

高能合成煤油 GN-1 性能研究*

张 星, 姚传奇, 蒋榕培, 游 岳, 孙海云, 方 涛

(北京航天试验技术研究所 航天绿色推进剂研究与应用北京市重点实验室, 北京 100074)

摘 要: 为了获得高能合成煤油 (GN-1 煤油) 物化性能随温度和压力的变化规律, 掌握 GN-1 煤油与现役火箭煤油在应用特性方面的差异, 采用理论计算和实验方法, 对 GN-1 煤油在物化性能 (密度、黏度、定压比热容、导热系数、表面张力) 变化规律、安全特性 (闪点、自燃温度、燃点、爆炸极限、毒性)、流动传热与结焦特性以及点火延迟特性进行了研究, 并与火箭煤油进行了对比。通过实验研究得到了最高温度不超过 200℃, 最高压力不超过 25MPa 下 GN-1 煤油的密度、黏度、定压比热容、导热系数、表面张力实验数据, 结合理论计算, 获得了 GN-1 煤油在 -40~350℃, 0.1~60MPa 内热物性变化规律, 并与火箭煤油进行了对比。此外, 研究结果还表明: GN-1 煤油的闪点为 40℃ (低于火箭煤油闪点 74℃), 自燃温度为 305℃ (高于火箭煤油自燃温度 225℃), 燃点为 47℃ (低于火箭煤油燃点 82℃), 爆炸极限为 0.44%~2.9% (40℃), GN-1 煤油和火箭煤油急性经口毒性 $LD_{50} > 5000\text{mg/kg}$ 。在入口压力 10MPa, 流速 10m/s, 内壁温 480℃ 条件下, GN-1 煤油的传热系数比火箭煤油提高 14.4%。在采用 GH3128 高温合金管条件下, GN-1 煤油出口油温 220℃ 时试验段平均结焦速率是出口油温 150℃ 时的 4.43 倍, GN-1 煤油 316L 不锈钢管路中试验段平均结焦速率为 GH3128 高温合金管路中的 22.3%。在 970~1105K 内, GN-1 煤油的点火延迟时间为火箭煤油的 55.6%~69.3%。

关键词: 高能合成煤油; GN-1; 液氧/煤油; 理化性能; 安全性能; 流动传热

中图分类号: V511.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2021) 07-1671-10

DOI: 10.13675/j.cnki. tjjs. 200628

Performance of High Energy Synthetic Kerosene GN-1

ZHANG Xing, YAO Chuan-qi, JIANG Rong-pei, YOU Yue, SUN Hai-yun, FANG Tao

(Beijing Key Laboratory of Research and Application for Aerospace Green Propellants,
Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: In order to obtain the change law of the physical and chemical properties of high-energy synthetic kerosene (GN-1 kerosene) with temperature and pressure, and to grasp the difference in application characteristics between GN-1 kerosene and rocket kerosene in service, theoretical calculations and experimental methods were used to investigate the physical and chemical properties (density, viscosity, constant pressure specific heat capacity, thermal conductivity, surface tension) change law, safety characteristics (flash point, spontaneous combustion temperature, ignition point, explosion limit, toxicity), flow heat transfer and coking characteristics, and ignition delay characteristics, which were compared with rocket kerosene. The experimental data of density, viscosity, specific heat capacity, thermal conductivity and surface tension of GN-1 kerosene at the highest temperature not exceeding 200℃ and the highest pressure not exceeding 25MPa were obtained through experimental

* 收稿日期: 2020-08-24; 修订日期: 2020-10-10。

作者简介: 张 星, 硕士, 工程师, 研究领域为液体推进剂。E-mail: zxx03@163.com

通讯作者: 蒋榕培, 博士, 高级工程师, 研究领域为液体推进剂。E-mail: jiangrongpei@126.com

引用格式: 张 星, 姚传奇, 蒋榕培, 等. 高能合成煤油 GN-1 性能研究[J]. 推进技术, 2021, 42(7):1671-1680. (ZHANG Xing, YAO Chuan-qi, JIANG Rong-pei, et al. Performance of High Energy Synthetic Kerosene GN-1[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2021, 42(7):1671-1680.)

research. The physical and chemical properties change laws in the range of $-40\sim 350^{\circ}\text{C}$, $0.1\sim 60\text{MPa}$ of GN-1 kerosene were obtained by theoretical calculations, which were compared with rocket kerosene. In addition, the research results also show that the flash point of GN-1 kerosene is 40°C (lower than that of rocket kerosene 74°C), the spontaneous combustion temperature is 305°C (higher than that of rocket kerosene 225°C), and the ignition point is 47°C (lower than that of rocket kerosene 82°C), the explosion limit range of GN-1 kerosene is $0.44\%\sim 2.9\%$ (40°C), the acute oral toxicity LD_{50} values of GN-1 kerosene and rocket kerosene are both over 5000mg/kg . At an inlet pressure of 10MPa , a flow rate of 10m/s , and the inner wall temperature of 480°C , the heat transfer coefficient of GN-1 kerosene is 14.4% higher than that of rocket kerosene. Under the condition of using GH3128 high temperature alloy pipe, the test section average coking rate at the outlet oil temperature of GN-1 kerosene at 220°C is 4.43 times that of the outlet oil temperature at 150°C . The test section average coking rate of GN-1 kerosene in the 316L stainless steel pipeline is 22.3% that in the GH3128 high temperature alloy pipeline. In the temperature range of $970\sim 1105\text{K}$, the ignition delay time of GN-1 kerosene is $55.6\%\sim 69.3\%$ that of rocket kerosene.

