

УДК 538.95, 536.46

Л. Ю. Вергун<sup>1</sup>, В. Я. Черняк<sup>1</sup>, О. А. Недибалок<sup>1</sup>, С. Г. Орловська<sup>2</sup>, Ф. Ф. Карімова<sup>2</sup>, М. С. Шкоропато<sup>2</sup><sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка<sup>2</sup> Одеський національний університет імені І. І. Мечнікова

## КОНФОРМАЦІЙНІ ЗМІНИ В СТРУКТУРІ ТВЕРДОГО ПАРАФІНОВОГО ПАЛИВА НА ПОЧАТКОВОМУ ЕТАПІ ЙОГО СПАЛЮВАННЯ

*Досліджуються фізичні механізми змін в структурі твердих n-парафінів, що застосовуються як сировина для ракетного палива на початковому етапі їхнього спалювання. Запропоновано новий елемент в конструкції ракетного двигуна для інтенсифікації розпилення палива, а також для попередження виникнення загрози вибуху. За допомогою експериментального стенда для вивчення процесів горіння в потоці, визначено вплив активних центрів на швидкість горіння і висоту полум'я n-парафінів.*

### ВСТУП

Одним із важливих питань при удосконаленні режимів спалювання та конструктивних елементів космічних апаратів, що використовують парафіноподібне паливо, є дослідження структурних перетворень ланцюгових структур протягом цього процесу. Раніше [2–4, 13] було виявлено проміжну фазу плавлення ламелярних кристалів — одного з представників таких структур. Причина утворення цієї фази пов'язана з наявністю у кристалічній ґратці специфічних дефектів — супервакансій. Це порожнина, поздовжні розміри якої дорівнюють поздовжнім розмірам ланцюгових молекул, а поперечні — відстані між цими молекулами. На рис. 1, а, б зображено ідеальний ланцюговий кристал та кристал, що містить супервакансії (SV).

Як зазначено у роботах [3–5], у процесі плавлення область супервакансій заповнюється невпорядкованим матеріалом. Формування невпорядкованого матеріалу відбувається за рахунок конформаційних змін ланцюгів молекул, що оточують супервакансію. На рис. 1, в зображено супервакансію у ґратці ламелярного кристалу, в об'ємі якої розташовані ділянки ланцюгових молекул.

У такому типі ланцюгових структур, як було зазначено в роботах [5, 13], число супервакансій зростає з температурою. Із збільшенням кількості супервакансій збільшується також і кількість областей, заповнених невпорядкованим матеріалом. При цьому відбувається руйнування ґратки, структура такої зруйнованої системи характеризується тим, що навіть при розпорядкуванні ланцюгів спостерігається орієнтаційний порядок. На рис. 2 зображено модель згаданої системи. Наведену на рис. 2 структуру спрощено можна розглядати як двокомпонентну систему, що складається з твердої та рідкої фаз. Для визначення кількісного співвідношення між цими фазами в роботах [6, 11] було запропоновано вираз

$$1 + \frac{C_F}{15\{1 - [C_F v_F + 0.5(1 - C_F)]\}} \left( \frac{G_F}{G^*} - 1 \right) + \frac{1 - C_F}{1 - \frac{2\{4 - 5[C_F v_F + 0.5(1 - C_F)]\}}{15\{1 - [C_F v_F + 0.5(1 - C_F)]\}}} = 1,$$

де  $C_F$  — кількість твердої фази,  $G_F$  та  $G^*$  — модулі зсуву твердої фази та суміші, що містить тверду та рідку фази,  $v_F$  — коефіцієнт Пуассона твердої фази протягом плавлення.

