

## ГАЗОФАЗНАЯ МОДЕЛЬ ЗАЖИГАНИЯ НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ В УДАРНОЙ ТРУБЕ

В. Н. Вилюнов

(Томск)

Установлено [1, 2], что для некоторых смесевых топлив (СТ), например, на основе перхлората аммония и связки Р-13 процесс зажигания лимитирует газовая фаза. Конденсированная фаза является стоком тепла и поставщиком газообразных продуктов горючего и окислителя. Газофазная модель зажигания объясняет зависимость задержки зажигания от давления и кислорода поджигающей среды<sup>1</sup>. Некоторые теоретические оценки простейшей модели зажигания СТ в атмосфере кислорода даны в [1].

Ниже исследуется аналогичная газофазная модель зажигания СТ как в атмосфере кислорода, так и в инертной среде. Предлагается приближенный аналитический метод нахождения характеристик зажигания. Приведены результаты счета задачи на ЭВМ.

**Модель зажигания смесевого топлива в газовой фазе.** Физическая постановка задачи базируется на следующих основных предпосылках:

1) конденсированная фаза твердого топлива является источником газообразных продуктов окислителя и горючего, образующихся в результате термического пиролиза, и стоком тепла. Возможные экзотермические реакции в объеме конденсированной фазы не учитываются;

2) состав атмосферы поджигающей среды, находящейся при фиксированном давлении  $p$ , включает либо только окислитель, либо инертный газ, либо смесь окислителя и инертного газа;

3) зажигание происходит в газовой фазе в результате тепловыделения от реакций паров горючего с кислородом.

**Математическая постановка задачи.** В соответствии с физической моделью зажигания исходные дифференциальные уравнения имеют следующий вид:

уравнение диффузии паров окислителя

$$\rho_1 \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho_1 D \frac{\partial X}{\partial x} \right) - \Phi(X, Y, T), \quad (1)$$

уравнение диффузии паров горючего

$$\rho_1 \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho_1 D \frac{\partial Y}{\partial x} \right) - \Phi(X, Y, T), \quad (2)$$

уравнение теплопроводности в газовой фазе

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} \right) - Q\Phi(X, Y, T), \quad (3)$$

уравнение распространения тепла в конденсированной фазе твердого топлива

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (4)$$

Обозначения:  $x$  — координата;  $t$  — время;  $X, Y$  — массовые доли окислителя и горючего;  $T$  — температура;  $\rho$  — плотность;  $c$  — теплоемкость

<sup>1</sup> В работе [3] показано, что зависимость характеристик зажигания можно объяснить и с точки зрения твердофазной модели.

при постоянном давлении;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $D$  — диффузия;  $Q$  — тепловой эффект реакций в газовой фазе;  $\Phi(X, Y, T)$  — скорость химических реакций. Индексы 1 и 2 соответственно относятся к газу и твердому веществу.

В период зажигания тепловая и диффузионная длины релаксации на несколько порядков больше конвективной, поэтому в (1) — (3) конвективный перенос тепла и вещества не учтен.

**Качественные закономерности зажигания в газовой фазе при кондуктивном подводе тепла.** Пусть неограниченный столб горячей смеси газов (окислитель + инертный газ) при температуре  $T_r$  и давлении  $p$  приводится в соприкосновение с поверхностью смесового топлива, находящегося при температуре  $T_0 < T_r$ . Такой режим подвода тепла осуществляется экспериментально в ударной трубе [2, 4].

Начальные условия:  $-\infty < x < \infty$ ,

$$\begin{aligned} X(x, 0) &= X_0 e(x), \quad Y(x, 0) = Y_0 e(x), \\ T(0, x) &= T_0 - (T_0 - T_r) e(x), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $e(x)$  — единичная функция. Начало координат помещено на поверхности топлива, ось  $x$  направлена в сторону смеси поджигающих газов.

