

复合推进剂中铝粉凝聚的链反应模型

中国科学院研究生院 夏幼南 中国科技大学 李疏芬

摘 要

本文提出了描述复合火箭推进剂 (HTPB/Al/Al) 体系中铝粉凝聚的新模型——链反应模型。定义并推导出了铝粉的凝聚速率、平均凝聚程度及铝凝滴直径大小分布函数的具体表达式, 从中可明显看到推进剂燃速、铝粉含量与铝粉粒度、Al 粒度及燃烧室压力等因素对铝粉凝聚程度的影响趋势, 并且与现有的实验结果完全相符。

一、模型的提出

铝粉凝聚、燃烧的全过程可描述如下^[1]: 推进剂表面层的粘合剂受热分解, 其中间产物形成薄膜层的熔融反应层。反应层内的原始铝粉颗粒被加热, 除少数颗粒因裸露出反应层而被点火外, 大部分铝粉颗粒仍在反应层内。因铝的热膨胀系数较大, 使颗粒表面的氧化膜破裂, 当温度达到铝的熔点900K时, 熔化的铝便会溢出裂缝, 这种铝颗粒与其它铝颗粒相碰时, 便会相互粘结在一起而发生凝聚。凝滴而成的铝凝滴随时都会裸露出反应层, 进入火焰前区, 而被点火燃烧, 生成 Al_2O_3 。

纵观上述铝粉凝聚、燃烧的全过程, 与高分子化学中的链聚合反应过程有很多相似之处, 存在着——对应的关系。

高分子化学链反应	单体	链载体	聚合物	链引发
铝粉凝聚过程	铝粉颗粒	氧化膜破裂的铝颗粒	铝凝滴	氧化膜破裂
链增长	链终止	平均聚合度		
铝颗粒凝聚	铝凝滴点燃	平均凝聚度		

因此, 类似于高分子化学中链聚合反应过程的表述形式^[2]可把铝粉凝聚过程表示为:

链引发过程: $Al \rightarrow Al^*$

链增长过程: $Al^* + Al \xrightarrow{+Al} (Al)_2^* \xrightarrow{+Al} (Al)_3^* \xrightarrow{+Al} \dots \xrightarrow{+Al} (Al)_n^*$

链终止过程: $(Al)_n^* \rightarrow Al_2O_3$

其中, Al 代表表面氧化膜未破裂的原始铝粉颗粒; Al^* 代表表面氧化膜已破裂的原始铝粉颗粒, 不妨称为活性铝颗粒; $(Al)_n^*$ 代表由 n 个原始铝粉颗粒凝聚而成的一个铝凝滴, 其表面氧化膜也已破裂, 可简单表示成 $(Al)^*$, n 为铝凝滴中所含原始铝颗粒的个数, 称为凝聚度。

这便是从动力学观点建立的铝粉凝聚过程的链反应模型。

二、公式推导

为方便起见, 我们引用了高分子化学中链聚合反应的名词术语^[2]。

1. 链引发速率 R_i : R_i 为活性铝颗粒数增加的速率, 可表示为: $R_i = d[Al^*]/dt$ 。已知

A_p 燃烧的速度越大,单位时间内释放出的热量越多,铝粉吸收的热量也越多,其表面氧化膜破裂的速度也就越快,不妨假设为正比关系。近似地用推进剂的燃速 R_c 代替 A_p 的燃烧速度,并引入比例系数 f ,称为引发效率,便可得到:

$$R_i = d[Al^*]/dt = f \cdot R_c \quad (1)$$

2. 链增长速率 R_p : R_p 为链增长过程中原始铝粉颗粒浓度减小的速率: $R_p = -(d[Al]/dt)_p$ 。类似于高分子化学中的等活性假设,也假设大小不同的铝凝滴与铝颗粒相碰而粘结在一起的作用力是大致相同的,即链增长反应中各步的反应速率常数近似相等,用 k_p 表示。并用 $[Al]$ 代表原始铝粉的摩尔浓度, $[(Al^*)]$ 代表所有铝凝滴浓度的总和。故 R_p 可表示成:

$$R_p = k_p \cdot [Al] \cdot [(Al^*)], \quad [(Al^*)] = \sum_{n=1}^{\infty} [(Al)_n^*] \quad (2)$$

3. 链终止速率 R_t : R_t 表示铝凝滴浓度减小的速率,具体反应和相应的速率表达式如下:

(1) 两个铝凝滴相碰,粘结成一个铝凝滴, $(Al^*)_n + (Al^*)_m \rightarrow (Al^*)_{n+m}$,从而使铝凝滴浓度变小:

$$R_{t1} = k_2 \cdot [(Al^*)] \cdot [(Al^*)] = k_2 \cdot [(Al^*)]^2 \quad (3)$$

(2) 铝凝滴发生点火燃烧而使铝凝滴浓度变小:

$$R_{t2} = k_t \cdot [(Al^*)] \quad (4)$$

$$\text{故: } R_t = R_{t1} + R_{t2} = k_2 \cdot [(Al^*)]^2 + k_t \cdot [(Al^*)] \quad (5)$$

4. 铝粉凝聚速率 R_a , R_a 表示原始铝颗粒消失的总速率,包括链引发与链增长过程中的铝粉颗粒的浓度变小,即: $R_a = R_i + R_p$,考虑到铝液滴一般都比较小,故用于链引发过程的原始铝粉颗粒远比用于链增长的原始铝颗粒数少,即 $R_i \ll R_p$,故可认为链增长速率便是铝粉凝聚的速率:

$$R_a \approx R_p = k_p \cdot [Al] \cdot [(Al^*)] \quad (6)$$

在(5)、(6)式中 $[(Al^*)]$ 的大小难以测量,故引入“稳态”假定:即经过一段时期后,反应层中铝凝滴的浓度基本保持恒定,达到动态平衡。而铝凝滴消失的速率即为 R_t ,而每个链引发过程中产生一个活性铝颗粒 Al^* ,从而生成一个铝凝滴 (Al^*) ,故铝凝滴生成的速率为 R_i ,由“稳态”假设可得:

$$R_i = R_t \quad (7)$$

把式(1)和式(5)代入式(7)解得:

$$[(Al^*)] = (\sqrt{k_t^2 + 4f \cdot k_2 \cdot R_c} - k_t) / (2k_2) \quad (8)$$

把式(8)代入式(6)可得:

$$R_a \approx R_p = (k_p / 2k_2) (\sqrt{k_t^2 + 4f k_2 R_c} - k_t) \cdot [Al] \quad (9)$$

5. 铝粉的平均凝聚度 $\bar{n}$, $\bar{n}$ 为铝粉的凝聚速率与铝凝滴消失的总速率之比, $\bar{n} = R_a / R_t$,将(5)、(8)、(9)式代入整理得:

$$\bar{n} = 2k_2 \cdot k_p \cdot [Al] / [(2k_2 - 1) \cdot k_t + \sqrt{k_t^2 + 4f k_2 R_c}] \quad (10)$$

6. 铝凝滴直径大小分布函数 $f(D)$ 铝凝滴增大速率 R 由两部分组成:

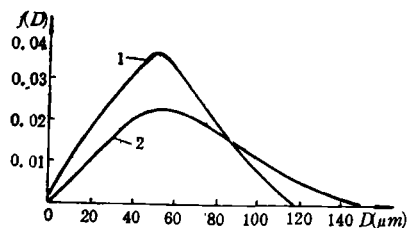


图1 铝凝滴直径大小分布曲线 ($D_0 = 5.7 \mu m$, 1— $P = 0.99900$ 2— $P = 0.99950$)

(1) 铝凝滴与原始铝粉反应引起的铝凝滴增大速率 R_1 , 由(2)式得:

$$R_1 = R_p = k_p \cdot [Al] \cdot [(Al^*)]$$

(2) 铝凝滴间相互碰撞粘结而引起的增大速率 R_2 , 由(3)式得:

$$R_2 = R_{t1} = k_2 \cdot [(Al^*)]^2$$

$$R = R_1 + R_2 = k_p \cdot [Al] \cdot [(Al^*)] + k_2 \cdot [(Al^*)]^2 \quad (11)$$

故铝凝滴增大的几率 P 是铝凝滴增大速率与铝凝滴消失速率与增大速率之和的比值:

$$P = R / (R + R_t) = (k_p \cdot [Al] + k_2 \cdot [(Al^*)]) / (k_p \cdot [Al] + 2k_2 \cdot [(Al^*)] + k_t) \quad (12)$$

设原始铝粉颗粒的标称直径为 D_0 , 共有 N_0 个; 由于铝凝滴不增大几率为 $(1-P)$; 且每个铝凝滴只经过一次不增大, 故形成的铝凝滴总数 N 为:

$$N = N_0 \cdot (1 - P) \quad (13)$$

铝凝滴 $(Al)_n^*$ 应经过 $(n-1)$ 次增大和1次不增大, 故形成该铝凝滴数 N_n 为:

$$N_n = N \cdot P^{n-1} \cdot (1 - P) = N_0 \cdot P^{n-1} \cdot (1 - P)^2 \quad (14)$$

