

文章编号: 1006-9941(2014)02-0161-04

新型乙炔氨推进剂热力性能计算分析

韩伟, 单世群, 杜宗罡, 于忻立, 燕珂, 吴金, 符全军

(西安航天动力试验技术研究所, 陕西 西安 710100)

摘要: 采用吉布斯最小自由能法计算了不同乙炔含量的乙炔氨推进剂的热力参数, 选定了乙炔氨中乙炔的含量并计算了液氧(LO_x)分别与选定浓度的乙炔氨、火箭煤油、甲烷等组合的6种推进剂热力性能。结果表明: 乙炔含量为25%的乙炔氨推进剂在比冲和安全性两方面最优, 可作为下一步研究目标; 液氧(LO_x)/乙炔氨组合较其它推进剂组合具有很好的空间应用物性和较高的热力性能, 在燃烧室压强/喷管出口压强为180:1、喷管出口面积/喷管喉部面积为35:1时, 比组合冲达到372.63s, 比现有的 LO_x /火箭煤油比冲高14s。

关键词: 应用化学; 液体推进剂; 乙炔氨; 热力性能**中图分类号:** TJ55; O69**文献标志码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.007

1 引言

21世纪以来, 世界航天活动呈现出蓬勃发展的态势, 载人登月、登陆火星及其他深空探测与研究已列入各航天大国的发展规划^[1-2]。同时, 环境友好、廉价、来源广泛以及高能的推进剂, 也成为航天领域追求的目标。随着载人航天、绕月飞行和落月飞行的成功, 载人登月已成为中国未来航天发展的重大目标^[3]。我国21世纪航天发展战略是发展新一代无毒、无污染、高性能、低成本的运载火箭, 因此, 寻求新型高效无毒火箭推进剂具有十分重要的战略意义。

乙炔氨作为一种新型高效无毒火箭燃料逐渐进入液体推进剂研究者的视野。2012年2月21日俄罗斯“能源机械”科研生产集团向当地媒体宣布, 该企业专家研制出一种名为“阿采塔姆”(高浓度乙炔氨溶液)的新型燃料, 可大幅提高火箭运载量; 与俄罗斯科尔德什中心联合进行的弹道计算结果表明, 用液氧/乙炔氨代替液氧/煤油上面级发动机可以提高有效载荷30%~40%^[4]。分析表明乙炔氨燃料有五大优点: (1)乙炔氨推进剂原料易得, 不依赖石油工业; (2)乙

炔氨推进剂的理论比冲高, 可显著提高有效载荷; (3)乙炔氨推进剂冷却性能好, 燃烧清洁无结焦; (4)乙炔氨贮存和运输性能好; (5)乙炔氨与现有型号发动机结合性强。

1950年, Winternitz等^[5]在燃烧室压强(p_c): 喷管出口压强(p_e)=20.4:1下, 曾对 LO_x /乙炔氨(乙炔含量22%)的理论比冲进行计算。但当时的热力学性能计算方法单一(如逐步逼近法), 且燃烧产物的计算只考虑了几种主要组分如 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 N_2 。为此, 本研究采用最小自由能法对其进行了研究。该法适用于多组分、多相体系中成分的计算, 燃烧产物组分考虑达十种以上, 计算收敛速度快, 已得到广泛应用。研究中首先对乙炔氨溶液中乙炔含量进行选择, 设计及优化乙炔氨配方; 然后分别利用液氧与乙炔氨、煤油、RP-1、甲烷、乙烷、丙烷六种绿色燃料组合, 进行燃烧热力计算, 比较发动机性能, 为新型乙炔氨发动机的设计提供参考。

2 乙炔氨推进剂的物化性质

乙炔氨推进剂具有低分子量、高密度等优点。在常压、-50℃时或者在1.7MPa、25℃时均可以液态存在。相对于甲烷, 它具有较好的地面和空间液态贮存温度范围, 在实际应用中可简化甚至省去推进剂保温和加温装置, 减小系统干重, 提高有效载荷。表1为煤油、甲烷、乙烷、丙烷、乙炔氨的基本参数和部分理化性能比较。

收稿日期: 2013-07-24; 修回日期: 2013-12-22

基金项目: 国家863课题基金资助(2012AA7023029)

