

耦合凝相 - 气相动力学机理的二硝酸铵铵 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: 为了研究二硝酸铵铵 ADN(Ammonium Dinitramide)固体推进剂燃烧物理化学过程并预测其燃烧特性, 建立一个耦合凝相 - 气相动力学机理的 ADN 燃烧模型。该模型基于凝相与气相的总连续方程、组元连续方程、能量守恒方程及有限速率化学动力学方程而建立, 并引入多组元系统状态方程封闭方程组。模型中包含 34 种组元, 1 个固相(凝相)ADN 分解总化学反应和 165 个气相细节(基元)化学反应, 并使用以温度函数表示的物性参数进行计算。应用气相燃烧模型对 0.6 MPa 下 ADN 燃烧火焰温度、组元摩尔浓度分布进行预测; 应用耦合凝相 - 气相的燃烧模型对 0.2 MPa~36 MPa 压强区域内柱状端燃 ADN 推进剂燃速、燃烧表面温度进行预测, 计算结果与文献报道试验数据较吻合。说明该燃烧模型能够较准确描述 ADN 气相燃烧波结构和 ADN 固体推进剂燃速特性。

关键词: 二硝酸铵铵; 燃烧; 固体推进剂; 动力学机理; 高能材料

中图分类号: V435⁺.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1328(2009)06-2403-07

DOI: 10.3873/j.issn.1000-1328.2009.06.057

0 引言

二硝酸铵铵 ADN(Ammonium Di Nitramide, 分子式 $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$) 是一种新型绿色高能推进剂。ADN 不含卤素元素, 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^[1]。ADN 具有高能量密度, NASA 的理论计算表明, 若在航天飞机固体助推器中使用 ADN, 能提高比冲 $78.4 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ^[2]; 俄罗斯白杨 - M 洲际导弹第三级发动机中, 使用添加 ADN 的丁羟基固体推进剂, 理论比冲达到 $2653 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ^[3]。此外, ADN 固体推进剂燃速极高, 压强为 0.68 MPa 燃速约 $2 \text{ cm}/\text{s}$ ^[4], 相同条件下 RDX 燃速为 $0.185 \text{ cm}/\text{s}$, HMX 燃速为 $0.167 \text{ cm}/\text{s}$ ^[5], 可作为燃速控制剂。基于以上特点, ADN 被视为高氯酸铵和硝酸铵的理想替代品。

为了更好的应用 ADN 推进剂, 需要对其燃烧特性有深入的认识与理解, 常通过燃烧试验和理论计算的方法进行研究。燃烧试验在国外有较多进行^[6-8], 在国内也有研究^[9-10]。通过试验可获得燃速、燃烧表面温度、火焰温度以及燃烧产物摩尔浓度等 ADN 燃烧特性数据, 为理论计算提供了验证。对

ADN 燃烧的理论分析计算包括两大类, 一是以量子化学为基础的 *ab initio* 计算, 一是以化学动力学机理为基础的数值计算。前者解决 ADN 晶体结构、蒸汽分子结构, 及分解中间产物的物性参数等问题, 国外研究者对这部分内容已有较为深入的研究^[11-15]。后者通过建立包含动力学机理的 ADN 燃烧模型, 预测任意初始条件下 ADN 燃烧特性: 燃速、燃烧表面温度、火焰温度以及燃烧产物摩尔浓度, 这部分内容国外也有一定研究^[16-21]。目前国内对 ADN 燃烧特性的研究还处于起步阶段, 仅有部分试验研究, 尚无理论分析计算研究。

本文通过建立耦合凝相 - 气相动力学机理的 ADN 燃烧模型, 成功预测 0.6 MPa 压强下 ADN 火焰温度、燃烧产物组元摩尔浓度空间分布, 以及 0.2 MPa~36 MPa 压强区域内 ADN 燃速、燃烧表面温度, 说明该燃烧模型较真实的反应了 ADN 燃烧的实际过程。

1 燃烧波结构

为了方便分析, 将 ADN 燃烧波分成固相区、凝相区和气相区, 如图 1 所示。

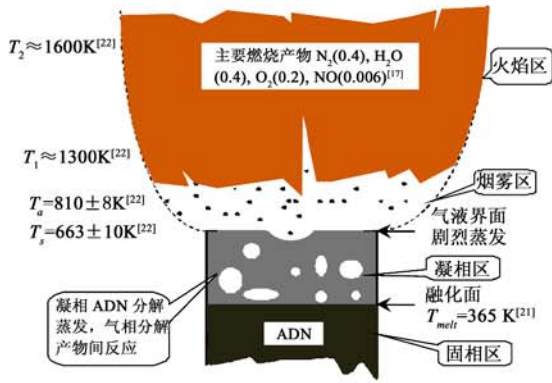


图 1 ADN 燃烧波结构示意图(0.5 MPa)
Fig.1 ADN combustion wave structure schematic diagram(0.5 MPa)

