



CSTAM 2008-0007

硝基甲烷热解化学反应流的数值研究

李帅辉，王苏，闫卫锋，范秉诚，何宇中，崔季平
中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室
中国科学院高超声速科技中心

第一届高超声速科技学术会议

2008年12月28-30日 云南·丽江

硝基甲烷热解化学反应流的数值研究

李帅辉 王苏 闫卫锋 范秉诚 何宇中 崔季平

(中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室, 北京市北四环西路15号, 100190)

摘要 本文对激波管硝基甲烷热解化学反应流进行了研究, 给出了一个严格考虑到化学反应流中化学反应、体积和流动效应的一维 Euler 方程的全解析耦合算法。对硝基甲烷激波管热解进行了模拟, 并把耦合算法得到的模拟结果和激波管实验数据进行了对比验证, 两者符合较好。此外, 本文还对耦合算法与等温、等压和等容三种简化模型的计算结果进行了对比分析, 结果表明, 当化学反应流热效应显著增强时, 等温假设失效, 等压和等容简化模型也偏离实际情形, 而全解析耦合算法可以有效解决化学反应与流动相互耦合的问题。

关键词 硝基甲烷热解, 化学反应流的全解析耦合算法, 一维 Euler 方程, 激波管

引言

燃烧是流体力学和化学反应相互耦合的极其复杂的过程^[1]。在超燃发动机中, 高超声速流动使得燃料在燃烧室内的滞留时间极短, 研究碳氢燃料的点火延时特性和点火促进剂对点火性能的影响^[2,3], 提高燃料的自点火能力和高效稳定的燃烧是超燃研究的重要方向之一。近十年来研究成果表明, 耦合化学反应模型的计算流体力学(CFD)与试验研究相互印证、相互补充, 为研制超燃冲压发动机打下了良好的基础, 然而仍然有诸多问题需要深入的研究。对于超燃发动机燃烧过程的CFD模拟, 若碳氢燃料燃烧的化学动力学模型十分复杂, 则与流场耦合计算中将会产生严重的数值刚性、计算效率和稳定性等问题, 这已经成为限制超燃发动机燃烧过程全流场数值模拟的瓶颈问题。为了克服这一难题, 需要着重对复杂的碳氢燃料燃烧化学动力学模型进行细致的分析和简化, 以及在一维化学非平衡流中进行严格的数值和实验验证。

激波管是^[4]碳氢燃料点火延时和点火促进剂特性的主要研究手段之一^[2,3,5], 其模拟的工况可以满足超燃发动机研制的工程需求。由于激波管实验可以看作简单的一维无粘流动, 屏蔽了实际燃烧室中碳氢燃料雾化、掺混等因素与化学动力学过程的耦合效应, 可以实现对化学动力学模型的单独研究, 因此激波管实验在化学动力学过程和化学反应模型验证中有着广泛的应用。在激波管实验中, 反射激波后形成高

温高压的实验段, 如何耦合求解实验段中的化学反应流是本文主要关心的问题。当实验气体浓度较低, 激波管实验中实验段温度变化可以忽略时, 可以把该问题简化为等温反应, 完全忽略激波后气体流动的影响, 只对化学反应机理进行细致的分析研究。此理想模型局限性较强, 对吸热或放热显著的化学反应流完全失效, 因此对于实际的激波管内一维化学反应流一般均简化为等容反应或等压反应^[6,7]。

在实际工程问题的模拟研究中发现, 当化学反应和流动相互影响显著增强、不可忽略时, 需要在数值模拟中综合考虑、求解化学反应流问题, 常用的方法包括解耦算法和耦合求解算法, 前者如时间分裂算法^[8]。在耦合求解过程中, 一般采用全隐式化处理化学反应源项来解决大型化学反应的刚性问题^[9], 在计算中求解化学反应源项对独立变量的系数矩阵。也有学者^[10]利用激波关系的解析表达式和组分守恒的常微分关系, 给出了半解析的方法。这些方法中有些在计算中进行了假设以提高计算效率, 有些对全流场进行耦合解算, 以考虑化学反应与流动的源项。然而, 在化学反应流的数值研究中, 由于反应机制十分庞大, 刚性显著, 耦合算法计算复杂, 计算量较大, 而等容或等压简化模型与数值离散解耦算法、半解析方法, 对于一些反应模型误差较大。有鉴于此, Hanson研究组针对激波管化学反应流动问题, 发展了一种称作CHEMShock^[11]的分裂算子方法以解决化学反应与流动耦合的问题, 该方法需要在激波管实验中记录反应区压力变化曲线, 然后在化

