

氮氧化物——铝的可能氧化剂^{*}

朱 济 李疏芬 贾立文

(中国科技大学化学物理系, 合肥, 230026)

摘 要: 从热力学与动力学方面讨论了硝胺推进剂燃烧产物中的氮氧化物作为铝的氧化剂的可能性, 其中用半经验量子方法 AM1 计算了氮氧化物、CO₂ 与铝反应的活化能, 结果表明铝与氮氧化物的反应在热力学上是自发的, 在动力学上不存在大的活化能垒, 从而是可行的。

主题词: 硝胺推进剂, 氧化氮, 活化能, 氧化

分类号: V512.3

NITROGEN OXIDES——POTENTIAL OXIDANT OF ALUMINUM

Zhu Ji Li Shufen Jia Liwen

(Dept. of Chemical Physics, China Univ. of Science and Technology, Hefei, 230026)

Abstract: Both thermodynamical and kinetical investigations showed nitrogen oxides can oxidize Al to Al₂O₃. The activation energies of reaction between nitrogen oxides, CO₂ and Al were calculated by AM1 method. The results show that there are no big energy barrier on the reaction path of nitrogen oxides and Al, while the calculated activation energy of reaction between Al and CO₂ is in good accordance with the experimental value.

Subject terms: Nitramine propellant, Nitrogen oxides, Activation energy, Oxidation

1 引 言

为了揭示硝胺对 NEPE 燃烧性能的影响, 人们提出了许多燃烧模型, 但这些模型大多建立在纯粹的物理学基础上, 缺乏化学反应的细节情况。Palopoli S F^[1]研究了 HMX 热解的气相产物, 发现其中含有大量的 N₂O, NO₂, NO 等氮化物, Li S L^[2]研究了 RDX 的初焰, 也证实了以上结论。由于这些氮氧化物的存在, 从而产生了一些在 AP 复合推进剂中所没有的新反应。因此, 研究这些氮氧化物对推进剂中铝氧化的影响, 特别是对 NEPE 推进剂燃烧机理的探讨有着重要的意义。本文着眼于推进剂中铝的氧化问题, 讨论了氮氧化物作为铝的氧化剂的可能性。

2 氮氧化物作为铝的氧化剂之热力学可行性

大量研究表明, AP 复合推进剂中铝的氧化剂为 CO₂ 与 H₂O。对燃烧产物的分析^[3]表明燃烧产物中既大量存在, 又能将铝氧化为三氧化二铝的物质只能是 CO₂ 与 H₂O, 其反应如下:



* 收稿日期: 1998-06-04, 修回日期: 1998-10-20, 本课题系国家自然科学基金资助项目 (59786005)

硝胺分解产物中有高浓度的氮氧化物如 N_2O , NO_2 , NO 等存在^[1], 而氮氧化物在高温时又是一种优良的氧化剂。很有可能铝在硝胺推进剂中也能被氮氧化物所氧化, 相关的反应为:

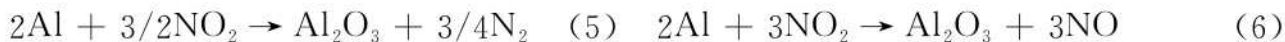


表 1 为温度从 1 000 K~2 500 K 时反应 (1)~(6) 中反应物与生成物的标准 Gibbs 生成自由能 $\Delta G_{\text{m},\text{f}}^0$ 与标准生成焓 $\Delta H_{\text{m},\text{f}}^0$; 数据来自文献 [4]。并由此计算出不同温度下反应 (1)~(6) 的摩尔 Gibbs 自由能变 $\Delta G_{\text{m},\text{r}}^0$ 与摩尔生成焓变 $\Delta H_{\text{m},\text{r}}^0$, 结果列于表 2 中。

