

# MMH 凝胶液滴蒸发与燃烧过程的数值仿真

张帆, 韩宁, 杜青, 部竞琦, 彭志军

(天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072)

**摘要:** 本文对耦合甲基肼 (MMH) 凝胶液滴蒸发模型和 MMH/NTO 的燃烧动力学机理进行了 MMH 凝胶液滴蒸发与燃烧过程的数值模拟研究。首先, 研究了 MMH/NTO 的一维对冲火焰和低温零维化学反应动力学过程, 发现 MMH 受热会立刻分解为  $\text{CH}_3\text{NNH}$  和  $\text{H}_2$ , MMH/NTO 混合物存在两阶段点火现象。进一步在压力为 0.5 MPa、温度为 1 000 K 条件下对 MMH/NTO 凝胶单液滴的蒸发和燃烧过程进行了一系列仿真模拟, 发现了凝胶膜形成、膨胀、破碎过程, 以及破碎之后释放的 MMH 蒸汽与环境中的 NTO 相互扩散形成非预混的火焰面; 同时, 液滴半径的变化呈现振荡现象。在凝胶液滴两次破碎时刻之间, 由于 MMH 蒸汽的不断消耗, 火焰面处温度也会随之逐渐降低; 随着时间的推移, 凝胶液滴膨胀-破碎的频率越快, MMH 分解放热越频繁, 气液交界处温度会随之升高。在一维仿真中, 同样发现 MMH 的两阶段放热过程, NTO 的分解吸热导致周围温度略有降低。最后, 比较了初始温度和初始压力对燃烧过程的影响, 发现环境温度越高, 液滴膨胀-破碎频率越快, 凝胶液滴的寿命越短; 压力增大, 火焰面更靠近液滴, 与常规液滴蒸发燃烧过程类似。

**关键词:** 动力机械工程; 凝胶液滴; 液滴蒸发; 液滴燃烧; 甲基肼

**中图分类号:** V231 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5497(2024)11-3114-11

**DOI:** 10.13229/j.cnki.jdxbgxb.20230049

## Numerical simulation of evaporation and combustion of MMH gel droplets

ZHANG Fan, HAN Ning, DU Qing, BU Jing-qi, PENG Zhi-jun

(State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The combustion of monomethylhydrazine (MMH) gel droplet under a nitrogen tetroxide (NTO) environment are simulated considering chemical kinetics. At first, the one-dimensional counterflow and zero-dimensional ignition of the MMH/NTO mixture are conducted. The results show that MMH will decompose into  $\text{CH}_3\text{NNH}$  and  $\text{H}_2$  immediately under the current condition, and MMH/NTO mixture has a two-stage ignition. Then, single MMH/NTO droplet combustion under the pressure of 0.5 MPa and temperature of 1 000 K is carried out. The gel formation, expansion and fragmentation, as well as the mutual diffusion of the MMH vapor with NTO and forming a non-premix flame surface are found. Due to the physical process of gel formation, expansion and fragmentation, the temporal evolution of droplet

**收稿日期:** 2023-01-22.

**基金项目:** 173 重点基础研究项目; 国家自然科学基金面上项目 (51876139).

**作者简介:** 张帆 (1985-), 女, 副教授. 研究方向: 湍流燃烧. E-mail: fanzhang\_lund@tju.edu.cn

**通信作者:** 彭志军 (1965-), 男, 教授. 研究方向: 内燃机燃油喷射, 低碳无碳燃烧技术. E-mail: pengzj@tju.edu.cn

radius is oscillating. Between the sequential gel fragmentation, the temperature at the flame surface will gradually decrease due to the consumption of MMH. With the advance of time, the frequency of gel droplet expansion and break-up increases, leading to a rising in the gas-liquid interface temperature. In addition, it is also found that there are two ignition phenomena for the single MMH gel droplet, and the temperature in the surroundings decreases due to the decomposition of NTO. Finally, the effects of initial temperature and pressure on the combustion process are compared. The higher initial temperature in the surroundings results in the faster the droplet expansion break-up frequency, and the shorter lifetime of the gel droplet. As the pressure increases, the flame surface is closer to the droplet, which is similar to the conventional droplet evaporation combustion process.

**Key words:** power machinery and engineering; gel droplets; droplet evaporation; droplet combustion; MMH

## 0 引言

21 世纪以来,随着航空航天技术的发展,推进剂的选择对燃烧过程有着重大的影响,从固体推进剂、液体推进剂到凝胶推进剂有着漫长的发展历史。固体推进剂体积小、结构简单、易保存且能量密度大,液体推进剂可以通过控制流量从而控制燃烧,凝胶推进剂<sup>[1-3]</sup>通过加入金属颗粒或二氧化硅等胶凝剂使其凝胶化,从而形成稳定的非牛顿流体。凝胶推进剂结合了固体推进剂和液体推进剂的优点,能长期储存且拥有高体积密度、流量可控的优点,使得凝胶推进剂成为一种更具前景的推进剂种类。明确凝胶液滴的蒸发和燃烧的物理化学过程对于真实环境下液体火箭发动机喷雾燃烧的模拟具有重要意义。

目前,一些学者通过试验发现凝胶液滴蒸发燃烧过程中存在一些特殊现象。杨大力<sup>[4]</sup>试验探究了煤油凝胶单液滴的蒸发燃烧特性,发现煤油凝胶液滴蒸发燃烧过程中由于煤油和胶凝剂的沸点差异导致胶凝剂层的形成,进而出现气泡和微爆现象,同时液滴半径随着气泡不断产生而变大,在微爆发生时缩小。Solomon 等<sup>[5]</sup>同样试验研究了煤油凝胶液滴的燃烧,发现凝胶液滴燃烧过程中出现的现象和多组分燃料液滴燃烧现象相似,都出现了气泡和微爆现象,并根据试验现象和液滴粒径变化曲线将凝胶液滴燃烧归为常规煤油液滴燃烧过程、凝胶层逐渐形成、气泡的不断破裂与再形成和微爆现象 4 个阶段。

在不考虑凝胶剂的情况下,普通蒸发模型可以分为忽略液滴加热阶段的平衡蒸发模型、忽略液滴内部梯度的无限导热模型、忽略液滴内部环流的有限导热模型、采用修正系数修正液滴内部

环流的有效导热系数模型、涡流模型和直接数值模拟模型。文献[6]对不同液滴蒸发模型进行了对比。Shen 等<sup>[7]</sup>利用有效导热系数模型建立了油包水的加热蒸发模型,考虑了分散在油中的小水滴扩散和聚合的影响。Abramzon 等<sup>[8]</sup>考虑了正庚烷液滴可变热物理性质、液滴内部扩散传热的影响,建立了一个简化的一维有效导热率模型。这些蒸发模型针对的都是一般液滴,其在凝胶液滴中的应用较少。何博等<sup>[9]</sup>提出了一种凝胶液滴的蒸发模型,把有效导热率模型和沸腾模型进行结合,将凝胶液滴蒸发过程分为凝胶膜形成阶段、凝胶膜膨胀阶段、凝胶膜破碎阶段 3 个阶段,并将凝胶液滴蒸发过程与普通液滴蒸发过程进行了对比,发现凝胶液滴蒸发更为迅速,但是没有考虑气相燃料空间分布以及燃烧过程。张龙<sup>[10]</sup>同样使用该模型,发现环境温度、压力、对流速度、液滴半径等参数的增大会加快凝胶液滴的蒸发过程。该模型可以模拟一维条件下的半径变化、组分分布等,但是无法准确模拟气泡的生成和破碎过程,强洪夫等<sup>[11]</sup>基于 SPH 方法计算了凝胶液滴的微爆过程,模拟了液滴内部气泡生长、膨胀、破碎等过程,得到了气泡变形过程中液滴内部压力和胶凝剂膜的应力变化特性,但是该方法不能计算后续的燃烧过程。因此,将有效导热系数模型和沸腾模型结合,可以有效模拟凝胶液滴蒸发过程。