设原始铝粉重量为 W , m 为一颗原始铝粉颗粒的重量, W_n 为大小为 n 的铝凝滴重量, 则 $W_n/W = N_n n m / N_0 m = N_n n / N_0$, 代入(14)式, 得:

$$W_n/W = n \cdot P^{n-1} \cdot (1 - P)^2 \quad (15)$$

根据物质守恒可得:

$$N_n/N = W_n/w = n \cdot P^{n-1} \cdot (1 - P)^2 \quad (16)$$

假定铝凝滴中的原始铝粉颗粒是以密堆积形式组成的。而大小为 n 的铝凝滴的直径 D 满足: $n(4/3)\pi(D_0/2)^3 = (4/3)\pi(D/2)^3$

$$\text{则 } n = D^3/D_0^3 \quad (17)$$

把(17)式代入(16)式便可得到铝凝滴直径大小 D 的分布函数 $f(D)$ 为:

$$f(D) = N_n/N = (D^3/D_0^3)(1-P)^2 \cdot P^{(D^3/D_0^3)-1} \quad (18)$$

对不同的 P , 固定 D_0 , 改变 D 便可画出铝凝滴直径大小的分布曲线, 见图1。

此外, 从(18)式中还可以求得铝凝滴的平均直径 D^* :

$$\bar{D}^* = \int_0^\infty f(D) D dD = (1-P)^2/D^3 P \int_0^\infty P^{D^3/D_0^3} D^4 dD \quad (19)$$

由本模型出发得到的铝凝滴直径大小分布曲线(见图1), 与近距摄影等方法测量所绘曲线十分相似, 但要计算(12)式的 P 值还不太可能。因此, 作为一种切实可行的办法是: 对推进剂的燃烧火焰进行近距摄影, 从负片上测量出所有铝凝滴的直径大小, 作出铝凝滴直径大小分布的实验曲线^[3], 然后进行曲线拟合, 求得推进剂在特定的燃烧条件下的铝粉凝聚几率 P , 而 P 的大小可作为铝粉凝聚程度大小的判据: P 越大, 则铝粉凝聚得越厉害。从而根据前面给出的公式可求 $f(D)$ 与 D^* 等一系列数据。

一般说来, $[Al] \gg [(Al^*)]$, 故 $R_1 \gg R_2$, 我们可由(12)式近似给出 P 与 $\bar{n}$ 之间的关系式:

$$P \approx (R_1 + R_2) / (R_1 + R_t) = (R_p + R_2) / (R_p + R_t) = (R_p/R_t + R_2/R_t) / (R_p/R_t + 1)$$

把 $\bar{n}$ 的定义和 R_2 、 R_t 的表达式及(8)、(9)式代入得:

$$P = (\bar{n} + \theta_1) / (1 + \bar{n}), \theta_1 = 1 / [k_t \cdot (\sqrt{k_t^2 + 4fk_2 Rc} - k_t) / 2 + 1] = \text{常数}.$$

$$\therefore \bar{n} = (P - \theta_1) / (1 - P) \quad (20)$$

可见 $\bar{n}$ 随着 P 增大而增大, 即凝聚度随凝聚几率增加而增大。这与图1一致。

三、铝粉凝聚程度的影响因素

1. **铝粉含量的影响** 从公式(10)可见,在其它条件不变的情况下,铝粉的凝聚度与推进剂中铝粉的浓度成正比。但考虑到铝粉含量改变也会影响到 k_p 、 k_t 的大小,故铝粉含量越高,则铝粉的凝聚程度也就越大。此外,由(17)式可定义铝凝滴的平均直径 $\bar{D}^*$ 为

$$\bar{D}^* = \sqrt[3]{\bar{n}} D_0, \text{ 由(10)式可知 } \bar{n} \propto [Al]$$

$$\text{故 } \bar{D}^* \propto [Al]^{1/3}$$

这与Grigoryev, V.G.给出的铝凝滴的平均直径 D_{Ag} 与铝粉的重量分数 ζ_{Al} 的关系式^[1,4]

$$D_{Ag} \propto \zeta_{Al}^{1/3}, \text{ 相一致的。可见本模型与其它模型相吻合。}$$

2. **推进剂燃速 R_c 的影响** 从(10)式可见, R_c 越大 $\bar{n}$ 反而越小,即铝粉的凝聚程度是随推进剂燃速的增大而减小的。由于 R_c 在根号内,故 R_c 的变化对 $\bar{n}$ 的影响较小。