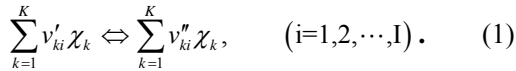
学反应流计算中,把化学动力学问题和流动问题解耦,即先求解等容化学反应流刚性方程,然后根据等熵假设由压力测量曲线更新系统的温度。纵上所述,迫切需要建立一个数学和物理上严格成立的、易于使用的、不依赖激波管测量数据修正的全解析一维激波管化学反应流模型,以考察化学反应与流场的相互影响,研究碳氢燃料燃烧化学动力学模型与激波管的比较验证等问题。

硝基甲烷(分子式为 CH_3NO_2)^[12]是常用的含能材料,可用作碳氢燃料点火促进剂^[2]、火箭推进燃料和炸药等,其热解问题得到了大量的激波管实验和理论计算研究。研究气相硝基甲烷的热分解机制对理解超燃点火延时和点火促进剂特性具有重要的科学和工程意义。

本文共分为五节。第一节给出了普适的化学反应模型计算方法和硝基甲烷热解模型;第二节简单介绍了激波管实验原理和实验参数的计算方法;第三节给出了全解析的带化学反应的定常一维理想气体 Euler 方程的耦合算法;第四节为结果比较与分析;最后一节给出了结论。

1 化学反应模型

考虑一个共有 K 种组元, I 个可逆化学反应的基元反应系统



这里 χ_k 表示第 k 种组元, ν'_{ki} 和 ν''_{ki} 分别为正反应和逆反应的系数矩阵。

第 i 个反应的反应速率为

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K Y_k^{\nu'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^K Y_k^{\nu''_{ki}}. \quad (2)$$

其中 Y_k 为 k 组元的浓度, k_{fi} 和 k_{ri} 分别为 i 反应的正、逆反应速率常数。正反应速率常数由 Arrhenius 公式计算

$$k_{fi} = A_i T^{n_i} \exp(-E_i/RT). \quad (3)$$

这里 T 为温度, A_i 、 n_i 和 E_i 分别为指前因子、温度指数和活化能。逆反应速率由平衡常数确定

$$k_{ri} = k_{fi} \left[\exp \left(\sum_{k=1}^K \nu_{k,i} \left(\frac{S_k^0}{R} - \frac{H_k^0}{RT} \right) \right) \left(\frac{P_{am}}{RT} \right)^{\sum_{k=1}^K \nu_{k,i}} \right]^{-1}. \quad (4)$$

其中 $\nu_{ki} = \nu''_{ki} - \nu'_{ki}$, R 为气体常数, S_k^0 和 H_k^0 分别为 k 组元的熵和焓, P_{am} 为标准大气压力。

由方程 (1-4) 可得, k 组元的产率为

$$f_k = \sum_{i=1}^I \nu_{ki} q_i. \quad (5)$$

对于显著依赖压力的反应,采用 Lindeman 近似[1]计算降变(fall-off)区的反应速率常数

$$k_{fall-off} = \frac{k_\infty k_0 [M]}{k_\infty + k_0 [M]}. \quad (6)$$

其中 k_∞ 和 k_0 分别为分别为高压极限和低压极限的反应速率常数, $[M]$ 为低压极限反应中的第三体浓度。某些反应降变区的速率常数需要采用 Troe 模型^[1]进行修正,在上式中右端项乘以修正因子 F ,

$$\log F = \left[1 + \left[\frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right]^2 \right]^{-1} \log F_{cent}, \quad (7)$$

$$F_{cent} = (1 - \alpha) \exp\left(\frac{-T}{T^{***}}\right) + \alpha \exp\left(\frac{-T}{T^*}\right) + \exp\left(\frac{-T}{T^{**}}\right). \quad (8)$$

