基于量子级联激光器的 ADN 基液体发动机稳态燃烧 CO 特征浓度的实验测量

张伟^{①②}, 沈岩^①, 姚兆普^①, 余西龙^{②*}, 曾徽^②, 李飞^②

① 中国空间技术研究院, 北京控制工程研究所, 北京 100190;

② 中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190

* E-mail: xlyu@imech.ac.cn

收稿日期: 2014-09-09; 接受日期: 2014-11-04

国家安全重大基础研究(编号: 613209)资助项目

摘要 二硝酰胺铵(AND)作为一种绿色无毒推进剂已在固体推进剂以及液体推进剂领域得到一定程度的应用, 是未来化学推进技术的一个新方向. 目前我国正处于 ADN 基液体推进剂研究的起始阶段, 对于其燃烧反应过程的研究是当前的一个研究重点. 由于 ADN 基液体推进剂催化分解及燃烧反应过程复杂, 相关的实验结果国内外公开文献发表较少, 因此有必要开展 ADN 基液体发动机催化分解及燃烧反应的实验研究. 本实验采用基于量子级联激光器的吸收光谱诊断技术, 对 ADN 基液体发动机燃烧室内燃烧过程进行探究. CO 是 ADN 基液体推进剂催化分解及燃烧反应的特征产物之一, 通过测量 ADN 基液体发动机典型工况下 CO 的特征浓度, 可以定量获得 ADN 基发动机中描述催化分解及燃烧反应进程的重要信息, 研究结果可以为我国自主开发高效稳定的液体 ADN 基无毒空间发动机提供理论基础.

关键词

量子级联激光器

ADN 基液体发动机

吸收光谱

CO 组分摩尔浓度

1 引言

目前卫星姿轨控推进系统^[1,2]中使用的液体推进剂主要是基于四氧化二氮、以及肼类物质的, 这些传统液体推进剂一个显著的缺点是它们具有毒性. 这给推进剂的贮存、使用及维护过程带来诸多的不便. 二硝酰胺铵(AND)作为一种对环境友好的绿色无毒推进剂, 被认为具有很好的发展潜力^[3,4]. ADN 基液体推进剂通常由 ADN、一种醇类燃料、以及溶剂水组成^[5]. 在我国 ADN 基液体推进剂的研究还处于试验阶段, 其中推进剂的催化分解及燃烧反应过程是

目前研究的一个重要问题.

气体组分浓度的测量是研究发动机燃烧过程的主要手段. 由于在 ADN 基液体发动机工作过程中, CO 是 ADN 基液体推进剂催化分解及燃烧反应的特征产物之一, CO 的浓度是判断反应进行完全程度的重要指标.

在发动机燃烧过程气体组分浓度的测量方法中, 直接接触式测量会影响当地的化学反应进程, 并且燃烧室内的高冲量及高总温环境, 气流中任何突起物都会形成局部滞止区, 增加了准确测量的难度. 而在非接触测量手段中, 吸收光谱诊断技术能够准确

引用格式: 张伟, 沈岩, 姚兆普, 等. 基于量子级联激光器的 ADN 基液体发动机稳态燃烧 CO 特征浓度的实验测量. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 15–20
Zhang W, Shen Y, Yao Z P, et al. Concentration measurement of carbon monoxide in the combustion chamber of ADN-based thruster with QCL (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 15–20, doi: 10.1360/N092014-00322

测量、诊断空间流场中组分浓度、温度、速度、密度等流场的主要参数, 同时又不会干扰流场。

本文选用吸收光谱技术测量 ADN 基液体发动机燃烧室内 CO 的特征浓度。针对 ADN 基发动机燃烧室尺寸小, CO 浓度低的特点, 实验系统选用具有选择性好、灵敏度高、特别是在低浓度气体检测方面具有显著优势的量子级联激光器来测量 ADN 基液体发动机燃烧室内的 CO 浓度。