Table 1 Thermochemical properties of reagents

kJ/mol

T/K	$\Delta G_{\text{m},\text{f}}^0$									
	Al (L)	$\text{Al}_2\text{O}_3^{1)}$	CO	CO_2	H_2O	H_2	N_2	NO	NO_2	N_2O
1000	-42.673	-1776.317	-323.415	-629.462	-449.165	-145.394	-206.719	-136.047	-228.463	-160.473
1500	-82.935	-1884.306	-444.286	-769.823	-570.112	-231.827	-324.373	-264.090	-381.162	-304.938
2000	-128.604	-2019.374	-571.003	-919.869	-698.837	-323.716	-447.834	-398.158	-543.230	-459.232
2300	-157.988	-2109.167	-649.302	-1013.725	-779.232	-380.949	-524.163	-480.888	-643.985	-555.522
2500	-178.284	-2181.538	-702.335	-1077.719	-834.026	-419.873	-575.882	-536.866	-712.405	-621.048
T/K	$\Delta H_{\text{m},\text{f}}^0$									
	Al (L)	$\text{Al}_2\text{O}_3^{1)}$	CO	CO_2	H_2O	H_2	N_2	NO	NO_2	N_2O
1000	30.970	-1595.560	-88.843	-360.418	-216.451	20.753	21.502	112.608	65.413	116.273
1500	46.869	-1509.633	-72.090	-332.984	-194.744	36.447	38.100	129.959	92.404	144.687
2000	62.768	-1441.246	-54.304	-303.148	-170.368	52.953	55.769	148.101	120.399	174.151
2300	72.308	-1397.983	-43.141	-284.131	-154.457	63.245	66.881	159.214	137.348	192.154
2500	78.668	-1260.217	-35.493	-270.993	-143.315	70.266	74.500	166.674	148.712	204.267

¹⁾: 1 000 K, α - Al_2O_3 ; 1 500 K、2 000 K、2 300 K, γ - Al_2O_3 ; 2 500 K, Al_2O_3 (liquid)

Table 2 $\Delta G_{\text{m},\text{r}}^0$, $\Delta H_{\text{m},\text{r}}^0$ of reaction (1)~(6) at various temperatures

kJ/mol

T/K	$\Delta G_{\text{m},\text{r}}^0$					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1000	-772.831	-779.659	-1592.909	-1829.709	-1503.316	-1413.723
1500	-741.827	-703.581	-1412.726	-1776.740	-1389.972	-1367.218
2000	-715.569	-636.805	-1239.445	-1727.975	-1283.198	-1326.951
2300	-699.925	-598.341	-1136.772	-1699.114	-1220.337	-1303.902
2500	-698.816	-582.509	-1078.194	-1689.470	-1188.272	-1298.350
T/K	$\Delta H_{\text{m},\text{r}}^0$					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1000	-842.775	-945.889	-1963.072	1941.815	-1739.493	-1515.913
1500	-820.692	-909.798	-1936.100	-1923.134	-1713.402	-1490.705
2000	-820.252	-896.819	-1927.433	-1921.929	-1705.554	-1483.676
2300	-819.629	-889.493	-1919.918	-1918.418	-1698.460	-1477.002
2500	-711.050	-776.810	-1805.823	-1806.852	-1584.744	-1363.666

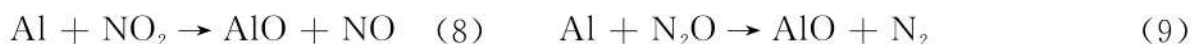
从表 2 中可见反应 (3) ~ (6) 的自由能变比反应 (1) ~ (2) 有更大的负值, 这表明铝与氮氧化物的反应不仅在所研究的温度范围内是可行的, 而且比铝与 CO_2 , H_2O 的反应更为有利。同时反应的焓变还表明铝与氮氧化物的反应放热量远远大于铝与 CO_2 , H_2O 的反应放热量。

3 氮氧化物作为铝的氧化剂之动力学可行性

氮氧化物 NO_2 , NO , N_2O 在 800 K 时将 Cu 氧化为 CuO ^[5], 有理由认为比铜更活泼的金属铝, 在同样的温度或更高温度下, 应该也能被氮氧化物氧化成 Al_2O_3 。由于缺乏实验数据, 所以我们用半经验的量化计算方法, 从理论上计算了铝与氮氧化物反应的活化能, 来证实我们的推测。在计算中, 选取铝与 CO_2 的反应为参考体系, 铝与 N_2O , NO_2 的反应为研究体系, 这是由于铝与 CO_2 的反应有实验的动力学数据^[6]。由文献 [6] 知, 铝与 CO_2 反应生成 Al_2O_3 的速控步骤为:



铝与 N_2O , NO_2 反应的速控步骤为:



采用半经验量化方法, 使用 AM1^[7] 哈密顿计算体系能量。(AM1, 即 Austin 模型 I, 一种半经验的量化计算方法, 它在 MNDO 的基础上, 修改基本排斥方程 (core repulsion function), 并优化该方程的参数。AM1 相对于 MNDO 方法的优点在于它能重现氢键, 并且能对反应活化能提供更好的估算)。假定反应中 Al-O-X (X 为 C 或 N) 保持 180° 角, 用 SADDLE^[8] 算法确定反应 (7) ~ (9) 式的过渡态 (SADDLE 是一种确定反应座标上能量最高的过渡态的算法), 这些都可以在程序 MOPAC 6.0^[9] 中找到, 最终得出了反应 (7) ~ (9) 的过渡态。它们的构象如图 1 所示。反应 (7) ~ (9) 中的反应物、产物、过渡态的生成热见表 3。

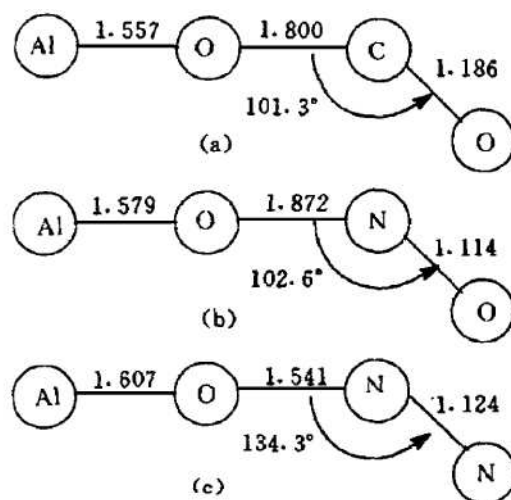


Fig. 1 Structure of transition states

Table 3 $\Delta H_{m,f}^0$ of the three reactions at temperature 298.15 K

(kJ/mol)

Species	$\Delta H_{m,f}^0$	Species	$\Delta H_{m,f}^0$
Initial state of reaction (7)	-1.42	Final state of reaction (8)	36.12
Transition state of reaction (7)	26.78	Initial state of reaction (9)	451.65
Final state of reaction (7)	8.76	Transition state of reaction (9)	272.95
Initial state of reaction (8)	263.23	Final state of reaction (9)	79.25
Transition state of reaction (8)	110.32		

Al 与 CO_2 的反应: 由分子反应动力学的理论知, 反应活化能为反应物与过渡态的能量之

差。我们计算了从温度 1 000 K 至 2 000 K 的过渡态 (a), Al, CO₂ 的生成热, 并由此计算出活化能, 结果见表 4。

Table 4 Calculated $\Delta H_{m,f}^0$ of transition state (a), Al, CO₂ and E_a of reaction (7) at various temperatures

T/K	$\Delta H_{m,f}^0$				kJ/mol
	Al	CO ₂	(a)	E_a	
1000	347.3	-300.4	72.0	25.1	
1500	357.7	-272.4	107.2	21.9	
2000	367.8	-243.1	143.4	18.7	

由于 AM1 方法中所用的参数是根据重现一组选定化合物基态时的性质而优化的, 把同样的参数应用到势能面和反应坐标的计算, 必然要引起误差, 考虑到以上缺陷, 表 4 中的计算值与相同温度范围内的实验值 12.6 kJ/mol^[6] 的吻合还是令人满意的。

Al 与 NO₂, N₂O 的反应: 与 Al 和 CO₂ 反应的过渡态不同, Al 和 NO₂ 反应的过渡态能量远远低于反应物的能量, 这意味着在反应途径上存在一个稳定的中间产物。Al 和 NO₂ 先形成一个富能的中间产物, 而后越过势垒, 生成产物。这个中间产物可以在不需要外界附加能量的情况下, 越过这个势垒, 从而反应活化能为 0, 同样 Al 和 N₂O 的反应活化能也为 0。即在 AM1 理论水平上, Al 与氮氧化物的反应活化能为 0。

考虑到这些反应放热量很大, 这个结果并不奇怪。计算表明, 298.5 K 时, Al 与 NO₂ 的反应 (8) 放热量为 -227 kJ/mol, Al 与 N₂O 的反应 (9) 放热量为 -372 kJ/mol, 故如果在更高的理论水平上找到过渡态, 过渡态构型也应类似反应物而不是产物, 于是反应的活化能也应很低。

