

三乙胺与硝酸-27S 自燃技术研究

牛晓辙, 边东伟, 张晓军

(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 三乙胺和硝酸-27S 作为自燃推进剂可应用于火箭发动机中。对这两种自燃推进剂的燃烧性能进行了研究, 应用逐步逼近法计算其热力性质, 当最佳混合比为 4.1, 燃烧室压力为 4.5MPa 时, 最佳海平面比冲为 2786m/s。通过试验证明了三乙胺和硝酸-27S 自燃技术的可行性。

关键词: 三乙胺; 硝酸-27S; 自燃; 混合比

中图分类号: V511

文献标识码: A

文章编号: (2008) 06-0050-05

Research on spontaneous combustion of $C_6H_{15}N$ and HNO_3 -27S

Niu Xiaozhe, Bian Dongwei, Zhang Xiaojun

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

Abstract: $C_6H_{15}N$ and HNO_3 -27S can be used as hypergolic propellant in rocket engines. The combustion capability was studied in this paper. The thermodynamic characteristics were calculated by stepwise approaching method. It was obtained that the optimal mixture ratio is 4.1 and the optimal sea level specific impulse is 2786m/s at the combustion pressure of 4.5MPa. It is proved by experiment that spontaneous combustion of $C_6H_{15}N$ and HNO_3 -27S is feasible.

Key words: $C_6H_{15}N$; HNO_3 -27S; spontaneous combustion; mixture ratio

0 引言

具有不需另外配备点火装置的优点, 可以大大简化发动机的起动系统。

采用自燃推进剂作为主推进剂或化学点火剂

目前, 液体火箭发动机中应用最广泛的自燃推进剂是硝基氧化剂与肼类燃料, 如硝酸与肼、

收稿日期: 2008-09-03; 修回日期: 2008-10-10。

作者简介: 牛晓辙 (1983—), 男, 助理工程师, 研究领域为火箭发动机介质试验技术。

N_2O_4 与偏二甲胍等。另外, 硝酸与糠醇、胺类组成的自燃推进剂国外也有大量研究: 50% 的三乙胺、50% 二甲苯胺组成的混合液(冬卡-250)与硝酸曾广泛应用在德国的发动机中; 俄罗斯则将纯三乙胺与硝酸-27S 应用在化学点火系统中取得了良好的效果; 80% 的苯胺与 20% 糠醇组成的混合液与硝酸被美国的发动机广泛应用。

三乙胺与硝酸-27S 作为自燃推进剂, 国内研究的相当少, 尤其是三乙胺的特性, 资料甚少。在国内, 三乙胺仅用于农药、医药、燃料和橡胶加工等行业, 《常用危险化学品的分类及标志》GB13690-1992 将其划分为第 3.2 类中闪点易燃液体。这里从火箭推进剂方面, 对三乙胺和硝酸-27S 的燃烧性能做相应的研究。

1 推进剂物性

1.1 三乙胺

三乙胺 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$) 作为胺的烃类衍生物在二

战期间就已经应用在德国的某些发动机中, 最早作为掺合剂用在燃料中以降低粘度特性, 后发展成一种独立的推进剂, 根据有关文献, 从自燃延迟期来看, 三乙胺要比一乙胺、二乙胺优越。三乙胺的物性见表 1。

1.2 硝酸-27S

硝酸-27S 作为常规推进剂在我国的研究已经很透彻, 它被广泛用作火箭推进剂的氧化剂, 主要由浓度为 98% 的硝酸和四氧化二氮组成, S 表示用磷酸和氢氟酸作缓蚀剂, 其中四氧化二氮含量约 27%, 磷酸含量约 0.5%~0.8%, 氢氟酸含量约 0.4%~0.7%。硝酸-27S 在常温下是红棕色液体, 其中的四氧化二氮实际是四氧化二氮和二氧化氮的平衡混合物, 它热稳定性较好, 在 50℃ 下不发生分解。

硝酸-27S 中的磷酸和氢氟酸含量很小, 在燃烧时的作用可忽略不计, 按重量百分比计算出硝酸-27S 的折合化学式为: $\text{H}_{0.86}\text{O}_{3.08}\text{N}_{1.14}$ 。其物性见表 2。