2 ADN 基液体推进剂的反应路径

ADN 基液体推进剂的反应路径可归纳为两个分支: 第一条路径 ADN 的分解开始于解离成相应的碱性基团和酸, 如图 1 中的右边部分。第二条路径开始于 NH_4NO_3 以及 N_2O 的生成, 如图 1 中的左边部分。图 1 表征了 ADN 分解及燃烧反应的主要途径^[6]。甲醇的加入强化了 ADN 的燃烧过程, 当反应彻底时最终生成 N_2 , CO_2 , H_2O 。

发动机实际工作时, 由于发动机催化床及燃烧室内的化学反应及流动过程涉及多个影响因素, 因此 ADN 基液体推进剂的催化分解及燃烧反应可能不完全。通过不同工况下燃烧室内 CO 浓度的测量可判断燃烧反应进行程度, 同时也可以衡量燃烧反应的效率。本文基于上述分析, 搭建实验系统, 完成对燃烧室内 CO 特征浓度的测量, 并依据实验结果判断反应的进行程度。

3 实验原理

吸收光谱测量技术是建立在 Beer-Lambert 定律

图 1 ADN 基液体推进剂的反应路径

的基础之上。当一束频率为 ν , 光强为 $I_{\nu,0}$ 的单频光束通过长度为 $L(\text{cm})$ 的均匀待测气流, 透射光强 I_ν 与入射光强 $I_{\nu,0}$ 满足 Beer-Lambert 关系式

$$I_\nu = I_{\nu,0} \exp(-k_\nu L). \quad (1)$$

k_ν 为频率 $\nu(\text{cm}^{-1})$ 下的吸收系数, 吸收系数 k_ν 是静压 $P(\text{atm})$, 吸收组分摩尔浓度 X , 吸收线的线强度 $S(T)(\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1})$ 和线型函数 $\phi(\nu)(\text{cm})$ 的乘积

$$k_\nu = P \cdot X \cdot S(T) \cdot \phi(\nu). \quad (2)$$

公式(2)中 P 根据以往 ADN 基发动机实验时, 不同工况下所对应的燃烧室室压来确定。

而吸收线强度为吸收线固有参数^[7], 它是温度的函数, 任意温度下的线强度可以由已知温度下的线强度由(3)式计算得到

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \left(\frac{T_0}{T} \right) \cdot \exp \left[-\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \frac{\left[1 - \exp \left(\frac{-hc\nu_0}{kT} \right) \right]}{\left[1 - \exp \left(\frac{-hc\nu_0}{kT_0} \right) \right]}. \quad (3)$$

由于实验所选择的 CO 吸收线强度 $S(T)$, 在以往 ADN 基发动机点火时所对应的燃烧室温度范围内变化不大, 因此采用单条吸收线进行实验, 当获得燃烧室内温度后, 即可得到气体的组分分压^[8]。

$$PX_{CO} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} k_\nu d\nu}{S(T)}. \quad (4)$$

在实验系统的建立过程中, 吸收线的选择较为重要。吸收线的强度、与其他组分吸收线是否相距较近以至产生干扰等因素对于实验的设计及测量的准确性都十分的关键。根据待测目标中气流参数环境, 本文选择 $\text{CO } 2193.36 \text{ cm}^{-1}$ 吸收线。图 2 为实验所选吸收线在 900~1200 K 温度范围内吸收线强度随温度的变化曲线。ADN 基液体发动机在稳态点火时, 燃烧室温度在 1100~1200 K, 由图可以看出该温度范围内吸收线强度变化不大。

4 实验系统设计

实验系统主要分为 3 部分: 推进剂供给系统、ADN 基液体发动机、以及吸收光谱测量系统。

图 2 2193.36 cm⁻¹ 吸收线强度随温度变化的范围

4.1 推进剂供给系统

图 3 是推进剂供给系统, 主要用于推进剂加注、供给 ADN 发动机. 高压气源经稳压阀、截止阀分别给吹除气路和推进剂贮箱供气, 在吹除气路上设置吹除截止阀、及单向阀. 推进剂供气系统上有电磁

图 3 ADN 基发动机推进剂供给系统

图 4 带有光学窗口的燃烧室及喷管内部结构

阀、系统放空阀及贮箱放空阀用于调节贮箱内压强; 推进剂贮箱中的推进剂经出口阀、过滤器、单向阀供给发动机系统. 在发动机电磁阀前端装有压力传感器, 用来测量发动机喷前压力.

