

МАКРОКИНЕТИКА ГОРЕНИЯ МОНОДИСПЕРСНЫХ АГЛОМЕРАТОВ В ФАКЕЛЕ МОДЕЛЬНОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

О. Г. Глотов, В. Е. Зарко, В. В. Карасев, Т. Д. Федотова*, А. Д. Рычков**

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, glotov@ns.kinetics.nsc.ru

*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

**Институт вычислительных технологий СО РАН, 630090 Новосибирск

Описана методика изучения макрокинетики горения агломератов в факеле твердого топлива, основанная на использовании специальных образцов модельного топлива, генерирующих монодисперсные агломераты. Установлена эмпирическая зависимость неполноты сгорания алюминия в продуктах горения топлива на основе перхлората аммония и октогена от времени и давления. Определена доля массы оксида, аккумулированного на горящем агломерате, в зависимости от степени превращения алюминия. Для мелких агломератов ($310 \div 350$ мкм) эта доля убывает со степенью превращения, для крупных агломератов ($400 \div 540$ мкм) — возрастает, вследствие чего масса крупных агломератов увеличивается по мере выгорания алюминия. Из-за накопления оксида в изученном диапазоне параметров не происходит заметного изменения размера агломератов.

Ключевые слова: твердое топливо, метод отборов, алюминий, выгорание агломерата, накопленный оксид.

ВВЕДЕНИЕ

Идея использования порошкообразных металлов в качестве горючего компонента ракетного топлива была предложена независимо пионерами отечественной космонавтики Ю. В. Кондратьевым и Ф. А. Цандером в двадцатые годы прошлого века с целью повышения температуры пламени и скорости истечения газов из камеры сгорания. Практическая реализация высокой теплотворной способности химического взаимодействия металла с окисляющими агентами зависит от особенностей процесса горения как в приповерхностном слое топлива, так и в газовой фазе вблизи поверхности. Так, для алюминизированных топлив (будем рассматривать только этот класс топлив) характерно явление агломерации, вследствие чего часть металлического алюминия покидает поверхность горения в составе агрегированных образований — агломератов, а не в виде мелкодисперсного порошка, заложенного в топливо [1–4].

Не затрагивая механизмов образования агломератов в волне горения, рассмотрим эволюцию горящих агломератов. Следует обратить внимание на многоплановость этого процесса.

Так, в аспекте энерговыделения наибольший интерес представляет скорость расходования металлического алюминия, поэтому требуется исследовать динамику выгорания агломератов в потоке газообразных продуктов сгорания топлива. В аспекте движения двухфазной среды важны размер и масса индивидуальных агломератов и их суммарная масса, поскольку эти характеристики определяют возможность накопления шлаков в камере двигателя. В данной работе макрокинетику реагирования агломерата будем описывать в виде зависимости массы несгоревшего (металлического) алюминия в агломерате от времени и зависимости массы агломерата от времени. Заметим, что динамику выгорания невозможно рассматривать отдельно от движения агломератов, поскольку необходимо учитывать время пребывания агломератов в тех или иных условиях по температуре и составу газовой среды, относительную скорость обтекающего газа и т. д.

Макрокинетические закономерности горения агломератов, несмотря на их практическую значимость, изучены слабо. Имеется небольшое число экспериментальных работ, в которых методом отборов исследована эволюция всей совокупности горящих агломератов (см. библиографию в [5]). Суть метода состоит в гашении, улавливании и последующем детальном анализе частиц с целью определения

Часть результатов данной работы получена при выполнении контракта EOARD F61708-97-W0197 и гранта МНТЦ № 2358.

их гранулометрического, химического, морфологического состава и других характеристик. Для получения информации о временных зависимостях в экспериментах варьируют место гашения частиц и, соответственно, время их реагирования до погасания. Однако для построения детальных математических моделей процессов в двигателе желательнее знать закономерности эволюции индивидуальных агломератов. Извлечение этой информации из данных, полученных для совокупности агломератов, весьма затруднительно в силу следующих обстоятельств [6]:

- полидисперсность совокупности агломератов. Для агломератов разных размеров различны параметры движения и времена пребывания в высокотемпературных продуктах горения до гашения;

- различие в структуре индивидуальных агломератов (даже одного и того же размера). Важный параметр структуры агломерата — массовое соотношение металлического алюминия и оксида. Последний обычно присутствует в виде линзообразного колпачка, закрывающего часть поверхности горящего агломерата и препятствующего испарению и окислению алюминия. Разумно ожидать, что скорость горения агломерата будет зависеть от его структуры;

- неопределенность в описании движения горящего агломерата. Аэродинамическое сопротивление горячей частицы при обтекании газовым потоком отличается от сопротивления инертной частицы вследствие изменения температуры в окрестности частицы и процессов тепло- и массообмена частицы с внешним потоком. Кроме того, вблизи поверхности горящего топлива имеется концентрационная и температурная неоднородность потока оттекающих газообразных продуктов горения, обусловленная гетерогенной структурой топлива.

Таким образом, детальное исследование макрокинетики горения индивидуального агломерата в составе дисперсной фазы продуктов горения реального топлива традиционными методами практически невозможно.

В [6] нами был сформулирован новый экспериментальный подход, основанный на использовании специальных образцов модельного топлива, генерирующих монодисперсные агломераты фиксированной структуры. Если все агломераты имеют одинаковый размер и структуру, то данные о макрокинетических за-

кономерностях, полученные для всей совокупности, можно пересчитать на индивидуальный агломерат. К настоящему времени проведены эксперименты с агломератами размером около 470 и 340 мкм в диапазоне давлений $2 \div 6$ МПа. В данной статье описаны практическая реализация предложенного подхода, методика обработки экспериментальных данных и полученные результаты.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДХОД

1.1. Образцы топлива, генерирующие монодисперсные агломераты

Процесс изготовления образцов включает следующие основные операции.

1. Приготовление отвержденного металлизированного топлива с компонентным составом, соответствующим локальному составу реального топлива в объеме между частицами крупного окислителя, т. е. составу внутри «карманов».