Як відомо, одним із головних параметрів, що характеризують спалювання будь-якого палива, є розмір краплини. При визначенні оптималь-

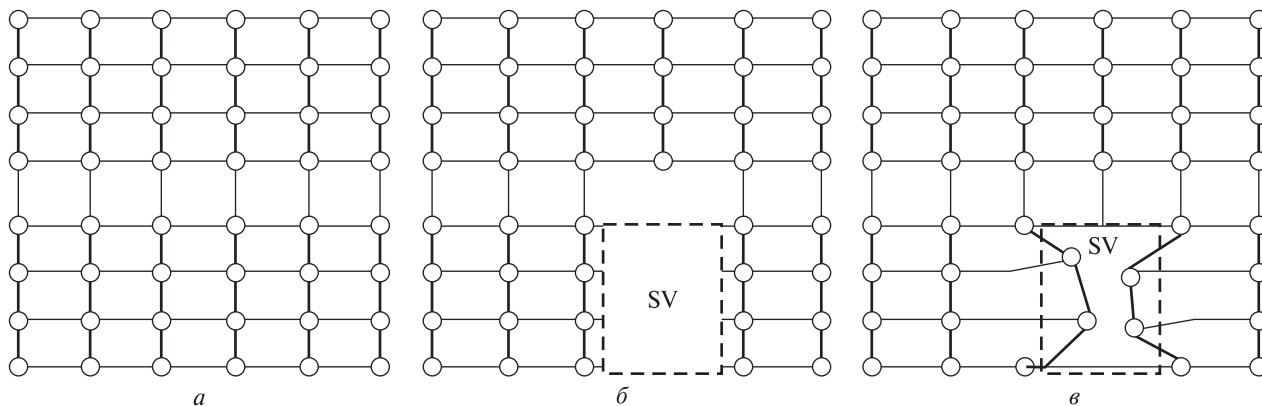


Рис. 1. Модель ламелярного кристалу: *a* — кристал без дефектів, *б* — кристал із супервакансією SV у гратці, *в* — кристал із супервакансією, наповненою невпорядкованим матеріалом

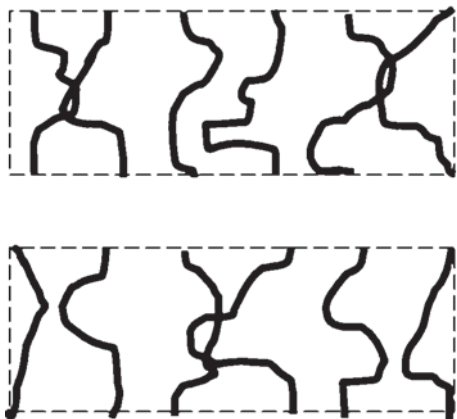


Рис. 2. Модель ланцюгової системи, у якій при значній розпорядкованості є орієнтаційний порядок

них умов спалювання парафінового палива встановлення характеру зміни цього параметра від зовнішніх чинників (тиску, температури та ін.) відіграє важливу роль.

У роботах [1, 12] висунуто гіпотезу про те, що в залежності від складу парафінової твердої суміші розпилення може відбуватись за рахунок утворення на поверхні розплаву капілярних хвиль або внаслідок втрати стійкості поверхневого шару при стискній дії окислювача.

#### МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Для інтенсифікації спалювання твердого парафіноподібного палива в роботі [14] було запро-

поновано використання плазмової дуги. Для цієї мети було створено експериментальну установку (див. рис. 3).

Фізичну модель, за якою відбувається спалювання твердого парафіноподібного палива в двигунах космічних апаратів спрощено представлено на рис. 4, *a*. Окислювач 1 проходить через запалювальний пристрій 2, а далі по каналу у стержні твердого парафіну створює факел полум'я 3. У процесі спалювання парафіну молекулярна система є сукупністю твердої та рідкої фаз. За структурою згадану систему можна поділити на декілька зон: 4 — зона, в якій переважає тверда фаза, тобто  $G^* \approx G_F$ , 5 — зона, в якій твердої фази немає або її доля мала ( $G^* \ll G_F$ ), 6 — зона випаровування, з якої краплини або частки потрапляють в зону горіння.

Як відомо [7], горіння рідких палив відбувається за рахунок проходження рідкого палива через отвір в газове середовище, де і протікає горіння. Випаровування краплин і дифузія в газове середовище призводять до утворення горючої суміші, що спалахує при досить великій температурі. В газовому середовищі, що містить щільний аерозоль, потрібно враховувати взаємодії між окремими краплинами. Системи з щільними аерозолями характерні для ракетних двигунів. Для останніх актуальним є застосування надійного моделювання, що призведе до скорочення складних експериментів в умовах, наближених до умов роботи космічних апаратів [7, 10].

