

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ В ВОЗДУХЕ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ В СМЕСЯХ С ЖИДКИМИ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ТОПЛИВАМИ

В. М. Бойко, С. В. Поплавский

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск

Для изучения возможности воспламенения алюминиевых порошков в воздухе исследовался ряд углеводородных топлив, промотирующих присадок к ним и гибридных систем из жидких смесей и порошков в ударных волнах. Получены данные по задержкам воспламенения каждого из используемых компонентов и их смесей. Показано, что в диапазоне температур $1000 \div 2000$ К возможно воспламенение гибридных систем из порошков Al с дисперсностью $5 \div 10$ мкм и дизельного топлива с добавлением нитратов жирных спиртов с задержками, не превышающими 2 мс.

Интенсификации воспламенения металлических порошков, таких, например, как алюминий, уделяется достаточно много внимания [1–3]. Известно два подхода к решению этой проблемы. Первый заключается в использовании различных покрытий, легирования, амальгамирования с целью оказать химическое или физическое воздействие на металл или оксидную пленку для уменьшения или устранения защитных свойств оксидной пленки алюминия [2]. Второй подход состоит в тепловом воздействии на газовую среду, в которой находится взвесь трудновоспламеняемого порошка. Этого можно добиться, используя механические смеси порошков трудно- и легковоспламеняемых металлов [1] или смеси, состоящие из капель легковоспламеняемых жидкостей (ЛВЖ) и порошков трудновоспламеняемых металлов [3]. Можно предположить, что из-за большего разнообразия ЛВЖ второй подход позволит в более широких пределах воздействовать на характеристики воспламенения порошков алюминия.

Чтобы направленно воздействовать при помощи ЛВЖ на задержки воспламенения взвесей алюминиевых порошков в воздушной атмосфере за фронтом ударной волны (УВ), необходимо знать характеристики воспламенения капель жидкого топлива в УВ, а также зависимость задержек воспламенения от относительного содержания жидкого и твердого компонентов смесового горючего. Большинство экспериментов по воспламенению капель горючих жидкостей в УВ (см., например, [4–7]) выполнено с углеводородными топливами типа керосин. Известно также, что введение нитра-

тов в качестве промотирующих добавок улучшает воспламеняемость углеводородных топлив [5, 8]. В связи с этим в данной работе рассматриваются следующие вопросы:

- 1) определение периода задержки воспламенения жидких углеводородных топлив в воздухе;
- 2) регулирование задержки воспламенения жидких топлив добавлением промотирующих присадок;
- 3) определение задержки воспламенения смесового горючего в зависимости от относительного содержания жидкого и твердого компонентов.

1. Ниже приведены результаты исследования воспламенения капель жидких углеводородов в воздухе за отраженной УВ в диапазоне чисел Маха падающей УВ $M = 2,3 \div 4,0$ при начальном давлении $p_1 = 0,01 \div 0,1$ МПа. Исследовались авиационные топлива ТА, Т-15, дизельное топливо ДТЛ и тридекан ($C_{13}H_{28}$). Капли ЛВЖ располагались в канале ударной трубы на расстоянии от отражающей стенки $L \geq 50$ мм, выбранном из соображений достаточности для полного дробления капли [9]. Это связано со способом смесеобразования, а именно: формирование горючей смеси из топлива и окислителя происходит в потоке за падающей УВ, а самовоспламенение смеси — в покоящемся газе за отраженной УВ. Оценки концентрации такой смеси затруднены, однако известно [7], что она уменьшается вдоль аэродинамического следа капли вплоть до нуля вблизи отражающей стенки, а очаг воспламенения, «выбирая» наиболее выгодную концентрацию из всего имеющегося диапазона, обычно располага-