2. Приготовление неотвержденного безметалльного топлива-матрицы, создающего при горении высокотемпературную окислительную среду известного состава.

3. Вырезание из металлизированного топлива мелких кусочков одинакового размера и формы — «зародышей агломератов».

4. Изготовление образца модельного топлива с заданным количеством кусочков — металлизированных включений. Последнее осуществляется путем послойного заполнения стаканчика из оргстекла безметалльной матрицей с внедренными металлизированными включениями. При этом металлизированные включения располагали в топливе-матрице таким образом, чтобы они не касались друг друга и находились на расстоянии не менее 1 мм от боковых стенок, дна стаканчика и его среза.

В волне горения каждый кусочек-включение превращается в агломерат, структура и размер которого predeterminedены составом металлизированного топлива и начальным размером включений. Использованные в данной работе составы топлива-матрицы и топлива для гетерогенных включений представлены в табл. 1. Соотношение перхлората аммония (ПХА) и октогена в топливе-матрице выбрано на основе термодинамических расчетов, проведенных с использованием программы АСТРА-4 [7], из условия достижения наиболь-

Таблица 1
Компонентный состав матрицы и включений,
составляющих модельное топливо, % масс

Компонент	Матрица	Включения
Энергетическое связующее*	27	42,6
Алюминий ($D_{30} \approx 15$ мкм)	—	42,6
ПХА ($S = 6700$ см ² /г, $D_{30} \approx 6,6$ мкм)	34	14,8
Октоген ($D_{30} \approx 3,5$ мкм)	39	—

Примечание. *Энергетическое связующее — нитрильный каучук, пластифицированный диэтиленгликольдинитратом.

Таблица 2
Расчетный состав и теплофизические характеристики продуктов горения
топлива-матрицы при вариации давления

Характеристики	$p = 0,1$ МПа	$p = 2,35$ МПа	$p = 4,6$ МПа	$p = 8,5$ МПа
$T_{g,p}$, К	2805	3050	3093	3127
μ , Па·с	$0,808 \cdot 10^{-4}$	$0,857 \cdot 10^{-4}$	$0,865 \cdot 10^{-4}$	$0,872 \cdot 10^{-4}$
$M_{g,p}$, г/моль	24,20	24,74	24,84	24,91
c_p , кДж/(кг·К)	1,8389	1,8597	1,8631	1,8659
Массовые доли веществ				
O ₂	$0,576 \cdot 10^{-2}$	$0,186 \cdot 10^{-2}$	$0,132 \cdot 10^{-2}$	$0,920 \cdot 10^{-3}$
HCl	0,05838	0,06551	0,06681	0,06789
N ₂	0,19293	0,19757	0,19846	0,19921
H ₂ O	0,28697	0,30963	0,31374	0,31711
H ₂	0,08408	0,07851	0,07752	0,07672
CO	0,20502	0,20461	0,20434	0,20408
CO ₂	0,10018	0,10737	0,10882	0,11003

Примечание. $T_{g,p}$ — температура горения, μ — динамическая вязкость, $M_{g,p}$ — молярная масса, c_p — теплоемкость.

шей расчетной температуры. Высокая температура продуктов горения топлива-матрицы, а также наличие ПХА в составе включений обеспечивают их воспламенение на поверхности горения. При изготовлении безметалльного топлива-матрицы использованы мелкодисперсные порошковые компоненты, что позволяет считать поток оттекающих газообразных продуктов однородным по поверхности горения, а его параметры (температура горения, динамическая вязкость, молярная масса, теплоемкость) близкими к расчетным термодинамическим значениям — см. табл. 2. В табл. 2 также представлены вещества, имеющие значительную массовую долю либо играющие роль

окислителя для алюминия.

На первом этапе разработки метода [8, 9] использовали включения в форме кубиков с ребром ≈ 500 мкм и массой $0,15 \div 0,30$ мг каждый, что позволяло получать агломераты размером $400 \div 540$ мкм. Указанный диапазон соответствует совокупности опытов. Размер агломератов несколько менялся от опыта к опыту, однако в каждом опыте агломераты были практически монодисперсными — вариация диаметра не превышала погрешности его измерения ($\Delta D = \pm 15 \div 30$ мкм). Это достигалось путем кропотливого отбора для каждого опыта кубиков близкого размера. Фотография кубиков представлена в [6]. Количество

