

文章编号: 1006-9941(2011)03-0330-05

邻苯二甲酸二丁酯含量与发射药燃烧游离碳生成量的关系

郑文芳, 潘仁明, 蔺向阳, 郭长平, 傅晓莉

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用最小自由能法计算研究了邻苯二甲酸二丁酯(DBP)对双基发射药燃烧生成游离碳的影响规律。结果表明,双基发射药配方中,DBP的含量对其燃烧生成游离碳有显著影响。该发射药的燃烧具有一个游离碳生成的DBP临界含量值,超过该临界值,游离碳的生成量将随着DBP含量的增加而逐渐增加;提高配方中的硝化甘油含量和降低燃烧平衡压力可使该临界值升高。在计算研究基础上,建立了双基发射药燃烧生成游离碳的DBP临界含量值与硝化甘油含量以及燃烧平衡压力之间的关系函数。

关键词: 物理化学; 双基发射药; 燃烧; 邻苯二甲酸二丁酯(DBP); 游离碳

中图分类号: TJ55; O643.2

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.019

1 引言

邻苯二甲酸二丁酯(DBP)是一种无色透明油状液体。它是发射药配方重要组分之一,既可作为钝感剂改善发射药燃烧特性,提高武器弹道性能,同时又可作为增塑剂改善发射药物理及力学性能^[1-4]。但是,由于DBP在发射药配方中属于一种‘惰性’组分,过量DBP的加入会导致发射药燃烧不完全,形成大量枪/炮口烟。根据文献[4-6],发射药燃气中的游离碳是形成枪/炮口烟的重要原因之一。目前国内外对DBP所引起的发射药燃烧不完全现象的研究主要集中在枪/炮口烟的实验研究方面,重点考察DBP对烟气浓度的影响规律、火焰检测技术、烟气组分分析以及烟气扩散特性等^[4-9],这对研究枪/炮口烟的形成机理及其抑制技术非常重要。然而,针对DBP与发射药不完全燃烧产物——游离碳之间关系的理论研究报道并不多。

最小自由能法是一种比较成熟的复杂体系化学平衡组成计算方法,是目前火药燃烧产物计算使用最多的方法之一^[10-13]。采用该方法求得的火药燃烧产物组成较为准确,也更接近实际^[10,12]。为此本文采用最小自由能法计算,研究了DBP对发射药燃烧产物尤其

是游离碳的影响规律。

2 计算原理与方法

2.1 计算原理^[10,12]

最小自由能法的基本原理是复杂的反应体系达到化学平衡时,体系的自由能最小。因此在确定的热力学状态下,既能使体系自由能最小,又满足体系质量守恒的一组组成,就是该状态下系统的平衡组成。

设1 kg发射药由*l*种化学元素组成,燃烧后该系统生成*s*种产物,其中*m*种气态和(*s*-*m*)种凝聚态产物,则系统的自由能函数之和可以表示为:

$$F(n) = \sum_{i=1}^m F_i^g(x_i^g) + \sum_{i=m+1}^s F_i^c(x_i^c) \quad (1)$$

其中,每种组分的自由能函数为:

$$F_i^g(x_i^g) = x_i^g (E_i^g + \ln x_i^g - \ln \bar{x}^g) \quad (2)$$

$$E_i^g = \left(\frac{F_i^0}{RT} \right)_i + \ln p \quad (3)$$

$$\bar{x}^g = \sum_{i=1}^m x_i^g \quad (4)$$

$$F_i^c = x_i^c \left[\frac{F_i^0}{RT} \right]_i \quad (5)$$

$$n = \sum_{i=1}^m x_i^g + \sum_{i=m+1}^s x_i^c \quad (6)$$

因此,1 kg发射药的燃烧产物的总自由能函数:

$$F(n) = \sum_{i=1}^m \left[x_i^g \left(\frac{F_i^0}{RT} \right)_i + x_i^g \ln p + x_i^g \ln \frac{x_i^g}{\bar{x}^g} \right] + \sum_{i=m+1}^s x_i^c \left(\frac{F_i^0}{RT} \right)_i \quad (7)$$

式中, $F(n)$ 为系统之总吉布斯自由能函数; $F_i^g(x_i^g)$ 为第

收稿日期: 2010-08-16; 修回日期: 2010-10-16

基金项目: 国家十一五科技支撑计划(批准号: 2008BAK40B02)