表 1 三乙胺的物性
Tab.1 Physicochemical characters of $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$

内 容	特 性	内 容	特 性
外观与性状	无色油状液体, 有强烈胺臭, 易挥发	燃烧热/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	4333.8
分子量	101.19	饱和蒸气压/MPa	0.0088(20℃)
熔点/℃	-114.8	临界压力/MPa	3.04
沸点/℃	89.5	粘度/($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	0.51×10^{-3} (77℃)
临界温度/℃	259	爆炸下限(体积比)/%	1.2
闪点/℃	-6.7	爆炸上限(体积比)/%	8.0
密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.728(20℃)	折射系数 N_{D}	1.4003(20℃)
自燃温度/℃	249	生成热/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-176.9(20℃)
酸碱性	碱性	焓/($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	-1.739(20℃)

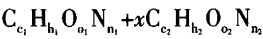
表 2 硝酸-27S 的物性
Tab.2 Physicochemical characters of HNO₃-27S

内 容	特 性	内 容	特 性
外观与性状	红棕色易流动液体， 挥发发出红烟	导热系数 (J·m ⁻¹ ·h·°C)	994.7
分子量	66.14	饱和蒸气压/MPa	0.0285(20°C)
熔点/°C	-55.6	粘度/Pa·s	2.09×10 ⁻³ (20°C)
沸点/°C	46	表面张力/(N·m ⁻¹)	0.0274(20°C)
密度/(g·cm ⁻³)	1.605(20°C)	汽化热(J·g ⁻¹)	608.2(20°C)
比热/(J·g ⁻¹ ·°C)	1.91	焓(kJ·kg ⁻¹)	-2.525(20°C)

2 理论分析

2.1 理论混合比

为了完全燃烧给定量的燃料，理论上需要额
定量的氧化剂，对于只含 C、H、O、N 四种元素
的燃料和氧化剂反应：



根据燃烧前后氧原子数相等的原理，有：

$o_1+xo_2=2(c_1+xc_2)+0.5(h_1+xh_2)$

由此 $x=\frac{2c_1+0.5h_1-o_1}{o_2-(2c_2+0.5h_2)}$

对于三乙胺和硝酸-27S，x=7.36，则理论混
合比 r_{th}=4.82。

2.2 自燃延迟期

对于自燃推进剂，最重要的一个参数是自燃
延迟期，即：自燃推进剂组元相互接触的瞬间到
它们点燃所经历的时间。燃料与氧化剂接触后，
少量的液体及汽化的气体分子发生反应，积蓄能
量，提高温度，再使大量分子发生剧烈反应，从
而产生燃烧与发光。

为了发动机起动的安全，推进剂组元的自燃
延迟期不应超过 30ms。否则在燃烧室内将积累
大量推进剂引起爆燃。

2.3 热力计算

热力计算的目的是在给定的推进剂特性、燃
烧室混合比和压力的条件下，计算出推进剂燃烧

产物成分、燃烧温度、喷气速度与比冲等参数。

2.3.1 计算方法

热力计算的方法有多种。50 年代末，怀特等
人提出了最小自由能法，该法基于化学热力学原
理，即燃烧产物体系在恒温恒压下达到化学平衡
时体系的总自由能函数应为最小，导出一组方
程。采用的计算方法为逐步逼近法，这种方法多
见于俄罗斯的一些文献中（文献[1]、[2]、[3]），
该方法根据化学平衡、质量守恒和压力平衡建立
方程组，求解燃烧产物的成分，然后根据能量守
恒原理计算温度。

a. 化学平衡方程

对于可逆的化学反应 aA+bB=cC+dD

$\frac{P_c^c P_d^d}{P_a^a P_b^b}=K_p$
 $P_A P_B$

式中，p 为燃烧产物的分压；K_p 为化学平衡常
数，可从相关手册中查得。

b. 质量守恒方程

$X_j=\frac{M_j np_j}{\sum_i M_i p_i}$

式中，X_j 为 j 元素在氧化剂和燃料中总的重量百
分比；M_j 为 j 元素的原子量；n 为燃烧产物中含
有 j 元素的成分中 j 元素的分子系数；p_j 为燃烧产
物中含有 j 元素的成分的分压；M_i 为燃烧产物中 i
成分的分子量；p_i 为燃烧产物中 i 成分的分压。