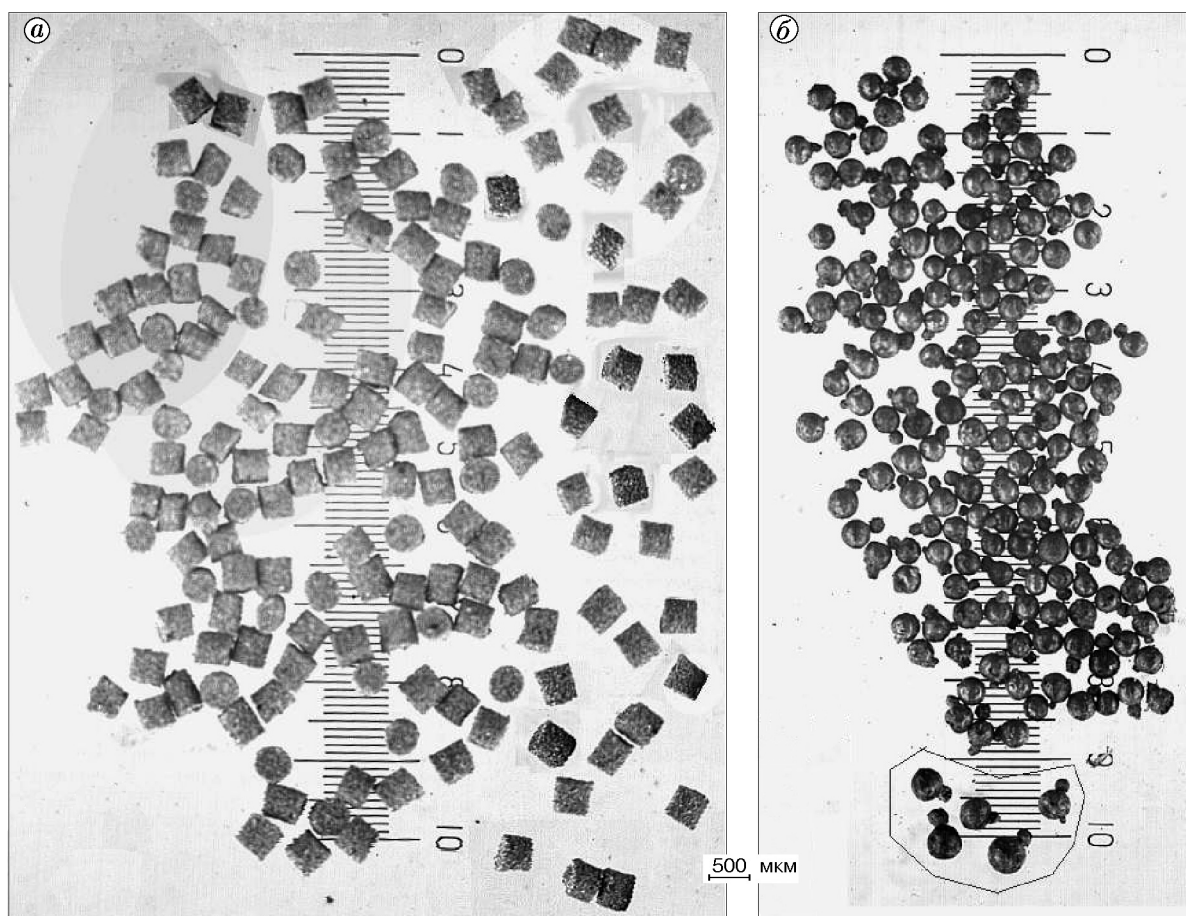


Рис. 1. Цилиндрические включения (а) и образованные из них агломераты (б):

все отобранные агломераты имеют выступ, иногда в виде присоединенного шарика, что вообще характерно для агломератов, погашенных в инертном газе [6]; из 169 включений образовано 159 агломератов, из них 5 «двойных» получены в результате слияния пары включений (обведены ломаной линией на рис. 1, б)

кубиков-включений в одном образце контролировали поштучно и варьировали от 64 до 120 штук. Их массовая доля составляла $1,1 \div 3,3 \%$, что позволяло пренебречь изменением состава газообразных продуктов вследствие расхода окислителя.

На втором этапе работы технология вырезания включений была усовершенствована, что позволило уменьшить размер и массу включений и вместе с тем уменьшить разброс этих величин. Использовали включения цилиндрической формы с диаметром и высотой ≈ 500 мкм и массой $0,08 \div 0,12$ мг. При этом получали агломераты размером $310 \div 350$ мкм. В одном образце содержалось $160 \div 250$ включений, их массовая доля $\approx 1 \%$. Вид цилиндрических включений и образованных из них агломератов показан на рис. 1.

1.2. Проведение экспериментов

Образцы, генерирующие монодисперсные агломераты, сжигали на установке для отборов конденсированных продуктов горения [10] в диапазоне давлений $0,19 \div 0,7$ МПа. Для создания давления и замораживания частиц бомбу продували азотом с массовым расходом 2 г/с, скорость азота внутри бомбы $1 \div 3$ см/с. Погашенные агломераты улавливали на металлическую ситовую сетку с размером ячеек 130 мкм. Под сеткой был установлен аналитический аэрозольный фильтр типа АФА, улавливающий мелкие продукты горения (в основном окисные частицы).

Отобранные агломераты пересчитывали, взвешивали и затем подвергали гранулометрическому анализу для определения среднего размера и плотности, как описано в [10]. Коли-

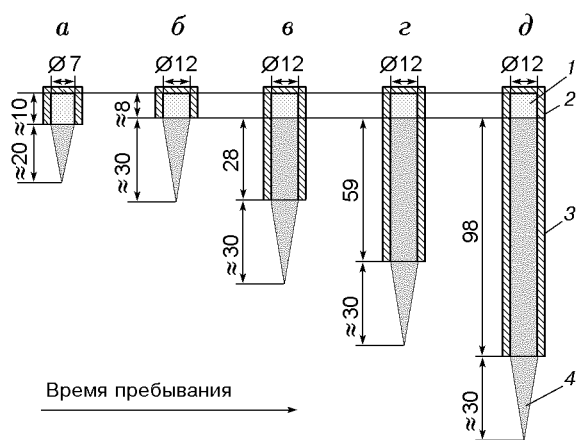


Рис. 2. Геометрия опытов с вариацией времени пребывания агломератов в пламени топлива-матрицы:

1 — образец топлива, 2 — стаканчик для образца, 3 — охранная трубка, 4 — начальный участок смешения L_{mix} ; размеры указаны в миллиметрах

чество металлического алюминия в агломератах определяли перманганатометрическим методом [11], который был модифицирован для работы с малыми пробами. С целью контроля в отдельных опытах проводили анализ гранулометрического и химического состава частиц с фильтра.

Для вариации времени пребывания агломератов в продуктах горения безметалльного топлива-матрицы, т. е. времени горения агломератов до гашения, использовали охранные трубки разной длины (28 ÷ 98 мм) и образцы, отличающиеся диаметром (7 или 12 мм). Варианты геометрии опытов представлены на рис. 2.

2. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Расчет времени горения агломератов до гашения

Движение горящих агломератов внутри бомбы рассчитывали с использованием соотношения $C_D = 45/Re$ для коэффициента сопротивления частицы в потоке газа, полученного в [8, 9] на основе визуализации движения горящих агломератов с использованием расчетной оптимизационной процедуры (Re — число Рейнольдса). Суть ее состоит в подборе такого выражения для коэффициента сопротивления, которое обеспечивает минимум невязки

между координатами точек траектории движения частицы, зарегистрированными в эксперименте и расчетными (для совокупности дискретных положений частицы относительно поверхности горения). Параметры газового потока — температура, скорость, вязкость — брали из термодинамического расчета по программе АСТРА-4 [7]. Наилучшее совпадение расчетных и измеренных точек траектории достигалось при задании начальной скорости частиц 0,4 м/с, которая также использовалась в последующих расчетах вместе с выражением $C_D = 45/Re$. Подробности техники экспериментов и методики оптимизационных расчетов изложены в [8, 9]. Следует отметить, что зависимость $C_D(Re)$ была определена в экспериментах при атмосферном давлении, однако мы вынуждены были использовать ее и при повышенных давлениях, поскольку другие данные о законе движения горящего агломерата неизвестны.