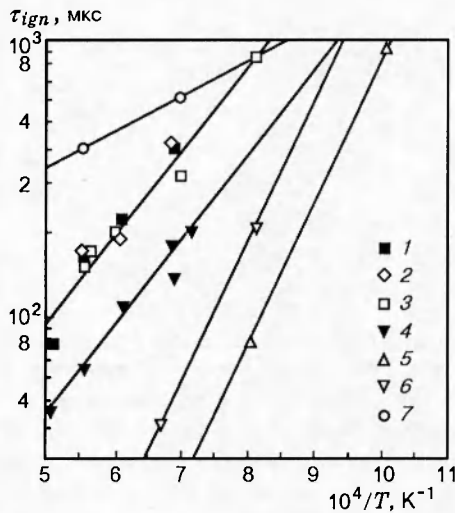


Рис. 1. Задержки воспламенения капель авиационных топлив Т-15 (1) и ТА (2), тридекана $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$ (3), дизельного топлива ДТЛ (4), а также капель чистых нитратов: циклогексилнитрата (5), изопропилнитрата (6) и нитратов жирных спиртов (7)

ется между ядром капли и торцом канала.

Исследование воспламенения горючей смеси проводили при помощи многокадровой теневой лазерной визуализации и фоторазвертки свечения пламени, позволяющих регистрировать как временные, так и пространственные характеристики процесса. Задержку воспламенения (τ_{ign}) определяли как время нахождения очага воспламенения в области высокой температуры за фронтом отраженной УВ, т. е. интервалом от момента пересечения точки воспламенения фронтом отраженной УВ до момента появления свечения.

На рис. 1 приведены задержки воспламенения капель жидких углеводородов в воздухе за отраженной УВ в функции обратной температуры среды. Во всех случаях давление за отраженной УВ $p_5 = 2,3$ МПа, а $L = 73$ мм. Видно, что зависимости $\tau_{ign}(1/T)$ можно аппроксимировать прямыми линиями, причем наклоны линий, а следовательно, и энергия активации для всех испытанных углеводородных топлив (кроме промоторов) одинаковы. Полученные данные удовлетворительно описываются выражением $\tau_{ign} = A \exp(6 \cdot 10^4/RT)$ [с], где $A = 2,5 \cdot 10^{-6}$ для тридекана и авиационных топлив и $A = 1,2 \cdot 10^{-6}$ для дизельного топлива; $R = 8,314$ Дж/(моль \cdot К).

Таким образом, исследуемые топлива спо-

собны самовоспламеняться в воздухе за отраженной УВ при $T > 1250$ К с задержками $\tau_{ign} < 1$ мс. При этом при тех же условиях значения τ_{ign} для дизельного топлива вдвое меньше, что и определило его использование в дальнейших опытах.

2. В настоящее время известен целый ряд химических соединений, улучшающих характеристики воспламенения углеводородных топлив [5, 6, 8]. Но влияние промоторов неоднозначно, и в зависимости от концентрации одна и та же добавка может оказывать как промотирующее, так и ингибирующее воздействие на воспламенение смеси (см., например, [5, 6]). Принципы подбора добавок не сформулированы даже на эмпирическом уровне, поскольку механизмы воздействия промоторов многообразны и в большинстве своем до сих пор не изучены. Прогнозировать же воздействие добавок на воспламенение смеси, основываясь лишь на физико-химических свойствах исходных компонентов, невозможно. Основная задача этой части работы — получение количественных данных по задержкам воспламенения дизельного топлива и присадок в воздухе с целью минимизации значения τ_{ign} .

Для дизельных топлив известны различные присадки, которые ускоряют предпламенное окисление и снижают период задержки воспламенения. В качестве таковых используются различные перекиси и нитропроизводные, из которых наиболее широко применяется изопропилнитрат [8]. В данной работе в качестве промотирующих добавок также изучались соединения типа $\text{C}_n\text{H}_m\text{ONO}_2$ (в том числе изопропилнитрат), перечисленные ниже в порядке возрастания молекулярной массы и, как предполагалось, возрастания склонности к термическому разложению:

изопропилнитрат (ИПН) — $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$,
циклогексилнитрат (ЦГН) — $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ONO}_2$,
нитраты жирных спиртов (НЖС) — $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{ONO}_2$, $n = 6 \div 11$.