固相区指固态 ADN 区域。固相区温度较低(小于 365 K), 假设没有发生化学反应以简化模型。

凝相区又称泡沫层或两相反应区, 由液态 ADN 和其中气泡组成。当温度升高到 ADN 熔点 (T_{melt}) 时, 固相区 ADN 开始融化成液态 ADN, 同时发生分解反应, 产生大量气体: $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, HNO_2 , NH_3 , N_2O , NO , N_2 及 HNO_3 等, 并在液态 ADN 中形成气泡。此外, 气泡中还包含 ADN 蒸气, ADN 在蒸气中以稳定的 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ 或 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{HON}(\text{O})\text{NNO}_2$ 分子络合物形式存在^[15]。凝相区的燃烧(分解)物理化学过程相当复杂, 且由于凝相区厚度非常小(数十微米), 目前缺乏有效试验手段进行研究。一般用总分解反应来简化的表示凝相区的燃烧(分解)过程。

在凝相区与气相区交界面, 液态 ADN 剧烈蒸发, 该界面定义为 ADN 燃烧表面, 并将模型中坐标系固连在燃烧表面, 因此坐标系将以 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, 由凝相区指向气相区为正。

气相区包括烟雾区和火焰区, 燃烧表面之上为烟雾区, 文献[22]认为烟雾区的主要成分是 AN 小液滴和从凝相区游离出来的 ADN 小液滴。烟雾区之上为火焰区, 火焰区由第一火焰区、第二火焰区组成。

2 燃烧模型

下面针对柱状 ADN 单组元固体推进剂建立耦合凝相-气相化学动力学机理的一维燃烧模型。

2.1 数学模型

2.1.1 假设与符号表

为了简化分析过程, 模型使用如下假设: 固相区不发生化学反应; 凝相区中, 液态成分温度与气泡温

度相同; 假设凝相区中存在关系式:

表 1 符号表

Table 1 Nomenclature

符号	意义	下标	意义
ρ	密度	s	固相/燃烧表面
c_p	定压比热容	c	凝相
u	平均速度	g	气相
T	温度	f	凝相区质量平均物性
λ	导热系数	i	第 i 个组元
N	组元总数	j	第 j 个反应
$\dot{\omega}$	质量生成率	ref	标准参考状态
Y	组元质量分数	$c-g$	凝相到气相
X	组元摩尔分数	$evap$	升华(蒸发)过程
p	压强	$cond$	凝结过程
R_u	通用气体常数	0^+	燃烧表面气相侧
h_f^*	标准生成焓	0^-	燃烧表面凝相侧
W	分子摩尔质量	a	烟雾区

$\rho_c u_c = \rho_g u_g$ ^[23]; 假设体积力, 粘性耗散以及热辐射对燃烧无影响; 认为燃烧过程为等压流动。

2.1.2 固相区传热方程

固相区只考虑热传导过程, 用式(1)表示:

$$\rho_s c_p \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_s u_s c_p \frac{\partial T_s}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) \quad (1)$$

2.1.3 凝相区控制方程

凝相区中的物理化学反应过程极其复杂, 要完全精确的模拟凝相区反应过程, 较为困难, 作为初步的尝试, 使用空间平均技术来建立一个简化的凝相区燃烧(分解)模型。

首先定义多孔性材料的体积分数孔隙率 ϕ , 该定义根据 Dupuit-Forchheimer 假设得到^[24]:

$$A_g = \phi A \quad (2)$$

式中, A 为推进剂样品横截面积; A_g 为该横截面上气泡所占面积。

下面给出凝相区控制方程组。

总连续方程:

$$\frac{\partial[(1-\phi)\rho_c + \phi\rho_g]}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}[(1-\phi)\rho_c u_c + \phi\rho_g u_g] = 0 \quad (3)$$

凝相区中凝相组元连续方程:

$$\frac{\partial[(1-\phi)\rho_c Y_i]}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}[(1-\phi)\rho_c u_c Y_i] = \dot{\omega}_i, \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (4)$$

凝相区中气相组元连续方程:

$$\frac{\partial(\phi\rho_g Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\phi\rho_g u_g Y_i)}{\partial x} = \dot{\omega}_i, \quad i = 1, 2, \dots, N_g \quad (5)$$