其中 T^* 、 T^{**} 、 T^{***} 和 α 为计算参数, $c = -0.4 - 0.67 \log F_{cent}$, $n = -0.75 - 1.27 \log F_{cent}$, $d = 0.14$ 。

Zhang 和 Bauer^[12]综合不同温度、压力的实验和理论结果给出了包含 36 种组元、99 个化学反应的详细化学反应动力学模型,并给出了等温反应系统下不同反应时刻的灵敏度分析结果。根据灵敏度分析和准稳态假设的基本原理,综合考虑不同基元反应在硝基甲烷热解机制的重要性,并且添加一些高压反应极限的基元反应模型,可以给出包括 21 种反应组元和 33 个基元反应的半简化反应机制(表 1)。表 2 为各组元在 $1000\text{K} < T < 2500\text{K}$ 的温度范围内热化学参数焓值的线性拟合值,其表达式为

$$H_k = H_k^0 + C_{pk} (T - T_{sk}). \quad (9)$$

采用表 1 计算硝基甲烷热解化学反应模型计算时不考虑逆反应,组元浓度单位为 mol/cm^3 。反应 1 的 Troe 修正因子 $F=1/7.7$ ^[13],反应 6 的 Troe 修正公式参数分别为 0.619、1180、 ∞ 和 73.2^[12]。第三体因子皆取 1。

2 激波管实验参数的计算

激波管^[2-5, 7, 11-13]是进行化学动力学过程和碳氢燃料点火延时研究的常用设备之一。图 1 给出了某激波管一个典型的激波波系图,实验中一定强度的入射激波撞向激波管端盖后形成反射激波,加热 2 区气体,加热 2 区气体,形成高温高压的实实验段 5 区。

表 1. 硝基甲烷热解的简化反应模型

i	REACTION	A	n	E (kcal)
1	CH3NO2=>CH3+NO2	1.78E16	0	58.5
	CH3NO2+M=>CH3+NO2+M	1.26E17	0	42
2	CH3NO2+H=>CH2NO2+H2	2.5E9	1.27	2.64
3	CH3NO2+H=>CH3+HNO2	3.2E15	0	15.74
4	CH3+NO2=>CH3O+NO	1.3E13	0	0
5	NO2+H=>NO+OH	2.9E14	0	0.81
6	CH3+CH3=>C2H6	4.53E16	-1.18	0
	CH3+CH3+M=>C2H6+M	1.58E41	-7.03	2.76
7	CH3+CH3=>C2H4+H2	5E15	0	32.9
8	CH3+CH3=>C2H5+H	1.5E13	0	3.42
9	CH3+NO=>CH3NO	1.1E6	1.6	2
	CH3+NO+M=>CH3NO+M	8.2E31	-5.24	3.78
10	C2H6+CH3=>CH4+C2H5	5.5E14	0	21.5
11	CH3+OH=>CH2O+H2	8E9	0	0
12	CH3+CH2O=>CH4+H+CO	8.93E-13	7.4	0.96
13	CH3+H=>CH4	1.7E16	-0.79	0
	CH3+H+M=>CH4+M	1.2E30	-3.5	0
14	CH3NO=>CH3+NO	9E16	0	40.8
	CH3NO+M=>CH3+NO+M	7.5E40	-6.85	48.4
15	CH4+OH=>CH3+H2O	3.2E13	0	5
16	CH2NO2=>CH2O+NO	1E13	0	36
17	C2H6+H=>H2+C2H5	1.44E9	1.5	7.41
18	HNO=>H+NO	1.2E16	-0.43	50
	HNO+M=>H+NO+M	2.9E16	0	48.4
19	CH2O+OH=>H+CO+H2O	6.9E4	2.65	-1.9
20	C2H5=>C2H4+H	4.7E13	0	26.6
	C2H5+M=>C2H4+H+M	6E17	0	32
21	CO+OH=>H+CO2	6.3E7	1.3	-0.76
22	CH3O=>CH2O+H	1E15	0	22.59
	CH3O+M=>CH2O+H+M	4E40	-7.5	22.59
23	CH3+HNO=>CH4+NO	2E12	0	0
24	HNO2=>NO+OH	1.2E19	-1.23	50.6
	HNO2+M=>NO+OH+M	1.8E30	-3.86	50.6
25	H2+OH=>H2O+H	5.2E13	0	6.5
26	C2H4+H=>C2H2+H2+H	1.2E14	0	20
27	CH2O+H=>CO+H+H2	2.5E12	0	39.2
28	CH2O=>CO+H2	1E13	0	47
	CH2O+M=>CO+H2+M	2.1E16	0	35.01
29	C2H6+OH=>H2O+C2H5	6.3E10	0	3.6
30	CH3O+NO=>CH2O+HNO	3.2E12	0	0
31	C2H5+CH2O=>C2H6+H+CO	5.5E3	2.81	5.86
32	C2H5+NO2=>CH3+CH2O+NO	1.3E13	0	0
33	C2H4+OH=>CH2O+CH3	5E12	0	0