Анализ данных по задержкам воспламенения чистых промоторов за отраженной УВ (см. рис. 1) позволил получить следующие эмпирические зависимости:

для ИПН —
$$\tau_{ign} = (1,4 \cdot 10^{-8}) \exp(9,9 \cdot 10^4/RT)$$
 [с],

для ЦГН —
$$\tau_{ign} = (6 \cdot 10^{-9}) \exp(9,9 \cdot 10^4/RT)$$
 [с],

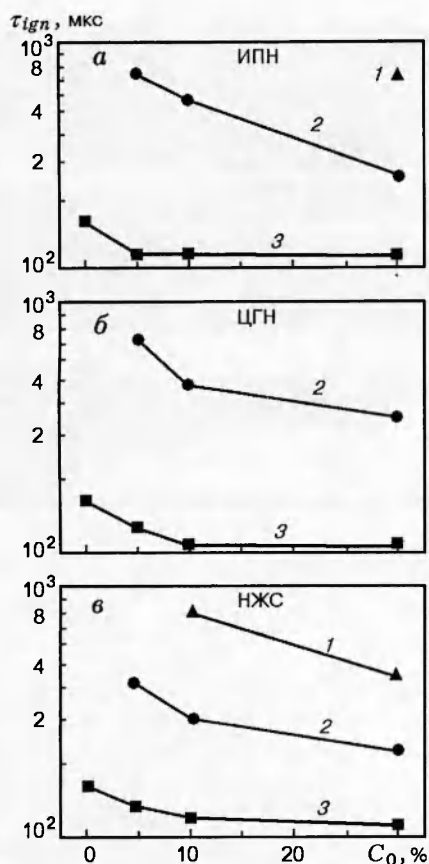


Рис. 2. Задержки воспламенения ДТЛ с промотирующими добавками в зависимости от концентрации присадки:

$T = 1000$ (1), 1225 (2), 1500 К (3)

для НЖС —

$$\tau_{ign} = (7,5 \cdot 10^{-5}) \exp(2,5 \cdot 10^4/RT) [c].$$

Видно, что с возрастанием молекулярной массы (от ИПН к ЦГН) значения τ_{ign} уменьшаются более чем вдвое, хотя эффективная энергия активации не меняется. Для НЖС, напротив, при сравнительно малой энергии активации наблюдаются большие задержки воспламенения.

На рис. 2 приведены результаты измерений задержки воспламенения дизельного топлива с различными промотирующими добавками в зависимости от концентрации присадки (C_0). Видно, что влияние концентрации промотирующих добавок возрастает с уменьшением температуры среды. Так, при $T = 1500$ К все смеси ведут себя практически одинаково и малочувствительны к концентрации присадки, а при $T = 1000$ К за время $t < 1$ мс воспламеняются только смеси с добавками ИПН и НЖС

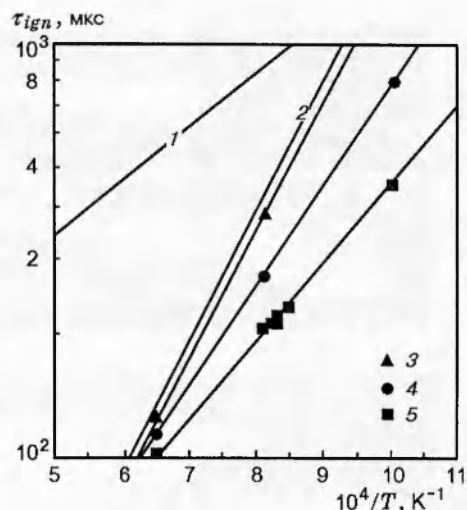


Рис. 3. Задержки воспламенения ДТЛ с добавками НЖС:

1 — 100 % НЖС, 2 — 100 % ДТЛ, 3 — 95 % ДТЛ + 5 % НЖС; 4 — 90 % ДТЛ + 10 % НЖС, 5 — 70 % ДТЛ + 30 % НЖС

при $C_0 > 10$ %. Из данных опытов следует, что наименьшие задержки воспламенения дизельного топлива наблюдаются в присутствии НЖС, хотя в чистом виде этот промотор воспламеняется медленнее других исследованных горючих.

На рис. 3 данные по задержкам воспламенения дизельного топлива с добавками НЖС приведены в зависимости от обратной температуры воздуха. Анализ полученных результатов показал, что с увеличением концентрации НЖС эффективная энергия активации уменьшается от 59 кДж/моль при 5 % до 46 кДж/моль при 10 % и 36 кДж/моль при $C_0 = 30$ %. По-видимому, дальнейшее увеличение концентрации НЖС должно привести к уменьшению энергии активации вплоть до 25 кДж/моль, что соответствует чистому НЖС. Наибольшее влияние НЖС оказывает при изменении концентрации от 5 до 20 %.