c. 压力平衡方程

$$p_c = \sum_i p_i$$

式中, p_c 为燃烧室压力; p_i 为燃烧产物中 i 成分的分压。

d. 能量守恒方程

$$h_k = \frac{\sum_i h_i p_i}{M_k p_c}$$

式中, h_k 为推进剂的总焓; h_i 为燃烧产物中 i 成分的焓值; M_k 为燃烧产物的折合化学式。

这四个方程是建立在以下假设的基础上的:

- (1) 推进剂在等压条件下燃烧, 且燃烧完全;
- (2) 燃烧产物遵循理想气体定律;
- (3) 燃烧产物处于化学平衡与能量平衡状态;
- (4) 忽略摩擦与热交换, 视为等熵膨胀;
- (5) 气流为一维稳定流动。

在用逐步逼近法求解方程时, 先假定那些在给定条件下气体混合物中百分含量不大的气体的分压等于零, 算出其余气体的分压, 再利用求得的分压, 定出那些早先取为零的气体分压, 然后再进行第二次、第三次……计算, 到前后两次分压的差值不超过 0.02atm 为止。对于只含有 C、H、O、N 四种元素的推进剂, 建议在第一次近似计算中将气体 O_2 、 NO 、 N 、 O 、 H 、 OH 的分压等于零, 只考虑 CO_2 、 H_2O 、 CO 、 H_2 、 N_2 的分压。由于计算工作量大, 可编制计算程序, 求解方程组。

2.3.2 计算结果

根据现有的计算程序, 计算出了三乙胺与硝酸-27S 的燃烧特性。

图 1 是燃烧室压力 $p_c=4.5\text{MPa}$ 时, 燃烧室温度与混合比的关系。燃烧室温度随混合比的增加先升高后降低, 燃烧室温度最高值 $T=3516\text{K}$ 。

图 2 是余氧系数 $\alpha=0.851$ 时, 燃烧室温度 T 与燃烧室压力的关系。在余氧系数不变的情况下, 燃烧室温度随压力升高而升高。

图 3 是三乙胺与硝酸-27S 在燃烧室压力 $p_c=4.5\text{MPa}$ 条件下燃烧时海平面比冲与余氧系数 α 的关系, 海平面比冲随余氧系数 α 的增加先增大后减小, 最大海平面比冲 $I_{sp}=2786\text{m/s}$ 。

从图 1 和图 3 可以看出, 当混合比为 4.1, 即余氧系数 $\alpha=0.851$ 时, 燃烧室温度达到最高, 比冲达到最大, 因此最佳混合比为 4.1。

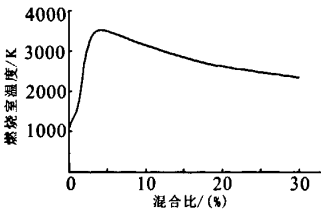


图 1 燃烧室温度与混合比的关系
Fig.1 Temperature vs mixture ratio

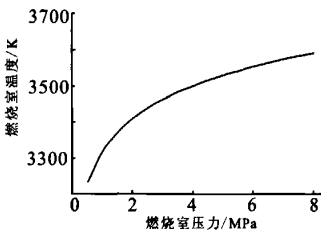


图 2 燃烧室温度与压力的关系
Fig.2 Temperature vs pressure

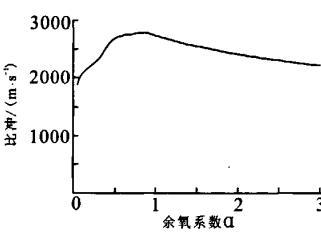


图 3 比冲与余氧系数 α 的关系
Fig.3 Specific impulse vs coefficient α

在燃烧室压力 $p_c=4.5\text{MPa}$ 、喷管出口压力 0.1MPa 、余氧系数 $\alpha=0.851$ 条件下, 燃烧产物的主要成分是 H_2O 、 N_2 、 CO 和 CO_2 , 其燃烧室出口摩尔百分比分别为 44.7%、19.8%、10.9%、18.4%, 燃烧室出口温度 2474K , 气体常数 $R=330.8\text{J/kg}\cdot\text{K}$, 喷管几何扩张比 $A_e/A_i=7.5$, 真空比冲为 3083m/s , 马赫数 2.89, 地面推力综合参数 $C_{F_0}=1.58\text{m/s}$, 真空推力综合参数 $C_{F_v}=1.75\text{m/s}$, 绝热指数 $k=1.13$ 。

