

NO₂ 对双基推进剂燃烧过程的作用

白木兰 景中兴

(北京工业学院)

摘 要

本文选用库仑法测定了 NO₂, NO; DSC 测定分解热 $\bar{Q}$ 和活化能 $\bar{E}$; 长焦距显微摄影测暗区厚度 L , 并对三种推进剂: 空白推进剂 (O)、增速推进剂 (A)、平台推进剂 (B) 进行了研究。认为在双基推进剂分解过程中, 有 NO₂ + 推进剂这一气固异相反应存在。它与燃烧速度的关系密切。增速催化剂对此反应起催化作用, 因而可大幅度提高燃速。平台催化剂抑制此反应是产生平台的因素之一。两组催化剂对暗区均起催化作用, 但由此而产生的暗区厚度的变化对燃速影响不大。

关于双基推进剂所用催化剂的作用部位和机理, 国内外已经进行了大量的研究工作, 出了很多有益的实验结果。并提出了各种不同的双基平台燃烧理论。这些理论基本上可分为两大类型: 气相型^[1-5]认为催化剂的作用主要在嘶区气相, 凝缩相型^[6-9]认为催化剂的作用部位主要在凝缩相。这些理论都有一定的实验依据, 并能不同程度的解释一些燃烧现象。这些理论之所以不能全面的解释燃烧现象, 其关键在于对燃烧的化学过程还不十分清楚。因此弄清楚控制双基推进剂燃烧过程的化学反应和催化剂的作用部位, 仍是当前研究双基推进剂燃烧理论及双基平台推进剂燃烧理论的主要问题。

推进剂的燃速实质上是推进剂的固相消失速度。因此研究直接与固相消失速度有关的化学反应就是非常重要的。常压下推进剂无焰燃烧实质上是沿着推进剂表面进行的层层热分解。因此研究推进剂常压下热分解反应, 实质上就是研究常压下与固相消失直接有关的化学反应。

本文主要选用库仑法, DSC 等手段来研究推进剂的热分解过程, 以及催化剂对这些反应的催化作用。选用长焦距显微摄影法来研究催化剂对暗区厚度的影响。

一、实验仪器及样品

实验所用仪器为:

1. DSC 上海天平仪器厂制的 CDR-1 型差动热分析仪。实验条件为升温速度 2℃/分, 量程为 1 毫卡/秒, 纯氮气流动气分, 流速为 200 毫升/分, 样品粒度 < 180 微米。

2. NO_x 氮氧化物分析仪^[10] 北京分析仪器厂制的 DK-9001 型氮氧化物分析仪。工作原理如图 1。

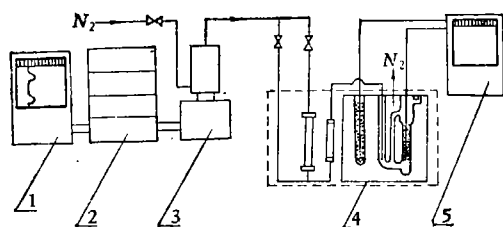


图 1 工作原理示意图

(1.5. 记录仪, 2. DSC 控制系统,
3. 加热炉, 4. NO_2 测定仪)

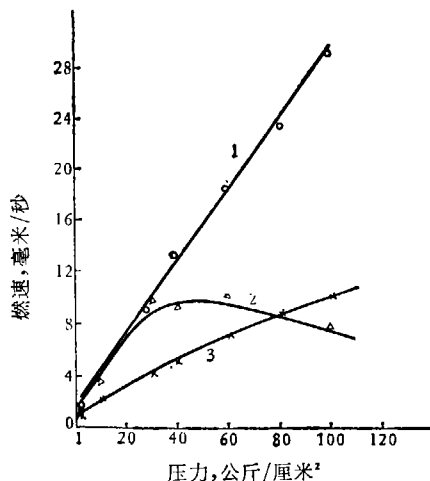


图 2 三种推进剂燃烧随压力变化图

(O——推进剂-A, Δ ——推进剂-B, $\times$ ——推进剂-C)

