протекания эндотермического процесса плавления топлива на начальном этапе прогрева. Для иллюстрации последнего на рисунке 3.4.2 (см. состав No. 1) приведены кадры зажигания криогеля на основе водного раствора ПВС 5 % (без добавления масла). В начальный момент времени топливо находится в гелеобразном состоянии. При нагревании последовательно реализуется два фазовых превращения: плавление и испарение. Размер капли расплава уменьшается до полного испарения жидкости. Твердый остаток ПВС термически разлагается, выделяются горючие газы. При достижении предельных условий происходит зажигание газовой смеси (рисунок 3.4.2, см. состав No. 1). Для состава No. 1 в отличие от маслonaполненных криогелей не было зарегистрировано микровзрывов капли и ее диспергирование в течение индукционного периода в широком диапазоне варьирования температур окружающей среды 650–1000 °С (при которых происходило зажигание). Протекание этих процессов характерно для многокомпонентных составов гелеобразного топлива (рисунок 3.4.3).

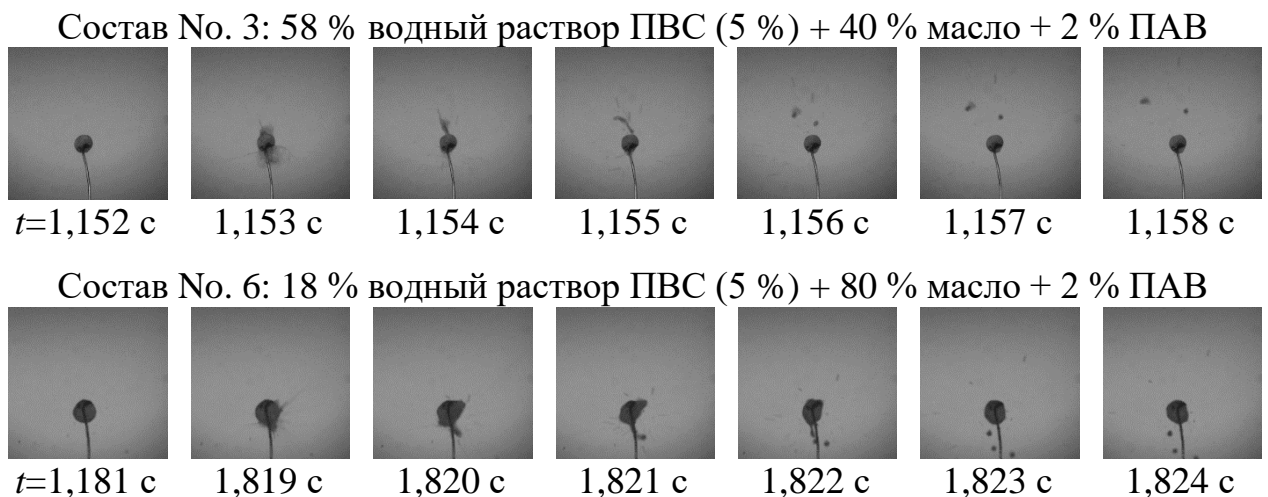


Рисунок 3.4.2. Кадры видеogramм процесса диспергирования группы гелеобразных топлив на основе водного раствора ПВС 5 % при  $T_g=800$  °С



При плавлении маслонаполненных криогелей компоненты топлива разделяются. На поверхности капли формируется оболочка из расплавленного загустителя. Под этой оболочкой располагается горючая жидкость. Формирование такой структуры объясняется отличиями значений поверхностных натяжений жидкостей. Например, при температуре 20 °С поверхностное натяжение масла составляет около  $30 \cdot 10^{-3}$  Н/м, а поверхностное натяжение водного раствора ПВС составляет около  $70 \cdot 10^{-3}$  Н/м. Поэтому расплавленный загуститель обволакивает горючую жидкость. Вследствие такой структуры капли при ее нагревании протекают следующие процессы, не характерные для индукционного периода при нагревании капли горючей жидкости: 1) формирование пузырьков в приповерхностном слое капли; 2) рост числа и размеров пузырьков в приповерхностном слое капли, сопровождающиеся изменением ее формы; 3) схлопывание пузырьков и диспергирование исходной капли с отделением группы капель существенно меньшего размера; 4) выход паров горючей жидкости в среду окислителя через слой загустителя (внешнюю оболочку капли). При достижении предельных условий в окрестности капли происходит газофазное зажигание (рисунок 3.4.1, см. составы No. 3 и No. 6). При нагревании такой капли поверхность горючей жидкости отделена от высокотемпературной среды окислителя оболочкой расплавленного загустителя, что препятствует процессу испарения со свободной поверхности. Чем выше концентрация загустителя в топливе, тем толще слой оболочки. Это ведет к ухудшению условий формирования горючей газовой смеси в окрестности капли и увеличению продолжительности индукционного периода (рисунок 3.4.1, см. составы No. 3 и No. 6). В свою очередь, диспергирование капли топлива интенсифицирует процесс зажигания. В отличие от жидких однокомпонентных топлив инициирование горения происходит не в малой окрестности капли (рисунок 3.4.1, см. масло в обычном состоянии), а в достаточно большом по размерам объеме

(рисунок 3.4.1, см. состав No. 6), что оказывает положительный эффект на развитие последующего горения топлива.

Основные характеристики исследуемого процесса (предельные температуры окружающей среды, необходимые для зажигания гелеобразного топлива и времена задержки зажигания) приведены на рисунке 3.4.3. Установлено, что для маслonaполненных криогелей на основе водного раствора поливинилового спирта минимальная температура окружающей среды, необходимая для зажигания частиц массой 5 мг, составляет около 650 °С (рисунок 3.4.3в). Для частиц большей массы (10, 20 мг) значение этой температуры составляет около 550 °С (рисунок 3.4.3а, 3.4.3б, 3.4.3г). Полученный результат можно объяснить следующим. В условиях нагрева относительно малых по массе частиц топлива (5 мг) при низких температурах окружающей среды ( $T_g < 650$  °С) интенсивность протекающих физико-химических процессов (в первую очередь испарения горючего компонента) недостаточно высока для инициирования горения формирующейся газовой смеси в окрестности капли расплавленного топлива. В таких условиях процесс протекает до полного испарения компонентов топлива.

Стадия испарения жидких компонентов топлива является лимитирующей для процесса зажигания в целом. Установлено, что если зажигание гелеобразного топлива не произошло в течение определенного промежутка времени, то оно не произойдет и при более длительных временах прогрева, т.к. топливо полностью испарится. Для рассмотренных составов гелеобразного топлива этот промежуток времени составляет не более 10 с для частиц маслonaполненных криогелей массой 5 мг и не более 20 с для частиц массой 10 и 20 мг. Если в течение этого времени в экспериментах газofазное зажигание не происходило, то интенсивность нагрева соответствующих частиц топлива была недостаточно высока для инициирования горения. Если топливо зажигалось, то процесс протекал до полного выгорания компонентов. Можно сделать вывод, что на рисунке 3.4.3

приведены характеристики устойчивого зажигания исследовавшихся маслонаполненных криогелей.

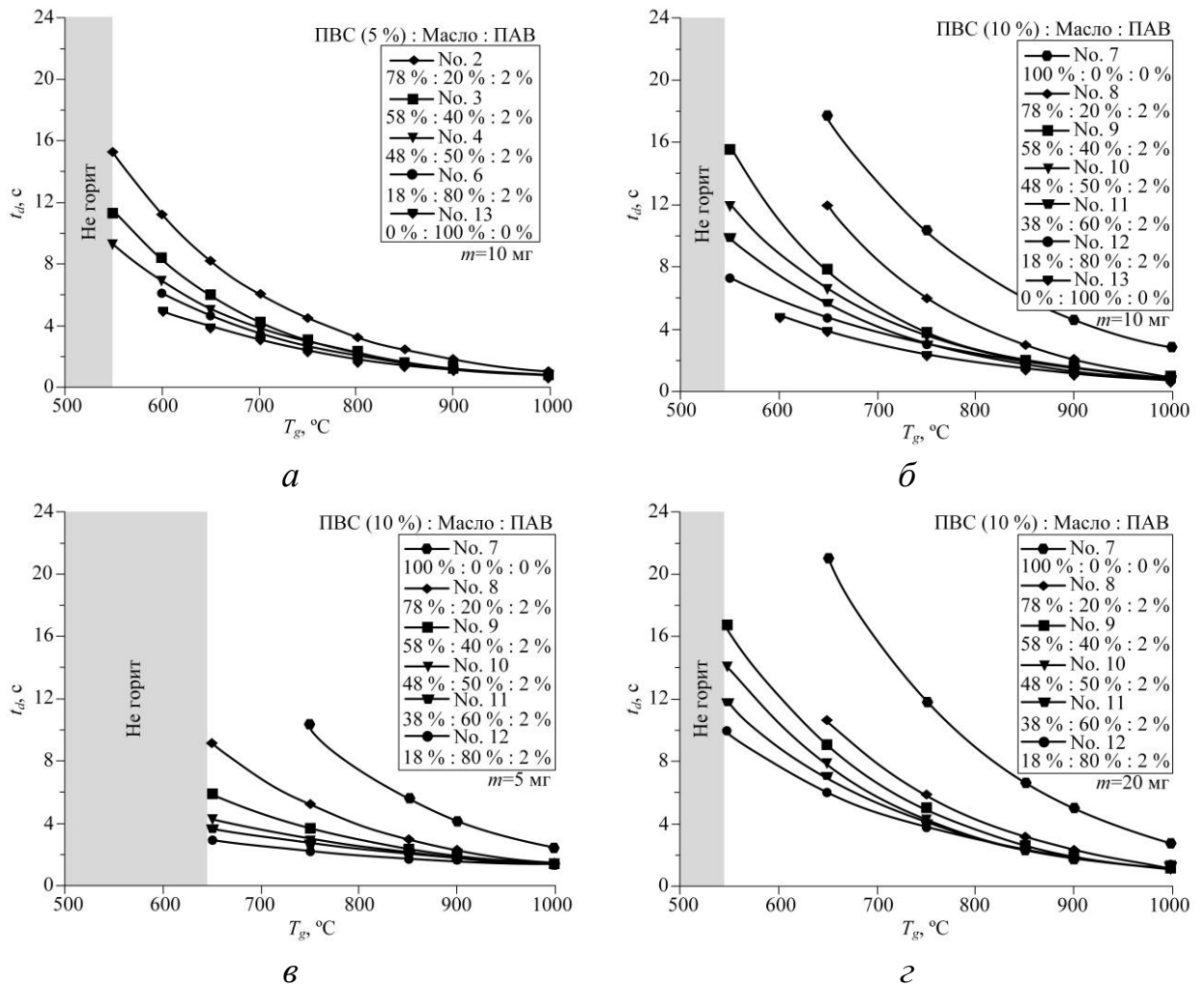


Рисунок 3.4.3. Времена задержки зажигания капле́ль масла в обычном состоянии и группы частиц гелеобразного топлива: *a* – криогели на основе 5 %-ного раствора ПВС при массе частиц 10 мг; *б* – криогели на основе 10 %-ного раствора ПВС при массе частиц 10 мг; *в* – криогели на основе 10 %-ного раствора ПВС при массе частиц 5 мг; *г* – криогели на основе 10 %-ного раствора ПВС при массе частиц 20 мг

Меньшие времена задержки зажигания  $t_d$  характерны для капле́ль масла в обычном состоянии (рисунок 3.4.3*а*, 3.4.3*б*). Зажигание аналогичных по массе частиц гелеобразного топлива происходит при более длительной задержке по времени. Полученный результат можно объяснить следующим. Добавление

загустителя к жидкому горючему ведет к уменьшению концентрации последнего в составе гелеобразного топлива и, соответственно, к увеличению времен задержки зажигания гелеобразного топлива по сравнению с горючей жидкостью в обычном состоянии при прочих равных условиях. На начальном этапе нагрева гелеобразного топлива дополнительная энергия расходуется на протекание процесса эндотермического фазового превращения. Максимальные отличия времен задержки зажигания характерны для температур окружающей среды, близких к предельным условиям зажигания. Отличие  $t_d$  для составов маслonaполненных криогелей, содержащих 20 и 80 % масла, составляет 50–60 %. При более высоких температурах окружающей среды отличие времен задержки зажигания для разных составов уменьшается до нескольких процентов (рисунок 3.4.3), что не превышает случайной погрешности измерения  $t_d$  в сериях экспериментов при идентичных условиях. Полученный результат позволяет сделать вывод, что в условиях интенсивного нагрева разных составов гелеобразного топлива на основе одной и той же горючей жидкости концентрация загустителя не влияет на основную характеристику процесса – время задержки зажигания, значение которого соответствует длительности индукционного периода при зажигании горючей жидкости. Полученный результат объясняется следующим. Время задержки зажигания можно условно разделить на 2 промежутка. Первый – это время прогрева топлива ( $t_{\text{heat}}$ ), когда протекают физические процессы плавления, испарения и формирования горючей газовой смеси. Второй – это время непосредственного химического реагирования ( $t_{\text{chem}}$ ) горючего и окислителя в высокотемпературной газовой среде. Характерные времена прогрева в 5–10 раз превышают характерные времена химического реагирования в зависимости от условий окружающей среды. То есть, как правило, более 80–90 % периода индукции происходит инертный прогрев топлива. Поэтому при близких к предельным условиям зажигания, когда интенсивность химического реагирования горючего и окислителя относительно невысока, наиболее явно выражено влияние

компонентного состава гелеобразного топлива на его времена задержки зажигания.

Для разработки математических моделей физико-химических процессов при зажигании гелеобразных топлив и применения их на практике важной характеристикой также является теплота сгорания. Оценка теплоты сгорания ( $Q$ ) приготовленных составов маслonaполненных криогелей выполнена при помощи калориметра АБК-1 (РЭТ, Россия) [268]. Предварительно осуществлялась поверка прибора, включающая контрольные измерения теплоты сгорания стандартного образца бензойной кислоты К-3 (ГСО 5504-90). При получении удовлетворительных результатов на ГСО анализируемые пробы массой 0,4 г насквозь пронизывались проволокой и помещались в калориметрический сосуд, который наполнялся кислородом до давления 3 МПа. Калориметрический сосуд устанавливался в термостат калориметра. Зажигание пробы осуществлялось при пропускании электрического тока через проволоку. Далее регистрировалось изменение температуры термостата. Теплота сгорания топлива вычислялась автоматически с помощью программного обеспечения калориметра по экспериментальным данным. Полученные результаты измерения теплоты сгорания рассматриваемых топливных составов приведены в таблице 3.4.1.

Таблица 3.4.1. Теплота сгорания масла и ПВС в обычных состояниях, маслonaполненных криогелей на основе 5 %-ного раствора ПВС

Состав	Теплота сгорания $Q$ , МДж/кг
№. 13 – Масло	45,61
ПВС (порошок)	24,75
№. 2 – №. 6	41,78–43,34

Полученные значения теплоты сгорания гелеобразных топлив (41,78–43,34 МДж/кг) соответствуют теплоте сгорания маслonaполненных криогелей, содержащих более 90 % масс. горючей жидкости. Можно сделать вывод, что в процессе хранения (в данной работе на протяжении 15 циклов

заморозки / оттаивания) вода, содержащаяся в гелеобразном топливе, испарилась. При этом топливные pellets сохранили свою форму (за счет полимерной матрицы) при уменьшении размеров до 10 % относительно исходного состояния. На рисунке 3.4.4 представлен внешний вид поверхности топливных pellets после 1 и 15 циклов заморозки / оттаивания.

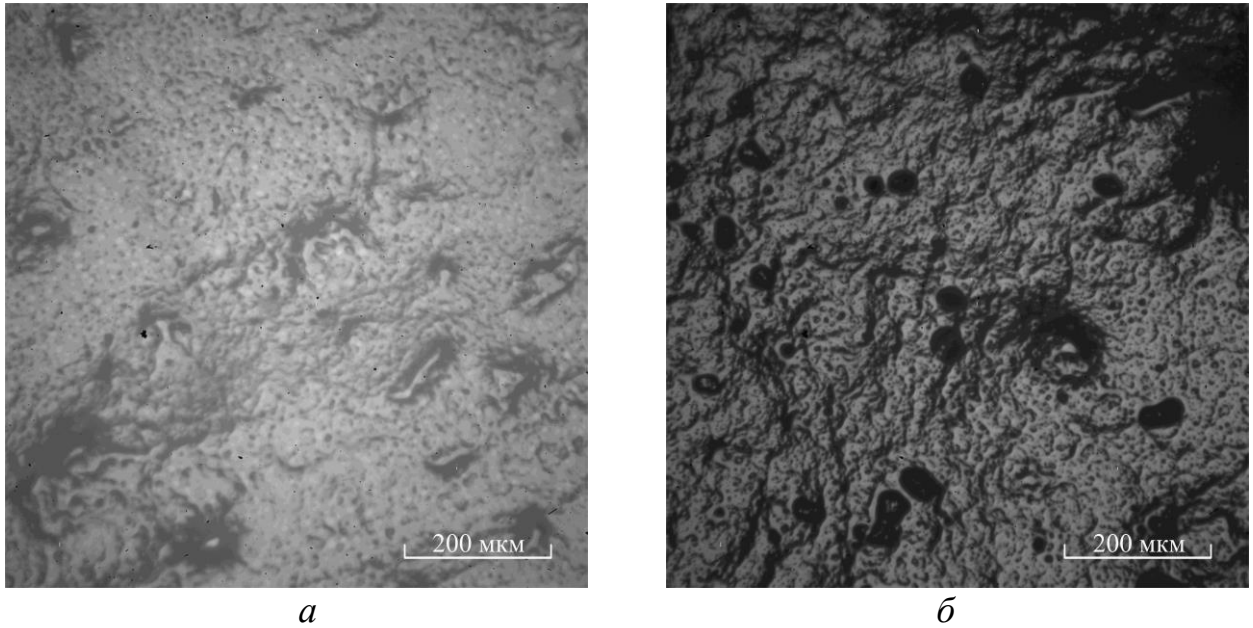


Рисунок 3.4.4. Внешний вид поверхности маслонаполненного криогеля (состав No. 4): *а* – после 1 цикла заморозки / оттаивания; *б* – после 15 циклов заморозки / оттаивания

Видно (рисунок 3.4.4), что с течением времени пористость поверхности становится более явно выраженной. Поры округлой формы малого размера (около 10 мкм) образованы кристаллами льда в процессе заморозки первичной масляной эмульсии. Более крупные поры, в основном, имеют вытянутую форму длиной 50–100 мкм. Их количество на поверхности криогеля площадью 1 см<sup>2</sup> составляет около 14 штук. С ростом числа циклов заморозки / оттаивания маслонаполненных криогелей несвязанная вода испаряется со свободной поверхности. Процесс хранения маслонаполненных криогелей оказывает положительный эффект на теплотехнические характеристики топливных pellets, в частности на их теплоту сгорания, т.к.

