含气相细节化学反应的二硝酰胺铵燃烧模型

段 毅 刘 宇

(北京航空航天大学 宇航学院, 北京 100191)

摘 要: 为了研究二硝酰胺铵 ADN (Ammonium DiNitramide)燃烧中的细节物理化学过程,建立了一个包含细节气相化学反应的 ADN燃烧数学计算模型. 该模型基于总连续方程,组元连续方程及能量守恒方程而建立,并运用了有限速率化学动力学原理,最后引入多组元系统状态方程以封闭方程组. 此外,该燃烧模型还成功应用了包含 34种组元和 165个细节气相化学反应的化学动力学方案. 使用该模型对 0.3MPa下 ADN燃烧气相组元摩尔分数与火焰温度分布进行预测,计算结果与试验数据相当吻合,说明该燃烧能够准确描述 ADN气相燃烧波结构.

关 键 词: 二硝酰铵胺; 燃烧模型; 气相化学反应; 有限速率化学动力学; 燃烧波

中图分类号: V 435 +. 12

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965 (2009) 09-1039-04

Ammonium dinitramide (ADN) combustion model with detailed gas phase reactions

Duan Yi Liu Yu

(School of Astronautics, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: A numerical calculation model with detailed gas phase reactions was developed to study the physical and chemical processes involved in ammonium dinitramide (ADN) combustion. The model was based on the conservation equations of mass, species concentration and energy, and takes into account finite-rate chemical kinetics. At last, the equation of state for a multicomponent system was employed to close the equations. A chemical kinetics scheme, containing totally 34 species and 165 reactions, was established and employed in the model. The model was applied to predict species mole fractions and temperature profiles in ADN gas phase flame at 0.3MPa. The agreements between calculation results and experimental data are very well. The results show that the model can predict ADN gas phase combustion wave accurately.

Key words: ammonium dinitramide; combustion model; gas phase reactions; finite-rate chemical kinetics; combustion wave

二硝酰胺铵 ADN (Ammonium DiNitramide), 是一种新型绿色高能推进剂,是强氧化剂. 由于 ADN具有高能,高燃速,低特征信号,环境友好等突出优点,被视为高氯酸铵 AP或硝酸铵 AN的替代品. ADN在 0.68MPa下燃速约为 2 cm/s,相同条件下黑索金 RDX燃速为 0.185 cm/s,奥克托金 HMX燃速为 0.167 cm/s[1]. ADN不含卤素元素,其主要燃烧产物为 N_2, O_2,和 H_2O,不含 HCl,因此具有环境友好,特征信号低的特点[2].

通过对 ADN燃烧特性的研究,可以获得其燃烧产物及火焰温度的空间分布情况,为设计高性能推进剂及固体火箭发动机提供基础. 燃烧试验可实际测量特定初始条件下的 ADN燃烧产物及火焰温度空间分布,并为验证理论模型提供数据. 理论计算通过建立燃烧模型,可方便地获得任意初始条件下的燃烧特性. 国外对 ADN燃烧特性的试验和理论研究较多[1-2],在文献 [3]中有较详细综述. 国内对 ADN燃烧有一定的试验研究[4],

收稿日期: 2008-09-08

作者简介: 段 毅 (1982 -),男,湖南宁乡人,博士生, duanyibuaa@gmail.com.

但尚无理论研究. 本文通过建立包含细节气相反应的 ADN 燃烧模型,预测其燃烧产物组元摩尔分数及火焰温度空间分布. 计算结果与试验数据相当吻合,证明该燃烧模型是成功模拟了 ADN 燃烧的实际过程.

1 燃烧过程分析

图 1为 ADN 在 0.5MPa下 ADN 燃烧波结构示意图. 为了方便分析,将整个燃烧波结构分成凝相区和气相区. 凝相区包括固态 ADN 和泡沫层,气相区指 ADN 气相火焰. ADN 受热后开始分解产生气体,包括 $HN(NO_2)_2$, $HNNO_2$, NH_3, N_2O, NO, N_2及 HNO_3等. 这些气体在液态 ADN 中形成气泡,该层(包括液态 ADN 和气泡)称为泡沫层. 凝相区的物理化学过程相当复杂,目前尚无有效试验手段对其进行测量.

