

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2024.02.004

氧化亚氮基单元复合推进剂的燃烧热性能研究*

李玉艳^① 徐 森^② 蒋榕培^③ 李智鹏^③

①常州大学安全科学与工程学院(江苏常州,213164)

②南京理工大学化学与化工学院(江苏南京,210094)

③北京航天试验技术研究所航天绿色推进剂研究与应用北京市重点实验室(北京,100074)

[摘 要] 为了研究氧化亚氮基单元复合推进剂的燃烧热性能,以几种典型推进剂配方为研究对象,利用 Hess 定律对燃烧热进行了理论计算。采用全自动绝热量热仪(氧弹)和恒温式爆热量热仪(爆热弹)对燃烧热进行了实验,探讨了不同添加剂与容器几何尺寸对部分配方燃烧热的影响规律。结果表明:相同条件下, N_2O/C_2H_4 、 N_2O/C_3H_8 、 N_2O/NH_3 的燃烧热依次减小;随着 CO_2 含量的增加, N_2O/C_2H_4 的燃烧热逐渐减小;随着 C_3H_8 含量的增加,爆热弹中 N_2O/NH_3 的燃烧热先增大、后减小, C_3H_8 质量分数为 3.8% 时,燃烧热最大;容器几何尺寸增大,燃烧热呈增大趋势。

[关键词] 氧化亚氮;推进剂;燃烧热;添加剂

[分类号] TQ560.7; V512+.3

Study on Combustion Heat and Performances of Nitrous Oxide Based Composite Monopropellant

LI Yuyan^①, XU Sen^②, JIANG Rongpei^③, LI Zhipeng^③

①School of Safety Engineering, Changzhou University (Jiangsu Changzhou, 213164)

②School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

③Beijing Key Laboratory of Research and Application for Aerospace Green Propellants, Beijing Institute of Aerospace Testing Technology (Beijing, 100074)

[ABSTRACT] In order to study the combustion heat performance of nitrous oxide based composite monopropellants, several typical propellant formulations were taken as research objects, and theoretical calculations of combustion heat were carried out using Hess law. An automatic adiabatic calorimeter (oxygen bomb) and a constant temperature explosive heat calorimeter (detonation bomb) were used to investigate the influence of different additives and container geometry on the combustion heat of some formulations. The results show that, under the same conditions, the combustion heat of N_2O/C_2H_4 , N_2O/C_3H_8 and N_2O/NH_3 decreases sequentially. With the increase of CO_2 content, the combustion heat of N_2O/C_2H_4 decreases gradually. With the increase of C_3H_8 content, the combustion heat of N_2O/NH_3 increases first and then decreases, and it reaches the maximum when the mass fraction of C_3H_8 is 3.8%. The combustion heat increases with the increase of the container geometry size.

[KEYWORDS] nitrous oxide; propellant; combustion heat; additive

0 引言

因毒性大、腐蚀性强,传统肼类推进剂已被列入欧盟 REACH 法规限制清单^[1-2]。因此,发展高效环

保型液体推进剂成为目前推进剂研究的重要方向。近年来,氧化亚氮基单元复合推进剂因具有无毒、比冲高、使用系统简单、自增压等诸多优势,有望替代传统高毒性肼类推进剂^[3-4]。

常温下,氧化亚氮 N_2O 物理化学性质稳定。在

* 收稿日期:2023-09-20

基金项目:常州市科技局应用基础研究计划项目(CJ20235032)

第一作者:李玉艳(1985—),女,博士研究生,主要从事推进剂安全性能相关研究。E-mail: lyysyf@cczu.edu.cn

通信作者:徐森(1981—),男,教授,主要从事含能材料相关研究。E-mail: xusen@njust.edu.cn

临界温度附近, N_2O 对烃类、氨类等燃料有很强的溶解能力, 可采用低温液化的方式制备新型氧化亚氨基复合推进剂 (NOFBX)^[5]。NOFBX 配方体系复杂, 燃料种类多, 筛选和设计性能优异、安全性高的推进剂配方一直是研究的重要方向^[6]。其中, 氨气 NH_3 燃烧后不产生二氧化碳 CO_2 , 同氢气 H_2 相比, 具有价格低、反应活性低、操作安全等优势, 成为 NOFBX 配方体系中备受关注的一种燃料。但与典型碳氢类燃料相比, NH_3 引燃温度高、最大燃速和燃烧热低, 通常需要加入适当的烃类燃料以提高燃速、降低点火能量^[7-8]。而乙烯 C_2H_4 比 NH_3 反应活性高得多, $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 配方在高温、电火花或挤压等意外条件下, 极易发生爆炸^[9-11], 常用的惰性添加剂有氮气 N_2 、氦气 He 、 CO_2 等^[12-13]。

