

УДК 536.46

Термодинамическое моделирование неравновесного состава продуктов сгорания и разложения жидких ракетных топлив на основе гидразина

Дорофеев А. А.^{1,*}, Ягодников Д. А.¹

[*a.a.dorofeev@bmstu.ru](mailto:a.a.dorofeev@bmstu.ru)

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Исследованы особенности возникновения и характеристики двухпараметрической химической неравновесности состава продуктов сгорания жидких ракетных топлив на основе гидразина и азотного тетроксидов и приведен анализ каталитического и термического разложения этих веществ с учетом взаимной обусловленности составляющих рабочего процесса в камере сгорания и жидкостном газогенераторе. Предложена методика термодинамического моделирования данных видов неравновесности применительно к априорной оценке и параметрической оптимизации характеристик ЖРД.

Методика реализована и апробирована на базе программных комплексов «Астра4.рс» и «Терра» в расчетах состава и свойств продуктов сгорания жидких топлив, в состав продуктов сгорания которых входят гидразин, аммиак и продукты их термокatalитического разложения. Рассчитаны для возможных условий неравновесного рабочего процесса значения пустотного удельного импульса.

Ключевые слова: химическая неравновесность, гидразин, аммиак, термокatalитическое разложение, термодинамический расчет, ЖРД, газогенератор

В жидкостных ракетных двигателях малой тяги (ЖРД МТ), работающих на содержащих гидразин топливах в системе управления летательными аппаратами, преимущественно на режимах кратковременного включения из-за относительно малого времени протекания рабочих процессов возникает возможность присутствия в рабочем теле как продуктов реакции неполного термического или термокatalитического разложения гидразина, так и его паров [1, 2], образующих неравновесную химически активную среду.

Аналогичное по составу и свойствам рабочее тело образуется в жидкостных газогенераторах с двухзонным рабочим процессом [3], когда в высокотемпературной зоне компоненты топлива, например, азотный тетроксид N_2O_4 и гидразин N_2H_4 , реагируют при близком к стехиометрическому соотношению компонентов, а заданные свойства генерируемого рабочего тела достигаются во второй, низкотемпературной зоне, в которую подается избыточный компонент – горючее, например, гидразин или аммиак (рис. 1).

Причем соотношение компонентов в первой зоне задается таким, чтобы при избытке горючего (при коэффициенте избытка окислителя $\alpha_1 \leq 1$) воспламенение и горение в ней протекали устойчиво преимущественно в кинетическом режиме, чему, как правило, соответствует температура не менее 1500 К.