能量方程:

$$\rho_f c_{pf} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho_f u_f c_{pf} \frac{\partial T_f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) - \sum_{j=1}^{N_g} \dot{w}_j h_{g_j} - \sum_{j=1}^{N_g} \dot{w}_j h_{c_j} + \sum_{j=1}^{N_g} h_{g_j} Y_{g_j} \dot{\lambda}_{l-g} - \sum_{j=1}^{N_g} h_{c_j} Y_{c_j} \dot{\lambda}_{l-g} \quad (6)$$

式中, $\rho_f, c_{pf}, u_f, \lambda_f, T_f$ 表示凝相区质量平均物性, 具体表示如下:

$$\rho_f c_{pf} = [(1 - \phi) \rho_c c_c + \phi \rho_g c_g] \quad (7)$$

$$\rho_f u_f c_{pf} = [(1 - \phi) \rho_c u_c c_c + \phi \rho_g u_g c_g] \quad (8)$$

$$\lambda_f = \frac{[(1 - \phi) \rho_c u_c \lambda_c + \phi \rho_g u_g \lambda_g]}{[(1 - \phi) \rho_c u_c + \phi \rho_g u_g]} \quad (9)$$

式中, $c_c = \sum_{i=1}^{N_c} c_i Y_i, c_g = \sum_{i=1}^{N_g} c_i Y_i, \lambda_c = \sum_{i=1}^{N_c} \lambda_i Y_i,$

$\lambda_g = \sum_{i=1}^{N_g} \lambda_i Y_i,$ 且 $T_f = T_g = T_c.$

2.1.1.4 气相区控制方程

气相区控制方程包括总连续方程、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和有限速率化学动力学方程。

总连续方程:

$$\frac{\partial(\rho_g A)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_g u_g A_g) = 0 \quad (10)$$

组元连续方程:

$$\frac{\partial(\rho A Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial[\rho A(u + V_i) Y_i]}{\partial x} = \dot{w}_i, i = 1, 2, \dots, N \quad (11)$$

能量方程:

$$\frac{\partial(\rho A e)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho A u h)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda A \frac{\partial T}{\partial x} - \sum_{i=1}^N \rho A Y_i V_i h_i \right) \quad (12)$$

式中, 比焓 h , 由式(13)和式(14)计算:

$$h = \sum_{i=1}^N h_i Y_i \quad (13)$$

$$h_i = \int_{T_{ref}}^T c_{p,i} dT + h_{f,i}^\circ \quad (14)$$

比内能 e , 由式(15)计算:

$$e = h - (p/\rho) \quad (15)$$

质量扩散速度 V_i 由温度梯度和浓度梯度决定, 使用式(16)计算:

$$V_i = -D_i \frac{1}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial x} + D_{T_i} \frac{1}{X_i} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (16)$$

式中, D_i 为组元 i 的质量扩散系数, D_{T_i} 为组元 i 的

热扩散系数。

多组元系统状态方程:

$$p = \rho R_u T \sum_{i=1}^N (Y_i / W_i) \quad (17)$$

N 组元 N_R 个基元反应的化学反应系统, 化学反应通式:

$$\sum_{i=1}^N \nu'_{ij} M_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^N \nu''_{ij} M_i, j = 1, 2, \dots, N_R \quad (18)$$

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:

$$k(T)_j = A_j T^{B_j} \exp(-E_j / R_u T) \quad (19)$$

式中, E_j 为活化能; A_j 为指前因子; B_j 为经验常数。

第 j 个反应引起组元 i 的摩尔浓度变化:

$$\dot{C}_{ij} = (\nu'_{ij} - \nu''_{ij}) (k_{fj} \prod_{i=1}^N C_i^{\nu'_{ij}} - k_{bj} \prod_{i=1}^N C_i^{\nu''_{ij}}) \quad (20)$$

组元 i 的质量生成率 \dot{w}_i 由式(21)表示:

$$\dot{w}_i = W_i \sum_{j=1}^{N_R} \dot{C}_{ij} \quad (21)$$

式中, \dot{C}_{ij} 为组元 i 在第 j 个反应中的摩尔浓度生成率。

2.1.1.5 边界条件

该燃烧模型有四处边界条件, 分别为气相火焰远端边界、气相区与凝相区界面、凝相区与固相区界面及未反应推进剂冷边界, 具体分析如下:

气相火焰远端边界:

要求在 $x \rightarrow \infty$ 时流体性质梯度为 0,

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial Y_i}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0, x \rightarrow \infty \quad (22)$$

气相区与凝相区交界面:

