

О.Г. Глотов, В.Я. Зырянов

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ ГОРЕНИЯ АЛЮМИНИЗИРОВАННЫХ ТОПЛИВ 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЭВОЛЮЦИИ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

Описана методика исследования эволюции конденсированных продуктов горения металлизированных топлив, основанная на замораживании частиц на разных расстояниях от поверхности горения путем смешения продуктов горения топливного образца со спутным потоком инертного газа-разбавителя с последующим отбором частиц на металлические сетки и аэрозольный фильтр. Методика позволяет при давлении до 80 атм определять гранулометрический состав частиц в диапазоне размеров от 1,2 мкм до максимального, а также содержание металлического алюминия в частицах. Местоположение замораживания частиц задается путем вариации длины охранной трубки, ограждающей факел образца от потока газа-разбавителя. Описаны получение и форма результатов гранулометрического и химического анализов. Помимо трансформации массовых распределений частиц по размерам эволюция частиц по мере удаления от поверхности горения характеризуется зависимостью относительной массы алюминия в частицах от времени реагирования, которое складывается из времени пребывания в охранной трубке и на начальном участке смешения струи продуктов со спутным потоком газа-разбавителя.

В настоящее время для исследования конденсированных продуктов горения (КПГ) металлизированных топлив применяются разнообразные контактные методы, основанные на замораживании, отборе и последующем анализе частиц [1]. Особенность методики [2, 3] состоит в том, что замораживание продуктов горения небольшого топливного образца осуществляется путем смешения со спутным потоком инертного газа-разбавителя, частицы КПГ улавливаются на металлические сетки и аналитический аэрозольный фильтр. Применение такого сочетания замораживания и отбора позволяет анализировать частицы КПГ в диапазоне размеров от 1,2 мкм до максимального, замороженные на заданном расстоянии от поверхности горения (до десятков сантиметров) при давлении до 80 атм. Основное преимущество метода — возможность одновременного изучения как агломератов, так и большей части массы оксидных частиц [2, 3].

В данной статье описан вариант методики, использованный для изучения эволюции дисперсной фазы, дополненный по сравнению с [2, 3] экспериментально-расчетной схемой определения динамики выгорания алюминия из совокупности агломератов. В отличие от [2, 3], в установке применен новый элемент — пакет сит, устанавливаемый перед фильтром. Помимо предварительного фракционирования частиц в процессе экспериментов, наличие пакета сит снижает нагрузку на фильтр, смягчает требования к интенсивности потока газа-разбавителя, упрощает препарирование частиц КПГ для анализа.

Установка и проведение экспериментов

Установка состоит из проточной бомбы, источника газа-разбавителя (баллона) и систем контроля расхода газа, регистрации давления в бомбе, электроподжига образца. Устройство бомбы схематично показано на рис. 1. Внутри прочного корпуса бомбы 2 образец исследуемого топлива в стаканчике 5 расположен на верхней крышке 3 тонкостенного металлического цилиндра 7 диаметром 60 мм и горит факелом вниз. Во время опыта через бомбу непрерывно протекает газ-разбавитель, поступающий в бомбу сверху через впускной вентиль 1, а внутрь цилиндра — через многочисленные отверстия 4 в крышке и ряд отверстий 9 в боковой поверхности. Последние служат для предотвращения осаждения частиц на внутренние стенки цилиндра. Образец топлива в бомбе поджигается спиралью 6 из нихромовой

© О.Г. Глотов, В.Я. Зырянов, 1995

Рис. 1. Устройство бомбы для отбора конденсированных продуктов горения.

проволоки. Факел образца заключен в охранную трубку 8. Внутри трубки частицы КПП находятся в газообразных продуктах горения образца, ниже среза трубки частицы КПП замораживаются за счет размывания струи продуктов горения спутным потоком газа-разбавителя. Варьируя длину трубки 8, можно замораживать частицы на разном расстоянии от поверхности горения. В нижней части цилиндра установлен пакет металлических ситовых сеток 10, а под ним — аналитический аэрозольный фильтр 11 типа АФА [4]. Газ с частицами, пройдя через сетки и фильтр, выходит из бомбы через выпускной вентиль 12.

Стаканчики для образцов изготовлены из оргстекла. Типичный размер образца — диаметр 6, длина 7 мм. Стенки стаканчика играют роль бронировки, обеспечивая послойное горение образца. Охранные трубки также изготовлены из оргстекла и имеют внутренний диаметр, равный диаметру образца.