目前,凝胶液滴的燃烧过程仍然是一个未知的问题,因此,仍采用化学反应动力学模型<sup>[12]</sup>。Catoire 等<sup>[13]</sup>研究了甲基肼的热化学性质,并开发了甲基肼(MMH)/四氧化二氮(NTO)的详细动力学模型,包含 403 个反应和 82 个组分<sup>[14]</sup>;巴廷涛等<sup>[15]</sup>提出了一种简化的 MMH/NTO 的反应动力学模型并研究了常温条件下的零维点火过

程<sup>[16]</sup>,将反应过程分为冷反应、热分解反应、自燃着火反应和高温反应4个阶段。基于以上蒸发和燃烧模型,Rao等<sup>[17]</sup>采用总包反应模拟了钠液滴在对流条件下的燃烧,给出了不同尺寸下液滴燃烧时的燃烧速率和火焰形状。Chen等<sup>[18]</sup>研究了液氢液滴火焰面的分布和温度变化,观察了辐射传热和热传导的临界半径,发现随着液滴半径变小,辐射传热的影响逐渐减小,并分析了燃烧时的火焰面位置和温度,证明了将蒸发模型和燃烧模型结合起来的可行性。

综上所述,普通液滴的蒸发燃烧过程比较清楚,但是凝胶液滴特殊的燃烧特性还需进一步研究。甲基肼作为凝胶推进剂中常用的燃料,本文自编写MATLAB<sup>[19]</sup>代码并耦合开源软件Cantera<sup>[20]</sup>,采用了Cantera中的恒压零维反应器模块计算燃烧过程,同时调用详细的组分输运和热力学参数模块,考虑了多步化学反应动力学过程,求解了凝胶液滴蒸发<sup>[9]</sup>燃烧全过程。分析了反应物和生成物的分布,研究液滴半径、火焰面位置和燃烧温度的变化,最后探究了不同初始条件对凝胶液滴蒸发燃烧过程的影响。

## 1 模型与计算方法

凝胶液滴由于其特殊的物理性质,在蒸发时可以当作双组分液滴,胶凝剂的沸点在700~1 000 K,MMH的沸点为360.5 K,胶凝剂的沸点远高于MMH的沸点,可以认为胶凝剂不蒸发。将凝胶液滴蒸发燃烧过程分为3个阶段:凝胶膜形成阶段、凝胶膜膨胀阶段、凝胶膜破碎阶段,如图1所示。假设液滴在蒸发过程中始终保持球对称形状

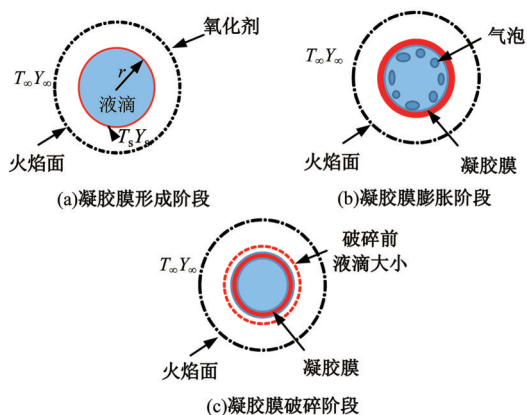


图1 凝胶液滴蒸发示意图

Fig. 1 Schematic diagram of evaporation combustion process of gel droplet

且蒸发过程为准稳态过程,在忽略Defour和Soret效应及辐射传热的影响下,本节分别给出了凝胶液滴的蒸发和燃烧模型,并给出相应的边界条件。

### 1.1 蒸发过程

在计算凝胶液滴蒸发的过程中假设初始胶凝剂和燃料均匀混合,随着燃料蒸发凝胶膜缓慢形成,当边界胶凝剂含量达到95%时凝胶膜完全形成,该阶段为凝胶膜形成阶段。

该阶段蒸发过程与普通液滴蒸发过程一致,根据能量守恒可求得燃料的蒸发速率<sup>[21]</sup>:

$$\dot{m} = 2\pi r_s D_g \rho_s h \ln(1 + B_M) \quad (1)$$

式中: $r_s$ 为液滴的半径; $D_g$ 为扩散系数; $B_M$ 为传质数。

$$B_M = \frac{Y_{F,s} - Y_{F,\infty}}{1 - Y_{F,s}} \quad (2)$$

式中: $Y_F$ 为燃料蒸汽质量分数,下标s和 $\infty$ 分别表示液滴表面和距离液滴无限远处。

根据求得的蒸发速率,利用式(3)计算气相场向液滴传递的总吸热率 $\dot{Q}_1$ ,并将其应用到能量方程的边界条件中。

$$\dot{Q}_1 = \dot{m} \left( \frac{C_p(T_g - T_s)}{B_T} - L(T_s) \right) \quad (3)$$

式中: $B_T$ 为传热数; $L(T_s)$ 为汽化潜热; $T_g$ 为气相场温度。

根据蒸发速率和每个时刻的液滴密度计算凝胶液滴半径的变化率:

$$\frac{dr_s}{dt} = \frac{\dot{m}}{4\pi\rho r_s^2} \quad (4)$$

假设液滴表面蒸发为准稳态过程,可通过克劳修斯-克拉贝龙方程求解出液滴表面饱和蒸气压:

$$P_{F,s} = P_{\text{standrad}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{r} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{293.15}\right)\right) \quad (5)$$

式中: $\Delta H$ 为蒸发焓; $P_{\text{standrad}}$ 为293.15 K时的蒸气压。

计算燃料的液滴表面饱和蒸气压在总压中所占比例,进而求出燃料的摩尔分数和质量分数。

在每个时间步求解气液界面处胶凝剂的含量,进而判断凝胶膜是否形成:

$$Y_{\text{gel},s} = \frac{\rho_{\text{gel},0} \frac{4}{3} \pi [r_0 - (r_0 - \delta)^3] Y_{\text{gel},0}}{\rho_{\text{gel},0} \frac{4}{3} \pi [r_0 - (r_0 - \delta)^3] - \dot{m} \Delta t} \quad (6)$$

当凝胶膜形成后,凝胶膜阻止燃料的蒸发扩散,此时液滴表面质量流率为零。但气体向液滴

的传热仍在持续,液滴内部吸热,当温度高于燃料沸点时会产生气泡,促使液滴膨胀。首先计算膨胀过程中液滴内部燃料质量和胶凝剂质量:

$$m_{i,\text{fuel}} = \frac{4\pi}{3} \rho_i (r_i^3 - r_{i-1}^3) (1 - Y_{\text{gel},i}^0) \quad (7)$$

$$m_{i,\text{gel}} = \frac{4\pi}{3} \rho_i (r_i^3 - r_{i-1}^3) Y_{\text{gel},i}^0 \quad (8)$$

式中: $r_i$ 为液滴内部第*i*个网格的半径值; $\rho_i$ 为液滴第*i*个网格的密度; $Y_{\text{gel},i}^0$ 为上一个时间步得到的胶凝剂在液滴内部第*i*个网格的质量分数。