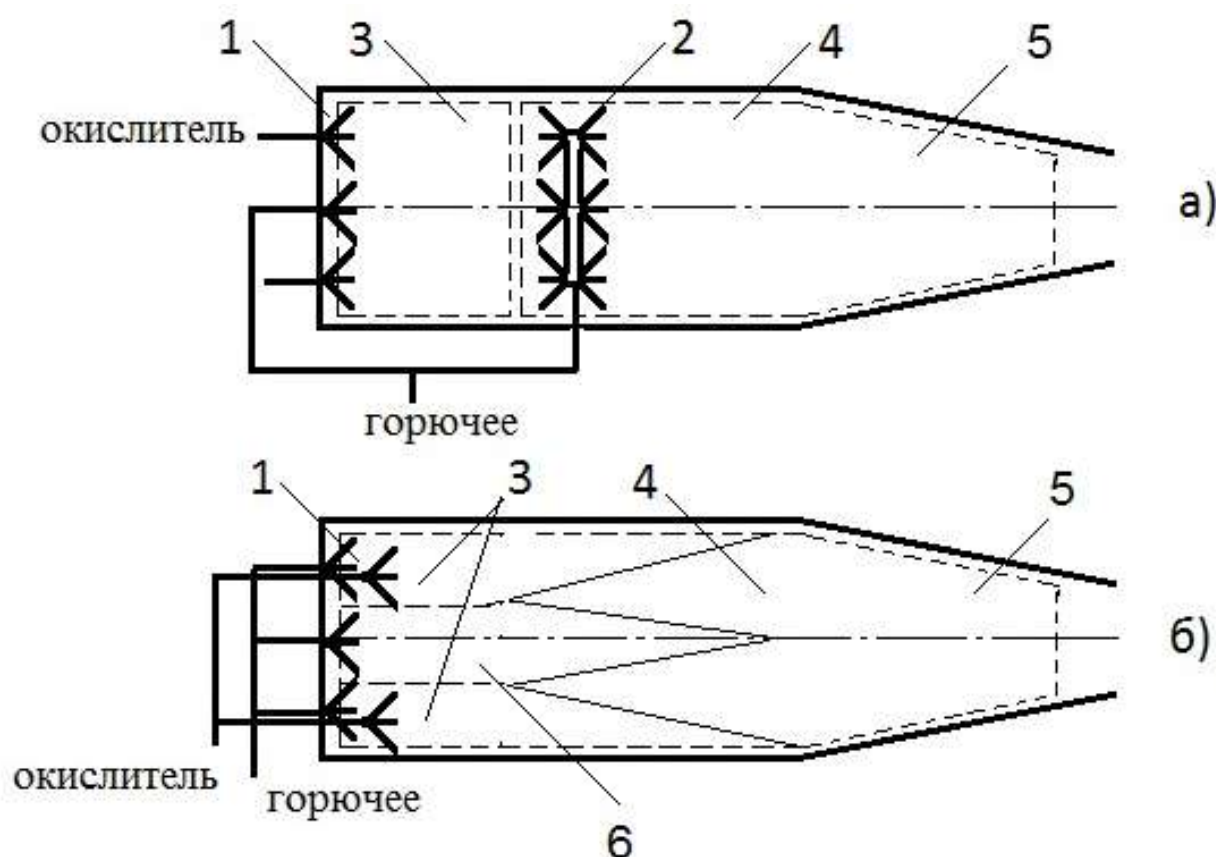


Рис. 1. Схема организации рабочего процесса в ЖГГ с продольным расположением зон (а) и с чередованием зон по радиусу (б) единой камеры сгорания ГГ. 1 – смесительная головка; 2 – коллектор подачи избыточного горючего; 3 – зона устойчивого горения (1-я зона); 4 – зона балластировки (2-я зона); 5 – зона выравнивания температур и концентраций; 6 – зона с избыточным содержанием балластирующего горючего

При этом температура продуктов сгорания на выходе из второй зоны в большинстве случаев не превышает 500 ... 1000 К при $\alpha_{II} < 1$, что достигается балластировкой продуктов сгорания топлива, поступивших во вторую зону из первой, горючим, в частности, гидразином с интенсивным снижением температуры рабочего тела с градиентом порядка $10^7 \dots 10^6$ К/с, который обеспечивает так называемое «закаливание» (по Я.Б. Зельдовичу, [4]) или «замораживание» [3] как прекращение химического взаимодействия между компонентами рабочего тела и сохранение их состава и концентраций в данном предельно химически неравновесном состоянии.

В общем случае неравновесное состояние реальных рабочих тел с избытком горючего, в частности, термически нестабильного гидразина [5, 6], находится в диапазоне между описанным выше предельно химически неравновесным и равновесным по всем параметрам. Проектирование ЖРД, ЖРДМТ и энергодвигательных установок на их основе,

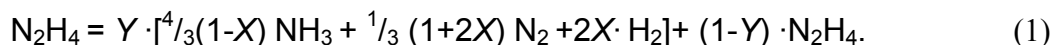
рабочие тела которых находятся в неравновесных состояниях, должно вестись с учетом этих особенностей неравновесного процесса, тогда как методики термодинамических расчетов в большинстве своем отражают модели полной равновесности [7].

Целью данного исследования является разработка методики термодинамического моделирования неравновесного состава и свойств рабочего тела, содержащего продукты разложения гидразина как одного из часто применяемых компонентов ракетных топлив.

Поставленная цель и сопутствующие задачи решаются на основе термодинамического расчета с использованием программных комплексов «Астра4.рс» и «Терра» [7], в которых заложен принцип отыскания равновесного состава многокомпонентной химически реагирующей смеси, что применительно к камере сгорания (КС) ЖРД соответствует бесконечно большому времени пребывания продуктов сгорания. В действительности объемы КС имеют очевидные ограничения, что объективно обуславливает возможное отклонение состава продуктов сгорания от равновесного.

В такой постановке химическую неравновесность (как состояние противоположное равновесному) можно формально моделировать вычислением, заданием и фиксацией абсолютного содержания компонентов, свойства которых эквивалентны кажущейся химической инертности [3], тогда как остальные процессы энерго- и массообмена описываются в равновесном приближении.