Одним із негативних наслідків горіння рідкого палива є зменшення інтенсивності або відсутність полум'я на стінках конструктивних елементів та між щілинами у місцях з'єднання. Втрата тепла, а саме охолодження зони реакції, перенесення проміжних компонентів (вільних радикалів) за рахунок поверхневих реакцій у процесі спалювання пального є причиною зникнення полум'я.

Саме експериментальному дослідженню механізмів зменшення ефективності полум'я, що утворюється внаслідок спалювання парафіноподібного палива, присвячено дану роботу.

Об'єктами дослідження були н-парафіни: докозан  $C_{22}H_{46}$  (виробник — Новочеркаський завод синтетичних продуктів; марка докозану ч (чистий); його характеристику приведено в технічних умовах МРТУ 6-09-3184-04), октадекан  $C_{18}H_{38}$  (виробник — Новочеркаський завод синтетичних продуктів; марка докозану ч (чистий); його характеристику приведено в технічних умовах МРТУ 6-09-3180-66).

Експеримент провадився таким чином. Розплавленим парафіном наповнювалась комірка між двома сітками, що утворювали порожній циліндр (див. рис. 4, б). Були використані наступні зразки, що слугували розпилювальними вкладками. Надалі двошаровий циліндр 7 і 8 разом із застиглим парафіном встановлювався горизонтально у експериментальній установці, як це зображено на рис. 4, в. При цьому позиція 3 відповідає каналові, де утворюється факел полум'я. У процесі горіння твердий парафін утворює три шари 4, 5 і 6 в залежності від відстані від каналу 3.

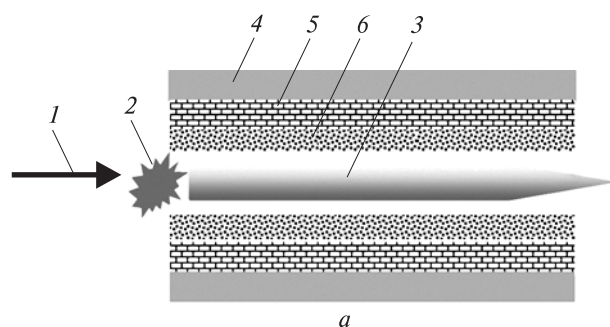


Рис. 4. Схема спалювання твердого парафіноподібного палива: 1 — окислювач, 2 — запалювальний пристрій, 3 — факел полум'я, 4 — зона, в якій переважає тверда фаза, 5 — зона, в якій твердої фази немає або її доля мала, 6 — зона випаровування

В роботі досліджувалась залежність форми сітки, що утворювали двошаровий порожній циліндр 7 і 8. На рис. 7, а наведено основні характеристики використаних матеріалів.

В ході експерименту на основі (підстилки) накладалась невелика кількість кристалу н-парафінів масою  $0.3 \pm 0.1$  г (рис. 5).

На рис. 6 представлено схему експериментального стенду, що складається з підстилки із досліджуваного матеріалу 1, на яку нанесено твердий зразок н-парафінів 2. В центр такого зразка спрямовано потік теплової енергії із джерела 3 (останнє може бути газовою горілкою, лампою розжарення тощо).

Після нагрівання зразки парафінів (докозан та октодекан) перетворювались на розплав. Після застигання розплав перетворювався на

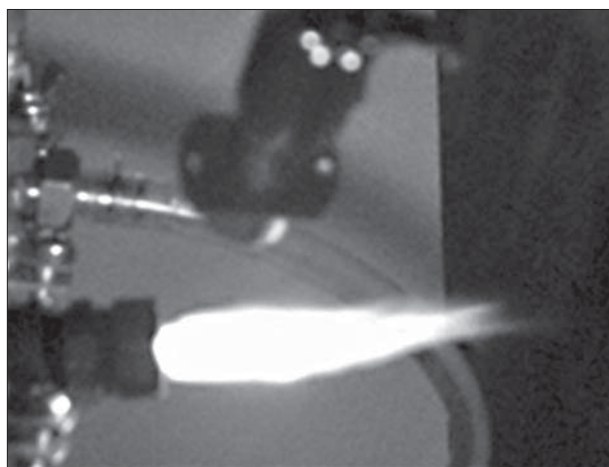
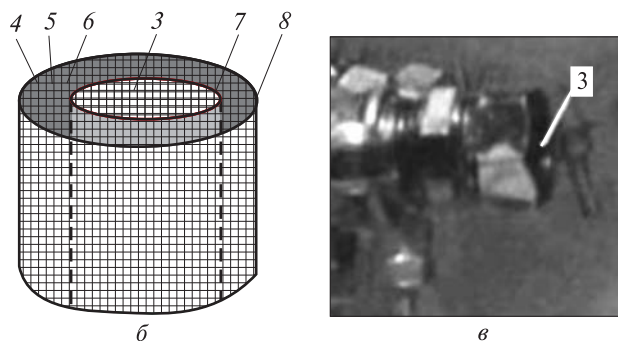