Key words: High-energy synthetic kerosene; GN-1; Liquid oxygen/kerosene; Physical and chemical properties; Safety properties; Flow heat transfer

1 引言

火箭煤油具有绿色环保、常温可贮存等优点,用于大推力液体火箭发动机。提升煤油能量性能,进而提高火箭发动机比冲和火箭运载能力是新型火箭煤油研制的重要发展方向。俄罗斯早期研制了 T-1, RG-1 等石油基火箭煤油,并在联盟等型号上得到了成功应用^[1]。为了进一步提升发动机性能,俄罗斯在 20 世纪 60 年代首次合成出了具有更大密度和更高比冲(比 RG-1 煤油提高 7s 以上)的张力环燃料 синтин (syntin)^[2-3]。синтин 煤油于 20 世纪 70 年代开始规模化生产,后用于联盟 U2 运载火箭,使联盟 U2 火箭的载荷得到有效提升,成功发射了联盟 TM 飞船、进步号货运飞船以及第六代照相侦查卫星;此外,синтин 煤油还用于 RD-0124A,上面级液氧煤油发动机 RD-58M 性能提升,发动机比冲比石油基火箭煤油提高了 8s 以上。采用 синтин 煤油的型号共进行了至少 70 次飞行。синтин 也是迄今为止唯一成功应用的通过人工合成手段获得的高能火箭煤油^[4-6]。

近年来,北京航天试验技术研究所研制的高能合成煤油(GN-1 煤油)的性能达到 синтин 燃料水平^[7]。GN-1 煤油的参数如表 1 所示。GN-1 煤油属于人工合成的烃类燃料,主要成分性状为无色或淡黄色透明液体,分子结构为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$,平均分子量为 136g/mol ,沸点 158°C ,低于火箭煤油的沸程($\geq 188^{\circ}\text{C}$),冰点低于 -70°C ,进一步适配空间低温工作要求。GN-1 煤油的临界压力 2.81MPa ,略高于火箭煤油的临界压力(约 2.2MPa)。GN-1 煤油单喷嘴点火试验结果

表明,GN-1 煤油比现役火箭煤油的特征速度提升 2.2% ^[7];2020 年 4 月开展了 GN-1 煤油与现役火箭煤油 180kN 液氧煤油发动机整机热试车对比试验,结果表明 GN-1 煤油燃烧效率与火箭煤油相当,燃烧稳定,发动机冷却管道内 GN-1 煤油的传热效率比火箭煤油有明显提升,GN-1 煤油比冲比现役火箭煤油提高 8.5s ,推算该比冲增量可使大推力运载火箭有效载荷获得极为可观的提升,在发动机结构不进行大幅度改动的情况下提高发动机的运载能力。

Table 1 Parameters of GN-1 kerosene

Parameter	Value
Average formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
Molecular weight	136
Boiling point/ $^{\circ}\text{C}$	158
Freezing point/ $^{\circ}\text{C}$	<-70
Density(20°C)/(kg/m^3)	851
Viscosity(20°C)/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	1.248
Critical temperature/ $^{\circ}\text{C}$	367.28
Critical pressure/ MPa	2.81

GN-1 煤油尚属于国内首次工程研制,尚缺乏其较为完整的物化性能及应用特性研究资料。充分的性能研究数据(包括高温高压热物性、安全特性、流动传热与结焦特性以及点火延迟性能)是发动机性能设计基础。我国大推力液氧煤油火箭发动机采用主动冷却换热方式,火箭发动机的工作条件通常为高温高压,在发动机推力室主动冷却过程中,推进剂所处环境压力最高可达数十兆帕,煤油主体温度可以达到 250°C ,换热管道液壁温超过 450°C ^[8]。作为新

型火箭燃料,GN-1煤油的性能直接影响发动机热防护能力、输送方式和燃烧效果。

为了进一步深入研究GN-1煤油的性能特点,掌握GN-1煤油与现役火箭煤油的差异,本文主要采用实验研究和理论计算相结合的方法,开展GN-1煤油关键热物性、安全特性、流动传热与结焦、点火延迟特性等研究,建立可靠的物性推算方法,并与现役火箭煤油进行对比。

2 实验部分

实验试剂为GN-1煤油、火箭煤油。由于目前通用测试方法及条件限制,文中GN-1煤油和火箭煤油的热物性数据采用实验测试和理论计算相结合的方式获得。

GN-1煤油和火箭煤油的密度和黏度采用西安夏溪电子科技有限公司生产的振动弦密度黏度计进行测定,测量范围:温度 $-38\sim 110^{\circ}\text{C}$,压力 $0.1\sim 25\text{MPa}$ 。温度高于 110°C 或压力高于 25MPa 条件下,GN-1煤油的密度和黏度数据均通过理论计算获得,而火箭煤油的密度和黏度数据通过美国国家标准与技术研究院(NIST)的Supertrapp软件计算获得。

GN-1煤油和火箭煤油的定压热容测量采用西安夏溪电子科技有限公司生产的流动型比热计进行测定,测量范围:温度 $-40\sim 120^{\circ}\text{C}$,压力 0.1MPa 。温度高于 120°C 或压力 22MPa 条件下,GN-1煤油的定压热容数据均通过理论计算获得,而火箭煤油的定压热容数据通过美国国家标准与技术研究院(NIST)的Supertrapp软件计算获得。

GN-1煤油和火箭煤油的导热系数测量采用西安夏溪电子科技有限公司生产的热线法导热系数仪进行测定,测量范围:温度 $-40\sim 200^{\circ}\text{C}$,压力 $0.1\sim 25\text{MPa}$ 。温度高于 200°C 或压力高于 25MPa 条件下,GN-1煤油的导热系数数据均通过理论计算获得,而火箭煤油的导热系数数据通过美国国家标准与技术研究院(NIST)的Supertrapp软件计算获得。

GN-1煤油和火箭煤油的表面张力测量采用德国KRUSS仪器公司生产的BP100动态表面张力仪进行测定,测量范围: 30°C , 40°C , 50°C , 60°C 下的数据结果为实验测定,其余实验条件下GN-1煤油和火箭煤油的数据均通过理论计算获得。

闪点采用Anton Paar仪器公司生产的PMA 500闪点测定仪进行测定。

自燃温度采用吉林宏源科学仪器有限公司生产的自燃温度测试仪进行测定。

燃点采用吉林宏源科学仪器有限公司生产的燃点试验装置进行测定。

爆炸极限采用杭州仰仪科技有限公司生产的HWP21-30S爆炸极限测试仪进行测定。

传热试验采用电加热的方式,采用低电压、大电流直流电的方式对管壁进行加热。实验系统如图1所示。本次试验条件为:入口压力 10MPa ,管内径 2mm ,外径 3mm ,试验段为不锈钢管(316L),管长 22cm ,煤油在管内流速 10m/s 。