表 2. 硝基甲烷热解反应各组分热化学参数

k	SPECIES	H ⁰ (kJ/mol)	Cp (kJ/molK)	Ts (K)
1	NO	81.75	0.0356	135
2	H2	-7.195	0.0351	201
3	CO	-118.43	0.0350	154
4	H2O	-248.31	0.0468	305
5	CH4	-85.54	0.085	425
6	C2H6	-105.73	0.143	395
7	C2H4	34.19	0.108	362
8	CO2	-407.05	0.0583	189
9	HNO2	-98.32	0.0714	170
10	OH	32.304	0.0328	158
11	CH2NO2	139.3	0.114	465
12	C2H2	212.89	0.07603	275
13	CH3O	1.063	0.0892	354
14	CH3NO	69.9	0.110	554
15	CH3NO2	-93.4	0.133	509
16	CH2O	-126.67	0.0703	351
17	NO2	19.03	0.0519	109
18	CH3	136.55	0.0673	332
19	HNO	88.91	0.052	252
20	C2H5	88.39	0.121	365
21	H	211.76	0.0208	0

以反射激波为参照系，由激波关系式和激波性质可得 5 区气流速度，它等于负的实验室坐标系下的反射激波速度

$$v_5 = -U_{Mr} = -u_2 + M_r a_2 \quad (10)$$

其中 u_2 和 M_r 为实验室坐标系下 2 区气流速度、反射激波 Ma 数， a_2 为 2 区声速。当入射激波强度、1 区气体状态参数均已知时，可以由正激波关系式和式 (10) 给定反射激波坐标系下 5 区的气流速度、压力、温度等参数。

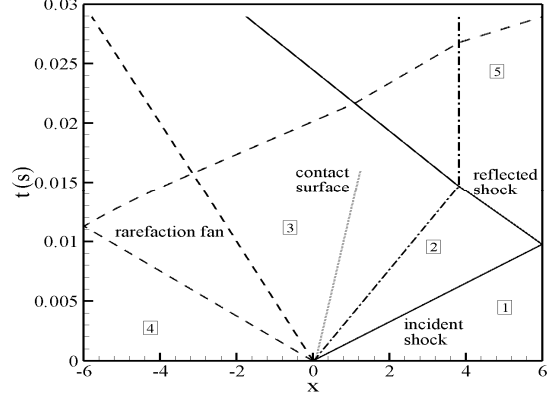


图 1. 典型激波波系图

3 化学反应流的耦合算法

崔季平等^[14]在研究液体炸药微观起爆其机制时，发展了一种压缩冲击波后炸药化学反应与流体力学过程相互耦合的解析求解方法，该方法本质上也适用于激波管实验中 5 区内的气相化学反应流。如上节所述，5 区可以看作一个强度为 M_r 的驻激波后的化学反应流动，它可以简化为带化学源项的一维无粘流动，其质量、组分、动量和能量守恒方程，以及状态方程分别为

$$\frac{d[\rho u]}{dx} = 0, \quad (11)$$

$$\frac{dY_k}{dx} - \frac{Y_k}{\rho} \frac{d\rho}{dx} = f_k u^{-1}, \quad (12)$$

$$\frac{d}{dx} [\rho u^2 + p] = 0, \quad (13)$$

$$\frac{d}{dx} \left[\sum Y_k H_k u + \frac{1}{2} \rho u^2 \right] = 0, \quad (14)$$

