

NTO/UDMH 燃烧机理构建与着火特性分析

杨丹奇¹, 卓丹晨¹, 吴润生², 金 平^{1,3}, 蔡国飙^{1,3}

(1. 北京航空航天大学 宇航学院, 北京 102206; 2. 中国载人航天工程办公室, 北京 100094;
3. 航天液体动力全国重点实验室, 北京 102206)

摘 要: 为提高自燃推进剂液体火箭发动机燃烧流场的 CFD 数值计算精度, 基于分级法思想构建了 63 组分 357 基元反应的四氧化二氮(NTO)/偏二甲肼(UDMH)详细燃烧机理。分别采用单一简化方法与综合多种简化方法对详细机理进行简化, 得到与详细机理吻合较好的 35 组分 149 基元反应和 23 组分 19 基元反应。在此基础上, 研究了不同压力、温度与氧燃比对详细机理与简化机理着火特性的影响规律: 增大初始压力整体会增加系统平衡温度与着火延迟时间, 初始压力越大, 系统平衡温度增加越慢, 从 1 035 ~ 1 320 K/MPa 减小至 170 ~ 320 K/MPa; 初始温度的升高会增加系统平衡温度但缩短了着火延迟时间, 初始温度增加 1 K, 系统平衡温度约增大 3 K; 增大氧燃比会降低系统平衡温度、增大着火延迟时间, 氧燃比越大, 着火延迟时间增加越多。获得的规律为 NTO/UDMH 反应动力学研究提供了重要的参考依据与理论基础, 构建得到的详细及简化机理有助于建立更加准确的发动机燃烧流场仿真模型。

关键词: 偏二甲肼; 四氧化二氮; 反应机理构建; 机理简化

中图分类号: V511.4

文献标志码: A

文章编号: 1672-9374(2024)05-0082-14

Construction of NTO/UDMH combustion mechanism and analysis of ignition characteristics

YANG Danqi¹, ZHUO Danchen¹, WU Runsheng², JIN Ping^{1,3}, CAI Guobiao^{1,3}

(1. School of Astronautics, Beihang University, Beijing 102206, China;

2. China Manned Space Agency, Beijing 100094, China;

3. National Key Laboratory of Aerospace Liquid Propulsion, Beijing 102206, China)

Abstract: To improve the CFD numerical calculation accuracy of the combustion of hypergolic propellant liquid rocket engines, a detailed combustion mechanism of nitrogen tetroxide (NTO)/unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) with 63 components 357 elementary reactions was constructed based on the hierarchical method. The detailed mechanism was simplified using a single simplification method and a combination of multiple simplification methods, resulting in 35 components 149 elementary reactions and 23 components 19 elementary reactions that were in good agreement with the detailed mechanism. Based

收稿日期: 2023-11-21 修回日期: 2023-12-22

基金项目: 国家重点研发计划; 载人航天工程科技创新团队课题

作者简介: 杨丹奇(1996—), 女, 博士, 研究领域为液体火箭发动机热过程仿真。

引用格式: 杨丹奇, 卓丹晨, 吴润生, 等. NTO/UDMH 燃烧机理构建与着火特性分析[J]. 火箭推进, 2024, 50(5): 82-95.

YANG D Q, ZHUO D C, WU R S, et al. Construction of NTO/UDMH combustion mechanism and analysis of ignition characteristics[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2024, 50(5): 82-95.

on this, the influence of different pressures, temperatures, and the ratios of oxygen and fuel on the ignition characteristics of the detailed mechanism and simplified mechanism was studied. Increasing the initial pressure will integrally increase equilibrium temperature and ignition delay time of the system. And the higher initial pressure leads to the slower the system equilibrium temperature increment; decreasing from 1 035 – 1 320 K/MPa to 170 – 320 K/MPa. Meanwhile, the increase in initial temperature will increase the equilibrium temperature of the system but shorten the ignition delay time. When the initial temperature increases by 1 K, the equilibrium temperature of the system will increase by about 3 K. The growth of the oxygen fuel ratio will lower the system equilibrium temperature and raise the ignition delay time. Larger oxygen fuel ratio results in a rapid increase in ignition delay time. The law provides an important reference and theoretical basis for the study of NTO/UDMH reaction kinetics. The detailed and simplified mechanism constructed helps to establish a more accurate simulation model of engine combustion flow field.

Keywords: unsymmetrical dimethyl hydrazine; nitrogen tetroxide; construction of reaction mechanism; simplify the mechanism

0 引言

自燃推进剂具有可自燃点火无需点火器、能够长期贮存、密度高等特点被广泛应用于运载火箭及空间姿轨控发动机中^[1]。其中偏二甲肼(UDMH)以较宽的液态温度范围和较高的能量特性与四氧化二氮(NTO)组合更是被各种运载火箭、战略和战术装备作为首选推进剂组合^[2]。随着数值仿真技术的发展,高保真仿真模型已成为预测、分析发动机性能的重要手段^[3]。影响发动机性能的核心是推力室内高效的燃烧流动过程,因此建立高精度 NTO/UDMH 液体火箭发动机燃烧过程仿真模型是预测评估发动机性能的关键。高精度液体火箭发动机燃烧过程仿真模型建立的基础是准确的燃烧反应机理,而目前对 NTO/UDMH 的仿真计算都使用总包反应。总包反应以其反应式精炼、计算量小被广泛应用于工程计算中,但其忽略过多反应中组分变化,无法给出燃烧过程中重要自由基的信息导致计算结果不够准确。因此需要构建 NTO/UDMH 详细燃烧机理,但二者毒性大、腐蚀性强、且具有很高的反应活性,很难通过试验研究其物性及反应过程,所以采用仿真方法研究其反应路径,构建燃烧机理尤为重要。

目前已公开的 NTO/UDMH 燃烧反应机理匮乏,已开展工作大都围绕 UDMH 或 NTO 在不同工况下的化学反应。1983 年, Tuazon 等^[4]研究 298 K

下 UDMH 与 NO₂ 分别在空气和氩气中反应,发现主要产物是 HONO 和 (CH₃)₂NN = NN(CH₃)₂。徐亚飞^[5]采用量子化学的手段研究了 UDMH 与氢氧基发生反应的过程,得到了二者生成中间产物的反应机理。黄丹等^[6]研究了 UDMH 大气氧化机理,认为 UDMH 氧化反应引发过程是脱氢或加氧过程。上述工作虽然没有直接针对 NTO/UDMH 反应开展研究,但反应过程作为二者反应路径的重要组成部分,为构建详细机理提供了理论基础。聂万胜团队针对 NTO/UDMH 燃烧特性开展了大量研究,对比分析了不同非稳态液相蒸发模型在描述 UDMH 凝胶液滴蒸发燃烧特性的异同^[7];基于 UDMH 液滴在 NTO 蒸汽中的蒸发燃烧实验现象,分析并建立了 NTO/UDMH 的 83 组分 550 基元反应燃烧机理^[8],但未公开相关机理信息;通过试验与仿真结合的方法,研究了 UDMH 液滴和 NTO 的燃烧特性,认为点火延迟时间随环境温度或压力的升高而减小^[9]。娄德全^[10]以 NTO/UDMH 为研究对象考虑了 UDMH 热分解反应、UDMH 与 NO₂ 间的直接氧化反应等子反应机理,构建了 74 组分 384 基元反应的燃烧机理并对其着火特性进行模拟分析,但未给出详细机理基元反应数据。上述针对 NTO/UDMH 的研究能够作为后续构建详细机理的重要依据,但相关机理参数的缺失导致无法在此基础上完善发动机燃烧仿真模型。

在肼类物质燃烧机理研究中,对 NTO/UDMH

的研究相对较少,且未有公开可用的详细燃烧机理,而与 UDMH 同为肼类衍生物的 MMH 相关研究较多^[11-20],二者结构具有高度相似性。另外,有学者分别使用单步和多步 NTO/MMH 燃烧机理,开展二维燃烧流场仿真计算,结果显示总包反应的放热量远大于多步机理,认为燃烧机理会导致仿真结果存在差异,进一步影响发动机预测性能效果^[21-22]。综上所述,有必要在已有 NTO/UDMH 研究基础上结合 NTO/MMH 构建思路,构建 NTO/UDMH 燃烧机理并对其着火特性开展研究,这有助于更准确地了解发动机中燃烧细节与流场特性,预测、评估发动机性能特点。因此,本文基于分级思想构建 NTO/UDMH 详细燃烧机理,在验证机理可行性的基础上对着火特性进行研究并对机理进行简化。最后对简化机理的着火特性开展仿真研究并与详细机理对比分析,得到可以满足工程实际需求的化学反应简化机理。

