

## 具有离解反应的推进剂高压蒸发理论探讨

陈新华 战威

(航天技术系)

**摘要** 文中提出了具有液相离解反应的推进剂液滴高压蒸发模型,同时还考虑了燃气中极性气体成份对液滴蒸发的影响,并以 $N_2O_4$ 推进剂液滴为例分析了具有液相离解反应的推进剂蒸发现律。结果表明,此类推进剂高压蒸发并不服从非液相离解反应推进剂的 $t_b \sim P^{-\frac{1}{3}}$ 规律。模型的提出为液体火箭发动机燃烧室燃烧过程分析提供了新的液滴蒸发理论数据和计算方法。

**关键词** 离解反应, 高压, 蒸发, 推进剂

**分类号** TP434, V511

## 前言

研究液体推进剂液滴高压蒸发和燃烧特性, 是进行液体火箭发动机及航天器动力装置等燃烧特性研究的基础。关于单个液滴蒸发燃烧过程受环境压力的影响作者曾经作过一些研究<sup>[1]</sup>, 但是该理论还不完善:

(1) 不适用于具有气相分解反应或液相和气相离解反应的液体推进剂;

(2) 在高压条件下还必须考虑液滴中有部分燃气组份的溶解对液滴蒸发过程的影响。据资料<sup>[2]</sup>实验研究, 当系统压力达到 13.0 大气压时,  $N_2$  在  $CH_4$  液体表面层中的溶解摩尔百分数可达 80% 左右;

(3) 就目前发表的单液滴蒸发模型来看, 均是设液滴处于单一的惰性介质中, 而没有考虑到实际燃烧过程中液滴是处于燃烧产物中, 而燃气成份及热力学参数是随燃烧室中温度和压力的变化而变化, 并且有些燃气中含有极性气体;

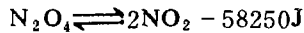
(4) 高温燃气中气液之间辐射热交换需要考虑。

本文以  $N_2O_4$  液滴为例, 提出了一个适合于工程应用的具有离解反应的推进剂液滴蒸发计算模型。

## 1 物理模型和基本假设

$N_2O_4$  在大气压下, 温度在 297K~422K 范围内会发生极为迅速的(微秒量级)吸

热离解反应<sup>[3]</sup>, 并且离解度随着压力和温度而变化<sup>[4]</sup>。离解平衡方程式如下:



常压下当温度升高到 413K 以上,  $\text{NO}_2$  开始分解成  $\text{NO}$  和  $\text{O}_2$ 。为了进行数学及物理描述我们设: (1) 液滴内部环流很快, 导致液滴内部温度一致, 并且等于液滴表面温度。

(2) 忽略第二步离解( $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ )对液滴蒸汽压和液滴加热的影响。认为液滴为  $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{NO}_2$  的平衡混合物。

(3) 液滴蒸发过程是球对称, 并且在等压场中进行。不考虑气相中的非定常性。

(4) 不考虑 Soret 和 Dufour 效应。

## 2 计算方程

### 2.1 液滴蒸发速率

考虑液滴界面内移时, 液滴表面处蒸发速率计算式为

$$\dot{m}_{v,s} = \frac{2\pi\rho_g D r_s \text{Nu}}{AB} \ln \frac{1 - BY_{v,\infty}}{1 - BY_{v,s}}$$

式中

$$A = 1 + \frac{4\pi r_s^2 \rho_{v,s}}{\dot{m}_{v,s}} \frac{dr_s}{dt}$$

$$B = 1 + \frac{(A-1)}{A} \frac{\rho_{e,s}}{\rho_{v,s}}$$

$r_s$  为液滴半径,  $\rho_g$ 、 $D$  分别为燃气密度和扩散系数,  $\rho_{e,s}$ 、 $\rho_{v,s}$  分别为液滴表面处介质和蒸汽密度,  $\text{Nu}$  为 Nusselt 数,  $Y_{v,s}$ 、 $Y_{v,\infty}$  分别为液滴表面和介质中推进剂蒸汽质量分数。

### 2.2 液滴温升计算式

$$\frac{dT_s}{dt} = [Q - \dot{m}_{v,s} \Delta H_{v,f} + \dot{m}_{e,s} \Delta H_{v,e} - M_i \Delta H_d] / \left( \frac{4}{3} \pi r_s^3 \rho_L C_{pL} \right)$$