Перед опытом с помощью впускного и выпускного вентиля в бомбе устанавливают заданные давление и расход газа-разбавителя, затем образец поджигают. Эксперименты проводят сериями, сжигая последовательно 7—8 образцов в одинаковых условиях (заданное давление, одна и та же охранная трубка, постоянный расход газа-разбавителя). После каждого опыта образец и проволоку для поджигания заменяют. Пакет сеток и фильтр с уловленными частицами вынимают по окончании всей серии, накапливая таким образом необходимую для анализа массу частиц. Суммарная масса образцов в серии обычно ~2,5 г, масса образующихся частиц КПП зависит от состава топлива и полноты сгорания металла и составляет 20—40 % массы топлива.

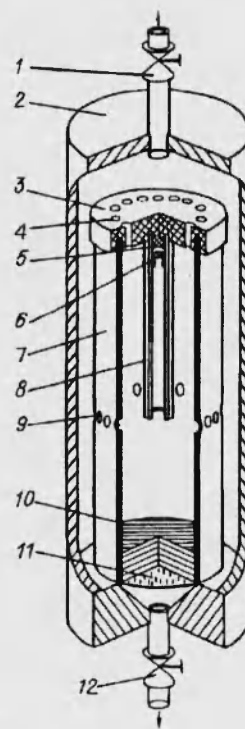
На бомбе установлены манометр и датчик давления ЛХ-412, используемый для определения скорости горения в опыте. Подъем давления в бомбе в результате горения образца не превышал 7 % первоначального и при обработке не учитывался.

Скорость газа-разбавителя измеряли на выходе из бомбы с помощью трубки Вентури и U-образного манометра [5], считая что давление внутри трубки 1 атм, а температура комнатная. Затем по уравнению состояния вычисляли скорость V и плотность ρ газа в цилиндре 7, необходимые для оценки длины начального участка смешения потока газа-разбавителя с продуктами горения горящего образца.

Препарирование, гранулометрический и химический анализ частиц КПП

Пакет сит выполнен в виде цилиндрического корпуса с зажатými кольцевой гайкой круглыми сетками в оправках. Использовали металлические ситовые сетки с размерами ячеек 460, 300, 200, 120, 80 и 40 мкм. Первичное фракционирование частиц происходит уже во время экспериментов, дальнейшее — при многократной промывке пакета сит ацетоном. Полученные фракции частиц после сушки и взвешивания на аналитических весах ВЛР-200 с погрешностью не более 0,00015 г подвергали гранулометрическому анализу.

Аналитический фильтр после взвешивания растворяли в ацетоне, затем путем отстаивания суспензии в сочетании с частичным удалением ацетона и повторным разбавлением снижали концентрацию материала фильтра в растворе. Трехкратное повторение этой процедуры делает массу растворенного



материала фильтра пренебрежимо малой (меньше погрешности взвешивания), и после испарения ацетона получается сыпучая фракция частиц с фильтра, пригодная для гранулометрического и химического анализов.

В соответствии с закономерностями седиментации, при высоте уровня ацетона 10 см и отстаивании в течение суток частицы с плотностью, как у оксида алюминия, и размером $d > 0,5$ мкм успевали осесть на дно. Более мелкие частицы выбывали из анализа в процессе удаления ацетона. Для типичных алюминизированных топлив частицы с $d < 40$ мкм составляют примерно 30 % всей массы КПГ. Среди частиц с $d < 20$ мкм массовая доля частиц с $d < 2$ мкм составляет не более 15 % [6]. Соответственно, массовая доля частиц с $d < 2$ мкм во всех КПГ менее 5 %. Поэтому можно считать, что потеря частиц мельче 0,5 мкм в описанном способе препарирования не искажает получаемые массовые распределения частиц КПГ крупнее 1,2 мкм.

Гранулометрический анализ фракций 80—120, 40—80, мельче 40 мкм и частиц с фильтра проводили на автоматическом гранулометре «Малверн-3600Е» [7] в ацетоне после трехминутного воздействия на суспензию ультразвуком, в режиме с включенной мешалкой, в диапазоне $d = 1,2—118,4$ мкм или 1,9—188 мкм, в зависимости от фракции.