1 NTO/UDMH 详细燃烧机理构建及验证

1.1 NTO/UDMH 详细燃烧机理构建

由于 UDMH 与 MMH 同属肼类衍生物,二者在化学结构和性质具有高度相似性,目前公开的机理构建工作多集中在四氧化二氮(NTO)/甲基肼(MMH),针对四氧化二氮(NTO)/偏二甲肼(UDMH)公开机理匮乏。因此,本文类比 MMH 燃烧反应的重要步骤结合分级思想,构建 NTO/UDMH 详细燃烧机理。UDMH 和 NTO 的起始反应主要由以下 5 步构成,主要反应见图 1。

1)UDMH 分解:主要有 C-N 键、N-H 键与 N-N 键的断裂。

2)NTO 自发分解成 NO_2 , NO_2 进一步分解为 NO 和 O。

3) NO_2 与 UDMH 及其分解产物的氢提取反应,生成重要产物亚硝酸(HNO_2)。

4)重要产物 HNO_2 发生分解反应,与之前产物中的 H、O 原子反应,作为生成 OH 的基础,一般认

为 OH 在燃烧反应中起着关键作用。

5)UDMH 自身热分解及与 NO_2 发生的 H 提取反应生成的一系列衍生基也将进一步进行分解反应,主要表现为 C-N 化学键的进一步断裂,新化学键的形成以及 N-N 键的断裂以及 H 原子的重组。

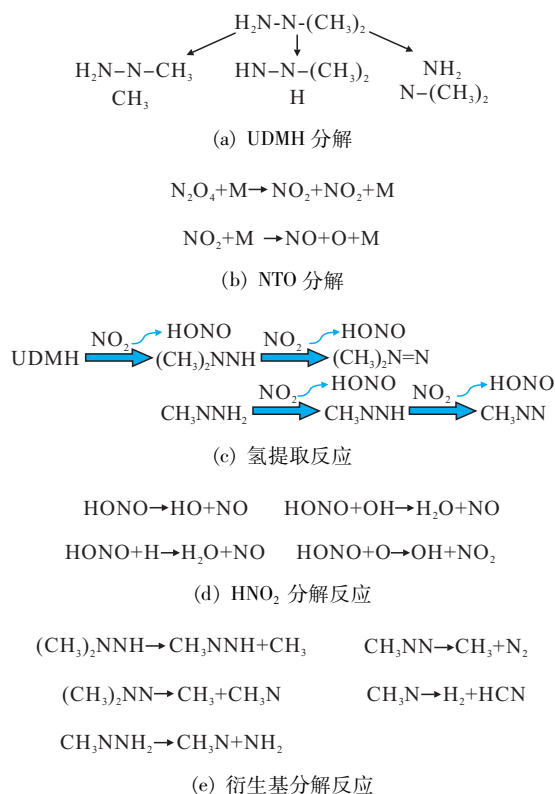


图 1 NTO/UDMH 详细燃烧机理构建主要起始反应

Fig. 1 Detailed combustion mechanism construction of NTO/UDMH and main initial reactions

上述反应过程中,包括 UDMH 分子以及生成的众多衍生基,能够进一步与同时产生的 H、O、OH、 O_2 以及 NH_2 、 CH_3 这些小分子自由基发生 H 的提取反应,生成包括 H_2 、 H_2O 、 HO_2 、 CH_4 和 NH_3 在内的大量分子,整合以上反应步骤得到 NTO/UDMH 燃烧反应的全部初始过程,具体见表 1,其中 4、5、8、11~13、28~30 和 37~41 号反应参考文献[23],1、3、6、7、15、17 号反应参考文献[24],其余反应参考类似物质的反应构建,共得到 10 组分 42 步基元反应。

表 1 NTO/UDMH 起始过程 10 组分 42 步基元反应

Tab. 1 NTO/UDMH initiation process, 10 components, 42 step elementary reactions

序号	反应式	A	n	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	$C_2H_8N_2 \rightleftharpoons CH_3NNH_2 + CH_3$	2.153×10^{27}	-3.170	66 890.00
2	$C_2H_8N_2 \rightleftharpoons C_2H_7N_2 + H$	2.153×10^{27}	-3.170	66 890.00
3	$C_2H_8N_2 \rightleftharpoons C_2H_6N + NH_2$	5.650×10^{17}	0.570	87 480.00
4	$N_2O_4 + M \rightleftharpoons NO_2 + NO_2 + M$	1.960×10^{28}	-3.800	12 840.00
5	$NO + O + M \rightleftharpoons NO_2 + M$	1.060×10^{20}	-1.410	0.00
6	$C_2H_8N_2 + NO_2 \rightleftharpoons C_2H_7N_2 + HONO$	2.200×10^{11}	0.000	0.00
7	$C_2H_7N_2 + NO_2 \rightleftharpoons C_2H_6N_2 + HONO$	2.200×10^{11}	0.000	5 900.00
8	$CH_3NNH_2 + NO_2 \rightleftharpoons CH_3NNH + HONO$	1.000×10^8	2.000	0.00
9	$CH_3NNH + NO_2 \rightleftharpoons CH_3NN + HONO$	2.200×10^{11}	0.000	6 700.00
10	$HONO \rightleftharpoons HO + NO$	8.400×10^{12}	0.000	17 000.00
11	$HONO + H \rightleftharpoons H_2O + NO$	8.100×10^6	1.900	3 843.00
12	$HONO + OH \rightleftharpoons H_2O + NO_2$	1.260×10^{10}	1.000	135.00
13	$HONO + O \rightleftharpoons OH + NO_2$	1.200×10^{13}	0.000	5 958.00
14	$C_2H_7N_2 \rightleftharpoons CH_3NNH + CH_3$	2.153×10^{27}	-3.170	66 890.00
15	$C_2H_6N \rightleftharpoons CH_3 + CH_3N$	4.315×10^{27}	-4.490	49 680.00
16	$CH_3NN \rightleftharpoons CH_3 + N_2$	3.000×10^6	0.000	0.00
17	$CH_3N \rightleftharpoons H_2 + HCN$	7.400×10^{11}	0.880	35.47
18	$CH_3NNH_2 \rightleftharpoons CH_3N + NH_2$	2.400×10^{16}	-0.100	63 790.00
19	$C_2H_8N_2 + H \rightleftharpoons C_2H_7N_2 + H_2$	4.000×10^{12}	0.000	0.00
20	$C_2H_8N_2 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_7N_2 + CH_4$	7.400×10^{13}	0.000	5 210.00
21	$C_2H_8N_2 + NH_2 \rightleftharpoons C_2H_7N_2 + NH_3$	7.400×10^{13}	0.000	5 210.00
22	$C_2H_7N_2 + H \rightleftharpoons C_2H_6N_2 + H_2$	4.000×10^{12}	0.000	0.00
23	$C_2H_7N_2 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_6N_2 + CH_4$	7.400×10^{13}	0.000	5 210.00
24	$C_2H_7N_2 + NH_2 \rightleftharpoons C_2H_6N_2 + NH_3$	7.400×10^{13}	0.000	5 210.00
25	$CH_3NNH_2 + H \rightleftharpoons CH_3NNH + H_2$	4.000×10^{12}	0.000	0.00
26	$CH_3NNH_2 + CH_3 \rightleftharpoons CH_3NNH + CH_4$	7.400×10^{13}	0.000	5 210.00
27	$CH_3NNH_2 + NH_2 \rightleftharpoons CH_3NNH + NH_3$	7.400×10^{13}	0.000	5 210.00
28	$CH_3NNH + H \rightleftharpoons CH_3NN + H_2$	4.000×10^{12}	0.000	0.00
29	$CH_3NNH + CH_3 \rightleftharpoons CH_3NN + CH_4$	7.400×10^{13}	0.000	5 210.00
30	$CH_3NNH + NH_2 \rightleftharpoons CH_3NN + NH_3$	7.400×10^{13}	0.000	5 210.00
31	$C_2H_8N_2 + O \rightleftharpoons C_2H_7N_2 + OH$	9.600×10^{12}	0.000	0.00
32	$C_2H_8N_2 + OH \rightleftharpoons C_2H_7N_2 + H_2O$	3.920×10^{13}	0.000	0.00
33	$C_2H_8N_2 + O_2 \rightleftharpoons C_2H_7N_2 + HO_2$	4.000×10^{12}	0.000	0.00
34	$C_2H_7N_2 + O \rightleftharpoons C_2H_6N_2 + OH$	9.600×10^{12}	0.000	0.00
35	$C_2H_7N_2 + OH \rightleftharpoons C_2H_6N_2 + H_2O$	3.920×10^{13}	0.000	0.00
36	$C_2H_7N_2 + O_2 \rightleftharpoons C_2H_6N_2 + HO_2$	4.000×10^{12}	0.000	0.00
37	$CH_3NNH_2 + O \rightleftharpoons CH_3NNH + OH$	1.000×10^8	2.000	0.00
38	$CH_3NNH_2 + OH \rightleftharpoons CH_3NNH + H_2O$	1.000×10^8	2.000	0.00
39	$CH_3NNH_2 + O_2 \rightleftharpoons CH_3NNH + HO_2$	4.000×10^{12}	0.000	0.00

