

# **UNTERSUCHUNG DER TROPFENVERBRENNUNG UNTER NUTZUNG DES LEIDENFROST-PHÄNOMENS VON FLÜSSIGEN UND GELFÖRMIGEN MONOGOLEN UND DIERGOLEN TREIBSTOFFEN**

V. Weiser, S. Gläser, G.-P. Licheri, S. Kelzenberg  
Fraunhofer-Institut Chemische Technologie (ICT)  
Joseph-von-Fraunhoferstr. 7  
76327 Pfinztal (Berghausen), Germany

## **Abstract**

OBSERVING DROPLET COMBUSTION USING LEIDENFROST PHENOMENA OF LIQUID AND GELLED MONO- AND BI-PROPELLANTS

Inside the burning chamber of a rocket motor liquid and gelled propellants burn as droplets. The development of new propellants requires simple methods to investigate the burning behaviour of mono- and bi-propellants in a comparable manner. An approach uses plain and drain-shaped steel slabs heated with a Bunsen flame up to 1000 K. Driven by the Leidenfrost phenomena most propellants form droplets that hover on these hot surfaces. The combustion of different propellants was observed using fast scanning cameras and spectrometers to determine burning rates, flame geometry, temperatures, species and emissivity. Examples are presented using liquids and gelles of hydrocarbons like kerosene, nitro methane, ADN/water, AN/water.

## **1 Einleitung**

Flüssige und gelförmige Treibstoffe werden in einer Brennkammer als dispergierte Tropfen bei hohen Temperaturen verbrannt. Bei der Entwicklung und Optimierung neuer Treibstoffe ist es notwendig, kurzfristig einfache aber trotzdem praxisnahe Tests durchführen zu können, um die Anzünd- und Abbrandeigenschaften wie Umsatzrate und Reaktionstemperatur oder bei Diergolen die prinzipielle gegenseitige Reaktionsfähigkeit zu bestimmen. Solche Untersuchungen sollen ähnlich wie z. B. die Abbrandratenbestimmung nach Crawford kostengünstig, Material sparend und schnell auch größere Probenzahlen charakterisieren können. Bei flüssigen und gelförmigen Treibstoffen gibt es keine Standardtest, wie sie bei Festtreibstoffen eingeführt sind. Einen Ansatz dazu bieten Tropfenuntersuchungen auf einer heißen Fläche unter Ausnutzung des Leidenfrostphänomens. Beim Kontakt eines Tropfens mit einer heißen Oberfläche entsteht ein Dampfpolster auf dem der Tropfen schwebt. Dabei werden die Adhäsionskräfte mit der Wand aufgehoben und der Tropfen bekommt eine runde Form, ähnlich wie beim Flug durch die heiße Brennkammer.

## **2 Experimentelles**

Um für optische Messungen die Bewegungsfreiheit des Tropfens einzuschränken, wurden die Experimente in einer Stahlrinne mit 20 mm Breite durchgeführt. Die Rinne wird von unten mit einem Bunsenbrenner erhitzt (Abbildung 1). Pyrometrische Messungen mit einem NIR-Spektrometer ermöglichen eine berührungslose Temperaturkontrolle. Typische Wandtemperaturen lagen bei 1000 K. Mit Pipetten konnten einzelne Tropfen aufgebracht werden. Schon nach wenigen Millisekunden stellt sich auch bei Gelen die runde Tropfenform ein. Der Tropfen tanzt in der heißen Rinne im Wesentlichen entlang des Grabens. Hier kann man die optische Achse eines Messsystems setzen. Mit einer schnellen Videokamera und z.B. einem NIR-Emissionsspektrometer ist der Abbrand des Tropfens vom Aufbringen, über die Anzündung bis zum Ausbrand zu beobachten. Es ergibt sich der zeitliche Verlauf der Tropfen- und Flammgeometrie, der spektroskopischen Emission, der Temperatur und der wichtigsten Verbrennungsspezies. Damit können direkte Rückschlüsse auf Umsatzrate, Reaktions- und Leistungsfähigkeit gezogen werden. Die Methode eignet sich sowohl für die Untersuchung von

Monergoltropfen als auch von diergolen Treibstoffkomponenten in Luft. Werden zwei Tropfen unterschiedlicher Treibstoffkomponenten auf die heiße Rinne gegeben, kann auch deren Reaktion miteinander studiert werden. Verfolgt man die Flammgeometrie durch Analyse der Videofilme mit einer Bildauswertesoftware, so kann z. B. die Tropfen- und Flammengröße als Funktion der Zeit wiedergegeben werden.

Je nach Einstellung der Bunsenbrennerflamme wird die Luft in der Rinne weitgehend durch Verbrennungsgase verdrängt. Die Verbrennung der flüssigen oder gelförmigen Treibstoffe findet unter einer ähnlichen Atmosphäre statt wie in der Brennkammer.

Zur Untersuchung der Reaktion von Tropfenklastern diergoler Systeme wurde die Stahlrinne durch eine Metallschale mit zentrischer Mulde ersetzt, die ebenfalls von unten mit einem Bunsenbrenner befeuert wurde.



