

УДК 536.46

КВАЗИОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ СЛОЕВОГО ГЕТЕРОГЕННОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

© 2001 г. С. Т. Суржиков, Х. Краер

*Институт проблем механики РАН, Москва
Иллинойский университет, Урбана-Шампайн, США*

Поступила в редакцию 21.12.2000 г.

Представлена квазиодномерная термогазодинамическая модель горения гетерогенного слоевого ракетного твердого топлива, предназначенная для предсказания скорости выгорания отдельных компонентов (окислителя и связующего) и усредненной массовой скорости горения всего топлива. Указанная модель учитывает тепло-массообменные и кинетико-газодинамические процессы в газовой фазе над поверхностью горящего твердого топлива, а также процессы теплообмена в твердом материале. В расчетах используются термодинамические свойства перхлората аммония (ПХА, окислитель) и полибутадиенового каучука (ПБК, горючее). Термодинамические процессы учитываются в рамках кинетической схемы двух глобальных химических реакций с участием пяти эффективных химических компонент. Выполнены систематические расчеты процесса горения твердых топлив с различным массовым соотношением окислителя и горючего. Показано, что используемая кинетическая модель термодинамических процессов обеспечивает удовлетворительное описание имеющихся экспериментальных данных по скорости горения твердых топлив на основе ПХА и ПБК.

ВВЕДЕНИЕ

Твердое ракетное топливо является в настоящее время одним из наиболее эффективных высокоэнергетических материалов, обеспечивающих работу ракетных двигателей различного назначения. Несмотря на многолетнюю успешную практику создания ракетных двигателей на твердом топливе (РДТТ), проблема расчетно-теоретического предсказания характеристик горения твердых топлив остается одной из актуальных задач, связанных с созданием новых ракетно-космических систем.

Значительную часть современных ракетных твердых топлив составляют композиционные гетерогенные топлива (смесевые ракетные топлива) на основе кристаллического перхлората аммония – окислителя (NH_4ClO_4 , далее – ПХА), и органических связующих – горючих типа полибутадиеновых каучуков (далее – ПБК). Во многих случаях в состав таких ракетных топлив входят частицы алюминия (например, твердое топливо ускорителей “Спейс-Шаттл” на 18% по массе состоит из частиц алюминия). К сказанному следует добавить, что сам ПХА представляет собой смесь кристаллических частиц разных размеров (функция их распределения по размерам имеет, как правило, два максимума – при 20 и 100 мкм [1]). Таким образом указанные типы топлива действительно являются гетерогенными.

Главной задачей разработки теоретических и вычислительных моделей является предсказание

такой важнейшей характеристики топлива, как среднемассовая скорость горения всего топлива, а также скоростей выгорания его компонентов. Важно также знать температуру пламени и концентрации основных продуктов сгорания. Указанные характеристики определяются всей совокупностью тепло- и массообменных процессов как над горячей поверхностью, так и внутри композиционного материала. Перечислим основные проблемы при постановке теоретических и расчетных моделей: сложная топология горячей поверхности, характерные масштабы неоднородности которой (~10 мкм) близки пространственным масштабам, на которых протекают химические реакции; многообразие фазовых превращений внутри твердого материала, гетерогенных химических реакций вблизи и на поверхности материала, а также газофазных химических реакций у поверхности. Ранее установлено, что в газовой фазе у поверхности можно обнаружить ~80–90 химических компонент, участвующих более чем в 300 химических реакциях [2]. Газодинамические и диффузионные процессы вблизи поверхности приводят к движению и перемешиванию этих компонент, что, собственно, и определяет эффективность совместного выгорания компонентов гетерогенного твердого топлива. Главной же проблемой является большая неопределенность в определении кинетических характеристик термодинамических процессов в подповерхностном и приповерхностном слоях, особенно при давлениях

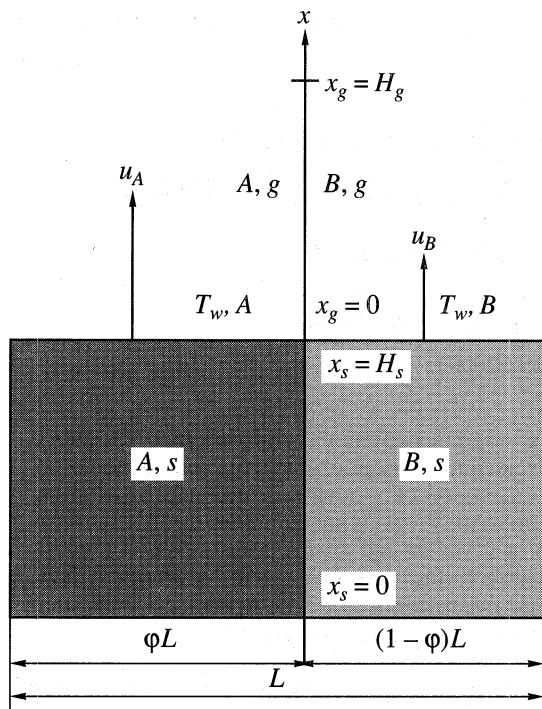


Рис. 1. Расчетная схема задачи о горении гетерогенного твердого топлива.

40–200 атм, при которых и происходит горение твердых топлив в ракетных двигателях. Это во многом объясняет тот парадоксальный, на первый взгляд, факт, что среди известных расчетных моделей, применяемых в настоящее время, наиболее эффективными являются одномерные и квазиодномерные модели, в которых за основу принята концепция осреднения среднемассовых характеристик горения по пространству и введения глобальных химических процессов, заменяющих всю совокупность истинных физико-химических превращений. Например, в [3] цитируется более 100 работ, в большинстве из которых используются одномерные расчетные модели. Ниже остановимся на тех, которые положены в основу представленной в данной работе модели.

