

文章编号: 1006-9941(2004)04-0214-04

基于最小自由能原理设计黑火药组成

崔庆忠, 焦清介

(北京理工大学爆炸灾害预防与控制国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 应用最小自由能原理计算了不同配比黑火药的燃烧平衡产物和热力学参数, 对数值模拟结果进行定性分析。从反应动力学的角度探究燃烧机理, 并以爆温、火药力、产物成分为取向, 设计出低腐蚀、低污染的环保型黑火药配方。还就其燃烧产物、 $p-t$ 曲线与传统黑火药进行了对比。

关键词: 物理化学; 黑火药; 燃烧; 最小自由能; 组成; 输出特性

中图分类号: TQ56

文献标识码: A

1 引言

黑火药具备临界点火温度低、火焰传播速度快、点火效率高等特点, 广泛应用于各类武器装备的点火系统。然而经过长期、大量的试验考核, 药剂研究人员发现传统黑火药点火压力偏低、做功能力较弱, 燃烧性能不稳定, 易造成发射装药不均匀点火, 膛内负压差大, 弹道指标重现性差, 在内弹道安全方面存在很大隐患。此外, 黑火药燃烧产生的硫氧化物和氮氧化物易污染环境, 有一定腐蚀性。上述问题极大地制约了黑火药在新式“高、精、尖”武器研制中的应用。本研究在传统黑火药配方基础上设计环保型黑火药组成, 在保持点、传火特性前提下, 通过配方优化, 改变反应环境和反应体系的热力学参数, 提高做功能力及原子利用率, 有选择地转化目标产物, 减少对周围环境的污染和腐蚀。这一课题是近年来该领域研究的热点, 本文主要围绕黑火药燃烧产物及输出特性进行理论计算和实验研究。

2 计算方法

根据最小自由能原理, 当燃烧体系达到平衡时, 体系的自由能($G = \sum u_i n_i$) 最小。因此复杂化学平衡计算的基本问题就是在一定的温度/压力下, 求一组 n_i (产物的摩尔数) 值, 使体系的 G 为最小。同时, n_i 还应满足以下两个条件:

(1) 所有产物的 $n_i \geq 0$;

(2) e 元素的丰度 B_e 满足: $\sum a_{ie} n_i = B_e$ (a_{ie} 为元素 e 在产物 i 化学式中的原子数目)。

用 Lagrange 不定乘子法对自由能最小化处理, 得到平衡状态热力学参数的计算模型^[1], 由此求得平衡时系统的组成, 并分别以爆温、火药力、主要产物含量为目标函数, 对黑火药进行配方优化。

模拟计算需预先设定平衡体系的物种, 由于黑火药的燃烧过程复杂, 对其燃烧产物的种类尚无定性结论。由参考文献[2, 3~6]可知, 黑火药燃烧后的气相产物主要有 CO_2 、 N_2 、 CO 、 SO_2 , 凝聚相产物主要有 K_2SO_4 、 K_2S 、 K_2CO_3 和 KOH , 其它产物含量极少, 只占总量的 5% 以下。为简化模型, 本文将主要产物近似为平衡态产物。

为检验计算模型, 首先代入传统黑火药组成, 计算得分子组成与能量示性数, 和文献[7]测试值比较, 结果列于表 1。

从表 1 中数据可见, 计算结果和文献测试数据基本吻合, 造成微小差异的原因主要是预设平衡组成时忽略某些痕量组分所致。因此证实模型计算出的燃烧平衡产物及热力学参数在误差允许范围内, 可用于指导配方设计和参数优化。

3 模拟计算与配方优化

黑火药体系中硝酸钾是主氧化剂, 木炭为燃烧剂, 硫磺主要起粘结剂的作用, 辅以燃烧剂功能, 在燃烧的前期参与低温反应。以传统黑火药配方 ($\text{KNO}_3 : \text{S} : \text{charcoal} = 75 : 10 : 15$) 为基础, 用爆温/火药力、主要气体产物和凝聚相的平衡组成作为目标函数, 对不同配比的黑火药体系进行单变量模拟计算, 结果如图 1 所示。