Расчет времени пребывания агломерата в продуктах горения топлива-матрицы проводили для каждого опыта. Вычислительная процедура включает следующие шаги.

Шаг 1. Расчет по программе АСТРА-4 термодинамических параметров газообразных продуктов горения топлива-матрицы в оснастке из оргстекла при заданном давлении. Массу сгоревшего в данном опыте материала оснастки (стаканчика и охранной трубки) определяли путем их взвешивания до и после опыта. В расчете полагали, что оргстекло в течение опыта сгорало вместе с образцом топлива. В опытах с длинными трубками это приводило к заметному снижению температуры пламени и изменению других параметров газа по сравнению с горением чистого образца (без оргстекла, см. табл. 2). Диапазон расчетных параметров газообразных продуктов горения с учетом выгорания оргстекла в проведенных экспериментах был следующий: температура горения $T_{g,p} = 1700 \div 3050$ К, молярная масса $M_{g,p} = 20 \div 25$, динамическая вязкость $\mu = (0,56 \div 0,86) \cdot 10^{-4}$ Па·с, удельная теплоемкость $c_p = 1,87 \div 1,89$ кДж/(кг·К).

Шаг 2. Расчет длины начального участка смешения L_{mix} спутных коаксиальных струй продуктов горения образца топлива и азота, продувающего бомбу, по известной формуле [12, с. 209] для турбулентных струй, учитывающей различие температур и плотностей смешивающихся газов. Скорость газообразных про-

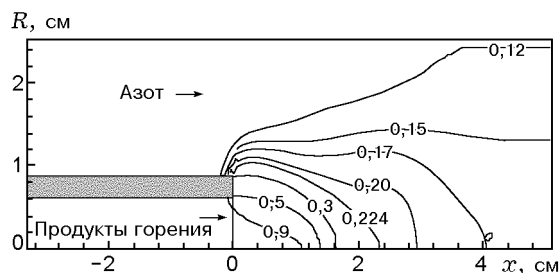


Рис. 3. Результат расчета установившегося поля концентраций:

показаны линии равной концентрации: значение концентрации 1 соответствует продуктам горения, 0 — азоту; радиальная координата $R = 0$ — ось симметрии, $x = 0$ — положение открытого конца (среза) охранной трубки, $x = -3,62$ см — положение источников, соответствующее сумме длины охранной трубки и глубины стаканчика; затемненный прямоугольник — стенка стаканчика и охранной трубки, имеющих внешний и внутренний радиусы соответственно 0,9 и 0,6 см; область расчета ограничена радиусом $R = 2,5$ см, соответствующим внутреннему цилиндру бомбы; расчет проведен при следующих параметрах: давление 4,6 МПа, скорость горения топлива 2,9 м/с, скорость азота 0,008 м/с, скорость продуктов горения 14 м/с, температура азота 300 К, температура продуктов горения 3090 К, молярная масса продуктов горения 24,8

дуктов горения вычисляли из условия сохранения массы по формуле $V_{g,p} = \rho_{matrix} r (1 - \alpha) / \rho_{g,p}$, где $\rho_{matrix} = 1,71$ г/см³ — плотность топлива-матрицы, r — линейная скорость горения, α — массовая доля негазифицирующихся компонентов топлива (массовая доля алюминия в образце топлива). Плотность газообразных продуктов горения вычисляли по уравнению состояния идеального газа при давлении опыта и температуре $T_{g,p}$. Плотность азота в бомбе также вычисляли по уравнению состояния, температуру азота принимали равной комнатной.

Шаг 3. Расчет стационарного осесимметричного течения газа в реальной геометрии бомбы с использованием разработанной авторами программы. Результаты расчета — поля скоростей, температур и концентраций продуктов горения и азота в области, ограниченной боковой стенкой внутреннего цилиндра бомбы и включающей охранную трубку и зону смешения струй (рис. 3). При проведении расчета полагали, что вдув продуктов горения (источник газа) происходит в плоскости, совпадающей с дном стаканчика. Источник азота располагал-

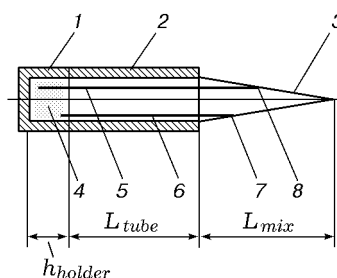


Рис. 4. Схема определения времени пребывания частиц в горячих продуктах горения топлива-матрицы как времени движения от точки старта до поверхности замораживания:

1 — стаканчик с топливом, 2 — охранная трубка, 3 — коническая поверхность замораживания, 4 — область объема образца, содержащая частицы, 5 — траектория частицы А, стартующей вблизи дна стаканчика, 6 — траектория частицы В, стартующей вблизи среза стаканчика, 7 — конечная точка траектории частицы В, 8 — конечная точка траектории частицы А, h_{holder} — глубина стаканчика, L_{tube} — длина охранной трубки, L_{mix} — длина начального участка смешения

ся в этой же плоскости снаружи трубки. Параметры газообразных продуктов горения и азота брали те же, что на шаге 2. Массоприток газов считали равномерным по сечению. Течение несущего газа полагали турбулентным и описывали с помощью осредненной системы уравнений Навье — Стокса. Для ее замыкания использовали $k - \epsilon$ -модель турбулентности. Расчет движения частиц-агломератов проводили в рамках лагранжевого подхода с использованием метода «пробных частиц» с учетом влияния турбулентных пульсаций несущего газа на их движение, как описано в [13, 14].