目前, 针对 NOFBX 的燃爆性能和特征参数已经进行了广泛研究。包括 $\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ 等不同推进剂配方的火焰传播特性^[14-17], 爆炸动力学参数及演变规律^[18-19], N_2O 与小分子烃类燃料的燃烧化学反应机理与动力学分析^[2,20-22]等。唐亮等^[23]对推进剂燃烧室的热流参数进行了实验研究, 获取了 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 预混推进剂燃烧室内壁的热载荷, 建立了液体火箭发动机的热流计算的反问题方法。王伟龙等^[24]对预混 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 推力室喷注面板的热反侵着火现象进行了数值模拟。

燃烧热是衡量含能材料化学潜能的一个重要指标, 也是推进剂和冲压发动机重要的性能参数^[25-26]。它与含能材料的爆速、爆温和做功能力都有密切的关系^[27]。但目前, 基于氧化亚氨基单元复合推进剂燃烧热性能方面的研究较少。

选择 C_3H_8 、 CO_2 作为 $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 2 种配方的添加剂, 探讨不同添加剂对推进剂燃烧热性能的影响规律。采用全自动绝热量热仪和恒温式爆热量热仪对氧化亚氨基单元复合推进剂的燃烧热进行测量, 研究添加剂和反应容器尺寸对几种氧化亚氨基单元复合推进剂燃烧热的影响规律, 为氧化亚氨基单元复合推进剂的配方设计及性能评估提供数据支撑。

1 实验

1.1 实验样品及制备

分别选用 3 种常见的燃料 C_2H_4 、 C_3H_8 和 NH_3 , 与 N_2O 预混, 形成氧化亚氨基单元复合推进剂。

N_2O 、 C_2H_4 、 C_3H_8 、 NH_3 和 CO_2 均为纯度 99.99% 的高纯气体。3 个基础配方 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ 的组分配比如表 1 所示。

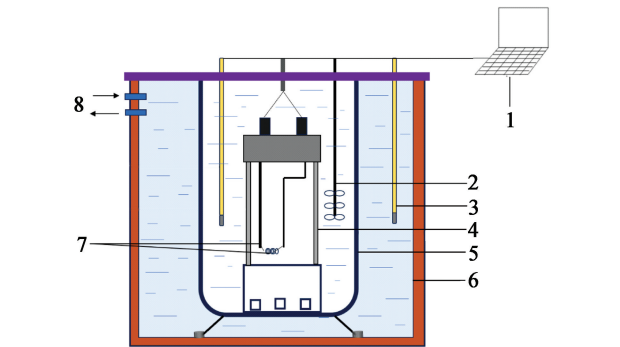
表 1 3 种基础配方的组分配比
Tab.1 Components and mixing ratios of three basic formulas

配方	组分	质量比	当量比
1 [#]	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$	9 : 1	1.05
2 [#]	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$	10 : 1	1.00
3 [#]	$\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$	4 : 1	0.97

实验开始前, 采用配气装置配制所需的推进剂。配气装置包括气瓶、高精度质量流量计、气袋、真空泵及若干气管等。其中, 日本 Horiba S48300/HMT 型流量计用于精确控制各目标气体的量, 量程分别为 0 ~ 200 mL/min 和 0 ~ 500 mL/min 2 种规格; 真空泵用于对氧弹、爆热弹及连接管路抽真空, 清洗气袋。配气前, 先将气袋抽真空; 然后, 分别用 N_2O 、小分子燃料清洗配气管路, 将对应管路中的空气清除干净; 最后, 依次将小分子燃料、惰性气体和 N_2O 充入气袋中, 静置 24 h, 混合均匀, 备用。

1.2 氧弹实验仪器及方法

采用美国 Parr 6300 专业型全自动绝热量热仪进行氧弹实验。结构示意图如图 1 所示。



1 - 数据采集系统; 2 - 搅拌装置; 3 - 温度传感器;
4 - 氧弹; 5 - 内筒; 6 - 外筒; 7 - 点火系统; 8 - 循环水系统。

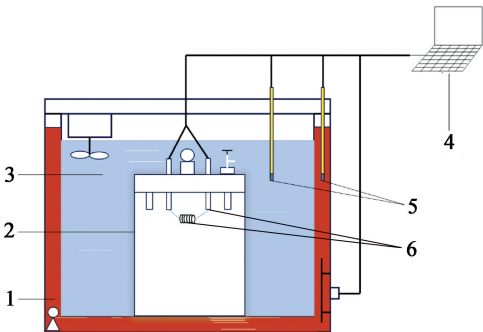
图 1 绝热量热仪结构示意图
Fig.1 Structural diagram of the adiabatic calorimeter