收稿日期: 2003-11-14; 修回日期: 2004-03-02

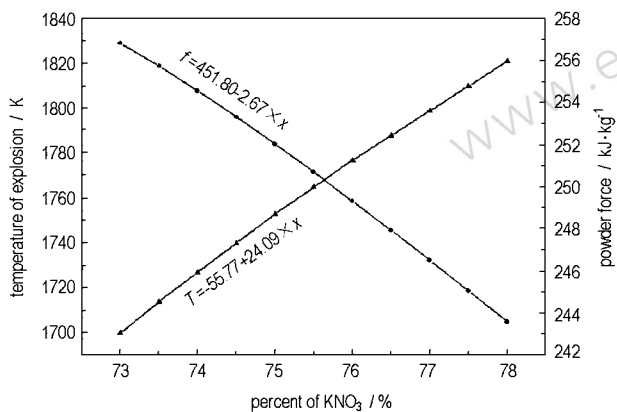
基金资助: “十五”国防预研项目 (No. 41305070106)

作者简介: 崔庆忠 (1969 -), 男, 博士研究生, 高级工程师, 从事火工药剂研究。

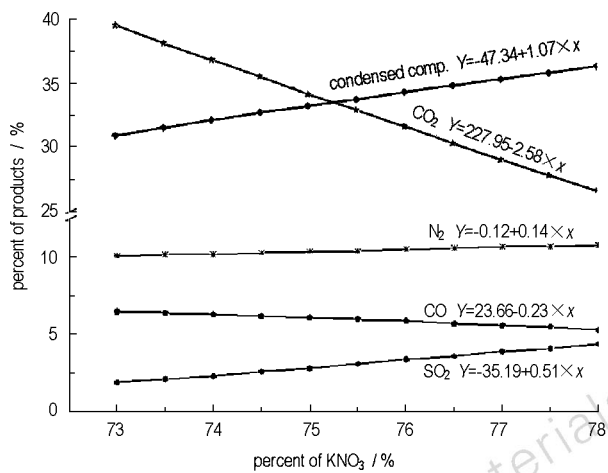
表1 黑火药能量示性数 ($p = 10 \text{ MPa}$)

Table 1 Energetic properties of black powder ($p = 10 \text{ MPa}$)

	elements						T_f /K	H_f /kJ · kg ⁻¹	f_p /kJ · kg ⁻¹
	C	H	N	O	S	K			
calculations	9.987	3.324	7.413	23.925	3.125	7.423	2075	-4128	261.7
references ^[4]	9.991	3.330	7.418	23.920	3.119	7.418	2081	-4142	257.0



(a) 爆温、火药力与 KNO_3 含量的关系



(b) 燃烧产物与 KNO_3 含量的关系

图1 体系组成对输出特性、产物的影响 (硫磺含量不变)

Fig.1 Curves of output properties vs. composition ratios (content of sulfur is changeless)

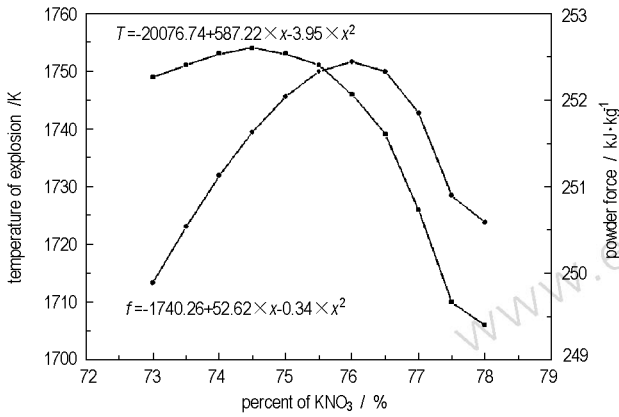
从图1(a)、(b)可见,在硫磺含量不变的情况下,黑火药的爆温(T)、火药力(f)、气相产物(CO 、 CO_2 、 SO_2 、 N_2)、凝聚相产物与 KNO_3 /charcoal 组成的变化呈线性关系。随着硝酸钾含量的增加和木炭含量的减少,爆温升高,火药力减小;气相产物中碳氧化物减少,二氧化硫、氮气及凝聚相产物增加。分析其原因主要是:随着氧化剂含量的增加,燃烧体系的正氧环境

增强,反应更加充分,放热量增大。另外,氧化剂增加,钾元素含量也增多,在正氧环境下凝聚相产物主要是钾的碳酸盐、硫酸盐和氢氧化物,此过程消耗的碳、氧原子增多,因而气相碳氧化物生成量减少,二氧化硫、氮气的生成量虽有增加,但从拟合方程的斜率可以看出,碳氧化物生成量的减小远大于硫氧化物和的氮气增加,总效果是燃烧体系气相含量减少,做功能力减弱,火药力降低。