Гранулометрический анализ фракций 120—200, 200—300, 300—460 и крупнее 460 мкм проводили с использованием проекционного микроскопа и полуавтоматического 24-канального счетного устройства, в котором размер частиц на экране микроскопа измеряется прозрачной линейкой с набором кружков-шаблонов. Масштаб изображения на экране микроскопа 21 или 54 мкм/мм, шаг гистограмм соответственно 17 или 43 мкм (в зависимости от фракции). В качестве препарата препарата использовали либо всю фракцию, либо выборку, взятую квартованием [8].

Для фракций крупнее 120 мкм определяли среднюю плотность частиц. Для этого фракцию высыпали на наклонное стекло и скатывали с него частицы правильной сферической формы. Полученную выборку взвешивали, подсчитывали общее число частиц в ней и проводили ее гранулометрический анализ. Среднюю плотность частиц вычисляли с использованием среднеобъемного диаметра D_{30} .

После гранулометрического анализа в каждой фракции перманганометрическим методом [9] определяли содержание металлического алюминия.

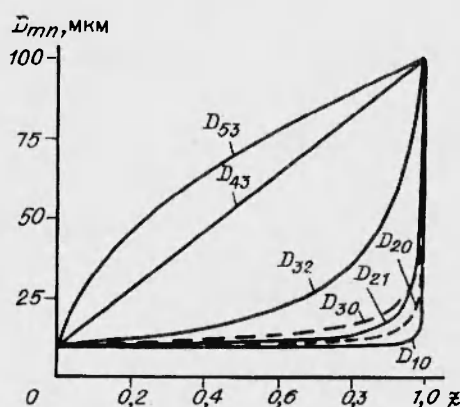
Обработка и представление результатов гранулометрического и химического анализов

Совокупную функцию распределения в диапазоне размеров от 1,2 мкм до максимального строили с помощью компьютерной программы, входными данными для которой служат гистограммы отдельных фракций, массы фракций, содержание алюминия во фракциях, средняя плотность частиц во фракциях. Для фракций крупнее 120 мкм использовали экспериментальные значения плотности, для фракций мельче 120 мкм плотность частиц ρ_p вычисляли по эмпирической формуле из [10]: $\rho_p = 3,716 - 0,0057 D_{10}$, где D_{10} — среднесчетный размер частиц во фракции, вычисленный по гистограмме.

Алгоритм программы построен с учетом частичного перекрытия гистограмм отдельных фракций. Кроме того, в программе предусмотрена возможность проведения расчетов в заданном диапазоне размеров частиц. Это необходимо для сопоставления получаемых результатов с данными других методик, работающих в ином диапазоне размеров частиц.

Результаты гранулометрического и химического анализов частиц представляли графически в виде гистограммы f_i плотности распределения условной массы частиц КПГ по размерам и условной гистограммы f_i^{Al}

Рис. 2. Средние размеры D_{mn} двухкомпонентной смеси порошков с размерами частиц 10 и 100 мкм в зависимости от массовой доли компонентов.



плотности распределения относительной массы алюминия в частицах КПП по размерам. Величины f_i и f_i^A определяли следующим образом:

$$f_i = \frac{m_i}{m_{sp} \Delta D_i}, \quad f_i^A = f_i \varepsilon_j^A,$$

где m_i — масса КПП в i -м размерном интервале совокупной гистограммы;

m_{sp} — масса образца (m_i и m_{sp} — суммарные значения для серии образцов, сжигаемых в одинаковых условиях); ΔD_i — ширина i -го интервала; ε_j^A — массовая доля алюминия в той фракции j , в которую попадает i -й размерный интервал.

В таком представлении площадь под кривой распределения пропорциональна массе, так что графики содержат информацию не только о распределении массы по размерам, но и характеризуют абсолютную способность единицы массы топлива образовывать частицы того или иного размера. Это позволяет сравнивать результаты, полученные для топлив с различным содержанием компонентов, образующих конденсированные продукты.