Abbildung 1 Versuchsaufbau

Beispielhaft untersucht wurde der Tropfenabbrand von

- ❖ reinen Brennstoffen in Luft
- ❖ monergolen Treibstoffen
- ❖ diergole Treibstoffpaare

Als Komponenten kamen zum Einsatz:

- ❖ Brennstoffe wie Propanol, Isooktan, Kerosin, Kerosin/Aluminium-Mischungen
- ❖ Monergoltreibstoffe wie Nitromethan, Nitromethan/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungen
- ❖ Diergole Treibstoffe wie Nitromethan/ADN/H<sub>2</sub>O, Nitromethan/AN/H<sub>2</sub>O, Nitromethan/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(90%)
- ❖ Geliermittel: Aerosil 200, Guarkernmehl, u.a.

### 3 Reine Brennstoffe in Luft

Reine Brennstoffe verbrennen mit einer oxidierenden Gasatmosphäre wie Luft unter Ausbildung einer umschließenden Diffusionsflamme [1]. Die Flammenfront stabilisiert sich in einem bestimmten Abstand von dem Tropfen, der durch das Gleichgewicht von abströmenden Dampfschwaden und eindiffundierender Umgebungsluft bestimmt wird. Im Gegensatz zu der in einfachen Modellen oft getroffenen Annahme [1][2] ist dieser Abstand und die sich ausbildenden Profile von Temperatur und Konzentrationen nicht stationär, sondern variieren mit dem Fortschritt des Ausbrands und der damit einhergehenden Volumen- und Oberflächenabnahme des Tropfens. Die beschriebene Untersuchungsmethode ermöglicht es die Radiusabnahme des Tropfens, sowie den Abstand und die Breite der Flammenfront zumindest näherungsweise zu beobachten und die einzelnen Phasen des Abbrands zu charakterisieren.

Abbildung 2 zeigt ein Beispiel von der Verbrennung eines Isooktantrofens in Luft. Kurz nach dem Auftreffen des Tropfens auf die heiße Rinne entzündet er sich in der Gasphase etwa 3-5 Tropfendurchmesser entfernt vom Zentrum des Tropfens mit blauer, russarmer Flamme (a). Die Flamme stabilisiert sich in zwei Zonen: eine oberflächennahe, blaubrennende Zone mit vornehmlich Radikalreaktionen und etwa 5 Tropfendurchmesser entfernt stabilisiert sich eine gelbbrennende Russflamme (b). Der Tropfen bläht sich durch den Beginn des Blasensiedens auf (c). Dabei verbreitert sich die gelbbrennende Zone. Sie rückt näher an die Tropfenoberfläche und überdeckt die blaue Zone. Mit zunehmendem Ausbrand verringert der Tropfen seinen Durchmesser. Die Flamme wird kleiner, stabilisiert sich aber während der ganzen Zeit etwa einen Tropfendurchmesser entfernt (d)+(e). Gegen Ende des Ausbrands zeigt eine zunehmende Dunkelfärbung des Tropfens Pyrolyse und Verkokungsvorgänge im Tropfen an (e). Kurz nachdem der Tropfen verschwunden ist, erlischt auch die Flamme (f).