作者简介: 韩伟(1975-), 男, 高级工程师, 主要从事高能液体推进剂研究。e-mail: hwwhd1@163.com

通信联系人: 符全军(1965-), 男, 研究员, 主要从事含能材料及液体推进剂研究。e-mail: fu-quanjun@163.com

表 1 煤油、甲烷、乙烷、丙烷、乙炔氨的基本参数和部分理化性能比较

Table 1 Comparison for physical properties of kerosene, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ and acetylene-ammonia

parameters	kerosene	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	acetylene-ammonia
formula	C ₁₂ H _{24.74}	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C _{0.4778} H _{2.7611} N _{0.7611}
molar mass	168.94	16.043	30.07	44	19.16
liquid density/g · cm ⁻³	0.830 ~ 0.836 (20 °C)	0.42 (-164 °C)	0.55 (-88 °C)	0.58 (-44.5 °C)	0.68 (-45 °C)
boiling point/°C	188 ~ 270	-161.6	-88.63	-42.1	-33
freezing point/°C	≤ -60	-182.5	-183.03	-187.6	-79
viscosity/mPa · s	1.6 (2 °C)	0.123 (-162 °C)	0.00915 (20 °C)	0.211 (boiling point)	0.1378 (20 °C)
saturated vapor pressure/KPa		26.664 (-175.55 °C)	101.325 (-88.6 °C)	53.32 (-55.6 °C)	1722.5 (25.0 °C)
critical temperature/°C	389	-83	32.3	96.8	111.06
critical pressure/MPa	2.17	4.6	4.82	4.25	11.16
Specific heat/J · kg ⁻¹ · K ⁻¹	1980	3480			3645.3
coking temperature/°C	287	676.8			
flash point/°C	43	-188	-135	-104	
processing properties	normal temperature	low temperature	low temperature	low temperature	low temperature

3 热力计算性能分析

3.1 计算模型

采用吉布斯最小自由能法分别对 LO_x/火箭煤油、LO_x/RP-1、LO_x/甲烷、LO_x/乙烷、LO_x/丙烷、LO_x/乙炔氨六种推进剂组合双组元发动机在不同余氧系数(α)下的热力性能进行计算分析(计算基准为燃烧室压 18 MPa、喷管面积比 35:1、平衡流)。

热力计算过程所作假设^[6]如下:推进剂在等压条件下燃烧,且燃烧完全;燃烧气体性质遵循理想气体定律;在推力室中燃烧气体混合物处于化学平衡与能量平衡状态;忽略工质的摩擦影响以及同外界的热交换,视为等熵膨胀;喷管进口处的气流速度与出口处相比可忽略不计,且气流为一维稳定流动。燃烧产物共考虑了 11 种成分: H₂O、CO₂、CO、N₂、H₂、NO、O₂、OH、O、H、N。热力计算数据取平衡流数据,液体推进剂在燃烧室的实际过程为平衡流与冷冻流的中间状态。

3.2 不同乙炔含量的乙炔氨推进剂热力性能分析

发动机的主要性能参数为特征速度、比冲及绝热燃烧温度等。选取乙炔含量(质量百分含量,下同)分别为 15%、20%、25%、30%、35% 的乙炔氨推进剂,分析了其特征速度、比冲、绝热燃烧温度与 α 的关系,结果如图 1、2、3 所示。从图 1、图 2、图 3 可看出,随着乙炔含量的增大,同 α 下的特征速度、比冲和绝热燃烧温度也随之增大。不同乙炔含量的乙炔氨推进剂,其对应的最高特征速度基本在 α=0.75 附近,而不是最高燃烧温度时对应的 α=0.95。这是因为特征速度主要取决于燃气的平均摩尔质量、燃气温度及定熵指数,当温

度最高时,燃气分子易发生离解,形成小分子产物所致。

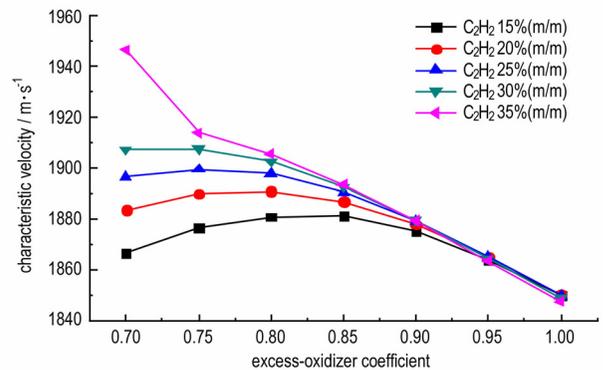


图 1 乙炔含量不同的乙炔氨推进剂的特征速度

Fig. 1 Characteristic velocity for acetylene-ammonia propellant with different content of acetylene

