

文章编号: 1006-9941(2010)03-0295-05

## 空气条件下氧化剂对铝/水基燃料燃烧特性的影响

林振坤<sup>1</sup>, 韩咚林<sup>1</sup>, 王天放<sup>1</sup>, 赵凤起<sup>2</sup>, 仪建华<sup>2</sup>, 李疏芬<sup>1</sup>

(1. 中国科学技术大学化学物理系, 安徽 合肥 230026; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 利用多种实验技术研究了在空气气氛中添加剂奥克托今(HMX)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)对 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料燃烧特性的影响。实验发现添加 HMX 比 CL-20 更有利于铝粉的燃烧,对燃面温度的提高效果也更为显著,但是,添加 CL-20 能促进 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料的热量传递,显著提高燃速。通过分析发现,实验结果与氧化剂 CL-20 和 HMX 本身的热分解和燃烧特性紧密相关。

**关键词:** 物理化学; 铝/水基燃料; 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 奥克托今(HMX); 空气气氛; 燃烧特性

**中图分类号:** TJ55; V512; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.013

### 1 引言

铝/水(Al/H<sub>2</sub>O)基燃料不但能量密度高,而且燃烧产物无毒性,是一种绿色环保型能源,受到世界各国普遍的重视。国外对 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料的研究开始于 20 世纪 40 年代并一直持续至今,相关研究涵盖了 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料的点火方法和装置、燃烧温度、燃速、燃烧产物和添加剂等领域,已经取得了许多重要进展和成果。例如, Foote 等<sup>[1]</sup>测定了 Al/H<sub>2</sub>O 的燃烧温度、辐射强度和燃烧产物的尺寸及组成,研究发现铝粉在 O<sub>2</sub>/Ar(质量比为 20/80)混合气体中的燃烧温度为 2900 K,而在铝粉水蒸气中的燃烧温度为 2500 K; Vasilev 等<sup>[2]</sup>研究了添加剂 KF、NaF、LiF、AlF<sub>3</sub> 或 NaOH(1%~5%)对 Al/H<sub>2</sub>O 体系燃烧的影响,研究显示这些添加剂可以提高 Al/H<sub>2</sub>O 体系的点火性能; Evgeny 等<sup>[3-4]</sup>利用 NaBH<sub>4</sub> 易于发生水解产生大量 H<sub>2</sub> 的特点,将其作为 Al/H<sub>2</sub>O 燃料的组分,实验结果显示燃料体系中铝的燃烧效率很高,可以达到 74%~77%。

与国外的 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料研究相比,国内相关研究起步较晚,但在金属/水基燃料反应方面已经进行了一系列探索。例如,郑邯勇等<sup>[5]</sup>考察了燃料中铝粉粒度、粘合剂和 Al/H<sub>2</sub>O 反应起始阶段助燃剂对 Al/H<sub>2</sub>O 反应的影响,研究结果表明助燃剂浓度越大,越有利于

启动速度的提高。李芳等<sup>[6]</sup>提出 Al/H<sub>2</sub>O 双反应区模型,结合化学反应过程对其进行了热力学特性分析,初步研究了 Al/H<sub>2</sub>O 燃料配方等因素对发动机性能的影响。孙运兰等<sup>[7]</sup>采用密度泛函理论计算了气相中 Al/H<sub>2</sub>O 的反应机理。计算结果表明 Al/H<sub>2</sub>O 反应存在两个最可行的反应路径,计算结果与文献的实验结果非常吻合。

本研究组曾对 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料在纯氩气条件下的燃烧行为和特性进行了研究,本实验在此基础上,仅选用其中的两种添加剂(HMX 和 CL-20),在不含有聚丙烯酰胺(PAM)的条件下,空气气氛中对 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料燃烧特性的影响进行研究。

### 2 实验部分

#### 2.1 实验样品

实验所采用的铝粉,粒径为 80 nm。为避免新生产的纳米铝粉过于活泼,在样品制备前先作钝化处理。蒸馏水;环四亚甲基四硝胺(HMX),粉末状;六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),粉末状。所用材料均为外购商品。