此表面参数需同时满足气相区与凝相区的控制方程及燃速条件, 分别为这两个区域提供边界条件。

质量守恒:

$$[(1 - \phi) \rho_c u_c + \phi \rho_g u_g]_{0^-} = (\rho u)_{0^+} \quad (23)$$

组元浓度守恒:

$$[(1 - \phi) \rho_c u_c Y_i + \phi \rho_g u_g Y_i]_{0^-} = [\rho(u + V_i) Y_i]_{0^+} \quad (24)$$

能量守恒:

$$\left[\lambda_f \frac{dT_f}{dx} + (1 - \phi) \rho_c u_c Y_{ADN(c)} h_{ADN(c-g)} \right]_{0^-} = \left(\lambda_g \frac{dT_g}{dx} \right)_{0^+} \quad (25)$$

强烈的蒸发(升华)发生在燃烧表面, 通过式(26)描述:

$$[(1 - \phi) \rho_c u_c Y_{ADN(c)}]_0^- = \dot{m}''_{net} \quad (26)$$

式中, \dot{m}''_{net} 为净蒸发(升华)率,由下一小节的凝相区化学反应机理给出。

凝相区与固相区交界面:

$$T_s = T_f = T_{melt} \text{ 且 } \phi = 0$$

未反应推进剂冷边界:

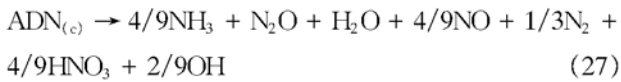
$$T_s = T_{ini}, \quad x \rightarrow -\infty$$

式中, T_{ini} 是推进剂起始温度(环境温度)。

2.2 耦合凝相-气相化学反应机理

2.2.1 凝相区全局分解化学反应

由于凝相区物理化学过程非常复杂,作为初步尝试,本模型中将采用全局化学反应(27)来简化的表示凝相 ADN 分解过程^[1]。



该反应的动力学参数方程如式(28)所示:

$$k_{ef} = 4 \times 10^{15} \cdot \exp(-E_a/R_u T) \text{ s}^{-1} \quad (28)$$

式中, E_a 为反应(27)活化能,为 158.8 kJ/mol^[17]。凝相区中 ADN 从凝相(固相或液相)到气相的相变,由反应(29)来表示:



该过程由 ADN 蒸发(升华)和凝结两个可逆过程组成,通过气体分子运动论来描述这一过程。凝结过程质量通量使用蒸汽分子在凝相-气相交界面的碰撞和粘附速率来表示,如式(30)所示:

$$\dot{m}''_{cond} = \bar{s} \bar{v}_n C_{ADN(g)} W \quad (30)$$

式中, \bar{s} 为粘附系数,由交界面状态决定,为经验值,一般取 1; \bar{v}_n 为垂直接触面的蒸汽分子平均速度; $C_{ADN(g)}$ 为 $ADN_{(g)}$ 浓度,可通过理想气体分子速度的 Maxwell 分布定律来计算,式(30)改写为:

$$\dot{m}''_{cond} = s \left(\sqrt{\frac{R_u T}{2 \pi W}} \right) \left(\frac{pW}{R_u T} \right) X_{ADN(g)} \quad (31)$$

若凝结与汽化达到平衡,则:

$$\dot{m}''_{evap} = \dot{m}''_{cond} = s \left(\sqrt{\frac{R_u T}{2 \pi W}} \right) \left(\frac{pW}{R_u T} \right) \left(\frac{p_{v,eq}}{p} \right) \quad (32)$$

式中,平衡压强 $p_{v,eq}$ 通过 Clausius-Clapeyron 方程估算:

$$p_{v,eq} = p_0 \exp(-H_v/R_u T) \quad (33)$$

式中, H_v 为 ADN 蒸发焓,为 167.4 kJ/mol; p_0 为其饱和蒸汽压, 5.0×10^{17} Pa^[17]。

在非平衡状态下,净蒸发率 \dot{m}''_{net} 用式(34)表示:

$$\dot{m}''_{net} = s \left(\sqrt{\frac{R_u T}{2 \pi W}} \right) \left(\frac{pW}{R_u T} \right) \left(\frac{p_{v,eq}}{p} - X_{ADN(g)} \right) \quad (34)$$

2.2.2 气相区细节化学反应

用于描述 ADN 气相区燃烧过程的模型通过优化已有化学动力学机理得到,包含 34 组元和 165 个细节化学反应,详见文献[25]。

3 结果与讨论

计算结果分成两个部分,第一部分是应用气相燃烧模型,以文献[21]中试验数据为计算初始值,对压强为 0.6 MPa 下火焰温度、组元摩尔浓度的预测。第二部分使用耦合凝相-气相反应机理的燃烧模型,对 0.2 MPa~36 MPa 压强范围内 ADN 燃速、燃烧表面温度分布进行预测。