Наиболее часто цитируемыми являются модели Бекстеда, Дерра и Прайса [4] и Коэна, Флемминга и Дерра [5], а также Коэна и Странда [6], в которых использовались элементарные балансовые соотношения, эквивалентные законам сохранения массы и энергии, что позволило получить достаточно простые расчетные формулы. Указанные модели базируются на эмпирических соотношениях для скорости пиролиза ПХА и ПБК, которые позволяют избежать детального описания физико-химических превращений в подповерхностном слое горящих ПХА и ПБК. Эти эмпирические соотношения записываются в виде закона горения Аррениуса (см. ниже) и определяют массовую скорость превращения твердых

компонентов топлива (по отдельности ПХА и ПБК) в газообразные продукты горения в зависимости от температуры поверхности. В качестве эмпирического закона пиролиза ПХА использовалась аппроксимация экспериментальных данных, предложенная в работе [7]. Аналогичные эмпирические зависимости предложены в [4,5] и для горения ПБК. Отличие заключается в том, что ПХА может гореть и без присутствия связующего (при давлениях более 20 атм), а само связующее гореть не может. Это вносит дополнительную неопределенность в предложенные эмпирические зависимости, так как требует уточнения используемого типа окислителя в каждом конкретном случае. Заметим, что аналогичный подход к построению теоретических и расчетных моделей широко используется в моделях термохимического разрушения тепловой защиты [8].

Термохимические процессы в газовой фазе вблизи горячей поверхности смесового топлива на основе ПХА/ПБК детально исследованы в серии экспериментальных и расчетных работ Коробейничева, Ермолина и др. [9–11], а также Бекстеда и др. [2]. Концепция построения глобальных химических процессов развита в работах Ермолина и др. [10,12]. Отметим также работы Коффи и др. [13,14], в которых разработана технология выбора глобальных химических реакций.

В работе Струнина и др. [15] предложена квазиодномерная модель горения гетерогенного твердого топлива. В этой модели учитывается глобальная химическая реакция горения связующего и сублимация окислителя с последующим взаимодействием продуктов указанных реакций между собой в газовой фазе.

В данной работе мы представляем развитие квазиодномерной модели [15] с учетом возможной нестационарности процесса, сопряжения с моделями глобальных химических реакций в газовой фазе (типа моделей [10]) и эмпирическими моделями пиролиза окислителя и связующего [4–7]. Это позволит, как будет показано ниже, при использовании эффективных и эмпирических констант, полученных разными авторами, удовлетворительно описать имеющиеся экспериментальные данные по скоростям горения реальных твердых топлив. Система уравнений, лежащая в основе модели, решается численным методом.

Формулировка модели. Модель включает в себя систему уравнений сохранения массы и энергии для химически реагирующего теплопроводного газа над поверхностью горящего топлива, уравнений теплообмена в твердой фазе и условий на границе раздела твердой и газовой фаз для согласования теплообменных процессов в указанных фазах. Схема задачи показана на рис. 1.

Главная цель данной модели состоит в предсказании среднemasсовой скорости горения реального гетерогенного твердого топлива в зависимости от давления в газовой фазе для различных массовых (объемных) соотношений между ПХА и ПБК.

Расчетная модель содержит несколько эмпирических функций (скорости пиролиза окислителя и связующего, константы глобальных химических реакций), что позволяет на данном этапе отказаться от необходимости детального описания гетерогенных термохимических и теплообменных процессов в подповерхностном слое. Однако, основываясь на балансовых соотношениях теории тепло- и массообмена, формулируемая модель позволяет определить профили температур в газовой и конденсированной фазах и связать термохимические тепло- и массообменные процессы в газовой фазе и в твердом теле.

Модель тепло- и массообменных процессов в газовой фазе. Нестационарные процессы тепло и массообмена в газовых фазах над поверхностями окислителя (область A, g) и связующего (область B, g) описываются следующей системой уравнений:

$$\rho c_{p,A} \frac{\partial T_A}{\partial t} + (\rho u)_A c_{p,A} \frac{\partial T_A}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{g,A} \frac{\partial T_A}{\partial x} \right) + \rho \sum_k^{N_c} c_{p,k,A} D_{k,A} \frac{\partial Y_{k,A}}{\partial x} \frac{\partial T_A}{\partial x} + \sum_k^{N_c} h_k \omega_{k,A} - \frac{\alpha_T}{\phi L} (T_A - T_B), \quad (1)$$

$$\rho c_{p,B} \frac{\partial T_B}{\partial t} + (\rho u)_B c_{p,B} \frac{\partial T_B}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{g,B} \frac{\partial T_B}{\partial x} \right) + \rho \sum_k^{N_c} c_{p,k,B} D_{k,B} \frac{\partial Y_{k,B}}{\partial x} \frac{\partial T_B}{\partial x} + \sum_k^{N_c} h_k \omega_{k,B} - \frac{\alpha_T}{\phi L} (T_B - T_A), \quad (2)$$

$$\rho \frac{\partial Y_{k,A}}{\partial t} + (\rho u)_A \frac{\partial Y_{k,A}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_{k,A} \frac{\partial Y_{k,A}}{\partial x} \right) - \frac{\alpha_Y}{\phi L} (Y_{k,A} - Y_{k,B}) - \omega_{k,A}, \quad (3)$$

$k = 1, 2, \dots, N_c,$

$$\rho \frac{\partial Y_{k,B}}{\partial t} + (\rho u)_B \frac{\partial Y_{k,B}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_{k,B} \frac{\partial Y_{k,B}}{\partial x} \right) - \frac{\alpha_Y}{(1-\phi)L} (Y_{k,B} - Y_{k,A}) - \omega_{k,B}, \quad (4)$$

$k = 1, 2, \dots, N_c.$

В (1)–(4) t и x – время и пространственная координата, нормальная к поверхности раздела “твердое тело–газ” ($x \in [x_g = 0, x_g = H_g]$; H_g – размер расчетной области в газовой фазе; координата $x_g = 0$ соответствует границе между твердым материалом и газовой фазой; u – скорость газового потока в направлении оси x ; ρ, c_p, λ_g – плотность, удельная теплоемкость при постоянном давлении и теплопроводность газовой фазы; T – температура; $c_{p,k}$ – удельная теплоемкость при постоянном давлении k -й химической компоненты; α_T, α_Y – коэффициенты тепло- и массообмена; $Y_k = \rho_k/\rho$ – массовая концентрация k -й компоненты; ρ_k – плотность k -й компоненты; D_k – эффективный коэффициент диффузии k -й компоненты; h_k, ω_k – энтальпия и массовая скорость образования k -й компоненты (здесь массовая скорость образования отнесена к единице объема, т.е. имеет размерность $г/(см^3 \cdot с)$); N_c – число химических компонент. Коэффициент ϕ задает объемную долю ПХА в данном композиционном материале; L – период неоднородности исследуемого композиционного материала.