эндотермический эффект испарения воды (2 МДж/кг) в процессе горения топлива будет снижать его теплоту сгорания.

Температура плавления ( $T_{\text{melt}}$ ) маслonaполненных криогелей определялась в рамках методики [269]. Топливные пеллеты, находящиеся в открытой цилиндрической металлической емкости, помещались в муфельную печь при начальной температуре 50 °С. Температура увеличивалась с шагом 1 °С. Образцы выдерживались при каждой температуре не менее 5 минут. За температуру плавления принималось значение, при котором образцы топлива переходили из гелеобразного состояния в жидкое во всем объеме. Установлено, что для исследованных топливных составов (таблица 2.1.3)  $T_{\text{melt}}=64-66$  °С. Чем меньше концентрация полимера, тем интенсивнее протекает процесс плавления. Максимальное отличие времен плавления разных составов топлива составляет около 70 %. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что маслonaполненные криогели являются перспективными материалами для снижения экологической и пожарной опасности горючих жидкостей, например, отработанных масел нефтяного происхождения. Полимерная матрица надежно удерживает масло в составе криогеля даже при его нагреве до относительно высоких температур (около 65 °С). Горючая жидкость не выходит на поверхность топливного пеллета, соответственно, не происходит загрязнения окружающей среды и испарения горючих паров со свободной поверхности, что может являться причиной газофазного зажигания.

### **3.5. Механизмы и характеристики зажигания частиц маслonaполненных криогелей с добавлением мелкодисперсных твердых горючих частиц**

Исследования процессов зажигания и горения частиц топлив (таблица 2.1.3) выполнено в рамках экспериментальной методики, описанной в п. 3.1.2. На рисунке 3.5.1 – рисунке 3.5.3 приведены типичные кадры видеogramм зажигания и выгорания гелеобразного топлива на основе

криогелей, содержащих только частицы угля с разной концентрацией (10, 30, 50 %), при разных начальных температурах частиц  $T_0=-55/-40/20$  °С в условиях нагрева в неподвижной высокотемпературной среде окислителя при  $T_g=800$  °С.

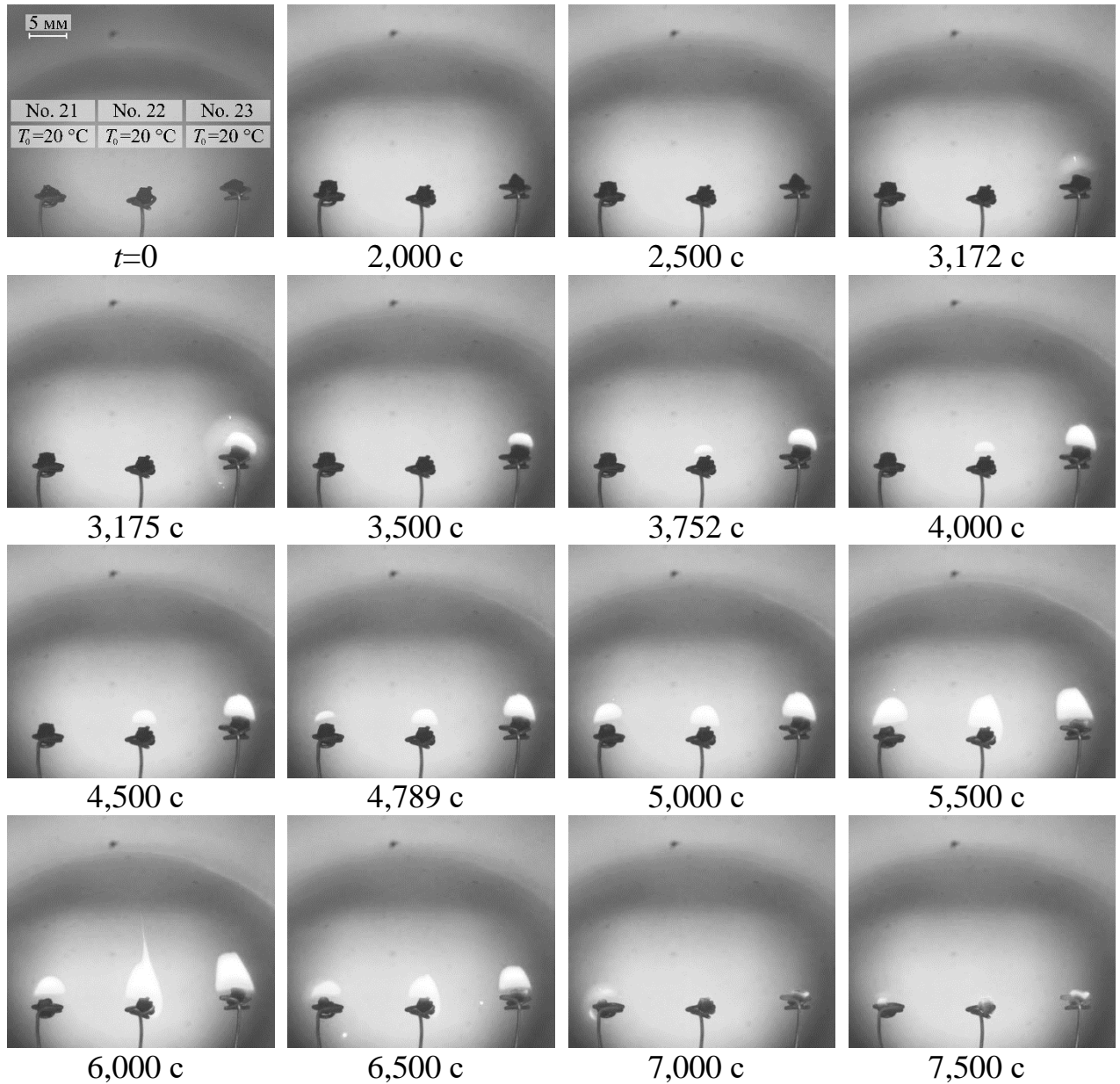


Рисунок 3.5.1. Кадры видеogramмы зажигания и выгорания гелеобразного топлива на основе криогелей, содержащих только частицы угля с разной концентрацией, при  $T_0=20$  °С,  $T_g=800$  °С: No. 21 (90 % водный раствор ПВС + 10 % уголь), No. 22 (70 % водный раствор ПВС + 30 % уголь), No. 23 (50 % водный раствор ПВС + 50 % уголь)



Установлено, что при варьировании в широких диапазонах как концентрации угля в составе гелеобразного топлива, так и начальной температуры частиц в течение индукционного периода протекает идентичная совокупность физико-химических процессов. Зажигание составов No. 21 – No. 23 (таблица 2.1.3) гелеобразного топлива аналогично процессам зажигания частиц твердого натурального топлива [270] и капель композиционного топлива [271] на основе отходов углеобогащения, жидких горючих отходов и мелкодисперсных твердых бытовых отходов. Отличие характерно для начальной стадии процесса, когда при нагревании гелеобразного топлива протекает процесс плавления. После испарения влаги при дальнейшем прогреве твердого остатка происходит термическое разложение угля, выделяются летучие компоненты, в окрестности частицы формируется горючая парогазовая смесь, которая загорается при достижении предельных условий (рисунок 3.5.1 – рисунок 3.5.3). В момент зажигания факел имеет сферическую форму. Размер этой зоны эквивалентен 2–3 размерам частицы топлива. Размер формирующейся газовой зоны в момент зажигания тем больше, чем выше концентрация угля в составе гелеобразного топлива и чем ниже температура окружающей среды (предельные условия зажигания).

Этот результат можно объяснить следующим. При относительно высоких температурах воздуха к моменту зажигания прогревается лишь тонкий приповерхностный слой частицы топлива, где интенсивно протекают процессы термического разложения угля. В таких условиях концентрация газов в окрестности частицы топлива не высока, как и размер формирующейся зоны горючей газовой смеси. При температурах воздуха, близких к предельным условиям зажигания, длительность индукционного периода возрастает. К моменту газофазного зажигания топливо прогревается на большую глубину. Как степень термического разложения угля, так и его количество, подверженное этому процессу превышают соответствующие характеристики по сравнению с условиями интенсивного нагрева топлива.

Поэтому размер формирующейся зоны горючей газовой смеси имеет максимальные значения.

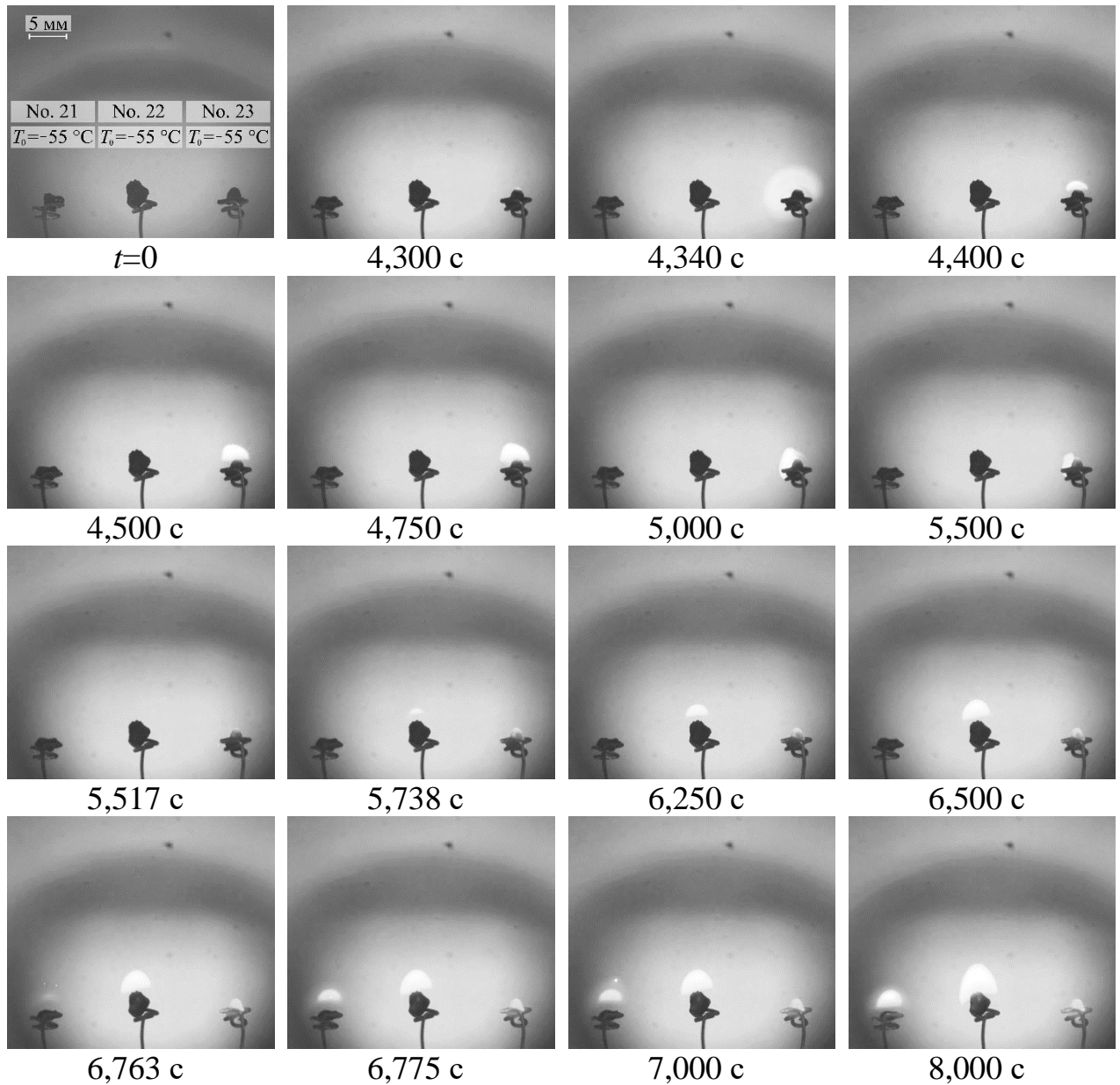


Рисунок 3.5.2. Кадры видеограммы зажигания и выгорания гелеобразного топлива на основе криогелей, содержащих только частицы угля с разной концентрацией, при  $T_0 = -55\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_g = 800\text{ }^\circ\text{C}$ : No. 21 (90 % водный раствор ПВС + 10 % уголь), No. 22 (70 % водный раствор ПВС + 30 % уголь), No. 23 (50 % водный раствор ПВС + 50 % уголь)

После зажигания процесс газофазного горения летучих протекает преимущественно над топливом (рисунок 3.5.1 – рисунок 3.5.3) где в

результате термогравитационной конвекции устанавливается стехиометрическое соотношение между концентрациями компонентов горючая газообразная смесь. За счет энергии, выделяющейся в процессе газофазного горения в окрестности частицы топлива, прогревается углеродистый остаток. Этой энергии достаточно для зажигания последнего и развития процесса (фронт горения распространяется от поверхности частицы топлива в ее глубинные слои) до выгорания горючих компонентов топлива (рисунок 3.5.1 – рисунок 3.5.3).

Стоит отметить, что концентрации угля в составе гелеобразного топлива и начальные температуры топлива влияют на интенсивность протекания взаимосвязанных физико-химических процессов в течение индукционного периода. Анализ влияния этих факторов на характеристики зажигания топлива будет выполнен далее. Изготовление пеллет гелеобразных топлив на основе криогелей, содержащих уголь, в перспективе может стать одним из решений проблемы вовлечения низкосортных твердых топлив в теплоэнергетику. В процессе горения в лабораторных условиях внешний вид гелеобразного топлива напоминал частицу твердого натурального топлива (рисунок 3.5.1 – рисунок 3.5.3). Они не диспергировали даже в условиях интенсивного нагрева при  $T_g=1000$  °С, т.е. можно сделать вывод о монотонном послойном выгорании твердого остатка. Полученный результат имеет важное практическое значение, т.к. позволяет обоснованно полагать, что прогнозируемая закономерность горения пеллет гелеобразного топлива будет способствовать уменьшению величины доли провала топлива через колосниковую решетку в топке котла со слоевым сжиганием топлива. Положительный эффект будет заключаться в повышении эффективности процесса горения топлива за счет снижения механического недожога.

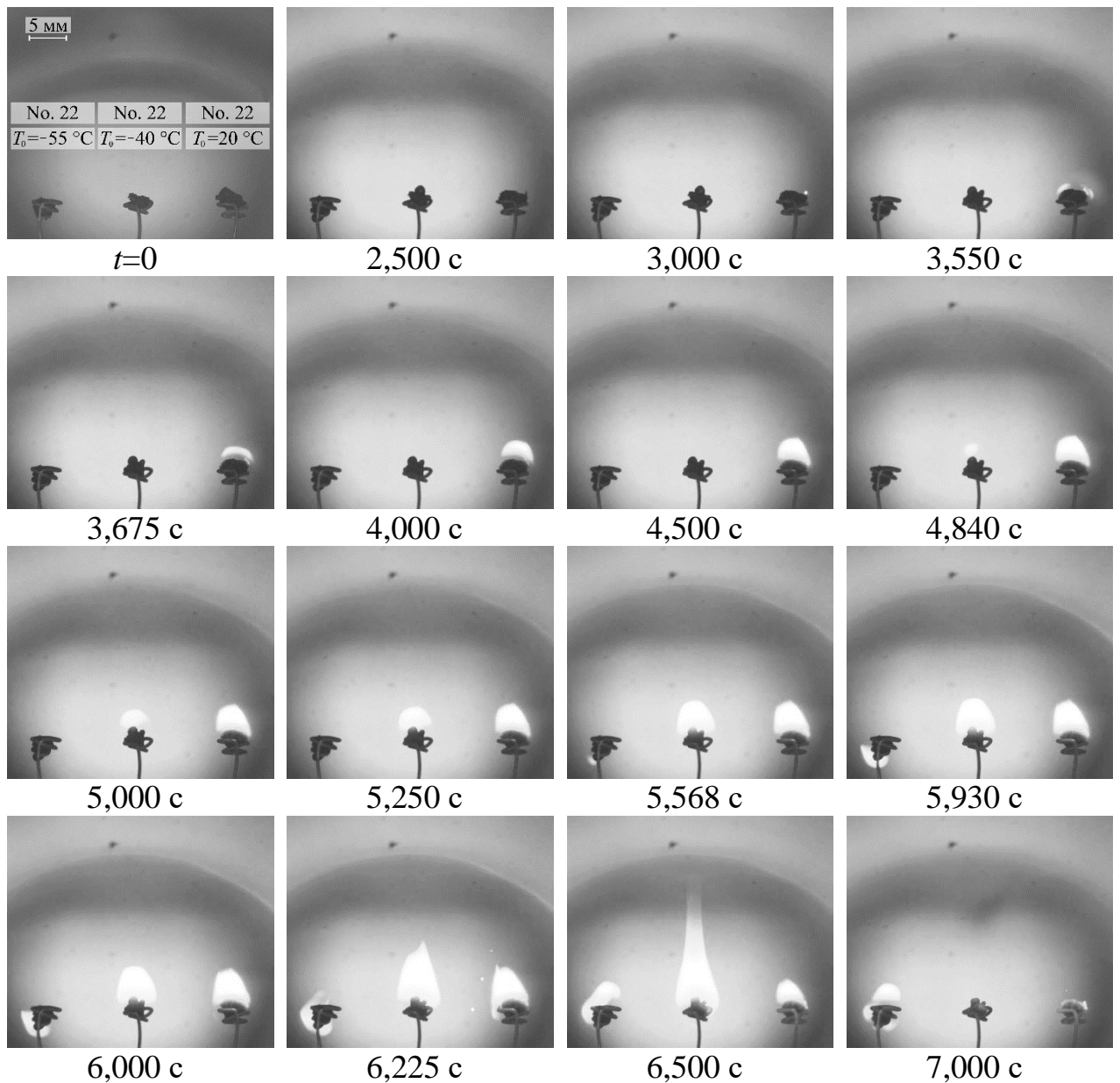


Рисунок 3.5.3. Кадры видеогаммы зажигания и выгорания гелеобразного топлива на основе криогеля, содержащего только частицы угля No. 22 (70 % водный раствор ПВС + 30 % уголь), с разной начальной температурой образцов  $T_0 = -55 / -40 / 20$  °C при  $T_g = 800$  °C

Существенно другая совокупность физико-химических процессов протекает при зажигании гелеобразного топлива на основе криогелей, содержащих совместно частицы угля и масло (составы No. 24 и No. 25). На рисунке 3.5.4 – рисунок 3.5.7 приведены типичные кадры видеогаммы зажигания и выгорания таких составов гелеобразного топлива при разных

начальных температурах  $T_0 = -55/20$  °С в условиях нагрева при температуре воздуха  $T_g = 800$  °С.