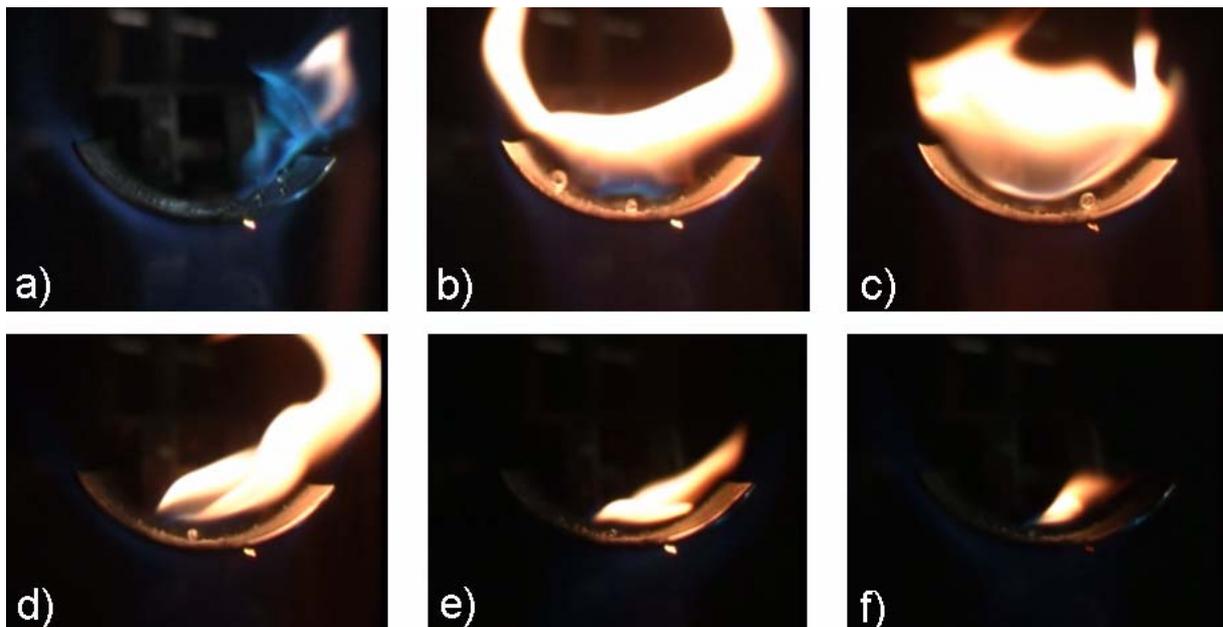
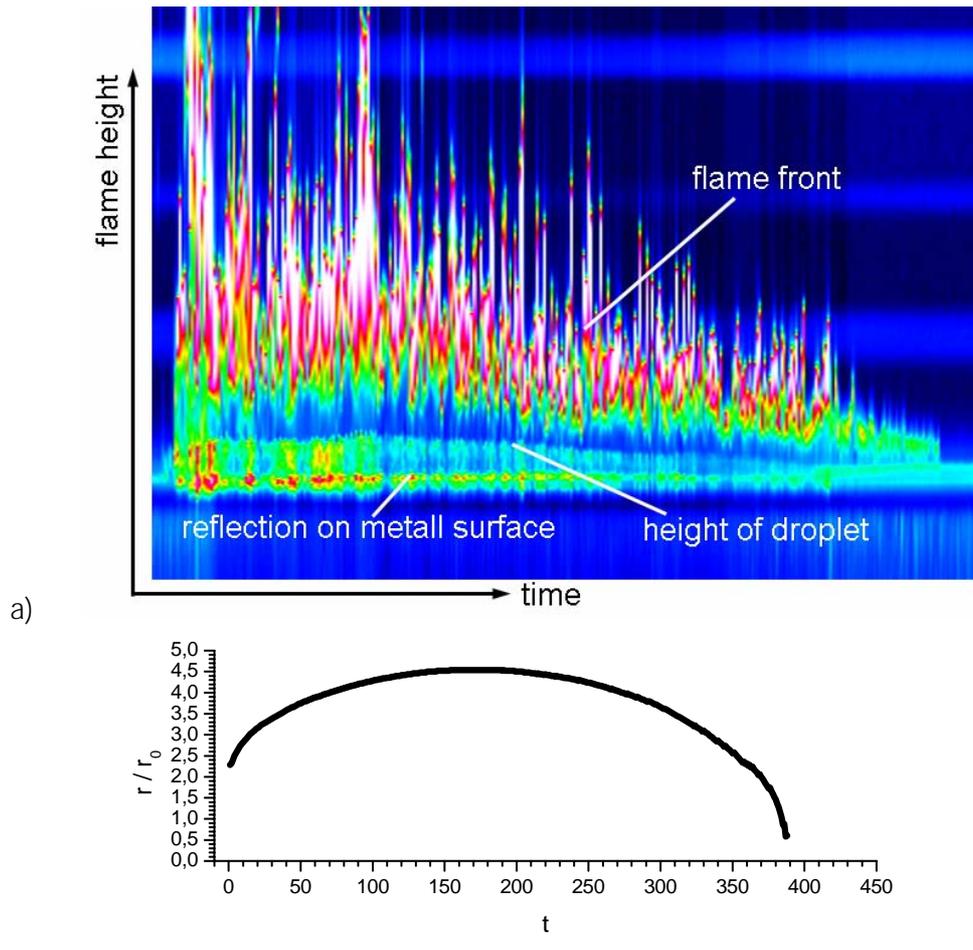


Abbildung 2 Verbrennung eines Isooktantrofens in Luft

Mit Hilfe eines für die Untersuchung von Flammenfilmen entwickelten Softwareverfahrens kann der Abbrand in einem Bild sichtbar gemacht werden [3]. Abbildung 3a zeigt ein Beispiel für die Auswertung eines Videofilms mit 50 Bildern pro Sekunde vom Abbrand eines 2-Propanol-Tropfens in Luft. Im Diagramm entspricht jede vertikale Linie dem mittleren Helligkeitsverlauf über der Bildhöhe der aufeinander folgenden Videobilder. Es ist gut zu erkennen, wie anfänglich der Tropfendurchmesser eher anwächst und dann wieder dem bekannten Quadratgesetz folgend parabolisch abnimmt [1]. Unebenheiten rühren von der seitlichen Bewegung des Tropfens in der Rinne her. Weiterhin ist sehr gut die vertikale Lage und Breite der flackernden Flamme zu erkennen.



b)   
 Abbildung 3 a) Entwicklung von Flamme und Tropfengröße (Isooktan in Luft) ermittelt aus AVICOR-Auswertung eines DV-Films mit 50 Bilder/s und b) Vergleich mit einer Modellierung [4]

Der Verlauf der Flammenfront korreliert sehr gut mit dem theoretisch berechneten einer „Hot-Spot-Modellierung“ [4] in Abbildung 3b. Zum Zeitpunkt 0 entspricht der Flammenabstand in etwa dem Tropfenradius. Im weiteren Verlauf erhöht sich diese „Stand-Off-Distance“, durchläuft ein Maximum und bewegt sich nach dem Ausbrand des Tropfens zu dessen ursprünglichen Zentrum. Die Modellierung beschreibt den Verlauf korrekt, nur der Zeitpunkt, in dem das Maximum durchschritten wird, wird etwas später vorhergesagt.