对于液滴内部达到沸点的部分,计算出燃料沸腾蒸发的质量<sup>[9]</sup>:

$$m_{\text{Boil},i} = 4\pi r_i^2 Je (T_i - T_{\text{saut}}) \Delta t \quad (9)$$

式中: $Je$ 为沸腾蒸发系数; $T_i$ 为*i*网格的温度; $T_{\text{saut}}$ 为燃料沸点。

由此可以计算得出每个网格的胶凝剂质量分数:

$$Y_{\text{gel},i} = \frac{m_{i,\text{gel}}}{m_{i,\text{fuel}} + m_{i,\text{gel}} - m_{\text{Boil},i}} \quad (10)$$

根据已蒸发的燃料质量可得每一个液滴膨胀阶段的半径变化为:

$$\frac{4}{3} \pi (r_s)^3 = \frac{4}{3} \pi (r_s^0)^3 + \frac{\sum_{i=1}^N m_{\text{Boil},i} R_g T_{\text{saut}}}{P} - V_{\text{fuel}} \quad (11)$$

由初始凝胶液滴半径 $r_s^0$ 、初始凝胶膜厚度 $\delta_{10}$ 和当前时刻凝胶液滴半径 $r_s$ ,求得凝胶膜的厚度 $\delta_t$ 为:

$$\delta_t = \left( \frac{r_s^0}{r_s} \right)^2 \delta_{10} \quad (12)$$

假设液滴在整个蒸发阶段始终保持球形,液滴内外部的压差使得凝胶膜承受应力。根据凝胶液滴张力系数及 Young-Laplace 方程,凝胶膜承受的应力为<sup>[10]</sup>:

$$\sigma = \frac{r \Delta P}{2 \delta_t} = \frac{\gamma}{\delta_t} \quad (13)$$

当凝胶膜承受的应力大于凝胶膜的屈服应力时,液滴发生破碎,液滴半径变为:

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{4}{3} \pi (r_s^0)^3 - \frac{M_{\text{boil}} R_g T_{\text{saut}}}{P} \quad (14)$$

式中: $M_{\text{boil}}$ 为燃料沸腾蒸发总质量; $R_g$ 为燃料的气体常数。

液滴发生破碎后,内部燃料气体全部释放,凝胶膜再次包裹在燃料外部,从而形成液滴的膨胀-破碎-膨胀的过程,直到液滴中的燃料全部蒸发完全,认为液滴停止蒸发。

## 1.2 燃烧过程

基于反应动力学机理(见表1),在定压的条件下计算各物质的化学反应速率和温度变化<sup>[20]</sup>:

表1 MMH/NTO的化学反应动力学机理<sup>[16]</sup>

Table 1 Detailed kinetic mechanism of MMH/NTO<sup>[16]</sup>

编号	化学反应	A/(cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	n	E/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
1	MMH + NO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> + HONO	1.96E+28	-3.80	12 840.00
2	CH <sub>3</sub> NNH <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> NNH + HONO	2.20E+11	0.00	6 700.00
3	CH <sub>3</sub> NNH + NO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + HONO	1.00E+08	2.00	0.00
4	MMH → CH <sub>3</sub> NNH + H <sub>2</sub>	2.20E+11	0.00	6 700.00
5	HONO + M → NO + OH + M	3.26E+13	0.00	18 700.00
6	NTO + M → NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + M	8.40E+12	0.00	17 000.00
7	NO <sub>2</sub> → NO + O	7.60E+18	-1.27	73 290.00
8	NO <sub>2</sub> + H → NO + OH	3.50E+14	0.00	1 500.00
9	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> + N <sub>2</sub>	3.00E+06	0.00	0.00
10	H <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + H	2.16E+10	1.51	0.00
11	CH <sub>3</sub> + O → H + CH <sub>2</sub> O	8.43E+13	0.00	0.00
12	CH <sub>2</sub> O + O → OH + HCO	3.90E+13	0.00	3 540.00
13	HCO + O → H + CO <sub>2</sub>	3.00E+13	0.00	0.00
14	CH <sub>3</sub> + NO → HCN + H <sub>2</sub> O	9.60E+13	0.00	288 000.00
15	HCN + M → H + CN + M	1.04E+29	-3.30	126 600.00
16	CN + H <sub>2</sub> → HCN + H	2.10E+13	0.00	4 710.00
17	NH <sub>2</sub> + H → NH + H <sub>2</sub>	4.00E+13	0.00	3 650.00
18	NH + NO → N <sub>2</sub> + OH	2.16E+13	-0.23	0.00
19	H <sub>2</sub> + O → H + OH	5.06E+04	2.67	6 290.63
20	HCN + OH → NH <sub>2</sub> + CO	1.60E+02	2.56	9 000.00

$$\frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} = \sum_{i=1}^{n_s} \omega_i H_i(T) \quad (15)$$

$$\frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} = \omega_i \quad (16)$$

式中： $\omega_i$ 为*i*组分的生成速率； $H_i(T)$ 为*i*组分的生成焓。

使用Cantera自带的恒压零维反应器模块计算燃烧,本文利用MMH/NTO的简化燃烧机理,共包含20步反应和23种组分,巴延涛等<sup>[15,16]</sup>已经对该简化机理进行了验证。

1.3 控制方程

凝胶液滴蒸发和燃烧过程的控制方程如下:

液相燃料组分扩散方程:

$$\frac{\partial(\rho_l Y_{fuel})}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \rho_l D_{fuel} \frac{\partial Y_{fuel}}{\partial r} \right) + S_l \quad (17)$$

液相能量方程:

$$\frac{\partial(\rho_l C_{p,l} T_l)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 k_l \frac{\partial T_l}{\partial r} \right) + S_l^* \quad (18)$$

气相组分扩散方程:

$$\frac{\partial(\rho_g Y_i)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \rho_g D_i \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) + S_g \quad (19)$$

气相能量方程

$$\frac{\partial(\rho_g C_{p,g} T_g)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 k_g \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + S_g^* \quad (20)$$

式中： $D$ 、 $C_p$ 、 $T$ 、 $S$ 分别为扩散系数、定压比热、温度和源项,下角标 $g$ 、 $l$ 分别为液相和气相。

1.4 边界条件

液相能量守恒方程的边界条件为:

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (21)$$

$$4\pi r^2 k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_s} = \dot{Q}_l \quad (22)$$

液相组分守恒方程的边界条件为:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (23)$$

$$4\pi r^2 \rho D \frac{\partial Y_i}{\partial r} \Big|_{r=r_s} = -\dot{m}_{vap} \quad (24)$$

气相能量守恒方程的边界条件为:

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_m} = 0 \quad (25)$$

$$4\pi r^2 k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_s} = -\dot{Q}_l \quad (26)$$

气相组分守恒方程的边界条件为:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial r} \Big|_{r=r_m} = 0 \quad (27)$$

$$4\pi r^2 \rho D \frac{\partial Y_i}{\partial r} \Big|_{r=r_s} = \dot{m}_{vap} \quad (28)$$