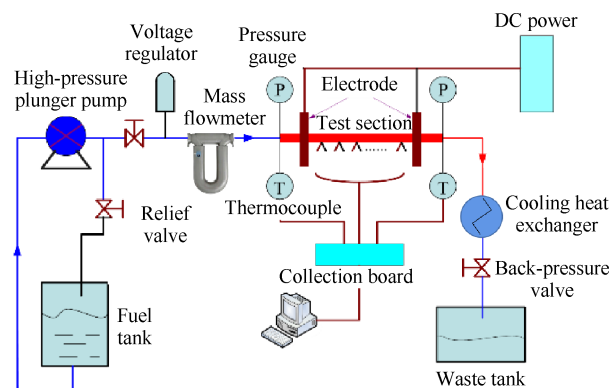


Fig. 1 Heat transfer test device system structure

结焦试验方法如下:将GN-1煤油以 10m/s 的流速进入传热试验装置中的试验段,入口压力为 4.0MPa ,出口压力为 3.2MPa ,试验段管材为不锈钢管(316L)或高温合金管(GH3128),试验段内径 1mm ,外径 2mm ,管长 22cm ,保持一定的出口油温,持续时间为 1h 。将试验段取下放入乙醇中浸泡 1h ,后将钢管放在 75°C 烘箱中烘干;将钢管切割成8段,每段长 3cm ;通入一定氧气,在高温反应炉中煅烧(650°C 恒温),将煅烧后的尾气冷凝分离,后通入GXH-1050E检测仪,通过测定 CO , CO_2 含量计算结焦量。

点火延迟特性研究方法:在直径 100mm 激波管设备上,利用反射激波后5区的高温环境为燃料提供自点火源。采用监测燃料点火过程中OH自由基的时间历史来判断点火的发生。采用在空气中(氧气摩尔分数 21%)氧气/燃料质量比为 2.5 的混合条件下进行,燃料点火环境压力恒定为 0.1MPa ,环境温度 $970\sim 1105\text{K}$ 。

所有的测试结果为三次测量数据的平均值。GN-1煤油的密度和黏度的实验测量不确定度为 0.5% ;GN-1煤油的导热系数的实验测量不确定度为 2.1% ;GN-1煤油的定压热容的实验测量不确定度为 2.9% ;GN-1煤油的表面张力的实验测量不确定度为 2.8% 。在 0.1MPa 下,火箭煤油的密度($-20\sim 110^{\circ}\text{C}$)、

黏度(-20~110℃)、导热系数(-40~200℃)、定压热容(-40~120℃)和表面张力(30~60℃)的实验测量不确定度分别为0.4%,0.4%,1.9%,3.1%,2.8%。闪点、自燃温度、燃爆炸极限的测量不确定度分别为2.7%,1.3%,2.7%,10%。结焦量测量不确定度为9.5%。GN-1煤油的密度的计算不确定度为1.6%;黏度的计算不确定度为9.1%;导热系数的计算不确定度为9.7%;定压热容的计算不确定度为10.6%;表面张力的计算不确定度为3.9%。相应条件下火箭煤油的密度、黏度、导热系数、定压热容和表面张力的计算值的不确定度分别为1.6%,1.6%,3.8%,5.7%,2.2%。

3 结果与讨论

3.1 高温高压理化性能研究

GN-1煤油的临界温度和临界压力分别为640.43K(367.28℃),2.81MPa。由于0.1~10MPa之间包含了GN-1煤油的临界点(或拟临界点),在该区域内各类物性会随着相态的变化而出现复杂的波动。大推力液氧煤油火箭发动机煤油管路内实际工况压力一般大于10MPa,因此重点研究0.1MPa和10~60MPa的物性规律。

3.1.1 密度

GN-1煤油高温高压密度数据计算主要基于比容平移法则的修正Peng-Robinson Equation(P-R方程)^[9]。由基团贡献法计算GN-1煤油的偏心因子 $\omega=0.317$ 。令比容平移量为 c , v_{eos} 为比容计算值, v_{exp} 为比容实验值,则 $c=v_{eos}-v_{exp}$,经比容修正后的P-R方程为

$$p = \frac{RT}{v+c-b} - \frac{a}{(v+c)^2 + 2(v+c)b - b^2} \quad (1)$$

按照文献[10-11]中的针对烃类化合物的处理方法得到GN-1煤油在0.1~60MPa下液相密度随温度的变化,如图2所示,可见相同压力条件下GN-1煤油密度随温度升高而降低,常压条件下,当温度高于150℃时,GN-1煤油逐渐发生相态变化,从液相变为气相。相同温度条件下,GN-1煤油密度随压力升高而增加。在温度较低时,GN-1煤油的密度随压力的变化较小,温度越高,GN-1煤油的密度随压力的变化越显著。

图3列出了-38~200℃(0.1MPa),20~350℃(60MPa)下的GN-1煤油与火箭煤油密度对比。由图可见GN-1煤油和火箭煤油在液相时GN-1煤油的密度始终大于火箭煤油的密度。且60MPa下,GN-1煤油与火箭煤油的密度差大于0.1MPa下两者的密度差。这主要是由于两种煤油的结构差异,GN-1煤油为张力环结

构的单一碳氢化合物,而火箭煤油为上百种碳氢化合物组分的混合物,包括烷烃、单环环烷烃、双环环烷烃、三环环烷烃、烯烃和芳烃等^[12]。

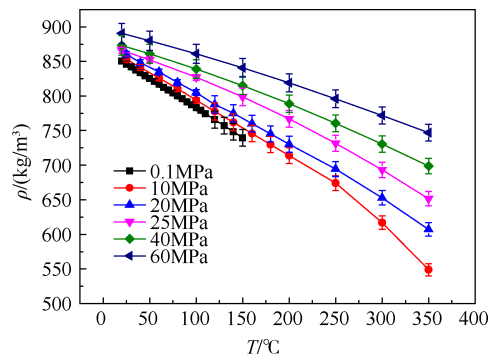


Fig. 2 Density variation of GN-1 kerosene with temperature under different pressures