Рис. 3. Плазмова дуга у експериментальній установці



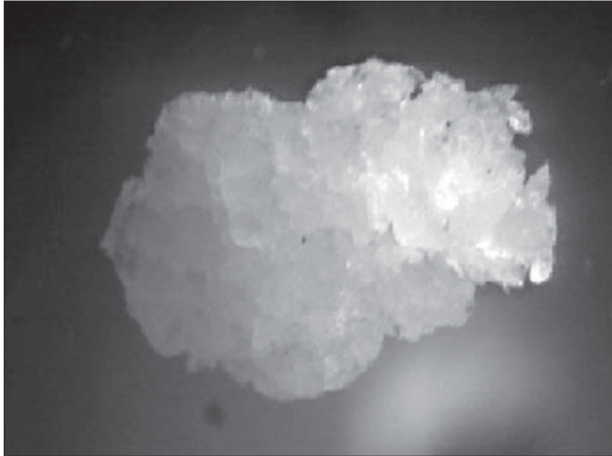


Рис. 5. Кристал із ряду н-парафінів

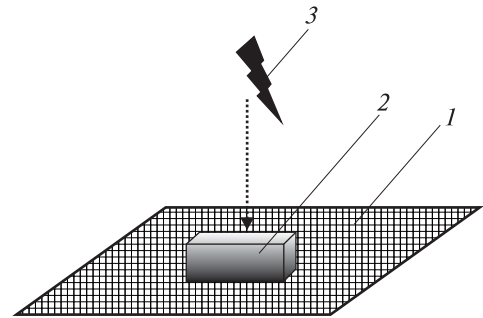


Рис. 6. Спрощена схема експериментального стану: 1 — підстилка із досліджуваного матеріалу, 2 — твердий зразок н-парафінів, 3 — джерело теплової енергії