Die relativ stationäre Lage des Tropfens in der heißen Rinne erlaubt eine Untersuchung des Abbrands mit Emissionsspektroskopie. Abbildung 4 zeigt NIR-Spektrenserien beim Abbrand eines einzelnen Tropfens von flüssigem und mit Aerosil vergeltem Kerosin in Luft. Im nahen Infrarot emittieren die Tropfen im wesentlichen Russ. Nur bei flüssigem Kerosin kann man bei  $1.4 \mu\text{m}$  eine schwache Wasserbande erkennen. Die schwachen Kontinuumspektren, die nur vor und nach dem Tropfenabbrand erkennbar sind resultieren von der thermischen Strahlung der heißen Rinne. Eine BAM-Analyse jedes Spektrums der Serien ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung des Verlaufs der emittierten Strahlungsintensität, der Flammentemperatur, des Wassers und des Russgehalts in der Flamme. Aus der thermischen Strahlung der Rinne lässt sich gleichzeitig die Anzündtemperatur des Tropfens ermitteln. Bei der BAM-Methode werden mittels eines geeigneten Least-Squares-Fit-Verfahrens theoretisch berechnete Spektren an die gemessenen Spektren angepasst. Als Anpassungsparameter werden die Temperatur, optische Dichte von Wasser und Russ für den Tropfen bzw. der Emissionsgrad eines grauen Strahlers für die thermische Strahlung der Rinne benutzt. Das Verfahren ist z. B. in [4] ausführlich beschrieben.

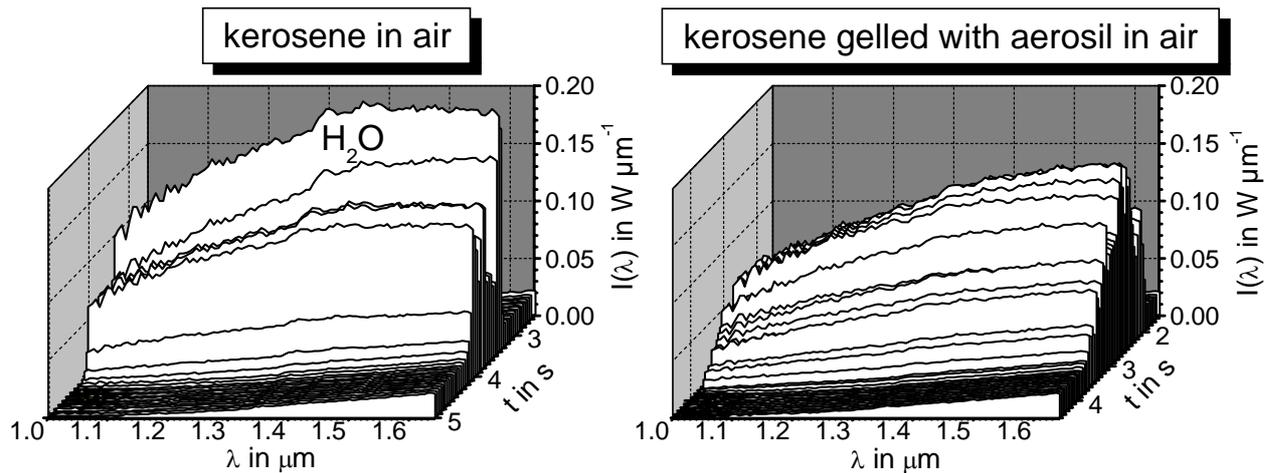


Abbildung 4 NIR-Spektrenserien verbrennender Tropfen

In Abbildung 5 sind die so ermittelten Parameter als Funktion über der Zeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Gesamtstrahlung (oberstes Diagramm) etwa mit der nach der AVICOR-Methode ermittelten Flammenlänge korreliert (vgl. Abbildung 3). Dies kann dazu genutzt werden, um die Spektren qualitativ den einzelnen Bildern eines zeitgleich aufgenommenen Videofilms zuzuordnen [6][7]. Die Temperatur der Rinne beträgt etwa 1000 K (dünne Linie im 2. Diagramm von oben). Sowohl die flüssigen, als auch die gelförmigen Kerosintropfen verbrennen mit etwa 1500 K. Nur gegen Ende des Ausbrands sinkt die Temperatur leicht ab (dicke Linie). Wasserbanden sind nur in der ersten Phase des Abbrands auswertbar. Der Emissionsgrad (charakterisiert im untersten Diagramm als Russkonzentration) während des Tropfenabbrands ist wesentlich geringer als der Emissionsgrad der Rinne. Dies ermöglicht recht gut zu unterscheiden, ob ein Spektrum vom brennenden Tropfen oder der Rinne emittiert wurde.

