

非化学平衡条件下膏体 富燃料推进剂的热力计算

郑凯斌, 陈林泉, 张胜勇

(中国航天科技集团公司四院, 陕西 西安 710025)

摘要: 膏体富燃料推进剂一次燃烧处于非平衡条件下, 本文建立了非平衡条件下热力计算的理论模型以及不同热力学状态下求解平衡组分和燃烧温度的控制方程组。对给定配方的膏体富燃料推进剂在非平衡条件下的燃烧温度进行了计算, 并对本文采用的方法进行了验证, 证明是可行的。

关键词: 膏体富燃料推进剂; 非化学平衡; 热力计算; 燃烧温度

中图分类号: V51 文献标识码: A 文章编号: (2006)03-0031-04

Thermodynamic calculation of fuel-rich pasty propellant under the chemical non-equilibrium condition

Zheng Kaibin, Chen Linquan, Zhang Shengyong

(The Fourth Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

Abstract: The primary combustion of fuel-rich pasty propellant is under the chemical non-equilibrium condition. This paper presents the theoretical model of thermodynamic calculation under the chemical non-equilibrium condition and equations solving equilibrium compositions and temperature in the different thermodynamic states. Nonequilibrium temperature is calculated for the given fuel-rich pasty propellant. The method adopted in this paper is compared with related result in other literature and it is shown that the method is feasible.

Key words: fuel-rich pasty propellant; chemical non-equilibrium; thermodynamic calculation; combustion temperature

收稿日期: 2005-12-08; 修回日期: 2005-12-25。

作者简介: 郑凯斌 (1976—), 男, 硕士研究生, 研究领域为航空宇航推进理论与工程。

1 引言

膏体富燃料推进剂是新近发展起来的一种推进剂技术,配方主要由 PEPA 粘合剂、硼粉和其他添加剂组成,是一种非牛顿的固液悬浮体。普通推进剂在燃烧时,所有组分都参与反应,反应后的体系处于化学平衡状态;而膏体富燃料推进剂硼粉含量相对较高,氧化剂相对较少,在一次燃烧时硼只有部分参与化学反应,燃烧后的体系是一个非化学平衡的体系。因此,膏体富燃料推进剂一次燃烧的热力计算不同于普通推进剂的热力计算,它是在非化学平衡条件下进行。膏体富燃料推进剂一次燃烧的热力计算为膏体冲压发动机设计计算提供原始数据,是冲压发动机设计计算的重要内容。

国外通常使用 SP-273 程序对推进剂的理论性能进行评估,采用吉布斯最小自由能法计算燃烧产物的平衡组分和热力学数据。在国内,文献[1]采用布林克莱法对贫氧推进剂的一次燃烧产物进行热力计算。本文使用 CEA 程序对膏体富燃料推进剂在非平衡条件下燃烧产物的温度进行分析。CEA 程序是 SP-273 的更新版本,对其中的热力学数据库和相关的程序进行了修改[2]。

2 计算的理论模型

膏体富燃料推进剂在非化学平衡条件下热力计算采用如下的假设:

(1) 所有气体都认为是完全气体,它们都符合气体状态方程,且忽略相间的相互作用。

(2) 参与化学反应的组分的燃烧产物子系统处于化学平衡状态。

(3) 燃烧产物与未参与反应的硼处于温度平衡状态。

(4) 膏体富燃料推进剂的燃烧过程是绝热的,燃烧体系与外界没有热交换,燃烧所释放出的热量全部为燃烧体系吸收。

(5) 燃烧产物有 NS 个,气相产物有 NG 种 ($1 \sim NG$),凝相产物从 $NG+1 \sim NS$ 种。

3 控制方程组的建立

3.1 吉布斯叠代方程

根据最小吉布斯自由能原理建立吉布斯叠代方程,详细的推导过程可参考文献[2],最终的控制方程组如下:

$$\sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^{NG} a_{ij} a_{ij} n_j \pi_i + \sum_{j=NG+1}^{NS} a_{kj} \Delta n_j + \left(\sum_{j=1}^{NG} a_{kj} n_j \right) \Delta \ln n + \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{a_{kj} n_j H_j^0}{RT} \right) \Delta \ln T = b_k^0 - b_k + \sum_{j=1}^{NG} \frac{a_{kj} n_j \mu_j}{RT} \quad (k=1, \dots, l) \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^{NG} a_{ij} \pi_i + \frac{H_j^0}{RT} \Delta \ln T = \frac{\mu_j}{RT} \quad (j = NG+1, \dots, NS) \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^{NG} a_{ij} n_j \pi_i + \left(\sum_{j=1}^{NG} n_j - n \right) \Delta \ln n + \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j H_j^0}{RT} \right) \Delta \ln T = n - \sum_{j=1}^{NG} n_j + \sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j \mu_j}{RT} \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^l \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{a_{ij} n_j H_j^0}{RT} \right) \pi_i + \sum_{j=NG+1}^{NS} \frac{H_j^0}{RT} \Delta n_j + \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j H_j^0}{RT} \right) \Delta \ln n + \left[\sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j C_{p,j}^0}{R} + \sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j (H_j^0)^2}{R^2 T^2} \right] \Delta \ln T = \frac{h_0 - h}{RT} + \sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j H_j^0 \mu_j}{R^2 T^2} \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^l \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{a_{ij} n_j S_j}{R} \right) \pi_i + \sum_{j=NG+1}^{NS} \frac{S_j}{R} \Delta n_j + \left(\sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j S_j}{R} \right) \Delta \ln n + \left(\sum_{j=1}^l \frac{n_j C_{p,j}^0}{R} + \sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j H_j^0 S_j}{R^2 T} \right) \Delta \ln T = \frac{S_0 - S}{R} + n - \sum_{j=1}^{NG} n_j + \sum_{j=1}^{NG} \frac{n_j S_j \mu_j}{R^2 T} \quad (5)$$

式中, n_j 为燃烧产物组分 j 的摩尔数; n 为气相组分摩尔数; $\pi_i = -\lambda_i / RT$; l 为化学元素的个数; b_k^0, b_k 分别为每千克总反应物和燃烧产物中元素 k 的原子数; H_j^0 为温度 T 时组分 j 的标准状态摩尔焓; S_j^0 为组分 j 的标准状态摩尔熵; $C_{p,j}^0$ 为温度 T 时组分 j 的定压标准状态比热; μ_j^0 为标准状态下气相 ($j=1 \sim NG$) 和凝相 ($j>NG$) 的化学位; R 为通用气体常数; T 为燃烧产物温度; λ_j 为拉格朗日乘数。

对于不同类型的问题, 所需的方程总结如表 1。

表1 不同类型问题所需的方程

Tab.1 Equations required for different types of problems

问题类型	所需方程	修正变量
给定温度和压强	(1), (2), (3)	$\pi_i, \Delta n_j,$ $\Delta \ln n$
给定焓和压强	(1), (2), (3), (4)	$\pi_i, \Delta n_j,$ $\Delta \ln n, \Delta \ln T$
给定熵和压强	(1), (2), (3), (5)	$\pi_i, \Delta n_j,$ $\Delta \ln n, \Delta \ln T$

3.2 热力学数据

对每种反应组分, 热力学函数比热、焓、熵以及温度函数以最小二乘系数的形式给出。系数 $a_1 \sim a_9$ 可查阅文献[3]。

$$\frac{C_p^0}{R} = a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4 \quad (6)$$

$$\frac{H^0}{RT} = -a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} \ln T + a_3 + a_4 \frac{T}{2} + a_5 \frac{T^2}{3} + a_6 \frac{T^3}{4} + a_7 \frac{T^4}{5} + \frac{a_8}{T} \quad (7)$$

$$\frac{S^0}{R} = -a_1 \frac{T^{-2}}{2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 \frac{T^2}{2} + a_6 \frac{T^3}{3} + a_7 \frac{T^4}{4} + a_9 \quad (8)$$

3.3 非化学平衡燃烧温度的计算

根据假设 c 和 d , 未参与反应的硼仅吸收反应的放热而温度升高, 燃烧产物与未反应的硼之间达到温度平衡, 得到下式^[4]

$$m(h_g(T_c^a; p_c) - h_g(T_c^*; p_c)) = M(h_p(T_c^*) - h_p(T_0)) \quad (9)$$

式中, m 为反应物的质量; h_g 为反应物的焓; h_p 为未反应硼的焓; T_c^a 为在压强 p_c 时反应物的绝热温度; T_0 为推进剂初温; T_c^* 为非化学平衡温度; M 为未反应硼的质量。