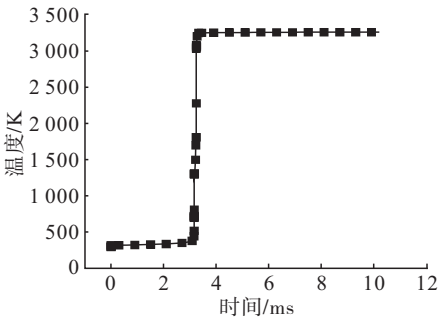
续表

序号	反应式	A	n	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
40	$\text{CH}_3\text{NNH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NN} + \text{OH}$	9.600×10^{12}	0.000	0.00
41	$\text{CH}_3\text{NNH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NN} + \text{H}_2\text{O}$	3.920×10^{13}	0.000	0.00
42	$\text{CH}_3\text{NNH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NN} + \text{HO}_2$	4.000×10^{12}	0.000	0.00

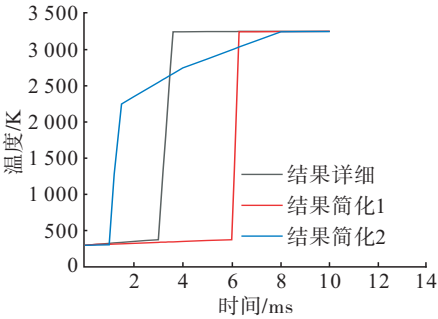
上述起始反应中会生成大量小分子,小分子的燃烧反应选择甲烷燃烧机理 Gri-Mech 3.0 描述,该套机理共 53 组分 325 基元反应,剔除甲烷燃烧机理中重复及小概率反应共 10 个(不包含完全删除的组分),最终整合得到 63 组分 357 基元反应的 NTO/UDMH 详细燃烧机理。

1.2 机理验证

为证明本文构建 NTO/UDMH 详细燃烧机理的准确性与可靠性,首先检验构建机理的方法。由于 NTO/MMH 燃烧机理的公开文献较多,因此采用相同构建方法,建立 NTO/MMH 燃烧机理。将构建的 NTO/MMH 机理采用闭式均相反应器模型对其分析计算,计算初始条件与文献[10]保持一致,图 2 为本文构建方法得到的 NTO/MMH 机理与文献[10]中机理的着火温升曲线计算结果对比,本文着火延迟时间采用反应初始时刻到达到平衡温度的时间衡量,它能够反映燃料燃烧特性,是验证燃烧机理是否合理的重要指标之一。计算结果显示,本文构建的 NTO/MMH 机理着火延迟时间为 3.75 ms,燃烧温度为 3 269 K,文献[10]中 NTO/MMH 详细机理的着火延迟时间为 3.6 ms,燃烧温度为 3 251 K。因此,本文构建的机理仅比文献[10]中详细机理的着火延迟时间长 0.15 ms(为文献[10]中着火延迟时间的 4.17%),燃烧温度误差为 0.55%,可以认为本文构建机理的方法准确可行。



(a) 本文构建 NTO/MMH 机理计算结果



(b) 文献[10] NTO/MMH 机理计算结果

图 2 构建 NTO/MMH 机理与文献[10]对比结果

Fig. 2 Mechanism of constructing NTO/MMH and comparison results with reference [10]

为进一步验证构建机理的准确性,将构建得到的 63 组分 357 基元反应详细机理用于计算文献[10]中 UDMH 和 NO₂ 点火过程。由于 NTO 可以与 NO₂ 相互转化,通常为二者混合物,因此得到的详细机理能够用于模拟 UDMH 和 NO₂ 的点火过程。点火初始条件与文献[10]保持一致:初始温度为 573 K,氧化剂与燃料流量分别为 0.042 6 kg/s 和 0.165 3 kg/s。基于完全搅拌模型计算得到的着火温升曲线与文献[10]的结果对比见图 3。

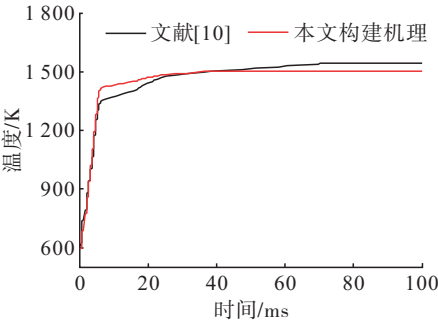


图 3 构建的 NTO/UDMH 详细机理与文献[10]对比结果

Fig. 3 Comparison of detailed mechanism of constructed NTO/UDMH with reference [10]

文献[10]中 NO₂ 与 UDMH 在该工况下平衡温

度为 1 550 K,着火延迟时间为 5 ms,采用构建的机理计算得到 NTO 与 UDMH 在相同工况下平衡温度为 1 503 K(与文献[10]误差仅为 -3.03%),着火延迟时间为 4.5 ms(比文献[10]短 0.5 ms)。误差在允许范围内,因此认为本文构建的 NTO/UDMH 详细燃烧机理准确。

2 NTO/UDMH 详细燃烧机理分析

2.1 敏感性分析

敏感性分析法可以量化反应机理中各参数的影响程度,考虑到推进剂反应中温度变化范围相对较大,选择温度对详细机理的影响开展敏感性分析,以获得不同基元反应受温度影响的程度。基于闭式均相反应器模型,对压力为 0.1 MPa,氧燃比为

2.0 的 NTO/UDMH 详细燃烧机理进行温度敏感性分析,其中温度敏感性前 50 的基元反应见表 2。在 UDMH 分解过程中,N-N 键与 C-N 键的断裂受温度影响较大,因此反应初始温度决定了该步反应发生的难易程度,当初始温度过低时,反应可能无法有效进行。另外,H 和 OH 参加的反应对温度较为敏感。

图 4 为敏感性前 20 反应对温度的灵敏度数值,正值代表温度对反应有促进作用,负值表示温度对反应有抑制作用。即在敏感性前 20 反应中#4、#6、#7、#23、#36、#132、#191、#219 和 #319 敏感度为负值,正向反应为放热反应,其余反应为吸热反应。上述结果为研究详细机理各基元反应与温度的关系以及后续简化机理提供了选择基础。