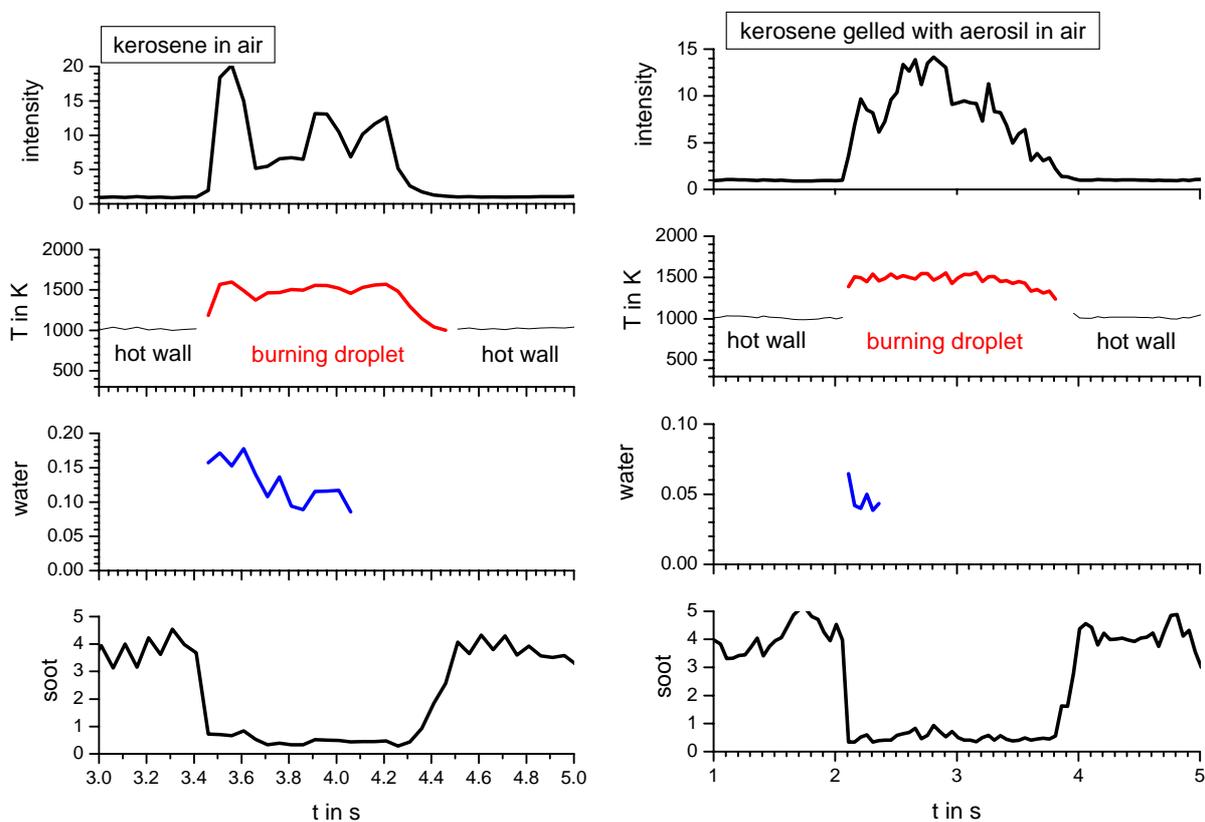


Abbildung 5 BAM-Auswertung der NIR-Spektren bei der Verbrennung einzelner Tropfen

#### 4 Verbrennung monergoler Treibstoffe

Monergole Treibstoffe enthalten einen Großteil des zur Verbrennung notwendigen Oxidators. Der Abbrand des Tropfens unterscheidet sich in wesentlichen Punkten von dem eines Brennstoffs in Luft. Abbildung 6 zeigt ein Beispiel für die Verbrennung von Nitromethan, das mit Guarkernmehl vergelt wurde. Wieder entzündet sich der Tropfen kurz nach dem Auftreffen auf den heißen Stahl. Es bildet sich eine weiß leuchtende, nur wenig flackernde Flammenfront sehr nahe der Tropfenoberfläche aus. Nach kurzer Zeit zeigen sich Siedebällchen im Tropfen. Im Gegensatz zu flüssigen Tropfen, die manchmal dadurch zerplatzen, blähen sich Geltropfen dabei nur etwas auf. Die Flammen der Monergoltropfen bleiben mit zunehmendem Ausbrand des Tropfens etwa gleich groß und werden, erst wenn der Tropfen schon etwa 80% seines Durchmessers verloren hat, etwas kleiner. Bei mit Guarkernmehl vergelten Tropfen findet sich eine ebenfalls in Abbildung 6 zu erkennende Besonderheit. Der Tropfen reagiert zuerst nicht vollständig ab, sondern es bleibt ein kleiner, gelbglühender Partikel ohne Flamme zurück, der sich nach Abfließen der Verbrennungsgase in der Luft entzündet, aufbläht und ähnlich der in Kap. 3 Isooktanflamme rußig abbrennt. Dies und die gesamte Entwicklung der Flammgeometrie lässt sich in der AVICOR-Auswertung des Abbrands in Abbildung 7 gut beobachten.