4.2 带有光学窗口的 ADN 发动机燃烧室

图 4 为 ADN 基发动机反应区部分, 在燃烧室部分开设直径为 4 mm 光学窗口, 可保证激光通过, 窗口采用蓝宝石光学窗口. 宝石玻璃与顶杆之间有耐高温材料的密封垫, 保证燃烧室的密封性. 图 5 是实验所采用的 ADN 基发动机反应区实物, 其内部尺寸与真实发动机尺寸一致, 保证实验的真实性.

4.3 吸收光谱测量系统

测量系统主要元器件包括量子级联激光器及其控制器, 信号发生器, 探测范围 3~5 μm 波段碲化铟 (InSb) 探测器及双通道的示波器. 图 6 是实验系统示意图. 实验中通过调节激光器控制器的温度及电流

图 5 带有光学窗口的 ADN 基发动机反应区部分

图 6 基于量子级联激光器的 CO 浓度测量系统示意图

使激光器输出在一定波长. 通过信号发生器输出的调制信号, 使激光器输出波长在一定范围内进行扫描. 激光通过透镜变为一束平行光, 入射光穿过燃烧室, 透射光经过滤波片滤除杂散光进入探测器, 探测器将接收到的光信号转变为电信号, 由示波器记录并储存. 实验利用 ADN 基液体发动机的开关信号作为时间基准, 从而使示波器达到同步数据采集.

5 实验结果及分析

实验所采用的 ADN 基液体推进剂由 ADN、甲醇、以及溶剂水组成. 发动机点火时的典型工况为 10 s 稳态点火实验. 实验时发动机入口的喷前压为 1.1 MPa, 对应的液体推进剂流量为 0.6 g s^{-1} .

图 7 是发动机点火过程中采集到的 CO 吸收光谱实验结果, 图 7(a)是点火前的原始接收信号, 图 7(b)是稳态点火时的 CO 吸收信号. 可以看到, 相比于原始信号, 吸收信号在每个上升沿都有一个下凹区域对应吸收位置. 每个锯齿波对应一个吸收线的波长扫描过程.

实验记录时间较长, 记录的测量周期多, 使用编写的程序经过连续拟合, 对测量基线和吸收线同时拟合, 拟合线型采用 Lorentz 线型, 拟合优度满足要求.

实验中记录了稳态点火时燃烧室光学窗口位置处的吸收信号, 同时由发动机催化床外表面的热电偶记录温度的瞬态数值. 为了保证实验结果的可靠性, 进行了多次平行测量实验. 图 8 表示了两次平行实验中实时测量得到的催化床外表面的温度数值. 可以看出, 从点火开始, 发动机经历了一个大约 2 s

图 7 ADN 基液体发动机的吸收光谱实验结果

(a) 点火前的原始接收信号; (b) 稳态点火时的 CO 吸收信号

的时间延迟, 催化床温度才从 480 K 附近开始爬升, 480 K 为发动机催化床的预热温度, 直到点火结束时催化床外表面温度达到约 730 K. 可以看到, 两次实验温度的测量结果一致性很好.

由于从发动机点火开始 4 s 后, 光学窗口处气流

图 8 催化床段温度随时间变化曲线

图 9 燃烧室光学窗口处 CO 摩尔浓度瞬态测量结果

空间分布较为均匀, 吸收信号相对稳定. 因此针对 CO 浓度测量实验数据的处理从每次点火后的 4 s 开始. 从实验结果可以看到, 两次平行测量结果的一致

性也很好, CO 的摩尔浓度均值约为 0.022. CO 在发动机燃烧产物中的比例相比于推进剂中甲醇的初始摩尔浓度已经很低, 这说明在 ADN 基液体发动机额定工况下的稳态点火, 推进剂的催化分解及燃烧反应进行的较为充分, 推进剂中的甲醇成分绝大部分已经被氧化为 CO_2 , 反应效率较高.