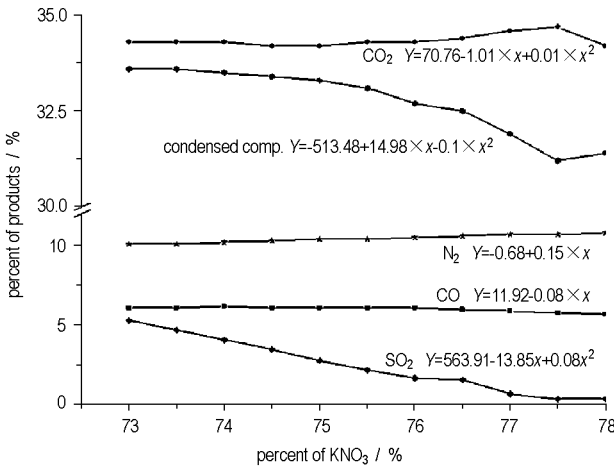
图2表示木炭含量不变的情况下,目标函数随其他两组分变化的情况。由图2(a)图可以看出,体系的爆温、火药力与组分含量的变化符合二次曲线关系。当 $\text{KNO}_3 : \text{S} = 74.5 : 10.5$ 时,体系爆温最大, $T_{\text{max}} = 1754 \text{ K}$; 当 $\text{KNO}_3 : \text{S} = 76.0 : 9.0$ 时,体系火药力最大, $f_{\text{max}} = 252.4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由图2(b)图可见,碳氧化物和氮气的生成量基本不随 KNO_3/S 的增减而变化,二氧化硫和凝聚相产物减少。

研究表明,硫在燃烧体系中主要起粘结剂的作用,但硫的存在对燃烧反应的进程有很大影响:该反应体系主要由两步动力学反应控制:在 $150 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,硫磺首先吸热气化,与木炭中的挥发性成分反应,放出的热诱发硝酸钾和硫之间的预点火反应;硝酸钾、木炭吸收预点火阶段的反应热,在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始扩散控制的点火反应。当硫含量较高时,低温区预点火反应热量生成速率高,点火反应不能及时消耗预点火反应产生的热量,诱发活化能高的副反应,生成热容值大的产物;宏观上表现为爆温、火药力不高;硫含量低时,预点火反应的生成热不能保证点火反应的正常进行,反应不能快速达到稳定燃烧,燃烧体系的爆温、火药力也不能达到最高。 $\text{KNO}_3 : \text{S} = 77.5 \sim 78.0 : 7.5 \sim 7.0$ 时,反应体系发生突变就是硫和硝酸钾的预反应不能提供足够的热量,出现硝酸钾和木炭的不稳定燃烧所致;当预点火反应和点火反应速率完全匹配时,体系在较短的时间内达到稳定燃烧,保证主反应的快速、完全进行,体系的爆温、火药力最高。模拟结果出现的爆温、火药力最大值对应的原材料组成不一致的情况,主要是火药力决定于气态燃烧产物的热力学参数,而爆

热除了和 气态产物有关外,还与凝聚相的热力学状态有关造成的。



(a) 爆温、火药力与 KNO_3 含量的关系



(b) 燃烧产物与 KNO_3 含量的关系

图 2 体系组成对输出特性、产物的影响(木炭含量不变)

Fig. 2 Curves of output properties vs. composition ratios (content of charcoal is changeless)

从上述模拟计算可知,硝酸钾作为氧化剂,其含量的变化主要影响反应体系的氧平衡,为了保证燃烧反应的完全、原子利用率和体系的爆温,含量选定在 75.5% ~ 76.5% 之间。木炭的比例增加,有利于提高火药力,降低爆温,同时减少二氧化硫的生成量,含量应控制在 16% 左右。减少硫磺的用量可从根本上减少二氧化硫的排放,但硝酸钾和木炭的熔点较高,硫磺含量小到一定值后,引发体系主反应的自由基离子浓度减小,反应速率下降,火药力降低,影响做功能力。从模拟结果看,其含量在 8% ~ 9% 为宜。结合使用环境综合考虑,三组分配比为 $\text{KNO}_3 : \text{S} : \text{charcoal} = 75.5 \sim 76.5 : 7.5 \sim 8.5 : 15.5 \sim 16.5$ 时,黑火药的做

功能力较强,同时燃烧气体的污染物含量较少。

4 试验对比研究

配方优化后的黑火药(I)平衡产物、能量示性数与传统黑火药(II)(工厂多年数据的积累)的对照如表 2 所示。

表 2 两种黑火药能量示性数对比表 ($p = 0.1 \text{ MPa}$)

Table 2 Energetic properties comparison of compositions

	combustion products/%					T_f /K	f_p /kJ·kg ⁻¹
	CO	CO ₂	N ₂	SO ₂	Con.		
I	6.0	36.2	10.6	0.6	31.1	1709	253.0
II	6.1	34.3	10.4	2.9	33.3	1753	252.0

note: Con. is condensed phase.