Шаг 4. Расчет времени пребывания частиц в горячих продуктах горения топлива-матрицы при вариации точки старта. Искомое время полагали равным времени движения частицы в поле течения, полученном на шаге 3, от точки старта до точки пересечения траектории частицы с условной «поверхностью гашения». За поверхность гашения принимали боковую поверхность конуса с основанием, совпадающим со срезом трубки, и высотой, равной длине начального участка смешения L_{mix} (рис. 4). Точку старта частицы варьировали в пределах центральной части объема образца, в которой располагали металлизированные включения при заполнении стаканчика, как описано в п. 1.1. Размер и плотность частиц полагали

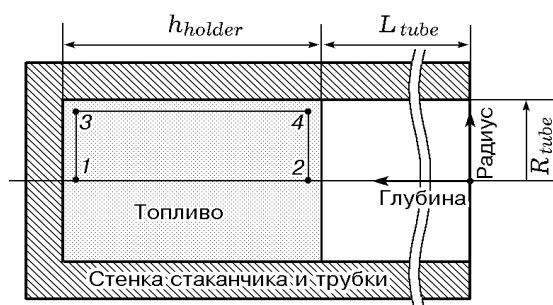


Рис. 5. Положение характерных точек, используемых для осреднения времени пребывания для совокупности частиц, стартующих из разных точек в объеме образца:

Точка	Радиус	Глубина
1	0	$L_{tube} + h_{holder} - 1$ мм
2	0	$L_{tube} + 1$ мм
3	$R_{tube} - 1$ мм	$L_{tube} + h_{holder} - 1$ мм
4	$R_{tube} - 1$ мм	$L_{tube} + 1$ мм

одинаковыми, постоянными и брали из эксперимента (использовали средние значения для совокупности агломератов, отобранных в данном опыте). Для коэффициента сопротивления частиц использовали приведенное выше соотношение.

Расчеты показали, что из-за наличия профиля скорости газа по сечению трубки частицы смещаются к оси трубки, а после выхода потока из трубки отклоняются от оси. Поэтому частицы, стартующие в плоскости $x = \text{const}$ на различном расстоянии от оси, достигают конечной точки траектории за разное время. Минимальное время пребывания соответствует частицам, стартующим с минимальной глубины из периферийной зоны образца (точка 4 на рис. 5), а максимальное — частицам, стартующим из центра образца с максимальной глубины (точка 1 на рис. 5). Выполняется следующее неравенство: $t_1 > t_3 > t_2 > t_4$. С учетом этого неравенства расчет времени пребывания проводили только для характерных крайних точек 1÷4, а для других частиц в области 1-2-3-4 использовали линейную интерполяцию.

Шаг 5. Расчет среднего времени пребывания в горячих продуктах горения для совокупности частиц, находящихся в объеме образца, по формуле $t_{mean} = (t_1 + t_2 + 2t_3 + 2t_4)/6$, где t_1, t_2, t_3, t_4 — времена пребывания частиц, стартующих из характерных точек 1÷4. Формула получена интегрированием по объему образца в предположении равномерного распределения

частиц в нем, так что частицы из бесконечно тонкого кольца радиусом r , расположенного на глубине h , имеют одинаковое время пребывания, а их число и массовый вклад пропорциональны r^2 . Для примера укажем, что в самом неблагоприятном случае (давление 2,4 МПа, геометрия опыта соответствует рис. 2,б) время движения частицы до конической «поверхности замораживания» от точек старта 1 и 4 составляло соответственно 25 и 8 мс. При использовании охранных трубок абсолютное различие во временах примерно такое же, а относительное различие становится небольшим. Так, в опытах геометрии рис. 2,д при том же давлении времена движения частицы от точек старта 1 и 4 составляют соответственно 56 и 64 мс.

Согласно принятым допущениям о гашении частиц время пребывания частиц в продуктах горения топлива будем отождествлять с временем горения частиц.

2.2. Параметры, характеризующие совокупность частиц-агломератов и макрокинетику их выгорания

Ниже даны формальные определения и указаны способы вычисления параметров. По возможности используются параметры «осредненного» агломерата, которые получаются в результате деления соответствующих величин на общее число агломератов в одном опыте.

N — количество металлизированных включений в образце. Определяется непосредственным подсчетом до их закладки в образец.

m_0 — средняя масса одного включения. Определяется как отношение общей массы включений в образце к их количеству. Общая масса включений определяется взвешиванием.

C_{Ml} — массовое содержание металлизированных включений в образце, %. Определяется как отношение общей массы включений к массе готового образца.

C_{Al_0} — начальное массовое содержание алюминия в металлизированных включениях, %.

m_{Al}^0 — начальная масса алюминия в одном металлизированном включении. Вычисляется с использованием средних значений для совокупности включений по формуле $m_{Al}^0 = m_0(C_{Al_0}/100)$.

m — средняя масса одного агломерата. Определяется как отношение общей массы отобранных агломератов к их количеству. Общая

масса отобранных агломератов определяется взвешиванием.

C_{Al} — массовое содержание алюминия в отобранных агломератах, %. Определяется в результате химического анализа совокупности агломератов.

m_{Al} — масса несгоревшего алюминия в агломерате. Вычисляется с использованием средних значений для совокупности агломератов по формуле $m_{Al} = m(C_{Al}/100)$.

$m_{Al}^b = m_{Al}^0 - m_{Al}$ — масса алюминия, выгоревшего из агломерата.

$\eta = m_{Al}/m_{Al}^0$ — неполнота сгорания алюминия.

$\xi = (m_{Al}^0 - m_{Al})/m_{Al}^0 = m_{Al}^b/m_{Al}^0 \equiv 1 - \eta$ — степень превращения алюминия.

$m_{ox}^{total} = (102/54)m_{Al}^b$ — расчетная масса оксида, образованного в результате сгорания алюминия массой m_{Al}^b .

$m_{ox}^{ag} = m - m_{Al}$ — масса оксида в агломерате.

$\varphi = m_{ox}^{ag}/m_{ox}^{total}$ — массовая доля оксида, накопленного на агломерате.

D_{mn} — средний диаметр агломерата в совокупности. Определяется в результате гранулометрического анализа отобранных агломератов. Целые числа m и n задают порядок среднего диаметра.