表 2 温度敏感性前 50 基元反应

Tab. 2 Temperature sensitivity of top 50 primitive reactions

序号	反应式	序号	反应式
1	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 < = > \text{CH}_3\text{NNH}_2 + \text{CH}_3$	142	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 < = > \text{H} + \text{HCCOH}$
3	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 < = > \text{C}_2\text{H}_6\text{N} + \text{NH}_2$	147	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 < = > \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{M} < = > 2\text{NO}_2 + \text{M}$	152	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 < = > \text{O}_2 + \text{CH}_4$
6	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 + \text{NO}_2 < = > \text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2 + \text{HONO}$	153	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 < = > \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$
7	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2 + \text{NO}_2 < = > \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 + \text{HONO}$	173	$\text{CH}_2 + \text{CO}(+ \text{M}) < = > \text{CH}_2\text{CO}(+ \text{M})$
12	$\text{HONO} + \text{OH} < = > \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	181	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2\text{O} < = > \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
14	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2 < = > \text{CH}_3\text{NNH} + \text{CH}_3$	191	$2\text{CH}_3(+ \text{M}) < = > \text{C}_2\text{H}_6(+ \text{M})$
16	$\text{CH}_3\text{NN} < = > \text{CH}_3 + \text{N}_2$	192	$2\text{CH}_3 < = > \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$
20	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 + \text{CH}_3 < = > \text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2 + \text{CH}_4$	204	$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 < = > \text{HCO} + \text{CO}$
23	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2 + \text{CH}_3 < = > \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 + \text{CH}_4$	211	$\text{N} + \text{NO} < = > \text{N}_2 + \text{O}$
29	$\text{CH}_3\text{NNH} + \text{CH}_3 < = > \text{CH}_3\text{NN} + \text{CH}_4$	212	$\text{N} + \text{O}_2 < = > \text{NO} + \text{O}$
32	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 + \text{OH} < = > \text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2$	213	$\text{N} + \text{OH} < = > \text{NO} + \text{H}$
35	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2 + \text{OH} < = > \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	218	$\text{N}_2\text{O}(+ \text{M}) < = > \text{N}_2 + \text{O}(+ \text{M})$
36	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2 + \text{O}_2 < = > \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 + \text{HO}_2$	219	$\text{HO}_2 + \text{NO} < = > \text{NO}_2 + \text{OH}$
41	$\text{CH}_3\text{NNH} + \text{OH} < = > \text{CH}_3\text{NN} + \text{H}_2\text{O}$	220	$\text{NO}_2 + \text{O} < = > \text{NO} + \text{O}_2$
42	$\text{CH}_3\text{NNH} + \text{O}_2 < = > \text{CH}_3\text{NN} + \text{HO}_2$	221	$\text{NO}_2 + \text{H} < = > \text{NO} + \text{OH}$
65	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 < = > \text{CO} + \text{CH}_2$	251	$\text{CN} + \text{H}_2\text{O} < = > \text{HCN} + \text{OH}$
96	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} < = > \text{OH} + \text{CH}_3$	263	$\text{HCN} + \text{O} < = > \text{NCO} + \text{H}$
106	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}(+ \text{M}) < = > \text{C}_2\text{H}_2(+ \text{M})$	281	$\text{CH}_2 + \text{NO} < = > \text{H} + \text{HNCO}$
109	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4(+ \text{M}) < = > \text{C}_2\text{H}_5(+ \text{M})$	283	$\text{CH}_2 + \text{NO} < = > \text{H} + \text{HCNO}$
123	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 < = > \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	284	$\text{CH}_2(\text{S}) + \text{NO} < = > \text{H} + \text{HNCO}$
131	$\text{OH} + \text{CH}_3 < = > \text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$	299	$\text{HNCO} + \text{OH} < = > \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}$
132	$\text{OH} + \text{CH}_4 < = > \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	302	$\text{HCNO} + \text{H} < = > \text{H} + \text{HNCO}$
133	$\text{OH} + \text{CO} < = > \text{H} + \text{CO}_2$	319	$\text{OH} + \text{HO}_2 < = > \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
140	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H} < = > \text{H} + \text{HCCO}$	326	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 < = > \text{O} + \text{CH}_2\text{CHO}$

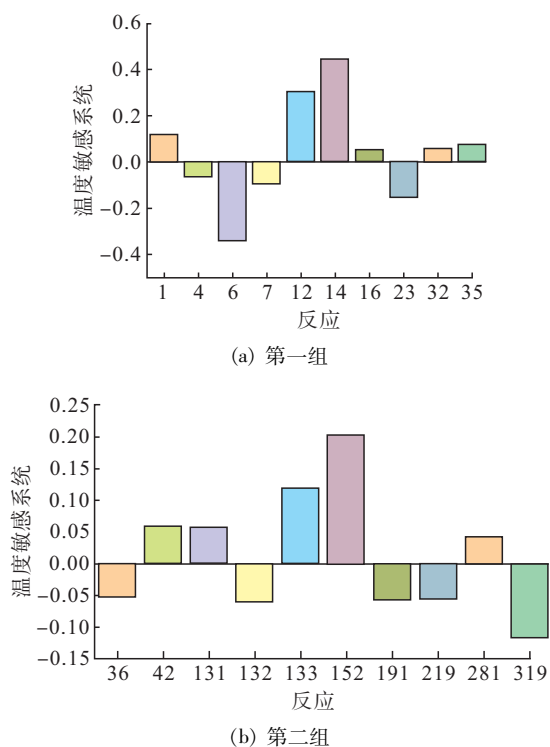


图 4 温度敏感性前 20 反应数值

Fig. 4 Temperature sensitivity of top 20 reaction values

2.2 着火特性分析

燃烧机理的着火特性对推进剂燃烧反应至关重要,决定了发动机的燃烧和排放特性^[25-27]。在发动机推进剂燃烧过程中,压力、温度和氧燃比是最重要的工况参数,因此本文基于闭式均相反应器模型研究了不同压力、温度和氧燃比下详细燃烧机理的着火特性。

图 5 是初始温度 1 300 K、氧燃比 2.0、初始压力在 0.1 ~ 0.7 MPa (间隔 0.1 MPa) 下详细燃烧机理的着火特性变化情况。图 5(a) 为不同压力下详细机理的着火温升曲线。推进剂在标准工况下经历定容燃烧过程,温度变化主要分为 4 个阶段:①系统温度略微下降,此时反应中 UDMH 与 NTO 分解占主导,分解过程会吸收部分热量;②小分子物质浓度逐渐升高促使后续反应发生,但此时系统温度上升较缓慢;③温度上升速度增加,迅速达到反应系统平衡温度;④系统温度保持在平衡温度。对比不同初始压力,详细燃烧机理的平衡温度范围为 3 620 ~ 3 980 K,变化幅度为 9.04%,平衡温度随着压力的增大而增大,但压力越高增长越缓慢(由 1 248.4 K/MPa 减小到 284.2 K/MPa)。为了更直

观地对比压力对详细燃烧机理着火特性的影响,不同初始压力下平衡温度与着火延迟时间见图 5(b),可以看出,系统平衡温度随初始压力的增加而增加,但速度逐渐减缓。着火延迟时间随着压力的增大分别为 2、1.28、1.34、1.50、1.57、1.80 和 1.93 ms,即着火延迟时间呈先减小后增大的趋势,在初始压力 0.2 MPa 时达到极小值。在 0.2 MPa 之后增大初始压力会延长系统达到平衡温度的时间。

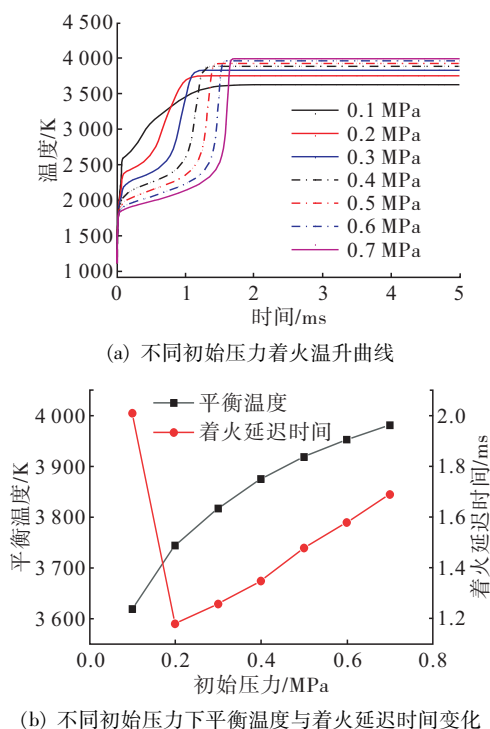
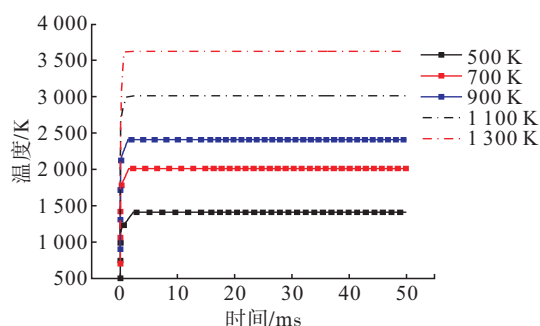