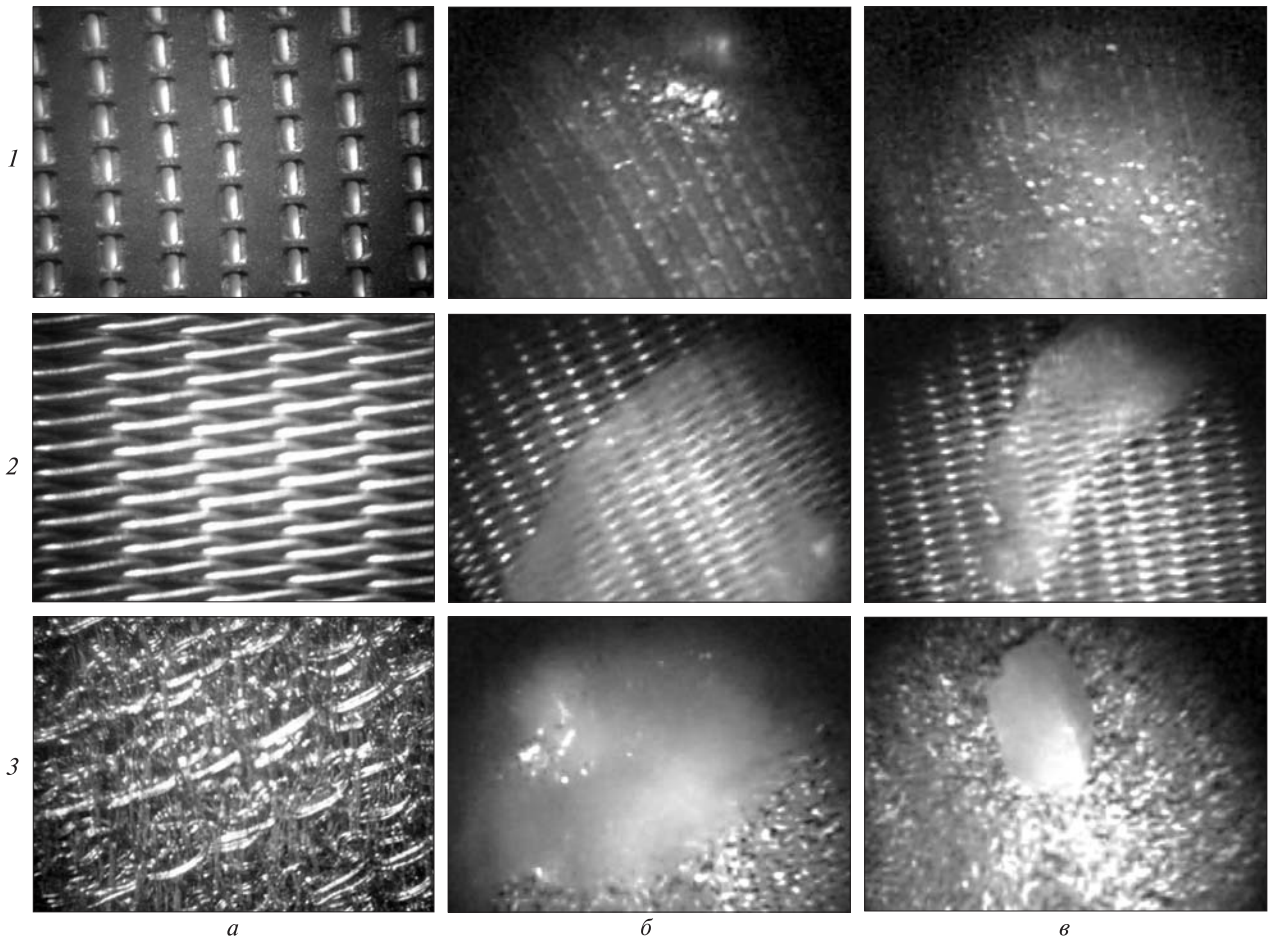


Рис. 7. Чиста підстилка (а), а також розплави докозану (б) та октодекану (в) на підстилках (1 — пластина з прямокутними отворами площею  $0.0012 \pm 0.0002 \text{ м}^2$ , 2 — дротяна сітка діаметром 3.6 мм, 3 — 2-мм дротяна сітка щільного плетіння)

тверду плівку. Процес фіксувався за допомогою цифрової камери Hercules з програмним забезпеченням Webcam Station Evolution (ліцензована версія 2006 Guillemont Corporation S.A.-2.3.0.0), змонтованій на окулярі лабораторного мікроскопа МБС-9 (відстань між зразком та лінзою складала 71 мм). На рис. 7, б, в показано отримані зображення. Видно, що розплави докозану відрізняються від розплавів октадекану більш щільною структурою. Як відомо з фізики макромолекул, щільність структури є наслідком переплутаності ланцюгів. Така можливість для довголанцюгових молекул виникає внаслідок рухливості окремих сегментів. Для *n*-парафінів — це атомна група  $\text{CH}_2$ . Оскільки докозан має більше сегментів, ніж октадекан, він може утворювати в розплаві більше зачеплень [8]. Наявність в докозані ділянок твердої фази, утвореної внаслідок переплутаності ланцюгів, показана в роботі [6], де було отримано зміну кількості твердої фази, визначену за формулою (1). Згадана залежність наводиться на рис. 8. Як видно, плавлення досліджуваного *n*-парафіну супроводжується співіснуванням рідкої та твердої фази. Остання і вказує на виникнення ділянок, структура яких характеризується конфігураційними перебудовами сегментів ланцюгів.

## ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Отримані експериментальні результати дають можливість запропонувати нові елементи в конструкції ракетного двигуна, які б, на наш погляд, запобігали загрози вибуху.

Як відомо [10], загаснення полум'я на стінках та у щілинах викликано взаємодією останнього зі стінками системи. Охолодження зони реакції відбувається за рахунок поверхневих взаємодій.

