

HAN 基液体发射药高压热物理性质的估算

潘玉竹, 余永刚, 周彦煌, 陆 欣

(南京理工大学能源与动力工程学院, 江苏 南京 210094)

摘 要:为了系统地研究 HAN 基液体发射药在高压下的热物理性质, 考虑其特有的分子结构, 利用估算液体极性物质热物理性质的理论或经验公式, 计算了 HAN 基液体发射药 LP1845 在高压下的密度、比热容、饱和蒸气压、蒸发潜热、摩尔相变热、黏度、导热系数、扩散系数等热物理性质, 并绘制了各热物性参数随温度和压力的变化关系曲线。计算结果表明, HAN 基液体发射药的高压热物理性质与一般液体燃料的性质不同。

关键词:物理化学; 热物性; 高压; 临界参数; 液体发射药

中图分类号: TJ55; TQ56

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2012)04-0073-06

Calculation of Thermophysical Property of HAN-Based Liquid Propellant at High Pressures

PAN Yu-zhu, YU Yong-gang, ZHOU Yan-huang, LU Xin

(School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To systematically study the high-pressure thermophysical properties of HAN-based liquid propellants, considering their specific molecular structures, the thermal physical properties of HAN-based liquid propellant LP1845 at high pressures, including density, specific heat, saturated vapor pressure, evaporation latent heat, molar transformation heat, viscosity, thermal conductivity, diffusivity, etc, were calculated by using the theoretical or empirical formulas for estimating the thermophysical property parameters of liquid polar substances. And the diagrams of these parameters under variable temperatures and pressures were drawn. The results show that the high-pressure thermophysical properties of HAN-based liquid propellants are not quite similar as those of ordinary liquid fuels.

Key words: physical chemistry; thermophysical property; high pressure; critical parameter; liquid propellants

引 言

液体发射药的热物理性质通常包括热力学性质和输运性质两大类, 热物理性质的选取对理论计算结果的准确性影响较大。但是目前有关 HAN 基液体发射药在高压下的实验数据较少, 因此在理论研究中迫切需要估算其高压热物理性质。

庄逢辰^[1]在建立液滴的高压蒸发理论时, 采用经验公式估算了计算中所需要的热物性参数。Hsieh^[2]、李玉琦^[3]在确定多组液滴的高压热物理性质时, 先估算出每一组分的热物理性质随压力和温度的变化关系, 然后再按照一定的混合规则进行

平均。针对 HAN 基液体发射药的热物理性质, 国内外学者开展过一系列的基础研究。Klein^[4]、Decker^[5]在进行相关实验之后, 对 HAN 基液体发射药及其组元的物理性质进行了理论预测, 并与实验结果进行对比, 验证了其理论的正确性; 张续柱^[6]整理了国内外有关 HAN 基液体发射药的文献, 对其物理性能给出了较为系统的预测, 但未详细探讨其在高压下的热物理性质。

本研究把 HAN 基液体发射药看作是极性物质, 在估算出 HAN 基液体发射药的临界参数之后, 将其看作是一种具有临界性质的液体化合物, 对其高压热物性进行估算, 绘制并分析了 LP1845 液体发射药热物性参数随温度及压力的变化关系曲线。

收稿日期: 2012-01-12; 修回日期: 2012-06-18

基金项目: 教育部博士点基金资助项目 (No. 20113219110024); 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (CXZZ12_0214)

作者简介: 潘玉竹 (1985-), 女, 博士研究生, 研究领域为含能材料的燃烧推进。

1 临界性质的估算

对于液体燃料来说,临界性质的估算对其蒸发潜热、摩尔相变热、比热容、导热系数及扩散系数的预测有着非常重要的影响。而临界温度、临界压力和临界体积是反映临界性质最常用的基本参数,估算这 3 个参数的方法有很多种^[7],对于纯物质最常用的是 Joback 法、Constantinou-Gani 法和 Wilson-Jasperson 法等;对于混合物最常用的是 Chueh-Prausnitz 法、Li 法以及 Liu 法等。