$$p/RT = \sum_{k=1}^K Y_k. \quad (15)$$

其中 $\rho = \sum_{k=1}^K m_k Y_k$ 和 u 分别为气流密度和速度。

由式 (11) 和 (15) 整理可得

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} = \left(M_0^2 \sum_{k=1}^K \frac{m_k}{\bar{m}} \frac{dY_k}{dx} - \sum_{k=1}^K \frac{Y_k}{dt} \right) / \sum_{k=1}^K Y_k. \quad (16)$$

其中 $M_0^2 = u^2/RT = u^2 \bar{m}/RT$ ，平均分子量

$$\bar{m} = \frac{\sum_{k=1}^K Y_K m_k}{\sum_{k=1}^K Y_K}.$$

由式 (11-13) 整理可得

$$\sum_{k=1}^K \frac{1}{2} \left(1 + M_0^2 \frac{m_k}{\bar{m}} \right) \frac{dY_k}{dx} + \sum_{k=1}^K Y_k \left(\frac{1}{2} - C_{pk}^* \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} = \sum_{k=1}^K f_k H_k^* u^{-1}. \quad (17)$$

这里 $C_{pk}^* = C_{pk}/R$, $H_k^* = H_k/RT$.

结合式 (16) 和 (17), 得

$$\sum_{k=1}^K \left[\bar{C}_p^* \left(1 - M_0^2 \frac{m_k}{\bar{m}} \right) + M_0^2 \frac{m_k}{\bar{m}} \right] \frac{dY_k}{dx} = \sum_{k=1}^K f_k H_k^* u^{-1} \quad (18)$$

其中 $\bar{C}_p^* = \frac{\sum_{k=1}^K Y_k C_{pk}^*}{\sum_{k=1}^K Y_k}$.

注意到 $\bar{C}_p^* = \bar{C}_v^* + 1$, 上式全体除以 \bar{C}_p^* , 有

$$\sum_{k=1}^K \left(1 - M^2 \frac{m_k}{\bar{m}} \right) \frac{dY_k}{dx} = \sum_{k=1}^K f_k \frac{H_k^*}{\bar{C}_p^*} u^{-1}. \quad (19)$$

其中 $M^2 = u^2/\gamma R T$, 即为当地 Mach 数,

$$\gamma = \bar{C}_p^*/\bar{C}_v^*.$$

注意到 $u dt = dx$, 由式(19)和 (12), 得

$$\begin{cases} \sum_{k=1}^K \left(1 - M^2 \frac{m_k}{\bar{m}} \right) \frac{dY_k}{dt} = g_T = \sum_{k=1}^K f_k \frac{H_k^*}{\bar{C}_p^*} \\ \sum_{k=1}^K \left(\delta_{ik} - \frac{m_k}{\bar{m}} y_k \right) \frac{dY_k}{dt} = f_k \end{cases} \quad (20)$$

该方程组具有 (K+1) 个方程, K 个未知函数。可以证明其秩为 K, 即方程左边系数矩阵能构成不等于零的行列式级数为 K, 这一行列式称为主行列式。可以证明

$$\| \text{主行列式} \| = \frac{m_m}{\bar{m}} (1 - M^2). \quad (21)$$

则方程组 (18) 可简化为

$$\frac{dY_k}{dt} = f_k + \frac{g_T - \sum_{k=1}^K f_k}{1 - M^2} Y_k / \sum_{k=1}^K Y_k, \quad k=1,2,\dots,K. \quad (22)$$

上式右端之第二项表明化学反应热效应引起的组元浓度的变化。对于亚音速和超音速流动, 同一反应中化学反应热效应引起的组元浓度变化相反。若化学反应流达到音速, 方程组 (22) 将会出现奇异性, 这时仅当反应系统达到化学热平衡, 也就是说既不放热也不吸热或化学反应中止方能成立。

式 (16) 改写为

$$\frac{d \ln T}{dt} = \sum_{k=1}^K \left(\gamma M^2 \frac{m_k}{\bar{m}} - 1 \right) \frac{dY_k}{dt} / \sum_{k=1}^K Y_k. \quad (23)$$