3.1 气相火焰温度、组元摩尔浓度分布

图 2,图 3 为 0.6 MPa 下 ADN 气相燃烧波计算结果与试验数据对比,其中符号代表文献[21]中采用质谱技术和微热电耦技术测得的试验数据点,线条表示计算结果。

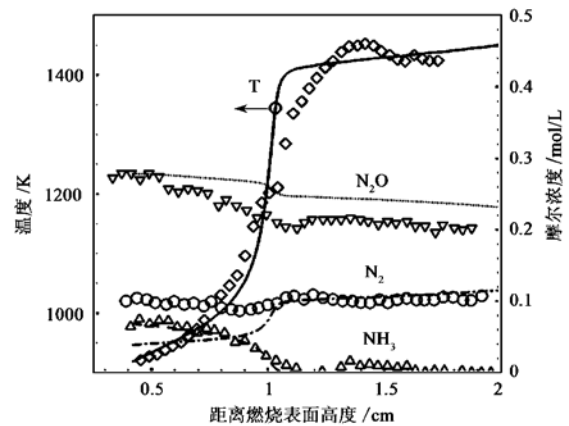


图 2 ADN 气相火焰温度、组元摩尔浓度分布计算值与测量值对比(0.6 MPa, 0.3~2 cm)

Fig.2 Predicted and measured profiles of temperature & species concentrations of ADN gas flame (0.6 MPa, 0.3~2 cm)

其中 NH_3 , H_2O 以及 HNO_3 的摩尔浓度计算结果与试验数据十分吻合。NO 摩尔浓度在 4~20 mm 范围内低于试验值。由于 Korobeinichev 试验中 NO 摩尔浓度测量值偏高^[17],可认为计算结果与试验数据较吻合。这说明前叙燃烧模型能较好描述 0.6 MPa 下 ADN 气相燃烧波结构。值得指出的是, N_2 的摩尔浓度在 4~10 mm 范围内计算值约为试验值的一半, N_2O 浓度计算值相对试验值偏高约 10%,说明该气相模型仍有改进的空间。

图 4 中将 0.6 MPa 下 ADN 燃烧波扩展至距离燃烧表面 1000 mm 位置。对比文献[25]中结果,发

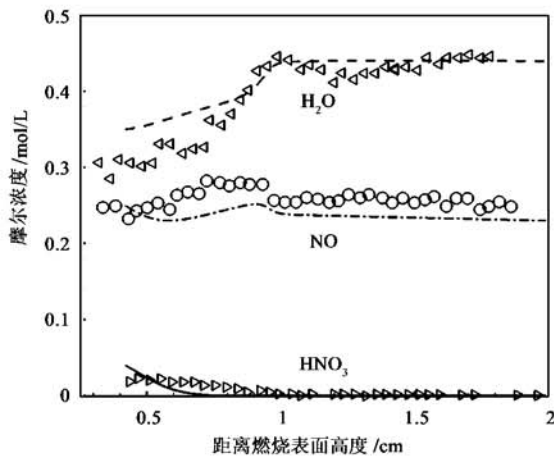


图3 ADN气相火焰组元摩尔浓度分布计算值与测量值对比(0.6 MPa, 0.3~2 cm)

Fig.3 Predicted and measured profiles of species concentrations of ADN gas flame (0.6 MPa, 0.3~2 cm)

现0.6 MPa下火焰相对0.3 MPa火焰被较多的向燃烧表面压缩。ADN在0.6 MPa下最终燃烧产物为H₂O(0.395), N₂(0.394), O₂(0.195)以及NO(0.009)。计算表明ADN具有绿色环保、低特征信号的特点。

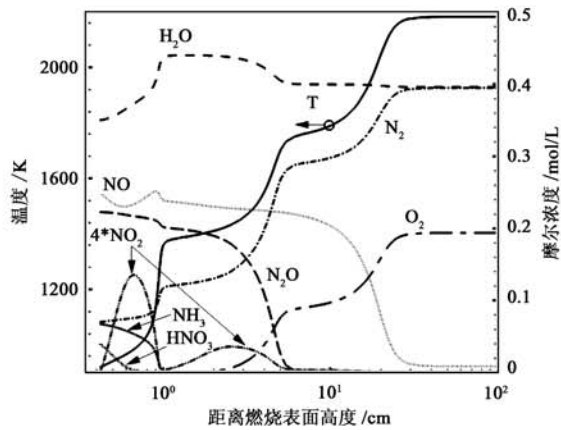


图4 ADN气相区火焰温度和组元摩尔浓度分布(0.6 MPa, 0.4~100 cm)