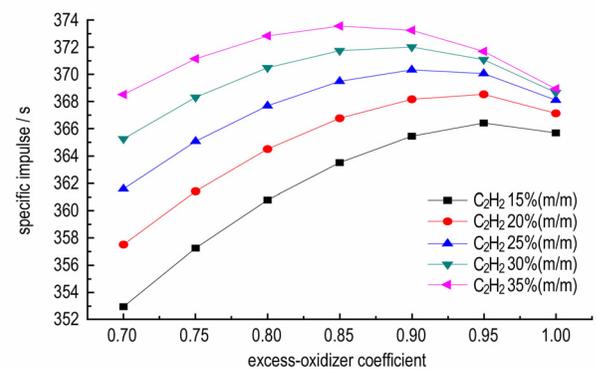


图 2 乙炔含量不同的乙炔氨推进剂的比冲

Fig. 2 Specific impulse for acetylene-ammonia propellant with different content of acetylene

比冲的高低是衡量推进剂性能优劣的一个重要指标,从图 2 可看出,乙炔含量 35% 的乙炔氨推进剂的比冲最高。这是由于乙炔具有高的生成焓,与氨相比,

燃烧后可产生更高的能量,因此随着乙炔含量的增加,理论真空比冲也随之增加。但当余氧系数达到 0.95 以上,乙炔含量的变化对理论真空比冲和特征速度的影响较小。据文献[6]报道,乙炔氨溶液中乙炔的质量比超过 25% 时安全性变差,容易发生爆炸。综合考虑,选择乙炔氨溶液中乙炔的质量百分含量为 25%,则可满足比冲和安全的双重要求。

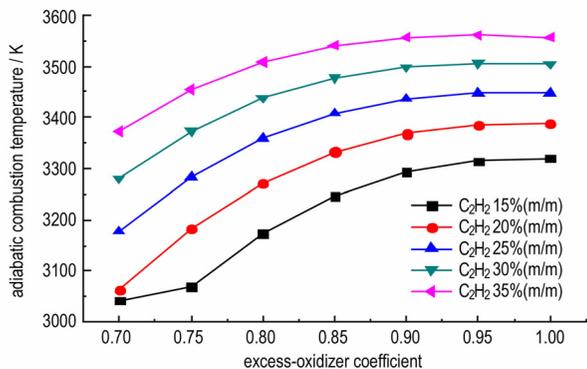


图 3 乙炔含量不同的乙炔氨推进剂的绝热燃烧温度
Fig. 3 Adiabatic combustion temperature for acetylene-ammonia propellant with different content of acetylene

3.3 乙炔氨与火箭煤油、甲烷、乙烷等推进剂的热力性能分析比较

用燃烧室热力计算程序^[8]对 LO_x/乙炔氨、LO_x/火箭煤油、LO_x/RP-1、LO_x/甲烷、LO_x/乙烷、LO_x/丙烷六种推进剂组合在不同 α 下的绝热燃烧温度、特征速度及比冲进行比较。

各推进剂组合的绝热燃烧温度随 α 变化规律基本一致,温度最高值均在 3226 ~ 3678 K 范围内,如图 4 所示。从图 4 中可看出,LO_x/RP-1 与其它推进剂组合相比有最高的燃烧温度,其最高燃烧温度为 3678 K ($\alpha=0.9$),这是因为 RP-1 相比其他燃料具有最高的标准生成焓 ($H_{mf}=1606.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)。推进剂的燃烧温度越高,用来转换为燃气动能的热能越多,喷气速度也越大。

特征速度表征了推进剂的能量特性,数值越大,可达到的喷气速度也越大,其大小取决于燃烧产物的热力学性质,包括燃烧温度、燃烧产物平均摩尔质量以及比热比。图 5 列出了各推进剂组合在不同 α 下的平衡流特征速度。从图 5 可看出,LO_x/乙炔氨与其它组合相比特征速度最高,尽管其燃烧温度不是最高,这是由于其燃烧产物的平均摩尔质量低所致 ($22.456 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。LO_x/甲烷也由于其燃烧产物的平均摩尔质量 ($23.563 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 低,故特征速度较高。