作者简介: 郑文芳(1979-),男,博士研究生,主要从事含能材料应用基础研究。e-mail: zwf198181@163.com

通讯联系人: 潘仁明(1963-),男,研究员,主要从事含能材料与消防工程研究。e-mail: panrenming@163.com

i 种气态组分之吉布斯自由能函数; $F_i^c(x_i^c)$ 为第 i 种凝聚态组分之吉布斯自由能函数; F_i^g 为物质的标准吉布斯自由能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; x_i^g 为第 i 种气态组分物质的量, mol ; x_i^c 为第 i 种凝聚态组分物质的量, mol ; n 为系统组分物质的量之和, mol ; p 为系统的压力, Pa ; T 为系统的温度, K ; R 为摩尔气体常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

此外,发射药燃烧过程中,燃烧产物体系的元素应满足如下质量守恒方程:

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} x_i^g + \sum_{i=m+1}^s b_{ij} x_i^c = n_j (j=1, 2, 3, \dots, l) \quad (8)$$

式中, n_j 为系统中元素 j 的原子物质的量, mol ; a_{ij} 为第 i 种气体组分中 j 元素原子物质的量, mol ; b_{ij} 为第 i 种凝聚态组分中 j 元素原子物质的量, mol 。

式(7)和式(8)构成最小自由能法计算平衡组成的基本方程。在(7)和式(8)基础上,给定计算所需初值,进行一系列数学转换和计算,可得到系统自由能最小时的平衡组成。

2.2 计算方法与计算配方

本文使用最小自由能法编写的计算程序,在等压绝热条件下,计算研究 DBP 对发射药燃烧产物的影响。计算过程中,首先按要求设定平衡压力,然后输入所需计算配方进行计算。计算配方以双基体系配方为基础,按照配方中硝化甘油(NG)含量高低设计了如表 1 所示的 5 个基础配方。然后,保持基础配方中各组分相对比值不改变,分别对 5 个基础配方外加质量百分含量为 2.5%~40% 之间不等的 DBP 构成 5 个系列新配方,并按照基础配方中 NG 含量由低到高的顺序分别将这 5 个系列配方命名为 NG-0、NG-10、NG-20、NG-30 和 NG-40 系列配方。

表 1 计算基础配方

Table 1 Basic composition of gun propellant

No.	NC	NG	CT-2
1	99	0	1
2	89	10	1
3	79	20	1
4	69	30	1
5	59	40	1

Note: NC is nitrocellulose (12.6% N), CT-2 is centralite-2.

3 计算结果与讨论

3.1 DBP 含量对发射药燃烧产物的影响

目前,发射药的主成分均由 C、H、O、N 四种元素构成的化合物组成,其燃烧产物包括 CO、CO₂、H₂O、

H₂、N₂、游离碳和其它离解产物。由于发射药主要在枪膛内高压下燃烧,其燃烧产物较少离解,因此在对计算结果的分析中主要考察 5 种气态产物(CO、CO₂、H₂O、H₂、N₂)和固态的游离碳等 6 种燃烧产物。计算时平衡压力为 300 MPa,配方为 NG-20 系列配方。图 1 是计算所得的 DBP 含量与 6 种燃烧产物量之间的关系曲线。

