

# Водород в составе ракетных топлив как фактор повышения их энергетической эффективности

В.К. Пономаренко

Кандидат технических наук, доцент, Заслуженный работник высшей школы РФ, Военный инженерно-космический университет им. А.Ф. Можайского, г. Санкт-Петербург

*Показано, что наличие водорода в составе топлива способствует повышению теплоемкости продуктов горения и, в конечном итоге, уменьшению потерь их кинетической энергии в связи с диссоциацией в камере сгорания.*

## ВВЕДЕНИЕ

Основным показателем энергетической эффективности ракетного топлива является его удельный импульс, однозначно связанный с кинетической энергией продуктов горения на выходе из двигателя.

Современная методика расчета удельного импульса основывается, в частности, на допущении изоэнтропности истечения продуктов горения, в том числе и полной химической равновесности течения. При этом объединяются два неизоэнтропных процесса: собственно рекомбинации диссоциированной части продуктов горения ( $dS < 0$ ) и подвода тепла рекомбинации ( $dS > 0$ ). Пониженный термический КПД этого "возвратного" тепла обуславливает наличие известного вида потерь удельного импульса "на диссоциацию", которые могут быть довольно значительными даже при полностью равновесном течении в сопле, но принимаются как неизбежные.

С учетом отмеченного предметом внимания должно быть не только (и даже не столько) уменьшение или учет химической неравновесности течения, сколько управление самим процессом диссоциации для минимизации потерь энергии, связанных с ним. В этом отношении, как показывает анализ, существенно положительную роль играет водород – как химический элемент в составе топлива или как прямая добавка к нему.

## 1. ПОТЕРИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ДИССОЦИАЦИЕЙ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

При отсутствии диссоциации продуктов горения физическую энтальпию заторможенного газа перед соплом можно представить как

$$i'_x = i(293) + H_u$$

где  $H_u$  – низшая теплотворная способность топлива, а при наличии диссоциации

$$i_x = i(293) + H_u - q_g$$

если  $q_g$  – затраты энергии на частичную диссоциацию 1 кг продуктов горения.

Полагая в том и другом случае состав продуктов горения не изменяющимся в процессе истечения, с усредненным для процесса термодинамическими свойствами, можно кинетическую энергию газа на выходе из сопла приближенно характеризовать соотношениями

$$e'_a = (i(293) + H_u) h_{tk}, \quad (1)$$

$$e_a = (i(293) + H_u - q_g) h_{tk} + \int_x^a q_p(x) h_t(x) dx, \quad (2)$$

где  $q_p(x)$  – функция распределения энергии рекомбинации вдоль сопла,  $h_{tk} = f(p_x/p_0)$  – термический КПД для процесса в целом,  $h_t(x) = f(p_x/p_0)$  – “локальный” термический КПД превращения тепла рекомбинации на длине сопла  $x \dots x_g$ ; “ $a$ ” – выходное сечение сопла, при этом  $h_t(x) < h_{tk}$ .

Процесс рекомбинации диссоциированного продукта инициируется непрерывным нарушением химического равновесия, обусловленным падением температуры и давления газа вдоль сопла. При полном химическом равновесии течения функция распределения тепла рекомбинации  $q_p(x)$  должна быть однозначно связана с убылью по  $x$  степени диссоциации газа  $e$ . Если массовая доля молекул сорта  $i$  вместе с их продуктами диссоциации составляет в продуктах горения  $g_i$ , то продиссоциированная часть их равна  $g_i e_i$ , и затраты тепла на диссоциацию в расчете на 1 кг продуктов горения составят  $q_g = e g_i e_i H_i$ , где  $H_i$  – удельная теплота диссоциации, и, так как в процессе рекомбинации  $dq_p = -dq_g$  то

$$q_p(x) = -e g_i H_i \frac{d\varepsilon_i}{dx}.$$

Приближенно можно принять, что

$$-\frac{d\varepsilon_i}{dx} \cong \frac{\varepsilon_{ik}}{L} \cong const \text{ и } q_p(x) = \sum g_i H_i \frac{\varepsilon_{ik}}{L}; \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{ik}$  – степень диссоциации  $i$ -го компонента продуктов горения в условиях камеры сгорания,  
 $L$  – длина сопла.