库仑池为一原电池, 阴极为铂网是原电池的正极。阳极活性炭是原电池的负极。电解液为 0.1 M 的磷酸二氢钾缓冲 ($\text{pH}=7$) 的含有 0.3 M 的 KI 溶液。在两极间有一很小的电位差, 当产物气体通过电解液时, I^- 被氧化成 I_2 , I_2 立即在铂网上还原为 I^- , 产生微小电流。活性炭只起相应的电氧化作用。将电化学反应产生的微小电流记录下来, 按法拉第定律可直接换算出 NO_2 的量。本文是用 NO , NO_2 的相对量来说明问题的。因此没有将电流量转换成 NO_2 的量, 而是采用 NO_2 的峰面积来表示推进剂所放出 NO_2 的相对量。

产物气体中的 NO 是用 Cr_2O_3 (以砂子作载体) 将其氧化生成 NO_2 再进行测试。测得结果为 NO_2 与 NO 的总量。从此总量中减去在同样条件下所测出的 NO_2 量, 即为 NO 量。

3. 长焦距显微摄影仪 是采用长焦距, 大口径镜头在透明燃速仪中对燃烧的样品进行拍照。以获得比较清晰的照片。拍摄条件: 镜头焦距为 $f = 210$ 毫米, 曝光时间为 $1/2000$ 秒。样品尺寸为 $5 \times 2.5 \times 15$ 毫米。

我们选用了三种样品, 其组成可见表 1。

表 1

空白推进剂 (O)	%	高燃速推进剂 (A)	%	平台推进剂 (B)	%
硝化棉	56	推进剂 (O)	94.4	推进剂 (O)	94.2
硝化甘油	27	鞣酸铅	3.5	苯二甲酸铅	3.5
二硝基甲苯	8.5	雷索辛酸铜	1.4	己二酸铜	1.4
中定剂	2.5	特黑	0.7	通用碳黑	0.3
凡士林	1			TiO_2	0.5

表 1 示出的三种推进剂的燃烧性质见图 2。

二、实验结果

1. 分解气体产物中 NO_2 和 NO 量

对三种推进剂分别作了样品量为 0.4 毫克分解产物中 NO_2 量, $\text{NO}_2 + \text{NO}$ 总量及样品量

为 2 毫克的 NO_2 量的测定。随着温度的升高所放出之 NO 及 NO_2 量增加。得出 NO_2 量与 $\text{NO} + \text{NO}_2$ 总量随温度变化的图谱。

图 3 为三种推进剂样品量为 0.4 毫克时, NO_2 量和 $\text{NO} + \text{NO}_2$ 总量随温度变化的图谱。图 4 为三种推进剂 2 毫克时, NO_2 量随温度变化的图谱。

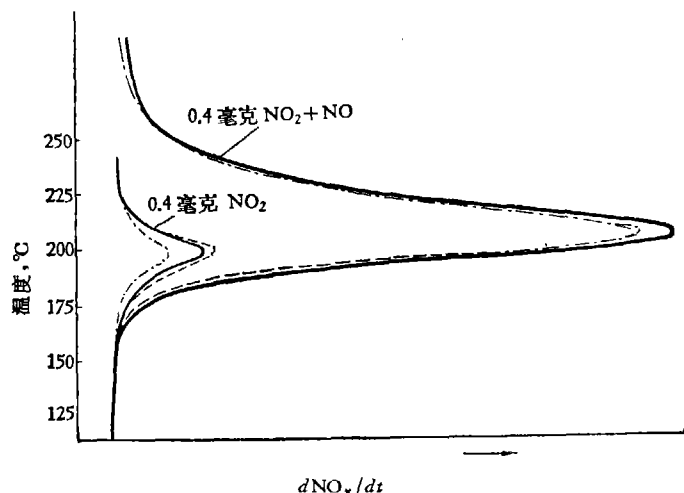


图 3 三种推进剂分解产物中 NO_2 和 $\text{NO} + \text{NO}_2$ 量随分解温度的变化(样品量为 0.4 毫克)
(——为 推进剂-B, ——为 推进剂-O, - - - - 为 推进剂-A)