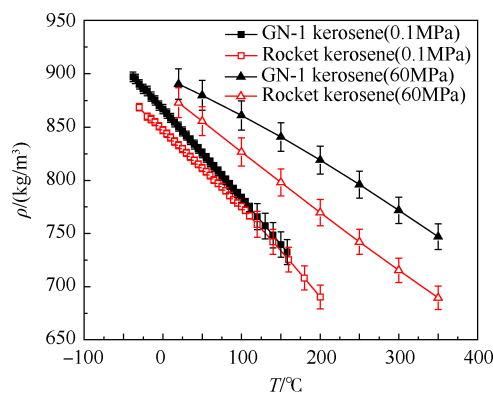


Fig. 3 Comparison of liquid density data of GN-1 kerosene and rocket kerosene at 0.1 MPa and 60 MPa

3.1.2 黏度

黏度可表示为以下四种独立分量贡献值的叠加

$$\eta(\rho, T) = \eta_0(T) + \eta_1(T)\rho + \Delta\eta(\rho, T) + \Delta\eta_c(\rho, T) \quad (2)$$

式中 $\eta_0(T)$ 表示稀薄气体对于黏度的贡献值, $\eta_1(T)\rho$ 表示初始密度线性依存项,可由Rainwater-Friend理论确定, $\Delta\eta_c(\rho, T)$ 表示近临界区域贡献值, $\Delta\eta(\rho, T)$ 表示黏度剩余值,代表了流体所有其他效应对黏度的作用结果。本文将第二项和第三项合并考虑,忽略第四项即临界区域贡献值。参照文献进行黏度计算^[13-14]。

GN-1煤油黏度在0.1~60MPa下随温度的变化如图4所示。可见相同压力条件下,GN-1煤油黏度随温度升高而降低,相同温度条件下,GN-1煤油黏度随压力升高而增加。在高温区,不同压力下的GN-1煤油黏度趋于一致,符合碳氢燃料的黏度变化规律^[15]。

-15~200℃(0.1MPa),20~350℃(60MPa)下GN-1煤油与火箭煤油黏度对比如图5所示。在该温度范

围内,相同温度和压力下,GN-1煤油的黏度始终小于火箭煤油的黏度值。

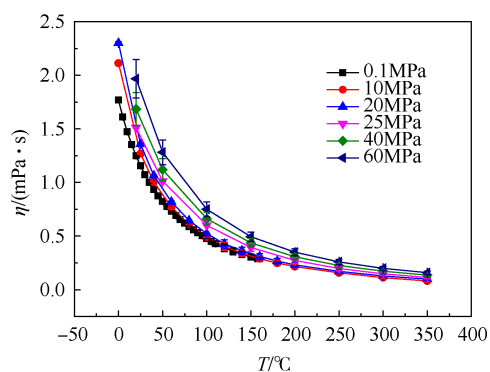


Fig. 4 Viscosity variation of GN-1 kerosene with temperature under different pressures

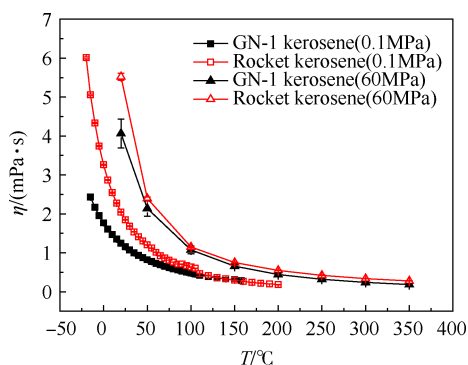


Fig. 5 Comparison of liquid viscosity data of GN-1 kerosene and rocket kerosene at 0.1MPa and 60MPa

3.1.3 导热系数

导热系数的计算采用了广义对应态原理,选择丙烷作为参考物质,并由实验数据拟合了形状因子等关键参数^[16]。得到GN-1煤油导热系数在0.1~60MPa压力下随温度的变化关系,如图6所示,相同压力条件下,GN-1煤油导热系数随温度升高先降低,之后趋于平稳。相同温度条件下,压力越高,GN-1煤油导热系数越大。

-40~200°C (0.1MPa), 20~250°C (60MPa)下的导热系数进行了对比,如图7所示,相同温度和压力条件下,GN-1煤油的导热系数大于火箭煤油的导热系数。导热系数大,有利于传热边界层内的热传导。

可以看出,压力在10MPa以上时,导热系数随着温度的升高先减小,后变平缓并趋于缓慢增大。实际上该区域处于超临界态,在超临界区域范围内,导热系数的变化规律类似于气体,是随着温度的升高而增大的。因此,导热系数在超临界压力下随着温度的升高先减小后缓慢增大是符合一般规律的。

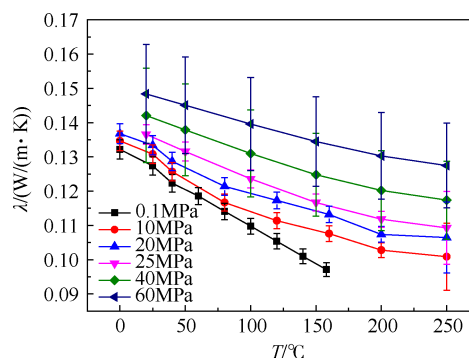


Fig. 6 Thermal conductivity variation of GN-1 kerosene with temperature under different pressures

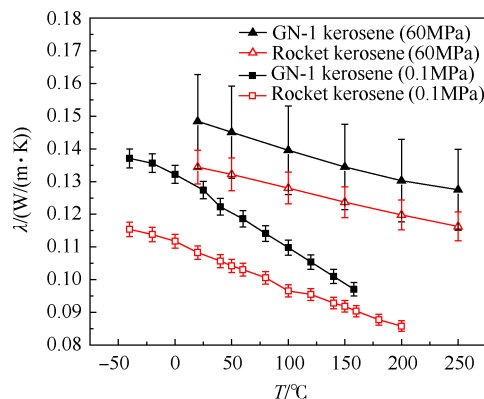


Fig. 7 Comparison of thermal conductivity data of GN-1 kerosene and rocket kerosene at 0.1MPa and 60MPa

3.1.4 定压热容

GN-1煤油高温高压比热容的计算采用余函数法。三参数法Lee-Kesler方程(L-K方程)的余比热容形式为

$$\frac{c_p - c_p^*}{R} = \left(\frac{c_p - c_p^*}{R} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{c_p - c_p^*}{R} \right)^{(1)} \quad (3)$$