Представляя “локальный” термический КПД  $\eta_{tx}$  как функцию относительной длины сопла  $\bar{x} = x/L$ , получим, с учетом выражения (2), что

$$\int_{x_k}^{x_a} q_p(x) \eta_{tx} dx = \left( \sum g_i H_i e_{ik} \right) \int_0^1 \eta_{tx}(\bar{x}) d\bar{x} = q_g \bar{\eta}_{tx}; \quad (4)$$

Здесь  $\eta_{tx}$  – среднее по длине сопла значение термического КПД использования тепла рекомбинации. Последнее, как видно, при полностью равновесном течении равно удельной теплоте диссоциации  $q_g$ .

Таким образом, из уравнений (1), (2) и (4) имеем, что “недополучение” кинетической энергии, обусловленное диссоциацией, равно

$$\Delta e_{кин_a} = e'_a - e_a = q_g (\eta_{tk} - \tilde{\eta}_{tx}); \quad (5)$$

Заметим, что приближенные значения  $\tilde{\eta}_{tx}$  можно получить, используя соотношения для удельного импульса при равновесном истечении продуктов горения  $I_{yд}^p$  и при

течении с "замороженным" равновесием  $I_{y\partial}^3$ :

$$I_{y\partial}^p = \left( 2 \left[ (i(293) + H_u - q_g) \eta'_{tk} + q_p \tilde{\eta}_{tx} \right] \right)^{0,5},$$

$$I_{y\partial}^3 = \left( 2 \left[ (i(293) + H_u - q_g) \eta''_{tk} \right] \right)^{0,5}. \quad (6)$$

Из выражений (6) при  $q_p = q_g$  имеем

$$\tilde{\eta}_{tx} = \frac{0,5}{q_g} \left[ (I_{y\partial}^p)^2 - (I_{y\partial}^3)^2 + 2 \left[ (i(293) + H_u - q_g) (\eta''_{tk} - \eta'_{tk}) \right] \right]. \quad (7)$$

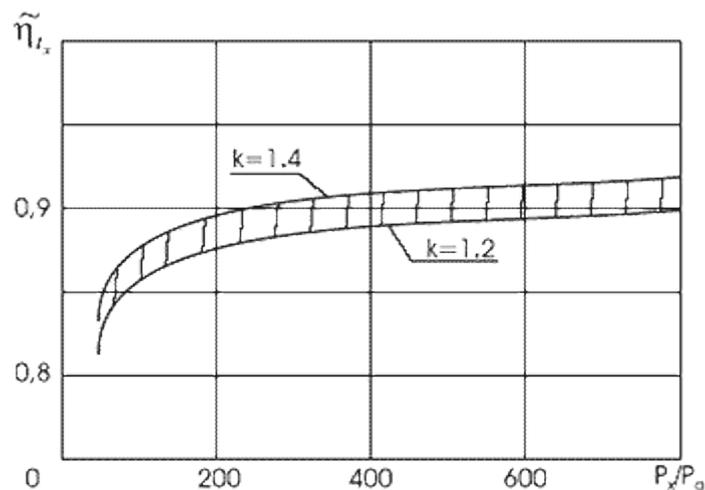
Результаты расчетов  $\tilde{\eta}_{tx}$  по формуле (7) или – с использованием аппроксимирующих зависимостей для функции  $P_x/P_a$  отличаются незначительно.

На рис.1 показана относительная характеристика  $\tilde{\eta}_{tx}$  (по отношению к общему кпд  $\eta_{tx}$ ) в зависимости от степени расширения газа  $P_k/P_a$ . Как видно, с ростом  $P_k/P_a$  полнота использования тепла рекомбинации  $q_p(x)$  увеличивается, но и при достаточно большой степени расширения отличие  $\tilde{\eta}_{tx}$  от  $\eta_{tx}$  доходит до 10 %.

С учетом реальной химической кинетики процесса рекомбинации функция  $q_p(x)$  (обозначим ее  $q^*(x)$ ) может быть представлена как

$$q^*(x) = - \sum H_i \frac{dg_i(x)}{dx} = - \sum H_i \frac{1}{\rho(x)} \frac{dC_i(x)}{dx}, \quad (8)$$

где  $g_i$  и  $C_i$  - массовая доля и концентрация рекомбинирующего компонента в продуктах горения,  
 $\rho(x)$  - общая плотность газовой смеси,  
 $H_i$  - удельная теплота реакции рекомбинации  $i$ -го компонента.