Spencer^[7]通过计算发现,Chueh-Prausnitz 法的估算值与实验值之间的偏差相对较小,认为此法是有可行性的。本研究借助 Chueh-Prausnitz 法^[7]估算 HAN 基液体发射药 LP1845、LP1846 的临界温度 T_c 、临界压力 p_c 及临界体积 V_c ,结果如表 1 所示,与 Kounalakis 和 Faeth^[8]估算结果接近。除上述 3 个基本参数之外,还有一个常见的临界参数是偏心因子 ω 。偏心因子的估算方法最常用的是根据 Lee-Kesler 蒸气压方程和偏心因子定义式导出的偏心因子关联式^[9],利用此法估算 LP1845、LP1846 的偏心因子值,结果见表 1。

表 1 HAN 基液体发射药的临界参数

液体药	T_c/K	p_c/MPa	$V_c/(cm^3 \cdot mol^{-1})$	ω
LP1845	824.3	68.1	86.5	0.11
LP1846	811.8	91.2	76.3	0.17

2 热力学性质的估算

2.1 密度

2.1.1 气体密度

HAN 基液体发射药蒸气密度可借助状态方程计算,由气体状态方程计算出给定温度和压力下气体的体积,则气体密度可表示为:

$$\rho = M/V \quad (1)$$

式中: ρ 为密度, g/cm^3 ; V 为体积, cm^3/mol ; M 为平均摩尔质量, g/mol 。

考虑到高压条件下真实气体不能当作理想气体看待,因此必须选择合适的实际气体状态方程。由于 SRK 状态方程形式简单、计算精确且适用于极性物质,本研究选用 SRK 状态方程,其形式如下:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+b)} \quad (2)$$

式中: p 为压力, MPa ; T 为温度, K ; R 为通用气体常数, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; a 、 b 为 SRK 状态方程参数,

可由临界参数计算得到。

2.1.2 液体密度

液体发射药密度是温度、压力的函数。Murad^[6]根据状态方程推导出了 HAN 基液体发射药密度与压力、温度的综合关系式,本研究采用 Murad 式来计算液体发射药密度,其形式如下:

$$\rho^* = \frac{1 - T^*}{1 - 0.145(1 + 5.7889\Delta t^*) \ln(1 + p^*/0.2165)} \quad (3)$$

式中: $\rho^* = \rho \times \alpha^3$; $T^* = T/\beta$; $p^* = p\alpha^3/\beta$; $\Delta t^* = (T - 298.15)/\beta$; 对于 LP1845 发射药: $\alpha = 0.843912$, $\beta = 2337$ 。

根据式(3),计算了 LP1845 液体密度与温度和压力之间的关系曲线,如图 1 所示。

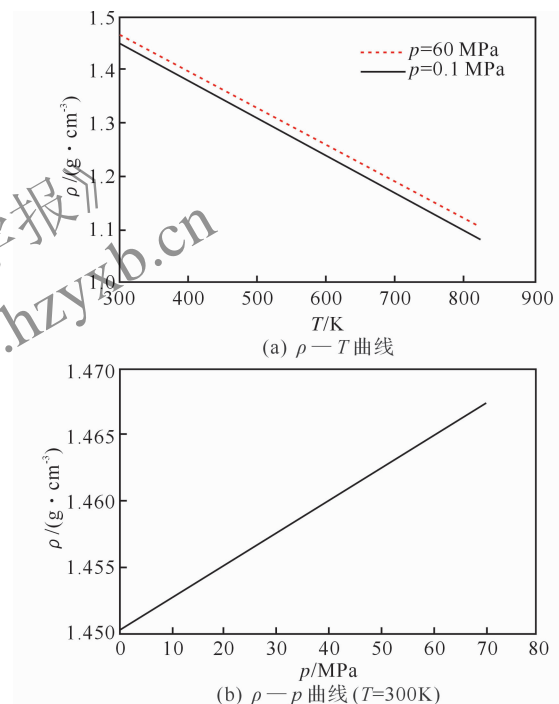


图 1 LP1845 液体密度与温度和压力之间的关系曲线

Fig. 1 Liquid density curves of LP1845 versus temperature and pressure

当 $T = 300$ K, $p = 0.1$ MPa 时,LP1845 的密度估算值为 $1.4503 g/cm^3$ 。由图 1(a)可知,对于 LP1845,在 $300 \sim 800$ K 且压力保持恒定的情况下,随着温度的增加,液体密度显著减小。从图 1(b)中可以看出,当温度为 300 K, $0.1 \sim 70$ MPa 时,随着压力的增大,液体密度只增加了 1.17% 。因此,温度对密度的影响大于压力的影响。