仪器最大热容 33 000 J, 氧弹最大承压 20 MPa, 容积 342 mL, 相对偏差 0.1%, 温度分辨率 0.000 1 K。由点火系统、氧弹、循环水系统、数据处理系统等组成。循环水系统由内筒、外筒、搅拌装置等组成。点火系统主要由点火电源、点火电极、点火丝组成; 点火丝材质为镍铬合金, 点火丝绕成螺旋状, 长度 100 mm, 直径 0.6 mm。数据采集处理系统主要由温度传感器、温差仪、采集软件组成。

实验前,对氧弹抽真空,并用预混推进剂清洗氧弹及管路 3 次,确保进入氧弹中的推进剂不含有空气杂质。实验时,环境温度为 25 ℃、湿度为 30%。打开充气阀门,利用压力差将预先配制好的推进剂充入氧弹内,待内部压力达到与外界大气压相同时,关闭充气阀门;然后,将氧弹放入内筒,盖上盖子;最后,将电极通电,利用高温点火丝引燃样品。每种推进剂配方分别测量 3 组数据,取平均值。

1.3 爆热弹实验仪器及方法

爆热弹实验采用恒温式爆热量热仪,见图 2。



1 - 恒温循环系统;2 - 爆热弹;3 - 蒸馏水;
4 - 数据采集系统;5 - 温度传感器;6 - 点火系统。

图 2 爆热量热仪结构示意图

Fig.2 Structural diagram of the explosion heat calorimeter

仪器主要由爆热弹、恒温循环系统、点火系统及数据采集系统组成。爆热弹容积为 20 L,相对偏差 0.1%,温度分辨率 0.000 1 K。恒温循环系统包括电解液、冷却管和加热极板;其中,电解液用于稳定仪器温度,冷却管用于调节温度。点火方式同氧弹实验点火方式相同,均采用镍铬合金丝点火。数据采集系统主要由温度传感器及计算机组成,利用热电偶测得爆热弹周围水温的变化,通过数据处理软件获得样品的能量。

实验前,用标准物质苯甲酸标定出爆热量热仪的热容。实验时,环境温度为 25℃,湿度为 30%。将预先配制好的推进剂充入爆热弹内,压力至 1 个大气压时,停止充气。推进剂在爆热弹内被高温电阻丝引燃,以蒸馏水为介质,测量上升的温度。根据量热仪的热容及升温,可求出单位质量的氧化亚氮基单元复合推进剂的燃烧热。每种配方分别测量 3 组数据,取平均值。

2 理论计算

根据热力学第一定律,恒压热 $Q_p = \Delta H$,恒容热 $Q_v = \Delta U$,有

$Q_p = \Delta H = \Delta U + \Delta nRT = Q_v + \Delta nRT$ 。(1)
式中: Δn 是反应物和产物的气体物质的量变化; R 为摩尔气体常数,8.314 J/(mol · K); T 是反应时的温度。

根据 Hess 定律,样品在标准条件(298.15 K)下的燃烧焓

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_r + \Delta H_m(T) + \Delta H_f = \Delta H_r + \Delta Q_v + \Delta nRT + \Delta H_f$$
(2)

式中: ΔH_r 是反应物从 298.15 K 到测量温度的焓变; ΔH_f 是产物从 298.15 K 到测量温度的焓变。

通常,实验中升温很小, $T \approx 298.15 \text{ K}$, ΔH_r 、 ΔH_f 为 0。

由表 1 可知,部分推进剂配方未按照化学计量比配制。因此,体系中某些物质不能完全反应。在计算推进剂理论燃烧热 Q 时,参考炸药爆热的计算方法,采用炸药的吕-查得里方法^[28] 建立各配方的反应方程式,且不考虑产物的离解。 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ 的理论燃烧热如表 2 所示。

表 2 3 种基础配方的理论燃烧热

Tab.2 Theoretical combustion heat of three basic formulas

配方	$Q/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
1 [#]	6 496.9
2 [#]	6 258.1
3 [#]	5 981.5