1.5 计算过程

根据上述模型,本文所采用的计算流程如图2所示。

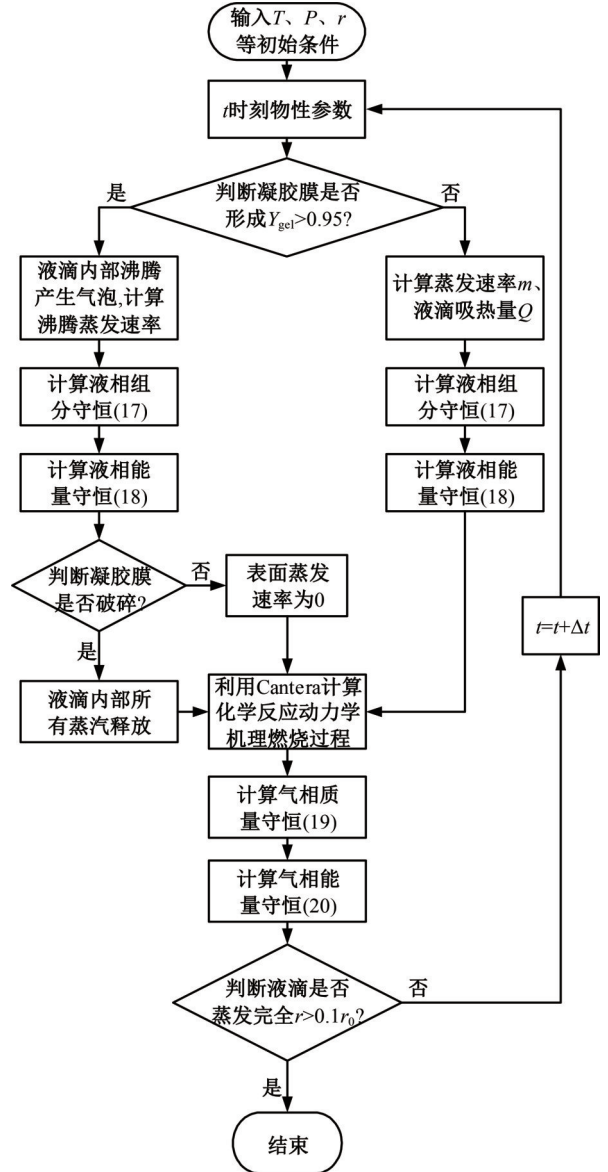


图2 计算流程图

Fig. 2 Calculation flow chart

2 模型验证

目前还没用关于甲基胍液滴蒸发和燃烧的实验数据,而偏二甲胍(UDMH)与甲基胍同为太空应用的胍类燃料。因此,本文使用偏二甲胍(UDMH)验证本文模型的有效性,将仿真结果与实验数据<sup>[22]</sup>进行对比,采用UDMH的物性参数及直径为2.1 mm、温度为300 K的液滴,在0.1 MPa、373 K的NTO中蒸发燃烧。其中,偏二甲胍沸点

为 335 K。液滴内部 50 个网格,气相场 800 个网格,计算域为 100 mm,网格无关性分析表明网格增加后结果几乎无影响,对比结果如图 3 所示。可以看出,沸点相对较低的 UDMH 首先开始蒸发,液滴表面的 UDMH 不断消耗,导致液滴半径首先减小,如图 3 中  $0.05 \text{ s}\cdot\text{mm}^{-2}$  之前。随着 UDMH 在液滴表面的蒸发,凝胶剂不断积累,逐渐在 MMH 液滴表面形成凝胶层,阻碍 UDMH 向外部扩散,使一部分 UDMH 蒸汽在液滴内聚合形成气泡,产生一定的气压,并导致液滴体积膨胀,因此,液滴半径会有一个明显的增大过程。实验中<sup>[22]</sup>也观察到液滴内气泡生成,当内部气压产生的应力大于凝胶剂的屈服应力后,凝胶膜破裂,液滴半径瞬时减小,在  $0.05 \text{ s}\cdot\text{mm}^{-2}$  之后,液滴半径出现反复增大减小的过程,对应滴液膨胀和破裂,直到液滴蒸发完成。实验和计算都表明:即使是对于凝胶单液滴,其半径整体变化趋势仍然基本符合  $D^2$  定律。

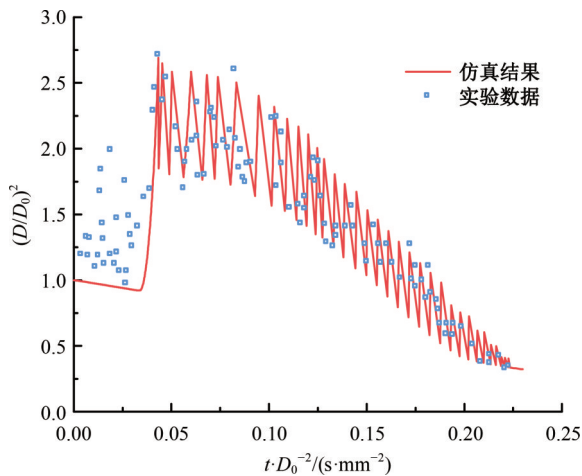


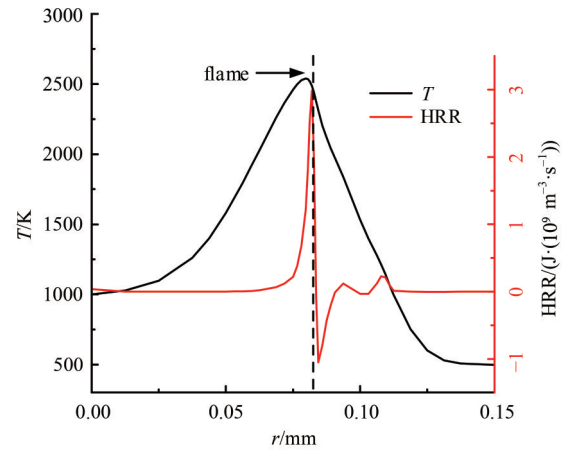
图 3 凝胶液滴蒸发燃烧仿真结果与实验数据对比

Fig. 3 Comparison between simulation and experimental results of evaporative combustion of a gel droplet

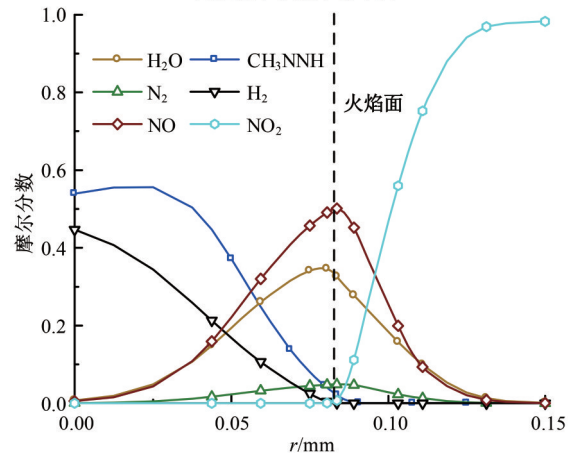
### 3 结果与讨论

#### 3.1 MMH 燃料的点火过程

为了探究 MMH 扩散火焰的分布结果,首先在 Chemkin<sup>[23]</sup>中计算 1 000 K、5 bar 条件下的稳态对冲扩散火焰。考虑到 MMH 在高温下会分解且分解速度极快<sup>[16]</sup>,因此,燃料(见图 4 左侧)为 MMH 的分解产物  $\text{CH}_3\text{NNH}$  和  $\text{H}_2$ ,图 4 右侧为 NTO,速度均为 50 cm/s。图 4(a)展示了温度和放热率分布,稳态时温度达到 2 502 K。图 4(b)展示了稳态时的组分分布,生成物  $\text{NO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  占主要部分,并伴有少量  $\text{N}_2$  生成。液滴蒸发出的燃料在外界氧化剂中扩散,在化学当量比为 1 的位置燃