式中等式右边的两项可分别由 p_r, T_r 查L-K表格得到^[17]。采用文献中的Joback基团贡献法^[18]计算GN-1煤油的 c_p 需要计算出理想气体的 c_p^* 。因此得到-40~120°C (0.1MPa), -17.2~350°C (22.0MPa)下GN-1煤油的定压热容数据对比,如图8所示,可见,GN-1煤油的定压热容随温度升高而增加,并且始终略大于火箭煤油。相同温度条件下,两种煤油的定压热容随压力升高而减小。

3.1.5 表面张力

根据参考文献^[19],烃类燃料的表面张力随温度的变化有下列关系式

$$\Delta\sigma_t = 27.90\text{th}(4\Delta\rho_t) \quad (4)$$

$$\Delta\rho_t = \rho_{20} - \rho_t \quad (5)$$

式中 ρ_t 为给定温度下的密度, g/cm^3 ; $\text{th}(4\Delta\rho_t)$ 为双曲线函数, $\sigma_t = \sigma_{20} - \Delta\sigma_t$ 。

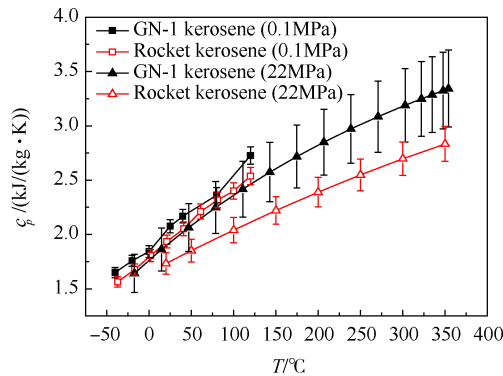


Fig. 8 Comparison of constant pressure heat capacity of GN-1 kerosene and rocket kerosene at 0.1MPa and 22MPa

图9为-38~105℃下GN-1煤油和火箭煤油表面张力对比结果,可见随着温度升高,煤油的表面张力近似线性下降。当温度低于60℃时,GN-1煤油表面张力略高于火箭煤油,温度高于60℃时,火箭煤油略高于GN-1煤油。因此,可认为火箭煤油与GN-1煤油的表面张力性质相当。

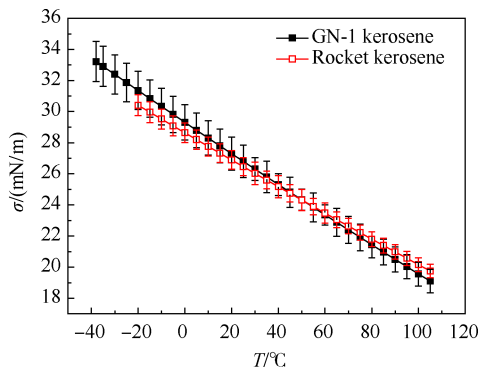


Fig. 9 Comparison of surface tension between GN-1 kerosene and rocket kerosene at different temperature (atmospheric pressure)

3.2 安全性能研究

推进剂的安全特性数据对发动机的试车和使用,制定安全操作规程和防护准则也是非常重要的性能参数。安全性能是推进剂制备、贮存、运输、加注和应用等过程的基础数据^[20-21],本文主要对GN-1煤油的闪点、自燃温度、燃点、爆炸极限和毒性等性

能进行研究。

GN-1煤油的闪点温度为40℃,低于火箭煤油(74℃),GN-1煤油的发生闪火的温度阈值更低,使用过程中需要特别注意。自燃温度是燃料在没有火花和火焰的条件下能够在空气中自燃的最低温度。燃点是燃料在火焰点燃后至少燃烧5s时的最低温度^[22]。自燃温度和燃点参数对于使用过程尤其是贮存过程至关重要。GN-1煤油和火箭煤油的自燃温度分析对比结果如表2所示。GN-1煤油的自燃温度为305℃,高于火箭煤油(225℃)。对于碳氢燃料而言,平均分子量越大,自燃温度越低^[23]。GN-1煤油的分子量为136,低于火箭煤油(>150)^[24]。因此,GN-1煤油的自燃温度相对较高。贮存过程中热自燃风险较低。GN-1煤油的燃点为47℃,低于火箭煤油(82℃),可见相比较于火箭煤油,GN-1煤油更容易点火和燃烧。这是由于相对于火箭煤油而言,相同条件下GN-1煤油饱和蒸汽压更高。

GN-1煤油的爆炸极限为0.44%~2.9%(40℃);发生燃爆的最低温度为40℃,低于火箭煤油(75℃),在应用过程中需要采用合适的安全防护手段。GN-1煤油和火箭煤油发生燃爆的高速摄影照片如图10所示。可见,当两种煤油蒸气浓度为0.5%时,40℃下GN-1煤油发生燃爆火焰的明亮明显高于75℃下火箭煤油发生燃爆的火焰明亮程度,这是由于GN-1煤油的燃烧产生气体的温度更高。

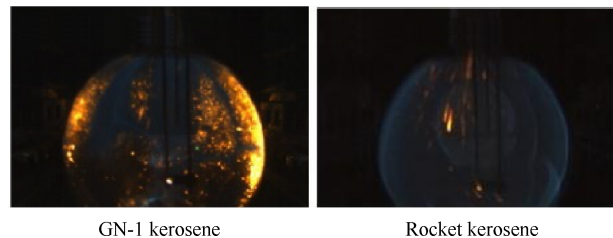


Fig. 10 Explosion phenomenon of rocket kerosene at 75°C (the vapor concentration is 0.5%)

经过急性经口毒性试验,GN-1煤油和火箭煤油的大鼠急性经口LD₅₀均大于5000mg/kg,根据《全球化学品统一分类和标签制度》(Globally Harmonized Sys-