**Рис. 1.** Средний по длине сопла относительный термический кпд для тепла рекомбинации в зависимости от степени расширения газа.

Так как в реальном процессе

$$\frac{dC_i(x)}{dx} < \left( \frac{dC_i(x)}{dx} \right)_{равн} , \quad (9)$$

то и  $q^*(x) < q_p(x)$ . Изменение концентрации рекомбинирующего компонента по  $x$  связано со скоростью соответствующей реакции соотношением

$$\frac{dC_i(x)}{dx} = \frac{dC_i}{d\tau} \frac{1}{W_\Gamma(x)} = \frac{K_i(T)C_i^{V_i}}{W_\Gamma(x)} , \quad (10)$$

где  $K_i(T)$  - константа скорости реакции,  
 $V_i$  - порядок реакции,  
 $W_\Gamma(X)$  - локальная скорость газового потока.

Соответственно, из выражения (8),

$$q^*(x) = \sum H_i \frac{1}{\rho(x)W_\Gamma(x)} K_i(T)C_i^{V_i} .$$

При данной скорости  $W_a$  истечения газа из сопла местную скорость  $W_\Gamma(X)$  можно приближенно выразить как

$$W_\Gamma(x) \cong \frac{W_a}{L} x , \quad (11)$$

и так как

$$\left( \frac{dC_i(x)}{dx} \right)_{равн} \text{ пропорционально } \frac{P_k}{L} , \quad (12)$$

то из выражений (9)-(12) следует, что неравенство (9), т.е. химическая неравновесность течения, усиливается с повышением энергетической эффективности топлива ( $W_a$ ), ростом  $P_k$  и уменьшением размерности двигателя (меньше  $L$ ).

Вводя усредненное значение коэффициента полноты рекомбинации  $\Psi$ , получим, что  $q_p = \Psi q_g$ , и, по аналогии с выражением (5),

$$\Delta e_{кинa} = q_g (\eta_{tk} - \Psi \tilde{\eta}_{tx}) . \quad (13)$$

О порядке величины потерь кинетической энергии, обусловленных диссоциацией, можно судить по характеристике  $e_{кина}$  для топлива "керосин + кислород",

$P_k/P_a = 100/1$ , химически равновесном течении ( $\Psi = 1$ ), [1], показанной на рис.2.

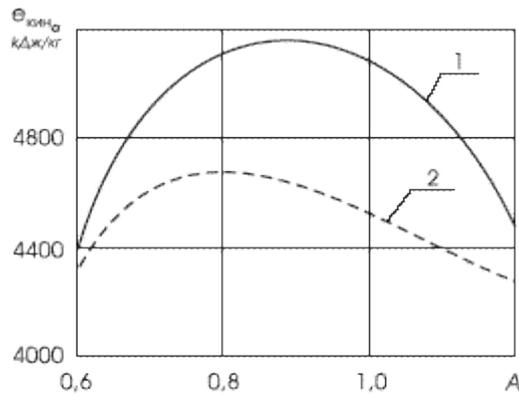


Рис.2. Кинетическая энергия продуктов горения топлива «керосин + кислород» без учета (1) и с учетом (2) диссоциации.

Как видно,  $\Delta e_{кин,a} \cong 10\%$ , а с учетом и химической неравновесности она еще больше.

## 2. КОЭФФИЦИЕНТ ПОТЕРИ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА "НА ДИССОЦИАЦИЮ"

С учетом потери кинетической энергии "на диссоциацию" и в предположении полного сгорания топлива удельный импульс его можно представить как

$$I_{y\partial} = \left( 2 \left[ i(293) + H_u \right] \eta_t \varphi_g \right)^{0,5}; \quad (14)$$

где коэффициент  $\varphi_g (< 1)$  есть отношение кинетической энергии продуктов горения в выходном сечении сопла  $e_a$  с учетом диссоциации к кинетической энергии их, для того же топлива, при условии отсутствия диссоциации  $e'_a$ , т.е.