(a) 温度和放热率分布图



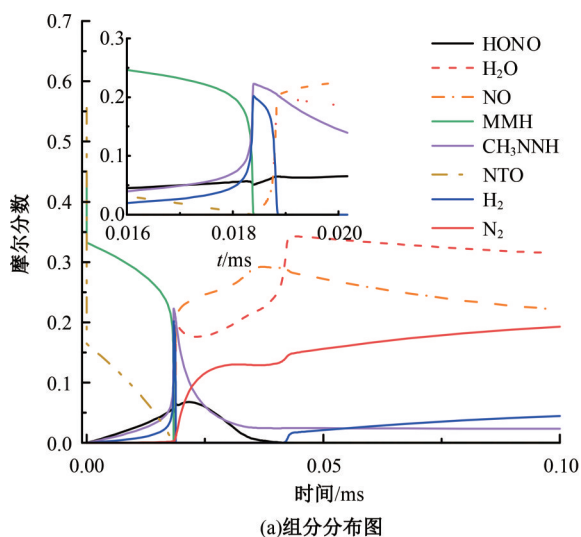
(b) 组分分布图

图 4 对冲火焰温度、放热率和组分分布

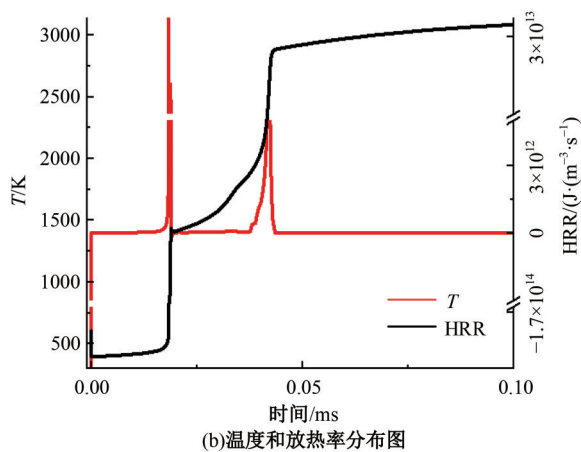
Fig. 4 Opposed-flow diffusion flame temperature, heat release rate and component distribution

烧。火焰面将气相场分为两个区,在液滴表面与火焰之间的燃料区仅包含燃料蒸汽和产物,火焰面外部的氧化剂区包含氧化剂和产物。

为了进一步探究 MMH 低温下的反应路径,在零维模型中分析了在温度 600 K、压力 0.5 MPa、当量比为 1 的工况下的燃烧过程。图 5(a)展示了 HONO、MMH、 $\text{H}_2\text{O}$  等组分随时间的变化,并结合图 5(b)分析了温度和放热率的变化过程。发现 MMH 零维点火时可以分为三个阶段:首先是温度骤降阶段,初始温度 600 K 超过了 MMH 和 NTO 的分解温度,MMH 通过反应  $\text{MMH} \rightarrow \text{CH}_3\text{NNH} + \text{H}_2$  分解放热、NTO 通过反应  $\text{NTO} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{M}$  分解吸热。从图 5(a)中可以看出,此时 NTO 分解吸收大量热量,导致温度不断降低,最低为 394 K;其次是初次点火过程,第一阶段分解 MMH 生成的  $\text{CH}_3\text{NNH}$  和  $\text{H}_2$  开始反应,随着温度的不断升高,当再次达到 MMH 的分解温度时,剩余的 MMH 分解成  $\text{CH}_3\text{NNH}$  并发生反应  $\text{CH}_3\text{NNH} +$



(a)组分分布图



(b)温度和放热率分布图

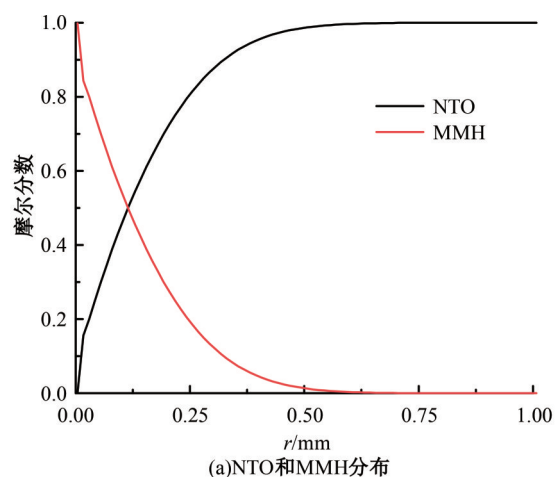
图5 零维点火中组分、温度和放热率随时间变化图

Fig. 5 Diagram of composition, temperature and heat release rate as a function of time during zero-dimensional ignition

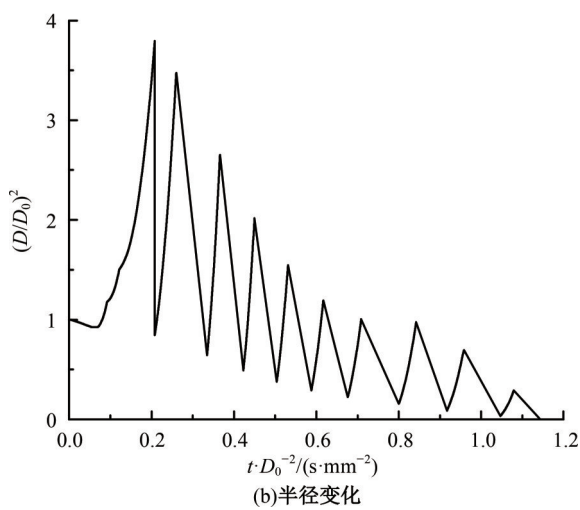
$\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{N}_2 + \text{HONO}$ , 释放大量的热量使得温度达到 1 411 K, 同时生成大量 NO; 最后是二次点火过程, 中间产物经过反应  $\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2$  生成 NH 和  $\text{H}_2$ , NH 通过反应 18 消耗 NO 生成  $\text{N}_2$ , 温度再次升高到 3 100 K。第一次点火滞燃期为 0.019 ms, 第二次点火滞燃期为 0.04 ms。

### 3.2 凝胶液滴蒸发燃烧过程

通过以上对 MMH/NTO 燃烧过程的分析, 进一步在燃料中添加凝胶剂, 研究凝胶液滴的蒸发特性。图 6(a) 为只考虑蒸发情况下的凝胶液滴半径变化图。MMH 与凝胶剂的质量比为 0.98/0.02, 凝胶液滴的温度为 300 K、半径为 50  $\mu\text{m}$ , 在压力为 0.5 MPa、温度内 1 000 K 的 NTO 气体中蒸发。半径在 0.06  $\text{s}\cdot\text{mm}^{-2}$  时开始变大, 此时液滴开始进入膨胀-破碎阶段, 直到 1.14  $\text{s}\cdot\text{mm}^{-2}$  时液滴蒸发结束。图 6(b) 为凝胶液滴蒸发结束时的 NTO 和 MMH 分布图, 在凝胶膜每次破碎时都会



(a)NTO和MMH分布



(b)半径变化

图6 纯蒸发中组分分布和半径变化图

Fig. 6 Plot of component distribution and radius change in pure evaporation

释放出大量的 MMH 蒸汽, 导致 MMH 蒸汽积累在液滴表面, 并随半径的增加而迅速减少, 最远可以扩散到距离为 11 倍液滴初始半径 ( $11r_0$ )。