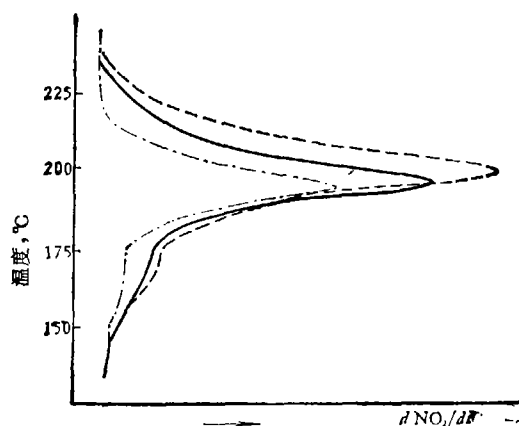


图 4 三种推进剂分解产物中 NO_2 随分解温度变化图(样品量为 2 毫克)
(说明同图3)

从图中可以看出, 三种推进剂不论是 0.4 毫克还是 2 毫克所放出的 NO_2 量是不相同的。推进剂 (A) 所放出之 NO_2 量最少, 推进剂 (B) 的最多, 而 $\text{NO}_2 + \text{NO}$ 量三者却几乎是相同的, 也就是说加入 A 型催化剂使分解放出的 NO_2 量减小, 加入 B 型催化剂则使分解放出的 NO_2 增多, 经计算得出下面结果:

1. NO_2 与 NO 比值: 推进剂 (A) 7.1%; 推进剂 (O) 11.6%; 推进剂 (B) 14%。

2. 每 1 毫克样品所放出之 NO_2 峰面积列于表 2。

表 2

	推进剂 (A)	推进剂 (O)	推进剂 (B)
$F_{0.4}$ 毫克	15.5	26.3	28.8
F_2 毫克	9.8	19.3	23.2
F_2 毫克/ $F_{0.4}$ 毫克	0.63	0.73	0.8

由以上计算结果可以得出三点结论。(1) 加入 A 型催化剂使放出的 NO_2 减少, 加入 B 型催化剂使放出的 NO_2 量增多。(2) 三种推进剂当样品量由 0.4 毫克增至 2 毫克时, 每毫克样品量所放出的 NO_2 量均降低。(3) 它们降低的量是不相同的。由 F_2 毫克/ $F_{0.4}$ 毫克看出推进剂 (A) 降低的量比推进剂 (O) 降低的量要多, 推进剂 (B) 降低的量比推进剂 (O) 的少。

2. 对分解活化能 E 及放出热量 Q 的测定

用 DSC 做了三种推进剂分解放出的热量 Q 及活化能 E 的测定。所测得的分解热的平均值及计算的活化能 (190—200°C) 的平均值见表 3。

表 3

	Q (毫卡/毫克)	$\bar{E}_{(190-200^\circ\text{C})}$ (大卡/克分子)
推进剂 (O)	448	40
推进剂 (A)	478	35
推进剂 (B)	318	57

从上面数据可以看出, 加入 A 型催化剂后使分解放出的热量增加, 而活化能有所降低。加入 B 型催化剂则恰相反, 分解放出的热量有所降低而活化能则有所提高。

3. 对主要催化剂分解温度的测定

用 DSC 对四种主要催化剂的分解温度测定结果可见表 4。

表 4

催 化 剂	初始明显分解温度 (°C)	开始急剧分解温度 (°C)
己二酸铜	250	275 左右
雷索辛酸铜	210	270 左右
苯二甲酸铅	370 以上	440 左右
鞣酸铅	210	275 左右
推进剂	100	175 (200°C 左右分解速度最大)