3 试验情况

为了验证三乙胺和硝酸-27S 的自燃点火性能,在某发动机地面试车台上进行了试验。图4是点火器在三乙胺流量为 11.3g/s、余氧系数 $\alpha=0.5$ 、室压 $p_c=4.5\text{MPa}$ 时的点火情况;图5是点火器在三乙胺流量为 13.5g/s、余氧系数 $\alpha=2.0$ 、室压 $p_c=3\text{MPa}$ 时的点火情况。

试验证明,三乙胺和硝酸-27S 自燃性能稳定,由图3可以看出,在余氧系数大范围变化时,比冲变化较小,因此这两种推进剂燃烧时余氧系数调节范围广,既能工作在富燃状态,又能工作在富氧状态。三乙胺和硝酸-27S 作为点火剂能成功点燃发动机燃烧室,亦可以作为主发动机推进剂单独使用。

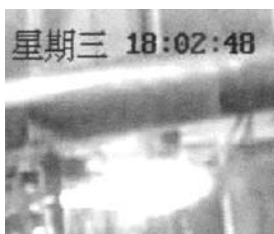


图4 点火器点火情况 ($\alpha=0.5$)

Fig.4 Scene of igniton ($\alpha=0.5$)



图5 点火器点火情况 ($\alpha=2.0$)

Fig.5 Scene of igniton ($\alpha=2.0$)

4 结论

应用逐步逼近法计算三乙胺和硝酸-27S 作为

自燃推进剂燃烧时的热力学参数,并且经过试验验证,得出如下结论:

- (1) 燃烧室温度随推进剂混合比的增加先升高后降低,最佳混合比为 4.1,燃烧室压力 $p_c=4.5\text{MPa}$ 时,燃烧室最高温度 $T=3516\text{K}$ 。
- (2) 在余氧系数不变的情况下,燃烧室温度随压力升高而升高。
- (3) 地面比冲随余氧系数 α 的增加先增大后减小,当余氧系数 $\alpha=0.851$ 、燃烧室压力 $p_c=4.5\text{MPa}$,最佳海平面比冲为 2786m/s。
- (4) 三乙胺和硝酸-27S 在富燃状态 $\alpha=0.5$ 、富氧状态 $\alpha=2.0$ 时工作性能稳定。

参考文献:

- [1] 什维留克. 液体火箭发动机的设计理论基础 [M]. 包雨相, 赵国光, 彭永龄, 译. 上海: 科学技术出版社, 1963.
- [2] 西尼亚列夫, 多勃洛沃尔斯基. 液体燃料火箭发动机 [M]. 王平, 张能杨, 译. 北京: 国防工业出版社, 1959.
- [3] 尼柯拉耶夫. 火箭发动机热力计算 [M]. 连昭, 译. 北京: 国防工业出版社, 1965.
- [4] 克特, 埃弗雷德. 火箭推进剂手册 [M]. 张清, 译. 北京: 国防工业出版社, 1964.
- [5] 列兹尼科夫. 航空和火箭燃料及润滑材料 [M]. 周静方, 译. 北京: 中国工业出版社, 1963.
- [6] 王德学. 危险化学品安全管理条例释义 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [7] 张维凡. 常用化学危险品安全技术手册 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1992.
- [8] 王自齐. 有毒化学品卫生与安全实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [9] 肖锋, 谭建国, 沈赤兵. 过氧化氢自燃点火器的试验研究 [J]. 火箭推进, 2006, 32(4): 21-25.
- [10] 窦双庆. 凝胶试验特性数据分析 [J]. 火箭推进, 2008, 34(1): 49-53.

(编辑: 陈红霞)