Теплообмен в твердой фазе. Нестационарный теплообмен внутри ПХА (область A, s) и связующего (область B, s) рассчитывается с использованием следующих уравнений:

$$C_{s,A} \rho_{s,A} \frac{\partial T_{s,A}}{\partial t} + C_{s,A} \dot{m}_A \frac{\partial T_{s,A}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{s,A} \frac{\partial T_{s,A}}{\partial x} \right) - \frac{\alpha_s}{\phi L} (T_{s,A} - T_{s,B}), \quad (5)$$

$$C_{s,B} \rho_{s,B} \frac{\partial T_{s,B}}{\partial t} + C_{s,B} \dot{m}_B \frac{\partial T_{s,B}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{s,B} \frac{\partial T_{s,B}}{\partial x} \right) - \frac{\alpha_s}{\phi L} (T_{s,B} - T_{s,A}). \quad (6)$$

Здесь x – координата, нормальная к поверхности раздела “твердое тело–газ” ($x \in [x_s = 0, x_s = H_s]$); H_s – толщина композиционного материала; координата $x_s = H_s$ соответствует границе раздела “твердое тело–газ”; $T_{s,A}, T_{s,B}$ – температуры внутри ПХА (A) и ПБК (B); $C_{s,A}, C_{s,B}$ – теплоемкости материалов; $\rho_{s,A}, \rho_{s,B}, \lambda_{s,A}, \lambda_{s,B}$ – плотности и теплопроводности материалов; α_s – коэффициент

Таблица 1. Эффективные химические компоненты, учитываемые в восьмикомпонентной кинетической модели (8)

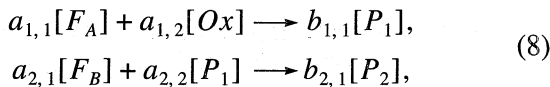
Номер компоненты	1	2	3	4	5
Химический символ	F_A	Ox	P_1	F_B	P_2

теплообмена между ПХА и ПБК в твердой фазе; \dot{m}_A, \dot{m}_B – скорости пиролиза ПХА и ПБК. Коэффициент ϕ – объемная доля ПХА в композиционном материале.

Температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности твердых фаз определялись из [2]:

$$\begin{aligned} C_{s,(A,B)} &= C'_{s,(A,B)} + C''_{s,(A,B)} T_s, \\ \lambda_{s,(A,B)} &= \lambda'_{s,(A,B)} + \lambda''_{s,(A,B)} T_s. \end{aligned} \quad (7)$$

Модель химической кинетики в газовой фазе. Использовалась пятикомпонентная кинетическая модель, включающая две глобальные химические реакции. Данная модель основана на восьмикомпонентной кинетической модели трех глобальных химических реакций [10] и является ее упрощением. Суть данного упрощения состоит в том, что вторая глобальная химическая реакция протекает между газообразными продуктами пиролиза связующего и продуктами первой глобальной химической реакции, т.е.



где $a_{l,m}, b_{l,m}$ – стехиометрические коэффициенты; Ox, F_A, F_B – исходные реагенты (окислитель Ox и горючее F_A соответствуют ПХА, а горючее F_B соответствует связующему); P_1, P_2 – эффективные продукты глобальных химических реакций.

Скорости глобальных химических реакций вычисляются следующим образом (в моль/(см³ с)):

$$\dot{\omega}_1 = k_1(T) \left(\frac{\rho_1}{W_1} \right) \left(\frac{\rho_2}{W_2} \right), \quad \dot{\omega}_2 = k_2(T) \left(\frac{\rho_4}{W_4} \right) \left(\frac{\rho_3}{W_3} \right). \quad (9)$$

В (9) ρ_k, W_k – плотность и молекулярный вес k -й компоненты (соответствие между порядковым номером компоненты и ее химическим символом определяется с помощью табл. 1).

Константы глобальных химических реакций записываются в виде

$$k_i(T) = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{R_0 T}\right), \quad i = 1, 2, \quad (10)$$

где E_i – энергия активации; A_i – предэкспоненциальный множитель, R_0 – универсальная газовая

постоянная. Массовые скорости образования компонент в соответствии с (8)

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_1 &= -a_{1,1} W_1 \dot{\omega}_1, \quad \dot{\omega}_2 = -a_{1,2} W_2 \dot{\omega}_1, \\ \dot{\omega}_3 &= +b_{1,1} W_3 \dot{\omega}_1 + a_{2,2} W_3 \dot{\omega}_2, \\ \dot{\omega}_4 &= -a_{2,1} W_4 \dot{\omega}_2, \quad \dot{\omega}_5 = +b_{2,1} W_5 \dot{\omega}_2. \end{aligned} \quad (11)$$

Необходимо особо подчеркнуть, что базовая кинетическая модель [10] является достаточно хорошо теоретически обоснованной и представляет собой результат расчетно-теоретического анализа более детального кинетического механизма, учитывающего 58 химических реакций между 35 химическими компонентами. В рассматриваемом случае упрощенной кинетической схемы полагается, что первая реакция (8) отвечает процессу горения чистого ПХА. Используется предположение, что основными газообразными продуктами экзотермического разрушения ПХА являются NH_3 и $HClO_4$. Вторая глобальная реакция (8) описывает процесс термодеструкции связующего, т.е. во многом определяет теплообменные процессы над его поверхностью. Предполагается следующее соответствие между эффективными химическими компонентами данной модели и химическими константами модели [10]: $F_A \sim NH_3, Ox \sim HClO_4, F_B \sim C_4H_6$.

Термодинамические и переносные свойства. Теплофизические свойства газообразных продуктов горения гетерогенного твердого топлива рассчитывались по формулам

$$p = \rho \frac{R_0}{W_\Sigma} T, \quad \rho = \sum_k \rho_k, \quad W_\Sigma = \frac{1}{\sum_k \frac{Y_k}{W_k}}, \quad (12)$$

$$c_p = \sum_k c_{p,k} Y_k, \quad h = \sum_k h_k Y_k,$$

где p – давление в газовой фазе. Вязкость, теплопроводность и коэффициенты диффузии определялись следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu(T) = \\ &= 1.983 \times 10^{-4} \frac{273 + 117}{T + 117} \sqrt{\left(\frac{T}{273}\right)^3}, \quad \text{г/(см с)}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$D_k = D(T) = \frac{\mu}{\rho Sc}, \quad (14)$$

где $Pr = 0.7$ и $Sc = 1$ – числа Прандтля и Шмидта. Для расчета термодинамических свойств использовались аппроксимации из [16]. Удельные теп-