移取适量的蒸馏水置于坩埚中,加入相同质量的铝粉(根据化学方程式  $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$ , Al 和 H<sub>2</sub>O 完全反应时的质量比为 1:1),搅拌得到均匀混合物,标记为样品 C1(基础配方)。另外,移取适量的蒸馏水置于坩埚中,加入 10%(铝粉与水的总质量)的添加剂(HMX 或 CL-20),搅拌使之均匀混合,再加入与水相同质量的铝粉,继续搅拌使之成为均匀混合

收稿日期: 2009-06-12; 修回日期: 2009-12-31

作者简介: 林振坤(1981-),男,博士,主要研究领域为燃烧化学。

e-mail: zklin@mail.ustc.edu.cn

通讯联系人: 李疏芬, e-mail: lsf@ustc.edu.cn

物,添加 HMX 和 CL-20 的样品分别标记为 C2 和 C3。将制备好的三种样品迅速填入到带有可调整底座的特制燃烧器中,待实验用。

## 2.2 实验装置

Al/H<sub>2</sub>O 基燃料的燃烧实验装置如图 1 所示。采用不含铝的高能固体燃料作为点火药(对其组分无特殊要求),并将点火药(5 mm × 2 mm × 2 mm)置于 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料顶部。近距摄影和 CCD 图像采集的光圈分别统一设定为 8 和 22。本实验采用空气气氛,燃烧室的压强为 1.0 MPa。

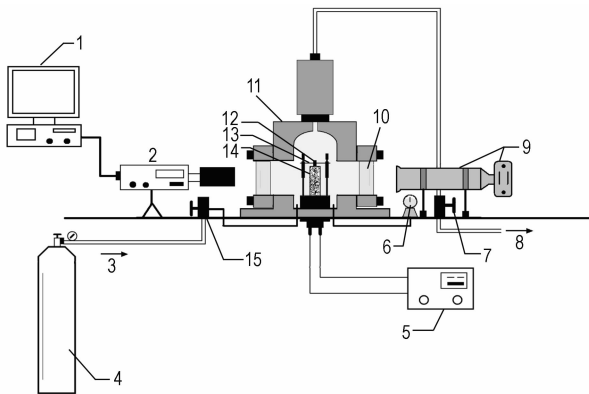


图 1 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料的燃烧实验装置图

1—计算机, 2—CCD 摄影系统, 3—空气, 4—空气钢瓶, 5—点火控制装置, 6—压力计, 7—排气阀, 8—尾气, 9—照相机系统, 10—视窗, 11—燃烧室, 12—点火药, 13—点火丝, 14—石英管, 15—进气阀

Fig. 1 Experimental arrangements for the combustion investigation of Al/H<sub>2</sub>O based fuel

1—computer, 2—CCD camera, 3—air, 4—air cylinder, 5—ignition-controlling device, 6—manometer, 7—outlet valve, 8—off-gas, 9—camera system, 10—window, 11—combustion chamber, 12—ignition head, 13—ignition wire, 14—nozzle tube, 15—inlet valve

## 3 结果与讨论

### 3.1 火焰形貌

通过 CCD 采集的图像可以对比观察样品 C1、C2 和 C3 的燃烧过程,研究 HMX 和 CL-20 的添加对 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料的燃烧行为和火焰形貌的影响。实验观察发现 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料在被点火药引燃之后,其燃烧过程大致可以分为火焰形貌各异的四个燃烧阶段。采用 Windows Movie Maker 软件从 CCD 动态摄影图像中截取样品 C1、C2 和 C3 在四个不同时刻的火焰照片,它们代表四个燃烧阶段的典型火焰形貌,如图 2 ~ 4 所示。