Einen fotografischen Eindruck vom Abbrand eines Clusters von Nitromethangelotropfen gibt Abbildung 8. Dabei wurden mit einer Injektionsspritze etwa 2 ml Nitromethangel auf eine heiße Platte gespritzt. Der Strahl zerplatzte beim Auftreffen auf die Platte und die Tropfen entzündeten sich und sprangen teilweise in die Luft. Dabei sind kugelförmigen Flammen um die Tropfen herum zu erkennen. Die Flammenfront im oberen Bildteil rührt von der Verbrennung vollständig verdampfter Tropfen her.

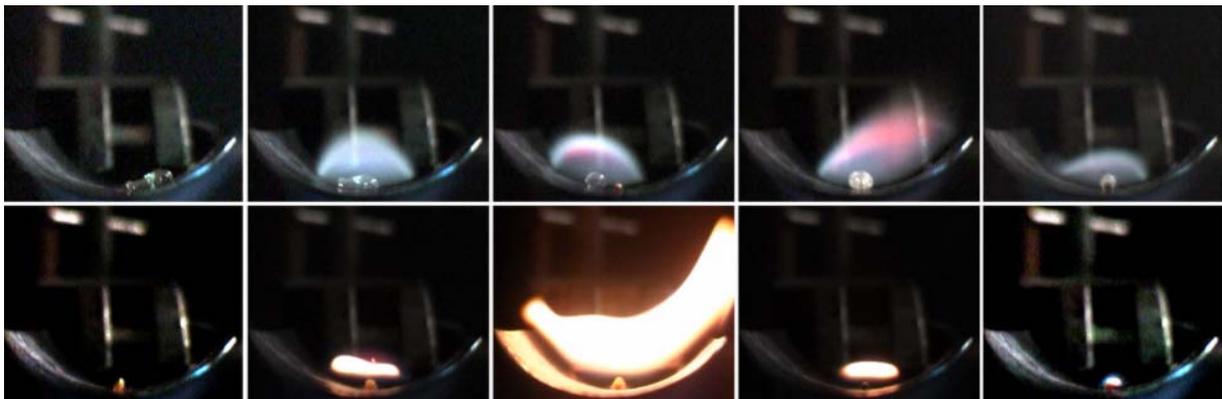


Abbildung 6 Phasen der Verbrennung von Nitromethan-Geltropfen

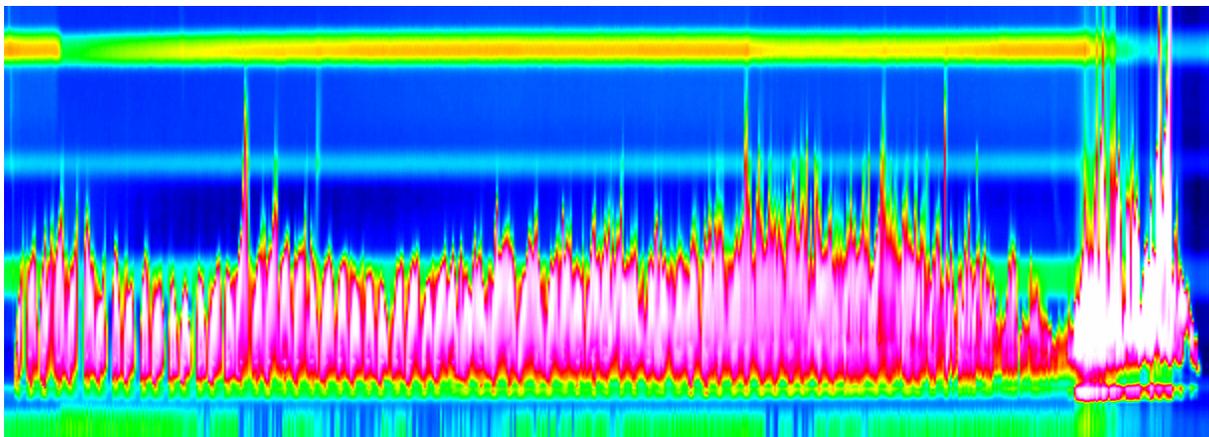


Abbildung 7 AVICOR-Auswertung eines DV-Films mit 50 Bildern/s (Nitromethan vergelt mit Guarkernmehl)