3. По результатам исследований жидких топлив для низкотемпературного воспламенения порошков Al в воздухе была выбрана смесь 70 % ДТЛ + 30 % НЖС, задержки воспламенения которой удовлетворительно аппроксимируются зависимостью $\tau_{ign} = (6 \cdot 10^{-6}) \exp(3,6 \cdot 10^4/RT) [c]$. Предполагалось, что, как и для жидких смесей, при распылении гибридного горючего за проходящей УВ его воспламенение в отраженной УВ происходит в месте опти-

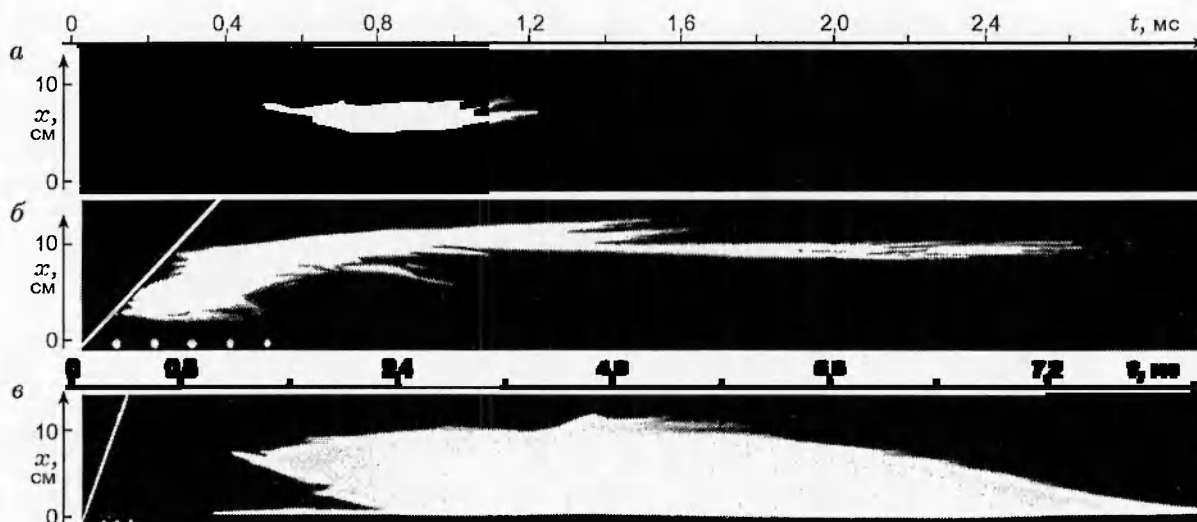


Рис. 4. Фоторазвертки воспламенения и горения смесей порошка Al и ЛВЖ:

$M = 3,3$, $T \approx 1500$ K, $l = 100$ мм, $m_i = 7$ мг, $\Delta t = 100$ мкс; а — $\varphi = 0$, б — $\varphi = 1,5$ при $m_{Al} = 10$ мг, в — $\varphi = 10$ при $m_{Al} = 100$ мг

мальной концентрации ЛВЖ. Поэтому исходное расположение образцов было таким же, как и в случае с чистыми жидкостями.

Ранее было показано [3], что способ размещения компонентов (раздельное расположение капли и порошка; смесь порошка с жидкостью, размещенная на плоской подложке или в чашечке) существенно не влияет на задержки воспламенения и характер горения в системе. Исключением могли бы быть смеси жидкости и порошка с большим избытком твердой фазы — частицы Al, смоченные ЛВЖ. При малом диаметре частиц и малой толщине пленки жидкости такой комплекс из-за поверхностных сил может оказаться очень устойчивым к разрушению. Механизмы поступления паров жидкого топлива в газовую фазу ограничатся испарением с некоторой фиксированной поверхности без участия дробления капель с его характерным ростом эффективной поверхности жидкости.