Количественно распределения массы КПП по размерам характеризовали набором средних размеров $D_{10}, D_{20}, D_{21}, D_{30}, D_{32}, D_{43}, D_{53}$ [11], определяемых по формуле

$$D_{mn} = \left(\frac{\sum_{i=1}^k N_i D_i^m}{\sum_{i=1}^k N_i D_i^n} \right)^{\frac{1}{m-n}}, \quad (1)$$

где m, n — целые числа, задающие порядок среднего размера; k — число размерных интервалов в совокупной гистограмме; N_i — число частиц в i -м интервале; D_i — середина i -го интервала. Для расчета по этой формуле массовую гистограмму предварительно пересчитывали в счетную по формуле $N_i = m_i / (\frac{1}{6} \pi D_i^3 \bar{\rho})$, где N_i — условное число частиц в i -м размерном интервале. При пересчете плотность $\bar{\rho}$ всех частиц принимали равной $2,25 \text{ г/см}^3$.

Обычно считается, что для полидисперсного ансамбля частиц средние размеры низких порядков более чувствительны к наличию мелких частиц, а средние высоких порядков — к присутствию крупных частиц. Для иллюстрации этого на рис. 2 показано расчетное поведение средних размеров D_{mn} для смеси двух моносферных порошков частиц с размерами 10 и 100 мкм в зависимости от соотношения их масс (z — доля крупных частиц). Расчет средних выполнен по формуле из [2].

Количество металлического алюминия в КПП характеризовали средним процентным содержанием и относительной массой алюминия в КПП η , определяемыми следующим образом:

$$[Al] = \sum_{j=1}^s \varepsilon_j^{Al} (m_j / m_c) \cdot 100 \%, \quad \eta = m_c^{Al} / m_{sp}^{Al},$$

где j — номер фракции КПП, s — число фракций, ε_j^{Al} — массовая доля алюминия в j -й фракции, m_j — масса j -й фракции, $m_c = \sum_{j=1}^s m_j$ — суммар-

ная масса всех фракций КПГ, $m_c^{Al} = m_c [Al] / 100$ — суммарная масса алюминия в КПГ, m_{sp}^{Al} — суммарная масса алюминия в образцах одной серии.

Оценка времени пребывания частиц в продуктах горения топливного образца

В процессе горения частицы, покидающие поверхность, реагируют с газообразными продуктами горения топлива. При обработке результатов экспериментов предполагали, что время реагирования частиц до момента замораживания можно отождествить со временем пребывания частиц в струе продуктов горения топливного образца, т.е. в охранной трубке и на начальном участке смешения струи продуктов со спутным потоком газа-разбавителя. Скорость холодной струи зависит от природы газа-разбавителя и его расхода через бомбу. Скорость горячей струи зависит в основном от давления в бомбе и скорости горения образца.

Пусть D_{sp} и L_{sp} — диаметр и длина топливного образца, L_T — длина охранной трубки, L_{mix} — длина начального участка смешения горячей струи продуктов горения со спутной холодной струей газа-разбавителя (рис. 3).

Скорость V_{sp} оттока газообразных продуктов горения от поверхности образца определяется из уравнения неразрывности: $V_{sp} = \rho_{sp} u (1 - \alpha) / \rho_{gp}$. Здесь ρ_{sp} — плотность топливной матрицы, т.е. газифицирующейся части топлива; u — линейная скорость горения топлива; α — массовая доля негазифицирующихся компонентов топлива; ρ_{gp} — плотность газообразных продуктов горения. Предполагается, что топливо состоит из матрицы, наполненной частицами металлического горючего, которые являются единственным источником образования конденсированных продуктов горения. Значение ρ_{gp} рассчитывается по уравнению состояния: $\rho_{gp} = MP / (R_0 T_f)$, где M — молярная масса газообразных продуктов горения; P — давление в бомбе; R_0 — универсальная газовая постоянная; T_f — температура в факеле горящего образца.

Длина начального участка смешения коаксиальных турбулентных струй L_{mix} зависит от отношений плотностей ($b = \rho_c / \rho_{gp}$) и скоростей ($a = V_c / V_{sp}$) смешивающихся холодной и горячей струй. В предположении нулевой толщины пограничного слоя L_{mix} зависит от параметров a и b следующим образом [12, с. 209]:

$$L_{mix} = \frac{D_{sp}(1 + ab^{1/3})}{k_0(1 + b^{1/3})(1 - a)^2 \sqrt{\frac{1 + a}{4,5} \frac{b^{1/2}}{1 + b^{1/2}}}}$$

где $k_0 = 0,27$ — эмпирический коэффициент.