Table 2 Safety performance of GN-1 kerosene and rocket kerosene

	Rocket kerosene	GN-1 kerosene
Flash point/℃	74(±2.7%)	40(±2.7%)
Spontaneous combustion temperature/℃	225(±1.3%)	305(±1.3%)
Ignition point/℃	82(±2.7%)	47(±2.7%)
Explosive limits/%	0.50-5.9(±10%)(75℃)	0.44-2.9(±10%)(40℃)
Acute oral toxicity LD ₅₀ /(mg/kg)	>5000	>5000

tem of Classification and Labeling of Chemicals, GHS)^[25], GN-1 煤油和火箭煤油均属于第五级, 根据 GB 15193.3-2014《食品安全国家标准》剂量分级, 属于“实际无毒”级^[26], 由此可见, 在使用 GN-1 煤油过程中的个体防护可参考或借鉴火箭煤油。

3.3 传热与结焦性能研究

推进剂在试验管中流速 v 通过下式进行计算

$$v = \frac{4M}{\rho \pi d^2} \quad (6)$$

式中 M 为质量流量, ρ 为进口温度压力下对应的密度, d 为试验段内径。

热流密度是通过试验段电功率间接获得

$$q = \frac{W}{A} = \frac{UI\eta}{\pi dL} \quad (7)$$

式中 W 为试验段加热电功率, A 为加热段有效加热面积, L 为有效加热长度, η 为加热热效率, 需考虑热损失 q_{loss} , 这里由于试验段采用了保温措施, 经过前期热量校验, 热损失低于 1%, 这里忽略不计, 因此认为 $q_{\text{loss}}=0$ 。

试验时所测的试验段壁温为外壁温度, 为了得到内壁温度, 需要对实际过程做一假设求解。对于电加热圆管, 忽略轴向的导热后, 可简化为一个有内热源的一维稳态导热问题。其控制方程为

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + \frac{\Phi}{\lambda} = 0 \quad (8)$$

式中 r 为管半径变量, 内热源 Φ 为单位体积所产生的热量, λ 为管材的导热系数, T 的变化为 0~1000℃。

控制方程的边界条件为

$$-\lambda \left. \frac{dT}{dr} \right|_{T=T_{\text{wo}}, r=r_o} = q_{\text{loss}} = 0 \quad (9)$$

求解方程得到管内壁温度

$$T_{\text{wi}} = T_{\text{wo}} + \frac{1}{4} \frac{\Phi}{\lambda} (r_o^2 - r_i^2) + \frac{1}{2} \frac{\Phi}{\lambda} r_o^2 \ln \frac{r_i}{r_o} + \frac{q_{\text{loss}}}{\lambda} r_o \ln \frac{r_o}{r_i} \quad (10)$$

式中 T_{wo} 为管外壁温度, r_o 为管外径, r_i 为管内径。

在管内沿流动方向的温度可按照实验测得煤油温度与煤油焓值的关系来确定。一般情况, 可认为煤油温度沿管长方向线性增加, 从而得到不同管程处的煤油温度。

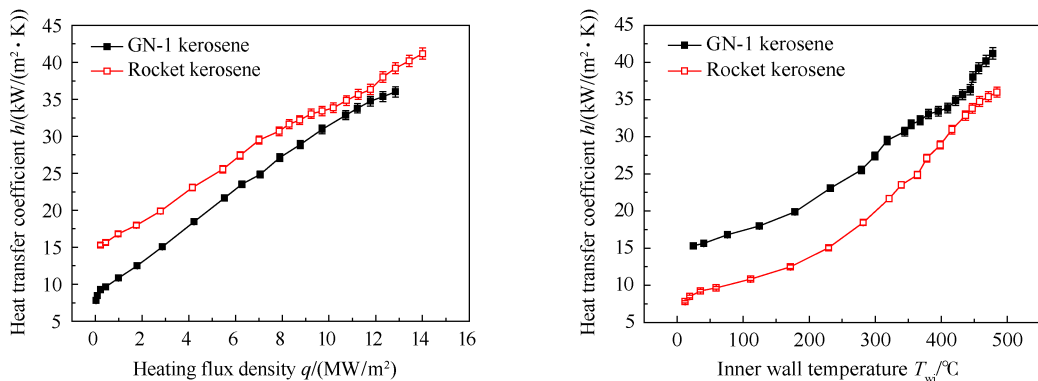
煤油的局部换热系数可由下式求得

$$h_x = \frac{q}{T_{\text{wi},x} - T_{\text{b},x}} \quad (11)$$

式中 x 表示距离加热段起始点出的距离, $T_{\text{b},x}$ 为 x 横截面处煤油的平均温度。

由于煤油传热规律复杂, 传热系数沿轴向存在非线性及非单调性, 本文中的传热系数一般指整个试验段的平均传热系数。首先将所有热电偶所测的外壁温计算出对应的内壁温, 然后得到平均内壁温, 煤油温度取进出口铠装热电偶所测温度的平均值, 最后得到平均传热系数。

结合煤油在火箭发动机中的工况条件, 开展了 GN-1 煤油和火箭煤油在入口压力 10MPa, 流速 10m/s 下的传热试验。该工况下 GN-1 煤油与火箭煤油传热平均对流传热系数随热流密度和内壁温的变化, 如图 11 所示。可见, 在热流密度 (0~13MW/m²)、内壁温 (室温~480℃), GN-1 煤油的对流传热系数比火箭煤油高 7.4%~53.0%。在最高工况 (流体温度 270℃, 内壁温 480℃) 条件下, GN-1 煤油的传热系数比火箭煤油提高了 14.4%, 同时, 通过色谱检测表明, 传热试验前后的 GN-1 煤油未发生裂解反应。可以判断, 在火箭发动机典型工况条件下, GN-1 煤油的传热性能优于火箭煤油。



(a) Average heat transfer coefficient~Heat flux density (b) Average heat transfer coefficient~Inner wall temperature

Fig. 11 Comparison of heat transfer test results of GN-1 kerosene and rocket kerosene at an inlet pressure of 10MPa and a flow velocity of 10m/s

GN-1煤油的传热性能优于火箭煤油主要与GN-1煤油的导热系数、定压热容等物性参数有关。根据管内湍流换热实验关联式是迪贝斯-贝尔特公式 $Nu = CRe^n Pr^m$, 对于加热煤油类烃类流体, C 较为接近, $n \approx 0.8 \sim 0.9$, $m \approx 0.3 \sim 0.5$ ^[27-29]。展开各参数后得到传热系数公式为 $h = C(ru)^n d^{n-1} h^{m-n} c_p^m l^{-m}$, 式中 r 为密度, u 为流速, d 为管径, h 为黏度, c_p 为定压热容, l 为导热系数。根据以上公式, 并参考文中数据, 由于传热条件下GN-1煤油的密度、定压热容、导热系数均大于火箭煤油, 因此GN-1煤油的传热系数大于火箭煤油, GN-1煤油的传热性能更优。