则方程组 (22) 和式 (23) 构成化学反应的标准形式, 它严格考虑到热效应、体积与流动效应, 各个方程相互独立, 在逻辑上未作任何假设, 总体上是封闭完整的, 计算中不会出现守恒量不满足而人为干涉调整之问题。

若把激波管问题简化为一等容或等压过程, 则标准化方程组退化为

$$\begin{cases} \frac{dY_k}{dt} = f_k \\ \frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho \bar{C}_v} \sum_{k=1}^K (H_k - RT) f_k \quad (\text{constant-V}) \\ \text{or} \quad \frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho \bar{C}_p} \sum_{k=1}^K H_k f_k \quad (\text{constant-P}) \end{cases} \quad (24)$$

等温假设时, 上述方程组又可退化为

$$dY_k/dt = f_k. \quad (25)$$

上述四组微分方程组的求解均可采用自适应步长的四阶精度 Gill 算法。计算初始条件包括初始压力、温度和各组分摩尔比, 对于全解析耦合算法, 还需根据正激波关系和 (10) 式给出激波后气流速度 v^s 、混合气体比热比 $\bar{\gamma}$ 和 Mach 数。

4 计算与实验结果的比较

本文计算中, 硝基甲烷和Ar的初始浓度分别取 $3.7E-7 \text{ mol/cm}^3$ 和 $5.5E-5 \text{ mol/cm}^3$, 总反应时间为 1.5ms。

首先, 采用等温假设模型对比了 1090K 时, 简化机制和文献[12]图1详细机制给出的硝基甲烷热解产物浓度历史曲线 (图 2)。由图可知, 简化机制和详细机制符合较好, 表明本文所采用的硝基甲烷热解简化机制是合理的。

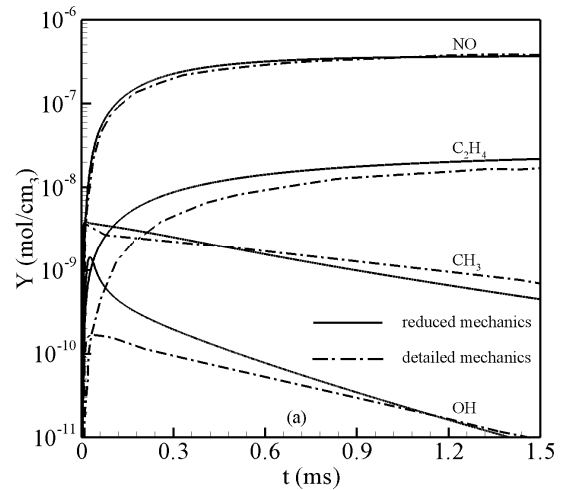


图 2. 简化机制和详细机制给出的热解产物浓度对比

我们按照激波管实验条件, 采用全解析耦合算法和简化方法分别对硝基甲烷在不同温度 (1009, 1023, 1036, 1047, 1084 和 1096K) 下的热解进行了数值研究。计算中假定 1 区初

始压力和温度分别为 8kPa 与 480K, 给定不同入射激波 Mach 数 M_i 则可由正激波关系式和式 (10) 确定 5 区气流状态。对应不同实验温度, 5 区气流相对反射激波的速度 v_5 分别为 443, 444.4, 445.6, 446, 452 和 456m/s。