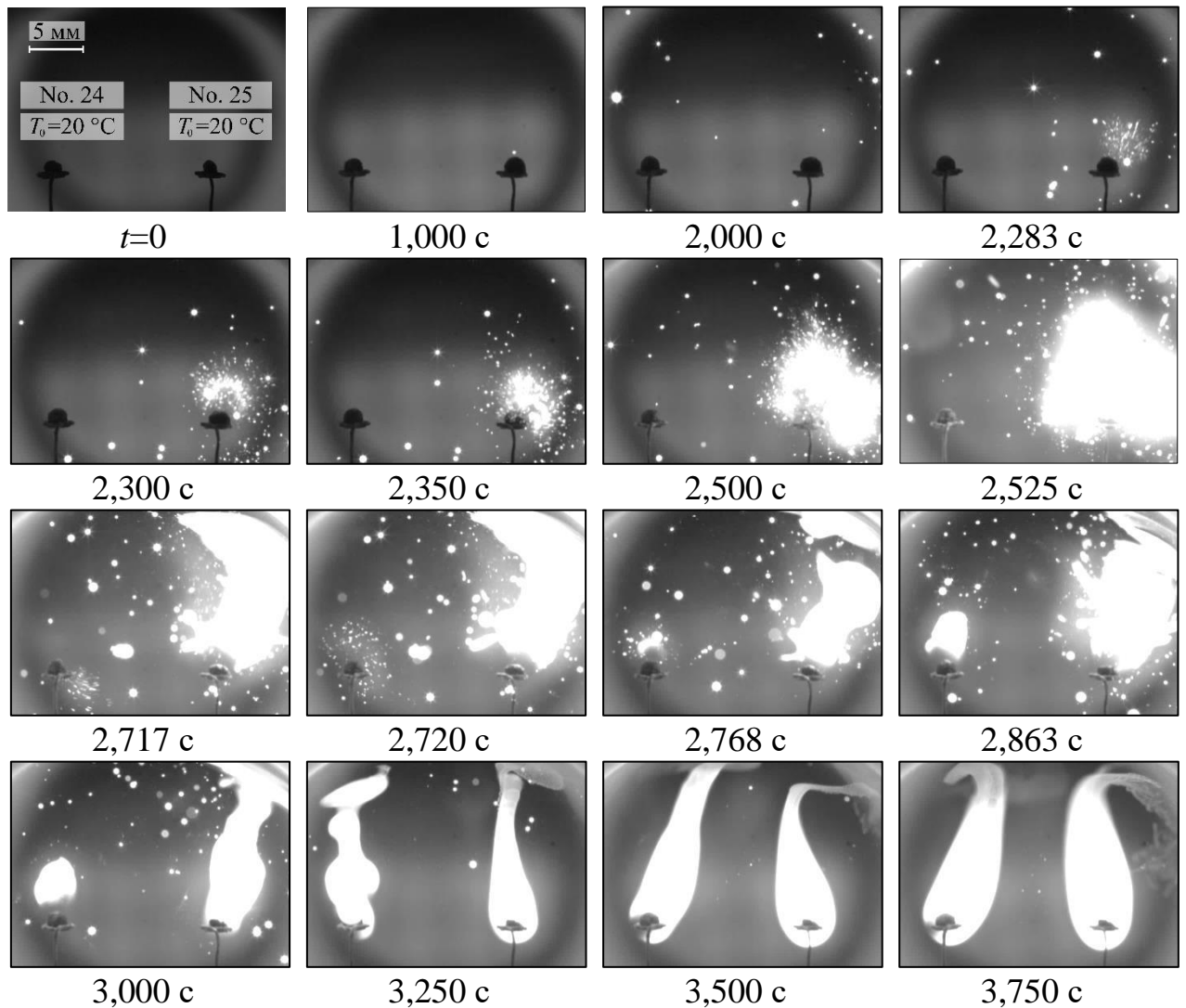


Рисунок 3.5.4. Кадры видеogramмы зажигания и выгорания гелеобразного топлива на основе криогелей, содержащих совместно частицы угля и масло, при  $T_0 = 20$  °С,  $T_g = 800$  °С: No. 24 (37,8 % водный раствор ПВС + 30 % уголь в обычном состоянии + 32,2 % масло), No. 25 (37,8 % водный раствор ПВС + 30 % уголь, пропитанный маслом + 32,2 % масло)

Многокомпонентный состав гелеобразного топлива (масло, мелкодисперсные частицы угля, загуститель) является причиной протекания следующей совокупности взаимосвязанных процессов в течение индукционного периода. На начальном этапе прогрева топлива происходит

плавление тонкого приповерхностного слоя. Так как топливо содержит в своем составе жидкий горючий компонент, то он начинает интенсивно испаряться при относительно невысоких значениях температуры приповерхностного слоя. Мелкодисперсные частицы угля увлекаются парами горючей жидкости со свободной поверхности. При их совместном движении вдоль радиального направления от поверхности топлива сначала происходит инициирование горения мелкодисперсных частиц угля, которые более интенсивно прогреваются до предельных условий зажигания. Хотя на этой стадии зажигается достаточно большая группа отдельных частиц угля, но это не ведет к развитию последующего стабильного горения топлива, т.к. концентрация и температура паров горючей жидкости в его окрестности недостаточно высока для инициирования горения. Требуется некоторое время для прогрева топлива, формирования и прогрева парогазовой смеси в его окрестности до выполнения условий зажигания. В течение этого времени протекают процессы, характерные для зажигания маслonaполненных криогелей, которые были изучены нами ранее [40]. При дальнейшем прогреве гелеобразного топлива в результате плавления жидкие компоненты разделяются. На поверхности капли расплавленного топлива формируется оболочка из загустителя. Под этой оболочкой располагается горючая жидкость. Вследствие такой гетерогенной структуры капли, содержащей также частицы угля, при ее последующем прогреве протекают процессы, не характерные для индукционного периода как при нагревании капли однокомпонентной горючей жидкости, так при нагревании гелеобразного топлива на основе криогеля, содержащего только мелкодисперсные твердые частицы: формирование пузырьков в приповерхностном слое; рост их числа и размеров; схлопывание пузырьков и диспергирование топлива в условиях вдува паров горючей жидкости и частиц угля в высокотемпературную среду окислителя.

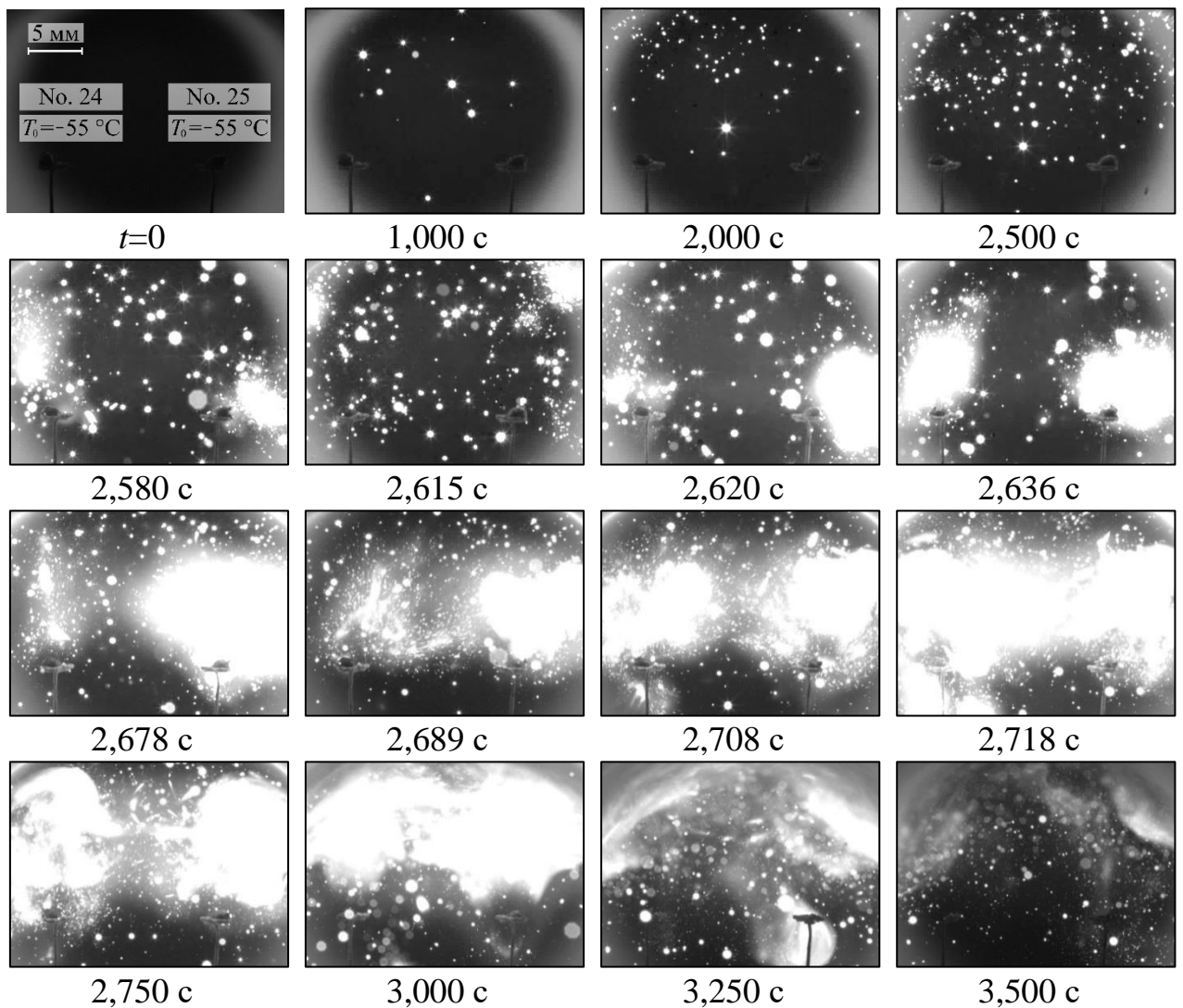


Рисунок 3.5.5. Кадры видеogramмы зажигания и выгорания гелеобразного топлива на основе криогелей, содержащих совместно частицы угля и масло, при  $T_0 = -55$  °C,  $T_g = 800$  °C: No. 24 (37,8 % водный раствор ПВС + 30 % уголь в обычном состоянии + 32,2 % масло), No. 25 (37,8 % водный раствор ПВС + 30 % уголь, пропитанный маслом + 32,2 % масло)

По этой причине газофазное зажигание происходит в достаточно большом по размерам объеме в окрестности частицы топлива. На рисунке 3.5.4 – рисунке 3.5.7 (в отличие от рисунка 3.5.1 – рисунка 3.5.3) достоверными временами задержки зажигания являются только значения, соответствующие моменту зажигания первой из двух частиц топлива. В условиях выполненных экспериментов вследствие ограничения, обусловленного конструкцией экспериментального стенда, две частицы

топлива были расположены на таком расстоянии друг от друга, что в условиях интенсивного формирования газовой смеси в окрестности каждого из них зажигание первой частицы приводило к последующему зажиганию второй частицы топлива. Достоверные значения времен задержки зажигания одиночных частиц топлива в условиях, соответствующих условиям процессов на рисунке 3.5.4 – рисунке 3.5.7, будут приведены далее. Кадры видеogramм (рисунок 3.5.4 – рисунок 3.5.7) наглядно иллюстрируют отличие длительности индукционных периодов при разных условиях инициирования горения рассмотренных составов гелеобразного топлива.

В момент зажигания сначала происходит инициирование горения мелкодисперсных частиц угля, движущихся и удаляющихся от поверхности исходной частицы топлива на некоторое расстояние в результате диспергирования. Температура этих частиц и паров горючего, вдуваемых в среду окислителя, относительно невысока. По мере удаления мелкодисперсных частиц угля от поверхности топлива возрастают температура окружающей среды и интенсивность испарения горючей жидкости. Последний процесс характерен для состава No. 25, при приготовлении которого уголь предварительно пропитывался маслом. При достижении предельных условий для состава No. 4 происходит зажигание частиц угля, а для состава No. 25 – сначала паров горючего в окрестности движущихся частиц угля, а затем самих частиц угля. Именно поэтому времена задержки зажигания состава No. 25 меньше, чем состава No. 24 при прочих равных условиях. Далее процесс экзотермического реагирования из этой зоны распространяется по всему объему горючей парогазовой смеси (от внешней границы в глубинные слои), сформировавшейся в течение индукционного периода в окрестности частицы топлива и содержащей мелкодисперсные твердые горючие компоненты (рисунок 3.5.4 – рисунок 3.5.7). Диспергирование частицы топлива интенсифицирует как процесс зажигания, так и выгорания.



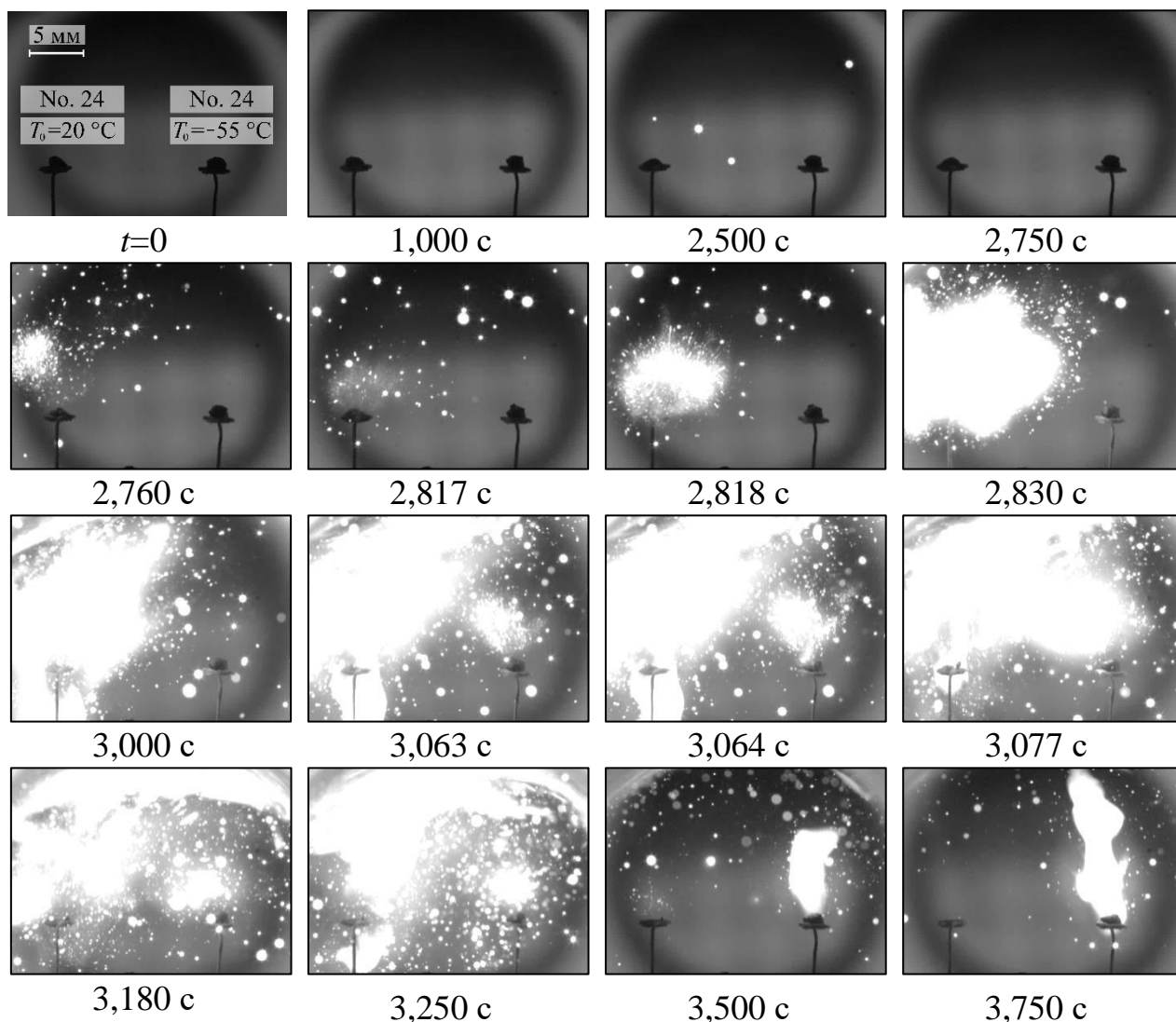


Рисунок 3.5.6. Кадры видеogramмы зажигания и выгорания гелеобразного топлива на основе криогеля, содержащего совместно частицы угля и масло No. 24 (37,8 % водный раствор ПВС + 30 % уголь в обычном состоянии + 32,2 % масло), с разной начальной температурой  $T_0 = -55/20$  °C при  $T_g = 800$  °C

Результаты выполненного исследования позволяют сделать вывод, что закономерности и характеристики зажигания гелеобразных топлив могут достаточно существенно отличаться в зависимости от их компонентного состава, способа приготовления (см. составы No. 24 и No. 25) и условий протекания процесса. Такая широкая вариативность является еще одним из преимуществ применения на практике перспективных гелеобразных топлив по сравнению с распространенными твердыми и жидкими топливами. Полученные результаты являются основой для развития теории горения в направлении

зажигания металлизированных гелеобразных топлив, которые являются перспективными энергоресурсами для применения в авиакосмической отрасли.