$\rho = m/\frac{\pi}{6} D_{30}^3$ — средняя плотность агломератов, вычисленная с использованием экспериментального значения D_{30} для данного опыта.

t — среднее расчетное время пребывания агломератов в продуктах горения топлив до гашения (время горения агломератов). Процедура вычисления t описана в п. 2.1.

Таким образом, для выбранных условий горения, задаваемых давлением и геометрией опыта (см. рис. 2), набор экспериментальных данных включает в себя скорость горения, параметры, характеризующие совокупность металлизированных включений в образце до сжигания (N , C_{MI} , m_0 , m_{Al}^0), характеристики совокупности отобранных после горения агломератов (D_{mn} , ρ , m , C_{Al} , η , φ) и время горения (t).

Типичные значения погрешностей следующие: взвешивания — 0,15 мг, определения содержания металлического алюминия — 10 ÷ 15 % (относительно измеряемой величины), измерения диаметра агломератов — 15 ÷ 30 мкм, определения плотности — 0,2 ÷ 0,3 г/см³. Благодаря надлежащему подбору кусочков-

включений отличия в средних размерах D_{10} и D_{53} агломератов в каждом опыте не превышали погрешности измерения диаметра. Можно считать, что агломераты в каждом опыте были моодисперсными. В опытах с цилиндрическими включениями размер агломератов варьировался от 312 до 350 мкм и в среднем составил $D = 340$ мкм.

Количество включений N определяется точно. Однако иногда включения попарно сливались в волне горения с образованием «двойного» агломерата. Такие агломераты легко заметны, поскольку их размер примерно в 1,3 раза больше, чем у остальных (см. рис. 1). При этом количество отобранных агломератов меньше количества включений на число двойных агломератов. В таких случаях двойные агломераты удаляли из совокупности и не анализировали, а при расчете введенных выше характеристик в качестве числа частиц использовали скорректированное значение $N - 2N_p$, где N_p — число двойных агломератов. Заметим, что при выполнении основного предположения об идентичности вложенных включений такой подход не вносит дополнительных погрешностей.

Оценить реальную погрешность времени горения не представляется возможным вследствие сложной многоэтапной расчетной процедуры, а также ввиду отсутствия данных о динамике погасания горящих частиц. Можно полагать, что она не превышает 20 %.

Необходимо сделать одно существенное замечание, прежде чем перейти к описанию результатов экспериментов. В экспериментах с включениями кубической формы промежуток времени от нарезки кубиков до их использования в опытах составлял несколько дней. Однако в экспериментах с включениями цилиндрической формы вырезанные цилиндрики хранили в комнатных условиях в чашках Петри на бумажной подложке в течение нескольких месяцев (до полугода). Оказалось, что измельченное таким образом топливо при хранении «высыхает» (цилиндрики становятся тверже, на бумаге под ними появляются маслянистые отпечатки). По-видимому, высыхание связано с улетучиванием пластификатора из связующего. Это приводит к тому, что содержание алюминия во включениях становится отличным от номинального (первоначально, при изготовлении топлива, $C_{Al_0} = 42,6$ %). С учетом этой особенности отбор цилиндрических включений

проводили с запасом, выбирая дополнительно 30 включений сверх необходимого для опыта количества. Их подвергали химическому анализу с целью определения фактического содержания алюминия во включениях в данном опыте, и полученное значение использовали затем при обработке результатов измерений. Метод определения содержания алюминия в топливе описан в [11]. Для проведения анализа массы топлива с приемлемой точностью необходимо было не менее 30 включений. Фактическое содержание алюминия во включениях цилиндрической формы варьировалось от 55 до 70 % (по видимому, в зависимости от длительности хранения) и в среднем для всех опытов с цилиндрическими включениями $C_{Al_0} = 64$ %.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

3.1. Динамика выгорания металлического алюминия из агломератов

Из обработки экспериментальных данных получены следующие макрокинетические зависимости от времени (в мс) и давления (в атм) для неполноты сгорания η алюминия, входящего в состав агломератов:

$\eta = 2,86 t^{-0,28} p^{-0,20}$ для агломератов размером 400 ÷ 540 мкм, образованных из включений кубической формы; диапазон вариации давления 10 ÷ 70 атм, времени горения 20 ÷ 90 мс, $\eta = 0,3 \div 0,7$;

$\eta = 3,51 t^{-0,34} p^{-0,27}$ для агломератов размером 310 ÷ 350 мкм, образованных из включений цилиндрической формы; диапазон вариации давления 19 ÷ 62 атм, времени горения 15 ÷ 70 мс, $\eta = 0,3 \div 0,6$.

В обоих случаях отклонения экспериментальных значений η от определенных по аппроксимационным формулам не превышает 10 %.

На рис. 6 зависимости $\eta(t, p)$ представлены в виде трехмерных поверхностей в координатах (t, p, η) . Как видно, поверхности располагаются одна под другой и в исследованном диапазоне значений t и p не пересекаются. Поверхность, соответствующая агломератам меньшего размера, располагается ниже (достигается более полное сгорание алюминия при тех же значениях t и p). Увеличения давления и времени реагирования сходным образом влияют на выгорание агломератов, приводя к росту степени превращения алюминия $\xi = 1 - \eta$. Поэто-

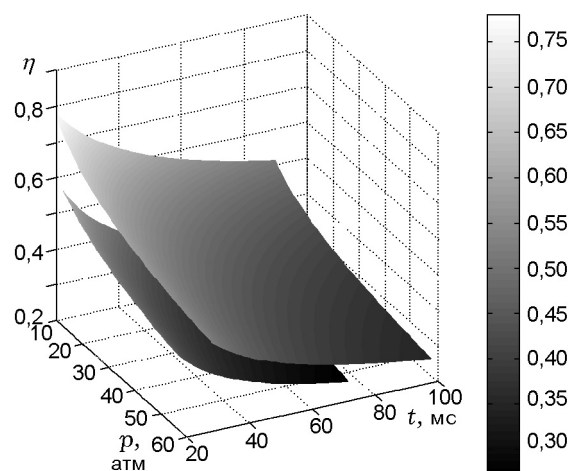


Рис. 6. Зависимости неполноты сгорания алюминия от времени реагирования и давления для агломератов размером 400 ÷ 540 мкм (верхняя поверхность) и агломератов размером 310 ÷ 350 мкм (нижняя поверхность)