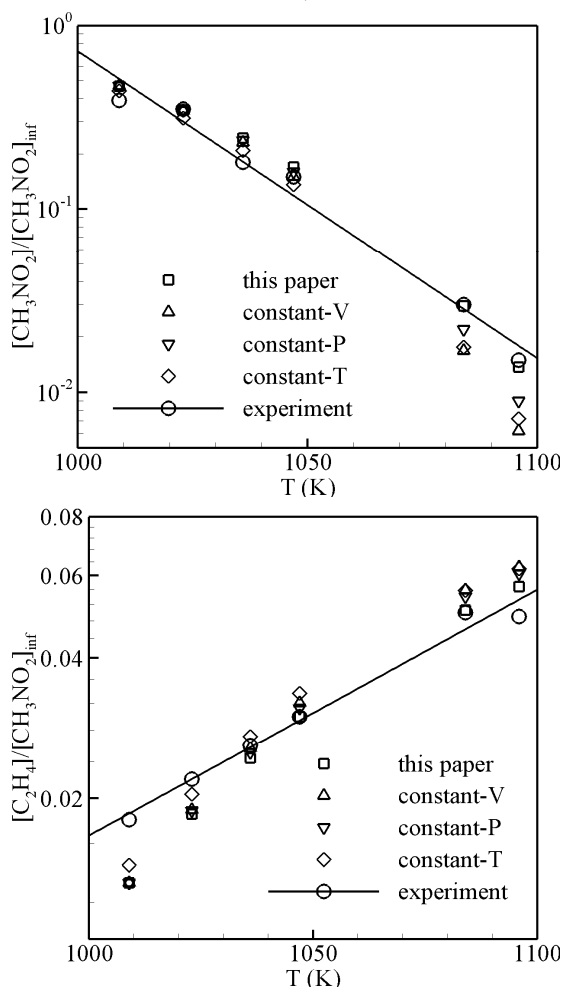


图 3. 不同方法给出的热解产物浓度与实验数据的对比

图 3 给出了不同数值方法得到的硝基甲烷主要热解终产物浓度与激波管实验数据随温度变化的对比, 这里浓度值已除以了硝基甲烷初始浓度。可以看出全解析耦合算法和等容、等压简化方法给出的结果与激波管实验数据在温度较低时吻合较好。随着热解实验温度的提高, 耦合算法明显优于简化方法。T=1096K 时, 耦合算法和三种简化方法给出的剩余硝基甲烷与测量值相比误差分别为 8%, 59%, 40% 和 52%。显示了全解析耦合算法在求解化学反应和流动耦合问题中的优越性。

图 4 为热解实验温度 1096K 时, 耦合算法给出的硝基甲烷热解化学反应流场物理量与

相应初始值之比随时间的变化曲线。由图可以看出, 在热解初期, CH_3NO_2 的 C-N 键断裂, 后续反应产生大量自由基, 致使压力和密度增大, 流速和 Ma 降低。随着热解反应的进行, 热效应对流动的作用逐步增强, 流场温度和密度降低, 流速与 Ma 增大。由于热浴气体 Ar 浓度远大于硝基甲烷, 所以整体来看, 这些量最大仅有约 2% 的相对变化。

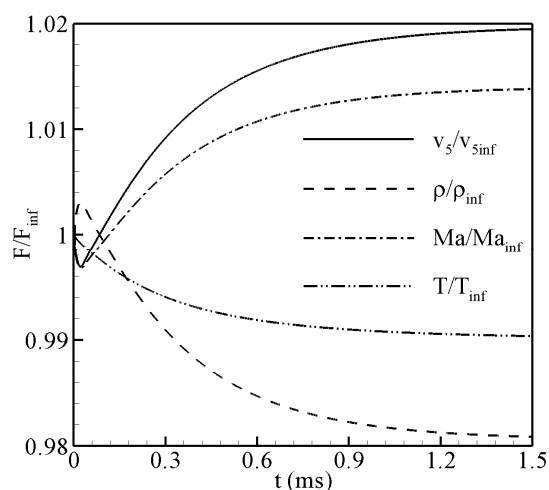


图 4. 耦合算法给出的流场随时间的变化

5 小结

激波管实验是碳氢燃料点火延时和点火促进剂特性, 以及其简化化学动力学模型验证的主要研究方法之一。本文对一维单脉冲激波管反射激波后的化学反应流进行了数值研究, 给出了一个严格考虑到化学反应、体积和流动效应的全解析耦合算法, 对点火促进剂常用物质之一的硝基甲烷激波管热解实验进行了模拟, 并把耦合算法得到的模拟结果和激波管实验数据进行了对比验证, 两者符合较好。

此外, 本文还对比了全解析耦合算法与常用的等温、等压和等容三种简化模型。结果表明, 当化学反应热效应较弱时, 耦合算法和简化方法所得结果与实验测量数据基本相吻合; 当实验温度升高, 化学反应效应显著增强时, 等温假设失效, 等压和等容简化模型也偏离实际激波管实验情形。