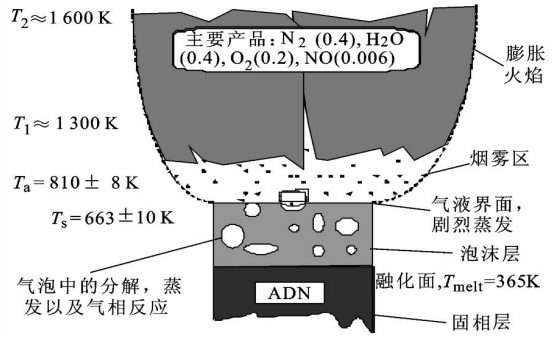

图 1 ADN燃烧波结构示意图(0.5MPa)

ADN 在凝相区中的分解反应总的效果为放热,文献[5]建议使用总反应(1)表示 ADN 分解过程:

$$ADN_{(s)} => 0.286NH_{3(g)} + 1.16N_2O_{(g)} + 1.5035H_2O_{(g)} + 0.93150NO_{(g)} + 0.16375N_{2(g)} + 0.135HNO_{3(g)} + 69.2\ kJ/mol \quad (1)$$

液态 ADN 在凝相区与气相区界面发生剧烈蒸发,该界面定义为 ADN 燃烧表面. 燃烧表面之上为烟雾区,文献[6]认为烟雾区的主要成分是 AN 小液滴和从 ADN 凝相区游离出来的 ADN 小液滴, AN 由反应(2)产生:

$$ADN_{(l)} = AN_{(s)} + N_2O_{(g)} + 138\ kJ/mol \quad (2)$$

烟雾区上方为第 1火焰区,在该区域中 NH_3被 HNO_3氧化并大量放热,主要产物为 NO, N_2, H_2O. 最外为第 2火焰区,该区域中 NO, OH, N_2O, NO_2等中间产物几乎完全被消耗,生成 N_2和 O_2.

2 模型与计算方法

本文针对 ADN 单组元推进剂药柱的燃烧过程,建立一维、准稳态燃烧模型.

2.1 数学模型

气相区燃烧模型基于总连续方程,组元连续方程,能量守恒方程及 N 组元化学反应系统物质输运方程建立,并引入有限速率化学动力学原理. 模型中未考虑体积力,粘性耗散以及热辐射,并认为燃烧过程为等压流动. 坐标系统以 ADN 燃速随燃烧表面运动,凝相区与气相区的界面为 $x=0$ 平面,正方向从凝相区指向气相区为正.

总连续方程:

$$\frac{\partial(\rho A)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u A) = 0 \quad (3)$$

组元连续方程:

$$\frac{\partial(\rho A Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial[\rho A(u+V_i)Y_i]}{\partial x} = \dot{w}_i \qquad i = 1, 2, \cdots, N \quad (4)$$

能量方程:

$$\frac{\partial(\rho A e)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho A u h)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda A \frac{\partial T}{\partial x} - \sum_{i=1}^{N} \rho A Y_i V_i h_i\right) \quad (5)$$

式中, ρ为燃气密度; A为火焰横截面积; u为火焰平均速度;下标 i表示第 i种组元; N 为燃气中组元数,该模型含 34种组元; V_i为组元 i的质量扩散速率; $\dot{w}_i$为组元 i的质量生成率. 混和燃气的比焓 h,由式(6),式(7)计算:

$$h = \sum_{i=1}^{N} h_i Y_i \quad (6)$$

$$h_i = \int_{T_{ref}}^{T} c_{p_i} \mathrm{d}T + h_{f_i}^{\circ} \quad (7)$$

式中, Y_i为 i组元的质量分数; $h_{f_i}^{\circ}$为其生成焓; c_{p_i}为其定压比热容; T为燃气温度; T_{ref}为参考温度,为 298 K;比内能 e,可用式(8)表达:

$$e = h - \frac{p}{\rho} \quad (8)$$

式中 p为燃气压强. 质量扩散速度 V_i由温度梯度和浓度梯度决定,使用式(9)计算:

$$V_i = -D_i \frac{1}{X_i}\frac{\partial X_i}{\partial x} + D_i \frac{D_{T_i}}{X_i}\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x} \quad (9)$$

式中, D_i为 i组元的有效质量扩散系数; D_{T_i}为热扩散率.