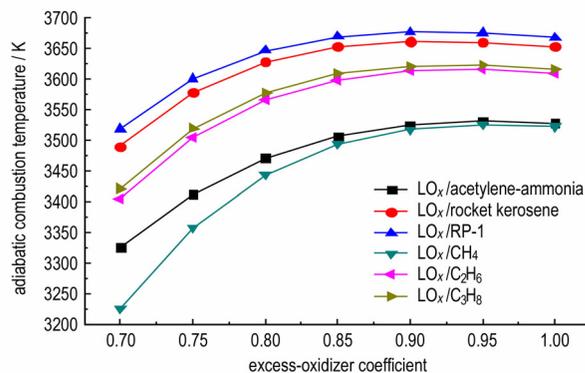


图 4 不同余氧系数下各推进剂组合燃烧温度
Fig. 4 Adiabatic combustion temperature of different propellant at different excess-oxidizer coefficient (α)

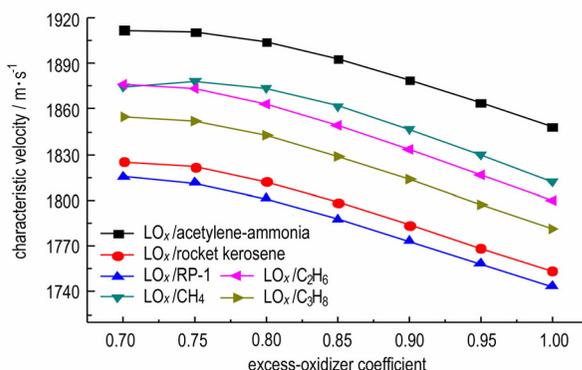


图 5 不同余氧系数下各推进剂组合特征速度
Fig. 5 Characteristic velocity of different propellant at different α

比冲作为衡量推进剂性能的重要参数,在数值上等于等效排气速度,其大小反映了推进剂能量的高低和发动机工作过程的完善程度,具体值取决于燃烧温度、燃气平均摩尔质量、比热比以及膨胀压比。图 6 给出了各推进剂组合在平衡流条件下的比冲随 α 的变化曲线。上述燃料与氧完全反应生成 H₂O、CO₂,在富油环境中(低余氧系数下),H₂O、CO₂ 会分解会生成 H₂、CO 和 O₂,而 O₂ 又与燃料反应。在燃气中 H₂、CO 随着余氧系数的增大,其质量分数是先增大后降低,导致比冲先增大后减小^[9],所以乙炔氨在余氧系数 $\alpha=0.85$ 左右时,比冲出现峰值。乙炔氨分子中 H/C 比大于其它燃料 H/C 比,使其生成小分子量 H₂、CO 的趋势增加,而小分子量产物对提高比冲有显著的效果。LO_x/乙炔氨与其它组合相比,由于其燃烧产物具有较低的平均分子量(22.456),其比冲最高。LO_x/甲烷的燃烧产物也具有较低的平均分子量(23.563),比冲次之。

表 2 为 $\alpha=0.85$ 时,LO_x/乙炔氨与其它推进剂组合理论真空比冲及理论特征速度的计算结果。从表 2 可看出,各推进剂组合的理论真空比冲和理论特征速度排序为: LO_x/乙炔氨 > LO_x/CH₄ > LO_x/C₂H₆ > LO_x/

$C_3H_8 > LO_x/\text{火箭煤油} > LO_x/ RP-1$ 。 $LO_x/\text{乙炔氨}$ 理论真空比冲为 372.6323s, 比即将投入使用的 $LO_x/\text{火箭煤油}$ (理论真空比冲为 358.7041) 高 14 s, 约 3.88%, 表明乙炔氨推进剂具有很好的应用前景。

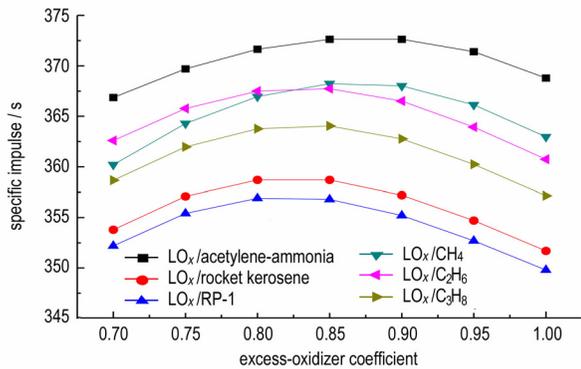


图 6 不同余氧系数下各推进剂组合的比冲

Fig. 6 Specific impulse of different propellant at different α

表 2 余氧系数 0.85 时各推进剂组合的理论性能

Table 2 Calculated performance for different propellant at $\alpha=0.85$

propellant	mixing ratio	I_s/s	$C^*/m \cdot s^{-1}$
$LO_x/\text{acetylene-ammonia}$	1.6581	372.6323	1892.964
$LO_x/\text{rocket kerosene}$	2.9278	358.7041	1798.661
$LO_x/ RP-1$	2.8766	356.7953	1787.888
LO_x/CH_4	3.4000	368.2269	1861.784
LO_x/C_2H_6	3.1731	367.7455	1849.319
LO_x/C_3H_8	3.0906	364.0421	1829.109

Note: I_s is vacuum specific impulse; C^* is characteristic velocity.