针对GN-1煤油在各工况下的结焦量进行定量分析。GN-1煤油不同条件下结焦分布见图12。结焦时间为1h时, 高温合金管条件下, GN-1煤油出口油温220℃时, 试验段最大结焦速率为0.137 μg/(cm²·s), 平均结焦速率是0.5970 μg/(cm²·s), 150℃时, 试验段最大结焦速率为0.04 μg/(cm²·s), 平均结焦速率0.1347 μg/(cm²·s)。煤油主体油温越高, 平均结焦速率越大, 出口油温220℃时最大结焦速率、试验段平均结焦速率分别是出口油温150℃时的3.4倍、4.43倍。316L不锈钢材质管路中的GN-1煤油平均结焦速率低于GH3128高温合金管, 316L不锈钢材质管路中最大结焦速率、试验段平均结焦分别仅为GH3128高温合金管材质管路中的15.6%, 22.3%。相比较于316L不锈钢材质管路, GH3128高温合金管中含有较高含量的Ni元素。Ni或Ni合金在高温下对碳氢燃料具有明显的催化结焦的作用。因此不锈钢材质管路中的GN-1煤油平均结焦速率低于高温合金管^[30-33]。

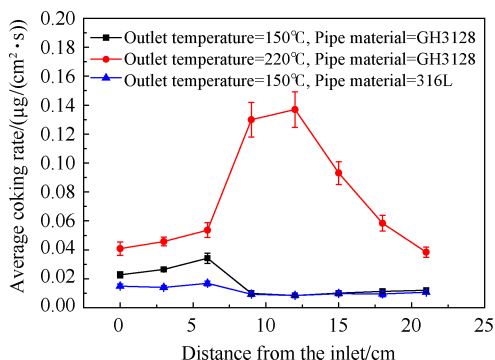


Fig. 12 GN-1 kerosene coking distribution graph under different conditions (flow velocity=10m/s)

烃类燃料的结焦分为热氧化结焦和热裂解结焦, GN-1煤油的结焦量峰值出现在管中间, 主要是由于常温流入的GN-1煤油流动过程中被逐渐加热, 在

管中间达到了热氧化结焦的温度便在GN-1煤油内的溶解氧作用下发生了热氧化结焦, 在后续的流动过程中溶解氧被消耗殆尽, 但是还尚未达到GN-1煤油的热裂解温度, 在试验管后半段结焦速率显著下降^[34]。因此GN-1煤油的结焦量峰值通常出现在管中间部位。

3.4 点火延迟性能研究

对液体火箭来说, 发动机主要采用点火剂点火方式, 推进剂进入燃烧室都必须立刻点火。若液体推进剂进入燃烧室后点火延迟数毫秒时间, 都会导致过量液体推进剂进入, 点燃后产生的高温气体会超过燃烧室设计最大压力, 从而引起灾难性后果。煤油的点火延迟特性对发动机点火时序下是否发生硬启动至关重要。同时对于研究点火性能、建立反应动力学模型有着至关重要的作用。激波管可以实现的反应压力和温度范围较广, 是研究燃料点火延迟性能的常用手段。在激波管反射激波后5区, 以点火过程中OH自由基在306.5nm处特征发射光谱强度的急剧变化作为燃料点火延迟的判断依据, 从而可以获得燃料的点火延迟时间^[35-36]。

由图13可见, 在970~1105K内, GN-1煤油的点火延迟时间为320~471 μs, 火箭煤油的点火延迟时间为462~841 μs。GN-1煤油的着火延迟期是火箭煤油的55.6%~69.3%, 且随着温度的升高, 点火延迟期也逐渐缩短。点火延迟期越短, 发动机发生推进剂累积的概率就越低。

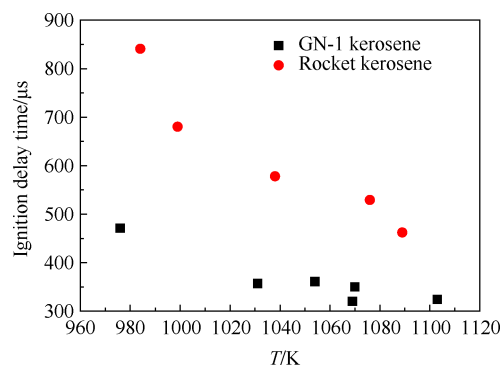


Fig. 13 Ignition delay time of GN-1 kerosene and rocket kerosene under different temperature

4 结论

本文研究GN-1煤油在高温高压环境下的密度、黏度、导热系数、定压热容、表面张力等热物性、安全性、毒性, 并与现役火箭煤油进行了对比分析, 主要结论如下:

(1) 实验测量了 GN-1 煤油的密度、黏度、定压比热容、导热系数、表面张力基本物性参数, 实验的最高压力 25MPa, 最高温度 200℃。在实验数据的基础上建立了 GN-1 煤油热物性推算方法, 获得了密度、黏度、定压比热容、导热系数、表面张力等热物性变化规律。

(2) 针对安全使用特性, 对比研究了两种煤油的自燃温度、燃点、爆炸极限、急性经口毒性等安全性质。GN-1 煤油的闪点为 40℃, 自燃温度为 305℃, 燃点为 47℃, 爆炸极限为 0.44%~2.9% (40℃), 急性经口毒性 LD₅₀ 值均大于 5000mg/kg, 属于第五级化合物。

(3) 入口压力 10MPa, 流速 10m/s, 最高内壁温 480℃下, GN-1 的传热系数比火箭煤油提高了 14.4%。GN-1 煤油出口油温 220℃时最大结焦速率、试验段平均结焦速率分别是出口油温 150℃时的 3.4 倍、4.43 倍; GN-1 煤油 316L 不锈钢材质管路中最大结焦速率、试验段平均结焦分别为 GH3128 高温合金管材质管路中的 15.6%, 22.3%。