式中

$$Q = 2\pi \lambda_g r_s \text{Nu} Z_2 (T_\infty - T_s) / (e^{Z_2} - 1);$$

$$Z_2 = \dot{m}_s Z_1 / (2\pi \lambda_g r_s \text{Nu});$$

$$Z_1 = AC_{p,e} + (A-1)C_{p,v} \frac{\rho_{e,s}}{\rho_{v,s}} + 4\pi r_s^2 \varepsilon_{g,e} \sigma_0 \frac{T_\infty^4 - T_s^4}{T_\infty - T_s}$$

$$\dot{m}_s = \sum_i \dot{m}_{v,i} Y_i$$

$\lambda_g$  为气体导热系数,  $C_p$  为比热,  $\varepsilon_{g,e}$  为气体有效黑度,  $\rho_L$  为液滴密度,  $r_{s,0}$  液滴初始半径。  $M_i$  为  $dt$  时刻内  $\text{N}_2\text{O}_4$  液滴离解成  $\text{NO}_2$  的质量, 计算关系式如下:

$$\text{第一 } dt \text{ 时刻: } M_1 = \frac{4}{3} \pi r_{s,0}^3 \rho_L Y_{\text{NO}_2,1}$$

$$\text{第二 } dt \text{ 时刻: } M_2 = \left( \frac{4}{3} \pi r_s^3 \rho_L - \frac{4}{3} \pi r_{s,0}^3 \rho_L Y_{\text{NO}_2,1} \right) Y_{\text{NO}_2,2}$$

$$\text{第三 } dt \text{ 时刻: } M_3 = \left[ \frac{4}{3} \pi r_3^3 \rho_L - \left( \frac{4}{3} \pi r_3^3 \rho_L - \frac{4}{3} \pi r_{3,0}^3 \rho_L Y_{\text{NO}_2,1} \right) Y_{\text{NO}_2,2} \right] Y_{\text{NO}_2,3}$$

.....

$Y_{\text{NO}_2}$  为液滴内含  $\text{NO}_2$  的质量百分数。

### 2.3 液滴半径变化

$$\frac{dr_s}{dt} = - \left( \dot{m}_s + \frac{4}{3} \pi r_s^3 \frac{d\rho_L}{dt} \right) / (4\pi r_s^2 \rho_L)$$

### 2.4 实际气体效应

实际气体效应选用[5]中提供的新的三次型方程, 即:

$$\rho = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha(T)}{(V+\phi)(V-\psi)}$$

### 2.5 液滴表面热力学平衡条件的计算式

$$P y_i = X_i P_{v,s} \exp[V_L(P - P_{v,s})/RT_s] M/M_i$$

式中  $P_{v,s} = \sum_i X_i P_{v,s,i}^0$ ,  $X$ ,  $y$  分别为液相和气相中的相对摩尔浓度。

### 2.6 相变热( $\Delta H_v$ )和离解热( $\Delta H_d$ )的计算

高压下流体的热力学参数偏离标准状态较大, 这一点通常采用偏差函数来进行修正。 $\text{N}_2\text{O}_4$  液滴蒸发时相变热和离解热由下列关系式给出:

$$\Delta H_{v,i} = L_i + \Delta \bar{H}_{v,i}$$

$$\Delta H_d = Q_d + \Delta \bar{H}_d$$

$L$  和  $Q_d$  分别为液滴在常压下的蒸发潜热和离解热,  $\Delta \bar{H}_v$ 、 $\Delta \bar{H}_d$  为蒸发潜热和离解热偏差量, 其计算式见[6]。

### 2.7 液相和气相热物性参数计算关系式

见文献[5]、[7]、[8]、[9]。

## 3 结果分析

利用本模型对  $\text{N}_2\text{O}_4$  液滴在不同直径, 不同环境压力和对流条件下进行了计算, 其计算结果分析如下:

由图1说明当环境压力较小时, 即图中环境压力  $P$  与  $\text{N}_2\text{O}_4$  液滴热力学临界压力  $P_c$  之比小于 0.1 时 ( $P/P_c < 0.1$ ), 液滴相变热与离解热之和随液滴温度单调增加; 当环境压力较大时 ( $0.2 < P/P_c < 1.0$ ), 液滴相变热与离解热之和随液滴温度变化具有一最小值, 并且最小值对应的液滴温度随环境压力增加向高温一侧推移; 当环境压力大于  $\text{N}_2\text{O}_4$  液滴临界压力后, 相变热与离解热之和随着液滴温升具有一最大值, 此点对应的液滴温度随着压力增加同样向高温一侧推移。在  $0.1 < P/P_c < 0.2$  之间存在一个转折压力。造成这种现象的原因可能是: 其一, 当温度升高时离解度增大; 当环境压力增加时, 离解度下降; 其二, 是环境压力增加, 相变潜热偏离标准状态效应增强。可以看出, 对于具有离解反应的推进剂来说, 液滴的蒸发规律则比无离解反应的蒸发规律有很大不同。