4 结 论

(1) 对不同乙炔含量的乙炔氨推进剂进行计算, 随着乙炔含量的增加, 乙炔氨推进剂的理论比冲和理论特征速度随之增加。但从比冲和安全性两方面考虑, 选择乙炔含量为 25% 的乙炔氨推进剂作为目标推进剂。

(2) $LO_x/\text{乙炔氨}$ 相较于 $LO_x/\text{火箭煤油}$ 、 $LO_x/ RP-1$ 、 $LO_x/\text{甲烷}$ 、 $LO_x/\text{乙烷}$ 、 $LO_x/\text{丙烷}$ 推进剂组合在相同条件下具有绝热燃烧温度低、特征速度高、比冲高等优点。

(3) $LO_x/\text{乙炔氨}$ 组合具有很好的空间应用物性和较高的热力性能, 在燃烧室室压 18 MPa、喷管面积比 35 : 1、余氧系数为 0.85 工况下比冲达到 372.63s, 比现有的 $LO_x/\text{火箭煤油}$ 比冲高 14 s, 约 3.88%, 具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 王新德. 化学推进剂及相关重要原材料发展回顾与展望[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, (3): 7-13.
WANG Xin-de. Retrospect and prospect of chemical propellants and related important raw materials[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, (3): 7-13.
- [2] 刘昌波, 兰晓辉, 李福云. 载人登月舱下降发动机技术研究[J]. 火箭推进, 2011, 37(2): 8-13.
LIU Chang-bo, LAN Xiao-hui, LI Fu-yun. Conceptual schemes of China lunar excursion module descent engine[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2010, (3): 7-13.
- [3] 谭永华. 中国重型运载火箭动力系统研究[J]. 火箭推进, 2011, 37(1): 1-5.
TAN Yong-hua. Research on power system of heavy launch vehicle in China[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2011, 37(1): 1-5.
- [4] Winternitz P F. Theoretical, laboratory and experimental investigations of high energy propellants[R]. Summary Report No. RMI-293-51, Reaction Motors, Inc., Rockaway, N.J., Oct., 1950, 1: 78-81.
- [5] Лихванцев А. А АЦЕТАМ : новое ракетное горючее [Ж]. Труды НПО Энергомаш, 2012, Т 29, 132-134
- [6] 高思秘. 液体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 1989: 18-24.
- [7] Barry M J. US, 3051248[P]. 1972.
- [8] 王栋, 梁国柱. 氧化亚氮双组元发动机热力计算性能分析[J]. 火箭推进, 2012, 38(1): 44-50.
WANG Dong, LIANG Guo-zhu. Calculation and analysis of thermodynamic performance for nitrous oxide bipropellant engine[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2012, 38(1): 44-50.
- [9] 黄国庆. 火箭基组合循环发动机引射模态性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2010.
HUANG Guo-qing. Research on the performance of rocket-based combined-cycle (RBCC) ejector mode[D]. Chang Sha: National University of Defense Technology, 2010.

Calculation of Thermodynamic Properties for a New Propellant Acetylene-ammonia

HAN Wei, SHAN Shi-qun, DU Zong-gang, YU Xin-li, YAN Ke, WU Jin, FU Quan-jun

(Xi'an Aerospace Propulsion Test Technique Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: By the minimum free energy method, the thermodynamic properties of the acetylene-ammonia propellant with different content of acetylene, and six propellants of liquid oxygen (LO_x) with acetylene-ammonia, rocket kerosene, CH_4 , etc were calculated and analyzed. Results indicate that the acetylene-ammonia propellant with acetylene content of 25% is best in aspect of the specific impulse and security. When the ratio of the chamber pressure to nozzle exit pressure is 180 : 1, and ratio of the nozzle exit area to nozzle throat area is 35 : 1, the theoretical equilibrium specific impulse of $LO_x/\text{acetylene-ammonia}$ is 372.63 s, which is higher than that of $LO_x/\text{rocket kerosene}$.

Key words: applied chemistry; liquid propellant; acetylene-ammonia; performance analysis

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.007