从这些数据可以看出, 这几种催化剂的分解温度均比推进剂的高。在催化剂明显分解时推进剂大部已经分解。

4. 对暗区厚度的测定

用长焦距显微摄影机对三种推进剂在不同压力下燃烧的暗区厚度进行了拍照与测量。发现加入二组复合催化剂后, 暗区厚度均有变化, 见图 5。

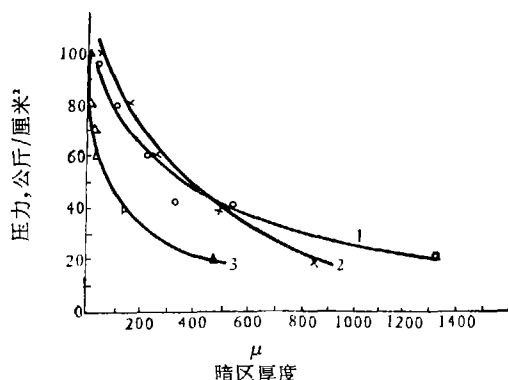


图5 三种推进剂暗区厚度与压力的关系

(O——推进剂-A, Δ ——推进剂-B, $\times$ ——推进剂-O)

从图5中看出,推进剂(B)暗区厚度最小。推进剂(A)暗区厚度在60大气压以上略小于推进剂(O)的暗区厚度。这说明两组催化剂对暗区均起催化作用,而(B)型催化剂的效果更大些。

三、讨 论

归纳 DSC 和 NO_2 测定结果,加入二组复合催化剂后具有以下五个特征(见表5)。

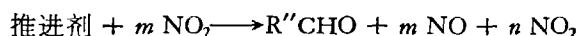
表 5

	I	II	III	IV	V
	NO_2	NO_2 量与样品量关系	$\bar{Q}$	$\bar{E}$	明显起催化作用温度
推进剂(O)		随样品量增加而减少			
推进剂(A)	降低	样品量增多, NO_2 减少的量比推进剂(O)的多	增加	降低	150°C 以后
推进剂(B)	增多	样品量增多 NO_2 减少的量比推进剂(O)的少	降低	增加	160°C 以后

设想这二组催化剂对固相初始分解(一分子裂解)起催化作用,那么A型催化剂使 NO_2 量降低,对此反应起抑制作用,这样就会使 $\bar{E}$ 提高,B型催化剂使 NO_2 量增加,对此反应起催化作用,因而使 $\bar{E}$ 降低,特别是固相反应与样品量无关,这些恰与实验所得第II、第IV特征相反,因此可以认为对固相的催化作用不明显。

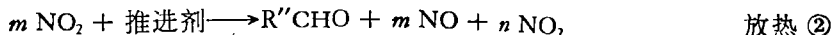
设想这两组催化剂在分解产物的气相起催化作用,但由于这两组催化剂的分解温度均在210°C以上,而推进剂在200°C左右反应速度已达最大。由于催化剂以及催化剂的分解产物在推进剂分解速度达最大值以前,并没进入气相,因此这二组催化剂在本实验条件下对推进剂分解产物的气相反应所起的催化作用可能并不是很大的。

设想对 $\text{NO}_2 + \text{推进剂}$ 这一反应起催化作用



这一反应是消耗 NO_2 的,B型催化剂只有对此反应起抑制作用时,才会使 NO_2 增加,活化能提高,分解热降低,特别是由于样品量增多,放出的 NO_2 在逸出过程中与推进剂接触机率增大,因此使该反应进行的机率增多,而随样品量增多 NO_2 降低的量比空白推进剂的要少。

以上这些特征完全与实验所得五个特征相符, 因此 B 型催化剂对此反应起抑制作用的可能性比较大。用同样的分析方法, 得出 A 型催化剂对这一反应起催化作用。由此得出结论双基推进剂在常压下热分解有以下反应存在:



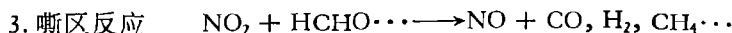
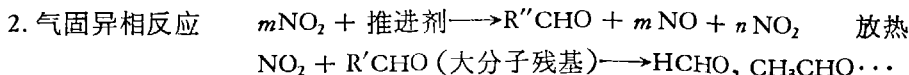
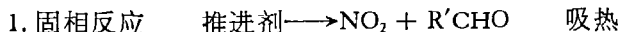
由于常压下的无焰燃烧实质上是进行的层层热分解, 因此常压下燃烧时可能也存在这两个反应。