В соответствии со сделанными допущениями время пребывания частиц КПГ в продуктах горения топливного образца оценивали по формуле $t_R = (t_1 + t_2) / 2$, где t_1 — время прохождения частицами дистанции $L_1 = L_T + L_{mix}$; t_2 — время прохождения дистанции $L_2 = L_T + L_{mix} + L_{sp}$ (см. рис. 3).

Время t прохождения частицей некоторой дистанции L от поверхности горения отыскивали как корень уравнения $x(t) = L$, где $x(t)$ —

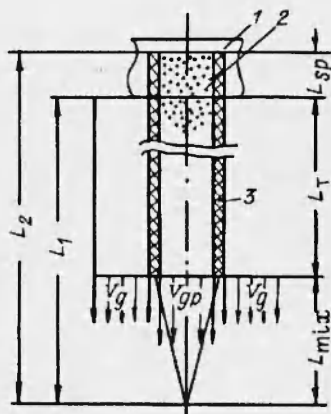


Рис. 3. Схема смешения струи продуктов горения, оттекающих от горящего образца топлива, со спутным потоком газа-разбавителя.

1 — крышка, 2 — образец топлива, 3 — охранная трубка.

текущее расстояние частицы от поверхности горения. Дифференциальное уравнение, описывающее движение частицы под действием силы сопротивления и силы тяжести, можно записать следующим образом:

$$\frac{\pi D_p^3}{6} \rho_p \frac{dV_p}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\pi D_p^2}{4} C_d \rho_{gp} (V_{gp} - V_p) + \frac{\pi D_p^3}{6} \rho_p g, \quad (2)$$

где D_p — диаметр частицы, V_p — текущая скорость частицы, C_d — коэффициенты сопротивления, ρ_{gp} и V_{gp} — плотность и скорость газообразных продуктов горения у поверхности топлива, ρ_p — плотность частицы, g — ускорение силы тяжести. Для коэффициента сопротивления C_d имеются различные эмпирические зависимости от числа Рейнольдса Re [13]. В [14], однако, сделан вывод о том, что взаимодействие горящих агломератов с газовым потоком не может быть рассчитано с помощью обычного закона сопротивления при постоянной плотности агломератов. Для простоты использовалось выражение $C_d = 24/Re$, соответствующее классическому закону Стокса. Подстановка в (2) величины C_d в виде

$$C_d = 24/Re = 24 \left(\frac{D_p \rho_{gp} (V_{gp} - V_p)}{\mu} \right)^{-1}$$

упрощает уравнение движения:

$$\frac{\pi D_p^3}{6} \rho_p \frac{dV_p}{dt} = 3\pi D_p \mu (V_p - V_{gp}) + \frac{\pi D_p^3}{6} \rho_p g, \quad (3)$$

где μ — динамическая вязкость газообразных продуктов горения.

При начальных условиях $x = 0$, $V_p = 0$ при $t = 0$ решение уравнения (3) имеет вид

$$V_p = \frac{B}{A} (1 - e^{-At}), \quad x = \frac{B}{A} \left[t - \frac{1}{A} (1 - e^{-At}) \right],$$

где $A = 18\mu / (D_p^2 \rho_p)$; $B = AV_{gp} + g$.

В расчетах принято $\rho_{gp} = 1750 \text{ кг/м}^3$, $M = 27$ [15], $T_f = 3000 \text{ К}$ [17] и $\rho_p = 2250 \text{ кг/м}^3$ (наши данные). Динамическую вязкость газообразных продуктов горения вычисляли по аппроксимационной формуле [15, с. 92]: $\mu = 0,87 \cdot 10^{-6} M^{0,5} T_f^{0,65}$ Пз.

В качестве размера частиц D_p брали середину интервала совокупной гистограммы, соответствующего максимуму функции плотности распределения относительной массы алюминия f_i^{Al} . При этом использовали совокупные гистограммы, полученные в экспериментах без охранной трубки ($L_T = 0$, замораживание вблизи поверхности).

Таким образом, для изучения эволюции частиц дисперсной фазы горящего металлизированного топлива предложена экспериментально-расчетная процедура, позволяющая определять динамику выгорания алюминия из всей совокупности агломератов.

Авторы благодарны В.В. Замашикову, чьи замечания способствовали улучшению качества изложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Н.Н., Иванов А.Н. Приборы и установки контактной диагностики и их использование в исследовании высокотемпературных двухфазных потоков // ФГВ. — 1991. — 27, № 6. — С. 87—101.
2. Глотов О.Г., Пашенко С.Э., Карасев В.В. и др. Методы отбора и гранулометрического анализа конденсированных продуктов горения // Физика аэродисперсных систем, выпуск 30. Киев—Одесса: Вища школа, 1986. — С. 43—50.