Количественную оценку соотношения масс твердого и жидкого компонентов гибридного топлива проведем для начального состояния смеси, когда порошок имеет насыпную плотность, а ЛВЖ заполняет поры между частицами. При этом считаем, что если объем жидкости превышает суммарный объем пор, то избыток жидкости может присутствовать за УВ в виде микрораспыла. Известно, что при наиболее плотной упаковке монодисперсного порошка относительный объем порового пространства составляет $\approx 0,3$, причем поли-

дисперсность может как увеличивать это значение, так и уменьшать. Считаем, что в среднем массовая концентрация жидкости, содержащейся в порах, равна $\approx 0,3/(\rho_{Al}/\rho_l)$, где ρ_{Al} , ρ_l — плотности Al и жидкости соответственно. В этом случае, поскольку для Al и жидких углеводородов $\rho_{Al}/\rho_l \approx 3$, массовая концентрация жидкости $\approx 0,1$, а при сравнимых массах компонентов в микрораспыле за УВ заведомо будет присутствовать свободная жидкость. Из сказанного ясно, почему здесь в основном исследуются гибридные смеси при сравнимых массах компонентов, хотя отдельные опыты были выполнены и с избытком порошка.

В данной работе использовали порошок алюминия марки АСД-1, форма частиц которого близка к сферической. Состав порошка: 99,2 % Al, 0,2 % Fe, 0,2 % Si, 0,02 % H₂O. Исходный порошок был разделен на узкие фракции при помощи воздушно-центробежного классификатора. Границы разделения определялись размерами частиц, вероятностью попадания которых как в крупную, так и в мелкую фракцию одинакова. Использовались узкие фракции с размерами частиц 3 ÷ 5, 10 ÷ 14 и 14 ÷ 20 мкм.

На рис. 4 представлены фоторазвертки воспламенения и горения смесей порошка Al (3 ÷ 5 мкм) и ЛВЖ (70 % ДТЛ + 30 % НЖС) при различных соотношениях масс твердого и жидкого компонентов ($\varphi = m_{Al}/m_l$). В этих опытах $m_l = 7$ мг. О воспламенении Al свидетельствует значительное увели-

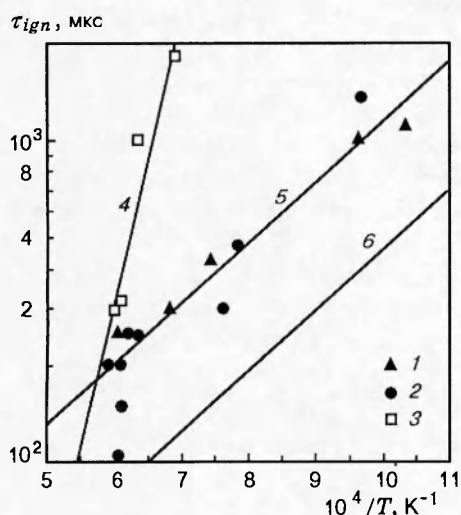


Рис. 5. Задержки воспламенения смесей порошка Al и ЛВЖ:

1 — $\varphi = 0,3$ при $m_{Al} = 10$ мг; 2 — $\varphi = 1,5$ при $m_{Al} = 10$ мг; 3 — $\varphi = 10$ при $m_{Al} = 100$ мг; 4, 5 — аппроксимация данных 2, 1 соответственно; 6 — ЛВЖ (70 % ДТЛ + 30 % НЖС)

чение продолжительности горения смеси (см. рис. 4, б). Фоторазвертка на рис. 4, в получена при $\varphi = 10$, что соответствует «пленочному» присутствию ЛВЖ.