$$\varphi_g = \frac{e_a}{e'_a} = \frac{e_a - \Delta e_{кин}}{e'_a},$$

или, с учетом выражений (1) и (13),

$$\varphi_g = 1 - \frac{q_g}{i(293) + H_u} \left( 1 - \psi \frac{\tilde{\eta}_{tx}}{\eta_{tk}} \right); \quad (15)$$

Для определения  $\psi$  необходимо знание химической кинетики реакций рекомбинации, но и при наличии этих данных учет их в характеристиках движения среды весьма сложен, [2,3], к тому же задача очень сильно усложняется одновременностью протекания нескольких параллельных реакций.

Как видно из опубликованных результатов исследований для некоторых топлив простого химического состава, [4,5], реальный удельный импульс  $I_{y\partial}^K$ , определяемый экспериментально или расчетно – с учетом химической кинетики процесса, в диапазоне  $\alpha = 0,6 \dots 1,2$  имеет почти срединное значение между значениями удельного импульса при химически равновесном течении  $I_{y\partial}^P$  и течения с замороженным равновесием  $I_{y\partial}^3$  - в примерном соответствии с ограничениями по критерию Брэя, [6]. Имея это ввиду, подойдем к оценке параметра  $\psi$  следующим

образом.

Обозначим

$$(I_{y\partial}^k - I_{y\partial}^3) = \xi (I_{y\partial}^p - I_{y\partial}^3)$$

Тогда

$$\frac{I_{y\partial}^k}{I_{y\partial}^p} = \psi' = 1 - (1 - \xi) \frac{\Delta}{I_{y\partial}^p}, \quad (\Delta = I_{y\partial}^p - I_{y\partial}^3); \quad (16)$$

Далее из уравнений

$$I_{y\partial}^k = \left( 2 \left[ (i(293) + H_u - q_g) \eta_{tk} + \psi q_g \right] \right)^{0,5}$$

и

$$I_{y\partial}^p = \left( 2 \left[ (i(293) + H_u - q_g) \eta_{tk} + q_g \right] \right)^{0,5}$$

с учетом выражения (16),

$$\psi = 1 - \frac{(I_{y\partial}^p)^2 (1 - \psi'^2)}{2q_g}.$$

На рис.3 дана обобщенная характеристика  $\Delta = f(T_k)$  для ряда жидких топлив