3. **铝粉表面结构的影响** 如果对铝粉表面进行适当的预处理,使其氧化膜更易破裂,则铝粉颗粒的引发效率 f 会随之增大,从(10)式中可知: f 增大, $\bar{n}$ 减小。即凝聚度有所下降。

4. **燃烧室压力 p 的影响** p 增加,推进剂的燃烧速度也随之增加,其关系式如下:

$$R_c = a + b \cdot p^\alpha \quad (21)$$

其中 a 、 b 为经验常数, α 为压力指数,且 $\alpha > 0$ 。从(10)式、(20)式可看出: p 增加, R_c 增大, $\bar{n}$ 反而变小。即铝粉的凝聚程度是随燃烧室压力增大而减小的。

5. **A_p 粒度的影响** A_p 粒度对燃速有很大影响,从现有的实验结果和理论计算来看: A_p 粒度增加,推进剂燃速下降,关系式为^[5,6]:

$$R_c = R_c^{(0)} \cdot d_{50}^{-\beta} \quad (1 > \beta > 0) \quad (22)$$

联系(10)式、(22)式来看: A_p 粒度增加, R_c 变小, $\bar{n}$ 增加。但实验结果表明: A_p 粒度的影响远比燃速的影响来得大,这说明 A_p 粒度通过燃烧速度而影响铝粉的凝聚程度仅是其中的一个因素。从(10)式来看, A_p 粒度小,则易点火,单位时间内释放的热量就多,引发效率 f 就大, $\bar{n}$ 就小;另一方面,铝凝滴更易点火, K_t 也就越大, $\bar{n}$ 就越小。这三个方面的因素,决定了 A_p 粒度的影响要比燃速的影响来得大。

6. **铝粉粒度的影响:** 设推进剂中铝粉含量为 W 克, ρ 为铝的密度,则

$$[Al] = \theta_2 \cdot D_0^{-3}, \theta_2 = 6W/\pi\rho.$$

此外,由化学反应动力学中的碰撞理论可知^[7],反应 $(Al)_n^* + Al \rightarrow (Al)_{n+1}^*$ 的速率常数 k_p 可表示成:

$$k_p = 4\tilde{N}_A 10^{-3} \bar{D}^* \cdot D_0 \cdot \sqrt{\pi R_0 T / \bar{M}} \cdot e^{-E/R_0 T} \quad (24)$$

式中, $\tilde{N}_A$ 是Avogadro常数, R_0 是气体常数, T 是绝对温度, E 是反应活化能, $\bar{M}$ 是原始铝粉重量与铝凝滴重量的算术平均值。

用(17)式的关系代入(24)式可得:

$$k_p = \theta_3 \cdot \sqrt[3]{\bar{n}} \cdot D_0^2, \theta_3 = 4\tilde{N}_A 10^{-3} \sqrt{\pi R_0 T / \bar{M}} e^{-E/R_0 T} \quad (25)$$

同理可得反应: $(Al^*)_m + (Al^*)_n \rightarrow (Al^*)_{m+n}$ 的反应速率常数 k_2 的表达式为:

$$k_2 = \theta_4 \cdot (\bar{n})^{2/3} \cdot D_0^2, \theta_4 = 4\tilde{N}_A 10^{-3} \sqrt{\pi R_0 T / \bar{M}} e^{-E/R_0 T} \quad (26)$$

而对于反应: $(Al)_n^* \rightarrow Al_2O_3$ 的速率常数 k_t 则可估计如下:一个大小为 $\bar{D}^*$ 的固体颗粒

的点火延迟时间 $\tau = k \cdot (\bar{D}^*)^{2[8]}$, 因而该颗粒的燃烧速率为:

$$R' = \theta_5 \cdot \sqrt[3]{\bar{n}} \cdot D_0 = kt[(Al^*)], \quad \theta_5 = (4\pi/3)/k$$

$$\text{故: } kt = \theta_6 \cdot \sqrt[3]{\bar{n}} \cdot D_0, \quad \theta_6 = \theta_5/[(Al^*)] \quad (27)$$

θ_3 、 θ_4 、 θ_6 都是与原始铝粉直径大小无关的参数, 可视为常数。把(25)、(26)、(27)式代入(10)式可得:

$$\bar{n} = \frac{2\theta_4 \cdot (\bar{n})^{2/3} \cdot D_0^2 \cdot \theta_3 \cdot (\bar{n})^{1/3} \cdot D_0^2 \cdot \theta_2 \cdot D_0^{-3}}{(2\theta_4(\bar{n})^{2/3} \cdot D_0^2 - 1)\theta_6(\bar{n})^{1/3} \cdot D_0 + \sqrt{\theta_6^2 \cdot (\bar{n})^{2/3} \cdot D_0^2 + 4fRc\theta_4(\bar{n})^{2/3} \cdot D_0^2}}$$