图 7(a) 为凝胶液滴蒸发结束时反应物和生成物的分布。初始条件与纯蒸发时相同。根据 3.1 节中对冲火焰的分析可以看出, 火焰面处为  $\text{CH}_3\text{NNH}$  与  $\text{NO}_2$  的反应, 并分别通过反应 5 生成 NO 和反应 10 生成  $\text{H}_2\text{O}$ 。图 7(b) 为凝胶液滴蒸发初期和结束时的放热率和温度分布, 在蒸发初期, MMH 首先在气液交界面处分解。在蒸发结束时, MMH 的分解产物  $\text{CH}_3\text{NNH}$  与 NTO 的分解产物  $\text{NO}_2$  反应产生火焰面, 火焰面出现在  $12r_0$  处, 火焰面温度达到 2 502 K, 由于 MMH 分解, 气液交界处温度达到 1 677 K, 而在火焰面右侧的氧化剂区由于 NTO 的分解吸热导致温度降到 496 K。燃烧过程中温度分布和放热率分布与 3.1 节中扩散火焰结果相似。

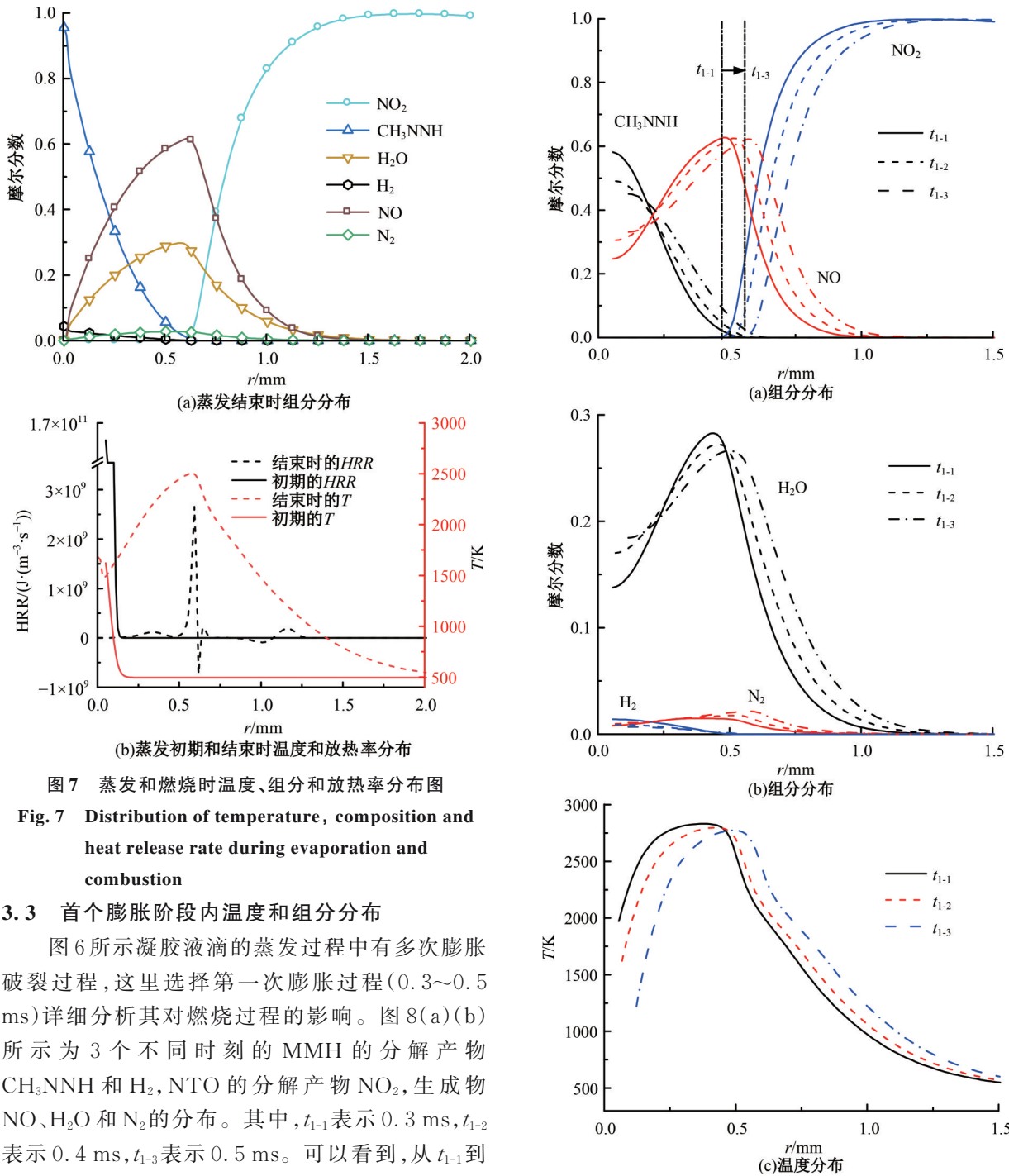


图 7 蒸发和燃烧时温度、组分和放热率分布图

Fig. 7 Distribution of temperature, composition and heat release rate during evaporation and combustion

### 3.3 首个膨胀阶段内温度和组分分布

图 6 所示凝胶液滴的蒸发过程中有多次膨胀破裂过程,这里选择第一次膨胀过程(0.3~0.5 ms)详细分析其对燃烧过程的影响。图 8(a)(b)所示为 3 个不同时刻的 MMH 的分解产物  $\text{CH}_3\text{NNH}$  和  $\text{H}_2$ , NTO 的分解产物  $\text{NO}_2$ , 生成物  $\text{NO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$  的分布。其中,  $t_{1-1}$  表示 0.3 ms,  $t_{1-2}$  表示 0.4 ms,  $t_{1-3}$  表示 0.5 ms。可以看到,从  $t_{1-1}$  到  $t_{1-3}$  时刻在气界面处的燃料含量逐渐降低而生成物含量逐渐升高,一方面是因为  $\text{CH}_3\text{NNH}$  不断扩散,另一方面是因为该过程中凝胶液滴持续膨胀,形成的凝胶膜阻止了 MMH 的蒸发。另外,同样由于膨胀的作用,火焰面位置在  $t_{1-1} \sim t_{1-3}$  时刻逐渐右移。而一般碳氢燃料液滴的蒸发过程是持续的,液滴表面燃料蒸汽在持续蒸发,火焰面位置不会变化,温度也基本不变化。由图 8(c) 可知,随着膨胀阶段的进行,火焰面温度略有降低,主要原因是气液界面处  $\text{CH}_3\text{NNH}$  的不断消耗。如果之

图 8 第一次膨胀过程中不同时刻的温度和组分分布  
Fig. 8 Temperature and composition distribution at different time during the first expansion  $t_{1-1}$  (0.3 ms) <  $t_{1-2}$  (0.4 ms) <  $t_{1-3}$  (0.5 ms)