2.2 定压比热容

2.2.1 气体定压比热容

在相同的温度条件下,实际气体的定压比热容可以表示为理想气体定压比热容与剩余比热容之

和。即:

$$C_p = C_p^0 + \Delta C_p \quad (4)$$

其中,理想气体定压比热容 C_p^0 可由经验公式确定,而剩余比热容 ΔC_p 由通用的修正比热的关系式确定。Decker^[5]采用式(5)确定 HAN 基液体发射药蒸气的 C_p^0 ,即:

$$C_p^0 = 2.29 + 9.78 \times 10^{-5} p \quad (5)$$

式中: C_p^0 为理想气体定压比热, $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

本研究采用 Lee-Kesler 通用修正关系式^[10]来求取剩余比热容 ΔC_p ,其形式为:

$$\frac{\Delta C_p}{R} = \left[\frac{\Delta C_p}{R} \right]^0 + \omega \left[\frac{\Delta C_p}{R} \right]^1 \quad (6)$$

式中: $(\Delta C_p/R)^0$ 、 $(\Delta C_p/R)^1$ 在文献[10]中以对比压力 p_r 、对比温度 T_r 的 CSP 表格形式给出。此方法的适用范围是: $0 < p_r < 10, 0.3 < T_r < 4$ 。

根据上述方法计算不同压力下 LP1845 蒸气的实际定压比热容随温度的变化情况,如图 2 所示。

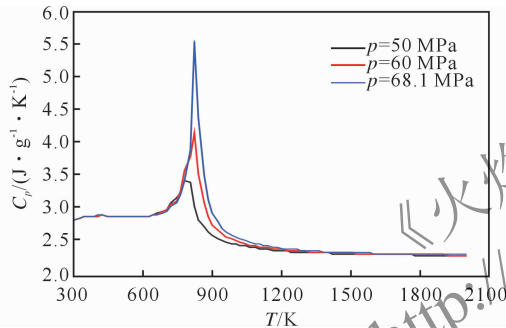


图2 LP1845 蒸气定压比热容随温度和压力的变化曲线

Fig. 2 Specific heat curves of LP1845 vapour versus temperature and pressure

由图 2 可知,在相同的压力条件下,温度为 300~600 K 时,定压比热容基本不受温度的影响;之后,随着温度的上升,比热容略有增大;当达到某一温度时,比热容迅速增大,达到峰值;随后,定压比热容随着温度的增大而急剧下降;当温度超过 1400 K 以后,温度对比热容基本无影响。从图 2 中还可以看到,当压力达到 LP1845 的临界压力(68.1 MPa)时,定压比热容峰值最大。

2.2.2 液体定压比热容

对于液体定压比热容的估算,常用的方法有基团贡献法和对比态法两种。考虑到研究的温度较高,采用 Sternling-Brown 经验公式^[9]估算液体定压比热容 C_{pl} 。Sternling-Brown 公式的实质是使用饱和压力下的液体定压比热容来代替所有压力下的定压比热容,即认为液体定压比热容仅为温度的函数,其形式如下:

$$C_{pl} - C_p^0 = R(0.5 + 2.2\omega)g(T_r) \quad (7)$$

式中:

$$g(T_r) = 3.67 + 11.64(1 - T_r)^4 + 0.634(1 - T_r)^{-1} \quad (8)$$

式中: T_r 为对比温度, $T_r = T/T_c$ 。

图 3 给出 50 MPa 压力下 LP1845 的液体定压比热容随温度的变化关系。由图 3 可见,在近临界温度区域附近,液体定压比热容出现了突变。在其临界温度 824.3 K 附近,液体定压比热容从 $2.98 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ 迅速上升至 $15.30 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$,之后又迅速下降。而在远临界温度区域,液体定压比热容基本不受温度的影响。