量化计算结果进一步说明铝与氮氧化物之间的反应不存在很大的势垒, 从而也是动力学上可行的。

4 讨 论

在推进剂的燃烧过程中, 铝粉的行为可以归结为以下几个阶段:

- (1) 铝粉在燃烧表面上的停留与数量积累;
- (2) 铝粉受热膨胀, 胀破氧化铝层, 与周围铝粒子形成“焊桥”连接, 多个铝粒子凝聚成铝凝滴;
- (3) 铝凝滴从周围环境中获得点火能, 点火后进入气相燃烧;
- (4) 铝凝滴在气相中进入扩散燃烧阶段并氧化为三氧化二铝。

铝粉的凝聚导致铝的燃烧效率下降。如果能使铝粉尽快地获得点火能, 减少在燃面上的停留时间, 提前点火进入气相, 就可以有效地降低铝的凝聚程度。而铝粉在燃面上点火能的主要来源包括燃面与初焰的传热, 铝粉的表面氧化放热, 其中铝粉自身的氧化放热是点火能的重要部分^[10]。铝粉在表面上的氧化与其所处的氧化气氛有关, 而这又是由推进剂的热分解产物与火焰结构决定的。在推进剂中加入硝胺, 一方面由于硝胺的热分解产物及初焰中含有大量氮氧化物, 如 Kubota^[11] 测量了 2 MPa 下, 含 80% HMX 的推进剂的初焰区中化学成分,

其中 NO 占 20.9%, N_2O 占 6.8%, N_2 占 9.8%, CO 占 18.1%, CO_2 占 7.3%, H_2 占 6.7%, 其余为一些碳氢碎片。如果这些氮氧化物作为铝的氧化剂,则由表 2 可知,反应放热量比 CO_2 , H_2O 作为铝的氧化剂时反应放热量要大得多,从而增加了点火能;另一方面,由于硝胺的引入,燃面温度下降,又减少了铝粉点火能。加入硝胺后对燃面上铝粉点火的影响取决于这两个方面因素的综合结果,合理选择硝胺含量可以最大限度地发挥有利因素而把不利因素减至最小。

5 结 论

(1) 氮氧化物将铝氧化在热力学上是自发的;动力学上是可行的,因为在反应途径中没有高的能量势垒存在。

(2) 硝胺推进剂燃烧产物——氮氧化物,作为一种可能的铝的氧化剂对铝在推进剂中的氧化,以及燃烧动力学都有重要影响。

(3) 合理选择硝胺含量可以提高铝在 NEPE 推进剂中的燃烧效率。

参 考 文 献

- 1 Palopoli S F, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 52: on the foam zone and surface chemistry of rapidly decomposing HMX. *Combustion and Flame*, 1991, 87: 45~60
- 2 Li S C, Williams F A. Nitramine deflagration: a reduced chemical mechanism for the primary flame, AIAA 94-3041
- 3 Larson R S. Prediction of aluminum combustion efficiency in solid propellant rocket motors. *AIAA Journal*, 1987, 25 (1): 82~91
- 4 Barin I, Knacke O. Thermochemical properties of inorganic substances. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1973: 11, 32, 162~163, 316, 323, 495, 504~505, 507
- 5 曹忠良, 王珍云编. 无机化学反应手册. 长沙: 湖南科技出版社, 1985.
- 6 King M K. Modeling of single particle aluminum combustion. AD-A05033, 1978.
- 7 Dewar M J S. MA1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J Am Chem Soc*, 1985, 107 (13): 3902~3909
- 8 Dewar M J S. Location of transition states in reaction mechanisms. *J Chem Soc Faraday Trans II*, 1984, 80 (3): 227~233
- 9 Stewart J J P. MOPAC: a general molecular orbital package. Version 6.0. QCPE Program, 1990.
- 10 Roberts T A. Ignition and combustion of aluminum/magnesium alloy particles in O_2 at high pressures. *Combustion and Flame*, 1993, 92: 125~143
- 11 Naminosuke Kubota. Physical chemical process of HMX propellant combustion. Nineteenth Symposium (International) on Combustion/the Combustion Institute, 1982: 777~785