Fig.4 Predicted profiles of temperature and species concentrations of ADN gas flame (0.6 MPa, 0.4~100 cm)

3.2 燃速、燃烧表面温度预测

表2为ADN推进剂在0.2~36 MPa范围内的燃速特性计算值与试验值的对比。计算值与试验值的变化趋势一致,但是具体数值有一定差异,尤其在5.8~10 MPa这一不稳定燃烧现象^[21-22]最强烈的区域,误差较大,除了ADN燃烧不稳定的因素外,可能还与计算点数量不够多有关。

表2 ADN推进剂的燃速特性

Table 2 ADN burning rate law

压强区间(MPa)	$r_b = ap^n$	
计算值	<i>a</i>	<i>n</i>
0.2—5.8	18.98	0.6
5.8—10	213.18	-0.80
10—36	9.06	0.6
测量值		
0.2—6.08	16.8	0.54
6.08—10.13	75.9	-0.774
10.13—35.46	21.20	0.316

图5为0.6~36 MPa压强区域内,使用耦合凝相-气相动力学机理的燃烧模型对ADN燃速进行预测得到的结果与多位研究者试验数据进行的对比。其中“[cal], 298 K”表示计算值与计算中设定的环境温度为298K; “[x], TK”表示试验数据来源于参考文献[x]与试验环境温度为TK。计算值与试验值在0.06~5 MPa与20~36 MPa压强范围内吻合较好。在5~20 MPa压强范围内,试验值比较离散,说明了在此压强区域ADN燃烧不稳定,计算值在试验值范围内,说明模型较准确描述了ADN在此区域的燃速特性。但ADN不稳定燃烧的形成机理,有待进一步研究。

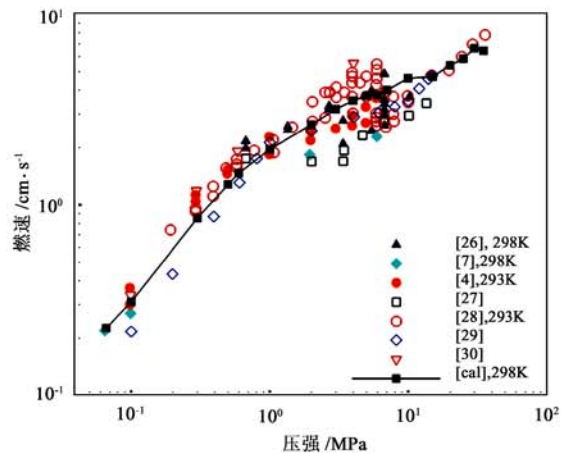


图5 燃速-压强曲线

Fig.5 Burning rate vs pressure

图6为燃烧表面温度-压强曲线,计算值与试验值吻合较好,与文献[4]试验值相比,计算值偏高,这可能是计算初始温度高于试验时环境温度所致。计算结果表明耦合凝相-气相化学反应的ADN燃烧模型较准确的反应了ADN燃烧特性(燃速、燃烧表面温度)。

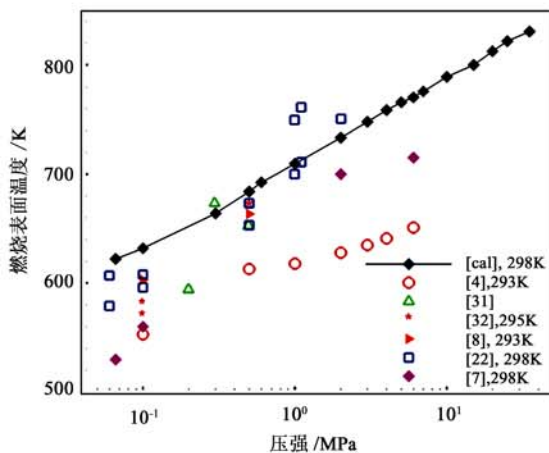


图 6 燃烧表面温度 - 压强曲线

Fig. 6 Burning surface temperature vs pressures

4 结论

对比 ADN 燃烧模型计算结果和文献试验数据,可以得到如下结论:

(1) 结论 1,应用包含细节化学反应的气相燃烧模型,能准确预测 ADN 燃烧火焰温度分布、组元摩尔浓度分布,说明该模型反应了 ADN 燃烧气相火焰的实际情况。

(2) 结论 2,耦合凝相 - 气相化学反应的 ADN 燃烧模型能较真实的反应 0.2~5.8 MPa 和 10~36 MPa 压强范围内 ADN 燃速、燃烧表面温度实际情况。