Згідно з даними робіт [1, 12] на рис. 9 наведено схему початкового етапу спалювання парафіноподібного палива з урахуванням проміжного періоду (мезоморфної фази). Як видно, плавлення циліндра парафінового палива характеризується тим, що разом з рідкими краплинами в зону горіння також поступають частинки, що мають деяку кількість твердої фази (позиція 5а). Утворення такої двокомпонентної системи створює

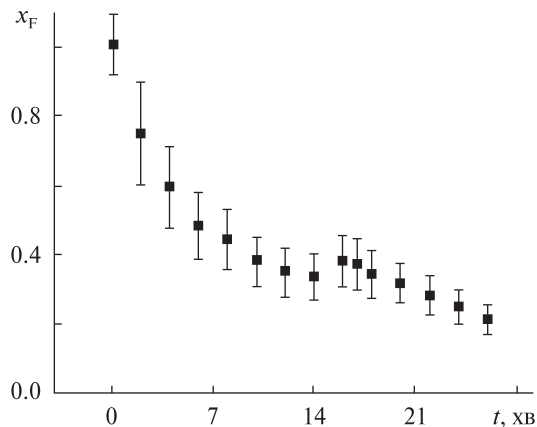


Рис. 8. Часова залежність кількості твердої фази  $x_F$  (при температурі в околі температури плавлення докозану 48 °C)

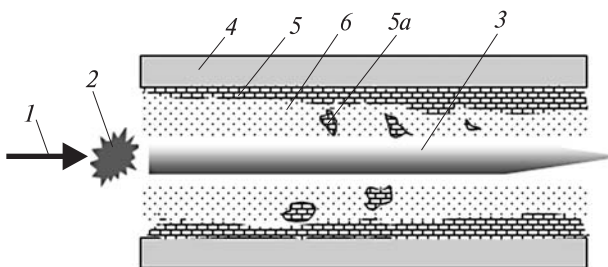


Рис. 9. Зміна структури поверхнього шару твердих *n*-парафінів при спалюванні в каналі гібридного ракетного двигуна

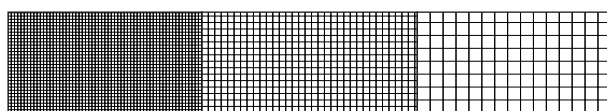
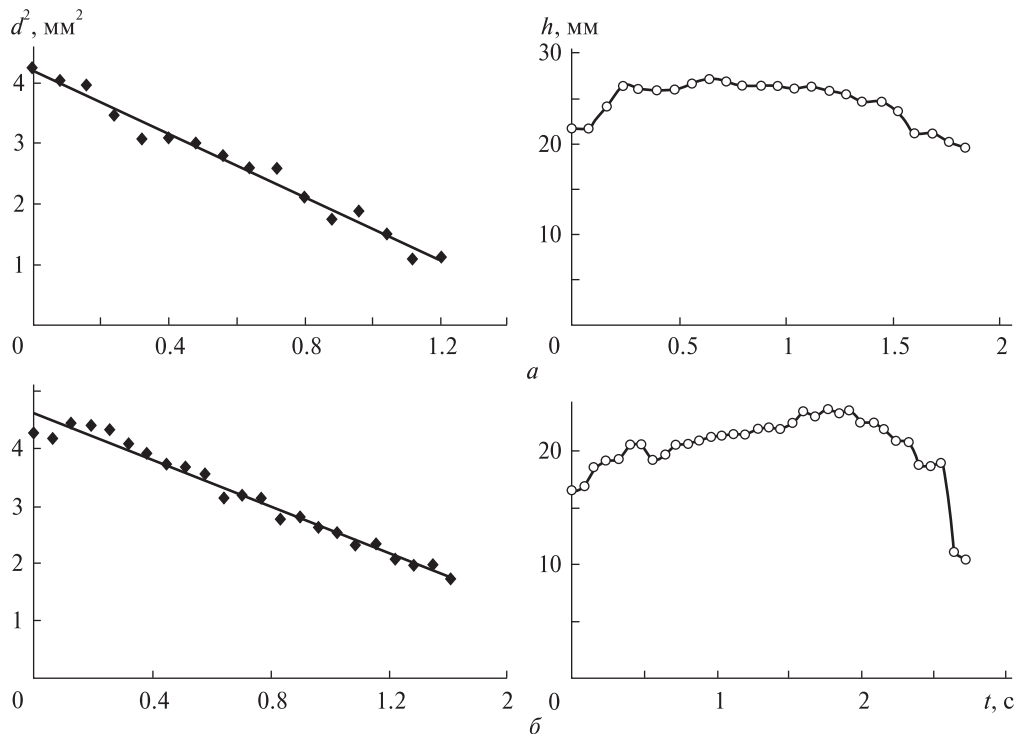