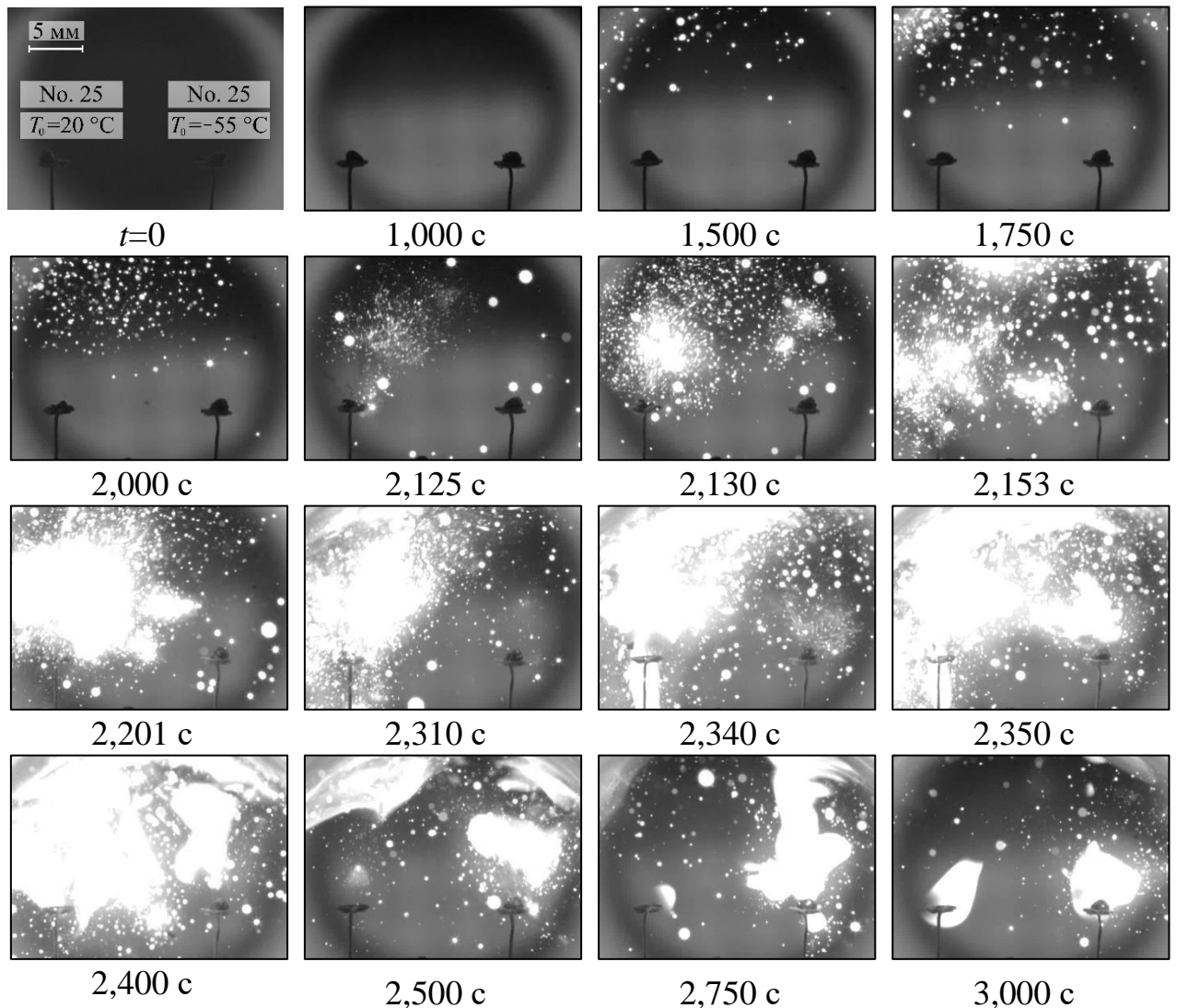


Рисунок 3.5.7. Кадры видеogramмы зажигания и выгорания гелеобразного топлива на основе криогеля, содержащего совместно частицы угля и масло No. 25 (37,8 % водный раствор ПВС + 30 % уголь, пропитанный маслом + 32,2 % масло), с разной начальной температурой  $T_0 = -55/20$  °C при  $T_g = 800$  °C

Как было отмечено выше для составов гелеобразных топлив на основе криогелей, содержащих совместно частицы угля и масло, характерны меньшие в 1,5–2 раза времена задержки зажигания ( $t_d = 1–6$  с против  $t_d = 2–12$  с) по сравнению с составами на основе криогелей, содержащих только частицы угля, при прочих равных условиях (рисунок 3.5.8).

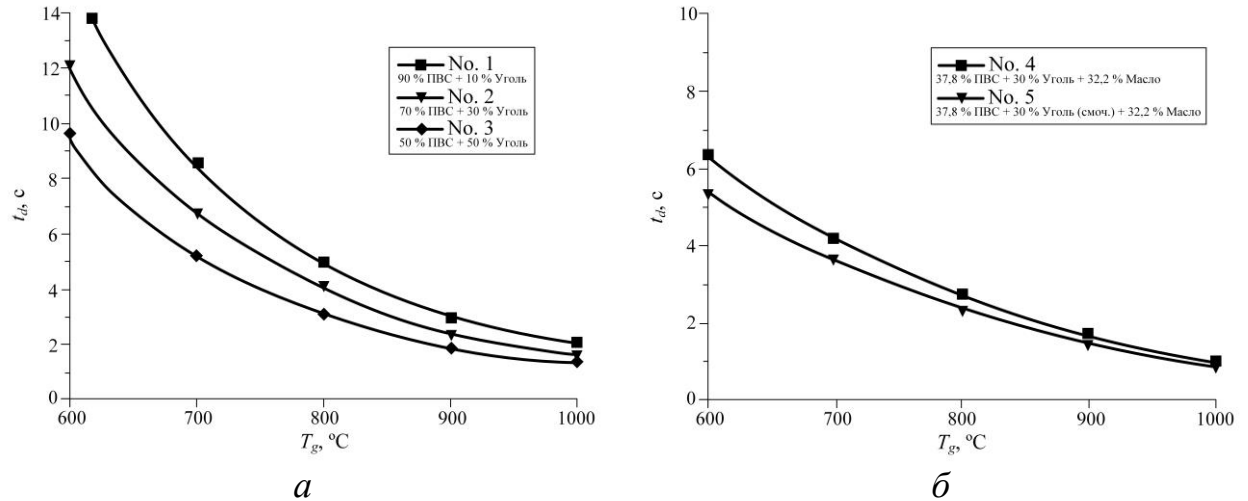


Рисунок 3.5.8. Времена задержки зажигания гелеобразного топлива при начальной температуре  $T_0=20\text{ }^\circ\text{C}$ : *a* – криогели, содержащие только частицы угля с разной концентрацией; *б* – криогели, содержащие совместно частицы угля и масло

При концентрациях твердого горючего компонента 30 % отличия времен задержки зажигания состава No. 22 и составов No. 24 и No. 25 составляют 50–60 % (рисунок 3.5.8) в широком диапазоне варьирования температуры воздуха  $T_g=600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Также при изменении начальных температур топлива в диапазоне от минус  $40\text{ }^\circ\text{C}$  до минус  $85\text{ }^\circ\text{C}$  отличия соответствующих значений  $t_d$  для указанных составов гелеобразного топлива составляют 25–35 % (рисунки 3.5.9, 3.5.10). В случае безмасляных криогелей концентрация твердого горючего компонента оказывает достаточно существенное влияние на характеристики зажигания. Чем больше угля в составе топлива, тем меньше содержание инертного компонента и, соответственно, меньше времена задержки зажигания. При варьировании концентрации угля в диапазоне 10–50 % отличия  $t_d$  составляют 30–40 % (рисунки 3.5.8*a*, 3.5.9). В свою очередь способ приготовления маслonaполненных криогелей, содержащих твердые горючие частицы, менее существенно влияет на характеристики зажигания гелеобразного топлива (составы No. 24 и No. 25). Максимальное отличие  $t_d$  не превышает 15 % (рисунки 3.5.8*б*, 3.5.10). Наиболее явно выраженное влияние

упомянутых выше факторов на характеристики зажигания гелеобразных топлив характерно для условий реализации процесса в области близких к предельным условиям зажигания.

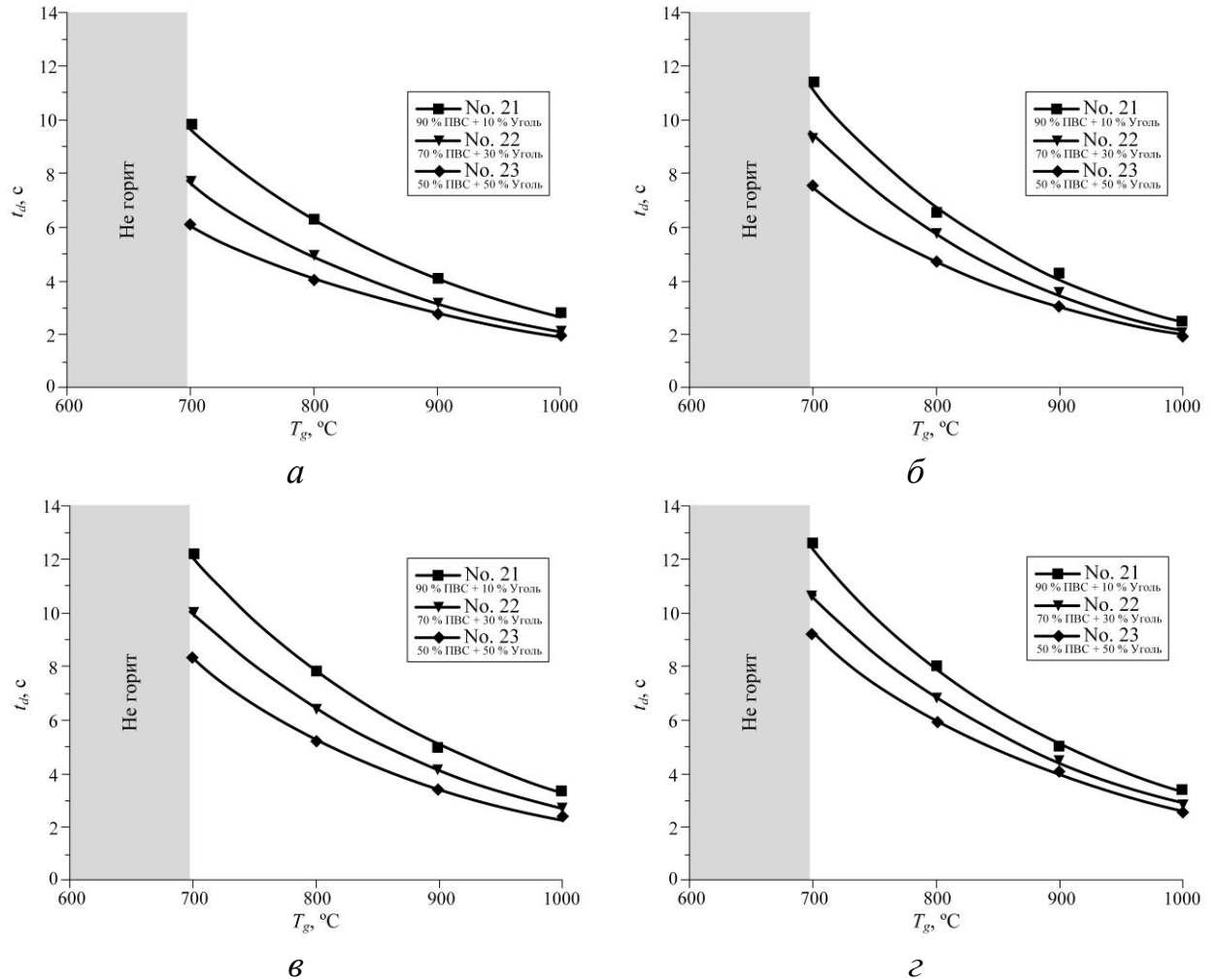


Рисунок 3.5.9. Времена задержки зажигания гелеобразного топлива на основе криогелей, содержащих только частицы угля с разной концентрацией, при разных начальных температурах топлива: *a* –  $T_0 = -40$  °C; *б* –  $T_0 = -55$  °C; *в* –  $T_0 = -70$  °C; *з* –  $T_0 = -85$  °C

Полученный результат объясняется следующим. Время задержки зажигания можно условно разделить на 2 промежутка. Первый – это время прогрева топлива, когда протекают физические процессы плавления, испарения и формирования горючей газовой смеси. Второй – это время непосредственного химического реагирования горючего и окислителя в

высокотемпературной газовой среде. Характерные времена прогрева в 5–10 раз превышают характерные времена химического реагирования в зависимости от условий окружающей среды. То есть, как правило, более 80–90 % периода индукции длится инертный прогрев топлива. Поэтому при близких к предельным условиям зажигания, когда интенсивность химического реагирования горючего и окислителя относительно невысока, наиболее явно выражено влияние компонентного состава гелеобразного топлива и способа его приготовления на его времена задержки зажигания.

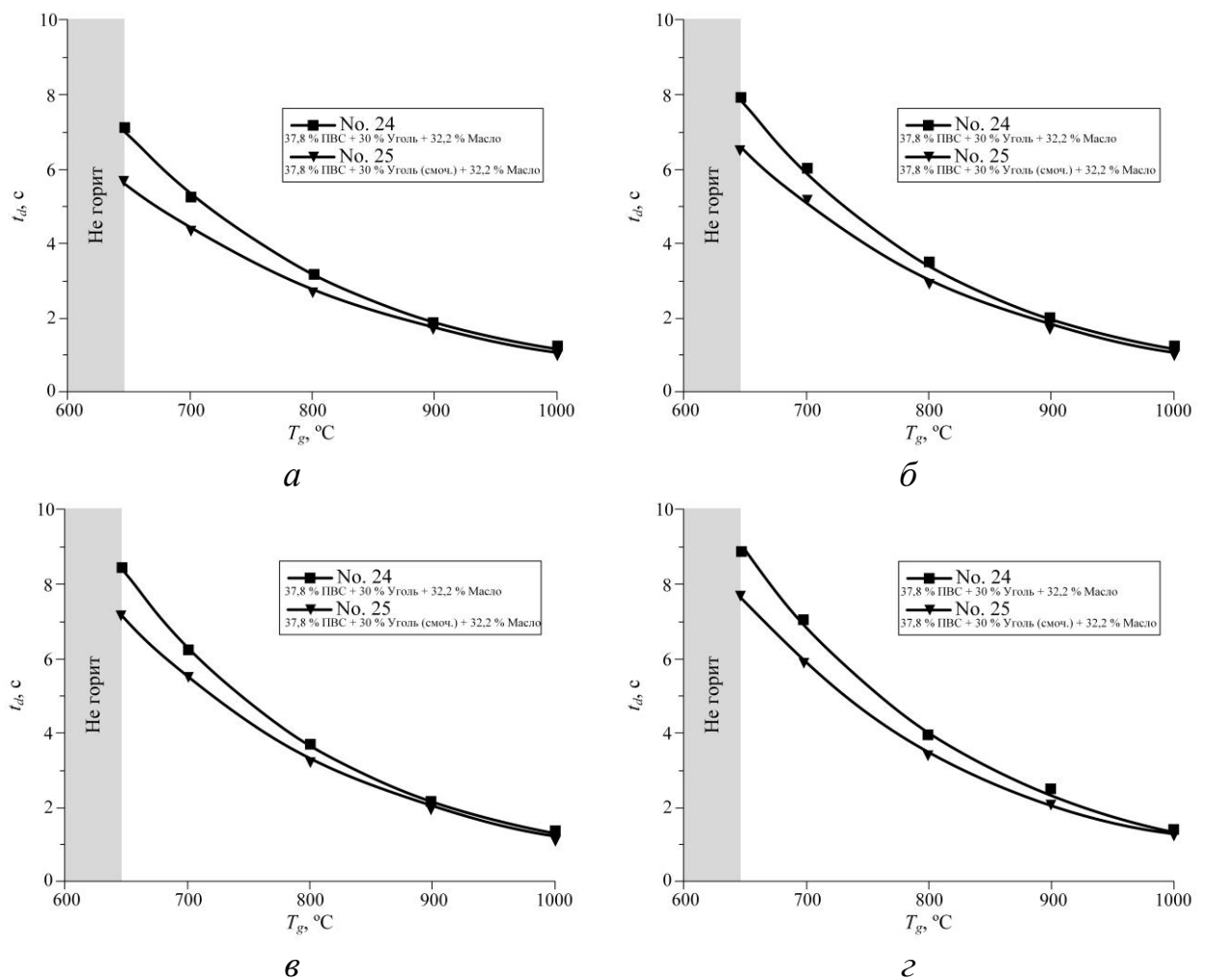


Рисунок 3.5.10. Времена задержки зажигания гелеобразного топлива на основе криогелей, содержащих совместно частицы угля и масло, при разных начальных температурах топлива: *a* –  $T_0 = -40$  °C; *б* –  $T_0 = -55$  °C; *в* –  $T_0 = -70$  °C; *г* –  $T_0 = -85$  °C

Установлено, что начальные температуры рассмотренных в данной работе составов гелеобразного топлива влияют на характеристики зажигания следующим образом. При начальной температуре топлива  $T_0=20\text{ }^\circ\text{C}$  температура разогретого воздуха  $T_g=600\text{ }^\circ\text{C}$  является минимальной (рисунок 3.5.8), необходимой для инициирования процесса горения. В условиях относительно низких значений  $T_0$  (от минус  $40\text{ }^\circ\text{C}$  до минус  $85\text{ }^\circ\text{C}$ ) зажигание составов гелеобразного топлива на основе криогелей, содержащих только частицы угля, происходит при  $T_g\geq 700\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 3.5.9), а составов гелеобразного топлива на основе криогелей, содержащих совместно частицы угля и масло, при  $T_g\geq 650\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 3.5.10).

В выполненных исследованиях зажигания маслonaполненных криогелей (без добавления твердых мелкодисперсных частиц угля) инициирование процесса горения охлажденных до отрицательных значений температуры по шкале Цельсия топлива происходило при  $T_g\geq 600\text{ }^\circ\text{C}$  (см. п. 3.5, рисунок 3.5.9, рисунок 3.5.10). Можно сделать вывод, что при добавлении твердых компонентов и снижении доли горючей жидкости в составе гелеобразного топлива возрастают минимальные температуры воздуха, необходимые для зажигания топлива в условиях относительно низких их начальных температур (рисунки 3.5.9 и 3.5.10). В отличие от маслonaполненных криогелей (без твердых компонентов) для гетерогенных составов с мелкодисперсными частицами угля установлено, что при  $T_0=-40\text{ }^\circ\text{C}$  времена задержки зажигания больше на 15–25 %, чем при начальных температурах топлива  $T_0=20\text{ }^\circ\text{C}$ . Менее существенное (не более 9 %) отличие  $t_d$  характерно для составов маслonaполненных криогелей с углем. Полученный результат можно объяснить следующим. В случае как маслonaполненных, так и безмасляных гетерогенных гелеобразных топлив, содержащих твердый горючий компонент, при прогреве гелеобразного топлива последовательно реализуются процессы эндотермического фазового превращения (плавления, испарения, термического разложения). Чем ниже начальная температура топлива, тем больше энергии необходимо подвести для его прогрева до

температуры плавления (около 75 °С) согласно выражению  $Q=C \cdot m \cdot (T_{\text{плт}}-T_0)$ , где  $m$  – масса, кг;  $C$  – теплоемкость топлива, Дж/(кг·°С). В таких условиях при идентичных характеристиках источника энергии (температурах разогретого воздуха) возрастают характерные времена протекания стадии прогрева и плавления топлива. Т.к. длительность этой стадии составляет более половины длительности всего индукционного периода, то в таких условиях начальная температура топлива является значимым фактором, который необходимо учитывать при прогнозировании характеристик зажигания. Отличие масштабов изменения времен задержки зажигания частиц маслонаполненных и безмасляных гетерогенных топлив объясняется отличием их механизмов зажигания. В случае маслонаполненных криогелей с углем физико-химические процессы и их характеристики при зажигании во многом зависят от поведения горючей жидкости при прогреве капли расплавленного гелеобразного топлива. При охлаждении топлив до отрицательных температур в условиях высокотемпературного нагрева в среде окислителя на границе «топливо – воздух» будет поддерживаться более высокий градиент температуры по сравнению с условиями при  $T_0=20$  °С. Так как теплопроводность угля относительно не высока, то при прочих равных условиях приповерхностный слой замороженного топлива прогреется на меньшую глубину. Вследствие этого процесс плавления и испарения горючей жидкости маслонаполненных криогелей в зоне прогрева будет протекать более интенсивно по сравнению с процессом термического разложения угля. Поэтому при прогреве последних менее интенсивно будет формироваться горючая парогазовая смесь, состоящая из летучих компонентов угля, чем интенсивность формирования парогазовой смеси при прогреве маслонаполненных криогелей с частицами угля.