Граничные условия и условия «сшивки» решений,  $t > 0$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(-\infty, t)}{\partial x} = \frac{\partial T(\infty, t)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial X(-\infty, t)}{\partial x} = \frac{\partial X(\infty, t)}{\partial x} = 0, \\ -\rho_1 D \frac{\partial X(0, t)}{\partial x} = (1 - \nu) \rho_0 V_0(T_s), \end{aligned} \quad (6)$$

$$-\rho_1 D \frac{\partial Y(0, t)}{\partial x} = \nu \rho_N V_N(T_s);$$

$$T(0_+, t) = T(0_-, t), \quad (7)$$

$$\lambda_2 \frac{\partial T(0, t)}{\partial x} = \lambda_1 \frac{\partial T(0, t)}{\partial x} + Q_0(1 - \nu) \rho_0 V_0 + Q_N \nu \rho_N V_N.$$

Здесь  $\rho_0$  и  $\rho_N$  — плотности твердого окислителя и связки;  $\nu$  — процентное содержание горючего на поверхности (приблизительно равно объемному содержанию горючего в смесовом топливе);  $V_0(T_s)$  и  $V_N(T_s)$  — соответственно линейные скорости пиролиза окислителя и горючего, аррениусовские функции температуры на поверхности топлива  $T_s = T(0, t)$ :

$$V_0 = Z_0 \exp(-E_0/RT_s), \quad V_N = Z_N \exp(-E_N/RT_s).$$

По данным [1] для перхлората аммония

$$V_0 = 4.6 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{20\,000}{RT_s}\right),$$

а для связки Р-13

$$V_N = 24 \exp\left(-\frac{11\,200}{RT_s}\right).$$

Процесс поверхностного пиролиза перхлората аммония экзотермичен,  $Q_0 = 256$  кал/г, а горючего — эндотермичен,  $Q_N = -156$  кал/г. Поэтому в первом приближении, имея в виду разницу в скоростях пиролиза, условие (7) представим в виде:

$$\lambda_1 \frac{\partial T(0, t)}{\partial x} \approx \lambda_2 \frac{\partial T(0, t)}{\partial x}. \quad (8)$$

Качественная картина зажигания ударной волной такова. В момент контакта поджигающей среды и топлива на поверхности  $x=0$  устанавливается температура

$$T_s = (T_r - T_0) \frac{K_e}{1 + K_e} + T_0, \quad (9)$$

где  $K_e = \sqrt{\frac{\lambda_1 \rho_1 c_1}{\lambda_2 \rho_2 c_2}}$  — коэффициент тепловой активности. По газу соответственно со скоростями  $\sim \sqrt{\lambda_1 / c_1 \rho_1 t}$ ,  $\sim \sqrt{D/t}$  «распространяются» температурная и концентрационные волны, последняя приносит в зону наибольшей температуры пары горючего и окислителя, образовавшиеся в результате пиролиза топлива.

В момент времени  $t_0$  тепловыделение от химических реакций между парами окислителя и горючего уравнивается теплоотводом в топливо. В температурном поле (см. рисунок) на расстоянии  $x_0$  от поверхности топлива образуется максимум, равный по величине  $T_r$ . Теперь поджигающая среда, так же как и топливо, становится стоком тепла. В силу асимметрии температурного (и концентрационного) поля координата максимума перемещается, стремясь к стационарному значению, определяемому при данном давлении и начальной температуре топлива нормальной скоростью горения.

Наряду с перемещением максимума в промежутке времени  $\Delta t = t_{\text{зак}} - t_0$  происходит подъем температуры до максимальной температуры горения  $T_m$ , т. е. зажигание. По аналогии с результатами твердофазной модели зажигания [8, 10] в зависимости от величины параметра