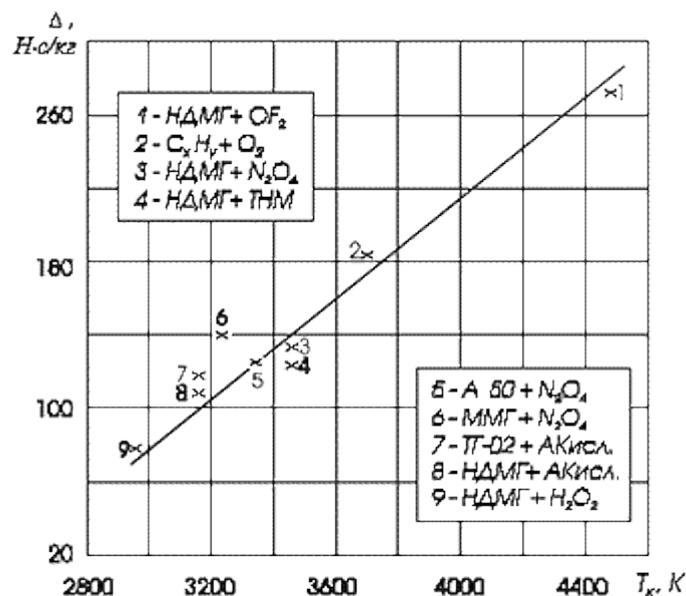


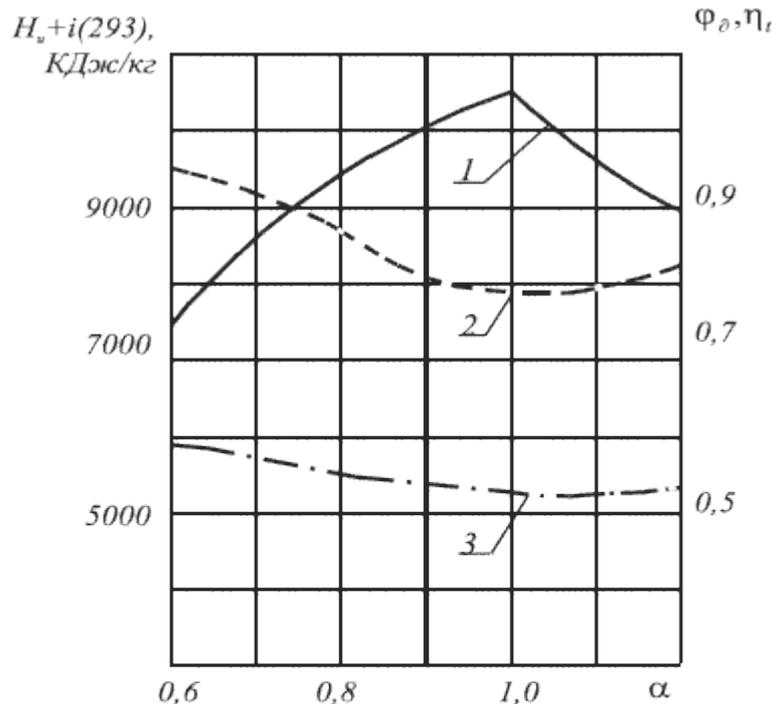
Рис. 3. Взаимосвязь между температурой продуктов горения и степенью отклонения удельного импульса при химически равновесном и неравновесном истечении.

при  $\alpha = \alpha_{\text{опт}}$  и  $P_k/P_a = 100/1$ , которая может быть использована для соответствующих оценок. Если, например,  $\Delta = 180$  Нс/кг,  $I_{y\partial}^p = 3050$  Нс/кг и  $q_g = 3000$  кДж/кг (данные для топлива "керосин + кислород" при  $\alpha = 0,8$ ), то при  $\xi = 0,5$  имеем:  $\psi' = 0,97$  и  $\psi = 0,91$ .

Для данного топлива в более широком диапазоне  $\alpha$  параметр  $\psi$  равен 0,8-0,95, возрастая с увеличением размерности двигателя.

На рис. 4 показаны, в зависимости от  $\alpha$ , параметры выражения (14), определяющие

величину  $I_{уд}$  для указанного топлива.



**Рис. 4.** Изменение основных, влияющих на удельный импульс факторов для топлива «керосин + кислород» в зависимости от коэффициента избытка окислителя:

$$1 - i(293) + \dot{I}_g; \quad 2 - \varphi_g; \quad 3 - \eta_t(100:1),$$

Как видно, коэффициент  $\varphi_g$  в области  $\alpha = 0,9-1,1$  равен  $\sim 0,8$ , соответственно «недополучение» удельного импульса по причине диссоциации составляет здесь  $\sim 10\%$ .

### 3. ВОДОРОД КАК СРЕДСТВО УМЕНЬШЕНИЯ ПОТЕРЬ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА "НА ДИССОЦИАЦИЮ"

Очевидно, что главное в уменьшении данного вида потерь – это уменьшение самих затрат энергии на диссоциацию  $q_g$ . Последнее может быть достигнуто рядом мер, главной из которых является обеспечение возможно более низкой температуры продуктов горения  $T_k$  при данной, возможно более высокой теплотворной способности топлива.

В этом отношении важнейшая роль принадлежит теплоемкости продуктов горения.

В табл.1 даны значения теплоемкости  $c_p$  при  $T = 1800$  К для ряда газов и их смесей, обладающих наибольшими значениями этой характеристики и получаемых либо в результате термического разложения горючих ( $2NH_2 \rightarrow N_2 + 3H_2$ ;  $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2$ ), либо при частичном окислении их ( $CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$  и др.); здесь же приведены и значения  $c_p$  для продуктов полного окисления горючих ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $N_2$ ), а также молекулярная масса соответствующих газов.

Таблица 1.