## Результаты и выводы по третьей главе

1. Установлены условия устойчивого зажигания частиц группы составов гелеобразных топлив на основе неорганических и полимерных органических загустителей. Минимальные температуры разогретого воздуха, при которых одиночные частицы гелеобразных топлив горят, соответствуют температурам окислителя, при которых зажигаются капли горючих жидкостей в обычном состоянии.

2. При взаимодействии гелеобразного топлива с разогретой металлической частицей установлено, что для реализации устойчивого зажигания топлива при его температуре не менее  $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$  необходимо, чтобы начальная температура локального источника нагрева составляла более  $777\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В условиях погружения разогретой частицы в расплав топлива время задержки зажигания не превышает длительности этого процесса до полного погружения локального источника энергии, когда отсутствует непосредственный контакт последнего с формирующейся горючей парогазовой смесью.

3. Механизмы зажигания гелеобразных топлив и горючих жидкостей отличаются. Более длительный индукционный период обусловлен протеканием эндотермического процесса плавления гелеобразного топлива на начальном этапе прогрева. Инициирование горения происходит в достаточно большой по размерам области в окрестности капли расплавленного топлива из-за ее диспергирования. Этот процесс оказывает положительный эффект на развитие последующего горения. Времена задержки зажигания в зависимости от условий нагрева (температура воздуха  $550\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и от компонентного состава гелеобразного топлива изменяются в диапазоне  $0,5\text{--}16,0\text{ с}$ . Температура плавления гелеобразных топлив на основе маслонеполненных криогелей составляет  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Значения теплоты сгорания разных составов этих топлив составляют  $41,78\text{--}43,34\text{ МДж/кг}$ .

4. По результатам экспериментального исследования впервые установлены скорости вдува паров в среду окислителя и движения мелкодисперсных



фрагментов при диспергировании капель расплавов группы гелеобразных топлив. Скорости вдува паров горючего в окружающую газовую среду вблизи поверхности капли составляют до 3 м/с, размеры зон их распространения изменяются от 6 до 8 мм в зависимости от условий нагрева. Скорости движения мелкодисперсных фрагментов для криогелей на основе горючей жидкости составляют 1–2 м/с, для аналогичных составов с добавлением мелкодисперсных твердых частиц 1,5–2,5 м/с. Объемы соответствующих областей выгорания мелкодисперсных фрагментов составляют 0,7–8,0 см<sup>3</sup> и 1,5–13,5 см<sup>3</sup>.

5. В момент инициирования горения гелеобразного топлива зарегистрированы форма и диаметр области газофазного зажигания, соответствующие форме и диаметру зоны паров горючего, формирующейся в окрестности капли расплава в течение индукционного периода. При близких к предельным условиям зажигания диаметр области паров горючего в окрестности капли составляет не менее четырех характерных начальных диаметров капли топлива. Чем выше температура источника и интенсивности физико-химических процессов, тем диаметр этой области меньше. В условиях нагрева, когда увеличение температуры воздуха не влияет существенно на уменьшение времен задержки зажигания гелеобразного топлива, диаметр области паров горючего в окрестности капли минимален и не превышает полутора характерных начальных размеров капли. При варьировании интенсивности нагрева капли гелеобразного топлива в пределах, соответствующих минимальным и максимальным температурам зажигания, диаметр области паров горючего в окрестности капли топлива в момент зажигания изменяется до 3 раз.

6. Установлено отличие механизмов зажигания безмасляных и маслonaполненных гетерогенных криогелей. Зажигание первой группы составов гелеобразного топлива аналогично процессам зажигания частиц твердого натурального топлива. Многокомпонентный состав второй группы гелеобразных топлив является причиной протекания другой совокупности взаимосвязанных физико-химических процессов в течение индукционного периода. В момент зажигания гелеобразного топлива сначала происходит инициирование горения

мелкодисперсных частиц угля, движущихся и удаляющихся от поверхности исходной частицы топлива на некоторое расстояние в результате диспергирования. Далее процесс экзотермического реагирования из этой зоны распространяется по всему объему горючей парогазовой смеси (от внешней границы в глубинные слои), сформировавшейся в течение индукционного периода в окрестности частицы топлива и содержащей мелкодисперсные твердые горючие компоненты. Диспергирование частицы топлива интенсифицирует как процесс зажигания, так и выгорания.

7. Для составов гелеобразных топлив на основе криогелей, содержащих совместно частицы угля и масло, характерны меньшие в 1,5–2 раза времена задержки зажигания (1–6 с против 2–12 с) по сравнению с составами на основе криогелей, содержащими только частицы угля, при температурах разогретого воздуха 600–1000 °С и прочих равных условиях.

8. При изменении начальных температур топлива в диапазоне от минус 40 °С до минус 85 °С, при варьировании концентрации угля в диапазоне 10–50 % в составе безмасляных криогелей и при разных способах приготовления маслonaполненных гетерогенных криогелей отличия значений времен задержки зажигания составляют 25–35 %, 30–40 %, 15 %, соответственно. Влияние этих значимых факторов на характеристики зажигания гелеобразных топлив наиболее явно выражено при близких к предельным условиям зажигания.

9. Аналогично маслonaполненным криогелям (без твердых компонентов) для гетерогенных составов с мелкодисперсными частицами угля установлено, что времена задержки зажигания тем больше, чем ниже начальная температура частиц топлива. При температурах минус 40 °С времена задержки зажигания безмасляных криогелей с углем больше на 15–25 %, чем при температурах частиц 20 °С. Менее существенное (не более 9 %) отличие времен задержки зажигания характерно для составов маслonaполненных криогелей с углем. При меньших начальных температурах гелеобразных топлив также необходимы более высокие (на 50–100 °С) температуры источника нагрева (разогретый воздух) для зажигания частиц.

10. Установлено, что механизм зажигания загущенных аэросилом составов на основе керосина идентичен механизму зажигания жидкого горючего в обычном состоянии, когда в окрестности капли топлива формируется горючая парогазовая смесь в результате испарения жидкости со свободной поверхности, которая при достижении предельных условий (по температуре и концентрации) зажигается и выгорает при монотонном уменьшении размеров капли. Единственным отличием является протекание фазового перехода (плавления) состава К-85 на начальном этапе прогрева топлива. В свою очередь, для состава D-FTA зарегистрировано диспергирование капель при нагревании. В отличие от механизма газофазного зажигания инициирование горения состава D-FTA происходит не в окрестности капли, а в достаточно большой по размерам области, заполненной продуктами диспергирования (пары и мелкодисперсные капли горючего).

11. Компонентный состав гелеобразных топлив на основе керосина оказывает умеренное влияние на время задержки зажигания. Увеличение концентрации загустителя (диоксида кремния) ведет к росту времен задержки зажигания топлив К-95, К-90, К-85 на 10–30 % (в температурном диапазоне источника нагрева 600–1000 °С) по сравнению с аналогичной характеристикой для капель К-100 и К-99.

12. Времена задержки зажигания топливных составов на основе дизельного топлива с добавкой противотурбулентной присадки соответствуют характеристикам зажигания дизельного топлива в обычном состоянии. Частичное диспергирование капель состава D-FTA при нагревании не влияет на изменение времени задержки зажигания по сравнению с характеристиками зажигания капель дизельного топлива в обычном состоянии.

13. На основании экспериментальных исследований разработаны физические модели процессов зажигания и горения гелеобразных топлив при нагреве одиночных частиц топлива в высокотемпературной среде окислителя и локальном кондуктивном нагреве топливных пеллет источником ограниченного теплосодержания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Приготовлены четыре группы составов (общее число 26) перспективных гелеобразных топлив (пластично и упруго деформируемых), в том числе содержащих мелкодисперсные твердые горючие частицы. Определены реологические характеристики первичных топливных эмульсий (100–20 % об. водный раствор ПВС (5, 10 % масс.) + 0–80 % об. масло), для которых напряжение сдвига возрастает нелинейно с увеличением скорости сдвига в диапазоне 0–70 1/с, что характерно для типичных неньютоновских жидкостей. Установлены физико-механические характеристики топливных пеллет. Отличие их модулей упругости для составов на основе 5 %-го и 10 %-го водных растворов ПВС составляет 27–71 % при разных концентрациях жидкого горючего компонента в составе топлива. Пределы прочности пеллет на основе 5 %-го водного раствора ПВС в диапазоне варьирования концентрации масла 0–80 % отличаются на 85 % (от 16 до 2,5 кПа), пеллет на основе 10 %-го водного раствора ПВС – на 80 % (от 60 до 11 кПа). При идентичных концентрациях масла отличие пределов прочности пеллет на основе 5 %-го и 10 %-го водных растворов ПВС составляет 73–78 %.

2. Разработаны экспериментальные методики исследования процессов зажигания частиц гелеобразных топлив при нагревании в высокотемпературной неподвижной среде окислителя и топливных пеллет при взаимодействии с разогретыми до высоких температур металлическими частицами, отличающиеся от известных использованием программно-аппаратных комплексов высокоскоростной видеорегистрации быстротекающих процессов, малоинерционной контактной регистрации температуры.

3. По результатам выполненных экспериментальных исследований процессов зажигания и горения группы составов гелеобразных топлив на основе этанола, керосина, дизельного топлива, отработанного масла, в том числе с добавлением мелкодисперсных твердых горючих частиц, установлено отличие закономерностей протекания физико-химических процессов и их

характеристики при зажигании горючих жидкостей в обычном состоянии и гелеобразных топлив на их основе. Более длительный индукционный период обусловлен протеканием эндотермического процесса плавления гелеобразного топлива на начальном этапе прогрева.

4. Установлены механизмы зажигания одиночных частиц трех групп гелеобразных топлив на основе полимерного загустителя: маслonaполненных криогелей (без добавления твердых частиц); маслonaполненных криогелей, содержащих мелкодисперсные (менее 140 мкм) твердые горючие частицы; безмасляных криогелей, содержащих мелкодисперсные частицы. Для первой и второй групп характерно диспергирование капли расплава, интенсифицирующее прогрев и зажигание компонентов гелеобразного топлива. Механизм зажигания третьей группы топлив аналогичен процессу инициирования горения частицы твердого натурального топлива.

5. Установлены условия устойчивого зажигания частиц группы топливных составов при лучисто-конвективном нагреве. Минимальные температуры разогретого воздуха, при которых происходит зажигание, соответствуют температурам, при которых воспламеняются капли жидких топлив в обычном состоянии. Частицы гелеобразных топлив (массой 7–13 мг, размерами 2,5–3,1 мм) на основе широко распространенных горючих жидкостей (отработанное масло, рапсовое масло, этиловый спирт, дизельное топливо, керосин), в том числе с добавлением мелкодисперсных твердых горючих частиц, устойчиво воспламеняются при температурах источника нагрева 550–1000 °С. Времена задержки зажигания составляют 1–15 с для составов на основе маслonaполненных криогелей, 0,5–7 с для аналогичных составов с добавлением мелкодисперсных горючих частиц, 2–15 с для составов на основе мелкодисперсных твердых частиц без добавления жидкого горючего компонента. Если топливо не начало гореть в течение этого промежутка времени, то оно не будет гореть при более длительных временах вследствие полного испарения компонентов.

6. Показано, что варьирование начальной температуры топлива в широком диапазоне от  $-85$  до  $20$  °C не влияет на механизм зажигания и горения топлива, но оказывает существенное влияние на время задержки зажигания. Чем меньше начальная температура топлива, тем больше длительность индукционного периода. Времена задержки зажигания и времена выгорания частиц топлив с температурой  $20$  °C и температурами от  $-85$  до  $-40$  °C отличаются на 25–95 %.

7. В условиях протекания процессов диспергирования капель расплавов группы составов гелеобразных топлив установлено, что скорости вдува паров горючего в окружающую газовую среду вблизи поверхности капли составляют до 3 м/с, размеры зон их распространения изменяются от 6 до 8 мм в зависимости от условий нагрева. Скорости движения мелкодисперсных фрагментов для криогелей на основе горючей жидкости составляют 1–2 м/с, для аналогичных составов с добавлением мелкодисперсных твердых частиц 1,5–2,5 м/с. Объемы соответствующих областей выгорания мелкодисперсных фрагментов составляют  $0,7$ – $8,0$  см<sup>3</sup> и  $1,5$ – $13,5$  см<sup>3</sup>.

8. Экспериментально установлен механизм зажигания пеллет гелеобразных топлив разогретыми до высоких температур металлическими частицами, отличающийся от механизма зажигания горючих жидкостей последовательным протеканием двух фазовых превращений в течение индукционного периода и постепенным погружением локального источника энергии в приповерхностный слой топлива. В таких условиях время задержки зажигания не превышает длительности процесса полного погружения разогретой частицы в расплав топлива.

9. Разработаны физические модели процессов зажигания и горения гелеобразных топлив при нагреве одиночных частиц топлива в высокотемпературной среде окислителя и локальном кондуктивном нагреве топливных пеллет источником ограниченного теплосодержания, представляющие основу для разработки и верификации прогностических математических моделей.

**СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

$C$  – теплоемкость топлива, Дж/(кг·°С);

$G$  – модуль упругости, Па;

$K$  – показатель консистенции, Па·с;

$m$  – масса, кг;

$n$  – индекс течения;

$P$  – напряжение, Па;

$Q$  – теплота сгорания, Дж/кг;

$R$  – предел прочности, Па;

$R_d$  – начальный радиус капли, м;

$T$  – температура, °С;

$T_0$  – начальная температура, °С;

$T_g$  – температура газа, °С;

$T_{\text{melt}}$  – температура плавления, °С;

$t$  – время, с;

$t_{\text{chem}}$  – время химического реагирования, с;

$t_d$  – время задержки зажигания, с;

$t_{\text{heat}}$  – время прогрева топлива, с;

$\eta$  – вязкость, Па·с;

$\tau$  – напряжение сдвига, Па;

$\tau_0$  – предел текучести, Па;

$\mu$  – динамическая вязкость, Па·с;

$\gamma$  – деформация, %;

$\dot{\gamma}$  – скорость сдвига, 1/с.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Zeldovich, Y. B. *Mathematical Theory of Combustion and Explosions / A review* / Y. B. Zeldovich, G. I. Barenblatt, V. B. Librovich, G. M. Makhviladze. – N.-Y.: Plenum, 1985. – 597 p.
2. Williams, F. A. *Combustion Theory* / F. A. Williams. – Boca Raton: Westview Press, 1985. – 704 p.
3. Merzhanov, A. G. *Theory of combustion waves in homogeneous media* / A. G. Merzhanov, B. I. Khaikin // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 1988. – V. 14, No. 1. – P. 1–98.
4. Vilyunov, V. N. *Ignition of solids* / V. N. Vilyunov, V. E. Zarko. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers. – 1989. – 442 p.
5. Sirignano, W. A. *Advances in droplet array combustion theory and modeling* / W. A. Sirignano // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2014. – V. 42, No. 1. – P. 54–86.
6. Krisman, A. *Characterisation of two-stage ignition in diesel engine-relevant thermochemical conditions using direct numerical simulation* / A. Krisman, E. R. Hawkes, M. Talei, A. Bhagatwala, J. H. Chen // *Combustion and Flame*. – 2016. – V. 172. – P. 326–341.
7. Sereshchenko, E. *Numerical simulations of premixed flame ignition in turbulent flow* / E. Sereshchenko, R. Fursenko, S. Minaev, S. Shy // *Combustion Science and Technology*. – 2014. – V. 186, No. 10–11. – P. 1552–1561.
8. Glushkov, D. O. *Numerical study of ignition of a metallized condensed substance by a source embedded into the subsurface layer* / D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, P. A. Strizhak // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2013. – V. 7, No. 3. – P. 269–275.
9. Mitrofanov, A. *Sensitization of PETN to laser radiation by opaque film coating* / A. Mitrofanov, A. Zverev, N. Ilyakova, A. Krechetov, A. Khanef, V. Dolgachev // *Combustion and Flame*. – 2016. – V. 172. – P. 215–221.
10. Kalenskii, A. V. *Critical conditions of reaction initiation in the PETN during laser heating of light-absorbing nanoparticles* / A. V. Kalenskii,



- N. V. Gazenaur, A. A. Zvekov, A. P. Nikitin // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2017. – V. 53, No. 2. – P. 219–228.
11. Natan, B. The status of gel propellants in year 2000. In *Combustion of Energetic Materials* / B. Natan, S. Rahimi; a review: K. K. Kuo, L. T. DeLuca. – New York: Begell House. 2002. 172–194 p.
  12. Цуцуран, В. И. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив / В. И. Цуцуран, Н. В. Петрухин, С.А. Гусев. – М.: Министерство обороны РФ, 1999.
  13. Klapötke, T. M. *Chemistry of High-Energy Materials* / T. M. Klapötke. – Walter de Gruyter GmbH : Berlin/Boston, 2015. – 333 p.
  14. Glushkov, D. O. Stability of composite solid propellant ignition by a local source of limited energy capacity / D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, P. A. Strizhak // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2014. – V. 50, No. 6. – P. 670–675.
  15. Gallier, S. Three-dimensional simulations of ignition of composite solid propellants / S. Gallier, A. Ferrand, M. Plaud // *Combustion and Flame*. – 2016. – V. 173. – P. 2–15.
  16. Mishra, D. P. Effects of initial droplet diameter and pressure on burning of ATF gel propellant droplets / D. P. Mishra, A. Patyal // *Fuel*. – 2012. – V. 95. – P. 226–233.
  17. Sazhin, S. S. Order reduction in models of spray ignition and combustion / S. S. Sazhin, E. Shchepakina, V. Sobolev // *Combustion and Flame*. – 2018. – V. 187. – P. 122–128.
  18. Glushkov, D. O. Experimental and numerical study of heat transfer and oxidation reaction during ignition of diesel fuel by a hot particle / D. O. Glushkov, J. -C. Legros, P. A. Strizhak, A. V. Zakharevich // *Fuel*. – 2016. – V. 175. – P. 105–115.
  19. Timnat, Y. M. *Advanced Chemical Rocket Propulsion* / Y. M. Timnat. – Academic Press : London, 1987. – 286 p.
  20. De Luca, L. T. *Chemical Rocket Propulsion: A Comprehensive Survey of Energetic Material* / L. T. De Luca, T. Shimada, V. P. Sinditskii, M. Calabro. – Switzerland: Springer, 2016. – 1084 p.