等式(9)中仅有 T_c^* 是未知数, T_c^a 通过给定压强和反应物的焓用CEA程序得到。当推进剂的初温 $T_0 = 298.15 \text{ K}$ 时, $h_p(T_0) = 0$ 。等式左边随 T_c^* 的增加而减小, 等式右边随 T_c^* 的增加而增大, 因而对于给定 M/m 时有唯一的 T_c^* 值。使用迭代方法, 给定一组 T 值, $h_g(T; p_c)$ 是给定温度和压强的问题, $h_p(T)$ 由等式(9)计算, 最终可求出 T_c^* 的值。

4 算例及结果分析

应用上述方法对组分为PEPA、B和AP的膏体富燃料推进剂进行非化学平衡条件下的热力计算, 燃烧室压强为1MPa, 参与反应的硼含量分别为0%、5%、10%、15%、20%、25%和30%, 计算结果如图1所示。

由图1可以看出, 随着参与反应的硼含量增加, 膏体富燃料推进剂非化学平衡燃烧温度逐渐升高, 因为硼作为高热值的金属燃料可以有效提高一次燃烧温度; 另外, 由计算结果看出, 开始阶段燃烧温度增加很快, 而后逐渐变缓。若采用普通推进剂的化学平衡条件下的热力计算方法, 结果与非平衡条件下的结果有比较大的偏差。

用本文采用的方法对文献[5]中的配方为36% B、8% Mg/Al和30% AP的贫氧推进剂进行热力计算, 并与其计算结果相比较, 文献[5]计算结果是当参与反应的硼含量分别在0%、5%和50%时, 非化学平衡燃烧温度为1470K、1730K和1840K, 两者之间的平均误差在5%以内, 一致性较好。

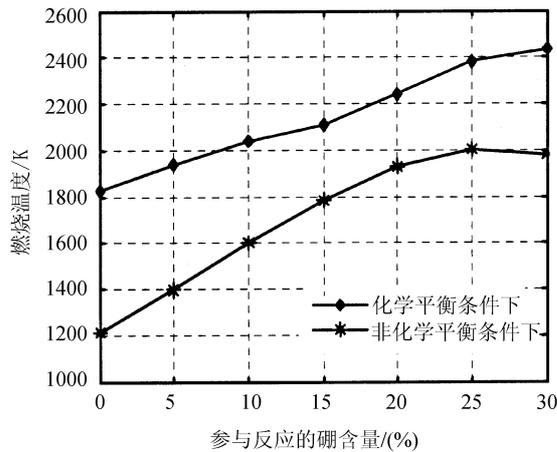


图1 不同含量的硼参与反应时燃烧温度的变化曲线

Fig.1 Combustion temperature variation curve with different percentage of total boron reacting

5 结论

(1) 膏体富燃料推进剂一次燃烧时, 燃烧体系处于非化学平衡状态, 热力计算方法不同于普通推进剂, 准确计算其热力学参数将提高冲压发动机性能的预估。

(2) 提高膏体富燃料推进剂非化学平衡条件下燃烧温度计算的准确性, 对于评价推进剂配方

合理性具有重要意义, 通过验证, 本文采用的热力计算方法是可行的。

参考文献:

- [1] 毛成立, 李葆萱. 贫氧推进剂一次燃烧产物的热力计算[J]. 宇航学报, 2000(11).
- [2] Gordon S, McBride B J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications[R]. NASA-RP-131-1, 1994.
- [3] McBride B J, M J Zehe, Gordon S. NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species[R]. NASA-TP-2002-211556, 2002.
- [4] Meinkohn D, Bergmann J W Boron. Particle ignition in a restricted thermodynamical equilibrium[J]. AIAA Journal 1983, 21(7).
- [5] Chen D M, Luh S P, Liu T K et al. Combustion study of boron-based fuel-rich solid propellant[A]. Kenneth K Kuo. Combustion of Boron-based Solid Propellants and Solid fuels[C]. CRC Press, 1993.

(编辑: 陈红霞)