На рис. 5 представлены зависимости задержки воспламенения смесей порошка Al и ЛВЖ (70 % ДТЛ + 30 % НЖС) от температуры воздуха за отраженной УВ при различных значениях φ . Видно, что точки 1 и 2 группируются вокруг линии 5, соответствующей выражению $\tau_{ign} = (1,4 \cdot 10^{-5}) \exp(3,6 \cdot 10^4/RT)$ [с]. Для данных смесей $E_a = 36$ кДж/моль, что близко к таковой для жидкого компонента (линия 6). Но при этом абсолютные значения задержек воспламенения смесей приблизительно в два раза больше, чем для чисто жидкого компонента. Это дает основание предполагать, что условия образования горючей смеси за фронтом проходящей УВ для гибридного и чисто жидкого топлив практически одинаковы, во всяком случае до значений $\varphi \leq 1,5$. С увеличением концентрации твердого компонента в гибридном топливе меняются физические условия формирования горючей смеси, что приводит к росту энергии E_a . Так, при $\varphi = 10$ задержки воспламенения аппроксимируются выражением $\tau_{ign} = (1,2 \cdot 10^{-9}) \exp(17,3 \cdot 10^4/RT)$ [с]. При этом значение E_a приближается к величине, характерной для паров углеводородных топлив, например паров гептана в кислороде

(191 кДж/моль) [10], или для гомогенных газовых смесей метана с кислородом, разбавленных азотом (187 кДж/моль) [11].

Подводя итог, отметим наиболее существенные результаты, полученные в работе. В ударных волнах исследовано воспламенение углеводородных топлив с известными промотирующими присадками для инициирования низкотемпературного воспламенения алюминиевых порошков в воздухе. Для этого выбрана смесь ДТЛ и НЖС, имеющая показатели «меньше меньшего» и по эффективной энергии активации, и по задержкам воспламенения в диапазоне $T = 1000 \div 2000$ К. Показано, что при добавке порошка Al вплоть до сравнимых масс твердого и жидкого компонентов задержки воспламенения определяются жидкой фракцией с эффективной энергией активации, характерной для чисто газокапельной смеси за УВ. Отмечено резкое изменение режима воспламенения при десятикратном увеличении доли порошка. Однако эти режимы еще не изучены, и необходимы шаги к пониманию совокупности физических и химических факторов, определяющих воспламенение гибридных топлив в широком диапазоне концентраций.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-01-01886).

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотко А. Н., Мацко А. М., Полищук Д. И. и др. Воспламенение двухкомпонентной газозвеси частиц металлов // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 1. С. 23–26.
2. Ягодников Д. А., Воронежский А. В. Экспериментально-теоретическое исследование воспламенения и горения аэрозвеси капсулированных частиц алюминия // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 1. С. 60–68.
3. Бойко В. М., Поплавский С. В. О влиянии жидких углеводородов на воспламенение металлических порошков в ударных волнах // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 2. С. 108–113.
4. Wierzba A., Kauffman C. W., Nicholls J. A. Ignition of partially shattered liquid fuel drops in reflected shock-wave environment // Combust. Sci. Technol. 1974. V. 9, N 5/6. P. 233–245.
5. Борисов А. А., Гельфанд Б. Е., Еременко Л. Т. и др. Особенности воспламенения смесей горючих жидкостей // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247, № 5. С. 1176–1179.

6. **Borisov A. A., Gelfand V. E., Timofeev E. I., et al.** Self-ignition of atomized liquid fuel in gaseous medium // *Flames, Lasers, and Reactive Systems / Prog. Astronaut. Aeronaut.* V. 88. AIAA. 1983. P. 239-251.
7. **Boiko V. M., Lotov V. V., Papyrin A. N.** Ignition of liquid fuel drops in shock waves // *Dynamics of Deflagrations and Reactive Systems: Heterogeneous Combustion / Prog. Astronaut. Aeronaut.* V. 132. 1991. P. 205-219.
8. **Химия нефти и газа: Учебное пособие для вузов /** Под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. Л.: Химия, 1981.
9. **Бойко В. М., Папырин А. Н., Поплавский С. В.** О динамике дробления капель в ударных волнах // *ПМТФ.* 1987. № 2. С. 108-115.
10. **Vermeer D. J., Meyer J. W., Oppenheim A. K.** Auto-ignition of hydrocarbons behind reflected shock waves // *Combust. Flame.* 1972. V. 18. P. 327-336.
11. **Zellner K., Niemitz K. J., Warnatz J., et al.** Hydrocarbon-induced acceleration of methane-air ignition // *Flames, Lasers, and Reactive Systems / Prog. Astronaut. Aeronaut.* V. 88. AIAA. 1983. P. 252-272.

Поступила в редакцию 27/1 1998 г.