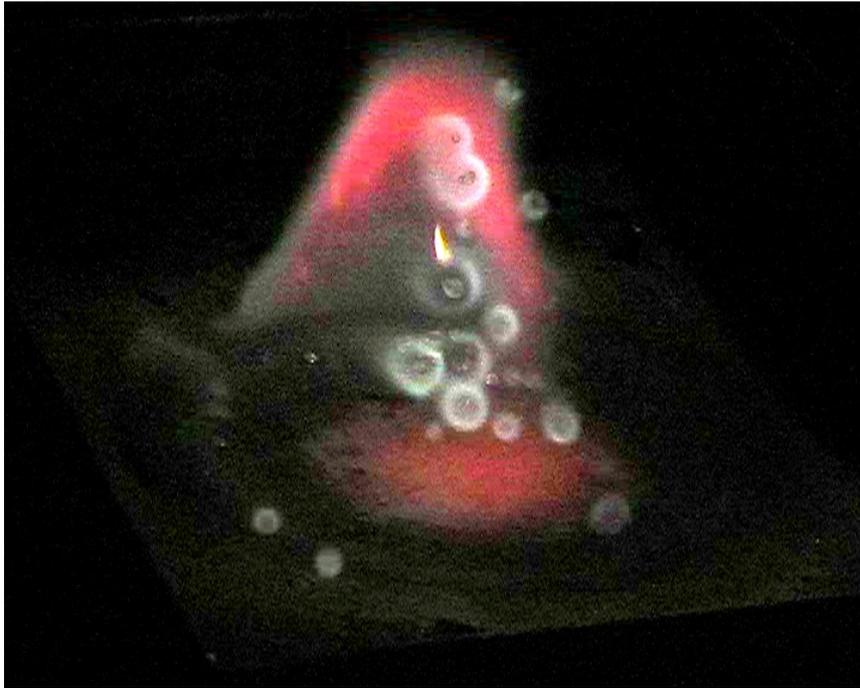


Abbildung 8 Cluster von brennenden Nitromethangeltropfen auf einer heißen Platte

## 5 Diergole Treibstoffpaare

Bei diergolen Treibstoffpaaren verbrennen die Tropfen der einzelnen Komponenten ähnlich denen reiner Brennstoffe in der Dampfatosphäre der anderen Tropfen. Eine Untersuchung des Abbrands nach der oben beschriebenen Methode in der Rinne ist möglich, meist aber auf wenige Tropfen beschränkt. Die Tropfen bewegen sich längs und quer zur Rinne. Eine Analyse des Videofilms ist allerdings schwierig, da sich die Tropfen undefiniert hintereinander befinden. Aus dem gleichen Grund kann die oben beschriebene, spektroskopische Untersuchung zwar durchgeführt werden; sie liefert aber keine sinnvollen zeitaufgelösten Ergebnisse, sondern kann nur statistisch ausgewertet werden. Als Beispiel werden in Abbildung 9 Temperaturhistogramme aufgeführt, die bei der Verbrennung von Nitromethangel mit einem AN/Wasser- und einem ADN/Wasser-Gel in der heißen Rinne ermittelt wurden. Im Vergleich dazu sind mit dem ICT-Code ermittelten Verbrennungstemperaturen für verschiedene Brennstoff-Oxidator-Mischungen aufgeführt. Die gemessenen Werte liegen deutlich unter den maximal möglichen theoretischen Verbrennungstemperaturen. Unter gleichen Bedingungen verbrennt das Nitromethangel mit etwa 1700 K (bestimmt durch BAM-Analyse der NIR-Spektren), d.h. dass zumindest die Oxidation mit einem gesättigten AN/Wasser-Gel die Verbrennungstemperatur absenkt. Die Treibstoffkombination scheint für Antriebszwecke als nicht geeignet.

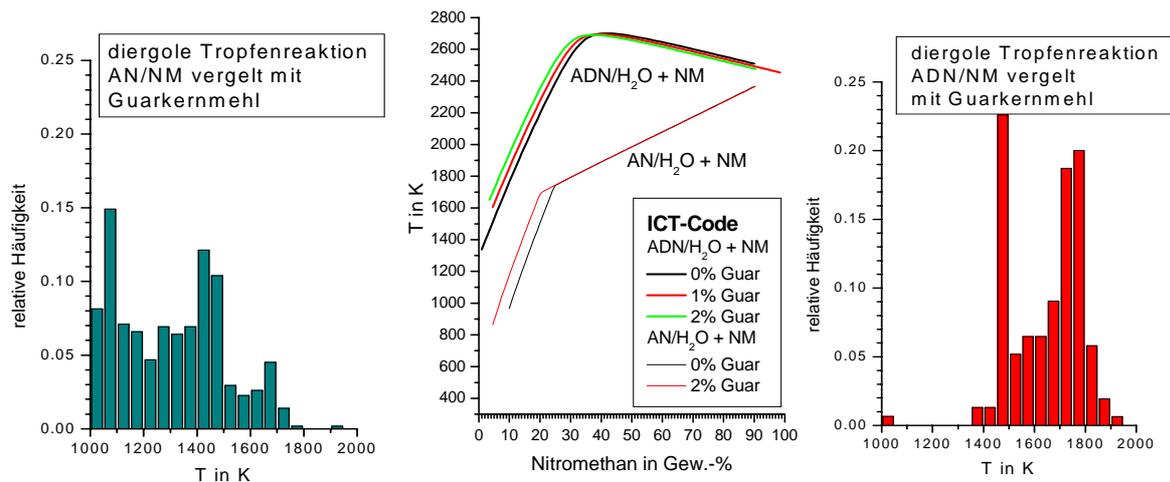


Abbildung 9 Gemessene Temperaturen und ICT-Code-Rechnungen (mitte) beim Abbrand von Nitromethangeltropfen mit AN/Wasser- (links) und ADN/Wasser-Geltropfen (rechts)