Рассмотрим подробнее особенности рабочего процесса при использовании в качестве горючего гидразина. В частности, должны быть учтены свойства гидразина [5, 6], подвергаемого термическому и/или термokatалитическому разложению по уравнению реакции



Здесь в общем случае коэффициент $0 \leq Y \leq 1$ отражает массовую долю гидразина, претерпевшего экзотермическое термokatалитическое или термическое разложение, тогда как доля $(1-Y)$ гидразина присутствует в термически равновесном рабочем теле в форме пара. Массовая доля эндотермического разложения образовавшегося аммиака NH_3 параметрически задается коэффициентом $0 \leq X \leq 1$. При этом сочетание $Y=1$ и $X=1$ отражает состояние предельного или полного химического, теплового и фазового равновесия, описываемого комплексом [7] «по умолчанию», т.е. без модификации методики заданием специальных особых условий.

Конкретное значение степени химической неравновесности можно оценить, сопоставляя продолжительность нахождения реагентов в зоне реакции и время релаксации, под которым будем понимать период, продолжительность которого достаточна для установления 98% концентраций всех реагентов от их равновесных значений. Например, при отсутствии катализатора в характерном для ЖРД малой тяги и газогенераторов диапазоне температуры 700...1500 К время релаксации меняется на 15 порядков при типичном времени пребывания в камере сгорания до нескольких миллисекунд, например, $5 \cdot 10^{-3}$ с [8].

Таблица 1. Расчетное время установления химического равновесия (секунды) при давлении 3,92 МПа (40 кГс/см²) [8, с. 70] и характеристика полноты завершения реакции разложения аммиака X как функции температуры

	Реакция	$T=700\text{ К}$	1000 К	1200 К	1500 К
1	$\text{NH}_3 \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$	$3,54 \cdot 10^{12}$	$1,11 \cdot 10^4$	6,31	$5,02 \cdot 10^{-3}$
		$X=0,822$	0,9856	0,9951	0,9999
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$9,25 \cdot 10^{-9}$

В частности, в таблице 1 представлены данные из [8, с. 70] в нашей обработке, где значение X в строке 1 соответствует значению равновесной степени диссоциации аммиака, рассчитанной по методике и программе [7].

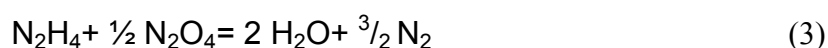
Значения времен релаксации для реакции восстановления CO_2 до CO , записанной с двунаправленной стрелкой $\leftrightarrow$, т.е. обратимой и идущей одновременно в двух направлениях с равными скоростями, характеризуют масштаб времени пребывания рабочего тела в зоне реакции, достаточный для установления равновесных концентраций, притом что формально равновесная реакция пиролиза аммиака (строка 1) записана через однонаправленную стрелку $\rightarrow$. Это отражает отмеченный в работе [4, с.15] факт: вблизи состояния динамического равновесия можно пренебречь обратной реакцией и обратимую реакцию рассматривать и моделировать как однонаправленную, которая в нашем случае практически прекращается в зоне баллаستировки (фиксируется количество аммиака как термостабильного вещества, т.е. происходит закаливание или замораживание), но идет равновесно в высокотемпературной зоне, расчет которой можно вести в равновесном приближении [7].

Этому представлению отвечает двухстадийная методика расчета, когда 1 кг равновесных продуктов разложения или сгорания гидразина, например, с азотным тетроксидом N_2O_4 при коэффициенте избытка окислителя α_I балластируется g килограммами гидразина, снижающего коэффициент избытка окислителя генерируемого рабочего тела до заданной величины α_{II} . Аналогично [3], значение коэффициента балластировки g может быть рассчитано по соотношению:

$$g = \frac{\dot{m}_{r\text{ II}}}{\dot{m}_{r\text{ I}} + \dot{m}_{o\text{ I}}} = \frac{\frac{\alpha_I}{\alpha_{II}} - 1}{1 + \alpha_I K_{m0}}, \quad (2)$$

где: $\dot{m}_{r\text{ I}}, \dot{m}_{o\text{ I}}$ – расходы горючего и окислителя в 1-ю зону соответственно; $\dot{m}_{r\text{ II}}$ – расход гидразина во 2-ю зону; K_{m0} – стехиометрическое соотношение компонентов для данного топлива, в частности, для гидразина и азотного тетрооксида $K_{m0} = 1,43565$.