样品 C1 的燃烧过程和现象有如下特点:(1)引燃区(与点火药紧贴的部分),该区域首先被点燃,火焰维持了近 0.4 s,而后渐渐萎缩直至熄灭;(2)燃烧表面区,火焰非常明亮,可以观察到铝粉喷溅现象;(3)燃烧扩散区,火焰迅速扩散,烟雾明显,还能观察到处于激烈燃烧状态的铝粉散落到燃烧器外;(4)火焰稳定区,随着燃面继续朝下推进,燃烧也趋于稳定,火焰宽度均匀,与燃烧器的内径接近。可以看到此时火焰显红色,这并非样品 C1 燃烧火焰自身的颜色,而是被红热状态的石英燃烧管映照成红色的原因。

通过观察样品 C1 的燃烧现象可知,基础配方的 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料被引燃后,热量由处于表面中心位置的引燃点向周围扩散,此后燃料的整个表面达到着火温度并开始燃烧。从引燃点火焰的出现到表面整体开始燃烧的时间差约为 0.4 s,这段时间内热量在样品 C1 表面进行径向传递。燃烧初期,由于燃面位于管口附近,燃烧时供氧比较充足,因此燃烧相当剧烈,铝粉喷溅现象明显。当燃面继续朝下推进,由于燃面上方残留着燃烧产物(主要是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),它们既阻碍了氧气的供应使得氧气供给量减少,又阻挡了铝粉的喷溅,因此燃烧趋于稳定。从 CCD 图像中可以观察到此时的火焰变得柔和,不再出现铝粉喷溅的现象。

与基础配方的样品 C1 相比,含氧化剂 HMX 的样品 C2 的燃烧行为和火焰形貌具有明显的不同。首先,样品 C2 达到稳态前的燃烧激烈程度超过样品 C1,CCD 图像中的亮点(亮条)明显比样品 C1 增多。样品 C2 中含有氧化剂 HMX,HMX 的分解产生大量的可燃性气体<sup>[8]</sup>,如碳氢化合物和氢气,从而加剧燃烧的激烈程度。相当数量的 HMX 颗粒被气流带离燃面并在气相区分解燃烧,与喷射出来的铝粉一样成为图像中的亮点。其次,从引燃点火焰出现到整个表面开始燃烧的时间差约为 0.3 s,比样品 C1 的时间差(0.4 s)要短。HMX 在样品 C2 的表面分解释放出大量的热量,这加速了表面整体的引燃,使得样品 C2 表面的燃烧开始时间较 C1 提前。再次,样品 C2 稳态燃烧的火焰呈上宽下窄的形状。这是因为一部分在燃面没有完全分解的 HMX 颗粒被气流带离燃面,这些 HMX 颗粒在远离燃面的气相区继续分解产生大量可燃气体造成火焰扩展,从而呈现上宽下窄的火焰形貌。

含氧化剂 CL-20 的样品 C3 的火焰形貌显示出与样品 C1 和 C2 都不同的特点。首先,引燃点火焰的宽度和发散程度均明显大于样品 C1 和 C2。研究显示 CL-20 的分解开始温度远低于 HMX,例如在升温速率

为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的条件下, HMX 的分解开始温度为  $278^{\circ}\text{C}$ <sup>[8]</sup>, 而 CL-20 则为  $215^{\circ}\text{C}$ <sup>[9]</sup>。因此, 在引燃点燃烧过程中 CL-20 快速分解产生可燃性气体, 引燃点的火焰也会随之扩散。其次, 引燃点火焰出现和表面整体开始燃烧的时间差仅约为  $0.2\text{ s}$ , 而且样品 C3 的