(3) 结论 3,由于采用全局化学反应简化的表示凝相区极其复杂的物理化学过程,该燃烧模型在描述 5.8~10 MPa 压强区域内燃烧过程误差较大,下一步应通过增加凝相区全局(半全局),甚至细节化学反应来描述凝相区物理化学过程,以更准确的描述该区域燃烧现象。此外,进一步的研究中需要特别注意对 1~10MPa 压强下不稳定燃烧进行探讨。

5 致谢

感谢国家留学基金的支持,使笔者能以联合培养博士身份到美国宾州州立大学机械工程学院交流学习一年,本项研究在此期间完成。该研究得到本人国外导师杨威迦(Vigor Yang)教授(现美国佐治亚理工大学航空航天工程系系主任;AIAA 期刊 *Journal of Propulsion and Power* 主编)的亲自指导,同时还得到了宾州州立大学 Piyush Thakre 博士认真具体的帮助,在此表示衷心的感谢。特别感谢提供 $\text{ADN}_{(g)}$ 及 $\text{HN}(\text{NO}_2)_{2(g)}$ 热力学数据的美国杨百翰

大学 Matthew L Gross 博士。

参考文献:

- [1] Gross M L, Beckstead M W, Puduppakkam K V, Hawkins M G. Multi-phase combustion modeling of ammonium dinitramide using detailed chemical kinetics, 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, July 9 - 12, 2006 [C]. Sacramento, 2006.
- [2] Schmitt R J, Bottaro J C, Penwell P E. The development of new protecting/leaving groups and application to the synthesis of cage nitramines, ADA261496[R]. 1993.
- [3] 刘晓恩. 俄罗斯白杨 - M 导弹的研制与装备(上)[J]. 中国航天, 1999, 3: 42 - 45. [Liu Xiao'en. Development and furnishment of russia SS - 27 missile(1)[J]. Aerospace China, 1999, 3: 42 - 45.]
- [4] Zenin A A, Puchkov V M, Finjakov S V. Physics of ADN combustion, 37th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 1999[C]. Reno, 1999.
- [5] Zenin A A. HMX and RDX: combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion[J]. Journal of Propulsion and Power, 1995, 11(04): 752 - 758.
- [6] Brill T B, Brush P J, Patil D G. Thermal decomposition of energetic materials 60, major reaction stages of a simulated burning surface of AP[J]. Combustion and Flame, 1993, 94: 70 - 76.
- [7] Strunin V A, D'Yakov A P, Manelis G B. Combustion of ammonium dinitramide[J]. Combustion and Flame, 1999, 117: 429 - 434.
- [8] Fogelzang A E, Sinditskii V P, Serushkin V V, et al. Combustion behavior of ammonium dinitramide, F61708 - 96 - W0278[R]. Russia: Mendeleev Univ. of Chemical Technology, 1997.
- [9] 王伯周, 张志忠, 朱春华, 等. ADN 的合成及性能研究(1)[J]. 含能材料, 1999, 04: 145 - 148. [WANG Bo-zhou, ZHANG Zhi-zhong, ZHU Chun-hua, et al. Studies on synthesis and properties of ADN(1)[J]. Energetic Materials, 1999, 04: 145 - 148.]
- [10] 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 Jin-xian, YANG Rong-jie, LI Xiao-dong. Combustion and thermal decomposition of ammonium dinitramide [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005, 28(3): 83 - 86.]
- [11] Mebel A M, Lin M C, Morokuma K, Melius C F. Theoretical study of the gas-phase structure, thermochemistry, and decomposition mechanisms of NH_4NO_2 and $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ [J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(17): 6842 - 6848.
- [12] Sorescu D C, Thompson D L. Quantum mechanical studies of pressure effects in crystalline ammonium dinitramide[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105: 7413 - 7422.
- [13] Velardez G F, Alavi S, Thompson D L. Molecular dynamics studies of melting and liquid properties of ammonium dinitramide[J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 119(13): 6698 - 6708.
- [14] Park J, Chakraborty D, and Lin M C. Thermal decomposition of gaseous ammonium dinitramide at low pressure: kinetic modeling of product formation with ab initio MD/cVRRKM calculations, 27th Symposium (International) on Combustion, 1998[C]. The Combustion Institute, 1998: 2351 - 2357.
- [15] Politzer P, Seminario J M, Concha M C. Energetics of ammonium dinitramide decomposition[J]. Journal of Molecular Structure (Theorchem), 1998, 427: 123 - 129.