Термодинамические расчеты по модели равновесного приближения для коэффициентов избытка окислителя $\alpha=1$ и $\alpha=0,141$ (строки 1 и 2 таблицы 2) можно считать моделирующими состав и свойства продуктов сгорания непосредственно в зоне стехиометрической реакции с температурой более 3000 К



и в первой зоне газогенератора, где устанавливается характерная для газогенераторов температура ~ 1500 К и близкая к 1 степень термической диссоциации аммиака (его возможная максимальная концентрация около 41,6 моль/кг).

Таблица 2. Результаты моделирования состава и свойств химически неравновесного рабочего тела с избытком гидразина

	α	T	M_{H_2} , моль/кг	M_{N_2} , моль/кг	M_{H_2O} , моль/кг	M_{NH_3} , моль/кг	$M_{N_2H_4}$, моль/кг	R, Дж/(кг·К)
1	1,0	3322	2,137	18,96	22,64	$2,47 \cdot 10^{-4}$	-	287,0
2	0,141	1500	44,31	27,69	7,319	0,1822	-	661,0
3	0	931	56,86	29,36	-	3,702	-	747,6
4	0	1628	0,9122	10,76	-	41,00	-	437,5
5	0	1090	0	6,935	-	27,74	10,40	374,8
6	0,125	1593	9,222	13,82	6,614	17,00	5,790	436,1
7	0,125	1250	34,72	22,32	6,614	10^{-4}	5,790	577,4
8	0,125	1435	45,95	27,99	6,614	0,2334	-	671,8

В качестве базы для сравнительного анализа в строке 3 данной таблицы приведены результаты термодинамического расчета равновесного состава и свойств продуктов самоподдерживающегося экзотермического разложения гидразина по уравнению (1) для $Y=1$ и равновесного значения X . Температуре 931К соответствуют времена разложения аммиака (см. таблицу 1), которые не могут обеспечиваться в газогенераторах, т.е. в действительности для характерных времен нахождения реагентов в камере газогенератора не более $10^{-3} \dots 10^{-2}$ с аммиак практически не диссоциирует и сохраняется в молекулярном состоянии.

Моделируя эту химическую неравновесность, аналогично [3], фиксацией содержания аммиака на уровне, близком к максимально возможному, например, $fix=NH_3-41$ (моль/кг), получаем (строка 4 в таблице 2) значительно отличающиеся от равновесных состав и свойства продуктов газогенерации. Отметим практическое совпадение результатов расчета при моделировании этой неравновесности исключением из базы данных водорода оператором $del=H_2$, что, однако, представляется формальным приемом, не отражающим физический механизм возникновения данной неравновесности, но точнее моделирующим полное отсутствие разложения аммиака.

Однако практически температура генерируемого рабочего тела может быть значительно ниже значений, полученных расчетом по данной методике, значительная химическая неравновесность образуется из-за разложения только части гидразина, а оставшийся гидразин находится в составе рабочего тела в виде паров, содержание которых задается текущим значением коэффициента Y .

Неравновесность этой физической природы можно моделировать фиксацией концентрации паров гидразина как условно стабильного инертного компонента. Например, ситуацию отсутствия диссоциации аммиака и экзотермического разложения только 75% ($Y=0,75$ и $X=1$) от подаваемого в газогенератор гидразина задает файл исходных данных

```

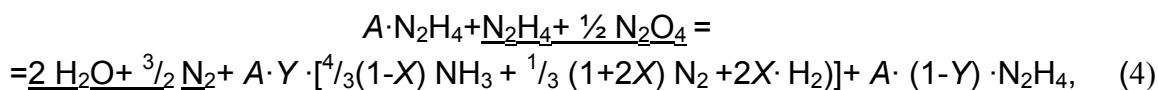
I=0, P=15, Pa=KP,
(1%N2H4[1559.3]),
Fix=N2H4-10.4,
del=H2;

```

Результаты моделирования данной химической неравновесности, возникающей в результате значительных отличий реального рабочего процесса от его идеального равновесного представления, приведены в строке 5 таблицы 2.

Предложенные методы моделирования химической неравновесности, возникающей в содержащих аммиак продуктах газогенерации, могут применяться и к расчету состава и свойств двухкомпонентных восстановительных газогенераторов, работающих на компонентах «гидразин – азотный тетрооксид», когда имеет место двухпараметрическая неравновесность: из-за неполноты диссоциации аммиака (степень диссоциации $0 \leq X \leq 1$) и массовой доли вступающего в реакцию гидразина Y , когда $G=1-Y$ от всего подаваемого в газогенератор гидразина присутствуют в продуктах газогенерации в виде паров.