лоемкости и энтальпии рассчитывались по формулам

$$c_{p,k} = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + E/t^2, \text{ Дж}/(\text{моль К}), \quad (15)$$

$$h_k - h_{k, T=298.15 \text{ К}} = At + Bt^2/2 + Ct^3/3 + Dt^4/4 - E/t + F - \Delta H_{f, 298}^0, \text{ кДж}/\text{моль}, \quad (16)$$

в которых $t = T/1000$; $c_{p,k}$, h_k – удельная теплоемкость при постоянном давлении и энтальпия для k -й компоненты; $H_{f, 298.15}^0$ – энтальпия образования при 298.15 К; A, B, C, D, E, F – аппроксимационные коэффициенты. Энтальпия эффективных продуктов глобальных химических реакций рассчитывалась в соответствии с [10]

$$h_{P_k} = A_{P_k} + B_{P_k} T, \quad k = 1, 2. \quad (17)$$

Заметим, что термодинамические свойства молекул НСiO_4 неизвестны. Поэтому соответствующие свойства полагались аналогичными SiO_2 (как это делалось в [10]). Численные эксперименты с вариацией этих свойств показали, что их влияние на конечный результат решения задачи не существенно.

Использование упрощенных соотношений (13), (14) для расчета переносных свойств в газовой фазе в данном случае оправдано в силу приближенности самой постановки задачи.

Граничные условия. Граничные условия, необходимые для решения системы уравнений (1)–(6), задаются прежде всего на границе раздела “твердое тело–газ” ($x = x_s = H$ для твердого материала и $x = x_g = 0$ для газовой фазы, см. рис. 1). Для расчета массовых концентраций газообразных компонент использовались граничные условия 1-го рода.

Для поверхности ПХА:

$$Y_k = Y_{k,w}, \quad k = 1, 2, 3; \quad Y_k = 0, \quad k = 4, 5. \quad (18)$$

Для поверхности связующего:

$$Y_k = 0, \quad k = 1, 2, 3; \quad Y_k = Y_{k,w}, \quad k = 4, 5. \quad (19)$$

Подчеркнем, что задаваемые массовые концентрации химических компонент $Y_{k,w}$ не зависят от внешних условий. Использование таких граничных условий требует пояснения. В общем случае граничные условия на границе раздела должны включать конвективные и диффузионные потоки химических компонент, а также массовые скорости их возникновения (исчезновения) в тонких приповерхностных слоях. Однако последние, как правило, неизвестны. Поэтому в работе [10] на основе анализа некоторых экспериментальных и расчетных данных было предложено использовать граничные условия типа (18), (19). Альтернативой этому может быть задание пол-

ных граничных условий с последующим подбором констант поверхностных гетерогенных реакций так, чтобы значения массовых концентраций у поверхности получались близкими к тому, что наблюдается в эксперименте и которые задаются в явном виде в данной модели (как это делается, например, в работе [2]).

На поверхности раздела задаются следующие граничные условия теплообмена:

$$x_g = 0 \sim x_s = H_s: \quad T_{w,g} = T_{w,s}, \quad (20)$$

$$x_g = 0 \sim x_s = H: \quad \lambda_A \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} \right)_{w,s} = q_{w,A} + \dot{m}_A Q_{A,w}, \quad (21)$$

$$x_g = 0 \sim x_s = H: \quad \lambda_B \left(\frac{\partial T_B}{\partial x} \right)_{w,s} = q_{w,s} + \dot{m}_B Q_{B,w}, \quad (22)$$

$$q_{w,1} = \lambda_{g,A} \left(\frac{\partial T_A}{\partial x} \right)_{x_A=0}, \quad q_{w,B} = \lambda_B \left(\frac{\partial T_B}{\partial x} \right)_{x_B=0}.$$

Здесь $T_{w,s}$, $T_{w,g}$ – температуры поверхности и газа; $Q_{A,w}$, $Q_{B,w}$ – теплоты фазовых превращений в приповерхностном слое (Дж/г); \dot{m}_A , \dot{m}_B – массовая скорость разрушения (скорость пиролиза) ПХА и ПБК соответственно, в г/(см² с). Массовые скорости пиролиза определяются законом Аррениуса, т.е.

$$\dot{m}_A = (\rho u)_A = \dot{m}_{ox} = A_{ox} \exp\left(-\frac{E_{ox}}{R_0 T_{w,A}}\right), \quad (23)$$

$$\dot{m}_B = (\rho u)_B = \dot{m}_{bin} = A_{bin} \exp\left(-\frac{E_{bin}}{R_0 T_{w,B}}\right). \quad (24)$$

В (23), (24) A_{ox} , A_{bin} – предэкспоненциальные множители; E_{ox} , E_{bin} – энергии активации; $T_{w,A}$, $T_{w,B}$ – температуры поверхности горящего ПХА и ПБК соответственно, которые, в свою очередь, подлежат определению из балансовых соотношений (20)–(22). Именно для задания перечисленных констант использовались две модели пиролиза, предложенные в работах [4, 5] (см. следующий раздел). На значительном удалении от поверхности раздела в газовой фазе ($x \rightarrow \infty$) полагалось, что

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial Y_k}{\partial x} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N_c. \quad (25)$$

Температура по толщине твердого материала полагалась постоянной и равной комнатной температуре.

Существенно повысить экономичность расчетной модели позволяет подход, предложенный при исследовании процессов термохимического разрушения тепловой защиты космических аппа-

Таблица 2. Константы скоростей пиролиза в БДП-модели [4]

	A , г/(см ² с)	E , кал/моль
Окислитель, ПХА	5.0×10^5	22000
Связующее, ПБК	2.5×10^3	15000

Константы скоростей пиролиза в КФД-модели [5]

	A , г/(см ² с)	E , кал/моль
Окислитель, ПХА	5.0×10^5	22000
Связующее, ПБК	2.99×10^2	16900

Таблица 3. Константы скоростей глобальных газофазных реакций

Номер реакции	A_i , см ³ с/моль	E_i , кал/моль
1	5.5×10^{13}	15236
2	3.5×10^{12}	14955

ратов, входящих в плотные слои атмосферы [8], суть которого состоит в использовании аналитических решений экспоненциального вида для температурных распределений в твердой фазе. Вычислительные эксперименты показали, что без заметного отличия в получаемых результатах замена численного интегрирования на аналитическое решение приводит примерно к 30% экономии расчетного времени.

Термохимические параметры, задаваемые в расчетной модели. В расчетной модели задаются следующие пять групп термохимических данных.