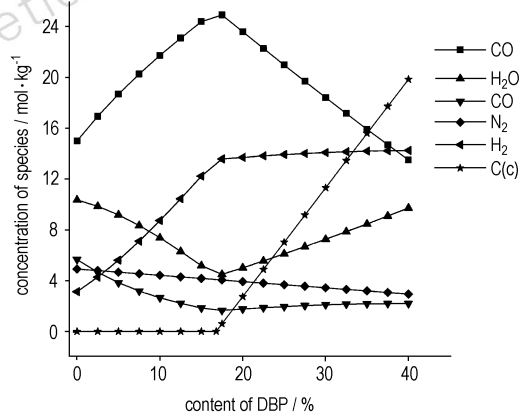


图 1 DBP 含量与发射药燃烧产物间的关系

Fig. 1 Effect of DBP content on combustion products of gun propellant

由图 1 可以看出,当配方中 DBP 含量低于 16.8% 时,燃烧产物中没有游离碳生成,此时,随着 DBP 含量的增加,燃烧产物中 CO 和 H₂ 的量逐渐增加,而 H₂O 和 CO₂ 的量则逐渐降低。当配方中 DBP 含量超过 16.8% 时,燃烧产物中开始有游离碳生成。并且随着 DBP 含量的增加,游离碳的生成量也逐渐增加,气态产物 H₂O 的量逐渐上升,而 CO 的量则逐渐降低,H₂ 和 CO₂ 的量变化较少。该结果表明,配方中 DBP 含量达到一定值时,发射药燃烧会生成固态的游离碳,并且随着 DBP 含量的逐渐增多,生成游离碳的量也逐渐增加。究其原因主要是因为,在发射药组分中,DBP 的氧平衡较低,在发射药配方中加入 DBP,会降低发射药配方的氧平衡,促使发射药的燃烧化学反应向耗氧量少的方向发展,即燃烧反应向着生成 H₂、CO 甚至游离碳的方向进行,从而降低 CO₂、H₂O 的生成量。当 DBP 加入量较少时,发射药配方中的氧尚可完全氧化配方中的碳生成 CO 等气态产物,不会生成游离碳。但是,当 DBP 的含量逐渐增加达到一定水平时,由于配方氧平衡的降低,致使配方中的氧在燃烧平衡反应体系中无法完全氧化其中的碳生成气态产物,从而形成固态的游离碳。当 DBP 含量继续提高,发射药配方的氧平衡进一步降低,

游离碳生成的量则逐渐增多。

3.2 DBP 含量对发射药燃烧游离碳生成量的影响

在双基体系发射药配方中, NG 是其最重要的能量组分, 对发射药的燃烧特性有着重要的影响, 而压力则是发射药燃烧过程中的重要参量。为此, 计算时分别选择了不同 NG 含量的发射药配方以及不同平衡压力条件进行计算。图 2 为 5 个 (NG-0, NG-10, NG-20, NG-30, NG-40) 系列配方发射药在平衡压力 300 MPa 条件下, 计算所得 DBP 含量与燃烧生成游离碳间的关系曲线。图 3 是 NG-20 系列配方在平衡压力分别为 100、200、300、400、500 MPa 条件下, 燃烧生成游离碳的量随 DBP 含量变化关系曲线。

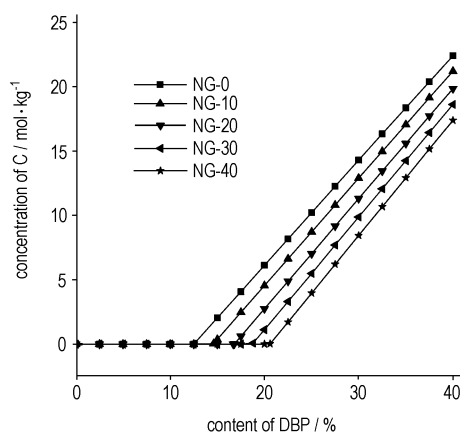


图 2 不同 NG 含量时 DBP 含量对发射药燃烧游离碳生成量的影响

Fig. 2 Effects of DBP on the concentration of carbon residue of gun propellant with different content of NG

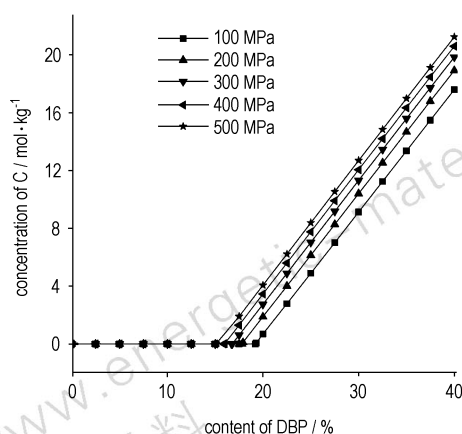


图 3 不同平衡压力下 DBP 含量对发射药燃烧游离碳生成量的影响

Fig. 3 Effects of DBP on concentration of carbon residue of gun propellant at different combustion pressures

由图 2、图 3 可知, 在不同 NG 含量以及不同平衡压力条件下, 各系列发射药配方都存在一个燃烧生成游离碳的临界 DBP 含量值。DBP 含量低于该临界值时, 发射药燃烧不会有游离碳的生成; 当 DBP 含量超过该临界值时, 则有游离碳的生成, 并且随着 DBP 含量的增加, 燃烧所生成游离碳的量也逐渐升高。