Мольные концентрации, фиксация которых моделирует возникающую таким образом химическую неравновесность, могут быть рассчитаны по условному уравнению химической реакции



в котором подчеркнутые пары слагаемых в левой и правой частях уравнения отражают стехиометрическую реакцию между компонентами по уравнению (3), а X – степень диссоциации метана, Y – доля избыточного по отношению к стехиометрическому уравнению $A \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ гидразина, которая разлагается по уравнению (1).

Мольный коэффициент A определяет соотношение компонентов K_m или коэффициент избытка окислителя α , с которыми связан соотношением

$$K_m = K_{m0} / (1+A) = K_{m0} \alpha.$$

После умножения левой и правой частей уравнения (4) на нормирующий множитель

$$Q = 1000 / [(1+A)\mu_{\text{N}_2\text{H}_4} + 0,5 \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}],$$

где молекулярные массы гидразина $\mu_{\text{N}_2\text{H}_4}$ и азотного тетраоксида $\mu_{\text{N}_2\text{O}_4}$ выражены в граммах, мольные коэффициенты принимают значения, соответствующие мольным содержаниям вещества в 1 килограмме продуктов газогенерации.

В качестве примера моделирования двухпараметрической неравновесности продуктов газогенерации по предложенной методике выполним расчеты для заданных коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0,125$, доли разложения избыточного гидразина $Y = 0,75$ при близкой к нулю степени термической диссоциации аммиака $X = 10^{-4}$.

Этим исходным данным и модели неравновесности соответствуют фиксируемые содержание аммиака $M_{\text{NH}_3} = 17,3$ и паров гидразина $M_{\text{N}_2\text{H}_4} = 5,79$ и отвечает файл для программного комплекса «Астра 4.рс» или «Терра»


```

I=0, P=15, Pa=KP,
fuel=(N2H4[1559.3]),
ox=(N2O4[-212.5]),
fix=N2H4-5.79,
fix=N1H3-17.3,
Alpha=0.125;

```

Полученные расчетом значения поместим в строку 6 таблицы 2.

Замена в файле исходных данных значения фиксируемой концентрации аммиака на $\text{fix}=\text{N1H3}-0.0001$ моделирует его практически полное разложение как предельный вариант реализации рабочего процесса (см. строку 7 таблицы 2). Результаты, представленные в 6 и 7 строках в качестве предельных границ и мажоранты и миноранты температуры, задают ленту решения, содержащую близкие к реальным зависимости характеристик генерируемого рабочего тела от степени химической неравновесности. Существенное влияние моделируемой неравновесности подтверждается отличиями значений температуры и расходного комплекса, полученных с учетом неравновесности (строки 6 и 7) и в равновесном приближении (строка 8).

Предложенная методика моделирования неравновесности применима непосредственно к расчету пристеночного слоя, образованного для организации внутреннего охлаждения подачей гидразина, который испаряется и разлагается без присутствия катализатора и вне каталитического влияния материала стенки камеры с образованием продуктов, состав которых описывается уравнением (1). Поскольку скорость разложения гидразина при температуре кипения менее 0,1% в сутки, а при 320 К не превышает 10% в минуту [5, с.104], массовая доля паров гидразина по мере удаления от смесительной головки снижается от 1 ($Y \approx 0$) при медленно возрастающей температуре в зоне кипения гидразина при данном давлении в камере – около 400 К – только до значений $Y \approx 0,9 \dots 0,95$, соответствующих температуре начала экзотермического разложения 473...573 К, и уменьшением практически до нуля, $Y \approx 0,09 \dots 0,095$, при дальнейшем увеличении температуры до 630...650 К [5], при том, что в отсутствии катализа текущие значения степени разложения аммиака $X \approx 0,25 \dots 0,4$ [1] или даже $X \leq 0,1$ [5], что значительно ниже равновесных значений (см. табл. 1).

Эти данные, если не учитывать гетерогенный катализ материала стенки, позволяют пренебречь разложением паров гидразина при температурах, меньших 500...600 К, по крайней мере при давлениях до 8 МПа [6], и моделировать связанную с этим двухпараметрическую неравновесность, соответствующую значениям пары коэффициентов X и Y .