1. Предэкспоненциальные множители и энергии активации (A_{ox} , A_{bin} , E_{ox} , E_{bin}) в формулах для скоростей пиролиза ПХА и ПБК (формулы (23), (24)). Эти параметры играют чрезвычайно важную роль в расчете массовой скорости горения композиционного материала. Использовались два набора таких параметров, один из которых соответствует аппроксимациям скоростей пиро-

лиза, использованным в работе [4] (далее – модель БДП), а второй – модели пиролиза [5] (модель КФД). В обеих моделях использовалась аппроксимация скорости пиролиза ПХА, предложенная в [7]. Числовые значения констант приведены в табл. 2.

2. Теплоты фазовых превращений в ПХА $Q_{A,w}$ и в связующем $Q_{B,w}$. Предполагается, что реакции термического разложения связующего эндотермичны [5], хотя до настоящего времени надежные теоретические или экспериментальные данные относительно этих величин отсутствуют. В расчетах использовались следующие значения: $Q_{A,w} = (+100) - (+500)$ кал/г, $Q_{B,w} = (-100) - (-433)$ кал/г.

3. Энергии активации и предэкспоненциальные множители (E_i , A_i) скоростей глобальных химических реакций (10). Фактически, именно эти константы определяют температурные условия в газовой фазе. Использованные значения приведены в табл. 3. Эти величины выбраны близкими соответствующим константам, предложенным в [10], а также из условия разумного описания известных экспериментальных данных [17,18]. Ниже будет представлен анализ влияния величин задаваемых констант на конечные расчетные данные.

4. Теплофизические свойства ПХА и ПБК в твердой фазе определялись из работы [2] (см. табл. 4).

5. Средний молекулярный вес продуктов глобальных химических реакций и аппроксимации их энтальпий заимствовались из [10]: $W_{P_1} = 28.41$, $W_{P_2} = 24.69$, г/моль (см. табл. 5).

Метод решения задачи. Система уравнений (1)–(6) решалась численно с использованием неявного скалярного метода второго порядка точности по пространству и по времени (схема Кранка–Николсона). Конечно-разностные уравнения интегрировались обычным методом прогонки. Использовались неоднородные расчетные сетки по пространству со сгущением узлов вблизи границы раздела. Число узлов разностной сетки изменялось в пределах 100–300. Наименьший шаг по пространству не превосходил ~0.1 мкм, а максимальный ~10–30 мкм. Типичное время расчета

Таблица 4. Термофизические свойства твердых ПХА и ПБК [2]

	ПХА	ПБК
$C_{1,2} = C'_{1,2} + C''_{1,2} T$, кал/(г К)	$C'_1 = 0.15$, $C''_1 = 0.00041$	$C'_2 = 0.25$, $C''_2 = 0.00085$
$\lambda_{1,2} = \lambda'_{1,2} + \lambda''_{1,2} T$, кал/(см с К)	$\lambda'_1 = 1.5 \times 10^{-3}$, $\lambda''_1 = -9.2 \times 10^{-7}$	$\lambda'_2 = 4.4 \times 10^{-4}$, $\lambda''_2 = 1.3 \times 10^{-7}$
$\rho_{1,2}$, г/см ³	1.76	0.88

одного варианта составляло 20–30 мин на компьютере Sun Ultra-4.

Стационарное решение поставленной задачи находилось методом установления от однородных температурных распределений в газовой фазе ($T = 700$ или 800 К) и от экспоненциального распределения внутри твердого тела, задаваемых в начальный момент времени.

Результаты расчетов. Предлагаемая квазиодномерная модель является полумпирической многопараметрической моделью. Поэтому для того, чтобы ее использовать для предсказания характеристик горения реальных гетерогенных ракетных топлив, необходимо указать область изменения параметров, в которой применима модель, а также исследовать степень влияния каждого из них на получаемые результаты. С этой целью была проведена серия тестовых вычислительных экспериментов.

Серия 1. Расчеты проводились для различных моделей пиролиза твердых материалов при неизменных константах газозафазных глобальных химических реакций.

Серия 2. Для одной из моделей пиролиза проводилось варьирование констант глобальных химических реакций.

Серия 3. Исследовалось влияние объемного содержания ПХА в гетерогенном твердом топливе.

Серия 4. Исследовалась чувствительность модели к величинам тепловых эффектов фазовых превращений компонентов топлива.

Серия 5. Исследовалось влияние коэффициентов теплообмена α_i .

По результатам расчетов анализировались: среднемассовая скорость горения твердого топлива, скорости выгорания ПХА и ПБК, температурные распределения в газовой и конденсированной фазах, распределения концентраций эффективных компонентов газовой смеси.

Результаты расчетов для первой серии представлены на рис. 2, где показаны зависимости среднемассовой скорости горения композиционного материала, скорости выгорания окислителя и связующего от давления при использовании разных моделей пиролиза компонентов твердого топлива. Среднемассовая скорость горения композиционного материала вычислялась по формуле

$$r_{av} = \frac{\varphi \dot{m}_A + (1 - \varphi) \dot{m}_B}{\varphi \rho_{s,A} + (1 - \varphi) \rho_{s,B}} \quad (26)$$

Расчеты были выполнены для трех объемных долей окислителя (ПХА) в композиционном материале: $\varphi = 0.25, 0.5, 0.75$. На рис. 2 показаны скорости горения r_B для $\varphi = 0.5$. Вследствие различия в плотностях ПХА ($\rho_{s,A} = 1.76$ г/см³) и связую-

Таблица 5. Аппроксимирующие коэффициенты для расчета энтальпии глобальных химических реакций [10]

Номер реакции	A_{pi} , кал/моль	B_{pi} , кал/(моль К)
1	-60054	10.262
2	-40000	12.232

щего (ПБК; $\rho_{s,B} = 0.88$ г/см³) приведенные величины объемных долей соответствуют следующим массовым долям: ПХА : ПБК = 0.67 : 0.33. Коэффициенты тепло- и массообмена для этих расчетов полагались равными $\alpha_s = 0.5, \alpha_T = \alpha_Y = 1$ (оценкой служило приближенное решение задачи теплопроводности в поперечном к оси x направлении). Период неоднородности слоевого композиционного материала $L = 10$ мкм, т.е. предполагалось, что гетерогенное топливо представляет собой мономодальный композиционный материал с характерным размером неоднородности 10 мкм. Сравнивая рассчитанные скорости горения всего материала и его компонент, можно сделать вывод о весьма заметном влиянии используемых моделей пиролиза компонентов топлива. Тем не менее обе модели пиролиза дают разумные значения среднемассовой скорости горения всего композиционного материала. Например, при давлении $p = 40$ атм среднемассовая скорость горения равна $r_B = 0.74$ см/с для КФД-модели и $r_B = 0.56$ см/с для БДП-модели. Зависимости среднемассовой ско-