6 结论

本文设计建立了一套基于量子级联激光器的 ADN 基液体发动机燃烧室内 CO 浓度的测量系统. 通过吸收光谱诊断技术对 ADN 基发动机稳态点火时燃烧室内 CO 组分摩尔浓度进行测量, 获得了 ADN 基发动机燃烧室内稳态燃烧时 CO 组分浓度的瞬态测量结果. 由于 ADN 基液体发动机内催化分解及燃烧反应过程复杂, 针对 ADN 基液体推进剂燃烧机理的研究也较少, 本文中的研究内容初步证明了基于量子级联激光器的吸收光谱诊断技术适用于 ADN 基液体推进剂催化分解及燃烧反应的实验研究, 获得了 CO 特征组分浓度的定量测量结果. 这些研究结果可以为我国自主开发高效稳定的液体 ADN 基无毒空间发动机提供理论基础.

在之后的研究工作中, 将逐步扩展待研究的 ADN 基液体推进剂催化分解及燃烧反应中特征参数的种类, 例如可以将研究对象扩展到燃烧温度、其他特征组分浓度、以及不同反应条件等, 从而获得反映 ADN 基液体推进剂催化分解及燃烧反应物理机理的更多详细信息.

参考文献

- 1 岳春国, 李进贤, 侯晓, 等. 变推力液体火箭发动机综述. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2009, 39: 464–468
- 2 梁军强, 王晓磊, 宋涛. 嫦娥二号卫星推进系统拓展任务性能分析. 中国科学: 技术科学, 2013, 43: 733–738
- 3 Bottaro J C, Penwell P E, Schmitt R J. 1,1,3,3,-Tetraoxy-1,2,3-triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: The dinitramide anion and its salts. J Am Chem Soc, 1997, 119: 9405–9410
- 4 Talawar M B, Sivabalan R, Anniyappan M, et al. Emerging trends in advanced high energy material. Combust Explo Shock+, 2007, 43: 62–72
- 5 Schmidt E W. Hydrazine and its Derivatives. London: Wiley-Interscience, 2001
- 6 姚兆普, 王梦, 陈君. 基于二硝酰胺铵(ADN)的无毒推进剂热分解及燃烧反应路径研究. 空间控制技术与应用, 2013, 5: 53–57
- 7 Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, et al. The HITRAN2004 molecular spectroscopic database. J Quant Spectrosc Ra, 2005, 96: 139–204
- 8 余西龙, 李飞, 陈立红, 等. TDLAS 测量甲烷/空气预混平面火焰温度和 H_2O 浓度. 见: 高超声速会议文集. 丽江, 2008

Concentration measurement of carbon monoxide in the combustion chamber of ADN-based thruster with QCL

ZHANG Wei^{1,2}, SHEN Yan¹, YAO ZhaoPu¹, YU XiLong², ZENG Hui² & LI Fei²

¹ *Beijing Institute of Control Engineering, China Academy of Space Technology, Beijing 100190, China;*

² *Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

Ammonium Dinitramide (ADN) is a chemical propellant with high-performing, green, and storable characteristics. It has been used as solid propellant and liquid propellant which represents a new trend in chemical propulsion technology. The present study discussed the experimental investigations of a model aerospace thruster with ADN-based liquid propellant. The catalytic decomposition and combustion processes of the ADN-based thruster is significantly complicated. And only few literatures are focused on this topic. In this paper, based on quantum cascade laser (QCL), the combustion process in the ADN-based thruster was investigated. Carbon monoxide(CO) is a characteristic species produced during the chemical reaction of ADN-based liquid propellant. Through the measurement of CO concentration, the complicated catalytic decomposition and combustion processes was described quantitatively. These results are valuable for a better understanding of the mechanisms of the catalytic decomposition and combustion with ADN-based liquid propellant, which is beneficial to the development of green aerospace propulsion techniques.

quantum cascade laser (QCL) , ADN-based liquid thruster, absorption spectrometry, mole fraction of CO

doi: 10.1360/N092014-00322