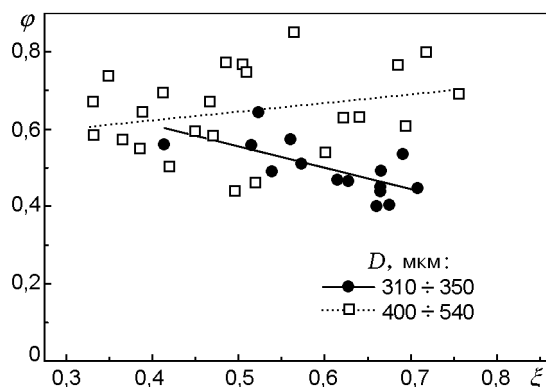


Рис. 7. Зависимость массовой доли накопленного оксида от степени превращения алюминия

му величину ξ (равно как и η) можно рассматривать как параметр, характеризующий состояние агломерата, абстрагируясь от факторов, под действием которых достигнуто измеренное значение ξ (или η).

3.2. Накопление оксида на горящем агломерате

Накопление конденсированного оксида в виде колпачка на поверхности частицы является существенной особенностью процесса горения алюминия по сравнению с горением капли углеводородного топлива или угольной частицы [1–6, 15]. Эта особенность определяет закономерности изменения массы частицы во вре-

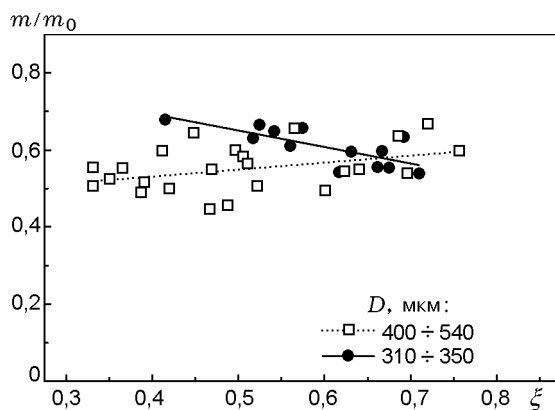


Рис. 8. Изменение массы агломерата при вариации степени превращения алюминия

мени и обычно характеризуется параметром φ , равным отношению массы оксида, аккумулярованного на горячей частице, к общей массе образованного оксида.

В данной работе определена зависимость параметра φ от степени превращения алюминия ξ . Заметим, что при вычислениях используются прямые результаты взвешивания и химического анализа и не используется расчетное время горения. На рис. 7 результаты экспериментов с агломератами размером $400 \div 540$ мкм аппроксимированы зависимостью $\varphi(\xi) = 0,54 + 0,21\xi$. Соответствующая зависимость для агломератов размером $310 \div 350$ мкм имеет вид $\varphi(\xi) = 0,83 - 0,55\xi$. В аппроксимационных зависимостях погрешность свободного члена составляет $\pm 0,10$, погрешность углового коэффициента $\pm 0,15$. Как видно на рис. 7, для проведенных экспериментов $\varphi = 0,4 \div 0,8$. Разброс точек в экспериментах с включениями цилиндрической формы (размер агломератов $310 \div 350$ мкм) меньше, что объясняется меньшей вариацией размера агломератов от опыта к опыту. Следует подчеркнуть, что при уменьшении размера агломератов качественно изменилась тенденция в накоплении оксида. А именно, для агломератов размером 340 мкм доля накопленного оксида φ уменьшается по мере выгорания агломерата, в то время как для более крупных агломератов функция $\varphi(\xi)$ возрастающая.

3.3. Изменение массы горящего агломерата во времени

Зависимости относительной массы агломерата m/m_0 от степени превращения алюми-

ния ξ , где m — средняя масса отобранного агломерата и m_0 — средняя начальная масса одного металлизированного включения до сжигания, представлены на рис. 8. Данные экспериментов с агломератами размером $400 \div 540$ и $310 \div 350$ мкм аппроксимированы зависимостями $m/m_0 = 0,46 + 0,18\xi$ и $m/m_0 = 0,86 - 0,43\xi$ соответственно. Как видно, масса горящих агломератов размером $400 \div 540$ мкм слегка увеличивается по мере выгорания алюминия, в то время как масса агломератов размером $310 \div 350$ мкм убывает.

Экстраполируя полученные зависимости m/m_0 от ξ , можно оценить массу, с которой начинается эволюция агломератов. При $\xi = 0$ для кубических включений $m = 0,46m_0$ и для цилиндрических включений $m = 0,86m_0$. Различие в «эффективной» начальной массе мы связываем не с размером агломератов, а с изменениями при хранении состава топлива, используемого для включений. Для обоснования такой точки зрения приведем следующую оценку.

Пусть имеется 1 г металлизированного топлива. В экспериментах с кубическими включениями изменением состава топлива можно пренебречь, поскольку использовались «свеженарезанные» кубики. Предположим, что в «предэволюционный» период из включений выгорел ПХА. Масса включений уменьшится на массу ПХА и составит $1 - 0,148 = 0,852$ г. Соответственно, «стартовая» массовая доля алюминия в агломератах будет $0,426/0,852 = 0,50$.

В случае цилиндрических включений в результате хранения топлива его масса уменьшилась за счет испарения части связующего, так что вместо 1 г стало z граммов. В результате химического анализа цилиндрических включений было определено фактическое содержание алюминия во включениях, которое в среднем составило 64% (см. п. 2.2). Масса металла в топливе в результате хранения не изменилась и по-прежнему составляет $0,426$ г. Из условия $0,64 = 0,426/z$ найдем массу топлива после хранения: $z = 0,426 \text{ г} / 0,64 = 0,666$ г. Как и в случае кубических включений, предположим, что ПХА выгорел из агломератов в «предэволюционный» период. В результате масса топлива уменьшилась на массу ПХА и стала равной $0,666 - 0,148 = 0,518$ г. Соответственно, «стартовая» массовая доля алюминия в агломератах составила $0,426/0,518 = 0,82$.