由表 2 得知,配方 1[#]燃烧热最大,配方 3[#]燃烧热最小。推进剂中, N_2O 不仅作为氧化剂参与反应,同时自身分解也放出一部分热量,如式(3)所示^[29]。

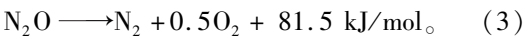


表 3 为不同 CO_2 含量对 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 配方理论燃烧热的影响。由表 3 可知,当 CO_2 质量分数由 2.4% 增加至 9.1% 时, $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 推进剂燃烧后的理论燃烧热由 6 261.0 kJ/kg 减小至 5 646.1 kJ/kg。研究表明,当 CO_2 作为抑爆剂使用时,热力学效应占主导作用, CO_2 通过改变混合物的热容,降低燃烧体系的火焰温度和化学反应速率,导致燃烧热也随表 3 不同 CO_2 含量对 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 配方理论燃烧热的影响

Tab.3 Effect of CO_2 content on theoretical combustion heat of $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$

$w(\text{CO}_2)/\%$	$Q/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
2.4	6 261.0
3.4	6 171.4
9.1	5 646.1

之降低^[30-31]。

表4为不同C₃H₈含量对N₂O/NH₃配方理论燃烧热的影响。N₂O/NH₃的理论燃烧热为5 994.4 kJ/kg。C₃H₈质量分数由2.0%逐渐增加至7.4%时,燃烧热由5 696.9 kJ/kg减少至4 474.7 kJ/kg。即随着C₃H₈含量的增加,N₂O/NH₃/C₃H₈配方由富氧型燃料转为贫氧型燃料,作为氧化剂的N₂O含量不断降低,导致推进剂燃烧不完全,而多余的燃料会吸收部分热量,从而降低了燃烧热。

表4 不同C₃H₈含量对N₂O/NH₃配方理论燃烧热的影响

Tab.4 Effect of C ₃ H ₈ content on theoretical combustion heat of N ₂ O/NH ₃	
<i>w</i> (C ₃ H ₈)/%	<i>Q</i> /(kJ·kg ⁻¹)
2.0	5 696.9
3.8	5 267.2
5.7	4 861.8
7.4	4 474.6

3 实验结果与讨论

3.1 基础配方的燃烧热

由表5可知,N₂O/C₂H₄、N₂O/C₃H₈、N₂O/NH₃在氧弹中测得的燃烧热*Q*₁分别为5 566.0、5 399.4 kJ/kg和5 095.2 kJ/kg。配方1[#]燃烧热最大,配方3[#]燃烧热最小。这一规律同3种燃料在空气中的燃烧热规律一致。3种配方的燃烧热在氧弹中的测量值同理论计算值相比偏小,偏差*R*₁分别为14.3%、13.7%和14.8%,说明在小尺寸反应容器中燃烧不够充分。

表5 3种基础配方的燃烧热和偏差
Tab.5 Combustion heat and deviation of three basic formulas

配方	<i>Q</i> ₁ /(kJ·kg ⁻¹)	<i>R</i> ₁ /%	<i>Q</i> ₂ /(kJ·kg ⁻¹)	<i>R</i> ₂ /%
1 [#]	5 566.0	14.3	6 250.2	3.8
2 [#]	5 399.4	13.7	5 962.2	4.7
3 [#]	5 095.2	14.8	5 050.3	15.6

3种基础配方在爆热弹中测量的燃烧热*Q*₂分别为6 250.2、5 962.2、5 050.3 kJ/kg。其中,N₂O/C₂H₄配方实测值与理论值吻合较好,偏差*R*₂只有3.8%。主要原因可能是,相较于C₃H₈和NH₃,C₂H₄活性更高,且C₂H₄的爆温最高,燃烧后已燃区温度迅速升高,加热周围的未燃气体,促使燃速逐渐

加快,热量集中释放以后,使得后续燃烧更充分,能量释放得也更高。NH₃反应活性最低,爆温也最低,被引燃后燃速最低,热释放率低于C₂H₄和C₃H₈,导致NH₃无论在氧弹还是爆热弹中燃烧均不充分,偏差显著大于C₂H₄和C₃H₈。C₃H₈反应活性和爆温介于C₂H₄和NH₃之间,偏差也介于两者之间。炸药的爆热一般为2 000~6 000 kJ/kg,相较于炸药,3种推进剂的爆热略高。