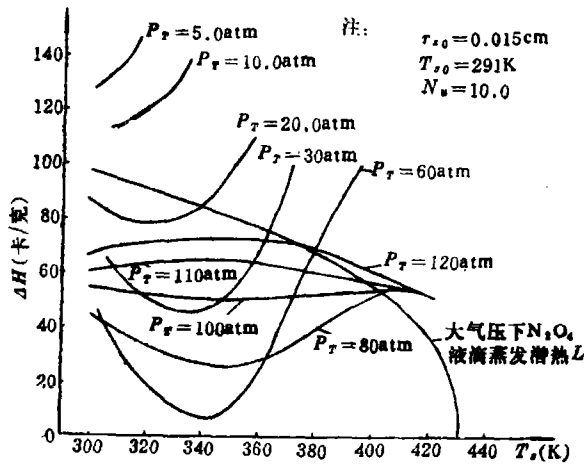


图 1 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>液滴相变热与离解热之和随压力、液滴温度的变化

图 2 表明液滴蒸发平衡温度随环境压力的增加按指数规律增加。但有趣的是对于 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 液滴平衡温度与压力的变化曲线具有拐点，拐点在  $0.6 < P/P_c < 0.8$  的区域上， $P/P_c > 0.8$  时，液滴平衡蒸发温度与压力之间差不多是线性关系变化。图 2 还表明当环境压力高于 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 热力学临界压力条件下，液滴温度并没有达到其热力学临界值(431K)。

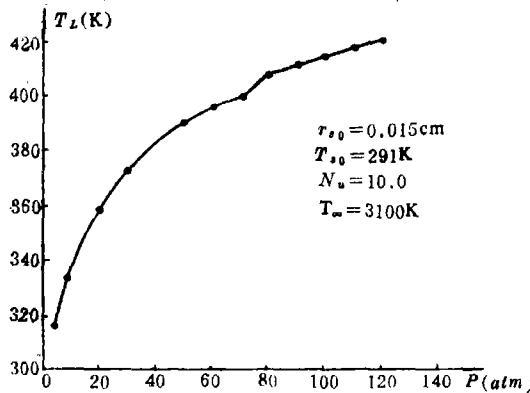


图 2 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>液滴平衡温度与环境压力的关系

由图 3 可知，当  $P/P_c < 0.7$  时，液滴完全蒸发时间和达到平衡蒸发时间均随压力增加而增加； $P/P_c > 0.7$  时，液滴达到平衡蒸发时间随环境压力的增加而增加，而完全蒸发时间则随压力增加而减小。亚临界条件下 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 液滴蒸发完时间与压力的关系不是文[10]中指出的那样，高压下液滴完全蒸发时间正比于  $P^{-\frac{1}{3}}$  的关系。这是由于 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 液滴（实际是液相混合物）在不同压力、相同温度下其液滴表面蒸汽相差不大，导致液滴表面蒸汽相对浓度下降，因之相应高压下液滴蒸发速率较低压下小，导致高环境压力下液滴蒸发时间增长。表 1 给出了具体的比较数据。

由图 3 还说明  $P/P_c = 0.7$  时，N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 液滴完全蒸发时间最长。

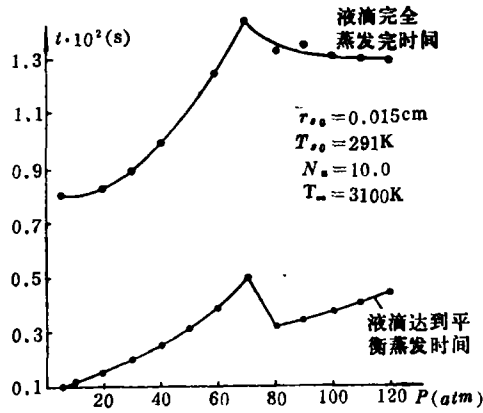


图 3 液滴完全蒸发完时间和达到平衡蒸发时间随环境压的变化

利用本模型计算还表明  $N_0$  数和液滴直径的大小只影响液滴完全蒸发完时间，不影响液滴的平衡蒸发温度。虽然  $N_0$  数和液滴直径不同，但  $N_2O_4$  液滴上述蒸发燃烧的特点是相同的。