图 5 初始压力对详细机理着火特性影响

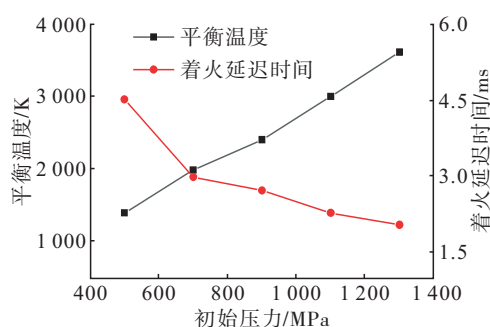
Fig. 5 Effect of initial pressure on detailed mechanism ignition characteristics

初始压力 0.1 MPa, 氧燃比 2.0 时,推进剂在 500 ~ 1 300 K (间隔 200 K) 初始温度下着火特性变化见图 6。从图 6(a) 中可得:在 500 ~ 1 300 K 下,此机理均能得到有效的燃烧,点火后温度迅速升高并最终达到平衡温度。对比不同工况可以看出:初始温度对详细燃烧机理的着火温升曲线影响较大,随着初始温度的升高,系统的平衡温度也升高,即反应更为充分。从图 6(b) 中可以看出:系统平衡温度随初始温度的增大而增加,增加的速度差异不大;在 500 ~ 1 300 K 之间以初始温度增加 1 K,系统平衡温度增加约 3 K 的速度增长;着火延迟时间在 500 ~ 1 300 K 之间分别为 4.5、3、2.7、2.3 和 2 ms,

即随着初始温度的增加,详细机理到达平衡温度的时间越来越短,即增大初始温度可以较大幅度地促进反应的进行,但初始温度越大,着火延迟时间减小速度越小。



(a) 不同初始温度着火升温曲线



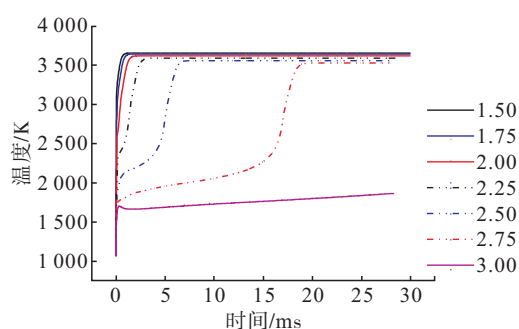
(b) 不同初始温度下平衡温度与着火延迟时间变化

图 6 初始温度对详细机理着火特性影响

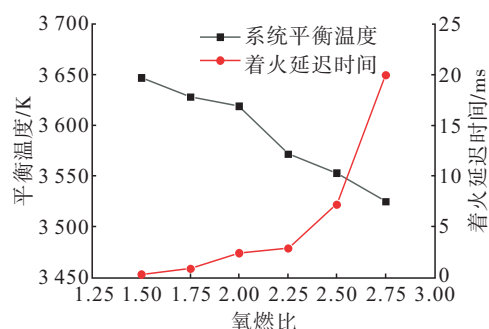
Fig. 6 Effect of initial temperature on detailed mechanism ignition characteristics

发动机工作时,燃烧室、预燃室以及同一组件内不同位置推进剂的氧燃比都会存在差异,考虑到 NTO 与 UDMH 在总包反应下当量混合比为 2.0,基于此,对初始温度 1 300 K,初始压力 0.1 MPa,氧燃比范围在 1.5 ~ 3.0 之间的详细燃烧机理着火特性进行计算。图 7(a) 为不同氧燃比下详细机理的着火升温曲线。在氧燃比 1.5 ~ 2.75 之间,不同氧燃比的平衡温度呈减小趋势,减小速度在 2.00 ~ 2.25 之间最快;着火延迟时间随着氧燃比的增加而增长,且氧燃比越大,增长速度越大。在氧燃比 3.0 时,着火过程并未成功发生,温度持续处于缓慢线性增加的阶段,因此在图 7(b) 的总结平衡温度与着火延迟时间变化时不考虑氧燃比 3.0 的情况。从图 7(b) 中可以更直观地看出:随着氧燃比的增加,系统平衡温度从 3 646 K 减少至 3 525 K,减少了 121 K。着火延迟时间随氧燃比的增加分别为 0.3、

0.9、2.0、2.9、7.2 和 20 ms,即氧燃比的增加会导致着火延迟时间的增加,且增加的速度总体越来越快。因此当反应系统由富燃到贫燃时,反应能够达到的平衡温度降低,达到平衡温度所需的时间也会延长。



(a) 不同氧燃比着火升温曲线



(b) 不同氧燃比下平衡温度与着火延迟时间变化

图 7 氧燃比对详细机理着火特性的影响

Fig. 7 Impact of the ratio of oxygen and fuel on detailed mechanism ignition characteristics

3 NTO/UDMH 详细燃烧机理简化

详细燃烧机理能够描述与真实反应更接近的组分变化和反应具体过程,但同时会在求解过程中消耗巨大的计算资源,减缓计算速度。另外,大体量的详细机理在与流场耦合计算时会导致“刚性问题”,所以需要保证一定准确度的情况下对详细燃烧机理进行简化。

常用的简化机理方法主要分为 3 类:①通过剔除反应中相关性不大的组分和基元反应,包括主成分分析法、直接关系图法、敏感性分析法以及路径通量分析法等;②合并同类反应或部分连续发生的反应步,称为集总法;③将时间尺度作为评价指标,不同时间尺度的反应分别用不同的数学方程进行定义,以达到缩减激励规模的目的。本文主要使用

第一类中的不同方法对详细燃烧机理进行不同程度的简化,得到可以满足工程实际需求且保证计算精度的 NTO/UDMH 简化燃烧机理。

3.1 直接关系图法

直接关系图法是在详细机理中找出反应中各组元间的相互耦合关系,保留强耦合从而实现机理规模缩减的过程。基于误差传递的直接关系图法不仅考虑了两种物质间直接作用的耦合关系,还进一步考虑相隔不同组元间产生的间接联系。

基于闭式均相反应器模型,初始条件为压力 0.1 MPa、温度 1 300 K、氧燃比 2.0,采用直接关系图法简化得到满足误差的 35 组分 149 基元反应和 31 组分 117 基元反应的简化机理;采用基于误差传递的直接关系图法得到满足误差的 35 组分 150 基元反应的简化机理。上述 3 组简化机理及详细机理的着火温升曲线见图 8,可以看出 31 组分 117 基元反应简化机理与详细机理差距较大,不予采用。进一步对比两个 35 组分简化机理的简化方法、物质摩尔分数以及燃烧温度的误差,最终选择 35 组分 149 基元反应作为简化机理结果之一,命名为简化机理 A。

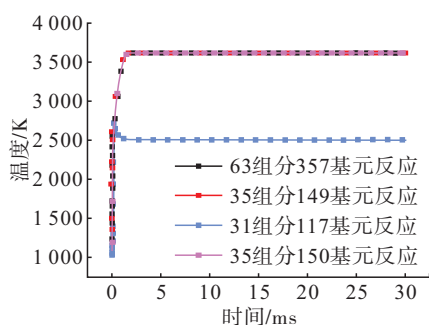


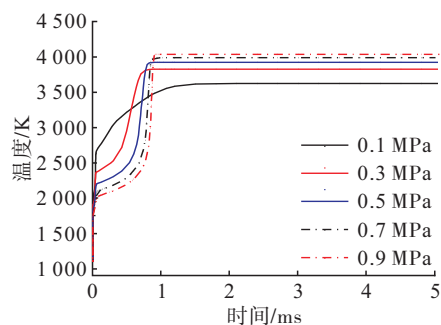
图 8 详细机理及 3 种简化机理着火温升曲线

Fig. 8 Detailed mechanism and three simplified ignition temperature rise curves

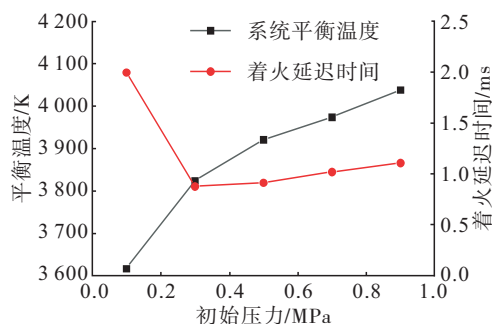
在此基础上分析不同压力、温度与氧燃比对该机理着火特性的影响,如图 9 所示。从图 9(a)和图 9(b)中可以看出:在初始温度 1 300 K,氧燃比为 2 时,随着初始压力的增加,该机理系统平衡温度增大,但压力越大,增加压力所导致平衡温度增加的幅度减小(由 1 035 K/MPa 减小到 320 K/MPa)。着火延迟时间呈先减小后增大趋势,在 0.3 MPa 处达到极小值 0.88 ms,之后着火延迟时间逐渐增加至 1.11 ms,变化幅度较小。