3.2 添加剂对燃烧热的影响

由表6可知,随CO₂含量的不断增加,氧弹中N₂O/C₂H₄的燃烧热不断减小。氧弹中未添加CO₂时,N₂O/C₂H₄的燃烧热测量值*Q*₁为5 566.0 kJ/kg;当CO₂质量分数由2.4%增至9.1%时,燃烧热由5 402.0 kJ/kg减小至4 789.9 kJ/kg。当CO₂质量分数为2.4%、3.4%和9.1%时,同理论值相比,偏差*R*₁分别为13.7%、15.3%、15.2%,说明CO₂的加入可明显减小燃烧热,但对偏差的影响较小。在推进剂燃烧过程中,CO₂作为惰性气体主要起热力学作用,会吸收部分反应释放的热量。当CO₂质量分数为2.4%、3.4%和9.1%时,爆热弹中燃烧热测量值*Q*₂分别为6 050.3、5 953.7、5 427.2 kJ/kg。实测结果与理论值基本一致,进一步验证了理论预测方法具有可靠的参考价值。偏差*R*₂也随CO₂含量的增加略有增加,分别为3.4%、3.5%、3.9%,也进一步说明了CO₂在反应过程中热力学起主要作用。

表6 不同CO₂含量对N₂O/C₂H₄配方燃烧热及偏差的影响

Tab.6 Effect of CO ₂ content on combustion heat and deviation of N ₂ O/C ₂ H ₄				
<i>w</i> (CO ₂)/%	<i>Q</i> ₁ /(kJ·kg ⁻¹)	<i>R</i> ₁ /%	<i>Q</i> ₂ /(kJ·kg ⁻¹)	<i>R</i> ₂ /%
2.4	5 402.9	13.7	6 050.3	3.4
3.4	5 228.4	15.3	5 953.7	3.5
9.1	4 789.9	15.2	5 427.2	3.9

由表7可知,当C₃H₈质量分数分别为2.0%、3.8%、5.7%和7.4%时,N₂O/NH₃/C₃H₈配方在氧弹中测得的燃烧热*Q*₁分别为4 866.3、4 778.0、4 563.8、3 965.0 kJ/kg。随着C₃H₈含量的增加,N₂O/NH₃配方的燃烧热显著减小。由前文所述,添加C₃H₈以后,N₂O/NH₃配方由富氧体系转变为贫氧体系,导致体系燃烧不充分,多余的燃料作为惰性气体吸收一部分热量。所以,随C₃H₈含量的增加,推进剂的燃烧热逐渐减小。同理论值相比,偏差*R*₁

表 7 不同 C₃H₈ 含量对 N₂O/NH₃ 配方燃烧热及偏差的影响

Tab. 7 Effect of C₃H₈ content on combustion heat and deviation of N₂O/NH₃

$w(\text{C}_3\text{H}_8)/\%$	$Q_1/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$	$R_1/\%$	$Q_2/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$	$R_2/\%$
2.0	4 866.3	14.6	5 144.8	9.7
3.8	4 778.0	9.3	5 692.3	-8.1
5.7	4 563.8	6.1	5 331.7	-9.7
7.4	3 965.0	11.4	4 925.7	-10.1

由 14.6% 减小至 6.1% 后,又增大至 11.4%; C₃H₈ 质量分数为 5.7% 时,偏差达到最小。C₃H₈ 反应活性和反应能量高于 NH₃, C₃H₈ 会优先与 N₂O 反应; C₃H₈ 燃烧的温度也高于 NH₃, 释放的热量促使体系温度升高,反应速率加快,燃烧热随之增加。相对于理论假设,实际反应过程中, N₂O 更倾向于同 C₃H₈ 反应。而且,随着反应物的量的增加,依据反应平衡移动原理,反应会向产物一方移动,释放热量增加,导致偏差减小。但当 C₃H₈ 的含量进一步增加时,混合组分中氧含量进一步降低,热量损失的比例增加,从而导致实测值与理论值之间的偏差增大。

当 C₃H₈ 质量分数从 2.0% 增加到 7.4% 时,爆热弹中测量的燃烧热从 5 144.8 kJ/kg 增加到 5 692.3 kJ/kg,然后减小至 4 925.7 kJ/kg。其中, C₃H₈ 质量分数为 3.8% 时燃烧热最高。当 C₃H₈ 质量分数为 2.0% 时,实测值小于理论值,偏差为 9.7%。当 C₃H₈ 质量分数进一步增加至 3.8%、5.7% 和 7.4% 时,实测值均大于理论值,偏差分别为 -8.1%、-9.7% 和 -10.1%。随着 C₃H₈ 含量的增加,参与反应的 C₃H₈ 增加,而参与反应的 NH₃ 减少,剩余燃料中 NH₃ 的量增加,导致实测值大于理论值,偏差也随着增大。