计算还表明，离解反应影响液滴平衡温度。对于  $N_2O_4$  不考虑液相离解时的液滴平衡温度比考虑液相离解时高 30 K 左右。

表 1 相同温度不同室压下液滴表面蒸汽浓度

压力(Pa)	49,033	98,0605	294,2	588,4	784,53	980,665
液滴温度(K)	314,9	314,1	368,1	367,9	367,8	367,9
液滴蒸汽压(Pa)	23,52	28,42	156,9	165,83	171,2	178,48
蒸发常数(cm <sup>2</sup> /s)	0,11	0,084	0,0976	0,0459	0,0454	0,03946
液滴表面蒸汽相对浓度	0,4796	0,2898	0,5543	0,2618	0,2183	0,182

## 4 结 束 语

本文揭示的  $N_2O_4$  液滴的高压蒸发现律，为分析以肼类作为燃烧剂，以  $N_2O_4$  作为氧化剂的火箭发动机在试验过程中出现室压  $P/P_0=0.72$  左右，其发动机燃烧室燃烧效率反而低于室压为  $P/P_0=0.67$  的情况（见图 4），提供了单滴蒸发的理论参考数据。因为此类发动机通常是以  $N_2O_4$  组元蒸发燃烧室燃烧速率控制过程。

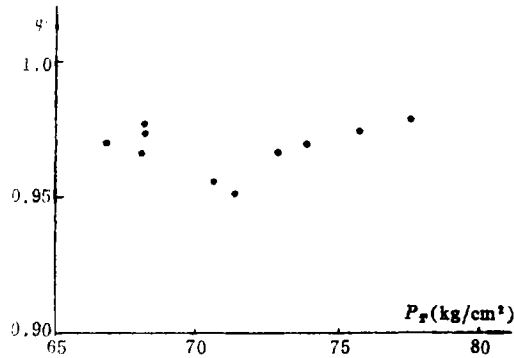


图 4 特种发动机燃烧效率与室压的关系

### 参 考 文 献

- [1] 庄逢辰, 陈新华. 燃料液滴高压蒸发理论. 工程热物理学报, 1982; 3(3)
- [2] R C Miller, etc. Liquid-Vapor Equilibria at 1200K for Systems Containing Nitrogen Argon and Methane, AIChE, Journal, 1973; 19: 145~153
- [3] R A Byron. Heat Transfer to Supercritical Nitrogen Tetroxide. AD-601201.
- [4] R A Sreble etc. Thermodynamic and Transport Properties for the  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$  System. NASA TND-3327, 1966;
- [5] 童景山, 刘裕品. 一个改进的三次型状态方程. 工程热物理学报, 1982; 3(3)
- [6] Edmister, W C etc. Partial Enthalpies of Components in Gas Mixtures Via Redlich-Kwong Equation of state. A.I. Ch. E. Journal, 1963
- [7] stiel, L I etc. The Thermal Conductivity of Nonpolar Substance in the Dense Gaseous and Liquid Regions. A.I. Ch. E. J, 1964; 10(1)
- [8] P L Chuch, etc. Vapor-Liquid Equilibria at High Pressure, Vapor-Phase Fugacity coefficients in Fundamentals, 1967; 6(4): 492~498
- [9] 朱宇昌, 张宝刚译. 径向喷射液体火箭发动机的燃烧不稳定性模型. 火箭推进, 1984; (1)
- [10] Hefner, R J etc. An Experimental Investigation of  $LO_2/LH_2$  Combustion stability Characteristics at High Chamber Pressure. Third ICRPG Combustion Conference. CPIA Pub. 1967; 1(138): 597

## Theoretical Exploration of the Propellant Droplet Evaporation of Dissociation Reaction at High Pressure

Chen Xinhua Zhan Wei

### Abstract

In this paper the model of the propellant droplet evaporation with liquid

phase dissociation reaction at high ambient pressure is developed, and the effect of polar gas compositions in combustion gases on the propellant droplet evaporation is taken into account. The characteristics of propellant droplet evaporation of the liquid phase dissociation reaction are analyzed by an example of the  $N_2O_4$  liquid droplet evaporation. The calculation results show that this kind of propellant at high pressure evaporation does not obey the law of non-liquid phase dissociation reaction propellant. This model provides the new theoretical data and the calculation method for the analysis of the combustion process of the liquid rocket engine combustor.

**Key words** dissociation, high pressure, evaporation, propellant