后凝胶膜没有破碎,  $\text{CH}_3\text{NNH}$  会逐渐消耗殆尽,火焰面处温度也会随之逐渐降低,直到火焰面不能自持。

### 3.4 蒸发膨胀-破碎期间温度和组分分布

图 9 进一步显示了破碎后不同时刻的组分质

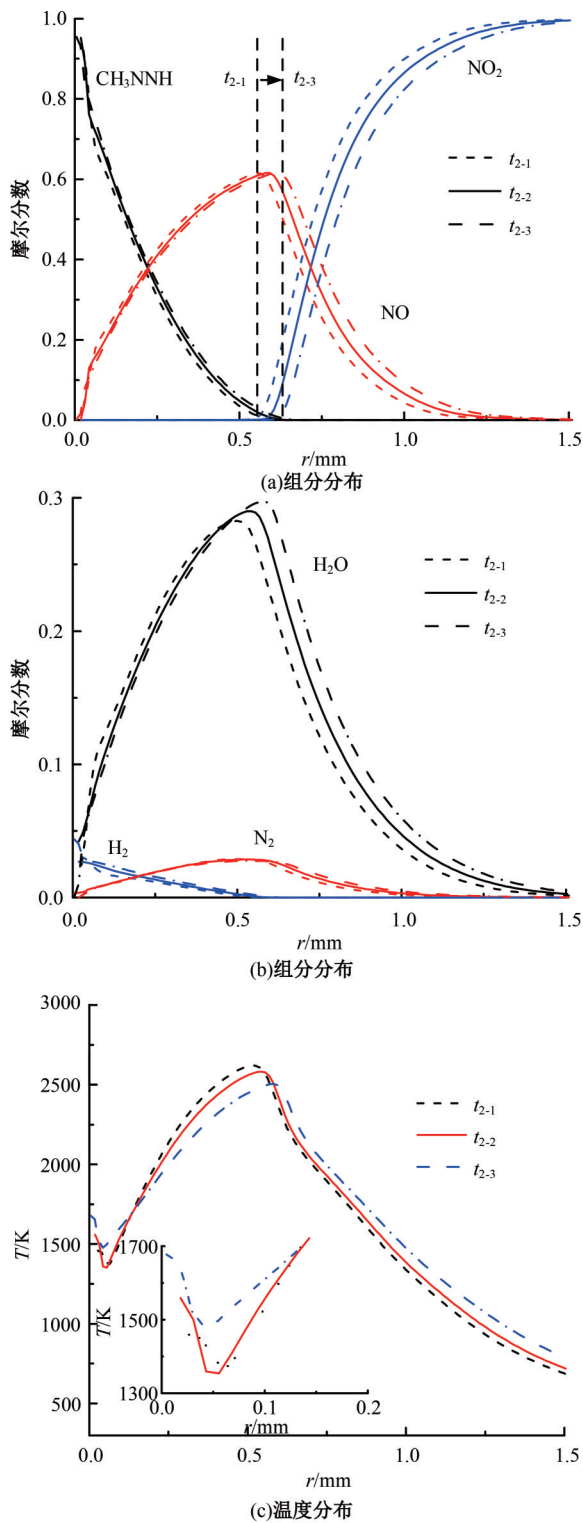


图 9 不同破碎时刻的温度和组分分布

Fig. 9 Temperature and component distribution at different breaking times  $t_{2-1}$  (1.16 ms) <  $t_{2-2}$  (1.5 ms) <  $t_{2-3}$  (1.86 ms)

量分数和温度分布。 $t_{2-1}$ 表示 1.16 ms,  $t_{2-2}$ 表示 1.5 ms,  $t_{2-3}$ 表示 1.86 ms。图 9(a)(b)为 3 个不同时刻 MMH 的分解产物  $\text{CH}_3\text{NNH}$  和  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  的

分解产物  $\text{NO}_2$ , 生成物  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$  的分布。由于凝胶液滴在蒸发时出现膨胀-破碎的循环过程, 并且在每次破碎时会释放出大量的 MMH, 导致火焰面位置 MMH 燃料含量增加, 燃烧过程中需要更多的氧化剂。因此, 从 1.16 ms 到 1.86 ms, 火焰面会朝着远离液滴的方向移动, 寻求更多的  $\text{NO}_2$  维持燃烧过程。图 9(c) 为对应时刻的温度分布。可以看到, 火焰面从  $11r_0$  移动到  $12r_0$ 。在破碎阶段, 每次破碎释放的 MMH 分解释放热量, 当该热量超过液滴蒸发过程所需热量时, 气液交界处温度开始升高。随着时间的推移凝胶液滴膨胀-破碎的频率加快, 破碎释放的 MMH 分解放热变频繁, 气液交界处温度增高, 从 1458 K 到 1679 K, 如图 9(c) 所示。

### 3.5 不同温度、压力下的蒸发燃烧过程

为了探究不同初始条件对凝胶液滴蒸发燃烧过程的影响, 图 10 展示了不同温度下的半径  $D^2$  变化。随着初始温度的升高, 液滴进入膨胀阶段的时间略微提前, 原因是周围温度越高, 向液滴的传热量越大, 凝胶液滴蒸发过程进行得越快, 但是由于三个环境温度都超过 1000 K, 远远大于液滴沸点 360.5 K, 使得半径振荡相位没有明显的提前。而且, 初始温度越高导致燃烧温度越高, 液滴寿命缩短, 会更早地燃烧完。表 2 给出了  $50 \mu\text{m}$ 、300 K 的液滴在不同环境温度和压力环境下凝胶液滴的寿命。可以看到, 温度越高、压力越大, 凝胶液滴蒸发燃烧过程所需要的时间越短, 与 UDMH 液滴蒸发过程类似<sup>[8]</sup>。

图 11 展示了不同温度、压力下凝胶液滴蒸发燃烧结束时的温度分布。从图 11(a) 中可以看

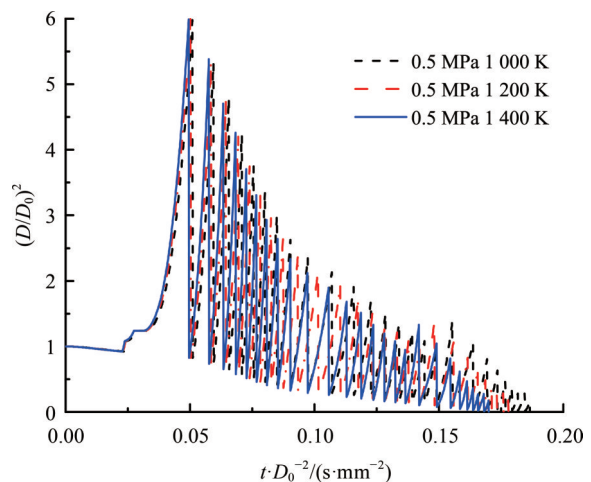


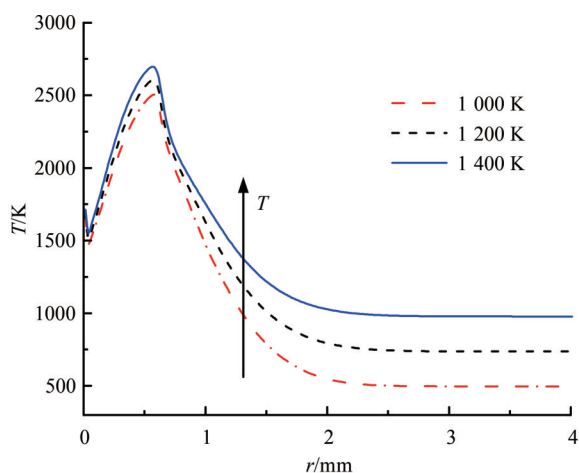
图 10 不同初始温度下的半径变化

Fig. 10 Change in radius at different initial temperatures

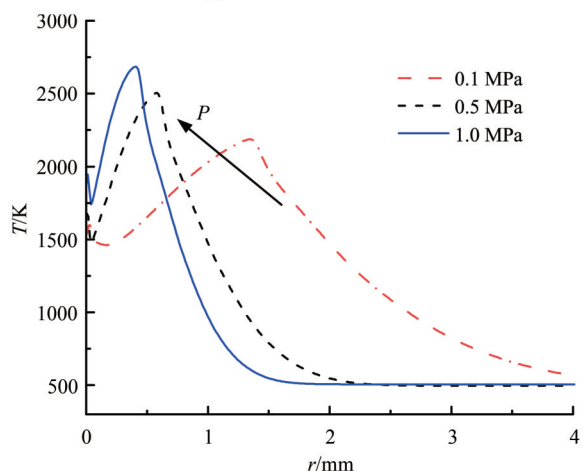
表 2 不同初始条件下的液滴寿命

Table 2 Droplet life under different conditions

环境压力/MPa	环境温度/K	液滴寿命/ms
0.5	1 400	1.702
0.5	1 200	1.781
0.5	1 000	1.866
0.1	1 000	3.623
1.0	1 000	1.349