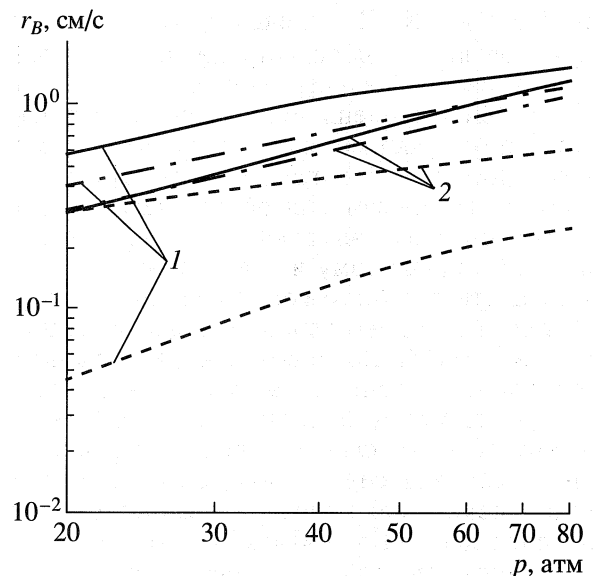


Рис. 2. Зависимость скорости горения окислителя ПХА (сплошные кривые), связующего ПБК (штриховые) и среднемассовой скорости горения (штрихпунктирные) от давления для 1 – КФД-модели пиролиза и 2 – БДП-модели пиролиза. $L = 10$ мкм, $\alpha_s = 0.5, \alpha_T = \alpha_Y = 1, \varphi = 0.5$.

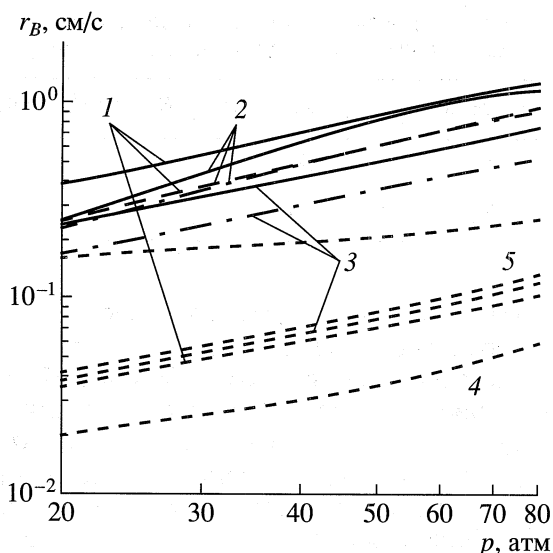


Рис. 3. Зависимость скорости горения окислителя ПХА (сплошные кривые), связующего ПБК (штриховые) и среднемассовой скорости горения (штрихпунктирные) от давления для КФД-модели пиролиза — 1, 3–5 и для БДП-модели пиролиза — 2. $L = 100$ мкм, $\alpha_s = 0.5$, $\alpha_T = \alpha_Y = 1$, $\varphi = 0.5$. 1 — $A_1 = 5.5 \times 10^{13}$, $A_2 = 3 \times 10^{12}$; 2 — $A_1 = 5.5 \times 10^{13}$, $A_2 = 3.5 \times 10^{12}$; 3 — $A_1 = 1.5 \times 10^{13}$, $A_2 = 3.5 \times 10^{12}$; 4 — $A_1 = 5.5 \times 10^{13}$, $A_2 = 3.5 \times 10^{10}$; 5 — $A_1 = 5.5 \times 10^{13}$, $A_2 = 3.5 \times 10^{13}$.

рости горения от давления обычно аппроксимируются следующими зависимостями $r_B = ap^n$, которые нашли широкое применение в инженерной практике разработки РДТТ. Аппроксимация расчетных данных, показанных на рис. 2, дает $r_B = 0.048p^{0.74}$ для КФД- модели и $r_B = 0.01823p^{0.93}$ для БДП- модели, что попадает в диапазон значений, предсказываемых экспериментами [17,18]. Столь высокая неопределенность в экспериментальных данных по скоростям горения окислителя и связующего достаточно наглядно иллюстрирует реальное состояние вопроса об определении скоростей горения композиционных твердых ракетных топлив. Специальному исследованию топологии поверхности горящего композиционного твердого топлива в широком диапазоне давлений посвящена работа [18]. Было показано, что значительное различие в значениях массовых скоростей горения окислителя и связующего имеет место достаточно часто, следовательно поверхность горящего топлива сильно неоднородна. Вместе с тем для некоторых типов композиций при определенных давлениях (~40 атм) массовые скорости выгорания могут оказаться весьма близкими, так что поверхность остается относительно более однородной (близкой к плоской).

Использование двух моделей пиролиза компонентов твердого топлива показало, что эти модели приводят к разным температурам горячей по-

верхности связующего (ПБК). Для БДП-модели пиролиза температура поверхности ПБК получается примерно на 300 К ниже, чем для КФД-модели. Этот факт имеет большое значение, поскольку газофазные термохимические процессы в непосредственной близости от поверхности в значительной степени определяются именно ее температурой. В результате для указанных моделей пиролиза наблюдаются большие различия в тепловых потоках к поверхности. Влияние температурного фактора на скорость горения композиционного материала должно возрастать по мере увеличения периода неоднородности композиционного материала, так как при малых значениях L температуры окислителя и связующего выравниваются за счет интенсивного теплообмена в твердой фазе. Для иллюстрации этого рассмотрим результаты расчетов процесса горения вблизи поверхности композиционного материала с периодом неоднородности $L = 100$ мкм. Для указанной величины L наблюдаются значительные различия в скоростях горения топлива, полученные по КФД- и БДП-моделям (см. рис. 3). Незначительное различие в среднемассовых скоростях здесь объясняется тем, что в обеих моделях пиролиза использовались одинаковые зависимости для скорости пиролиза ПХА. Из сравнения данных на рис. 2 и 3 можно также сделать вывод, что в силу самосогласованности процессов — изменение скорости пиролиза связующего оказывает влияние и на соответствующее изменение скорости горения окислителя.