21. Feng, S. Experimental studies the burning process of gelled unsymmetrical dimethylhydrazine droplets under oxidant convective conditions / S. Feng, B. Hea, H. He, L. Su, Z. Hou, W. Nie, X. Guo // *Fuel*. – 2013. – V. 111. – P. 367–373.
22. Селиванов, С. Е. Кинетика испарения капель жидких топлив / С. Е. Селиванов, М. И. Кулик // *Вестник харьковского национального автомобильно-дорожного университета*. – 2011. – № 52. – С. 105–109.
23. Solomon, Y. Combustion of gel fuels based on organic gellants / Y. Solomon, B. Natan, Y. Cohen // *Combustion and Flame*. – 2009. – V. 156, No. 1. – P. 261–268.
24. Padwal, M.B. Gel propellants / M. B. Padwal, B. Natan, D. P. Mishra // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2021. – V. 83. – Article number 100885.
25. Yang, D. Experimental study on the evaporation characteristics of the kerosene gel droplet / D. Yang, Z. Xia, L. Huang, L. Ma, Y. Feng, Y. Xiao // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2018. – V. 93. – P. 171–177.
26. Liu, Z. Experimental study on the combustion and microexplosion of freely falling gelled unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) fuel droplets / Z. Liu, X. Hu, Z. He, J. Wu // *Energies*. – 2012. – V. 5. – P. 3126–3136.
27. Mishra, D. P. Effects of gellant concentration on the burning and flame structure of organic gel propellant droplets / D. P. Mishra, X. Hu, Z. He, J. Wu // *Fuel*. – 2011. – V. 90. – P. 1805–1810.
28. Mikami, M. An experimental and modeling study on stochastic aspects of microexplosion of binary-fuel droplets / M. Mikami, X. Hu, Z. He, J. Wu // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2002. – V. 29. – P. 551–559.
29. Verhelst, S. Methanol as a fuel for internal combustion engines / S. Verhelst, J. W. Turner, L. Sileghem, J. Vancoillie // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2019. – V. 70. – P. 43–88.
30. Li, X. Multi-component effect and reaction mechanism for low-temperature ignition of kerosene with composite enhancer / X. Li, S. Qin, X. Huang, H. Liu // *Combustion and Flame*. – 2019. – V. 199. – P. 401–410.

31. Sakaki, K. Combustion characteristics of Ethanol/Liquid-Oxygen rocket-engine combustor with planar pintle injector / K. Sakaki, H. Kakudo, S. Nakaya, M. Tsue, K. Suzuki, R. Kanai, T. Inagawa, T. Hiraiwa // *Journal of Propulsion and Power*. – 2017. – V. 33, No. 2. – P. 514–521.
32. García-Contreras, R. Study of a residential boiler under start-transient conditions using a tire pyrolysis liquid (TPL)/diesel fuel blend / R. García-Contreras, J. D. Martínez, O. Armas, R. Murillo, T. García // *Fuel*. – 2015. – V. 158. – P. 744–752.
33. Glushkov, D. O. Experimental study of coal dust ignition characteristics at oil-free start-up of coal-fired boilers / D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, D. A. Chebochakova, O. E. Lyakhovskaya, N. E. Shlegel, I. S. Anufriev, E. Yu. Shadrin // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – V. 142. – P. 371–379.
34. Li, Y. Numerical simulation and optimization of pulverized coal injection with enriched oxygen into blast furnace / Y. Li, X. Zhang, J. Zhang, J. Zhou, H. Yan // *Applied Thermal Engineering*. – 2014. – V. 67, No. 1–2. – P. 72–79.
35. Padwal, M. B. Thermal decomposition and combustion characteristics of HTPB-coarse AP composite solid propellants catalyzed with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / M. B. Padwal, M. Varma // *Combustion Science and Technology*. – 2018. – V. 190, No. 9. – P. 1614–1629.
36. Emami, M. D. Effect of operational parameters on combustion and emissions in an industrial gas turbine combustor / M. D. Emami, H. Shahbazian, B. Sunden // *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*. – 2019. – V. 141, No. 1. – Article number 012202.
37. Dubinin, A. M. Mini coal-fired CHP plant on the basis of synthesis gas generator ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) and electrochemical current generator / A. M. Dubinin, S. E. Shcheklein // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42, No. 41. – P. 26048–26058.
38. Glushkov, D. O. Ignition of composite liquid fuel droplets based on coal and oil processing waste by heated air flow / D. O. Glushkov, P. A. Strizhak // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – V. 165. – P. 1445–1461.

39. Strizhak, P. A. Evaporation, boiling and explosive breakup of oil–water emulsion drops under intense radiant heating / P. A. Strizhak, M. V. Piskunov, R. S. Volkov, J. C. Legros // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2017. – V. 127. – P. 72–80.
40. D. O. Glushkov, D. O. Heat and mass transfer induced by the ignition of single gel propellant droplets / D. O. Glushkov, A. G. Nigay, G. V. Kuznetsov, O. S. Yashutina // *Journal of the Energy Institute*. – 2019. – V. 92, No. 6. – P. 1944–1955.
41. Tabakaev, R. Thermal processing of biomass into high-calorific solid composite fuel / R. Tabakaev, I. Shanenkov, A. Kazakov, A. Zavorin // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – V. 124. – P. 94–102.
42. Lehnert, C. Global risk & global challenges – Space as a game changer for socioeconomic sustainable development / C. Lehnert, E. Karlsson, C. Giannopapa // *Acta Astronautica*. – 2017. – V. 140. – P. 59–65.
43. Klick, M. When opportunity lags: Human development policymaking in Arctic regions / M. Klick // *Polar Record*. – 2016. – V. 52, No. 2. – P. 249–251.
44. Поповкин, В. А. С индексом "13" [Электронный ресурс] / В. А. Поповкин // *Российская газета - Федеральный выпуск*. – 2013. – № 181 (6157). – Режим доступа: <https://rg.ru/2013/08/16/raketa.html>.
45. Штехер, М. С. Топлива и рабочие тела ракетных двигателей / М. С. Штехер. – М.: Машиностроение. – 1976. – 304 с.
46. Ciezki, H. K. Status of gel propulsion in the year 2010 with a special view on the German activities / H. K. Ciezki, K. W. Naumann, V. Weiser. // *Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress 2010*. – 2010.
47. Цуцуран, В. И. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив / В. И. Цуцуран, Н. В. Петрухин, С. А. Гусев – М.: МО РФ, 1999. – 332 с.
48. Манжай, В. Н. Изготовление криогелей на основе поливинилового спирта как способ рациональной утилизации отработанных масел / В. Н. Манжай, М. С. Фуфаева // *Химия и технология топлив и масел*. – 2015. – Т. 5. – С. 40–43.

49. Liu, Z. Are exports of recyclables from developed to developing countries waste pollution transfer or part of the global circular economy? / Z. Liu, M. Adams, T. R. Walker // *Resources Conservation and Recycling*. – 2018. – V. 136. – P. 22–23.
50. Dong, Z. -Y. Remediation of soil co-contaminated with petroleum and heavy metals by the integration of electrokinetics and biostimulation / Z.-Y. Dong, W.-H. Huang, D.-F. Xing, H.-F. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – V. 260. – P. 399–408.
51. Косулина, Т. П. Перспективные направления ликвидации загрязнения окружающей среды нефтесодержащими отходами на объектах нефтедобычи / Т. П. Косулина, Д. Г. Антониади, Т. А. Литвинова, О. С. Цокур // *Нефтяное хозяйство*. – 2017. – Т. 11. – С. 149–152.
52. Khalladi, R. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil / R. Khalladi, O. Benhabiles, F. Bentahar, N. Moulai-Mostefa // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 164, No. 2–3. – P. 1179–1184.
53. Coulon, F. Effects of nutrient and temperature on degradation of petroleum hydrocarbons in contaminated sub-Antarctic soil / F. Coulon, E. Pelletier, L. Gourhant, D. Delille // *Chemosphere*. – 2005. – V. 58, No. 10. – P. 1439–1448.
54. Lee, J. K. Remediation of petroleum-contaminated soils by fluidized thermal desorption / J. K. Lee, D. Parka, B.-U. Kimb, J.-I. Dong, S. Lee // *Waste Management*. – 1998. – V. 18, No. 6–8. – P. 503–507.
55. Sun, G. Regeneration of waste lube oil by full hydrogenation technology / G. Sun, Y. Cai, C. Yao, H. Quan // *Petroleum Processing and Petrochemicals*. – 2017. – V. 48, No. 3. – P. 11–16.
56. Vershinina, K. Yu. Differences in the ignition characteristics of coal–water slurries and composite liquid fuel / K. Yu. Vershinina, D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, P. A. Strizhak // *Solid Fuel Chemistry*. – 2016. – V. 50, No. 2. – P. 88–101.
57. Shtripling, L. O. Development of provisions for oil contaminated soil neutralizing in the conditions of Siberia and the Arctic / L. O. Shtripling,

- E. G. Kholkin // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1876. – UNSP 020028. – P. 1–6.
58. Yang, D. Experimental study on the evaporation characteristics of the kerosene gel droplet / D. Yang, Z. Xia, L. Huang, L. Ma, Y. Feng, Y. Xiao // Experimental Thermal and Fluid Science. – 2018. – V. 93. – P. 171–177.
59. Okajima, S. Further investigation of combustion of free droplets in a freely falling chamber including moving droplets / S. Okajima, S. Kumagai // Symp. (Int.) Proceedings of the Fifteenth Combust. – 1998. – P. 401–407.
60. Varma, M. Formulation & storage studies on hydrazine-based gelled propellants / M. Varma, B. L. Gupta, M. Pandey // Defense Science Journal. – 1996. – V. 46. – P. 435–442.
61. Gupta, B. L. Rheological studies on virgin and metallized unsymmetrical dimethyl hydrazine / B. L. Gupta, M. Varma, N. L. Munjal // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1986. – V. 11. – P. 45–52.
62. Teipel, U. Mechanical properties of gel propellants with nanoparticles / U. Teipel, U. Foerter-Barth // Journal of Energetic Materials. – 2013. – V. 22. – P. 69–82.
63. Padwal, M. B. Synthesis of Jet A1 gel fuel and its characterization for propulsion applications / M. B. Padwal, D. P. Mishra // Fuel Processing Technology. – 2013. – V. 106. – P. 359–365.
64. Rahimi, S. The flow of gel fuels in tapered injectors / S. Rahimi, B. Natan // Journal of Propulsion and Power. – 2000. – V. 16. – P. 458–471.
65. Mansour, A. Air-blast atomization of non-Newtonian liquid / A. Mansour, N. Chigier // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 1995. – V. 58. – P. 161–194.
66. Guan, H. S. Experimental investigation of atomization characteristics of swirling spray by ADN gelled propellant / H. S. Guan, G. X. Li, N. Y. Zhang // Acta Astronautica. – 2018. – V. 144. – P. 119–125.
67. Fu, Q. F. Spray of gelled propellants from an impinging-jet injector under different temperatures / Q. F. Fu, R. Z. Duan, K. D. Cui, L. J. Yang // Aerospace Science and Technology. – 2014. – V. 39. – P. 552–558.

68. Nachmoni, G. Combustion characteristics of gel fuels / G. Nachmoni, B. Natan // *Combustion Science and Technology*. – 2000. – V. 156. – P. 139–157.
69. Galecki, D. L. Ignition and combustion of metallized propellants / D. L. Galecki // *AIAA*. –1989. – P. 89–2883.
70. He, B. Unsteady combustion model of nonmetalized organic gel fuel droplet / B. He, W. Nie, H. He // *Energy and Fuels*. – 2012. V. 26. – P. 6627–6639.
71. Voropayev, S. I. On the case when steady converging/diverging flow of a non-Newtonian fluid in a round cone permits an exact solution / S. I. Voropayev, S. A. Smirnov, F. Y. Testik // *Mechanics Research Communications*. – 2004. – V. 3, No. 4. – P. 477–482.
72. Chen, A. Preparation and characterization of metalized JP-10 gel propellants with excellent thixotropic performance / A. Chen, X. Guan, X. Li, B. Zhang, B. Zhang, J. Song // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2017. – V. 42, No. 9. – P. 1007–1013.
73. Green, M. J. Flow visualization of a rocket injector spray using gelled propellant simulants / M. J. Green, D. C. Rapp, J. Roncace // *AIAA*. – 1991. – P. 91–2198.
74. Jamrozik, A. Study on co-combustion of diesel fuel with oxygenated alcohols in a compression ignition dual-fuel engine / A. Jamrozik, W. Tutak, M. Pyrc, M. Gruca, M. Kočiško // *Fuel*. – 2018. – V. 221. – P. 329–345.
75. Manzhai, V. N. Polyvinyl alcohol cryogels as an efficient spent-oil utilization method / V. N. Manzhai, M. S. Fufaeva // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2015. – V. 51, No. 5. – P. 487–492.
76. Manzhai, V. N. Fuel briquettes based on finely dispersed coke particles and polyvinyl alcohol cryogels / V. N. Manzhai, M. S. Fufaeva, L. A. Egorova // *Solid Fuel Chemistry*. – 2013. – V. 47, No. 1. – P. 43–46.
77. Dove, M. F. A. Aluminum Alloy Compatibility with Gelled Inhibited Red Fuming Nitric Acid / M. F. A. Dove, L. Norman, J. P. Mauger, B. D. Allan, R. E. Arndt, C. W. Hawk // *Journal of Propulsion and Power*. – 1996. – V. 12, No. 3. – P. 585–590.

78. Varghese, T. L. Developmental Studies on metallized UDMH and Kerosene Gels / T. L. Varghese, S. C. Gaindhar, D. John, J. Josekutty, Rm. Muthiah, S. S. Rao, K. N. Ninan, V. N. Krishnamurthy // Defense Science Journal. – 1995. – V. 45, No. 1. – P. 25–30.
79. 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. – V. 27, No. 1. – P. 151–161.
80. Martinez-Pastor, J. Rheology of double-base gelled propellants as the basis for extrusion process modelling: influence of normal force on slip layer and flow curves / J. Martinez-Pastor, P. Franco, R. A. Oton-Martinez // International Journal of Material Forming. – 2020. – V. 13, No. 2. – P. 219–233.
81. Jyoti, B. V. S. Rheological characterization of metalized and non-metalized ethanol gel propellants / B. V. S. Jyoti, S. W. Baek // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2014. – V. 39, No. 6. – P. 866–873.
82. Santos, P. H. S. Qualitative study of thixotropy in gelled hydrocarbon fuels / P. H. S. Santos, M. A. Carignano, O. H. Campanella // Engineering Letters. – 2011. – V. 19, No. 1. – P. 13–19.
83. Cao, Q. -L. Effects of temperature on the flow and heat transfer in gel fuels: A numerical study / Q. -L. Cao, W. -T. Wu, W. -H. Liao, F. Feng, M. Massoudi // Energies. – 2020. – V. 13, No. 4. – Article number 821.
84. Rahimi, S. Thixotropic effect of inorganic gel fuels / S. Rahimi, B. Natan // Journal of Propulsion and Power. – 2000. – V. 16. – P. 1182–1184.
85. Rahimi, S. Wall friction effects and viscosity reduction of gel propellants in conical extrusion / S. Rahimi, D. Durban, S. Khosid // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 2010. – V. 165, No. 13–14. – P. 782–792.
86. Han, S. Morphological classification of disintegration behavior of viscoelastic simulant gel propellant in coaxial streams / S. Han, J. Koo, H. Moon // Journal of Visualization. – 2020. – V. 23, No. 2. – P. 287–298.
87. Rahimi, S. The Injection Process of Gel Fuels: Master thesis / Shai Rahimi. – Hebrew: Haifa, 1999.



88. Rahimi, S. Atomization characteristics of gel fuels / S. Rahimi, B. Natan // AIAA. – 1998. – P. 98–3830.
89. Antaki, P. Observations on the Combustion of Boron Slurry Droplets in Air / P. Antaki, F. A. Williams // Combustion and Flame. – 1987. – V. 67. P. 1–8.
90. Bhatia, R. Combustion of Liquid Fuel in Metal-Slurry Droplets with Unsteady Gas Phase / R. Bhatia, W. A. Sirignano // Combustion Science and Technology. – 1992. – V. 84. – P. 141–146.
91. Clausen, L. C. Effects of Additives in the Microexplosion of Carbon Slurry Droplets / L. C. Clausen, T. X. Li, C. K. Law // Journal of Propulsion and Power. – 1988. – V. 4, No. 3. – P. 217–221.
92. 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. – V. 176. – P. 318–325.
93. Lee, A. Gasification and shell characteristics in slurry droplet burning / A. Lee, C. K. Law // Combustion and Flame. – 1991. – V. 85. – P. 77–93.
94. Palaszewski, B. Metallized Gelled Propellants: Oxygen/RP-1/Aluminum Rocket Engine Calorimeter Heat Transfer Measurements and Analysis / B. Palaszewski // AIAA. – 1997. – P. 97–2974.
95. Takahashi, F. Disruptive Burning Mechanism of Free Slurry Droplets / F. Takahashi, I. J. Heilweil, F. L. Dryer // Combustion Science and Technology. – 1989. – V. 65. – P. 151–165.
96. Turns, S. R. Combustion of Aluminum-Based Slurry Agglomerates / S. R. Turns, S. -C. Wong, E. Ryba // Combustion Science and Technology. – 1987. – V. 54. – P. 299–318.
97. Williams, F. A. Simplified theory for ignition times of hypergolic gelled propellants / F. A. Williams, // Journal of Propulsion and Power. – 2009. – V. 25, No. 6. – P. 1354–1356.
98. 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. – V. 41, No. 3. – P. 539–547.
99. Kukushkin, V. The pasty Propellant Rocket Engines Development / V. Kukushkin, A. Ivanchenko // AIAA. – 1993. – P. 93–1754.

100. Palaszewski, B. Launch Vehicle Performance Using Metallized Propellants / B. Palaszewski, R. Powell // *Journal of Propulsion and Power*. – 1994. – V. 10, No. 6. – P. 828–833.
101. Moghaddam, A. S. Experimental investigation of characteristic length influence on a combustion chamber performance with liquid and gelled UDMH/IRFNA bi-propellants / A. S. Moghaddam, M. R. Rezaei, S. Tavangar // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2019. – V. 44, No. 9. – P. 1154–1159.
102. Rapp, D. C. Characterization of aluminum/RP-1 gel propellant properties / D. C. Rapp, R. L. Zurawski // *24th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*. – Boston, Massachusetts, 11–13 July 1988. – Paper number AIAA-88-2821.
103. Kajiwara, K. Structure of gels / K. Kajiwara, Y. Osada, K. Kajiwara, T. Fushimi, O. Irasa, Y. Hirokawa, T. Matsunaga, T. Shimomura, L. Wang, H. Ishida // *Gels handbook fundamentals, properties and applications*. – London: Academic Press, 2001. – V. 1. – P. 122–171.
104. Tepper, F. Metallic nanopowders: an overview / F. Tepper, M. I. Lerner, D. S. Ginley, J. A. Schwarz, J. A. Contescu, K. Putyera // *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. – New York: Marcel Dekker, 2004. – P. 1921–1934.
105. Kaledin, L. Metallic nanopowders: rocket propulsion / L. Kaledin, F. Tepper, J. A. Schwarz, S. E. Lyshevski, C. I. Contescu. // *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – P. 2165–2175.
106. Yanovsky, V. A. Rheological properties of inverse emulsions stabilized by ethanalamides of tall oil fatty acids / V. A. Yanovsky, M. O. Andropov, R. S. Fakhrislamova, R. A. Churkin, K. M. Minaev, O. S. Ulyanova // *MATEC Web of Conferences*. – 2016. – V. 85. – Article number 01020. – P. 1–7.
107. Flory, P. J. Introductory lecture, in *Gels and Gelling Processes* / P. J. Flory, // *Faraday Discussions of the Chemical Society*. – 1974. – V. 57. – P. 7–18.