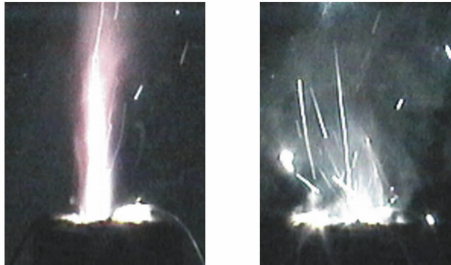


图 2 样品 C1 在  $1.0\text{ MPa}$  下不同时刻的 CCD 图像

Fig. 2 CCD images of C1 flame at different time at  $1.0\text{ MPa}$



图 3 样品 C2 在  $1.0\text{ MPa}$  下不同时刻的 CCD 图像

Fig. 3 CCD images of C2 flame at different time at  $1.0\text{ MPa}$

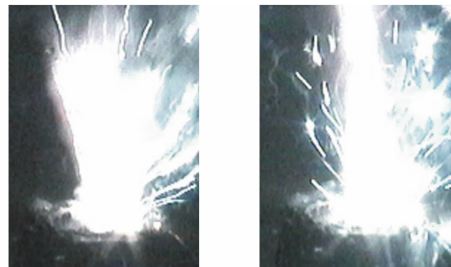


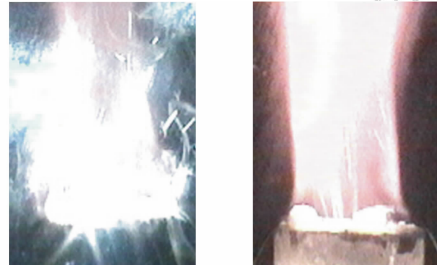
图 4 样品 C3 在  $1.0\text{ MPa}$  下不同时刻的 CCD 图像

Fig. 4 CCD images of C3 flame at different time at  $1.0\text{ MPa}$

### 3.2 燃烧热

实验采用 GR-3500 型氧弹式量热计对各样品的燃烧热进行测量, 样品 C1 ~ C3 燃烧热数值分别为  $10586$ 、 $10997$  和  $10840\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。样品 C2 和 C3 的燃烧热较样品 C1 都有所提高, 而且 HMX 的添加较 CL-20 对燃料能量的提高效果更明显一些。燃烧残渣中活性铝滴定实验显示, 样品 C2 中铝粉的氧化燃烧比样品 C3 更完全一些。虽然纯 CL-20 与 HMX 的能量密度接近<sup>[10]</sup>, 但是在空气气氛中 HMX 自身的氧化燃烧较 CL-20 更加有效地促进了燃料中铝和水的反应, 因此, 实验结果显示样品 C2 (含

表面燃烧在引燃点火焰熄灭之前就开始。值得注意的是, 样品 C1 和 C2 的整个表面燃烧是在引燃点火焰基本熄灭之后才开始燃烧。CL-20 分解的开始温度和峰值温度都要低于 HMX, 所以样品 C3 表面的 CL-20 能快速分解, 加速了整个表面的引燃过程。



HMX) 的整体燃烧热比样品 C3 (含 CL-20) 高一些。

### 3.3 燃烧速度

利用 Windows Movie Maker 软件分析 CCD 图像, 得到了样品 C1 ~ C3 的燃速数据, 如图 5 所示。添加 HMX 和 CL-20 的样品燃速比基础配方 C1 均有所提高, 特别是添加 CL-20 的样品 C3 的燃速比 C1 提高了近 37%。这是因为 CL-20 与 HMX 热分解性能存在差异, CL-20 分解产生的气体产物中  $\text{NO}_2$  的比例较 HMX 要高, 而  $\text{N}_2\text{O}$  则相对较少, 因此 CL-20 在低压下燃速比 HMX 要高<sup>[10]</sup>。样品 C3 在添加剂 CL-20 快速燃烧的带动下, 因而其燃速明显要高于基础配方, 与本

实验结果一致。相关的文献报道也显示,含 CL-20 的燃料通常都具有较高的燃速<sup>[11-13]</sup>。

### 3.4 燃面温度

图 6 显示燃面温度场测试的实验结果。通过比较可知,样品 C3 的燃面温度与基础配方 C1 较为接近,而样品 C2 的燃面温度比 C1 高出 200 °C 左右。这与

以上燃烧热的实验结果一致,含 HMX 的样品 C2 的燃速比含 CL-20 的样品 C3 低。样品 C2 的燃速低,热量在燃面停留时间相对较长,导致燃面区域的铝和水以及空气气氛中的氧气之间发生更加充分的反应,从而达到较高温度。