Температурные распределения в газовой и конденсированной фазах показаны на рис. 4 и 5 соответственно (использовались БДП- и КФД-модели пиролиза). Как уже отмечалось, различия температур поверхности в 100–200 К весьма значительны для приповерхностных термохимических процессов. На рис. 4 показаны также результаты расчетов с использованием БДП-модели пиролиза, но для меньших значений коэффициентов теплообмена α_T , α_Y (кривые 3). Следствием является увеличение разности температур в газовой и конденсированной фазах.

Исследование чувствительности расчетной модели к величинам скоростей глобальных химических реакций исследовалось во второй серии расчетов на примере КФД модели пиролиза. Данные на рис. 3 соответствуют различным предэкспоненциальным множителям первой глобальной химической реакции, которая во многом определяет интенсивность термохимических процессов над поверхностью окислителя (ПХА). В первом случае (кривые 1) $A_1 = 5.5 \times 10^{13}$ см³ с/моль, а во втором (кривые 3) $A_1 = 1.5 \times 10^{13}$ см³ с/моль. Следствием снижения предэкспоненциального множителя является уменьшение скорости горения ПХА, а также и всего материала. Наблюдается также закономерное снижение температуры го-

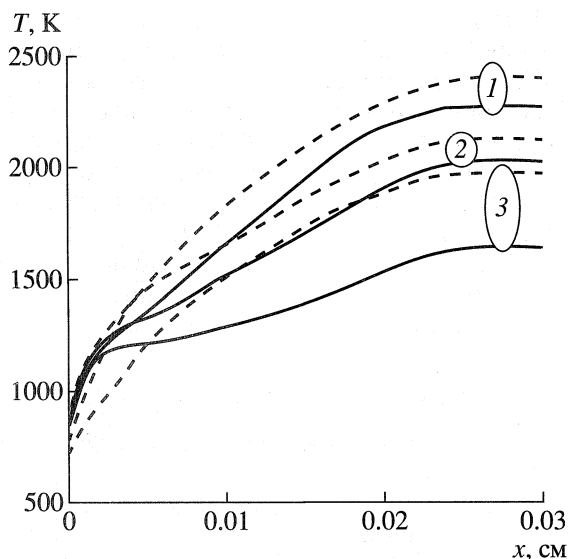


Рис. 4. Распределение температуры над поверхностью окислителя (сплошные кривые) и над поверхностью связующего (штриховые), $L=100$ мкм: 1 – КФД-модель пиролиза, $\alpha_s = 0.5, \alpha_T = \alpha_Y = 1, \phi = 0.5$; 2 – БДП-модель пиролиза, $\alpha_s = 0.5, \alpha_T = \alpha_Y = 1, \phi = 0.5$; 3 – БДП-модель пиролиза, $\alpha_s = 0.1, \alpha_T = \alpha_Y = 0.1, \phi = 0.5$.

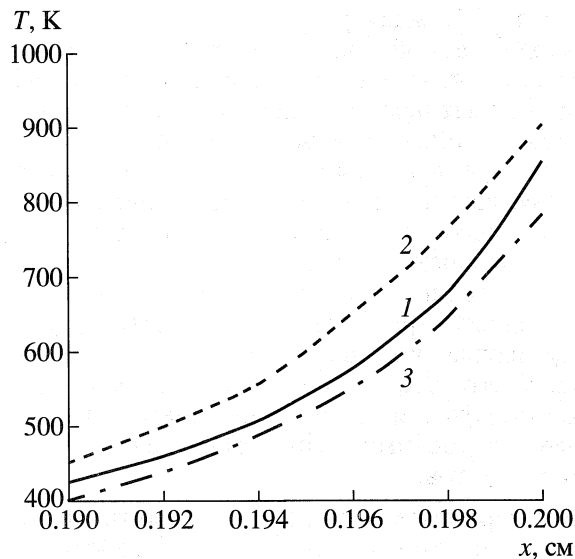


Рис. 5. Температура внутри твердого окислителя ПХА – 1 и твердого связующего ПБК – 2, 3 для БДП – 3 и КФД – 2 моделей пиролиза: $L = 100$ мкм, $\alpha_s = 0.5, \alpha_T = \alpha_Y = 1, \phi = 0.5$.

рящей поверхности ПХА, с которой непосредственно связан тепловой эффект химических реакций вблизи поверхности.

На рис. 3 также показано влияние предэкспоненциального множителя второй глобальной химической реакции A_2 , во многом определяющей интенсивность термохимических газофазных процессов вблизи поверхности связующего. Данные по скоростям горения связующего соответствуют следующим значениям предэкспоненциальных множителей: $A_2 = 3.5 \times 10^{10}$ (кривая 4), $A_2 = 3.5 \times 10^{12}$ (1) и $A_2 = 3.5 \times 10^{13}$ (5) $\text{см}^3 \text{с/моль}$. Возрастание этого предэкспоненциального множителя приводит к возрастанию скорости горения связующего (ПБК).

Большой практический интерес представляет вопрос об ограничении пределов, в которых следует изменять такие подгоночные параметры исследуемой расчетной модели, как предэкспоненциальные множители скоростей глобальных газофазных реакций. С одной стороны, величины этих констант близки к тем, которые получены на основе анализа детального химического механизма горения твердого топлива [10], т.е. имеют некоторое расчетно-теоретическое обоснование. С другой стороны, имеется определенное число экспериментальных фактов, которые следует удовлетворить при решении проблемы выбора обоснованных постоянных. К таким фактам следует отнести, в первую очередь, температуру пламени на большом удалении от поверхности (~ 100 мкм),

а также температуры поверхностей горящих компонент композиционного материала [4–7, 17]. Используемые в данной работе значения констант удовлетворяют этим критериям. Выход за указанные пределы приводит к получению расчетных данных, значительно отличающихся от имеющихся экспериментальных данных.

Исследовалось также влияние тепловых эффектов фазовых превращений, $Q_{w,A}, Q_{w,B}$. Заметим, что их экспериментальное определение и расчет представляют исключительно сложную задачу, в особенности для реальных условий горения топлива в РДТТ. В данной модели эти два параметра рассматриваются как эмпирические параметры модели. Тем не менее при их задании принималось во внимание некоторые соображения о возможном диапазоне их изменения [4–6]. Результаты расчетов, аналогичные показанным на рис. 2 и 3 (где задавалось $Q_{w,B} = -433$ кал/г), но для существенно большей величины $Q_{w,B} = -1000$ кал/г, показали, что степень влияния этих величин не столь велика.