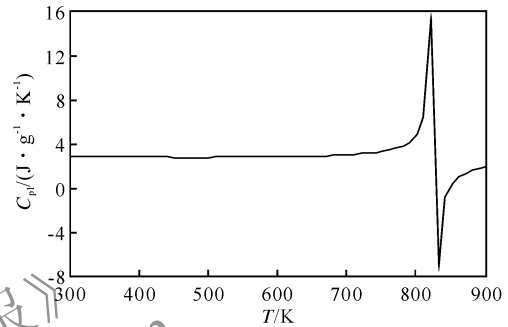


图 3 LP1845 液体比热容随温度的变化曲线

Fig. 3 Liquid specific heat curves of LP1845 versus temperature

2.3 饱和蒸气压

由于 HAN 基液体发射药为均相液体,其饱和蒸气压可由 Clapeyron 方程来描述,即:

$$\frac{d \ln p_{vp}}{d(1/T)} = - \frac{L}{R\Delta Z_v} \quad (9)$$

式中: p_{vp} 为饱和蒸气压,MPa; L 为蒸发潜热,kJ/mol; ΔZ_v 为饱和蒸气与饱和液体之间的压缩因子差。

Decker^[5]借助实验手段测量了一定温度范围内 LP1845、LP1846 的蒸气压数据。本研究通过把实验数据代入上述 Clapeyron 方程中,从理论上推出 LP1845、LP1846 在标准大气压下的沸点分别为 399.9、396.7 K。

另外,假设 $L/\Delta Z_v$ 为常数,且与温度无关。积分方程(9)可得:

$$\ln p_{vp} = \sigma - \delta/T \quad (10)$$

式中: σ 为积分常数; $\delta = L/(R\Delta Z_v)$ 。

式(10)也称为 Clausius-Clapeyron 方程,在小温度区间内是一个比较理想的蒸气压近似关联式。

基于 Clausius-Clapeyron 方程,结合 Decker 测量的实验数据,本研究拟合出 LP1845 饱和蒸气压与温度的关系式为:

$$p_{vp} = e^{10.097 - 4953.670/T} \quad (11)$$

2.4 蒸发潜热和摩尔相变热

蒸发潜热是饱和蒸气与饱和液体之间的焓差;摩尔相变热是指在一定的温度和压力条件下,液体转变成蒸气时所吸收的热量。两者之间的差值称为等温焓差,即在温度保持不变时,压力变化到饱和压力时摩尔焓的变化。三者之间的关系可以表示为:

$$\Delta H = L + \Delta H_T \quad (12)$$

式中: ΔH 为摩尔相变热, kJ/mol; ΔH_T 为等温焓差, kJ/mol。

由于饱和压力仅随温度而变化,蒸发潜热仅为温度的单值函数。蒸发潜热 L 用 Pitzer 偏心因子关系式^[7]进行计算:

$$\frac{L}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456} \quad (13)$$

由化工热力学知识,等温焓差可以表示为^[11]:

$$\frac{\Delta H_T}{RT^2} = Z - 1 - \frac{A^2}{B} \ln \left[1 + \frac{Bp}{Z} \right] \quad (14)$$

式中: Z 为压缩因子,可由 SRK 状态方程求得; $A = a^{0.5}/RT$, $B = b/RT$, a , b 含义同方程(2)。

用式(13)、(14)计算了 LP1845 的蒸发潜热及摩尔相变热随温度的变化关系曲线,如图 4 所示。

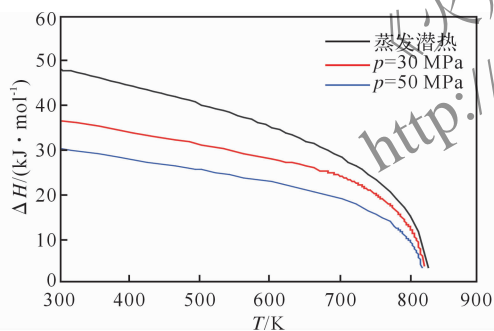


图 4 LP1845 蒸发潜热及摩尔相变热随温度的变化曲线

Fig. 4 Curves of evaporation latent heat and molar transformation heat of LP1845 versus temperature

由图 4 可知,随着温度的升高,蒸发潜热逐渐降低。当温度接近 LP1845 的临界温度 824.3 K 时,蒸发潜热趋近于零。摩尔相变热为压力和温度的二元函数,在一定的压力下,随着温度的升高,摩尔相变热减小。温度一定时,压力越大,摩尔相变热越小。在研究的压力范围内,当温度接近 LP1845 的临界温度 824.3 K 时,摩尔相变热趋于零。