3. Glotov O.G., Zyryanov V.Ya. The effect of pressure on characteristics of condensed combustion products of aluminized solid propellant // Archivum combustionis. — 1991. — 11, N 3—4. — P. 251—262.
4. Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И. и др. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. — М.: Знание, 1968. — 78 с.
5. Цейтлин В.Г. Техника измерения расхода и количества жидкостей, газов и паров. — М.: Изд-во комитета стандартов, 1968. — 192 с.
6. Бахир Л.П., Левашенко Г.И. Исследование размеров капель окиси алюминия вблизи горячей поверхности топлива // ФГВ. — 1973. — 9, № 6. — С. 842—849.
7. Экспресс-информация ТС-4 "Аналитические приборы и приборы для научных исследований", вып. 9. Использование лазерных источников излучения для определения размеров частиц и анализа газов. — М.: ВНИИинформации и экономики, 1987. — С. 1—6.
8. Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. — М.: Химия, 1979. — 232 с.
9. Федотова Т.Д., Малахов В.В., Глотов О.Г. и др. Перманганатометрическое определение металлического алюминия в конденсированных продуктах горения // Сибирский химический журнал. — 1992. — Вып. 2. — С. 37—38.
10. Гусаченко Е.И., Фурсов В.П., Шевцов В.И. и др. Особенности формирования агломератов при горении смесевых композиций // Физика аэродисперсных систем, выпуск 21. Киев—Одесса: Вища школа, 1981. — С. 62—66.
11. Андреев С.Е., Товаров В.В., Перов В.А. Закономерности измельчения и исчисление характеристик гранулометрического состава. — М.: Металлургиздат, 1959. — 437 с.
12. Теория турбулентных струй // Под ред. Г.И. Абрамовича. — М.: Наука, 1984. — 716 с.
13. Буш, Варнок, Лейдермен и др. Образование волн сжатия при горении смесей, содержащих частицы горючего: II. Влияние движения частиц // РТК. — 1968. — 6, № 2. — С. 114—120.
14. В.Н. Брандидж, Л. Кавени. Медленногорящие алюминизированные топлива в поле перегрузок // Аэрокосмическая техника. — 1985. — 3, № 1. — С. 47—58.
15. Тимнат И. Ракетные двигатели на химическом топливе. — М.: Мир, 1990. — 294 с.
16. Бабук В.А., Белов В.П., Шелухин Г.Г. О полноте сгорания металлического горючего в составе смесевых конденсированных систем // ФГВ. — 1978. — 14, № 3. — С. 145—147.

630090, г. Новосибирск,
ИХКиГ СО РАН

Поступила в редакцию
4/IV 1994

УДК 536.46

В.И. Зинченко, В.В. Несмелов, А.С. Якимов

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ УГЛЕФЕНОЛЬНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ПОТОКЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗА

Путем динамического взвешивания и измерения температурных полей в реагирующем образце с последующим анализом результатов эксперимента с помощью математического моделирования проведено исследование механизма термохимического разрушения углефенольного композита при взаимодействии с потоком высокотемпературного газа в инертной и окислительной атмосфере. Определено соотношение долей массового уноса за счет термической деструкции и гетерогенных реакций окисления. Установлено, что образование мелкодисперсного углерода при пиролизе полимерного связующего и процессы реагирования в порах оказывают значительное влияние на тепловое состояние и унос массы теплозащитного покрытия.

Исследованию процессов термохимического разрушения углефенольных композитов (УФК), используемых в качестве теплозащитных покрытий (ТЗП), посвящен ряд экспериментальных и теоретических работ [1—6]. Их результаты свидетельствуют о сложности физико-химических превращений в УФК под воздействием интенсивных тепловых нагрузок, характерных для условий движения по траектории входа в атмосферу. Общий унос массы при комбинированном термохимическом разрушении ТЗП определяется пиролизом связующего, окислительными процессами на поверхности и механической эрозией материала [1—3].

При математическом моделировании значительную роль играет информация о механизме протекающих процессов, оценка режима течения газооб-

© В.И. Зинченко, В.В. Несмелов, А.С. Якимов, 1995.