3.3 反应尺度对燃烧热的影响

图 3 为 2 种不同尺寸的反应容器中 N₂O/C₂H₄/CO₂ 的燃烧热随 CO₂ 含量的变化情况。N₂O/C₂H₄ 在氧弹(小尺寸反应容器)和爆热弹(大尺寸反应容器)中的燃烧热同理论值的变化趋势一致,均随 CO₂ 含量的增加逐渐减小。但爆热弹中,测量结果更接近理论值。2 种反应容器中,点火方式和测试原理相同,所测数值的差异主要是由反应容器几何尺寸效应造成。一方面,氧弹容积为 342 mL,而爆热弹的容积为 20 L。测试时,氧弹中样品质量在 0.5 ~ 0.7 g 之间,而爆热弹中质量为 28.3 ~ 35.5 g。由于

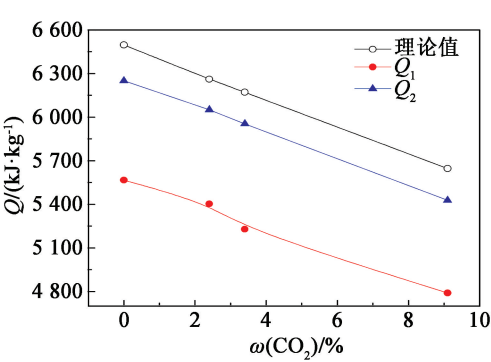


图 3 容器几何尺寸对 N₂O/C₂H₄/CO₂ 配方燃烧热的影响

Fig. 3 Effect of geometric dimensions of containers on combustion heat of N₂O/C₂H₄/CO₂

爆热弹容积较大,不会因为气袋中局部气体混合不均匀而造成测试结果偏离实际值。另一方面,氧弹内部表面积与体积比远大于爆热弹中表面积与体积比,导致氧弹中复合燃料活性粒子与弹体内壁碰撞几率增加,反应粒子失活和终止反应的可能性增加,推进剂燃烧效率降低。因此,氧弹测试结果同理论值相比均偏小,同爆热弹测量结果相比也偏小。综合以上分析,爆热弹中所测值更接近真实值。

图 4 为反应容器尺寸对 N₂O/NH₃/C₃H₈ 配方燃烧热的影响规律。由图 4 可知:采用氧弹测试的燃烧热同理论值的变化趋势一致,均随 C₃H₈ 含量的增加而逐渐减小;采用爆热弹时,当 C₃H₈ 质量分数为 3.8% 时,燃烧热达到最大。这也进一步验证了由于氧弹的容积较小,推进剂的量只能限制在毫克级,推进剂碰撞壁面造成的失活作用强于 C₃H₈ 对 N₂O/NH₃ 的活化作用,导致在 2 种尺寸的反应容器中得出的规律不同。大尺寸反应器中,整体上实测值大于理论值。C₃H₈ 的能量相对较高,燃烧时促使体系释放的能量更高;同时,反应时 C₃H₈ 活性更高,优先与氧化剂反应,导致实际反应 C₃H₈ 中更多的 C₃H₈ 与 N₂O 反应,与理论计算过程中的假设反

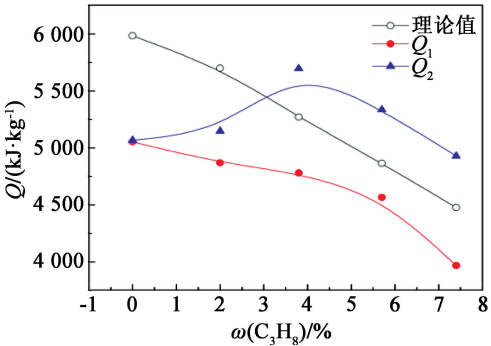


图 4 容器几何尺寸对 N₂O/NH₃/C₃H₈ 配方燃烧热的影响

Fig. 4 Effect of geometric dimensions of containers on combustion heat of N₂O/NH₃/C₃H₈

应量存在差异。所以,实验中释放的能量大于理论值。但总体上,爆热弹的实验结果仍大于氧弹中的实验结果。

4 结论

对氧化亚氮基单元复合推进剂的燃烧热进行了理论计算,并采用 2 种不同尺寸的反应容器(氧弹和爆热弹)对典型配方的燃烧热进行了实验研究。讨论了添加剂对 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 和 $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ 2 个配方体系燃烧热的影响规律,同理论值进行了分析比较。主要结论如下:

- 1) 理论结果表明, $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ 的燃烧热分别为 6 496. 9、6 258. 1、5 981. 5 kJ/kg;氧弹中,燃烧热测量值分别为 5 566. 0、5 399. 4、5 095. 2 kJ/kg;爆热弹中,燃烧热分别为 6 250. 2、5 962. 2 kJ/kg 和 5 050. 3 kJ/kg。爆热弹中的测量值更接近理论值。
- 2) 理论计算与实验研究表明,随着 CO_2 含量的增加, $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ 的燃烧热逐渐减小。随着 C_3H_8 含量的增加, $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ 体系理论值与氧弹中燃烧热测量值均逐渐减小;爆热弹中燃烧热测量值呈现先增加、后减小的趋势, C_3H_8 质量分数为 3. 8% 时,燃烧热达到最大。
- 3) 反应容器几何尺寸增大,氧化亚氮基单元复合推进剂的燃烧热呈现增大趋势,且更接近理论值。

参 考 文 献

[1] NAUMANN C, KICK T, METHLING T, et al. Ethene/nitrous oxide mixtures as a green propellant to substitute hydrazine: reaction mechanisms validation [J]. International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2020, 19(1): 65-71.

[2] ZHANG F, CHEN H Y, FENG J C, et al. Experimental investigation of auto-ignition of ethylene-nitrous oxide propellants in rapid compression machine [J]. Fuel, 2021, 288: 119688.

[3] MAYER A E H J, WIELING W P W, WATTS A, et al. European fuel blend development for in-space propulsion [C]//Space Propulsion Conference. Sevilla, Spain, 2018.

[4] JANZER C, RICHTER S, NAUMANN C, et al. “Green propellants” as a hydrazine substitute: experimental investigations of ethane/ethene-nitrous oxide mixtures and validation of detailed reaction mechanism [J]. CEAS

Space Journal, 2022, 14: 151-159.

[5] 韩伟,王永忠,单世群,等. 氧化亚氮基氧燃一体化推进剂及推进系统研究进展[J]. 火箭推进, 2020, 46(5): 1-9.

HAN W, WANG Y Z, SHAN S Q, et al. Research progress of nitrous-oxide-based oxidizer-fuel integrated propellant and propulsion system [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2020, 46(5): 1-9.

[6] PFAHL U J, ROSS M C, SHEPHERD J E, et al. Flammability limits, ignition energy, and flame speeds in H_2 - CH_4 - NH_3 - N_2O - O_2 - N_2 mixtures [J]. Combustion & Flame, 2000, 123(1/2): 140-158.

[7] VALERA-MEDINA A, MORRIS S, RUNYON J, et al. Ammonia, methane and hydrogen for gas turbines [J]. Energy Procedia, 2015, 75: 118-123.

[8] VALERA-MEDINA A, GUTESA M, XIAO H, et al. Premixed ammonia/hydrogen swirl combustion under rich fuel conditions for gas turbines operation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(16): 8615-8626.

[9] WERLING L, JOOB Y, WENZEL M, et al. A premixed green propellant consisting of N_2O and C_2H_4 : experimental analysis of quenching diameters to designing flashback arresters [J]. International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2018, 17(3): 241-262.

[10] VENKATESH P B, MEYER S E, BANE S P M, et al. Deflagration-to-detonation transition in nitrous oxide/oxygen-fuel mixtures for propulsion [J]. Journal of Propulsion and Power, 2019, 35(5): 944-952.

[11] WERLING L, HÖRGER T. Experimental analysis of the heat fluxes during combustion of a $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ premixed green propellant in a research rocket combustor [J]. Acta Astronautica, 2021, 189: 437-451.

[12] WANG L Q, MA H H, SHEN Z W. Explosion characteristics of $\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ and $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ diluted with N_2 [J]. Fuel, 2019, 260: 116355.

[13] RAZUS D, MITU M, GIURCAN V, et al. Propagation indices of methane-nitrous oxide flames in the presence of inert additives [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2017, 49: 418-426.

[14] 施伟,关亮,王子模,等. NOFBx 推进剂的火焰传播特性试验及分析[J]. 火箭推进, 2022, 47(5): 92-98.

SHI W, GUAN L, WANG Z M, et al. Flame propagation characteristics test and analysis of NOFBx propellants [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2022, 47(5): 92-98.