3 输运性质的估算

3.1 黏 度

采用 Murad 半经验关系式^[5]确定 HAN 基液

体发射药的黏度,其公式可表示为:

$$\ln \eta^* = -9.3737 + \frac{2907.9\rho^*}{T^* - 141.25} \quad (15)$$

式中: $\eta^* = \eta\alpha/(M\beta)^3$, η 为动力学黏度, Pa·s; $T^* = T/\beta$; ρ^* 依照式(3)计算。对于 LP1845: $\alpha = 1.8141$, $\beta = 1.1684$ 。

根据式(15)计算了温度为 300K 时 LP1845 的动力黏度随压力的变化情况,如图 5 所示。

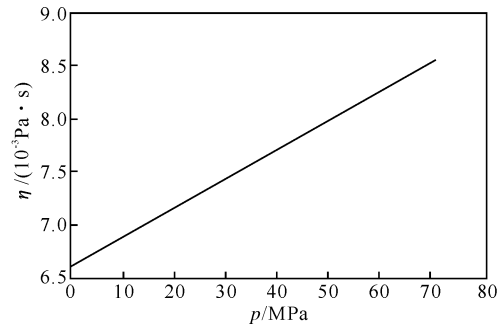


图 5 LP1845 液体黏度随压力的变化曲线 ($T=300\text{ K}$)

Fig. 5 Liquid viscosity curves of LP1845 versus pressure ($T=300\text{ K}$)

由图 5 可见, $T=300\text{ K}$ 时,在 0.1~70 MPa,随着压力的升高,液体黏度基本呈线性增大,拟合公式为:

$$\eta = (0.0278p + 6.5685) \times 10^{-3} \quad (16)$$

3.2 导热系数

在标准大气压下,液体物质的导热系数可以根据 Latini 方法^[7]来计算。而 HAN 基液体发射药 LP1845 作为一种液体燃料,也可以采用此法来计算其在大气压下的导热系数。Latini 方法可表述为:

$$\lambda^0 = \frac{W(1 - T_r)^{0.38}}{T_r^{1/6}} \quad (17)$$

式中: λ^0 为低压导热系数, $W \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

W 针对不同种类化合物有不同的表达式。对于 HAN 基液体发射药,通过查表^[7]可得:

$$W = 0.494T_c^{0.167}/M^{0.5} \quad (18)$$

在高压下,液体物质的导热系数与大气压下导热系数之间的关系可以通过 Missenard 关系式^[7]求得。本研究采用此法对液体发射药 LP1845 导热系数进行修正。Missenard 关系式的表达形式为:

$$\lambda/\lambda^0 = 1 + Qp_r^{0.7} \quad (19)$$

式中:

$$Q = (-0.003579 + 0.032518T_r) + (-0.001725 + 0.006630T_r) \ln p_r \quad (20)$$

用式(19)、(20)计算了 LP1845 液体药导热系数随温度和压力的变化曲线,如图 6 所示。由图 6

(a)可见,在压力相同的条件下,随着温度的升高,导热系数减小。当温度从 300 K 上升到 LP1845 的临界温度时,导热系数减小到原来的 10%左右。从图 6(a)中还可以看出,压力对 LP1845 导热系数的影响较小。由图 6(b)可见,在温度为 300 K 时,压力从 0.1 MPa 增加到 70 MPa 时,液体导热系数只相对增加了 1.12%。