Рис. 10. Спрощена модель сітки для розпилення парафінового палива

додаткові навантаження на нижній шар парафінового циліндру, створюючи загрозу руйнування корпусу двигуна. Згідно з даними роботи [7] хвили від камери згоряння можуть викликати модуляції потоку повітря, що посилюють осциляції тиску в камері.

Виходячи з вищевикладеного, ми пропонуємо відокремити зону горіння від парафінового стержня металевою сіткою, зони в якій матимуть різну щільність, враховуючи кінетику плавлення



**Рис. 11.** Залежності квадрата діаметра  $d^2$  краплі та висоти  $h$  полум'я від часу: *a* — для краплі октадекану початкового діаметра  $d_b = 2.05$  мм, *б* — для краплі докозану початкового діаметра  $d_b = 2.04$  мм

та випаровування *n*-парафінів. Таку спрощену модель наведено на рис. 10.

Необхідність створення такої полізонної сітчастої втулки підтверджує експеримент, якій був направлений на визначення постійної швидкості горіння поодинокі краплі досліджуваних *n*-парафінів у повітрі. Експеримент провадився на спеціальному стенді, що дозволяв в режимі реального часу реєструвати параметри парафінової краплі. Обробка цифрових зображень дала змогу отримати залежність квадрата діаметра  $d_b$  палаючої краплі та зміну висоти  $h$  її полум'я від часу (рис. 11). Експериментальні результати, наведені на рис. 11, дають змогу зробити висновок щодо різного характеру горіння досліджуваних *n*-парафінів. У порівнянні з стабільною зміною висоти полум'я октадеканової краплі висота полум'я краплі докозану змінюється стрибкоподібно. Стрибкоподібність зміни висоти полум'я є ознакою детонаційного характеру горіння і може створювати загрозу вибуху [9]. За

нахилом залежності діаметра  $d$  краплі від часу було отримано значення постійної (швидкості) горіння:  $K_{bur} = 2.59$  мм<sup>2</sup>/с для *n*-октадекану та  $K_{bur} = 1.69$  мм<sup>2</sup>/с для *n*-докозану. Максимальна висота полум'я цих краплі становить  $h_{max} = 27.2$  та  $h_{max} = 23.6$  мм відповідно. Різні значення постійних горіння та висот полум'я для *n*-октадекану та *n*-докозану, ймовірно, пов'язані з більшою кількістю сегментів  $\text{CH}_2$  у молекулярній будові, і, як наслідок, більшою переплутаністю молекулярних ланцюгів докозану.

## ВИСНОВКИ

Досліджено механізм спалювання твердих *n*-парафінів, які можуть використовуватись як паливо для гібридних ракет. Експериментально встановлено вплив проміжної фази на характер розпилювання парафіноподібних речовин. Задомогою експериментального стенду визначено швидкості горіння та висоту полум'я поодиноких крапель парафінів. Встановлено, що швид-

кість горіння крапель октадекану в 1.5 раза більша, ніж крапель докозану. Отримані результати надають можливість попередити загрозу вибуху при використанні парафінового палива для аерокосмічних апаратів. Для цього запропоновано встановлювати металеву сітку як новий елемент у конструкції двигуна.