设反应②的反应速度为 w , 则

$$w = k x_{\text{NO}_2} P,$$

式中 k 为反应速度常数, P 为总压力, x 为以克分子分数表示的 NO_2 浓度。

随着 NO_2 浓度 x_{NO_2} 及压力的增加, 这一反应的反应速度增加。压力的增加, 只能增加此反应的反应速度, 并不会使此反应消失。因此推进剂在一个大气压下燃烧时, 有这个反应存在, 高于一个大气压时, 估计仍会有这个反应存在。这就是说在常压下由热分解测得的这个反应, 在高压下估计也可能是存在的。因此双基推进剂燃烧时就不仅是过去所认为的存在三个类型的反应: 固相反应、嘶区反应和火焰区反应。而可能是四个类型的反应, 即:



但是由于热分解与燃烧的条件不同(如加热速度、热源温度、压力……等均不同)各类反应所起的作用也会有所不同。这些都有待在今后的工作中进一步研究。

另外, 根据暗区厚度测定的结果, 将暗区厚度与燃速对照起来分析, 就可以看出暗区厚度与燃速之间并没有显著的对应关系。从而可以推论气相区向推进剂的热量传递对燃速影响不大。又根据董存胜所测的几种推进剂的温度分布图, 可以看出在 20—60 大气压力范围内, 在 250—800℃ 温度区间的温度分布均近于一条直线, 就是说在燃烧表面处, 嘶区, 暗区 $\frac{d^2T}{dx^2}$ 均近于 0, 即从气相向推进剂的热量传递是很小的。这与由暗区变化规律所得结论是一致的。

从以上这些分析可以设想, 在有这两组催化剂参与下, 在推进剂的燃烧过程中, 气相向推进剂的热传导对燃速不起主导作用。控制燃速的是燃烧过程中的化学反应。其中固相反应和气-固异相反应是直接控制燃速的反应。嘶区反应主要是通过 NO_2 浓度来影响燃速的。预计根据这个结论建立双基推进剂的燃烧数学模型, 将能比较好的与实验结果相符合。

A, B 两组催化剂对气-固异相反应, 暗区反应均起催化作用, 但是暗区的变化对燃速影响不大。由于 A 型催化剂对气-固异相反应起了催化作用, 因而可大幅度提高燃速。B 型催化剂对此反应起抑制作用, 是使推进剂燃速随压力增加而提高的一个阻力。可能是产生平台的因素之一(不是产生平台的全部因素)。至于低压段的增速现象, 还需进一步研究。

燃烧过程是一个极其复杂的问题。由于所用手段的局限性, 本文只对常压下燃烧过程的 $\text{NO}_2 + \text{推进剂}$ 这一反应和暗区厚度随压力的变化以及 A, B 两组催化剂对此反应的作用进行

了初步研究。所提出的一些看法也是初步的,不很成熟的,还须在今后的工作中进一步验证。至于其它类型的反应,如自由基引起的链反应及增速燃烧平台燃烧的全部机理(如在低压段产生增速现象的原因……等)本文均未涉及。这些均有待今后进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Sinha, S. K., *Explosivstoffe* 161107, 1968, 223—225.
- [2] Powling, J., et al., *Combustion Science and Technology*, Vol. 2, 1971, 307—327.
- [3] Kubota, N., et al., AD763786, 1973.
- [4] Summerfield, M., et al., AIAA Paper, No. 74—124.
- [5] Preckel, R. F., *ARS L*, 31, 1961, 9: 1286—1287.
- [6] Мальцев, М., *Физика горения и взрыва*, 9(1973), 1:133—137.
- [7] Денисюк, А. П., AD 763630 1971.
- [8] Lenchitz, C., et al., *Combustion and Flame*, Vol. 10, No. 2, 1966, 140—146.
- [9] Camp, R. F., et al., AD763786, Appendix B.
- [10] 高晓震等, 化学通报, 1976, 2:22.