[15] 李智鹏,孙海云,蒋榕培,等. 乙烯-氧化亚氮层流预混燃烧过程研究[J]. 火箭推进, 2018, 44(5):

- 37-42.
- LI Z P, SUN H Y, JIANG R P, et al. Study on premixed laminar combustion process of ethylene/nitrous oxide mixture [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2018, 44(5): 37-42.
- [16] LI Y Y, JIANG R P, XU S. Experimental studies on flame propagation and detonation characteristics of premixed nitrous oxide, ammonia, and propane in cylindrical channel [J]. *Fuel*, 2023, 334: 126650.
- [17] RAZUS D, MITU M, GIURCAN V, et al. Methane-unconventional oxidant flames. Laminar burning velocities of nitrogen-diluted methane- N_2O mixtures [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 114: 240-250.
- [18] SHEN X B, ZHANG N N, SHI X M, et al. Experimental studies on pressure dynamics of C_2H_4/N_2O mixtures explosion with dilution [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 147: 74-80.
- [19] WANG L Q, MA H H, SHEN Z W, et al. A comparative study of the explosion behaviors of H_2 and C_2H_4 with air, N_2O and O_2 [J]. *Fire Safety Journal*, 2021, 119: 103260.
- [20] 段志强, 郑东, 周斌. N_2O - C_2 烃类燃料推进剂燃烧化学反应机理与动力学分析 [J]. *火箭推进*, 2021, 47(3): 43-51.
- DUAN Z Q, ZHENG D, ZHOU B. Chemical reaction mechanism and kinetic analysis of N_2O - C_2 hydrocarbons propellant [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2021, 47(3): 43-51.
- [21] KARAMI F, VAHEDPOUR M. Theoretical study on the gas phase reaction mechanism of acetylene with nitrous oxide [J]. *Structural Chemistry*, 2013, 24(5): 1513-1526.
- [22] LI Y Y, JIANG R P, XU S, et al. Theoretical study on the gas-phase oxidation mechanism of ethylene by nitrous oxide [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 49(7): e202200082.
- [23] 唐亮, 李平, 张锋, 等. 基于传热反问题方法的 N_2O/C_2H_4 预混推进剂燃烧室热流测量研究 [J]. *推进技术*, 2020, 41(5): 1082-1088.
- TANG L, LI P, ZHANG F, et al. Heat flow measurement of N_2O/C_2H_4 premixed propellant combustor based on inverse heat transfer problem method [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2020, 41(5): 1082-1088.
- [24] 王伟龙, 张会强. 预混 C_2H_4/N_2O 推力室喷注面板热反侵着火现象数值模拟 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2020, 60(3): 206-211.
- WANG W L, ZHANG H Q. Numerical simulations of ignition by soak-back heat through the injection panel in a premixed C_2H_4/N_2O thruster [J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2020, 60(3): 206-211.
- [25] 刘林林, 何国强, 王英红. 双基推进剂为助燃剂的硼粉燃烧热测试研究 [J]. *固体火箭技术*, 2012, 35(4): 513-515, 521.
- LIU L L, HE G Q, WANG Y H. Research on the combustion heat testing of boron with double base propellant as combustion improver [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(4): 513-515, 521.
- [26] 王英红, 邓永锋, 张晓宏, 等. 含硼富燃料推进剂燃烧热测试装置的改进 [J]. *推进技术*, 2008, 29(1): 112-115.
- WANG Y H, DENG Y F, ZHANG X H, et al. Improvement of combustion heat testing equipment of fuel-rich propellant based on boron [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(1): 112-115.
- [27] YANG X, ZHAO K, TIAN X, et al. An efficient energy characteristics and explosion heat improving method of FOX-7-based aluminized explosives [J]. *FirePhys-Chem*, 2021, 1(1): 1-7.
- [28] 黄寅生. 炸药理论 [M]. 北京: 北京理工大学出版, 2016.
- HUANG Y S. Explosive theory [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2016.
- [29] MUNGAS G, FISHER D, MUNGAS C, et al. Nitrous oxide fuel blend monopropellants: EP2209876A1 [P]. 2010-07-28.
- [30] LIU F S, GUO H S, SMALLWOOD G J. The chemical effect of CO_2 replacement of N_2 in air on the burning velocity of CH_4 and H_2 premixed flames [J]. *Combustion and Flame*, 2003, 133(4): 495-497.
- [31] PARK J, HWANG D J, CHOI J G, et al. Chemical effects of CO_2 addition to oxidizer and fuel streams on flame structure in H_2 - O_2 counter flow diffusion flames [J]. *International Journal of Energy Research*, 2003, 27(13): 1205-1220.