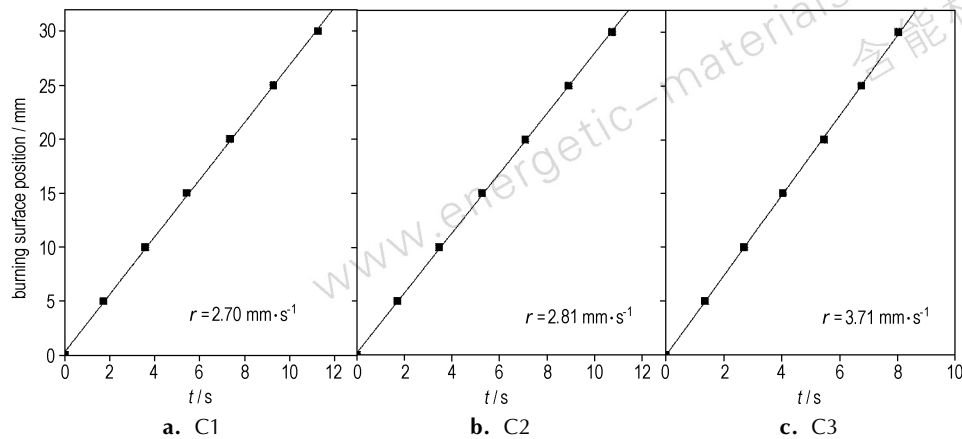


图 5 样品在 1.0 MPa 下的燃速

Fig. 5 Burning rates of samples at 1.0 MPa

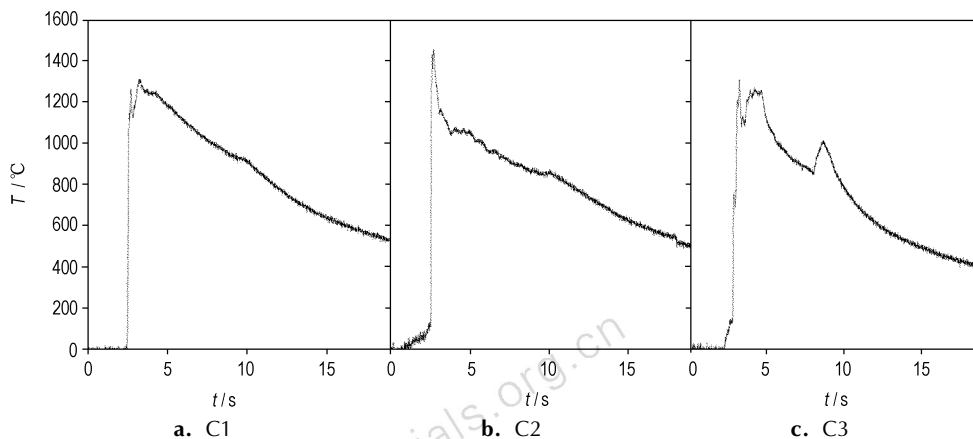


图 6 样品在 1.0 MPa 下温度场

Fig. 6 Temperature profiles of samples at 1.0 MPa

## 4 结论

利用多种实验技术对空气气氛中的 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料与分别添加氧化剂 HMX 和 CL-20 的 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料的燃烧特性进行了对比研究。实验结果显示添加 HMX 比 CL-20 更有利于铝粉的燃烧,对燃面温度的提高效果也更为显著。研究同时表明添加 CL-20 的 Al/H<sub>2</sub>O 基燃料的热量传递较快,并能显著提高燃速。以上实验结果与氧化剂 CL-20 和 HMX 本身的热分解和燃烧特性紧密相关。

### 参考文献:

- [1] Foote J P, Lineberry J T, Thompson B R. Investigation of aluminum particles combustion for underwater propulsion applications [J]. AIAA, 1996-23086.
- [2] Vasilev A V. The effect of certain additives on critical diameter and combustion rates of mixtures of aluminum with gelled water [R]. AD-A000210, 1974.
- [3] Evgeny S, Victor D, Arvind V. Combustion of novel chemical mixtures for hydrogen generation [J]. *Combustion and Flame*, 2006, 144: 415-418.
- [4] Evgeny S, Victor D, Arvind V. Combustion-assisted hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen generation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 207-211.