Поскольку, согласно обобщению данных исследований [1–6], конкретное сочетание значений коэффициентов X и Y определяется особенностями конструкции камеры сгорания ЖРД или газогенератора, определенный интерес представляет численное моделирование влияния неравновесности с определением предельных диапазонов изменения существенных характеристик рабочего тела и соответствующей условной ракетной камеры. В качестве примера двухпараметрического моделирования выполнены расчеты для работающего на гидразине ЖРД МТ с давлением в камере $p_k = 1,5$ МПа и в выходном сечении

сопла $p_a = 0,015$ МПа, течение в котором принималось предельно химически неравновесным – течение инертного газа постоянного состава, т.к. по отношению к времени пребывания рабочего тела в сопле $\tau_{пр} < 10^{-3}$ с при температуре меньше 1000...1500 К скорости всех химических реакции в рабочем теле близки к нулю.

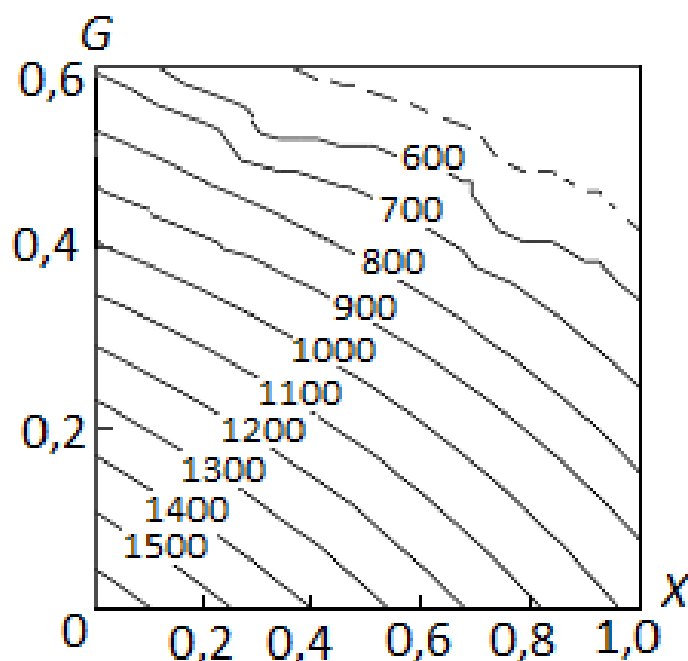


Рис. 2. Поле температуры неравновесных продуктов разложения гидразина

Характерные результаты расчета представлены на рис. 2, где по оси абсцисс отложены степени разложения аммиака $0 \leq X \leq 1$, по оси ординат – массовая доля паров гидразина в рабочем теле $G = 1 - Y$, а нанесенные изотермы с шагом $\Delta T \approx 100 \pm 20$ К задают пространство режимов работы, ограниченное диапазоном температуры на входе в сопло $500 \dots 600 \text{ К} \leq T_k \leq 1640 \text{ К}$ («размытая», нечеткая граница $T_k \approx 500 \dots 600 \text{ К}$ нанесена пунктиром). При этом каждому возможному режиму работы (соответствующим параметрам X и Y , температуре T_k и составу рабочего тела) соответствует конкретное значение пустотного удельного импульса $I_{y.п.}$. Причем сочетание параметров рабочего процесса вне этой границы энергетически нереализуемо (при принятых допущениях), что косвенно выражается отсутствием сходимости итерационного процесса, положенного в основу алгоритма [7].

С позиций получения максимального удельного импульса степень неравновесности генерируемого рабочего тела, характеризуемая значениями X и Y , является доминирующим аргументом, диапазон влияния которого задается нижней границей – минорантой, соответствующей равновесному соотношению концентраций аммиака и продуктов его разложения $X = X_{\text{равн}}$, и верхней границей, отвечающей отсутствию пиролиза аммиака ($X = 0$). Для рассматриваемого ЖРД МТ количественные данные, полученные по описанной методике, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Зависимость пустотного удельного импульса ЖРД МТ от характеристик неравновесности рабочего тела.