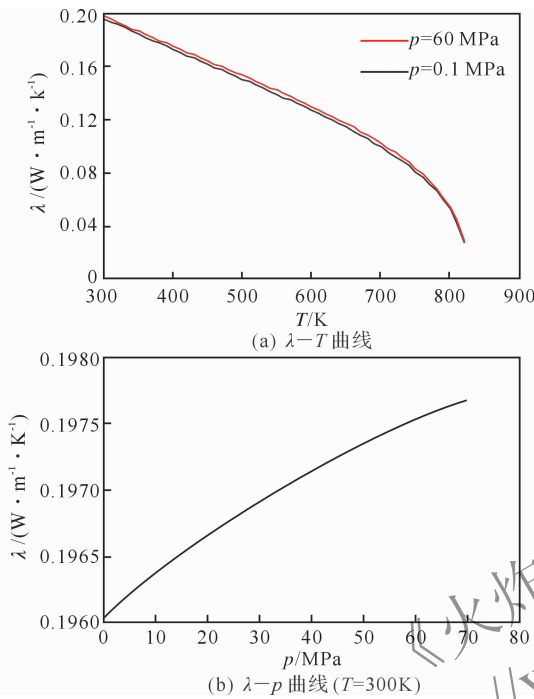


图 6 LP1845 液体导热系数随温度和压力的变化曲线
Fig. 6 Liquid thermal conductivity curves of LP1845 versus temperature and pressure

3.3 扩散系数

标准大气压下气体二元扩散系数的估算方法很多, Fuller 等的方法^[12]产生的平均误差最小,应用广泛且已被证明相当可靠,其形式为:

$$D_{12} = \frac{0.00143 T^{1.75}}{p M_{12}^{1/2} \left[(\sum v_i)^{1/3} + (\sum v_j)^{1/3} \right]^2} \quad (21)$$

式中: D_{12} 为扩散系数, cm^2/s ; $M_{12} = 2(1/M_1 + 1/M_2)^{-1}$; $\sum v_i$ 为分子扩散体积, 由原子扩散体积相加得到, 常见的原子扩散体积及简单分子扩散体积见文献^[12]。

为了研究压力对扩散系数的影响, Takahashi^[13]提出对比态方法, 其关联式为:

$$\frac{D_{12} p}{(D_{12} p)^0} = (Dp)_{r,l} (1 - A' T_r^{-B'}) (1 - C' T_r^{-E'}) \quad (22)$$

式中: $(D_{12} p)^0$ 表示大气压下的扩散系数与压力的乘积; $(Dp)_{r,l}$ 、 A' 、 B' 、 C' 、 E' 随 p_r 的变化而取不同的值。此高压修正式的适用范围是: $0 < p_r < 5$, 0.9

$< T_r < 5$ 。式(22)中的对比压力 p_r 和对比温度 T_r 由 Kay 混合规则确定, 即:

$$\begin{cases} p_r = \frac{p}{(y_1 p_{c1} + y_2 p_{c2})} \\ T_r = \frac{T}{(y_1 T_{c1} + y_2 T_{c2})} \end{cases} \quad (23)$$

式中: y 为摩尔分数; 下标 1、2 分别代表两种相互扩散的气体, 文中指燃料蒸气和氮气。

气相混合物(10%的 LP1845 燃料蒸气和 90%的 N_2 组成)在不同的温度和压力下扩散系数的变化曲线见图 7。

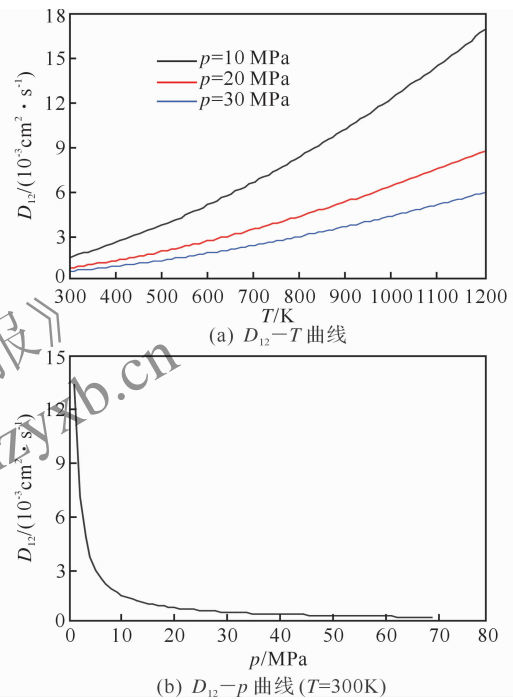


图 7 LP1845- N_2 气相混合物的扩散系数与温度和压力之间的关系曲线

Fig. 7 Diffusivity curves of LP1845- N_2 gas mixture versus temperature and pressure