(a)不同初始温度下的温度分布



(b)不同初始压力下的温度分布

图 11 不同初始条件下的温度对比

Fig. 11 Temperature comparison with different parameters

出,随着温度的升高,燃烧峰值温度也随之略有升高,但是火焰面位置基本没有变化。而且,气液界面处由于MMH的分解温度维持在1 700 K,不同环境温度也没有差别。从图 11(b)中可以看出,随着环境压力的增大,火焰面的位置更靠近液滴,火焰面温度更高且在燃料测和氧化剂测的温度梯度更大,原因是对于气体燃料,增大环境压力会减小火焰厚度,降低火焰温度。

## 4 结 论

(1)凝胶单液滴蒸发燃烧过程中,仍然伴随纯蒸发过程中出现的液滴膨胀破碎过程,液滴半径的变化是振荡的,但大致符合 $D^2$ 定律。在燃烧过程中,MMH首先在液滴表面处分解成 $\text{CH}_3\text{NNH}$ ,并释放大热量,温度达到1 677 K,与零维点火过程类似。之后, $\text{CH}_3\text{NNH}$ 向周围氧化剂侧扩散,与NTO分解产物 $\text{NO}_2$ 发生反应,形成火焰面,温度为2 502 K。

(2)随着凝胶剂膜的形成,在液滴首个膨胀阶段,液滴表面的MMH不断消耗,火焰面温度略有降低,火焰面向氧化剂侧移动,原因是液滴的膨胀过程中液滴半径的增加导致火焰面的移动;在破碎阶段,随着破碎频率的增加,释放出大量MMH蒸汽,MMH分解释放的热量大于液滴吸收的热量,气液界面处温度持续升高。同时,火焰面向远离液滴的方向移动,原因是每次破碎过程释放出的燃料需要更多的氧化剂来维持火焰面。

(3)环境温度越高,液滴膨胀-破碎频率越快,凝胶液滴的寿命越短。并且,环境温度升高,气相场火焰面温度升高,火焰面位置几乎保持不变;环境压力增大,火焰面位置内移,液滴的寿命缩短。

### 参考文献:

- [1] Rapp D, Zurawski R. Characterization of aluminum/RP-1 gel propellant properties[C]// 24th Joint Propulsion Conference, Boston, USA, 1988: 2821.
- [2] Haddad A, Natan B, Arieli R. The performance of a boron-loaded gel-fuel ramjet[J]. Progress in Propulsion Physics, 2011, 2: 499-518.
- [3] Natan B, Rahimi S. The status of gel propellants in year 2000[J]. International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2002, 5: 1-6.
- [4] 杨大力. 凝胶单液滴蒸发燃烧特性试验研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学空天科学学院, 2015.  
Yang Da-li. Experimental study on evaporative combustion characteristics of gel single droplet[D]. Changsha: School of Aerospace Science, National University of Defense Technology, 2015.
- [5] Solomon Y, Natan B, Cohen Y. Combustion of gel fuels based on organic gellants[J]. Combustion and Flame, 2009, 156(1): 261-268.
- [6] Zhou Z F, Yin J, Chen B, et al. Liquid phase model and its coupling interaction with the ambient gas for

- the droplet heating and evaporation of highly volatile R134a[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 166: No. 120740.
- [7] Shen S, Che Z, Wang T, et al. A model for droplet heating and evaporation of water-in-oil emulsified fuel [J]. *Fuel*, 2020, 266: No. 116710.
- [8] Abramzon B, Sirignano W A. Droplet vaporization model for spray combustion calculations[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1989, 32(9): 1605-1618.
- [9] 何博, 何浩波, 丰松江, 等. 液体火箭有机凝胶喷雾液滴蒸发模型及仿真研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(14): 440-450.
- He Bo, He Hao-bo, Feng Song-jiang, et al. Droplet evaporation model and simulation of liquid rocket organogels spray[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(14): 440-450.
- [10] 张龙. 凝胶单液滴蒸发模型的数值研究[D]. 天津: 天津大学机械工程学院, 2014.
- Zhang Long. Numerical study of gel single drop evaporation model[D]. Tianjin: School of Mechanical Engineering, Tianjin University, 2014.
- [11] 强洪夫, 张林涛, 陈福振, 等. 基于 SPH 方法的凝胶燃料单滴微爆过程模拟[J]. *含能材料*, 2017, 25(5): 372-378.
- Qiang Hong-fu, Zhang Lin-tao, Chen Fu-zhen, et al. Simulation of single drop microdetonation process of gel fuel based on SPH method[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 25(5): 372-378.
- [12] 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: 302-307.
- He Bo, Nie Wan-sheng, Zhuang Feng-chen. Prospect of evaporative combustion model of undimethylhydrazine organic gel droplet[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, 71: 302-307.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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 Yan-tao, Hou Ling-yun, Mao Xiao-fang, et al. Construction and analysis of chemical kinetics model of methylhydrazine/nitrous oxide reaction[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(6): 1042-1048.
- [16] Hou L, Fu P, Ba Y. Chemical mechanism of MMH/NTO and simulation in a small liquid rocket engine [J]. *Combustion Science and Technology*, 2019, 191(12): 2208-2225.
- [17] Rao P M, Raghavan V, Velusamy K, et al. Modeling of quasi-steady sodium droplet combustion in convective environment[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, 55(4): 734-743.
- [18] Chen W, Gao R, Sun J, et al. Modeling of an isolated liquid hydrogen droplet evaporation and combustion[J]. *Cryogenics*, 2018, 96: 151-158.
- [19] Higham D J, Higham N J. *MATLAB Guide*[M]. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2016.
- [20] Goodwin D G, Moffat H K, Speth R L. *Cantera: an object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes*[J]. *Cantera*, 2023, 3: No. 8137090.
- [21] Stephen R T. *燃烧学导论:概念与应用*[M]. 姚强, 李水清, 王宇, 译. 3版. 北京: 清华大学出版社, 2015.
- [22] 聂万胜, 何博, 苏凌宇, 等. 有机凝胶偏二甲肼液滴着火燃烧特性及影响因素实验研究[J]. *实验流体力学*, 2013, 27(4): 23-31.
- Nie Wan-sheng, He Bo, Su Ling-yu, et al. Experimental study on combustion characteristics and influencing factors of droplet of undimethylhydrazine organic gel[J]. *Experimental Fluid Mechanics*, 2013, 27(4): 23-31.
- [23] Kee R J, Miller J A, Jefferson T H. *Chemkin: a general-purpose, problem-independent, transportable, fortran chemical kinetics code package*[R]. Albuquerque: Sandia National Laboratories, 1980.