Газ	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub>	CO+2H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	HCL
<b>μ</b>	2,0	10	8,5	10,67	10,67	18	44	28	36,5
c <sub>p</sub> (кДж/кг К)	16,75	4,13	4,0	3,21	3,22	2,8	1,35	1,28	1,0

Ясно, что продукты CO<sub>2</sub> и HCl термодинамически наиболее неблагоприятны в составе продуктов горения в отношении влияния на их температуру, и, наоборот, наиболее желательны в этом отношении водород и его оксид H<sub>2</sub>O. Азот также обладает очень низкой теплоемкостью, но поскольку этот элемент является носителем водорода в ряде соединений типа упомянутых гидразина и аммиака, то это сочетание элементов может давать существенный положительный эффект с учетом высокой термостойкости и малой атомности азота. В этом смысле весьма поучительны данные, приведенные в табл.2, где в сопоставлении с некоторыми характеристиками топлива "керосин + кислород" даны те же характеристики для ряда других топлив на основе кислорода при теоретическом соотношении компонентов ( $\alpha = 1$ ); удельный импульс и температура  $T_K$  рассчитаны при  $P_K = 10$  Мпа,  $\alpha = \alpha_{опт}$  и  $P_K/P_a = 100/1$ . Видно, что у топлив 2 и 3, несмотря на существенно меньшую, чем у топлива 1, теплотворность  $H_{пр}$  удельный импульс не ниже (а у гидразинового топлива он выше на ~ 5 %). Здесь безусловно отражено влияние двух факторов:

1) большой теплоемкости продуктов горения у этих топлив из-за высокого содержания в них оксида H<sub>2</sub>O,

2) высокой термостойкости продуктов горения в связи с большим содержанием в них азота.

Соответственно, имеют место очень небольшие затраты энергии на диссоциацию, высокие значения коэффициента  $\varphi_g$  (0,95 и 0,98 по сравнению с 0,78 – у топлива 1) и, следовательно, большая полнота реализации теплотворной способности топлива; это отразилось и в больших значениях оптимального  $\alpha$ .

На величине удельного импульса топлив 2 и 3 благоприятно сказалось также (через термический КПД) наличие азота в продуктах горения и пониженные температуры их.

Проявлением фактора повышенной теплоемкости продуктов горения (в связи с большим содержанием в них оксида H<sub>2</sub>O) является и некоторое превосходство топлива с метаном над топливом 1.

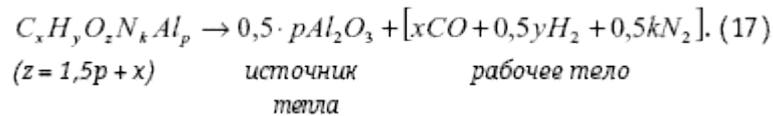
Весьма эффективной добавкой, существенно снижающей потери, обусловленные диссоциацией продуктов горения, может служить водород, обладающий особо высокой теплоемкостью, табл.1. Добавка 5% водорода к топливу "керосин + кислород" повышает теплоемкость продуктов горения почти на 40% с соответствующими положительными эффектами, табл.2, значительно превышающими некоторое снижение теплотворности при этом.

Таблица 2.

N	Топливо	Продукты полного горения, $\alpha=1, (g_i)$	$\overline{C_p}$	$\overline{H_u}$	$H_u/C_p$	$q_d$	$\overline{\varphi_d}$	$\alpha_{\text{оит}}$	$T_k$	$I_{уд}$
1	$O_2 + C_xH_y$	$CO_2(0,72), H_2O(0,28)$	1	1	5080	4400	1	0,80	3700	1
2	" + $N_2H_4$	$H_2O(0,56), N_2(0,44)$	1,21	0,86	3600	845	1,23	0,93	3400	1,05
3	" + $NH_3$	$H_2O(0,66), N_2(0,34)$	1,3	0,72	2830	264	1,27	0,95	3050	0,97
4	" + $CH_4$	$CO_2(0,55), H_2O(0,45)$	1,14	1,01	4480	3100	1,09	0,85	3270	1,04
5	" + $C_xH_y + 5\%$	$CO_2(0,68), H_2O(0,27), H_2(0,05)$	1,39	0,93	3260	1100	1,21	0,92	3150	1,07

Данный вариант модификации топлива " $O_2$  + керосин" находит применение в некоторых опытно-конструкторских разработках, например [7]. Соответствующая двигательная установка существенно усложняется в конструктивном и эксплуатационном отношении и, видимо, приемлема лишь в случае, если водород используется не только как добавка, но и как основное горючее другой ступени того же носителя.