1. *Актан О. Ю., Забашта Ю. Ф., Черняк В. Я.* та ін. Фізичні основи конструювання двигуна на парафіновому паливі для гібридних ракет. Кінетика плавлення і горіння // *Космічна наука і технологія*. — 2011. — **17**, № 3. — С. 28—33.
2. *Булавин Л. А., Актан О. Ю., Забашта Ю. Ф.* Статистическая теория плавления складчатых кристаллов, содержащих вакансии // *Высокомолек. соед. Сер. А*. — 2003. — **45**, № 10. — С. 1684—1688.
3. *Булавин Л. А., Актан О. Ю., Забашта Ю. Ф.* Возникновение мезоморфной фазы складчатых кристаллов, содержащих вакансии // *Высокомолекул. соед. Сер. Б*. — 2005. — **47**, № 4. — С. 690—694.
4. *Булавин Л. А., Актан О. Ю., Лазаренко М. М.* Механізм плавлення ламелярних кристалів із розгалуженими ланцюгами // *Укр. фіз. журн.* — 2005. — № 9. — С. 952—957.
5. *Булавин Л. А., Актан О. Ю., Забашта Ю. Ф.* Вакансии в олигомерных кристаллах // *Высокомолекул. соед. Сер. А*. — 2009. — **51**, № 9. — С. 1023—1031.
6. *Булавин Л. А., Актан О. Ю., Забашта Ю. Ф.* Измерение модуля сдвига в процес се плавления // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. — 2012. — **78**, № 4. — С. 56—59.
7. *Варнатц Ю., Маас У., Дибл Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты загрязняющих веществ: Пер. с англ. Г. Л. Агафонова / Под ред. П. А. Власова. — М.: Физматлит, 2006 — 352 с.
8. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров: Пер. с англ. / Под ред. И. М. Лившица. — М.: Мир, 1982. — 368 с.
9. *Зельдович Я. Б., Баренблатт С. И., Либрович В. Б. и др.* Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980. — 478 с.
10. *Югай К. К., Югай К. Н.* Капиллярная турбулентность и образование капель при взаимодействии лазерных импульсов с поверхностью керамической YBCO мишени // *Вестник Омского университета*. — 1999. — Вып. 3. — С. 50—52.

11. *Aktan O. Yu.* Determination of the solid phase concentration in the course of the solidification // *Functional Materials*. — 2009. — **16**, N 2. — P. 170—173.
12. *Aktan O. Yu., Bulavin L. A., Zabashta Yu. F., Orlovskaya S. G.* The deformation properties and the dispersion of paraffin-based hybrid rocket fuel in the process of the combustion // *Силовые и энергетические установки аэрокосмических аппаратов: Сб. матер. конф.* — Днепропетровск, 2009. — С. 3—5.
13. *Bulavin L. A., Aktan O. Yu., Zabashta Yu. F.* Anisotropic and isotropic phases of polymer melts // *J. Molecular Liquids*. — 2005. — **120**. — С. 139—141.
14. *Chernyak V., Nedybaliuk O., Olszewski S., et al.* Plasma assisted combustion of paraffin // *Bull. Amer. Phys. Soc.* — 2010. — **55**, N 7. — С. 1—6.

Стаття надійшла до редакції 24.09.12

*Л. Ю. Вэргун, В. Я. Черняк, О. А. Недыбалюк, С. Г. Орловская, Ф. Ф. Каримова, М. С. Шкороподо*

#### КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СТРУКТУРЕ ТВЁРДОГО ПАРАФИНОВОГО ТОПЛИВА НА НАЧАЛЬНОМ ЭТАПЕ ЕГО СЖИГАНИЯ

Исследуются физические механизмы изменений в структуре твёрдых n-парафинов, которые используются как сырьё для ракетного топлива на начальном этапе их сжигания. Предложен новый элемент в конструкции ракетного двигателя для интенсификации распыления топлива, а также для предупреждения угрозы взрыва. С помощью экспериментального стенда для изучения процесс сов горения в потоке, определено влияние активных центров на скорость горения и высоту пламени n-парафинов.

*L. Yu. Vergun, V. Ya. Chernyak, O. A. Nedibalyuk, S. G. Orlovskaya, F. F. Karimova, M. S. Shkoropado*

#### THE CONFORMATION CHANGES OF THE SOLID PARAFFIN'S STRUCTURE DURING INITIAL STAGE OF ITS BURNING

Some properties of n-paraffins for rocket fuel and the physical mechanism of structure changing for such systems during initial stage of its burning are investigated. We propose a new element of the construction of hybrid rockets engine for intensification of fuel dispersion and for prevention of the threat's explosion. The active centre's influence on the burning speed in a stream and n-paraffin's flame height are obtained.