由图 2 还可看出, 在相同 DBP 百分含量时, 各系列配方燃烧所生成游离碳的量是按照 NG-0、NG-10、NG-20、NG-30、NG-40 顺序逐渐降低的, 说明增加配方中的 NG 含量, 可以降低发射药燃烧游离碳生成量。这主要是由于 NG 的氧平衡高, 配方中增加 NG 含量将提高其氧平衡, 有利于发射药的完全燃烧。

图 3 则表明, 在相同 DBP 含量时, 发射药燃烧生成游离碳的量是随着平衡压力的增加而逐渐升高的。这表明, 提高燃烧平衡压力会增加游离碳的生成量。根据热力学理论, 这主要是因为平衡状态下, 压力的增高会使平衡反应向着体积减小的方向进行, 促使发射药燃烧反应向着生成游离碳的方向进行, 从而增加游离碳的生成量。

3.3 双基发射药燃烧生成游离碳的 DBP 临界值变化规律

由前面研究可知, 双基发射药燃烧生成游离碳存在一临界 DBP 含量值, NG 含量和燃烧平衡压力都会对该临界值产生影响。为详细研究该临界值变化规律, 选择表 1 所示 5 个系列配方, 分别计算在平衡压力 50 MPa 至 500 MPa 间每间隔 50 MPa 压力点的燃烧生成游离碳的临界 DBP 含量值。计算结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出, 在 50 ~ 500 MPa 间的各个平衡压力点处, 发射药燃烧生成游离碳的临界 DBP 含量值都是按照 NG-0、NG-10、NG-20、NG-30、NG-40 顺序逐渐增加的。说明提高配方中的 NG 含量, 有利于提高游离碳生成的临界 DBP 含量值。同样, 在各系列基础配方中, 随着平衡压力的升高, 燃烧生成游离碳的临界 DBP 含量值是逐渐降低的。表明提高发射药配方中的 NG 含量和降低燃烧平衡压力是可以升高游离碳生成的临界 DBP 含量值, 从而有利于抑制发射药燃烧生成游离碳。

将表 2 数据进行数值拟合, 可以得到发射药燃烧游离碳生成的临界 DBP 含量值与 NG 含量和平衡压力之间的数学函数, 如式 (9) 所示。拟合结果与表 2 的计算结果基本一致。

$$y = 9.685 + 7.750 \exp\left(-\frac{p}{304.141}\right) +$$

$$0.201(\omega_{NG} \times 100) \quad (R^2 = 0.0998) \quad (9)$$

式中, y 表示临界 DBP 含量值, %; p 表示燃烧平衡压

力, MPa; ω_{NG} 表示基础配方中 NG 的百分含量, %。

表 2 发射药燃烧游离碳生成的临界 DBP 含量值变化规律

Table 2 DBP critical content of gun propellant at different conditions

No.	pressure /MPa	critical content of DBP/%									
		NG-0		NG-10		NG-20		NG-30		NG-40	
		cal.	fit.	cal.	fit.	cal.	fit.	cal.	fit.	cal.	fit.
1	50	16.2	16.3	18.4	18.3	20.4	20.3	22.3	22.3	24.2	24.3
2	100	15.0	15.3	17.2	17.3	19.3	19.3	21.1	21.3	23.2	23.3
3	150	14.2	14.4	16.4	16.4	18.5	18.4	20.4	20.43	22.3	22.4
4	200	13.5	13.7	15.8	15.7	17.9	17.7	19.7	19.73	21.6	21.7
5	250	13.0	13.1	15.3	15.1	17.3	17.1	19.2	19.13	21.0	21.1
6	300	12.5	12.6	14.6	14.6	16.8	16.6	18.7	18.63	20.6	20.6
7	350	12.1	12.1	14.3	14.1	16.4	16.2	18.3	18.2	20.2	20.2
8	400	11.7	11.8	13.9	13.8	16.0	15.8	17.9	17.8	19.8	19.8
9	450	11.3	11.4	13.6	13.5	15.6	15.5	17.6	17.5	19.4	19.5
10	500	11.0	11.2	13.2	13.2	15.1	15.2	17.2	17.2	19.1	19.2

Note: cal. is the calculating results, while fit. is the fitting results.