图 9(c)和图 9(d)为初始压力 0.1 MPa,氧燃比为 2 时,简化机理 A 的着火温升曲线和平衡温度与着火延迟时间随初始温度的变化情况。随着初始温度的增加,系统的平衡温度逐渐增加但着火延迟时间逐渐减小,变化趋势与详细燃烧机理一致。另外,随着初始温度的增加,系统平衡温度在 1 404 ~ 3 618 K 内增大;初始温度每增大 1 K 系统平衡温度能够增加约 3 K;着火延迟时间在 3.3 ~ 2 ms 之间减小,详细机理的变化范围分别为 1 391 ~ 3 618 K 和 4.5 ~ 2 ms,因此两个机理的数值变化范围也比较接近,初始温度变化对系统平衡温度影响的程度一致。

图 9(e)和图 9(f)为初始压力 0.1 MPa,初始温度 1 300 K 时,氧燃比 1.5 ~ 2.5 之间简化机理 A 的着火温升曲线和平衡温度与着火延迟时间变化情况。随着氧燃比的增加,系统的平衡温度逐渐减小;着火延迟时间逐渐增加且增加的速度逐渐增大。系统平衡温度变化不大(在 3 560 ~ 3 656 K 之间),详细机理的变化范围在 3 553 ~ 3 636 K,即二者变化范围吻合较好。简化机理 A 的着火延迟时间在 1.17 ~ 4.99 ms 之间变化,而详细机理的着火延迟时间在 0.3 ~ 7.2 ms 间变化。因此氧燃比对不同机理的着火延迟时间影响较大。



(a) 不同初始压力着火温升曲线



(b) 不同初始压力下平衡温度与着火延迟时间关系

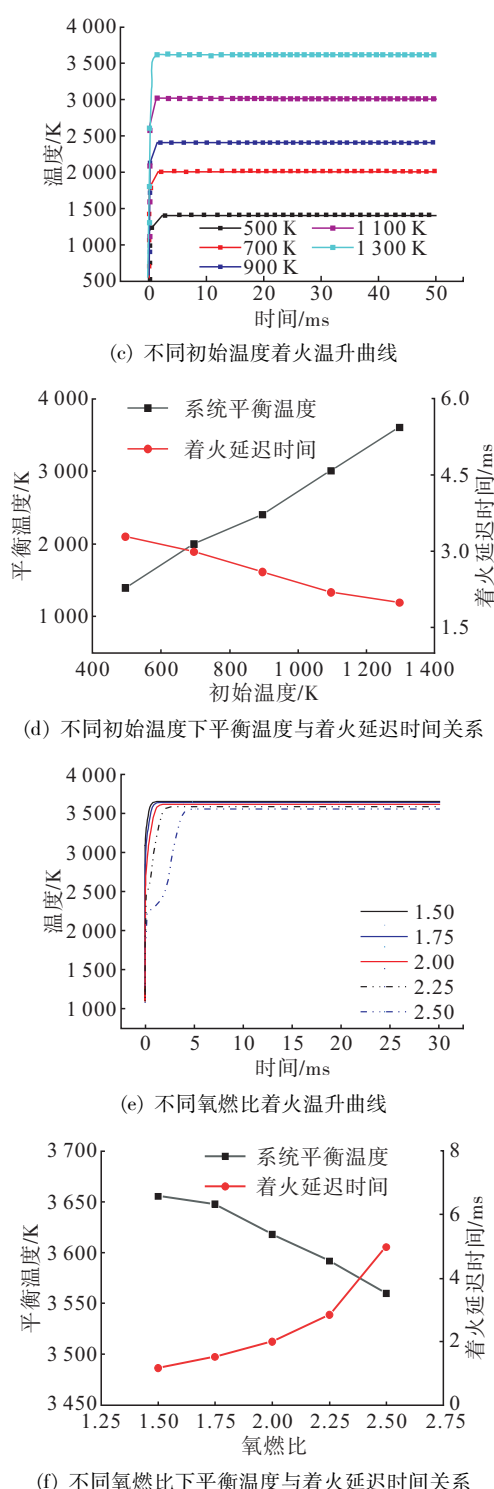


图 9 不同压力、温度和氧燃比对简化机理 A 着火特性影响
Fig. 9 Effect of pressures, temperatures, and oxygen fuel ratios on the ignition characteristics of simplified mechanism A

3.2 敏感性分析法

敏感性分析法又称为灵敏度分析,是挑选出反应机理中某些特定的参数对系统的影响程度进行判断和分析的方法,即分析各参数对系统影响程度

的强弱。基于构建的 63 组分 357 基元反应详细机理,提取 3.1 节中温度敏感性系数前 20 的基元反应,再加入通过反应路径分析中比较重要的反应和组分,得到 46 组分 52 基元反应的简化机理。该机理与详细燃烧机理的着火升温曲线见图 10,可以看出,简化得到的 46 组分 52 基元反应与详细机理着火升温曲线差距较大。46 组分 52 基元反应的着火延迟时间为 87.93 ms,系统平衡温度为 4 410 K。而详细机理在相同条件下的着火延迟时间为 2 ms,系统平衡温度为 3 617 K。因此,该简化机理与详细燃烧机理的着火延迟时间与系统平衡温度相差太大,不予采用。分析原因可能是该简化方法考虑条件较为单一,忽略了某些受温度影响较小的关键中间组分和中间反应步,导致系统无法快速着火,进而引起了两个机理较大的误差。

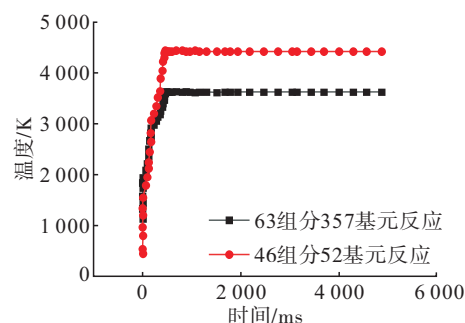


图 10 敏感性分析法简化机理与详细机理着火升温曲线
Fig. 10 Sensitivity analysis method simplified mechanism and detailed mechanism ignition temperature rise curve

3.3 生成速率分析法

生成速率分析法是面向某个具体组分,分析它的生成或消耗速率中相关化学反应路径和各基元反应的作用大小,并基于此对详细燃烧机理进行缩减的方法。经过分析选择保留计算的重要物质 OH、NO、CH₄ 和 HONO 反应速率前 10 的反应,并且保留 (CH₃)₂NNH₂、(CH₃)₂NNH 和 (CH₃)₂NN,并保留其基元反应步;保留重要起始反应物 NO₂,重要产物 CO、CO₂ 和 H₂O,最终得到 40 组分 85 步基元反应的简化机理,并对此机理进行着火特性的计算,计算结果见图 11。40 组分 85 基元反应的着火延迟时间约为 1 944 ms,系统平衡温度为 3 041 K,而详细机理在相同条件下的着火延迟时间为 2 ms,系统平衡温度为 3 617 K。二者系统平衡温度相差 19%

但着火延迟时间相差非常大,因此无法采用。

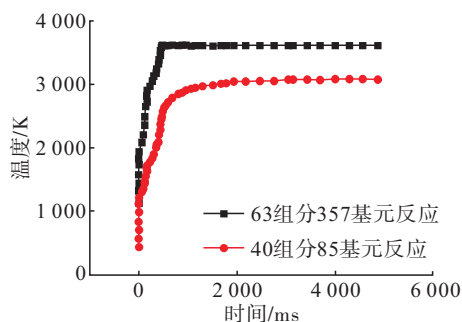


图 11 生成速率分析法简化机理与详细机理着火温升曲线

Fig. 11 Simplified and detailed mechanism of the generation rate analysis method ignition temperature rise curve

综上所述,仅使用一种方法得到的简化机理规模依旧较大或简化机理着火特性与详细机理相差很大,无法应用于工程计算。

3.4 综合多种方法简化分析

由于使用一种方法无法得到保证着火特性准确的同时尽可能少的燃烧机理,因此综合考虑 3 种方法对 NTO/UDMH 详细燃烧机理进行简化。即在由直接关系图法简化得到的 35 组分 149 基元反应的基础上,结合敏感性分析法和生成速度分析法,得到 23 组分 19 基元反应的 NTO/UDMH 简化燃烧机理,并将其命名为简化机理 B。将详细机理与简化机理 A、B 的着火情况对比分析,如图 12 所示。