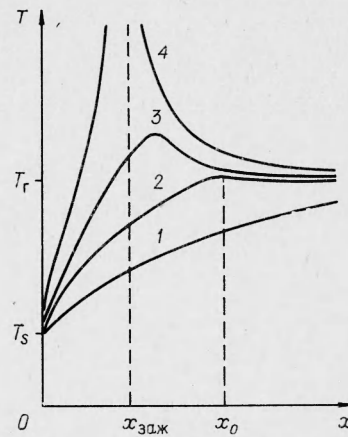
$$\gamma = \frac{T_r - T_s}{T_m - T_s}$$

в газофазной модели возможны два режима — индукционный, когда  $\gamma \leq 0,5 \div 0,7$ , и вырожденный, когда  $\gamma \geq 1$ . В предельном случае, когда  $\gamma \ll 1$ ,  $t_0 \rightarrow t_{\text{зак}}$ .

Ниже проводится анализ только индукционного режима зажигания, когда возможно существенное упрощение математической постановки задачи. Действительно, при определении  $t_0$  (времени установления теплового равновесия между газовой фазой и топливом) в уравнениях диффузии (1), (2) можно пренебречь выгоранием горючего и расходом окислителя. Влияние же химического источника тепла в (3) будет существенно только при временах, близких к  $t_0$ , а следовательно, граничное условие четвертого рода для уравнения (3) можно заменить условием первого рода:  $T(0, t) = T_s = \text{const}$ .

Для промежутка времени  $\Delta t = t_{\text{зак}} - t_0$  допущения являются грубыми, однако они частично компенсируют друг друга. Учет выгорания в (1), (2) увеличивает, а разогрев поверхности топлива уменьшает  $\Delta t$ .

Температура на поверхности топлива зависит от  $T_r$ ,  $T_0$  и коэффициента тепловой активности  $K_e$ , т. е. от давления и состава окружающей среды. Расчет  $T_s$  по (9) будет справедлив только в предельном случае, для идеально гладкой поверхности топлива. В работе [9] при



Распределение температуры в различные моменты времени:  $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ ;  $t_2 = t_0$ ,  $t_4 = t_{\text{зак}}$ .

экспериментальном исследовании зажигания нитроглицеринового и гидроксилинового порохов в ударной трубе обнаружено, что воспламенение существенно зависит от состояния поверхности; наличие неровностей облегчает воспламенение. Оценка [9] показывает, что неровности, существенные для воспламенения, должны иметь размер порядка  $10^{-3}$  см. Подробный анализ влияния кривизны поверхности дан в [10]. В грубом приближении для учета кривизны поверхности надо в (9) подставлять величину эффективного коэффициента тепловой активности  $K_{эфф}$ , определяя его из независимых экспериментов. В дальнейшем предполагается, что величина  $K_{эфф}$  известна.

**Аналитическое и расчетное исследование простейшей модели зажигания в газовой фазе.** Используя допущения предыдущего пункта, приходим к системе уравнений:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X}{\partial x^2}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = D \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_1 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{QZ}{c_1} \rho_1^{n-1} \cdot XY \exp(-E/RT) \quad (12)$$

с начальными

$$X(x, 0) = X_0, \quad Y(x, 0) = 0, \quad T(x, 0) = T_r$$

и граничными условиями

$$T(0, t) = T_s, \quad \frac{\partial T(\infty, t)}{\partial x} = 0, \quad t > 0.$$

Для уравнений (10), (11) граничные условия берутся в форме (6).

Решения уравнений диффузии имеют вид:

$$X = X_0 + \frac{2(1-\nu)\rho_0 V_0 \sqrt{t}}{\rho_1 D^{1/2}} i\Phi^*\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (13)$$

$$Y = \frac{2\nu\rho_N V_N \sqrt{t}}{\rho_1 D^{1/2}} i\Phi^*\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (14)$$

где

$$i\Phi^*(u) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-u^2) - u\Phi^*(u), \quad \Phi^*(u) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-u^2} du.$$