Einen anschaulichen Eindruck vom Abbrand verschiedener Geltropfen von Nitromethan mit ADN/Wasser in der Mulde einer heißen Platte geben Abbildung 10a+b. In Abbildung 10a sind links zwei monergol abbrennende Nitromethangeltropfen zu erkennen. Im Vordergrund brennen zwei ADN/Wasser-Geltropfen mit einem ehemals großen, schon fast vollständig verdampften Nitromethangeltropfen. In Abbildung 10b sieht man den „Pool-Fire“ ähnlichen Abbrand von sich teilweise vermischten Nitromethan und ADN/Wasser-Geltropfen. Dieses Mischungsverhalten war nur dann zu beobachten, wenn sich die Tropfen schon einige Zeit auf der Platte aufgehhalten haben und deshalb stark aufgeheizt waren.

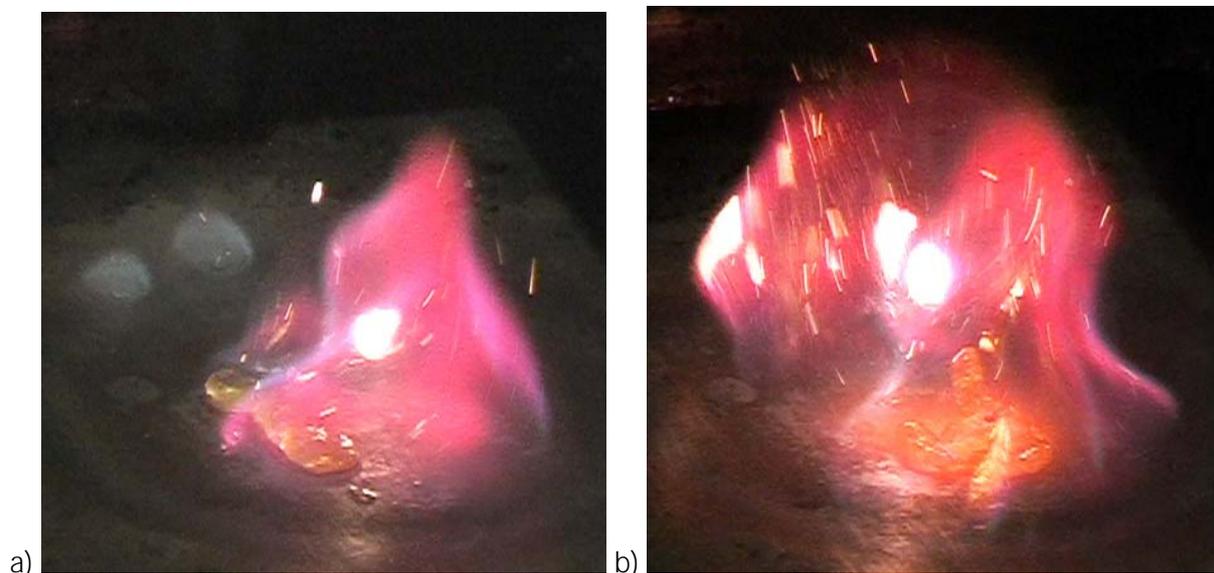


Abbildung 10 Abbrand von Nitromethan mit ADN/Wasser- Geltropfen auf einer glühendern Stahlplatte (960 K)

## 6 Literatur

- [1] Williams, A.; Combustion of liquid fuel Sprays; Butterworth & Co Ltd, London, 1990
- [2] Kanury, A. M.; Introduction to combustion phenomena; Gordon & Breach, New York, 1975
- [3] Weiser, V.; Ebeling, H.; Weindel, M.; Eckl, W.; Klahn, T.; Non-intrusive burning rate measurement under pressure by evaluation of video data; 35th International Annual Conference of ICT, June 29-July 2, 2004, Karlsruhe, pp. 158-(1-6)
- [4] Kelzenberg, S.; Eisenreich, N.; Weiser, V.; Fast Methods on Modelling of Multidimensional Distributions of Evaporating and Burning Droplets; 34th International Annual Conference of ICT, June 24-27, 2003, Karlsruhe, pp. 26-(1-5)
- [5] Weiser, V.; Eisenreich, N.; Fast emission spectroscopy for a better understanding of pyrotechnic combustion behaviour; Propellants, Explosives, Pyrotechnics 30, 67-78, 2005
- [6] Weiser, V.; Eisenreich, N.; Kelzenberg, S.; Experimental and Theoretical Combustion Investigations Assisting the Development of New Liquid and Gelled Propellants; RTO/AVT-Symposium 23.-27.09.2002, Aalborg, DK
- [7] Weiser, V.; Plitzko, Y.; Roth, E.; Hidalgo, F.; Quero-Lopez, V.; Poller, S.; Experimentelle Untersuchung der Flammenstruktur fliegender Einzeltropfen flüssiger und gelförmiger Treibstoffe; 33rd International Annual Conference of ICT, June 25-28, 2002, Karlsruhe, pp. 119-(1-14)