Результаты расчетов среднемассовой скорости горения всего топлива и его компонент при разных объемных долях ПХА, показанные на рис. 2 ($L = 10$ мкм) и рис. 3 ($L = 100$ мкм), подтверждают значительную роль объемного (массового) соотношения компонентов топлива, что хорошо известно из экспериментальных работ. Фактически расчетным путем подтверждается принципиальное значение геометрического фактора в процессе горения гетерогенного твердого

топлива. Обсуждая результаты, полученные по квазиодномерной модели, можно предположить, что такого класса модели могут оказаться даже более адекватными для расчета горения композиционных топлив, чем более подробные двух- и трехмерные вычислительные модели, которые подразумевают усреднение характеристик горения уже после расчета пространственных полей термогазодинамических полей. В одномерных и квазиодномерных моделях учет всех многомерных эффектов фактически можно свести к выбору адекватных коэффициентов тепло- и массообмена. И, что не менее важно, такие модели можно использовать для оценки кинетических коэффициентов термохимических процессов по данным экспериментов.

В завершение обсуждения результатов заметим также, что альтернативой рассмотренной здесь модели среднемассовой скорости горения компонентов топлива может являться модель частичного уноса массы связующего в гетерогенной фазе, когда микроскопические куски связующего отрываются от горящей поверхности гетерогенного топлива вследствие более быстрого выгорания окислителя и наличия различного рода механических напряжений как внутри самого горящего материала, так и в непосредственной близости от поверхности в газовой фазе. Такого рода модели гетерогенного массового уноса предлагались в теории тепловой защиты [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена полуэмпирическая квазиодномерная модель горения гетерогенного твердого ракетного топлива на основе ПХА и ПБК. Показано, что данная модель позволяет предсказать разумные величины среднемассовых скоростей горения всего топлива и его отдельных компонент, а также некоторые характеристики процесса горения, которые удается измерить в эксперименте.

Полученный при использовании данной модели показатель n в зависимости скорости горения от давления лежит в пределах 0.7–0.95, что отвечает экспериментальным данным для горения слоевых композиционных твердых топлив [17,18].

Исследованная расчетная модель, оставаясь относительно экономной, представляется весьма гибкой для учета многих факторов, которые могут быть определены в эксперименте или получены в более детальных кинетических расчетах или пространственных расчетных моделях процессов горения. Поэтому данная модель может использоваться при компьютерном моделировании характеристик ракетных двигателей на твердом топливе.

Работа выполнена в Центре по компьютерному моделированию перспективных ракетных систем (CSAR) Иллинойского университета в Урбане-Шампайн в рамках исследовательской программы по контракту В341494. Также частичное финансирование работы осуществлялось в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 01-02-17532). Авторы признательны Ю.В. Полежаеву за полезные обсуждения и ценные рекомендации, позволившие повысить эффективность данной расчетной модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sutton G.P.* Rocket Propulsion Elements. Wiley Interscience Publ., 1992.
2. *Jeppson M.B., Beckstead M.W., Jing Q.* Model for the Premixed Combustion of a Fine AP/HTPB Composite Propellant. 35th JANNAF Combustion Meeting, Tucson Arizona, 1998
3. *Surzhikov S.T., Murphy J.J., Krier H.* 2D Model for Unsteady Burning Heterogeneous AP/Binder Solid Propellants. AIAA Paper 2000-3573, 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf., 16-19 July 2000.
4. *Beckstead M.W., Derr R.L., Price C.F.* A Model of Composite Solid-Propellant Combustion Based on Multiple Flames//AIAA J. 1970. V.8. N.12. P. 2200.
5. *Cohen N.S., Fleming R.W., Derr R.L.* Role of Binders in Solid Propellant Combustion// AIAA Journal. 1974. N.2. P. 212.
6. *Cohen N.S., Strand L.D.* An Improved Model for the Combustion of AP Composite Propellants//AIAA J. 1982. V.20. N.12. P.1739.
7. *Guirao, G., Williams, F.A.* A Model for Ammonium Perchlorate Deflagration between 20 and 100 atm//AIAA J. 1971. V.9. N 7. P.1345.
8. *Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б.* Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. 391 с.
9. *Коробейничев О.П., Чернов А.А., Емельянов И.Д. и др.* Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени смесового состава на основе ПХА и полибутадиенового каучука//ФГВ. 1990. Т.26. № 3. С.46.
10. *Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Фомин В.М. и др.* Исследование структуры пламени смесевых твердых топлив на основе перхлората аммония и полибутадиенового каучука // ФГВ. 1994. Т. 30. № 4. С. 59.
11. *Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Терещенко А.Г. и др.* Измерение профилей концентраций реагирующих компонентов и температуры в пламени перхлората аммония//ФГВ. 1982. Т.18. № 1. С. 46.
12. *Ермолин Н.Е.* Кинетические параметры формальных газофазных реакций для топлив на основе ПХА и полибутадиенового каучука// ФГВ. 1995. Т. 31. № 4. С.97.
13. *Coffee T.P., Kotlar A.J., Miller M.S.* The Overall Reaction Concept in Premixed, Laminar, Steady-State

- Flames. I. Stoichiometries//Combustion and Flame. 1983. V. 54. P. 155.
14. *Coffe T.P., Kotlar A.J., Miller M.S.* The Overall Reaction Concept in Premixed, Laminar, Steady-State Flames. II. Initial Temperatures and Pressures//Combustion and Flame. 1984. V. 58. P. 59.
 15. *Струнин В.А., Фирсов А.Н., Шкадинский К.Г., Манелис Г.Б.* Закономерности гетерогенного горения слоевой системы//ФГВ. 1989. Т.25. № 5. С. 25.
 16. Chemistry Web Book. <http://webbook.nist.gov/>, 2000
 17. *Price E.W., Chakravarthy S.R., Sigman R.K., Freeman J.M.* Pressure Dependence of Burning Rate of Ammonium Perchlorate-Hydrocarbon Binder Solid Prppellants//AIAA 97-3106, 33rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf. & Exhibit. July 6-9. 1997. Seattle, WA.
 18. *Price E.W., Sambamurthi J.K., Sigman R.K., Panyam R.R.* Combustion of Ammonium Perchlorate-Polymer Sandwiches//Combustion and Flame. 1986. Vol. 63. P. 381.