Подставляя из (13), (14) значения  $X$  и  $Y$  в уравнение теплопроводности (12) и переходя к безразмерным переменным, получим:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \sqrt{\tau} \left[ 1 + F \sqrt{\tau} i\Phi^*\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\alpha\tau}}\right) \right] i\Phi^*\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\alpha\tau}}\right) e^{1+\beta\theta}, \quad (15)$$

$$\theta(\xi, 0) = 0, \quad \theta(0, \tau) = \theta_s < 0, \quad \frac{\partial \theta(\infty, \tau)}{\partial \xi} = 0. \quad (16)$$

Связи между новыми и старыми переменными устанавливаются по формулам:

$$\theta = \frac{E(T - T_r)}{RT_r^2}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad x_* = \sqrt{\alpha_1 t_*},$$

$$t_* = \left[ \frac{RT_r^2 c_1 \sqrt{D}}{2E} \frac{\rho_1^{n-2} \exp(E/RT_r) \exp(E_N/RT_s)}{QZX_0 \nu \rho_N Z_N} \right]^{2/3}.$$

Решение задачи (15) зависит от четырех параметров:

$$\theta_s = \frac{E(T_s - T_r)}{RT_r^2}, \quad \beta = \frac{I T_r}{E}, \quad \alpha = \frac{D}{r_1},$$

$$F = \frac{2(1-\nu)\rho_0 V_0 t^{1/2}}{\rho_1 \sqrt{D} X_0}.$$

Можно заранее ожидать слабого влияния на результат параметра  $\beta$ , поскольку выбранный масштаб температур  $RT_r^2/E$  является характерным для данной задачи.

Рассмотрим квазистационарное уравнение

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \varphi(\xi, \tau_0) \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) = 0 \quad (17)$$

с условиями

$$\theta(0, \tau_0) = \theta_s, \quad \theta(\xi_0, \tau_0) = 0, \quad (18)$$

где

$$\varphi(\xi, \tau_0) = \sqrt{\tau_0} \left[ 1 + F \sqrt{\tau_0} i\Phi^*\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\alpha\tau_0}}\right) \right] i\Phi^*\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\alpha\tau_0}}\right).$$

В уравнении (17)  $\tau_0$  рассматривается как параметр, который подлежит определению. Критические условия зажигания для уравнения (15) будут предельными условиями разрешимости краевой задачи (17), (18). Таким образом, по аналогии с теорией стационарного теплового взрыва условие зажигания формулируется как невозможность стационарного режима протекания реакции.

Рассмотрим случай  $\alpha \gg 1$ ,  $\beta \ll 1$ . Пренебрегая величиной  $\frac{\sqrt{\pi}}{4} \xi / \sqrt{\alpha\tau_0}$  по сравнению с единицей, приходим к уравнениям:

$$\frac{d^2\theta}{d\mu^2} + \exp\theta = 0, \quad \theta(0) = \theta_s, \quad \theta(\mu_0) = 0, \quad (19)$$

где

$$\mu = \xi \sqrt{\frac{\tau_0^{1/2}}{\pi^{1/2}} \left( 1 + F \frac{\tau_0^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right)}. \quad (20)$$

Условия разрешимости краевой задачи (19) найдены Я. Б. Зельдовичем [5]. Используя эти результаты и теорию зажигания [6], проверенную численным счетом в [7], получаем:

$$2\tau_0 \sqrt{\pi\tau_0} \left( 1 + F \sqrt{\frac{\tau_0}{\pi}} \right) = \theta_s^2, \quad \xi_0 = \sqrt{\pi\tau_0}. \quad (21)$$

Уравнения (21) дают искомое время возникновения температурного максимума  $\tau_0$  и его расстояние от поверхности топлива  $\xi_0$ . Исследуем предельные случаи.