多组元系统状态方程:

$$p = \rho R_u T \sum_{i=1}^{N} \frac{Y_i}{W_i} \quad (10)$$

式中, R_u为通用气体常数; W_i为组元 i的摩尔质量; p为压强.

N组元 N_R 个基元反应的化学反应系统,化学反应方程式可用式(11)表示:

$$\sum_{i=1}^{N}\nu'_{ij}M_i \underset{k_{bj}}{\overset{k_{fj}}{\Leftrightarrow}} \sum_{i=1}^{N}\nu''_{ij}M_i \qquad j = 1, 2, \cdots, N_R \tag{11}$$

式中,ν'_{ij},ν''_{ij}分别为组元 i在第 j个反应中正反应和逆反应的化学计量系数;M_i 是组元 i的化学式.反应速率常数 k_j (k_{fj}或 k_{bj})由 Arrhenius经验公式表示:

$$k(T)_j = A_j T^{B_j} \exp(-E_j/R_u T) \tag{12}$$

式中,E_j为活化能;A_j为指前因子;A_j, B_j均为经验常数.第 j个反应引起的组元 i浓度变化,可由式 (13)表示:

$$\dot{C}_{ij} = (\nu'_{ij} - \nu''_{ij})\left(k_{fj}\prod_{i=1}^{N}C_i^{\nu'_{ij}} - k_{bj}\prod_{i=1}^{N}C^{\nu''_{ij}}\right) \tag{13}$$

在式 (4)中用到的组元 i在整个系统中的质量生成率 $\dot{w}_i$,为各反应生成率之和,见式 (14):

$$\dot{w}_i = W_i\sum_{j=1}^{N_R}\dot{C}_{ij} \tag{14}$$

式中 $\dot{C}_{ij}$为组元 i在反应 j中的浓度生成率.

2.2 边界条件

模型中使用 ADN燃烧表面的试验数据作气相区边界条件.因为试验技术的限制,实际测量中不可能测得燃烧表面 ($x = 0$)的组元摩尔分数,计算中采用表 1所示数据[7]作为迭代计算的初始值.此外,在 $x = +\infty$的 ADN火焰远端,边界条件为

$$\frac{\partial\rho_i}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial Y_i}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (x = +\infty) \tag{13}$$

表 1　计算初始条件

参数	x/mm	$\dot{m}''$/(g·m^{-2}s^{-1})	P/MPa	T/K	摩尔分数							
					NH_3	H_2O	N_2	NO	N_2O	ADN	HNO_3	$HN(NO_2)_2$
数值	0.2	2.15	3	673	0.12	0.27	0.09	0.18	0.19	0.02	0.12	0.01
	4.19	3.4	6	919	0.068	0.36	0.039	0.223	0.278		0.032	

2.3 细节气相化学反应

本燃烧模型以文献 [5]中模型为基础,修正了该模型对 N_2O与 NO预测不准确的问题,引入 AN分解反应,最终得到优化的 34组元,165细节化学反应的方案.应用该模型得到的计算结果跟 Korobeinichev在 0.3MPa压强下通过质谱和微热电耦技术测量的试验数据[7]相当吻合,表明该模型能较准确反应 ADN燃烧气相区火焰实际情况.

2.4 数值方法

求解气相区守恒方程时,由于化学反应的时间和空间尺度变化范围很大,会遇到十分严重的方程组刚性问题.通过联合使用牛顿迭代法和时间积分法来解决该问题.牛顿迭代法能够高效解决非线性问题,但若初始值不合适的话,有可能不收敛.时间积分法更具鲁棒性,但计算效率低,收敛慢.为了扬长避短,首先使用牛顿迭代法试算,若不收敛,转为时间积分法计算;时间积分法运行数步获得初解后,再转为牛顿迭代法计算,以获得较高的收敛速度.时间积分法中的时间步长远小于实际的物理化学过程时间尺度,因此能有效处理由于剧烈化学反应造成的瞬变物理现象.计算中还引入了自适应网格进一步加快收敛速度,可同时获得火焰区域剧烈变化的组元空间分布.