由图 7(a)可知,在压力保持不变时,气体混合物的扩散系数随着温度的增加而增大。因为温度越高,分子间运动越剧烈,有利于扩散过程的进行。从图 7(b)可以看出,在 0.1~10 MPa 下,扩散系数随着压力的增大迅速减小;10~70 MPa 下,随着压力的增大,扩散系数只是略有减小。

4 结 论

(1)利用通用理论或经验公式,计算出 HAN 基液体发射药 LP1845 的高压热物理性质参数,为 HAN 基液体发射药高压燃烧推进理论计算提供了部分基础数据。

(2)根据合适的经验公式估算出 HAN 基液体

发射药 LP1845 和 LP1846 的临界压力分别为 68.1、91.2 MPa, 临界温度分别为 824.3、811.8 K。

参考文献:

- [1] 庄逢辰, 陈新华. 燃料液滴高压蒸发理论[J]. 工程热物理学报, 1982, 3(3): 276-283.
ZHUANG Feng-chen, CHEN Xin-hua. Theoretical investigation of fuel droplet vaporization at high pressures [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 1982, 3(3): 276-283.
- [2] Hsieh K C, Shuen J S, Yang V. Droplet vaporization in high-pressure environments I: near critical conditions[J]. Combustion Science and Technology, 1991, 76(1): 111-132.
- [3] 李玉琦. 二甲醚、生物柴油及其混合燃料物性估算和缸内工作过程模拟研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2008.
LI Yu-qi. Properties estimation and in-cylinder working process simulation of DME, biodiesel and the blend [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2008.
- [4] Klein N. Liquid propellants for use in guns - a review, ADA153051[R]. Springfield: NTIS, 1985.
- [5] Decker M M, Klein N, Freedman E, et al. HAN-based liquid gun propellants: physical properties, ADA195246[R]. Springfield: NTIS, 1987.
- [6] 张续柱, 肖忠良. 液体发射药[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
- [7] Poling B E, Prausnitz J M, O'Connell J P. The properties of gases and liquids [M]. 5th ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 2001.
- [8] Kounalakis M E, Faeth G M. Combustion of HAN-based liquid monopropellants near the thermodynamic critical point [J]. Combustion and Flame, 1988, 74 (2): 179-192.
- [9] 童景山, 李敬. 流体的热物理性质[M]. 北京: 中国石化出版社, 1996.
- [10] Lee B I, Kesler M G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states [J]. AIChE Journal, 1975, 21(3): 510-527.
- [11] 童景山, 高光华, 刘欲品. 化工热力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1995.
- [12] Fuller E N, Ensley K, Giddings J C. Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. the effect of structure on collision cross sections [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1969, 73(11): 3679-3685.
- [13] Takahashi S. Preparation of a generalized chart for the diffusion coefficients of gases at high pressures [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1974, 7 (6): 417-420.
- (上接第 57 页)
- HUANG Zhi-ping, TAN Li-min, CAO Qing-wei. Quantitative analysis of migrating components in interface of NEPE propellant/liner/insulation [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18 (3): 330-333.
- [3] 吴丰军, 彭松, 池旭辉. NEPE 推进剂/衬层粘接界面层厚度表征方法研究[J]. 固体火箭技术, 2008, 31 (6): 650-651.
WU Feng-jun, PENG Song, CHI Xu-hui. Study on characterization methods of interface thickness of NEPE propellant/liner [J]. Chinese Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(6): 650-651.
- [4] Anderson J M, Pavelka T D, Bruno P S. Techniques for assessing case liner-bond integrity in solid propellant rocket motors, AD-768315 [R]. Springfield: NTIS, 1973.
- [5] Patricia W S. Development of a power-law crack growth model for a rocket motor propellant exhibiting nonlinear viscoelastic behavior [D]. Georgia: Georgia Institute of Technology, 2001.
- [6] 曲凯, 张旭东, 李高春. 基于内聚力界面脱黏的复合固体推进剂力学性能研究[J]. 火炸药学报, 2008, 31 (6): 98-100.
QU Kai, ZHANG Xu-dong, LI Gao-chun. Research on mechanical performance of composite propellant with cohesive interface debonding [J]. Chinese Journal of Propellants and Explosives, 2008, 31(6): 98-100.
- [7] 许金泉. 界面力学[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [8] Giants T W. Case bond liner systems for solid rocket motors, AD-A242297 [R]. Springfield: NTIS, 1991.