从表 2 可见,优化后黑火药的火药力增加,燃烧产物中严重污染环境的二氧化硫含量明显减少。另外,固相产物减少,缓解了燃烧过程中的烟尘排放和对元器件的腐蚀,也有利于提高燃烧体系的做功能力。

为了验证模拟计算结果的有效性,用优化后配方制成粒径为 0.56 ~ 0.70 mm 的样品,经理化分析三组分配比为 $\text{KNO}_3 : \text{S} : \text{charcoal} = 76.3 : 8.1 : 15.6$,在 100 cm³ 闭爆发器中测试药剂的燃烧输出特性(药量: $(1 \pm 0.05) \text{ g}$),并与同一粒径、密度的传统黑火药 $p-t$ 曲线对比,结果如图 3 所示。

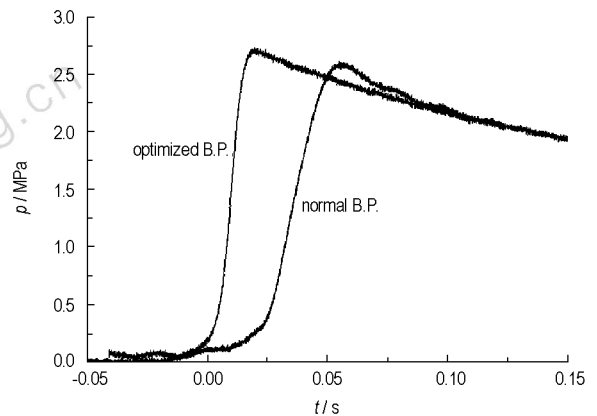


图 3 两种黑火药输出特性曲线对比

Fig. 3 $p-t$ curves of two black powder compositions

从图 3 可见,与传统黑火药 ($p_m = 2.58 \text{ MPa}$) 相比,优化后的黑火药最大压力高 ($p_m = 2.70 \text{ MPa}$),最大压力建立时间短,作为点火药使用时,初始点火猛度高,点火延迟时间短。

5 结 论

(1) 应用最小自由能原理确定平衡产物、热力学参数计算模型。经检验证实模型可靠,可用于预估反应参数,指导配方设计。

(2) 当硫磺含量不变时,黑火药的爆温、火药力与硝酸钾/木炭含量成线性关系;当木炭含量不变时,体系的爆温、火药力与硝酸钾/硫磺含量变化成二次曲线关系。

(3) 三组分配比为 $\text{KNO}_3 : \text{S} : \text{charcoal} = 75.5 \sim 76.5 : 7.5 \sim 8.5 : 15.5 \sim 16.5$ 时,黑火药做功能力较强,同时燃烧气体的污染物含量较少。

(4) 将优化配方与传统黑火药的输出特性进行对比发现,优化后黑火药的初始点火压力高、延滞期短,做功能力强。

参考文献:

- [1] 曹锡章,肖良质. 无机物热力学[M]. 北京: 科学出版社,1997.
- [2] Turcotte R, Fouchard R C, Turcotte A M, et al. Thermal analysis of black powder[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 73: 105-108.
- [3] Hussain G, Rees G J. Combustion of black powder[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1990, 15: 43-47.
- [4] Hussain G, Rees G J. Combustion of black powder[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, 16: 6-11.
- [5] Hussain G, Rees G J. Combustion of black powder[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, 16: 227-231.
- [6] Hussain G, Rees G J. Combustion of black powder[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17: 1-4.
- [7] Gibbs T R, Popolato A. JANAF Thermochemical Tables [M]. 3rd edition. NSRDS-NBS-Washington: US Gov. Print Office, 1984.

Design of the Ingredients of Black Powder Based on the Least Free-energy Law

CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie

(National Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In this paper, the equilibrium states of combustion products and their thermodynamic parameters of different $\text{KNO}_3/\text{S}/\text{charcoal}$ compositions are calculated in least free-energy principle. Using reaction kinetics theory, the simulated results and the mechanism of combustion were analyzed qualitatively. Based on explosive temperature, powder force and products, low-polluted, low-eroded ingredients of black powder were designed. An optimized black powder was compared with normal black powder in combustion products and pressure histories.

Key words: physical chemistry; black powder; combustion; least free-energy; ingredient; output property