总的来说, 有化学反应的定常理想气体一维 Euler 方程全解析耦合算法可以模拟实际工程条件下激波管中的化学反应流, 结合激波管实验严格检验化学动力学模型, 细致研究碳氢燃

料点火延时和点火促进剂点火特性等问题。

致 谢

本工作得到国家基金委和九院联合基金NSAF10176031, 以及中科院力学所 LHD 青年创新课题基金资助。

参考文献

- 1 Gardiner W C, Jr. *Combustion Chemistry*. Springer-Verlag, New York, 1984.
- 2 王苏, 崔季平, 范秉诚, 何宇中. 促进剂对高碳数碳氢燃料点火特性的影响. *实验流体力学*, 2007, 21(2): 25-28.
- 3 王苏, 范秉诚, 何宇中, 崔季平. 硅烷对 JP10 和煤油点火特性影响的激波管研究. *力学学报*, 2007, 39(4): 460-465.
- 4 范秉诚, 崔季平. 魔洞型单脉冲激波管. *气动实验与测量控制*, 1990, 4(3): 58-62.
- 5 Wang S, Gou H J, Fan B C, He Y Z, Zhang S T and Cui J P. Shock Tube Study of JP10 Ignition Delay Time. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2007, 20(1): 48-52.
- 6 Kee R J, Rupley F M, Meeks E, and Miller J A. CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical and Plasma Kinetics. SAND96-8216, 1996.
- 7 钱炜祺, 杨顺华, 肖保国, 乐嘉陵. 碳氢燃料点火燃烧的简化化学反应动力学模型. *力学学报*, 2007, 39(1): 37-44.
- 8 王超. 脉冲爆轰发动机中波的动力过程分析. 中国科学院力学研究所博士学位论文, 2003.
- 9 董维中. 热化学非平衡效应对高超声速流动影响的数值计算和分析. 北京航空航天大学博士学位论文, 1996.
- 10 张若凌. 高超声速非平衡流动的计算和实验研究. 中国空气动力研究与发展中心博士学位论文, 2004.
- 11 Li Z, Owens Z C, Davidson D F and Hanson R K. A Simple Reactive Gasdynamic Model for the Computation of Gas Temperature and Species Concentrations behind Reflected Shock Waves. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2008, 40(4): 189-198.
- 12 Zhang Y X and Bauer S H. Gas-Phase Decomposition Mechanisms of C-NO₂, N-NO₂ Energetic Materials: Reevaluations. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1999, 31(9): 655-673.
- 13 Glanzer K and Troe L. Thermische Zerfallsreaktionen von Nitroverbindungen I: Dissoziation von Nitromethan. *Helvetica Chimica Acta*, 1972, 55(8): 2884- 2893.
- 14 崔季平, 何宇中. 凝聚态炸药爆轰的微观动力学研究. 中国科学院力学研究所研究报告 (NSAF10176031 基金总结报告), 2007.

NUMERICAL INVESTIGATION ON CHEMICAL REACTION FLOW OF NITROMETHANE PYROLYSIS

LI Shuaihui WANG Su YAN Weifeng FAN Bingcheng HE Yuzhong CUI Jiping

(Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China)

(Hypersonic Research Center CAS, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China)

Abstract Chemical reaction flow of nitromethane pyrolysis behind the reflected shock in a shock tube is studied in this article. An analytically coupled solution is given, in which the chemical reaction effect, the volume effect and the flow effect in a 1-D chemical reaction flow are completely considered. Using this strict solution, the reaction flow of nitromethane pyrolysis under the shock tube experiment conditions is simulated, the numerical results are found to be in excellent agreement with the experimental data. Furthermore, contrasts between the coupled solution and the simplified methods such as the constant-volume, constant-pressure and constant-temperature approaches are discussed, which indicate that the former can availably solve the coupled problem of the chemical reaction and the fluid dynamics under the engineering circumstances with high temperatures and strong heat effects, and the latter three simplified models will not hold true any more.

Key words nitromethane composition, analytically coupled solution of chemical reaction flow, 1-D Euler equation, shock tube