<i>G</i>	0	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6
<i>X</i>_{равн}	0,0151	0,0162	0,0214	0,031	0,0661	0,256	0,439	0,702
<i>T</i>_к, К	878	870	836	795	719	595	539	471
<i>I</i>_{у. п.}, м/с	1977	1962	1906	1833	1690	1409	1262	1098
<i>X=0</i>								
<i>T</i>_к, К	1643	1627	1564	1448	1320	978	срыв	срыв
<i>I</i>_{у. п.}, м/с	2346	2331	2269	2190	2024	срыв	-	-

Отметим, что химическая неравновесность или квазиравновесность в виде наличия условно стабильных паров гидразина и неравновесной смеси аммиака и продуктов его пиролиза, разработанные варианты моделирования которой реализуются апробированным программным обеспечением [7], отражает также и так называемое «неполное горение» [9], признаками которого является пониженная, по сравнению с рассчитанной в равновесном приближении, температура рабочего тела, а также некоторое количество избыточного компонента топлива, в частности, горючего, не вступающего в химические реакции и находящегося в продуктах горения или газогенерации в виде паров. Это позволяет рассматривать описанные модели неравновесности как основу методики оценки потерь удельного импульса вследствие неполного горения.

Приемлемое для количественных проектных оценок соответствие полученных по этим методикам значений экспериментальным данным подтверждается практической апробацией примененного программного обеспечения [7] и баз данных [10] до давлений 10...15 МПа. Для расчетов для больших давлений требуется переход к математическим моделям, учитывающим свойства газообразных компонентов как реальных газов с соответствующим уравнением состояния [11].

Выводы

На основе выполненного анализа физической картины рабочего процесса с высокотемпературным сжиганием гидразина и снижением температуры продуктов сгорания подачи избыточного горючего и предложенной Зельдовичем Я.Б. модели «закаливания» разработана методика двухпараметрического моделирования возникающей при этом химической неравновесности, которая может использоваться для расчета параметров рабочего тела, генерируемого восстановительными ЖГГ, а также для оценки потерь удельного импульса ракетных двигателей.

Проведенные расчеты с использованием программных комплексов «Астра4.рс» и «Терра» показали существенное влияние неравновесности рассмотренного типа на состав продуктов газогенерации и их температуру с отклонением от равновесных значений до 500...800 К и, а также на расчетное значение пустотного удельного импульса, отличающегося от полученного в равновесном приближении на 15...50%.

Список литературы

1. Бирюков В.И., Козлов А.А. Внутрикамерная неустойчивость рабочего процесса в дросселируемых ЖРД. М.: Изд-во МАИ-ПРИНТ, 2007. 384 с.
2. Якутин А. В., Коломенцев А. И. Математическое моделирование газожидкостных течений в микроканалах различной геометрии с учетом химических реакций, трения и теплообмена с окружающей средой // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева. 2012. №2 (42). С.112–116.
3. Дорофеев А.А., Ягодников Д.А., Чертков К.О. Особенности расчета состава и температуры продуктов сгорания переобогащенных кислород-метановых топлив // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2015. №10. С. 85–95
DOI: [10.18698/0536-1044-2015-10-84-94](https://doi.org/10.18698/0536-1044-2015-10-84-94)
4. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 479 с.
5. Химмотология ракетных и реактивных топлив / Братков А.А., Серегин Е.П., Горенков А.Ф. и др. / Под ред. А.А. Браткова. М.: Химия, 1987. 304 с.
6. Штейнберг А.С. Быстрые реакции в энергоемких системах: высокотемпературное разложение ракетных топлив и взрывчатых веществ. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 208 с.
7. Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Инженерный журнал: наука и инновации. 2012. №1. С. 240-249. DOI: [10.18698/2308-6033-2012-1-31](https://doi.org/10.18698/2308-6033-2012-1-31)
8. Беляев Н.М. Системы наддува топливных баков ракет / Под ред. В.М. Ковтиненко. М.: Машиностроение, 1976. 336 с.
9. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справочник: В 10 т. Т. 1. М.: ВИНТИ АН СССР, 1971–1979. 266 с.
10. Термические константы веществ // Химические науки и образование в России: сайт. Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html> (дата обращения 06.01.2016).
11. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. – М.: Научный мир, 2002. 184 с.