3　计算结果与讨论

图 2,图 3所示为 0.3MPa下 ADN气相燃烧波计算结果与试验数据对比.

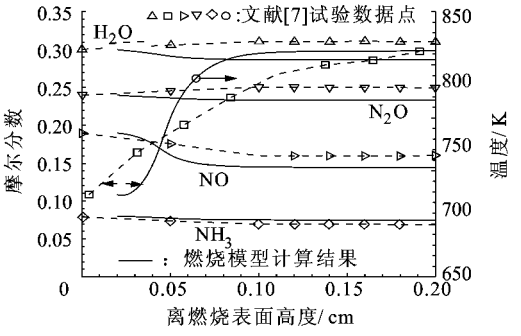

图 2　ADN气相火焰温度、组元摩尔分数分布
(0.3MPa, 0.02～0.2cm)

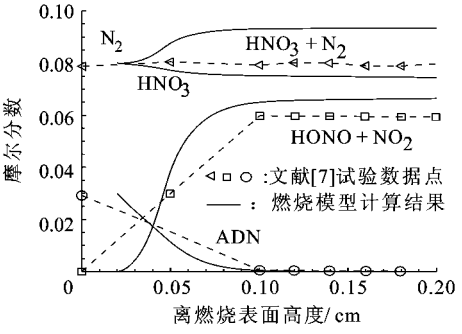

图 3　ADN气相组元摩尔分数分布
(0.3MPa, 0.02～0.2cm)

组元摩尔分数分布除 N_2和 HNO_3与试验结果相差较大外,其余误差在 9%以内,考虑到计算中 ADN, $HN(NO_2)_2$, $HNNO_2$, HNNH等组元的热力学性质均为估算,可认为该计算结果与试验数据较吻合.温度分布的相对误差小于 6%,准确度较高,说明该燃烧模型能较好的描述 0.3MPa

下 ADN燃烧波结构.

图 4为 0.3MPa下整个 ADN气相区火焰温度和组元摩尔分数分布,火焰温度从燃烧表面的 673 K开始,在 0.3mm距离内保持不变,该区域为表面反应区,且其范围随压强的增加而迅速压缩,在压强为 0.6MPa时已无法辨认.火焰温度在 1mm处升至 815 K左右,并保持至 52mm处,此为烟雾区,由 ADN、AN小颗粒组成.

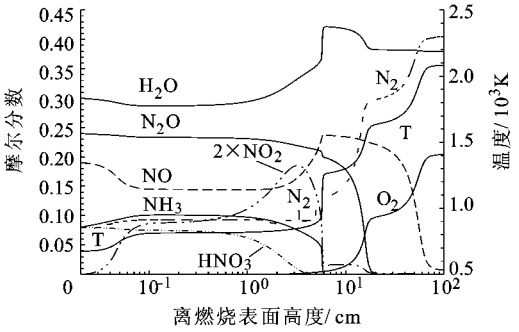

图 4 ADN气相火焰温度、组元摩尔分数分布
(0.3MPa, 0.02～100 cm)

Sinditskii认为此区域温度由 ADN与 AN分解反应: $AN_{(l)} = HNO_3 + NH_3$控制.

火焰温度在 52～62mm距离内剧烈上升至约 1 200 K,同时组元摩尔分数也发生剧烈变化.是因为温度升到约 900 K(52mm处)时,触发 NH_3剧烈氧化放热反应.该过程中 NH_3被完全消耗, NO_2被大量消耗,生成 N_2, NO, H_2O,可能反应: $NH_3 + OH = NH_2 + H_2O$; $NH_2 + NO = N_2 + H_2O$; $NH_3 + NO_2 = NH_2 + HONO$; $HONO + HONO = NO + NO_2 + H_2O$.