(4) 在 970~1105K 内, GN-1 煤油的点火延迟时间为 320~471μs, 是火箭煤油的 55.6%~69.3%, 且随着温度的升高, 点火延迟期也逐渐缩短。

参考文献

- [1] Edwards T. Liquid Fuels and Propellants for Aerospace Propulsion: 1903–2003 [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19: 1089–1107.
- [2] Sutton G P. History of Liquid–Propellant Rocket Engines in Russia, Formerly the Soviet Union [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19: 1008–1037.
- [3] Meshcheryakov A P, Glukhovtsev V G, Petrov A D. Synthesis of 1–Methyl–1, 2–dicyclopropylcyclopropane [J]. *Russia Doklady Akademii Nauk: Russian Academy of Sciences*, 1960, 130(4): 779–781.
- [4] Sutton G P. History of Liquid Propellant Rocket Engines [M]. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2005.
- [5] Semenov Yu P, Sokolov B A, Chernykh S P, et al. Multiple Strained–Ring Alkane as High–Performance Liquid Rocket Fuel [P]. *Russia: RU 2233385 C2*, 2004–07–27.
- [6] Azov V, Vorontsov D. The Last Battle of Hydrocarbons? [J]. *Novosti Kosmonavтики*, 2008, 18(301): 44–46.
- [7] 孙海云, 蒋榕培, 李春红, 等. 高能合成煤油 GN-1 理化性能及应用分析 [J]. *载人航天*, 2016(5): 619–623.
- [8] 张忠利, 张蒙正, 周立新. 液体火箭发动机热防护 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2016.
- [9] 段远源, 林 鸿. 比容平移法修正立方型状态方程 [J]. *化工学报*, 2006, 57: 21–26.
- [10] Baled H, Enick R M, Wu Y, et al. Prediction of Hydrocarbon Densities at Extreme Conditions Using Volume–Translated SRK and PR Equations of State Fit to High Temperature, High Pressure PVT Data [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, (317): 65–76.
- [11] Frey K, Augustine C, Ciccolini R P, et al. Volume Translation in Equations of State as a Means of Accurate Property Estimation [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 260: 316–325.
- [12] 张光友, 彭清涛, 盛 涛. 气相色谱–质谱法分析火箭煤油组成的再研究及火箭煤油蒸汽的组成分析 [J]. *导弹与航天运载技术*, 2011(4): 59–62.
- [13] Chung T H, Ajlan M, Lee L L, et al. Generalized Multiparameter Corresponding State Correlation for Nonpolar and Polar Fluid Transport Properties [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1988, 27 (4): 671–679.
- [14] Assael M J, Papalas T B, Huber M L. Reference Correlations for the Viscosity and Thermal Conductivity of *n*-Undecane [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2017, 46(3).
- [15] Schaschke C, Fletcher I, Glen N. Density and Viscosity Measurement of Diesel Fuels at Combined High Pressure and Elevated Temperature [J]. *Processes*, 2013, 1(2): 30–48.
- [16] 王 瑞. 碳氢化合物热导率的推算及甲基环己烷热导率的实验测量 [D]. 西安: 西安交通大学, 2018.
- [17] 童钧耕, 吴孟余, 王平阳. 高等工程热力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [18] Poling B E, Prausnitz J M, O'connell J P. *The Properties of Gases and Liquids* [M]. New York: McGraw–Hill, 2001.
- [19] 马瀚英. 航天煤油 [M]. 北京: 中国宇航出版社, 2003.
- [20] Hawkins T W, Brand A J, McKay M B, et al. Reduced Toxicity, High Performance Monopropellant at the US Air Force Research Laboratory [R]. USA: Air Force Research Lab Edwards AFB CA Propulsion Directorate, 2010.
- [21] Rahimi S, Peretz A, Natan B. Rheological Matching of Gel Propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2010, 26(2): 376–379.
- [22] GB/T 267–1988(2004), 石油产品闪点和燃点测定法 (开口杯法) [S].
- [23] Suzuki T, Ohtaguchi K, Koide K. Correlation and Prediction of Autoignition Temperatures of Hydrocarbons Using Molecular Properties [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1992, 25(5): 606–608.
- [24] Edwards T. "Kerosene" Fuels for Aerospace Propulsion–Composition and Properties [C]. Indiana: 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit,

- 2002.
- [25] Economic Commission for Europe. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) Eighth Revised [M]. *New York: United Nations Publications*, 2009.
- [26] GB 15193.3-2014, 食品安全国家标准 急性经口毒性试验[S].
- [27] Dittus F W, Boelter L M K. Heat Transfer in Automobile Radiators of the Tubular Type[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 1985, 12(1): 3-22.
- [28] Stiegemeier B, Meyer M L, Taghavi R. A Thermal Stability and Heat Transfer Investigation of Five Hydrocarbon Fuels: JP-7, JP-8, JP-8+100, JP-10, and RP-1 [R]. *AIAA 2002-3837*.
- [29] 秦江, 章思龙. 高超声速冲压发动机热防护技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2019.
- [30] Jackson P R S, Young D J, Trimm D L. Coke Deposition on and Removal from Metals and Heat-Resistant Alloys under Steam-Cracking Conditions[J]. *Journal of Materials Science*, 1986(21): 4376 - 4384.
- [31] Altin O, Eser S. Analysis of Carbonaceous Deposits from Thermal Stressing of a JP-8 Fuel on Superalloy Foils in a Flow Reactor [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(2): 589-595.
- [32] Liu Guozhu, Wang Xuqing, Zhang Xiangwen. Pyrolytic Depositions of Hydrocarbon Aviation Fuels in Regenerative Cooling Channels[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013(104): 384-395.
- [33] 曾群. 过渡金属镍对碳氢燃料的催化结焦作用的研究[J]. *广东化工*, 2014, 41(12): 76-77.
- [34] 周伟星, 贾贞健. 冲压发动机碳氢燃料技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2019.
- [35] 梁金虎, 王苏, 张灿, 等. RP-3航空煤油点火特性研究[J]. *力学学报*, 2014, 46(3): 352-360.
- [36] Qin Z, Yang H, Gardiner W C. Measurement and Modeling of Shock-Tube Ignition Delay for Propene[J]. *Combustion and Flame*, 2001, 124(1): 246-254.

(编辑:张 贺)