Топливо, в котором в качестве добавки используется энергетически эффективный металл, должно формироваться как сочетание двух частей: ярко выраженного источника тепла с термостойкими продуктами горения и источника рабочего тела с большой теплоемкостью и термостойкостью. Так, если топливо имеет состав типа  $C_xH_yO_zN_kAl_p$ , то соотношение элементов в нем должно подчиняться схеме (17).



При этом содержания водорода ( $y$ ) должно быть возможно большим как по изложенным выше соображениям, так и в интересах обеспечения высокого термического КПД в условиях обогащения продуктов горения конденсированной фазой оксида металла (рис.5).

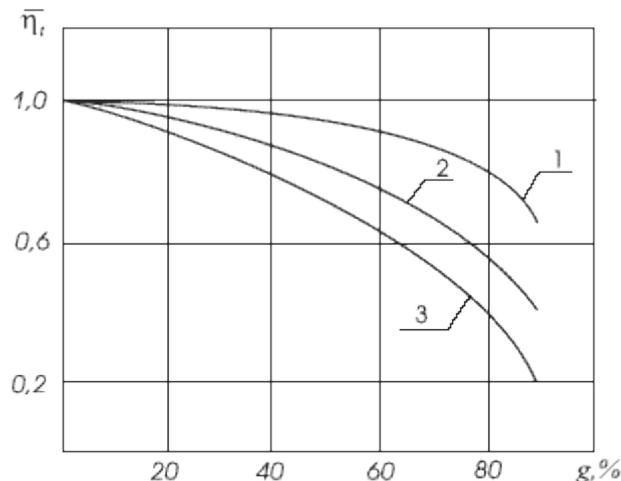


Рис.5. Относительное изменение термического к.п.д. в зависимости от массовой доли конденсированной фазы в продуктах горения и типа газовой фазы: 1 -  $H_2$ ; 2 -  $NH_3$ ; 3 -  $H_2O$ .

Как видно, увеличение теплоемкости газовой фазы от паров воды к водороду может значительно ослаблять отрицательное влияние наличия конденсата на термический КПД. Состав газовой фазы продуктов горения современного смесового твердого топлива с перхлоратом аммония в качестве окислителя, с учетом схемы (17), - ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}$ ,) явно менее благоприятен (содержание  $\text{HCl}$  достигает 25%), чем у топлива на основе нитрата аммония ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}$ ); соответственно, как показывают расчеты, эффект ввода алюминия у второго топлива значительно выше.

## **ВЫВОДЫ**

1. Характерной особенностью ракетных топлив с высокотемпературными продуктами горения является внутрикамерная диссоциация последних и связанное с этим недоиспользованное энергии топлива, даже при полной химической равновесности течения в сопле.
2. Уменьшение этого вида потерь энергии может быть достигнуто увеличением теплоемкости продуктов горения, чему благоприятствует обогащение топлива водородом и максимальное избавление продуктов горения от таких компонентов, как  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCl}$ .
3. Высокая теплоемкость газовой фазы продуктов горения, содержащих конденсированный оксид легкого металла, способствует и более эффективному использованию тепла, носителем которого является оксид металла.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Пономаренко В.К. Ракетные топлива. - СПб.: ВИККА им. А.Ф. Можайского, 1995. - 619 с.
2. Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций / Под ред. В.П. Мотулевича и В.П. Ионова - М.: Изд-во "ИЛ", 1962. - 324 с.
3. Сарли В., Бируэлл У., Хофленд Р., Зупник Т. // Вопросы ракетной техники. - М.: Изд-во "Мир", 1966, N 12.
4. Олсон У. // Ракетная техника и космонавтика. - М.: Изд-во "Мир", 1964, N 3.
5. Уайлд К.А. // Ракетная техника и космонавтика. - М.: Изд-во "Мир", 1965.
6. Сарнер С. Химия ракетных топлив. - М.: Изд-во "Мир", 1969. - 488 с.
7. БАЗАЕВ В.А. Россия. Испытания трехкомпонентного ЖРД. // Новости космонавтики. - 1995, N 16-17, - с. 53-58.