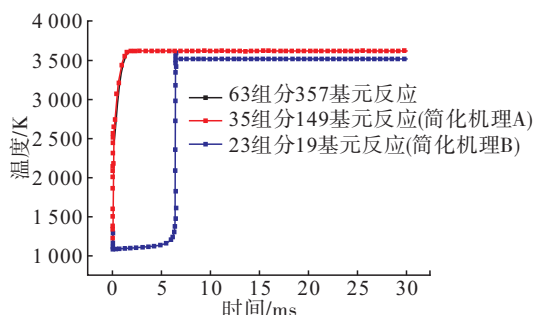


图 12 详细机理与简化机理 A、B 温升曲线

Fig. 12 Detailed and simplified mechanisms A and B temperature rise curves

详细机理与简化机理 A 和 B 的着火延迟时间与平衡温度见表 3,可以看出简化机理 A 与详细机理吻合程度较高,简化机理 B 与详细机理着火延迟时间相差 4.75 ms,平衡温度误差为 2.87%。参考

已有 NTO/MMH 简化机理工作,着火延迟时间范围都在毫秒量级,范围极小,因此百分比不适用于衡量简化机理与详细机理的误差,一般认为机理着火延迟时间范围相差 5 ms 内,判断结果可信。因此,简化机理 B 可以被采用。

表 3 不同机理着火延迟时间及平衡温度对比

Tab.3 Comparison of ignition delay time and equilibrium temperature for different mechanisms

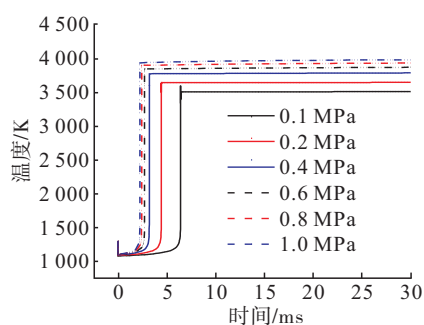
机理	着火延迟时间/ms	平衡温度/K	平衡温度误差/%
详细机理	2.00	3 618	—
简化机理 A	2.00	3 618	0.00
简化机理 B	6.75	3 514	2.87

在此基础上分析不同初始压力、温度与氧燃比对 23 组分 19 基元反应(简化机理 B)着火特性的影响,见图 13。从图 13(a)中可以看出:在初始温度 1 300 K,氧燃比 2 时,随着初始压力的增加,该机理系统平衡温度增大,但压力较大时平衡温度上升幅度减小(由 1 320 K/MPa 减小到 170 K/MPa,整体平衡温度在 3 514 ~ 3 939 K 之间)。由图 13(b)可知,着火延迟时间与详细机理有区别,随着初始压力从 0.1 MPa 增加至 1.0 MPa,着火延迟时间自 6.25 ~ 2.33 ms 逐渐减小,减小的速度逐渐变慢。分析原因可能是由于简化机理 B 中保留了过多与压力呈正相关的反应,因此增加压力导致系统更快地达到平衡温度。

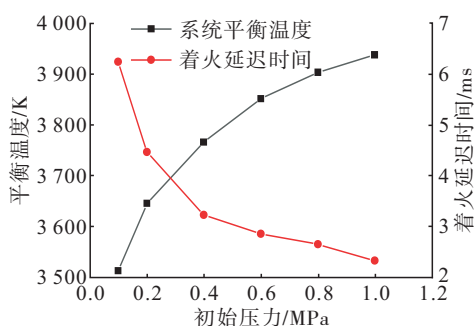
图 13(c)和图 13(d)为初始温度 0.1 MPa,氧燃比 2 时,不同初始温度对应简化机理 B 的着火温升曲线以及平衡温度变化情况。可以看出初始温度对简化机理 B 的影响非常大:随着初始温度的增加,系统平衡温度逐渐增大,但当初始温度低于 1 300 K 时,系统无法有效燃烧,导致此时温度过低,因此无法分析着火延迟时间,此为该简化机理的不足之处。但发动机燃烧流场仿真中初始温度较高,因此简化机理 B 可以在后续流场计算中使用。

图 13(e)和图 13(f)为初始压力 0.1 MPa,初始温度 1 300 K 时,简化机理 B 的着火温升曲线以及平衡温度与着火延迟时间随氧燃比的变化情况。随着氧燃比的增加,系统平衡温度逐渐减小,变化范围在 3 360 ~ 3 616 K 之间。与详细机理存在差异

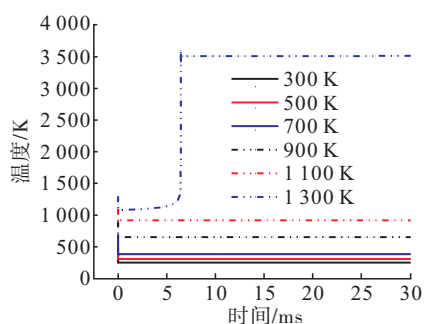
之处在于氧燃比达到 3.0 时,系统仍然能够保持较好的燃烧情况,可能是由于简化过程中剔除了部分燃料主导的反应,因此氧燃比在一定范围内增加不会导致点火失败。随着氧燃比自 1.5 增加到 3.0,着火延迟时间从 3.7 ms 增加到 15.08 ms,即增大氧燃比会导致系统达到平衡温度的时间更长,且氧燃比越大,着火延迟时间增加的速度越大。



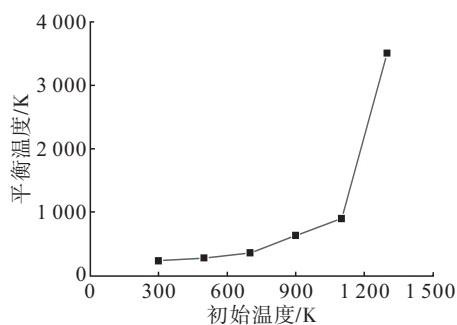
(a) 不同初始压力着火温升曲线



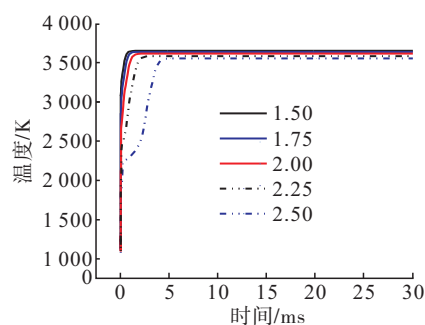
(b) 不同初始压力下平衡温度与着火延迟时间关系



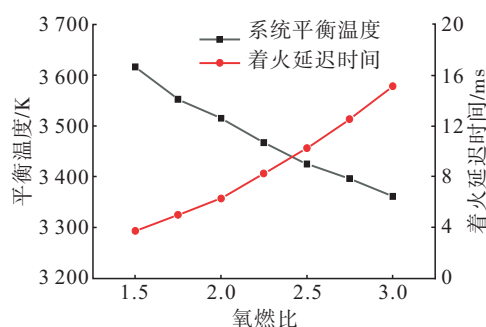
(c) 不同初始温度着火温升曲线



(d) 不同初始温度下平衡温度与着火延迟时间关系



(e) 不同氧燃比着火温升曲线



(f) 不同氧燃比下平衡温度与着火延迟时间关系

图 13 不同压力、温度和氧燃比对简化机理 B 着火特性影响

Fig. 13 Effect of different pressures, temperatures, and oxygen fuel ratios on the ignition characteristics of simplified mechanism B

综上所述,基于不同方法简化得到的 35 组分 149 基元反应和 23 组分 19 基元反应的着火温升曲线与详细机理误差在可接受的范围内,不同压力、温度与氧燃比对简化机理着火特性的影响也与详细燃烧机理着火特性基本一致。

4 结论

本文以公开的 NTO/MMH 详细燃烧化学反应机理为参考,分析了 NTO/UDMH 反应主要路径,构建了不同规模的燃烧机理,并探究了不同压力、温度与氧燃比对详细机理与简化机理的着火特性的影响,得到如下结论。