假设 $2\theta_4(\bar{n})^{2/3} \cdot D_0^2 \gg 1$, 化简后上式为:

$$1 = 2\theta_2\theta_3\theta_4/[(2\theta_4\theta_6 \cdot (\bar{n}) \cdot D_0^2 + \theta_7(\bar{n})^{1/3})]$$

式中 $\theta_7 = \sqrt{\theta_6^2 + 4fRc\theta_4}$ 也与铝粉粒度无关。因此可得到 $\bar{n}$ 与原始铝粉直径 D_0 的关系式:

$$(2\theta_4\theta_6D_0^2)\bar{n} + \theta_7(\bar{n})^{1/3} - 2\theta_2\theta_3\theta_4 = 0 \quad (28)$$

该表达式比较复杂, 在某些情况下可化简

(1) 当 $2\theta_4\theta_6D_0^2 \gg \theta_7$ 时,

$$\bar{n} = \theta_2\theta_3/\theta_6D_0^2 \quad (29)$$

从(29)式可知, 铝粉越细, D_0 越小, $\bar{n}$ 越大, 铝粉凝聚越严重。

(2) 当 $2\theta_4\theta_6D_0^2 \ll \theta_7$ 时, 方程(28)可化为:

$$(\bar{n})^{1/3} = 2\theta_2\theta_3\theta_4/\theta_7 \quad (30)$$

此式表明, 在这种情况下, 铝粉颗粒大小对铝的凝聚程度影响极小, 可以忽略。

而上述两种情况在实验中均已观察到。由此而知: 铝粉颗粒越细, 则其凝聚程度越大, 但有时影响很不明显。

综上所述, 本文所给模型完全可以解释铝粉的凝聚程度的影响因素。当然, 该模型还有待于进一步完善和改进。

参 考 文 献

- [1] Renie, J.P. et al, "Aluminum Particle Combustion in Composite Solid Propellants", AIAA-82-1110.
- [2] 潘祖仁等编, "高分子化学", 化学工业出版社, 1982, p72-p74.
- [3] 中国科大科研报告, KD4203-821, KD4203-832.
- [4] Grigoyev, V.G. et al., "A Model of Agglomeration of Aluminum in the Burning of Composite Mixtures", Fizike Gorenlya Vzryva, Vol.17, No.4.1981 P9-P14.
- [5] 贺南昌等, "Ap粒度对HTPB推进剂燃烧特性的影响", 火炸药, 6, 1984.
- [6] 王大安等, "Ap对改性双基推进剂燃速的影响", 火炸药, 3, 1986.
- [7] 付献彩主编, "物理化学"(下), (第二版), 人民教育出版社, 1982, P223.
- [8] 付维标主编, "燃烧物理学基础", 机械工业出版社, 1984, P251.

(责任编辑 王慧玉)

A METHOD FOR DETERMINING EXCESS AIR RATIO AND COMBUSTION EFFICIENCY WITH GAS ANALYSIS

Jiao Shujian

(Tsinghua University)

Abstract

A series of generalized formulae for determining the excess air ratio and combustion efficiency on the basis of gas analysis of combustion products for any kind of liquid, solid or gaseous fuel is provided in this paper. Due to consideration of carbon formation and fuel vapors in the combustor and on the surface of the sampling probe, this method can provide more accurate results. Of course, a generalized computer program can be easily compiled for any kind of liquid, solid or gaseous fuel on the basis of the formulae presented.

A CHAIN REACTION MODEL FOR ALUMINUM AGGLOMERATION

Xia Younan

(Graduate School of Academia Sinica)

Li Shufen

(China University of Science and Technology)

Abstract

In order to describe the aluminum agglomeration process more clearly and quantitatively, a chain reaction model is proposed by analogy with the chain reaction in polymer chemistry. In this model, the agglomeration process can be divided into three steps: initiation step (breaking of oxide membrane on aluminum powder surface), propagation step (collision of aluminum powders and agglomeration) and termination step (ignition). The formulae of aluminum agglomeration rate, mean degree of agglomeration and distribution of agglomerating powder diameters are provided. They can predict the effects of burning rate, combustion chamber pressure, AP particle size, aluminum powder size and percentage on the agglomeration degree. The trends of all predictions by the provided formulae are consistent with the experimental researches.