- [16] Liao Y C, Yang V, Lin M C, Park J. Analysis of ammonium dinitramide (ADN) combustion with detailed chemistry, 35th JANNAF Combustion Meeting, 1998[C]. CPIA, 685: 13-30.
- [17] Gross M L. Two-dimensional modeling of AP/HIPB utilizing a vorticity formation and one-dimensional modeling of AP and ADN[D]. Provo: The Brigham Young University, 2007.
- [18] Shmakov A G, Korobeinichev O P, Bol'shova T A. Thermal decomposition of ammonium dinitramide vapor in a two-temperature flow reactor[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2002, 38(3): 284-294.
- [19] Ermolin N E. Interim (annual) report on the study of the chemical structure of ADN flame[R]. 1996.
- [20] Ermolin N E. Modeling of pyrolysis of ammonium dinitramide sublimation products under low-pressure conditions[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2004, 40(1): 92-109.
- [21] 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.
- [22] Sinditskii V P, Egorshv V Y, Levshenkov A I, Serushkin V. Combustion of ammonium dinitramide, part 2: combustion mechanism [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2006, 22(4): 777-785.
- [23] Li S C, Williams F A, Margolis S B. Effects of two-phase flow in a model for nitramine deflagration[J]. *Combustion and Flame*, 1990, 80(3): 329-349.
- [24] Scheidegger A E. *The Physics of Flow Through Porous Media* (3rd ed.)[M]. Buffalo: Univ. of Toronto Press, 1974.
- [25] 段毅, 刘宇. 包含细节化学反应的二硝酸胺燃烧模型[J]. *北京航空航天大学学报*, 2009, 9. [DUAN Yi, LIU Yu. Ammonium dinitramide (ADN) combustion model with detailed gas phase reactions[J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2009, 9.]
- [26] Atwood A I, Boggs T L, Curran P O, Parr T P, Hanson-Parr D M. Burning rate of solid propellant ingredients, part I: pressure and initial temperature effects[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1999, 15(6): 740-747.
- [27] Price E W, Handley J C, Panyam R R. Combustion of ammonium perchlorate-polymer sandwiches[J]. *AIAA Journal*, 1981, 19(3): 380-386.
- [28] Fogelzang A E, Serushkin V V, Sinditskii V P. Combustion and properties of energetic materials database-the second issue, AIAA 36th Aerospace Science Meeting & Exhibit, AIAA-98-0451, 1998 [C]. Reno: AIAA, 1998.
- [29] Brill T B, Beckstead M W, Flanagan J E. Chemical speciation and dynamics in the surface combustion zone of energetic materials[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2002, 18(4): 824-834.
- [30] Korobeinichev O P, Kuibida L V, Paletsky A A, Shmakov A G. Development and application of molecular beam mass-spectrometry to the study of ADN combustion chemistry, AIAA 36th Aerospace Science Meeting & Exhibit, AIAA-98-0445, 1998 [C]. Reno: AIAA, 1998.
- [31] Gusachenko L K, Zarko V E. Combustion models for energetic materials with completely gaseous reaction products[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2005, 41(1): 20-34.
- [32] Fetherolf B L, Litzinger T A. Laser-induced combustion of ammonium dinitramide (ADN)[J]. *Combustion and Flame*, 1998, 114: 515-530.

作者简介:段毅(1982-),男,博士研究生,航空宇航推进理论与工程专业,研究方向为固体火箭推进剂燃烧、高室压脉冲液体火箭发动机以及磁悬浮航天助推发射。
通信地址:北京航空航天大学宇航学院403教研室(100191)
电话:(010)82316815
E-mail:duanyibuaa@gmail.com

An Ammonium Dinitramide Combustion Model with Coupled Condensed-Gas Phase Kinetics Mechanism

DUAN Yi, LIU Yu

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

Abstract: A numerical calculation model with coupled condensed-gas phase kinetics mechanism was developed to study the physical and chemical processes involved in ADN combustion and predict the characteristics of combustion wave. The model was based on the conservation equations of mass, species concentration and energy for both condensed phase and gas phase, and takes into account finite-rate chemical kinetics and real thermophysical properties. At last, the equation of state for a multicomponent system was employed to close the equations. A chemical kinetics scheme, containing totally 34 species, 1 global ADN decomposition reaction in condensed phase and 165 detailed reactions in gas phase, was established and employed in the model. The gas phase mechanism model was applied to predict species mole fraction profiles and temperature profiles in ADN gas phase flame at 0.6 MPa. The coupled condensed-gas phase mechanism was employed to predict ADN monopropellant burning rate and burning surface temperature at pressure range of 0.2~36 MPa. The agreements between calculation results and experimental data are satisfying. The results indicate that the coupled condensed-gas phase kinetics mechanism can predict ADN combustion in reasonable accurately.

Key words: Ammonium dinitramide; Combustion; Solid propellant; Kinetics mechanism; Energetic material