108. Ray, A. B. Process of producing solidified fuel / A. B. Ray. – Patent US 2046209. – June 30, 1936.
109. Long, C. G. Reinforced gelled propellants / C. G. Long. – Patent US 3035950. – May 22, 1962.
110. Longwell, J. P. Gelled solid rocket propellant reinforced with unoriented microfibers / J. P. Longwell, Bieber H. – Patent US 3369943. – Feb. 20, 1968.
111. Tarpley, W. B. Thixotropic oxidizer propellant mixtures / W. B. Tarpley. – Patent US 3449178. – June 10, 1969.
112. Tarpley, W. B. Thixotropic organic liquid propellant compositions with solid storage characteristics / W. B. Tarpley. – Patent US 3471344. – Oct. 7, 1969.
113. Tarpley, W. B. Thixotropic gel fuels / W. B. Tarpley. – Patent US 4156594. – May 29, 1979.
114. Hodge, K. F. Gelled propellants for tactical missile applications / K. F. Hodge, T. A. Crofoot, S. Nelson // 35th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. – Los Angeles, California, 20-24 June 1999. Paper number AIAA-99-2976.
115. Yoon, C. Plain-orifice gelled propellant flow characteristics with rheological hysteresis / C. Yoon, S. D. Heister, O. E. Campanella // 48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. – Atlanta, GA, 30 July-1 August 2012. Paper number AIAA-2012-4135.
116. Lee, I. Break-up characteristics of gelled propellant simulants with various gelling agent contents / I. Lee, J. Koo // Journal of Thermal Science. – 2010. – V. 19, No. 6. – P. 545–552.
117. Jejurkar, S. Y. Characterization of impinging jet sprays of gelled propellants loaded with nanoparticles in the impact wave regime / S. Y. Jejurkar, G. Yadav, D. P. Mishra // Fuel. – 2018. – V. 228. – P. 10–22.
118. Jejurkar, S. Y. Visualizations of sheet breakup of non-Newtonian gels loaded with nanoparticles / S. Y. Jejurkar, G. Yadav, D. P. Mishra // International Journal of Multiphase Flow. – 2018. – V. 100. – P. 57–76.
119. Mordosky, J. W. Spray combustion of gelled RP-1 propellants containing nano-sized aluminum particles in rocket engine conditions / J. W. Mordosky, B. Q. Zhang, K. K. Kuo // 37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion

- Conference and Exhibit. – Salt Lake City, UT, 8-11 July 2001. Paper number AIAA-2001-3274.
120. Rahimi, S. On shear rheology of gel propellants / S. Rahimi, A. Peretz, B. Natan // *Propellants Explosives Pyrotechnics*. – 2007. – V. 32, No. 2. – 165–174.
  121. Coguill, S. L. Synthesis of highly loaded gelled propellants / S. L. Coguill // Technical report, Resodyn Corporation, Butte, MT. – 2009.
  122. Baek, G. Rheological properties of Carbopol containing nanoparticles / G. Baek, C. Kim // *Journal of Rheology*. – 2011. – V. 55, No. 2. – 313–330.
  123. Terech, P. Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels / P. Terech, R. G. Weiss // *Chemical Reviews*. – 1997. – V. 97. – P. 3133–3159.
  124. Padwal, M. B. Experimental characterization of gelled Jet A1 spray flames / M. B. Padwal, D. P. Mishra // *Flow, Turbulence and Combustion*. – 2016. – V. 97, No. 1. – P. 295–337.
  125. Varma, M. Optimisation of processing conditions for gel propellant production / M. Varma, R. Pein // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*. – 2009. – V. 8, No. 6. – P. 501–513.
  126. Padwal, M. B. Characteristics of gelled Jet A1 sprays formed by internal impingement of micro air jets / M. B. Padwal, D. P. Mishra // *Fuel*. – 2016. – V. 185. – P. 599–611.
  127. Goldin, M. Break-up of a capillary jet of a non-Newtonian fluid having a yield stress / M. Goldin, R. Pfeffer, R. Shinnar // *The Chemical Engineering Journal*. – 1972. – V. 4. – P. 8–20.
  128. Chernov, V. Effect of periodic disturbances on non-Newtonian fluid sprays / V. Chernov, B. Natan // *Atomization Spray*. – 2008. – V. 18. – P. 723–738.
  129. Arnold, R. Droplet burning of JP-8/silica gels / R. Arnold, W. E. Anderson // 48th AIAA Aerospace Sciences Meeting including New Horizons Forum and Aerospace Exposition. – Orlando FL, 4–7 January 2010. Paper number AIAA-2010-421.
  130. Ciezki, H. Investigation of the spray behavior of gelled Jet-A1 fuels using an air blast and an impinging jet atomizer / H. Ciezki, A. Robers, G. Schneider //

- 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Indianapolis, IN, 7–10 July 2002. Paper number AIAA-2002-3601.
131. McKinney, C. D. Gelling of liquid hydrogen / C. D. McKinney, W. B. Tarpley // NASA-CR-54967. – 1966. – P. 1–92.
132. Rahimi, S. Development of laboratory-scale gel-propulsion technology / S. Rahimi, D. Hasan, A. Peretz // Journal of Propulsion and Power. – 2004. – V. 20, No. 1. – P. 93–100.
133. Cho, K. Y. Microexplosion investigation of monomethylhydrazine gelled droplet with OH planar laser-induced fluorescence / K. Y. Cho, T. L. Pourpoint, S. F. Son, R. P. Lucht // Journal of Propulsion and Power. – 2013. – V. 29, No. 6. – 1303–1310.
134. 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. – V. 183. – P. 102–112.
135. Weiser, V. Investigations on the droplet combustion of gelled mono and bipropellants / V. Weiser, S. Gläser, S. Kelzenberg, N. Eisenreich, E. Roth // 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. – Tucson, AZ, 10–13 July 2005. Paper number AIAA-2005-4474.
136. Negri, M. Combustion of gelled propellants containing microsized and nanosize aluminum particles / M. Negri, H. K. Ciezki // Journal of Propulsion and Power. – 2015. – V. 31, No. 1. – P. 400–407.
137. Hyungmin, K. Spray characteristics of aluminized-gel fuels sprayed using pressure-swirl atomizer / K. Hyungmin, K. Taeho, K. Sanghoon, Y. Woongsup // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 2017. – V. 249. – P. 36–47.
138. Baek, G. Atomization characteristics of impinging jets of gel material containing nanoparticles / G. Baek, S. Kim, J. Han, C. Kim // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 2011. – V. 166. – P. 1272–1285.
139. Von Kampen, J. Spray and combustion characteristics of aluminized gelled fuels with an impinging jet injector / J. von Kampen, F. Alberio, H. K. Ciezki // Aerospace Science and Technology. – 2007. – V. 11. – P. 77–83.

140. Solomon, Y. Experimental investigation of the combustion of organic-gellant-based gel fuel droplets / Y. Solomon, B. Natan // *Combustion Science and Technology*. – 2006. – V. 178, No. 6. – P. 1185–1199.
141. Padwal, M. B. Interactions among synthesis, rheology, and atomization of a gelled propellant / M. B. Padwal, D. P. Mishra // *Rheologica Acta*. – 2016. – V. 55. – P. 177–186.
142. Rahimi, S. Atomization of gel propellants through an air-blast triplet atomizer / S. Rahimi, B. Natan // *Atomization and Sprays*. – 2006. – V. 16, No. 4. – P. 379–400.
143. Von Kampen, J. Some aspects of the atomization behavior of Newtonian and of shear-thinning gelled non-Newtonian fluids with an impinging jet injector / J. von Kampen, H. K. Ciezki, T. Tiedt, K. Madlener // *41st AIAA Joint Propulsion Conference. Spray*. – 2006.
144. Boyer, E. Combustion characteristics of non-toxic non-hypergolic bi-propellants / E. Boyer, G. Risha, K. Kuo, T. Devendorf // *38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Indianapolis, IN, 7–10 July 2002*. Paper number AIAA-2002-4297.
145. Tarpley, J. W. B. Thixotropic liquid propellant compositions with solid storage characteristics / J. W. B. Tarpley. – Patent US 3470040A. – 1969.
146. Mallory, J. A. Impinging JET Structure and Breakup Using Gelled Propellant Simulant / J. A. Mallory, P. E. Sojka // *24th European Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ILASS-Europe 2011)*. – 2011.
147. Ciezki, H. K. Investigation of the spray behavior of gelled jet A-1 fuels using an air blast and an impinging jet atomizer / H. K. Ciezki, A. Robers, G. Schneider // *38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc.* – 2002. – Article number AIAA 2002-3601.
148. Caldas, P. P. Scalability of Gelled Propellant Rocket Motors / P. P. Caldas, N. Hopfe, J. Ramsel, W. Naumann, A. Thumann, G. Kurth // *7th European conference for aeronautics and space sciences (EUCASS)*. – Milan, Italy. – 2017.

149. 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. – V. 27, No. 5. – P. 1145–1148.
150. 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. – V. 20, No. 12. – P. 1033–1046.
151. Dennis, J. Characterization of Gelling Systems for Development of Hypergolic Gels / J. Dennis, C. Yoon, P. Santos, J. Mallory, C. Fineman, T. Pourpoint, S. Son, S. Heister, P. Sojka, O. Campanella // *European Conference for AeroSpace Sciences (EUCASS)*. – Saint Peterburg, Russia. – 2011, 7 April.
152. Ma, D. J. Atomization patterns and breakup characteristics of liquid sheets formed by two impinging jets / D. J. Ma, X. D. Chen, P. Khare, V. Yang // *49th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*. – 2011. – 4 January.
153. Jayaprakash, N. Impingement atomization of gel fuels / N. Jayaprakash, S. R. Chakravarthy // *41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. – 2003, 6 January.
154. Yang, L. J. Breakup of a power-law liquid sheet formed by an impinging jet injector / L. J. Yang, Q. F. Fu, Y. Y. Qu, B. Gu, M. Z. Zhang // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2012. – V. 39. – P. 37–44.
155. Ma, Y. C. An experimental study on the atomization characteristics of impinging jets of power law fluid / Y. C. Ma, F. Q. Bai, Q. Chang, J. M. Yi, K. Jiao, Q. Du // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 2015. – V. 217. – P. 49–57.
156. Negri, M. Combustion of gelled propellants containing microsized and nanosized aluminum particles / M. Negri, H. K. Ciezki // *Journal of Propulsion and Power*. – 2015. – V. 31, No. 1. – P. 400–407.
157. Dennis, J. D. Ignition of gelled Monomethylhydrazine and red fuming nitric acid in an impinging jet apparatus / J. D. Dennis, T. L. Pourpoint, S. F. Son //

- 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. – 2011, 31 July.
158. James, M. D. Calibration of an impinging jet injector suitable for liquid and gelled hypergolic propellants / M. D. James, T. D. Kubal, S. F. Son, W. E. Anderson, T. L. Pourpoint // 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. – 2009, 2 August.
159. Desyatkov, A. Experimental investigation of gelled fuel with high vapor pressure species and metal additives / A. Desyatkov, K. Madlener, H. K. Ciezki, B. Natan // 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. – 2008. – 21 July.
160. Palaszewski, B. Metallized gelled propellants: Oxygen /RP-1 /Aluminum rocket combustion experiments / B. Palaszewski, J. S. Zakany // 31st Joint Propulsion Conference and Exhibit. – American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc, AIAA. – 1995.
161. Teipel, U. Rheological behavior of nitromethane gelled with nanoparticles / U. Teipel, U. Förter-Barth // Journal of Propulsion and Power. – 2005. – V. 21, No. 1. – P. 40–43.
162. Mallory, J. Formulation of Gelled Propellant Simulants / J. Mallory, S. J. DeFini, P. Sojka. – American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA). – 2010. – P. 7142.
163. Benmouffok-Benbelkacem, G. Non-linear viscoelasticity and temporal behavior of typical yield stress fluids: Carbopol, Xanthan and Ketchup / G. Benmouffok-Benbelkacem, F. Caton, C. Baravian, S. Skali-Lami // Rheologica Acta. – 2010. – V. 49, No. 3. – P. 305–314.
164. Negri, M. Recent results on thread formation with an impinging jet injector / M. Negri, M. Redaelli, H. K. Ciezki // 48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. – 2012. – P. 3967.
165. 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. – V. 34, No. 1. – P. 182–188.
166. Bailardi, G. Several Aspects of the Atomization Behavior of Various Newtonian Fluids with a like-on-like Impinging Jet Injector / G. Bailardi,



- M. Negri, H. Ciezki // 23rd Annual Conference on Liquid atomization and Spray Systems (ILASS-Europe 2010). – 2010. – September.
167. James, M. D. Liquid and gelled sprays for mixing hypergolic propellants using an impinging jet injection system: Master thesis / Mark D. James. – West Lafayette, 2010. – 162 p.
168. Ryan, H. M. Atomization characteristics of impinging liquid jets / H. M. Ryan, W. E. Anderson, S. Pal, R. J. Santoro // *Journal of Propulsion and Power*. – 1995. – V. 11, No. 1. – P. 135–145.
169. Rodrigues, N. S. Spatially resolved gelled propellant spray characteristics of impinging jets / N. S. Rodrigues, P. E. Sojka // *International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE)*. – 2015. – V. 1–2015. – Article number V001T01A036.
170. 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. – V. 34, No. 1. – P. 170–181.
171. Fu, Q. F. Effects of orifice geometry on gelled propellants sprayed from impinging-jet injectors / Q. F. Fu, L. J. Yang, K. D. Cui, F. C. Zhuang // *Journal of Propulsion and Power*. – 2014. – V. 30, No. 4. – P. 1113–1117.
172. Zhao, F. Spray Characteristics of Elliptical Power-Law Fluid-Impinging Jets / F. Zhao, L. Z. Qin, Q. F. Fu, C. J. Mo, L. J. Yang // *Journal of Fluids Engineering*. – 2017. – V. 139, No. 7. – Article number 071203.
173. Gutmark, E. J. Flow control with noncircular jets / E. J. Gutmark, F. F. Grinstein // *Annual Review of Fluid Mechanics*. – 1999. – V. 31, No. 1. – P. 239–272.
174. Sharma, P. Breakup of liquid jets from non-circular orifices / P. Sharma, T. Fang // *Experiments in Fluids*. – 2014. – V. 55, No. 2. – P. 1–17.
175. Wang, F. Liquid jet breakup for non-circular orifices under low pressures / F. Wang, T. Fang // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2015. – V. 72. – P. 248–262.
176. Vershinina, K. Y. Experimental study of the ignition of single drops of coal suspensions and coal particles in the oxidizer flow / K. Y. Vershinina,

- D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, P. A. Strizhak // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2017. – V. 90, No. 1. – P. 198–205.
177. Glushkov, D. O. The gel fuel ignition at local conductive heating / D. O. Glushkov, A. G. Nigay, O. S. Yashutina // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2018. – V. 127. – P. 1203–1214.
178. Bazyn, T. Combustion of nanoaluminum at elevated pressure and temperature behind reflected shock waves / T. Bazyn, H. Krier, N. Glumac // *Combustion and Flame*. – 2006. – V. 145. – P. 703–713.
179. Ojha, P. K. Combustion characteristics of JP-10 droplet loaded with Sub-micron boron particles / P. K. Ojha, P. Prabhudeva, S. Karmakar, D. Maurya, G. Sivaramakrishna // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2019. – V. 109. – Article number 109900.
180. Korobeinichev, O. P. Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range / O. P. Korobeinichev, A. A. Paletsky, M. B. Gonchikzhapov, R. K. Glaznev, I. E. Gerasimov, Y. K. Naganovsky, I. K. Shundrina, A. Y. Snegirev, R. Vinu // *Thermochimica Acta*. – 2019. – V. 671. – P. 17–25.
181. Joshi, K. A. An experimental study of coal dust ignition in wedge shaped hot plate configurations / K. A. Joshi, V. Raghavan, A. S. Rangwala // *Combustion and Flame*. – 2012. – V. 159, No. 1. – P. 376–384.
182. Arkhipov, V. A. The influence of aluminum powder dispersity on composite solid propellants ignitability by laser radiation / V. A. Arkhipov, A. G. Korotkikh // *Combustion and Flame*. – 2012. – V. 159, No. 1. – P. 409–415.
183. Fernandez-Anez, N. Ignition sensitivity of solid fuel mixtures / N. Fernandez-Anez, D. J. F. Slatter, M. A. Saeed, H. N. Phylaktou, G. E. Andrews, J. Garcia-Torrent // *Fuel*. – 2018. – V. 223. – P. 451–461.
184. Rybak, W. Dust ignition characteristics of different coal ranks, biomass and solid waste / W. Rybak, W. Moroń, W. Ferens // *Fuel*. – 2019. – V. 237. – P. 606–618.
185. Gusachenko, L. K. Ignition and extinction of homogeneous energetic materials by a light pulse / L. K. Gusachenko, V. E. Zarko, A. D. Rychkov //

- Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2012. – V. 48, No. 1. – P. 73–80.
186. Almazrouei, M. Thermogravimetric study of the combustion characteristics of biodiesel and petroleum diesel / M. Almazrouei, I. Janajreh // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – V. 136, No. 2. – P. 925–935.
187. Reddy, P. D. Effect of inerts on layer ignition temperatures of coal dust / P. D. Reddy, P. R. Amyotte, M. J. Pegg // *Combustion and Flame*. – 1998. – V. 144, No. 1–2. – P. 41–53.
188. Tabakaev, R. Thermal enrichment of different types of biomass by low-temperature pyrolysis / R. Tabakaev, I. Kanipa, A. Astafev, Y. Dubinin, N. Yazykov, A. Zavorin, V. Yakovlev // *Fuel*. – 2019. – V. 245. – P. 29–38.
189. Shaklein, A. A. Two-step gas-phase reaction model for the combustion of polymeric fuel / A. A. Shaklein, A. A. Bolkisev, A. I. Karpov, O. P. Korobeinichev, S. A. Trubachev // *Fuel*. – 2019. – V. 255. – Article number 115878.
190. Dolgachev, V. Ignition of organic explosive materials by a copper oxide film absorbing a laser pulse / V. Dolgachev, A. Khanefit, A. Mitrofanov // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2018. – V. 43, No. 10. – P. 992–998.
191. Li, Y. Experimental study on combustion characteristics of powder magnesium and carbon dioxide in rocket engine / Y. Li, C. Hu, X. Zhu, J. Hu, X. Hu, C. Li, Y. Cai // *Acta Astronautica*. – 2019. – V. 155. – P. 334–349.
192. Barik, D. Experimental investigation on the behavior of a direct injection diesel engine fueled with Karanja methyl ester-biogas dual fuel at different injection timings / D. Barik, S. Murugan, N. M. Sivaram, E. Baburaj, P. Shanmuga Sundaram. // *Energy*. – 2017. – V. 118. – P. 127–138.
193. Kurji, H. Combustion and emission performance of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/biodiesel and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/diesel blends in a swirl burner generator / H. Kurji, A. Valera-Medina, A. Okon, C. T. Chong // *Energy Procedia*. – 2017. – V. 142. – P. 154–159.
194. Matthes, J. A new camera-based method for measuring the flame stability of non-oscillating and oscillating combustions / J. Matthes, P. Waibel,

- M. Vogelbacher, H.-J. Gehrman, H. B. Keller // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2018. – V. 105. – P. 27–34.
195. Glushkov, D. O. Influence of organic coal-water fuel composition on the characteristics of sustainable droplet ignition / D. O. Glushkov, D. P. Shabardin, P. A. Strizhak, K. Yu. Vershinina // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – V. 143. – P. 60–68.
196. Eldridge, J. E. Studies of the cross-linking process in gelatin gels. III. Dependence of melting point on concentration and molecular weight / J. E. Eldridge, J. D. Ferry // *Journal of Physical Chemistry*. – 1954. – V. 58. – P. 992–994.
197. Harrison, M. A. Thermoreversible gelation in polymer systems / M. A. Harrison, P. H. Morgan, G. S. Park // *Faraday Discussions of the Chemical Society*. – 1974. – V. 57. – P. 38–41.
198. Tar, I. General discussion / I. Tar, // *Faraday Discussions of the Chemical Society*. – 1974. – V. 57. – P. 83–87.
199. Манжай, В. Н. Изготовление криогелей на основе поливинилового спирта как способ рациональной утилизации отработанных масел / В. Н. Манжай, М. С. Фуфаева // *Химия и технология топлив и масел*. – 2015. – Т. 5, № 591. – С. 40–43.
200. Ghamari, M. Combustion characteristics of diesel and Jet-A droplets blended with polymeric additive / M. Ghamari, A. Ratner // *Fuel*. – 2016. – V. 178. – P. 63–70.
201. Legros, J. C. Evaporation of water droplets with metallic inclusions / J. C. Legros, M. V. Piskunov // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2018. – V. 102. – P. 64–76.
202. Vershinina, K. Y. Influence of the initial temperature of coal water slurries containing petrochemicals on their / K. Y. Vershinina, N. E. Shlegel, P. A. Strizhak // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – V. 138. – P. 591–602.
203. Kong, D. Effects of the initial fuel temperature on burning behavior of crude oil pool fire in ice cavities / D. Kong, Z. Zhang, P. Ping, X. He, H. Yang // *Experimental Heat Transfer*. – 2018. – V. 31, No. 5. – P. 436–449.

204. Ji, J. Experimental study on initial temperature influence on flame spread characteristics of diesel and gasoline-diesel blends / J. Ji, S. Lin, C. Zhao, K. Li, Z. Gao // *Fuel*. – 2016. – V. 178. – P. 283–289.
205. Chen, B. Initial fuel temperature effects on burning rate of pool fire / B. Chen, S. -X. Lu, C.-H. Li, Q. -S. Kang, V. Lecoustre // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 188, No. 1–3. – P. 369–374.
206. Glushkov, D. O. Simultaneous ignition of several droplets of coal–water slurry containing petrochemicals in oxidizer flow / D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, P. A. Strizhak // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – V. 152. – P. 22–33.
207. Heschel, W. Abatement of emissions in small-scale combustors through utilisation of blended pellet fuels / W. Heschel, L. Rweyemamu, T. Scheibner, B. Meyer // *Fuel Processing Technology*. – 1999. – V. 61, No. 3. – P. 223–242.
208. Chiew, Y. L. Current state and environmental impact assessment for utilizing oil palm empty fruit bunches for fuel, fiber and fertilizer – A case study of Malaysia / Y. L. Chiew, S. Shimada // *Biomass and Bioenergy*. – 2013. – V. 51. – P. 109–124.
209. Muazu, R. I. Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs / R. I. Muazu, J. A. Stegemann // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – V. 133. – P. 137–145.
210. Mustelier, N. L. Evaluation of pellets produced with undergrowth to be used as biofuel / N. L. Mustelier, M. F. Almeida, J. Cavalheiro, F. Castro // *Waste and Biomass Valorization*. – 2012. – V. 3, No. 3. – P. 285–294.
211. Globus, R. H. Process of forming particles in a cryogenic path / R. H. Globus. – Patent US 3516879. – Jun. 23, 1970.
212. Паушкина, Я. М. Ракетные топлива / Я. М. Паушкина, А. З. Чулкова. – М.: Мир. 1975. – 114 с.
213. Паушкин, Я. М. Жидкие и твердые химические ракетные топлива / Я. М. Паушкин. – М.: Наука, 1978. – 90 с.

214. Haddad, A. The performance of a boron-loaded gel-fuel ramjet / A. Haddad, B. Natan, R. Arieli // *Propulsion Physics Program*. – 2011. – V. 2. – P. 499–518.
215. Anon. System analysis of gelled space-storable propellants / Anon. // *NASA CR-112348:1-88*. 1970. – 32 p.
216. Ciezki, H. K. Drive device on the basis of a gel-types propellant and method for conveying propellant / H. K. Ciezki, K. Madlener, O. Haidn. – Patent US 8033095-B2. – Oct. 11, 2011.
217. 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. – V. 33, No. 11. – P. 11812–11820.
218. Starkovich, J. Nanoparticulate gellants for metallized gelled liquid hydrogen with aluminum / J. Starkovich, S. Adams, B. Palaszewski // *32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit – Lake Buena Vista FL, 1–3 July 1996*. Paper number AIAA-96-3234.
219. Jyoti, B. V. S. Formulation and comparative study of rheological properties of loaded and unloaded ethanol-based gel propellants / B. V. S Jyoti, S. W. Baek // *Journal of Energetic Materials*. – 2015. – V. 33. – P. 125–139.
220. Wong, W. Cryogenic gellant and fuel formulation for metallized gelled propellants: hydrocarbons and hydrogen with aluminum / W. Wong, J. Starkovich, S. Adams, B. Palaszewski // *30th Joint Propulsion Conference cosponsored by AIAA, ASME, SAE, and ASEE – Indianapolis, IN, 27-29 June 1994*. Paper number AIAA-94-3175.
221. Miglani, A. Oscillatory bursting of gel fuel droplets in a reacting environment / A. Miglani, P. Nandagopalan, J. John, S. W. Baek // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7, No. 1. – Article number 3088.
222. Bar-Or, D. The effect of ambient conditions on the burning rate of gel fuel droplets / D. Bar-Or, B. Natan // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2013. – V. 38, No. 2. – P. 199–203.

223. Chou, C. -S. Preparation and characterization of solid biomass fuel made from rice straw and rice bran / C. -S. Chou, S.-H. Lin, W. -C. Lu // Fuel Processing Technology. – 2009. – V. 90, No. 7–8. – P. 980–987.
224. Prvulovic, S. Methods for determination of biomass energy pellet quality / S. Prvulovic, Z. Gluvakov, J. Tolmac, D. Tolmac, M. Matic, M. Brkic // Energy and Fuels. – 2014. – V. 28, No. 3. – P. 2013–2018.
225. Nazarenko, M. Y. Physical characteristics of briquettes produced from shale fines and sawdust / M. Y. Nazarenko, N. K. Kondrasheva, S. N. Saltykova, V. Y. Bazhin // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. – 2016. – V. 327, No. 3. – P. 67–74.
226. Popov, S. N. Production and properties of wood-coal fuel briquettes / S. N. Popov, O. N. Burenina, L. A. Nikolaeva, T. M. Solov'ev // Solid Fuel Chemistry. – 2018. – V. 52, No. 4. – P. 275–278.
227. Nikolaeva, L. A. Fuel briquettes from brown coals of Yakutia / L. A. Nikolaeva, V. G. Latyshev, O. N. Burenina // Solid Fuel Chemistry. – 2009. – V. 43, No. 2. – P. 109–112.
228. Tabakaev, R. B. Thermal pretreatment of low-grade solid fuel / R. B. Tabakaev, A. V. Kazakov, A. S. Zavorin // Solid Fuel Chemistry. – 2015. – V. 49, No. 5. – P. 267–273.
229. Medvedev, S. P. Mitigation of explosions of hydrogen-air mixtures using bulk materials and aqueous foam / S. P. Medvedev, S. V. Khomik, V. N. Mikhalkin, A. N. Ivantsov, G. L. Agafonov, A. A. Cherepanov, T. T. Cherepanova, A. S. Betev // Journal of Physics. – 2018. – V. 946. – Article number 012061.
230. Janès A. Experimental investigation of the influence of inert solids on ignition sensitivity of organic powders / A. Janès A. Vignes, O. Dufaud, D. Carson // Process Safety and Environmental Protection. – 2014. – V. 92. – P. 311–323.
231. Tharwat, F. T. Surfactants in Agrochemicals. – Surfactant Science Series 54. – New York: Marcel Dekker Inc. 1994 – 97 p.
232. Воропаев, А. Ю. Получение противотурбулентной присадки на основе гексена – 1 / А. Ю. Воропаев, В. П. Юдин, В. Н. Вережников // Вестник ВГУ. Серия: химия. Биология. Фармация. – 2017. – Т. 3. – С. 5–10.

233. Jozaghkar, M. R. Preparation and assessment of phase morphology, rheological properties, and thermal behavior of low-density polyethylene/polyhexene-1 blends / M. R. Jozaghkar, Y. Jahani, H. Arabi, F. Ziaee // *Polymer - Plastics Technology and Engineering*. – 2018. – V. 57, No. 8. – P. 757–765.
234. Echevskaya, L. G. Kinetic study of chain transfer reactions upon 1-hexene polymerization on highly active supported titanium–magnesium catalysts / L. G. Echevskaya, M. A. Matsko, V. A. Zakharov // *Catalysis in Industry*. – 2019. – V. 11, No. 3 224–233.
235. Matkovskii, P. Ye. Features of the polymerization of hexene-1 in the presence of Ziegler-Natta catalysts fixed on graphite surfaces / P. Ye. Matkovskii, G. P. Startseva, L. F. Kosova, V. N. Mel'nikov // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1991. – V. 33, No. 9. – P. 1765–1767.
236. Lin, F. C. Physical-chemical studies of polyhexene-1. Some dilute solution properties / F. C. Lin, S. S. Stivala, J. A. Biesenberger // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1973. – V. 17, No. 4, – P. 1073–1090.
237. Kurath, S. F. Dynamic mechanical properties of polyhexene-1 / S. F. Kurath, E. Passaglia, R. Pariser // *Journal of Applied Physics*. – 1957. – V. 28, No. 4. – P. 499–502.
238. Белоусов, Ю. П. Противотурбулентные присадки для углеводородных жидкостей / Ю. П. Белоусов. – Новосибирск: Наука. 1980. – 144 с.
239. Кирсанов, Е. А. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем: структурный подход / Е. А. Кирсанов, В. Н. Матвеевко. – М.: Техносфера, 2016. – 383 с.
240. Macosko, C. W. *Rheology: Principles, Measurements and Applications* / C. W. Macosko. – New York: Willey-VCH, Inc., 1994. – 568 p.
241. Morrison, F. A. *Understanding Rheology* / F. A. Morrison – New York: Oxford University Press, 2001. – 545 p.
242. Robins, M. M. Emulsions - creaming phenomena / M. M. Robins // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2000. – V. 5, No. 5–6. – P. 265–272.
243. Foudazi, R. Physical chemistry of highly concentrated emulsions /



- R. Foudazi, S. Qavi, I. Masalova, A. Ya. Malkin // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – V. 220. – P. 78–91.
244. Becher, P. *Encyclopedia of emulsion technology* / P. Becher. – Vol. 4. – New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. – 359 p.
245. Sherman, P. *Emulsion science* / P. Sherman. – London, New York: Academic Press, Inc., Ltd., 1968. – 496 p.
246. Cohen-Addad, S. *Rheology of foams and highly concentrated emulsions* / S. Cohen-Addad, R. Höhler // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2014. – V. 19, No. 6. – P. 536–548.
247. Kim, H. S. *Advances and challenges in the rheology of concentrated emulsions and nanoemulsions* / H. S. Kim, T. G. Mason // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 247. – P. 397–412.
248. Masalova, I. *The engineering rheology of liquid explosives as highly concentrated emulsions* / I. Masalova, A. Ya. Malkin // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2013. – V. 91. – P. 204–210.
249. Nandagopalan, P. *Shear-flow rheology and viscoelastic instabilities of ethanol gel fuels* / P. Nandagopalan, J. John, S. W. Baek, A. Miglani, K. Ardhianto // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2018. – V. 99. – P. 181–189.
250. Kalaitzis, A. *Jetting dynamics of Newtonian and non-Newtonian fluids via laser-induced forward transfer: Experimental and simulation studies* / A. Kalaitzis, M. Makrygianni, I. Theodorakos, A. Hatzia Apostolou, S. Melamed, A. Kabla, F. de la Vega, I. Zergioti // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 465. – P. 136–142.
251. Ouyang, Y. *Micromixing efficiency in a rotating packed bed with non-Newtonian fluid* / Y. Ouyang, Y. Xiang, X. -Y. Gao, W. -L. Li, H. -K. Zou, G. -W. Chu, J. -F. Chen // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 354. – P. 162–171.
252. Урьев, Н. Б. *Высококонцентрированные дисперсные системы* / Н. Б. Урьев. – М.: Химия. 1980. – 320 с.
253. Алтунина, Л. К. *Механические и теплофизические свойства криогелей и пенокриогелей, полученных из водных растворов поливинилового спирта* / Л. К. Алтунина, В. Н. Манжай, М. С. Фуфаева // *Журнал*

прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – С. 1689–1692.

254. Заворин, А. С. Экспериментальные предпосылки к технологии производства топливных брикетов из торфа / А. С. Заворин, А. В. Казаков, Р. Б. Табакаев // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320, № 4. – С. 18–22.
255. Uesugi, T. Ab initio calculation on the structure and elastic properties of a magnesium-lithium alloy / T. Uesugi, M. Kohyama, M. Kohzu, K. Higashi // Materials Transactions. – 2001. – V. 42, No. 7. – P. 1167–1171.
256. Sankaranarayanan, A. Droplet combustion studies on two novel energetic propellants, an RP-1 surrogate fuel, and their blends / A. Sankaranarayanan, S. Lal, I. N. N. Namboothiri, R. Sasidharakurup, A. Chowdhury, N. Kumbhakarna // Fuel. – 2019. – V. 255. – Article number 115836.
257. Gerasimov, A. V. Theoretical and experimental study of a method for the protection of spacecraft from high-speed particles / A. V. Gerasimov, D. B. Dobritsa, S. V. Pashkov, Y. F. Khristenko // Cosmic Research. – 2016. – V. 54, No. 2. – P. 118–126.
258. Glushkov, D. O. Simulation of the process of coal dust ignition in the presence of metal particles / D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, P. A. Strizhak // Solid Fuel Chemistry. – 2017. – V. 51, No. 1. – P. 24–31.
259. Fakhri, S. A. K. A study on the atomization and spray characteristics of gelled simulants formed by two impinging jets: master thesis / Fakhri Syed Abdul Khader. – The Pennsylvania State University, 2009 – 89 p.
260. Ramasubramanian, C. Characterization of near-field spray of nongelled- and gelled-impinging doublets at high pressure / C. Ramasubramanian, V. Notaro, J. G. Lee // Journal of Propulsion and Power. – 2015. – V. 31, No. 6. – P. 1642–1652.
261. ISO 3924–2019 Petroleum products - Determination of boiling range distribution - Gas chromatography method. International standart. International Organization for Standardization. – 2019.
262. Javed, I. Evaporation characteristics of heptane droplets with the addition of aluminum nanoparticles at elevated temperatures / I. Javed, S. W. Baek, K. Waheed // Combustion and Flame. – 2013. – V. 160. – P. 170–183.

263. Volkov, R. S. Influence of solid inclusions in liquid drops moving through a high-temperature gaseous medium on their evaporation / R. S. Volkov, G. V. Kuznetsov, P. A. Strizhak // *Technical Physics*. – 2014. – V. 59, No. 12. – P. 1770–1774.
264. Aggarwal, S. K. Single droplet ignition: Theoretical analyses and experimental findings / S. K. Aggarwal // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2014. – V. 45, No. C. – P. 79–107.
265. Sazhin, S. S. Modelling of fuel droplet heating and evaporation: Recent results and unsolved problems / S. S. Sazhin // *Fuel*. – 2017. – V. 196. – P. 69–101.
266. Sato, J. Effects of natural convection on high-pressure droplet combustion / J. Sato, M. Tsue, M. Niwa, M. Kono // *Combustion and Flame*. – 1990. – V. 82. – P. 142–150.
267. Ambekar, A. An experimental technique for determination of intrinsic burning rate constants of liquid fuels / A. Ambekar, A. Chowdhury // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – V. 135. – P. 238–245.
268. Tabakaev, R. B. Autothermal pyrolysis of biomass due to intrinsic thermal decomposition effects / R. B. Tabakaev, A. V. Astafev, Y. V. Dubinin, N. A. Yazykov, A. S. Zavorin, V. A. Yakovlev // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V. 134, No. 2. – P. 1045–1057.
269. ГОСТ 32189–2013. Маргарины, жиры для кулинарии, кондитерской, хлебопекарной и молочной промышленности. Правила приемки и методы контроля. Межгосударственный стандарт книжный номер. Использование и издательское оформление. – М.: Стандартинформ. 2014. – 42 с.
270. Glushkov, D. O. Ignition of a coal particle on a heated surface / D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, P. A. Strizhak, O. V. Sharypov // *Solid Fuel Chemistry*. – 2016. – V. 50, No. 4. – P. 213–219.
271. Glushkov, D. O. Environmental aspects of converting municipal solid waste into energy as part of composite fuels / D. O. Glushkov, K. K. Paushkina, D. P. Shabardin, P. A. Strizhak // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – V. 201. – P. 1029–1042.