Таким образом, в обоих случаях масса,

с которой агломераты начинают свою эволюцию, примерно соответствует массовой доле алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована работоспособность нового экспериментального подхода, основанного на использовании модельного топлива, генерирующего монодисперсные агломераты, для изучения макрокинетики горения агломератов в факеле твердого топлива.

Для агломератов размерами $400 \div 540$ и $310 \div 350$ мкм определены эмпирические зависимости неполноты сгорания алюминия от времени и давления. Показано, что при фиксированных значениях этих параметров агломераты меньшего размера достигают большей степени превращения, чем агломераты большего размера.

Впервые для агломератов определено соотношение массы оксида, аккумулированного на горячей частице, и массы мелкодисперсного дымового оксида, ушедшего во внешний поток, в зависимости от степени превращения алюминия. Для мелких и крупных агломератов реализуются качественно различные функциональные зависимости: для крупных агломератов размером $400 \div 540$ мкм доля накопленного оксида возрастает со степенью превращения, для мелких агломератов размером $310 \div 350$ мкм — убывает. Вследствие накопления оксида в исследованном диапазоне параметров не происходит заметного изменения размера агломератов, а масса крупных агломератов даже несколько возрастает по мере выгорания алюминия.

Необходимо подчеркнуть, что приведенные данные получены для определенной окислительной среды, заданной составом топливamatрицы, и в сравнительно узком диапазоне параметров ($D \approx 470$ мкм, $t = 20 \div 90$ мс, $p = 0,2 \div 0,7$ МПа и $D \approx 340$ мкм, $t = 15 \div 70$ мс, $p = 0,19 \div 0,62$ МПа). Кроме того, расчет времени горения проведен с использованием предполагаемой пространственной локализации «поверхности гашения» и гипотезы о мгновенном погасании частиц при пересечении этой поверхности. Возможно, в будущем удастся дать более объективную оценку времени горения на основе новых экспериментальных и расчетных данных.

Работу следует продолжить с агломератами меньшего размера и вариацией окисли-

тельной среды. Детальная информация о макрокинетических закономерностях горения монодисперсных агломератов может служить основой для интерпретации экспериментальных данных об эволюции полидисперсной совокупности частиц дисперсной фазы, генерируемой при горении реального топлива.

Авторы выражают благодарность О. Н. Житницкой, А. Г. Кирьяновой, Л. К. Гусаченко, А. Б. Кискину за помощь в обработке экспериментальных данных и Л. В. Куйбиде за ряд полезных замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Агломерация** дисперсной фазы при горении гетерогенных конденсированных систем / Н. А. Силин, Е. С. Шахиджанов, Л. Я. Кашпоров, В. Д. Гладун, Ю. В. Фролов. М.: Машиностроение, 1981.
2. **Price E. W.** Combustion of metallized propellants // Fundamentals of Solid Propellant Combustion (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 90) / K. K. Kuo and M. Summerfield (Eds). New York: Amer. Inst. of Aeronautics and Astronautics, 1984. P. 479–514.
3. **Trubert J. F.** Agglomeration and combustion of aluminum particles in solid rocket motors // Space Solid Propulsion: Proc. of 2nd European Conference on Launcher Technology. Rome, Italy, 2000. Paper 44. http://www.onera.fr/RECH/BASIS/public/web_fr/document/DDD/312586.pdf
4. **Babuk V. A., Vasilyev V. A., Malachov M. S.** Condensed combustion products at the burning surface of aluminized solid propellant // J. Propulsion and Power. 1999. V. 15, N 6. P. 783–793.
5. **Глотов О. Г.** Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. II. Эволюция частиц при удалении от поверхности горения // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 4. С. 66–78.
6. **Глотов О. Г., Зарко В. Е., Карасев В. В.** Проблемы и перспективы изучения агломерации и эволюции агломератов методом отборов // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 1. С. 161–172.
7. **Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов** / Г. Б. Синярев, Н. А. Ватолин, Б. Г. Трусов, Г. К. Моисеев. М.: Наука, 1982.
8. **Глотов О. Г., Карасев В. В., Зарко В. Е., Федотова Т. Д.** Закономерности движения и эволюции алюминиевых агломератов в продуктах горения модельного топлива // Химическая физика процессов горения и взрыва: XII Симпозиум по горению и взрыву. Черногоровка, 2000. Ч. I. С. 36–37.

9. **Glotov O. G., Karasev V. V., Zarko V. E., et al.** Evolution of aluminum agglomerates moving in combustion products of model solid propellant // *Combustion of Energetic Materials* / Kenneth K. Kuo and Luigi T. De Luca (Eds). New York: Begell House, 2002. P. 397–406.
10. **Глотов О. Г., Зырянов В. Я.** Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. I. Методика исследования эволюции частиц дисперсной фазы // *Физика горения и взрыва*. 1995. Т. 31, № 1. С. 74–80.
11. **Fedotova T. D., Glotov O. G., Zarko V. E.** Chemical analysis of aluminum as a propellant ingredient and determination of aluminum and aluminum nitride in condensed combustion products // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2000. V. 25, N 6. P. 325–332.
12. **Теория турбулентных струй** / Под. ред. Г. И. Абрамовича. М.: Наука, 1984.
13. **Рычков А. Д., Жуков М. Ф.** Математическое моделирование процесса воспламенения угольной аэросмеси струей низкотемпературной плазмы // *Журн. прикл. математики и техн. физики*. 1998. Т. 39, № 3. С. 134–140.
14. **Рычков А. Д.** Математическое моделирование газодинамических процессов в каналах и соплах. Новосибирск: Наука, 1988.
15. **Zenin A., Kusnezov G., Kolesnikov V.** Physics of aluminum particle combustion at zero-gravity // *AIAA Paper N 99-0696*. 1999. P. 1–6.

Поступила в редакцию 23/VIII 2002 г.