Thermodynamically Modeled Non-equilibrium Structure of Combustion Products and Decomposition of Hydrazine-based Liquid Propellants

A.A. Dorofeev^{1,*}, D.M. Yagodnikov¹

[*a.a.dorofeev@bmstu.ru](mailto:a.a.dorofeev@bmstu.ru)

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

Keywords: chemical nonequilibrium, hydrazine, ammonia, thermocatalytic decomposition, thermodynamic calculation, liquid rocket engine, pre-chamber

The paper studies the emerging hallmarks and the characteristics of a two-parameter chemical non-equilibrium structure of the combustion products of liquid propellants as applied to the low-thrust liquid propellant engines (LT LPE) operating in the aircraft control system. The study is based on hydrazine and nitrogen tetroxide products. The paper also analyses the catalytic and thermal decomposition of these substances in terms of inter-conditionality of the working process components in the combustion chamber and liquid pre-burner. The paper offers a technique to simulate these types of non-equilibrium as applied both to the a priori estimate and to the parametric optimization of LT LPE performance. It presents the possible equations of chemical dissociation reactions of hydrazine under various conditions, which determine a chemical disequilibrium of the process, and gives the examples to specify the source files for the software systems "Astra 4.rs" or "Terra".

The technique is implemented and tested on the basis of the software systems "Astra4.rs" and "Terra" in calculating the structure and properties of the liquid propellant combustion products, which include hydrazine, combustion products, ammonia, and products of their catalytic thermal decomposition. The paper provides numerical values of the upper and lower concentration limits of the non-equilibrium of a generated propellant, which correspond to the equilibrium ratio of concentrations between ammonia and products of its decomposition, as well as meet the absence of ammonia pyrolysis. For possible conditions of the non-equilibrium work process the values of void specific impulse are calculated.

References

1. Biryukov V.I., Kozlov A.A. *Vnutrikamernaya neustoiichivost' rabocheho protsessa v drosseliruemykh ZhRD* [Intrachamber instability of the working process in LRE throttling.]. Moscow, MAI-PRINT Publ., 2007. 384 p. (in Russian).

2. Yakutin A. V., Kolomentsev A. I. Mathematical modeling of gas-liquid flow in microchannels of various geometry under chemical reactions, friction and heat exchange. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta imeni akademika M.F. Reshetneva* = *Vestnik SibGAU*, 2012, Iss.2. pp.112-116. (in Russian).
3. Dorofeev A.A., Yagodnikov D.A., Chertkov K.O. Special Features of Calculating the Composition and Temperature of Combustion Products of Superrich Oxygen-Methane Fuel. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Mashinostroenie* = *Proceeding of Higher Educational Institutions. Machine Building*. 2015. Iss.10. pp. 85–95. (in Russian).
DOI: [10.18698/0536-1044-2015-10-84-94](https://doi.org/10.18698/0536-1044-2015-10-84-94)
4. Zel'dovich Ya.B., Barenblatt G.I., Librovich V.B., Makhviladze G.M. *Matematicheskaya teoriya gorenija i vzryva* [The mathematical theory of combustion and explosion]. Moscow, Nauka Publ., 1980. 479 p. (in Russian).
5. Bratkov A.A., Seregin E.P., Gorenkov A.F et al. *Khimotologiya raketnykh i reaktivnykh topliv* [Chemmotology of rocket and jet fuels]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 304 p.
6. Shteinberg A.S. *Bystrye reaktsii v energoemkikh sistemakh: vysokotemperaturnoe razlozhenie raketnykh topliv i vzryvchatykh veshchestv* [Fast response in power-intensive systems: high-temperature decomposition of rocket propellants and explosives] – Moscow, Fizmatlit Publ., 2006. 208 p. (in Russian).
7. Trusov B.G. Code System for Simulation of Phase and Chemical Equilibriums at Higher Temperatures. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii* = *Engineering Journal: Science and Innovation*, 2012, Iss.1, pp.240-249. (in Russian). DOI: [10.18698/2308-6033-2012-1-31](https://doi.org/10.18698/2308-6033-2012-1-31)
8. Belyaev N.M. *Sistemy nadduva toplivnykh bakov raket*. [Pressurization system fuel tanks missiles]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1976. 336 p. (in Russian).
9. Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoistva produktov sgoraniya: Spravochnik: V 10 t. T. 1. Moscow, VINITI AN SSSR, 1971–1979. 266 p. (in Russian).
10. Termicheskie konstanty veshchestv. *Khimicheskie nauk i obrazovanie v Rossii*: website. Available at: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>, accessed 06.01.2016. (in Russian).
11. Belov G.V. *Termodinamicheskoe modelirovanie: metody, algoritmy, programmy*. [Thermodynamic modelling: methods, algorithms, programs]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2002. 184 p. (in Russian).