在 62～140 mm区域,温度上升并保持在 1 300 K左右,此为第 1火焰区.在 140～180mm区域,火焰温度上升至 1 600 K左右,此过程中 N_2O, NO_2被完全消耗, H_2O, NO摩尔分数降低,生成 O_2, N_2,可能反应为: $NO_2 + O = O_2 + NO$; $H_2O = OH + H$; $N_2O + O = O_2 + N_2$; $N_2O + H = N_2 + OH$; $N_2O + OH = HO_2 + N_2$; $NO_2 + O = O_2 + NO$; $N_2O + NO = NO_2 + N_2$.在 180～380 mm区域,温度略微上升并保持在 1 650 K左右,此为第 2火焰区.在 380～770mm区域,温度上升至该条件下绝热火焰温度 2 080 K该过程中 NO几乎被完全消耗,生成 O_2, N_2,可能反应为: $NO + NO = N_2 + O_2$.0.3MPa下 ADN完全燃烧产物为 H_2O (0.379), N_2 (0.404), O_2 (0.204)以及 NO (0.008).

4 结 论

本文通过建立包含 34个组元和 165个气相细节反应的 ADN燃烧模型,对 0.3MPa条件下 ADN燃烧产物组元摩尔分数和火焰温度的空间分布进行了预测,得如下结论: ①计算结果与试验数据十分吻合,说明该燃烧模型能够准确预测 0.3MPa下 ADN燃烧波结构,为进一步研究 ADN燃烧特性提供便利. ②典型 ADN燃烧波结构中,可观察到较明显的 3个区域:烟雾区,第 1火焰区,第 2火焰区 (0.3MPa时,第 1火焰区距离燃烧表面 62 mm;第 2火焰区距离燃烧表面 180mm).

本燃烧模型需要试验数据作为边界条件进行计算,使其应用存在一定的局限性.进一步的研究将在耦合 ADN凝相和气相反应,使燃烧模型不需要试验结果作为计算边界条件,更具普遍性.

致谢 感谢美国宾州州立大学机械工程学院国外导师杨威迦 (Vigor Yang)教授 (AIAA期刊 Journal of Propulsion and Power主编)亲自指导,同时得到了宾州州立大学 Piyush Thakre博士的认真具体的帮助,在此表示最衷心的感谢.特别感谢提供 $ADN_{(g)}$及 $HN(NO_2)_{2(g)}$热力学数据的杨百翰大学的 Matthew L. Gross博士.

参考文献 (References)

[1] Atwood A I, Boggs T L, Curran P O, et al. Burning rate of solid propellant ingredients, part 1: pressure and initial temperature effects[J]. Journal of Propulsion and Power, 1999, 15(6): 740 - 747

[2] Gross M L, Beckstead M W, Puduppakkam K V, et al. Multi-phase combustion modeling of ammonium dinitramide using detailed chemical kinetics[C]// 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Sacramento: AIAA, 2006: 156 - 170

[3] Yang R J, Thakre P, Yang V. Thermal decomposition and combustion of ammonium dinitramide (review)[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2005, 41(6): 657 - 679

[4] 翟进贤,杨荣杰,李晓东. 二硝酰胺铵的燃烧和热分解[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 83 - 86
Zhai Jinxian, Yang Rongjie, Li Xiaodong. Combustion and thermal decomposition of ammonium dinitramide[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005, 28(3): 83 - 86 (in Chinese)

[5] Liau Y C, Yang V, Lin M C, et al. Analysis of ammonium dinitramide (ADN) combustion with detailed chemistry[C]//35th JANNAF Combustion Meeting. Reno: CPIA, 1998: 13 - 30

[6] Sinditskii V P, Egorshev V Y, Levshenkov A I, et al. Combustion of ammonium dinitramide, part 2: combustion mechanism[J]. Journal of Propulsion and Power, 2006, 22(4): 777 - 785

[7] Korobeinichev O P, Bolshova T A, Paletsky A A. Modeling the chemical reactions of ammonium dinitramide (ADN) in a flame[J]. Combustion and Flame, 2001, 126: 1516 - 1523

(责任编辑:张 嵘)