1. Модель зажигания [1] в атмосфере с избытком кислорода реализуется при  $F \ll 1$ . Из (21) следует:

$$\tau_0 = \left( \frac{\theta_s^2}{2\sqrt{\pi}} \right)^{2/3}, \quad \xi_0 = \left( \frac{\pi}{2} \right)^{1/3} |\theta_s|^{2/3} \quad (22)$$

или, переходя к размерным переменным,

$$t_0 = \left[ \frac{E (T_r - T_s)^2 c_1 V \bar{D} \exp(E/RT_r) \exp(E_N/RT_s)}{4 \sqrt{\pi} RT_r^2 p_1^{n-2} QZ X_0 \nu_N Z_N} \right]^{2/3}. \quad (23)$$

Если период индукции мал, то формула (23) приближенно дает период задержки зажигания  $t_{зж}$ .

Зависимость времени зажигания от давления

$$t_0 \sim p^{1/3} (T_r - T_s)^{4/3} \exp\left(\frac{2E_N}{3RT_s}\right)$$

определим величиной  $M_p = \frac{\partial \ln t_0}{\partial \ln p}$ :

$$M_p = - \left[ \left( \frac{2}{3} n - 1 \right) + \frac{E_N}{3RT_s^2} \frac{T_s - T_0}{1 + K_\varepsilon} + \frac{2}{3} \frac{K_\varepsilon}{1 + K_\varepsilon} \right]. \quad (24)$$

При увеличении давления  $M_p$  убывает. Этот результат находится в согласии с опытом. Приведем численные оценки<sup>1</sup>. По данным работы [1] исходные для расчета параметры таковы:  $n=2$ ,  $E_N=11\,200 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ,  $T_0=293^\circ\text{К}$ ,  $T_s=432^\circ\text{К}$  (замерена),  $T_m=3300^\circ\text{К}$ ,  $T_r=1370^\circ\text{К}$ ,  $\nu=0,33$ . Подсчитываем  $K_\varepsilon=0,148$  и по (24)  $M_p=-1,63$ . Опыт дает  $M_p=-1,77$ , а теоретическая оценка Мак-Алеви  $M_p=-1,44$ .

Зависимость времени зажигания от концентрации кислорода

$$t_0 \sim (T_r - T_s)^{4/3} X_0^{-2/3} \exp(E_N/RT_s)$$

характеризуем величиной  $M_{x_0} = \frac{\partial \ln t_0}{\partial \ln X_0}$ :

$$M_{x_0} = - \frac{2}{3} \left\{ 1 + \frac{(T_r - T_s)(K' - K'')X_0}{(1 + K_\varepsilon)^2} \left( \frac{E_N}{RT_s} + \frac{2}{T_r - T_s} \right) \right\}. \quad (25)$$

При выводе (25) принято, что  $K_\varepsilon$  смеси можно определить формулой:  $K_\varepsilon = K'X_0 + K''(1 - X_0)$ , где  $K'$ ,  $K''$  подсчитываются соответственно по теплофизическим параметрам кислорода и инертного газа. Для исследуемых топлив  $K' - K'' \approx 0,02 \div 0,03$ , поэтому согласно (25) имеем  $-1,2 \leq M_{x_0} \leq -1$ . По опытам [1]  $M_{x_0} = -1,2$  для топлива со связкой Р-13 и  $M_{x_0} = -1,5$  для топлива на основе эпоксидной смолы.

С целью проверки теории проведен счет задачи (15), (16) на ЭВМ. Диапазон изменения параметров:  $5 \leq |\theta_s| \leq 20$ ;  $1 \leq \alpha \leq 10$ ;  $0 \leq \beta \leq 0,0682$ ;  $F \ll 1$ . Поскольку исследовался только индукционный режим, то расчет проводился до момента резкого подъема температуры, до величины  $\theta_*/1 + \beta\theta_* = 12$ .

Результаты расчетов (см. таблицу) с точностью не хуже  $\sim 5\%$  описываются интерполяционными формулами:

$$\tau_{зж} = \left( 1,52 + \frac{12,1}{\alpha \sqrt{\alpha}} \right) (1 + 0,7\beta) |\theta_s|^{1/2}, \quad (26)$$

$$\xi_{зж} = \left( 1,95 + \frac{2,19}{\alpha} \right) |\theta_s|^{1/2}.$$

<sup>1</sup> Численные оценки носят иллюстративный характер, ибо в опытах [1] не конкретизирована геометрия поверхности топлива.