1) 基于分级法思想将 NTO/UDMH 起始反应分为 5 步,结合已有碳氢小分子机理,在验证构建方法可行性的基础上,构建了 63 组分 357 基元反应详细燃烧化学反应机理,并分析了该详细机理在闭式均相反应器模型下的着火情况:着火延迟时间为 2 ms,系统平衡温度为 3 618 K。

2) 针对构建的 63 组分 357 基元反应详细机理,分别采用直接关系图法、基于误差传递的直接关系

图法、生成速率分析法和敏感性分析法对其规模进行缩减,最终得到与详细机理着火特性的 35 组分 149 基元反应和 23 组分 19 基元反应,二者着火延迟时间分别为 2 ms 和 6.25 ms,系统平衡温度分别为 3 618 K 和 3 514 K。

3) 获得了不同压力、温度与氧燃比对 NTO/UDMH 燃烧机理着火特性的影响规律:增加系统初始压力整体上会增加机理的平衡温度与着火延迟时间,初始压力越大系统平衡温度增加得越缓慢,从 1 035 ~ 1 320 K/MPa 减小至 170 ~ 320 K/MPa;每增加 1 K 初始温度,系统平衡温度会增加约 3 K,但增大初始温度会减小机理的着火延迟时间;增加氧燃比会降低机理的平衡温度但会增加机理的着火延迟时间,且氧燃比越大,着火延迟时间被延长的程度越大。

参考文献

- [1] 何博, 丰松江, 聂万胜. 液体火箭自燃推进剂化学着火延迟数值模拟[J]. 系统仿真学报, 2013, 25(4): 612-615.
HE B, FENG S J, NIE W S. Numerical simulation of chemical delay time of liquid rocket hypergolic propellant [J]. Journal of System Simulation, 2013, 25(4): 612-615.
- [2] 杨 V, 安德松 W E. 液体火箭发动机燃烧不稳定性[M]. 张宝炯, 洪鑫, 陈杰, 译. 北京: 科学出版社, 2001.
- [3] 杨建文, 胡海峰, 李钰航, 等. 液体火箭发动机热过程仿真技术发展概述[J]. 中国航天, 2023(5): 46-52.
YANG J W, HU H F, LI Y H, et al. Review of the development of thermal process simulation technology for liquid rocket engines [J]. Aerospace China, 2023(5): 46-52.
- [4] TUAZON E C, CARTER W P L, BROWN R V, et al. Gas-phase reaction of 1, 1-dimethylhydrazine with nitrogen dioxide [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1983, 87(9): 1600-1605.
- [5] 徐亚飞. 偏二甲肼与羟基自由基降解反应机理的理论研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
XU Y F. Theoretical study on the degradation mechanism of 1, 1-dimethylhydrazine and hydroxyl radical [D]. Chongqing: Chongqing University, 2008.
- [6] 黄丹, 刘祥莹, 王焯军, 等. 偏二甲肼大气氧化生成亚硝基二甲胺(NDMA)的机理[J]. 含能材料, 2019, 27(1): 35-40.
HUANG D, LIU X X, WANG X J, et al. Mechanism of forming nitrosodimethylamine by oxidation of unsym-dimethylhydrazine in the atmosphere [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(1): 35-40.
- [7] 何博, 聂万胜, 庄逢辰. 偏二甲肼有机凝胶液滴蒸发燃烧模型展望[J]. 化学学报, 2013, 71(3): 302-307.
HE B, NIE W S, ZHUANG F C. Prospects of UDMH organic gel droplet evaporation and combustion model [J]. Acta Chimica Sinica, 2013, 71(3): 302-307.
- [8] HE B, NIE W S, HE H B. Unsteady combustion model of nonmetalized organic gel fuel droplet [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(11): 6627-6639.
- [9] HE B, NIE W S, FENG S J, et al. Effects of NTO oxidizer temperature and pressure on hypergolic ignition delay and life time of UDMH organic gel droplet [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2013, 38(5): 665-684.
- [10] 娄德全. 非设计工况下自燃推进剂推力室燃烧流动模拟[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2010.
- [11] CATOIRE L, CHAUMEIX N, PAILLARD C. Chemical kinetic model for monomethylhydrazine/nitrogen tetroxide gas phase combustion and hypergolic ignition [J]. Journal of Propulsion and Power, 2004, 20(1): 87-92.
- [12] CATOIRE L, BASSIN X, DUPRE G, et al. Experimental study and kinetic modeling of the thermal decomposition of gaseous monomethylhydrazine: Application to detonation sensitivity [J]. Shock Waves, 1996, 6(3): 139-146.
- [13] CATOIRE L, LUDWIG T, BASSIN X, et al. Kinetic modeling of the ignition delays in monomethylhydrazine/oxygen/argon mixtures [J]. Symposium (International) on Combustion, 1998, 27(2): 2359-2365.
- [14] CATOIRE L, SWIHART M T. Thermochemistry of species produced from monomethylhydrazine in propulsion and space-related applications [J]. Journal of Propulsion and Power, 2002, 18(6): 1242-1253.
- [15] SUN H Y, CATOIRE L, LAW C K. Thermal decomposition of monomethylhydrazine: Shock tube experiments and kinetic modeling [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2009, 41(3): 176-186.
- [16] KNAB O, PRECLIK D, ESTUBLIER D. Flow field prediction within liquid film cooled combustion chambers of storable bi-propellant rocket engines [C]//34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. Reston, Virginia: AIAA, 1998.

- [17] ZHANG L B, XU X. Performance prediction of apogee attitude and orbit control thruster for MMH/NTO hypergolic bipropellant [C]//50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. Reston, Virginia: AIAA, 2014.
- [18] 巴延涛, 侯凌云, 毛晓芳, 等. 甲基肼/四氧化二氮反应化学动力学模型构建及分析[J]. 物理化学学报, 2014, 30(6): 1042-1048.
BA Y T, HOU L Y, MAO X F, et al. Construction and analysis of a chemical kinetic model for monomethylhydrazine/nitrogen tetroxide reactions [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(6): 1042-1048.
- [19] 尹继辉, 胡洪波, 李远远, 等. MMH/NTO 双组元自燃推进剂反应机理简化[J]. 火箭推进, 2021, 47(2): 40-46.
YIN J H, HU H B, LI Y Y, et al. Investigation of reduced chemical kinetic model of MMH/NTO hypergolic propellants [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2021, 47(2): 40-46.
- [20] 王镜淇, 王成刚, 陈雪娇, 等. RBCC 组合动力用液体推进剂研究进展[J]. 火箭推进, 2022, 48(6): 101-112.
WANG J Q, WANG C G, CHEN X J, et al. Research progress of liquid propellant development for RBCC engine [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2022, 48(6): 101-112.
- [21] HOU L Y, FU P F, BA Y T. Chemical mechanism of MMH/NTO and simulation in a small liquid rocket engine[J]. Combustion Science and Technology, 2019, 191(12): 2208-2225.
- [22] LEE K H. Numerical simulation on thermal and mass diffusion of MMH-NTO bipropellant thruster plume flow using global kinetic reaction model [J]. Aerospace Science and Technology, 2019, 93: 104882.
- [23] LABBE N J. Determining detailed reaction kinetics for nitrogen and oxygen containing fuels [D]. Massachusetts: University of Massachusetts Amherst, 2013.
- [24] 陈晨. UDMH 和 NTO 双组元液体推进剂反应机理及燃烧特性研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2016.
- [25] 郭俊江, 唐石云, 李瑞, 等. 高碳烃宽温度范围燃烧机理构建及动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2019, 35(2): 182-192.
GUO J J, TANG S Y, LI R, et al. Mechanism construction and simulation for combustion of large hydrocarbon fuels applied in wide temperature range [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2019, 35(2): 182-192.
- [26] 肖虹, 房喜荣, 李悦, 等. 常规推进剂发动机高压富氧燃气燃烧处理方法与试验[J]. 火箭推进, 2023, 49(1): 84-92.
XIAO H, FANG X R, LI Y, et al. Combustion treatment method and test of high pressure oxidizer-rich gas of conventional propellant LRE [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2023, 49(1): 84-92.
- [27] 王丹, 刘臻丽, 周康, 等. 常温推进剂发生器低压点火动态特性分析[J]. 火箭推进, 2023, 49(2): 35-41.
WANG D, LIU Z L, ZHOU K, et al. Transient characteristic analysis of low-pressure ignition for normal-temperature propellant generator [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2023, 49(2): 35-41.