- [5] 郑邯勇,王永昌. 铝水反应机理的试验研究与分析[J]. 舰船科学技术,2005,27(3): 81-83.  
ZHENG Han-yong,WANG Yong-chang. Experimentally study of aluminum-water reaction mechanism [J]. *Ship Science and Technology*,2005,27(3): 81-83.
- [6] 李芳,张为华,张炜,等. 铝基水反应金属燃料性能初步研究[J]. 国防科技大学学报,2005,27(4): 4-7.  
LI Fang,ZHANG Wei-hua,ZHANG Wei, et al. A preliminary research on the performance of hydroreactive aluminium metal fuel[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2005,27(4): 4-7.
- [7] Sun Y L,Tian Y,Li S F. Theoretical study on the reaction mechanism of aluminum-water system[J]. *Journal of Chinese Chemical Physics*,2008,21: 245-249.
- [8] 张仁. 固体推进剂的燃烧与催化[M]. 长沙: 国防科技大学出版社,1992.  
ZHANG Ren. Combustion and Catalysis of Solid Propellant[M]. Changsha: Press of National University of Defense Technology, 1992.
- [9] Ostmark H, Bemm U, Bergman H, et al. N-guanlyurea-dinitramide: A new energetic material with low sensitivity for propellants and explosives applications [J]. *Thermochimica Acta*, 2002,384: 253-259.
- [10] 郑剑. 新型含能材料——CL-20[J]. 推进技术,1994,15(1): 65-72.  
ZHENG Jian. CL-20 - A new promising energetic martial [J]. *Journal of Propulsion Technology*,1994,15(1): 65-72.
- [11] 陈鲁英,杨培进,张林军,等. CL-20 炸药性能研究[J]. 火炸药学报,2003,26(3): 65-67.  
CHEN Lu-ying,YANG Pei-jin,ZHANG Lin-jun, et al. Study of the performance of explosive CL-20 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2003,26(3): 65-67.
- [12] 王申,金韶华,成思源,等. 含 CL-20 的 NEPE 推进剂能量水平分析[J]. 火炸药学报,2002(1): 12-15.  
WANG Shen,JIN Shao-hua,SHENG Si-yuan, et al. Energetic level evaluation of NEPE solid propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane(CL-20) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2002(1): 12-15.
- [13] Braithwaite P C,Hatch R L, Lee K, et al. Development of high performance CL-20 explosives[C] // Proceedings of 29th International Conference of ICT,Karlsruhe,1998.

## Effects of Oxidants on Combustion Performances of Al/H<sub>2</sub>O Based Fuels in Air

LIN Zhen-kun<sup>1</sup>, HAN Dong-lin<sup>1</sup>, WANG Tian-fang<sup>1</sup>, ZHAO Feng-qi<sup>2</sup>, YI Jian-hua<sup>2</sup>, LI Shu-fen<sup>1</sup>

(1. Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Effects of the oxidant (HMX or CL-20) on the combustion performances of Al/H<sub>2</sub>O based fuels were studied by a series of experimental techniques in air atmosphere. The experimental results show that, compared with CL-20 addition, HMX makes Al powders burn much thoroughly, and it has better effect in increasing the temperature of burning surface. However, CL-20 addition makes the heat transfer faster than HMX and improves the burning rate markedly. The experimental results are considered to be closely related to the thermal decomposition and combustion characteristics of CL-20 and HMX.

**Key words:** physical chemistry; Al/H<sub>2</sub>O based fuel; hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX); air atmosphere; combustion performance

**CLC number:** TJ55; V512; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.013