Хотя аналитическая формула (23) по сравнению с расчетом (26) дает ошибку  $\sim 50\%$  для  $\alpha \gg 1$ , тем не менее она качественно правильно отражает зависимости  $t_{\text{зак}}$  от давления и концентрации кислорода. В формуле (24) в последнем слагаемом вместо коэффициента  $2/3$  надо поставить  $1/4$ . Следует отметить, что вклад последнего слагаемого в (24) по сравнению с двумя первыми мал.

2. Зажигание в инертной атмосфере,  $F \gg 1$ . Из (21) имеем:

$$\tau_0 = \frac{|\theta_s|}{\sqrt{2F}}, \quad \xi_0 = \sqrt{\frac{\pi |\theta_s|}{\sqrt{2F}}}$$

В размерных переменных время установления равновесия найдем по формуле

| $ \theta_s $ | $\alpha$ | $\beta$ | $\tau_{\text{зак}}$ | $\xi_{\text{зак}}$ |
|--------------|----------|---------|---------------------|--------------------|
| 5            | 2,65     | 0,0682  | 10,61               | 6,13               |
| 5            | 2,65     | 0       | 10,02               | 6,37               |
| 11,47        | 2,65     | 0,0682  | 15,11               | 9,5                |
| 11,47        | 2,65     | 0       | 14,43               | —                  |
| 20           | 2,65     | 0       | 19,5                | 12,0               |
| 11,47        | 10       | 0,0682  | 6,25                | 7,25               |
| 11,47        | 10       | 0       | 5,94                | 7,25               |
| 11,47        | 6        | 0,0682  | 8,38                | 8,0                |
| 11,47        | 1        | 0,0682  | 45,69               | 14,0               |

$$t_0 = \left[ \frac{E (T_r - T_s)^2 c_1 D \exp\left(\frac{E}{RT_r}\right) \exp\left(\frac{E_N + E_0}{RT_s}\right)}{8\nu(1-\nu) \rho_1^{n-3} Q Z_{\rho_0} Z_{\rho_N} Z_N \cdot RT_r^2} \right]^{1/2}$$

Отсюда определяется степень зависимости времени зажигания  $t_0$  от давления:

$$M_p = - \left[ \frac{n-3}{2} + \frac{E_N + E_0 (T_s - T_0)}{4RT_s^2 (1 + K_\varepsilon)} + \frac{K_\varepsilon}{2(1 + K_\varepsilon)} \right]$$

Приведем численную оценку, взяв для перхлората аммония  $E_0 = 20\,000$  кал/моль. В результате получаем  $M_p = -2,05$ . Таким образом, при поджигании в инертной среде степень зависимости времени зажигания от давления оказывается сильнее, чем в атмосфере кислорода (в кислороде  $M_p = -1,63$ ).

Поступила в редакцию  
14/III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. McAlevy, P. L. Cowan, M. Summerfield. Solid Propellant Rocket, Acad. Press, N. Y.—London, 1960.
2. R. V. Beyrer, N. Fishman. Solid Propellant Rocket, Acad. Press, N. Y.—London, 1960.
3. В. Н. Вилюнов, А. К. Колчин. ФГВ, 1966, 2, 4.
4. Y. M. Summerfield, R. F. McAlevy. Jet Propulsion, 1958, 28, 7.
5. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1939, 9, 12.
6. Я. Б. Зельдович. Докл. АН СССР, 1963, 150, 2.
7. В. Н. Вилюнов, О. Б. Сидонский. Докл. АН СССР, 1963, 152, 1.
8. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. ИФЖ, 1965, 9, 2.
9. Е. Е. Киселев, А. Д. Марголин, П. Ф. Похил. ФГВ, 1965, 1, 4.
10. A. G. Merzhanov, A. E. Averson. Combustion and flame, 1971, 16, 1.