4 结 论

(1) 双基发射药燃烧生成游离碳的 DBP 含量具有一个临界值。超过该临界值, 发射药燃烧生成游离碳的量将随着 DBP 含量的提高而逐渐增加。

(2) 提高发射药配方中的 NG 含量和降低燃烧平衡压力可以升高游离碳生成的临界 DBP 含量值, 有利于抑制发射药燃烧生成游离碳。

(3) 建立了双基发射药燃烧生成游离碳的临界 DBP 含量值与 NG 含量、燃烧平衡压力之间的关系函数。

参考文献:

- [1] Baker F S, Turner C M, Privett G J. The interaction of dibutyl phthalate with 12.6% N nitrocellulose[J]. *Polymer International*, 2005, 54(1): 54-58.
- [2] 李利, 赵宝昌, 徐斌. 钝感发射药燃烧稳定性研究[J]. *火炸药学报*, 2003, 26(1): 50-52, 64.
LI Li, ZHAO Bao-chang, XU Bin. Study on the combustion stability of desensitized propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 50-52, 64.
- [3] 陈明华, 刘礼斌. 樟脑钝感发射药燃烧性能参数测试与计算[J]. *四川兵工学报*, 2009, 30(12): 14-15.
CHEN Ming-hua, LIU Li-bin. Determination and calculation on the combustion parameters of camphor deterred gun propellant [J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2009, 30(12): 14-15.
- [4] 王泽山, 何卫东, 徐复铭. 火药装药设计原理与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 86-88.
WANG Ze-shan, HE Wei-dong, XU Fu-ming. Principle and Technology of Propellant Design [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006: 86-88.
- [5] 王琼林, 刘少武, 谭惠民, 等. 具有洁净燃烧特征的高分子钝感枪药[J]. *火炸药学报*, 2003, 26(4): 5-7.

WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, TAN Hui-min, et al. Study on the clear-burning gun propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(4): 5-7.

- [6] 王琼林, 刘少武, 吴建军. 钝感剂对发射药枪口烟雾特性影响的研究[J]. *火炸药学报*, 1998, 21(3): 17-19.

WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, WU Jian-jun. Study on effect of deterrents on gun muzzle smoke [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(3): 17-19.

- [7] 胡岚, 张皋, 王婧娜, 等. 火药燃烧气体产物检测方法研究[J]. *含能材料*, 2008, 16(5): 527-530.

HU Lan, ZHANG Gao, WANG Jing-na, et al. Determination methods for the gas-fired of propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 527-530.

- [8] 陈智群, 潘清, 胡岚, 等. 用 IR 测定发射药燃气研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(1): 36-38.

CHEN Zhi-qun, PAN Qin, HU Lan, et al. Determination of combustion gases of gun propellant by IR [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 36-38.

- [9] 田新. 双基球形药在 9 mm 手枪弹中的应用[J]. *含能材料*, 2005, 13(1): 33-35.

TIAN Xin. The application of double-base ball propellant in 9 mm pistol ammunition [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 33-35.

- [10] 宋东明, 潘功配, 王乃岩. 基于最小自由能法的烟火药燃烧产物预测模型[J]. *火箭与制导学报*, 2006, 26(1): 120-122.

SONG Dong-ming, PAN Gong-pei, WANG Nai-yan. Calculational model of pyrotechnical combustion products based on minimum free energy [J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance*, 2006, 26(1): 120-122.

- [11] 贺增弟, 刘幼平, 何利明, 等. 硝酸铵对发射药能量性能的影响[J]. *含能材料*, 2009, 17(2): 202-205.

HE Zeng-di, LIU You-ping, HE Li-ming, et al. Effects of ammonium nitrate on energy performance of gun propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2):

202 - 205.

- [12] 陈舒林, 李凤生. 火药设计与制造[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1987: 213 - 221.
CHEN Shu-lin, LI Feng-sheng. Design and Manufacture of Gun Powder and Solid Propellant [M]. Beijing: The Publishing House of Ordnance Industry, 1987: 213 - 221.

- [13] 吕秉峰, 刘幼平, 萧忠良. 固体发射药双药室辅助装药内弹道数值模拟[J]. 四川兵工学报, 2008, 29(6): 85 - 86.
LU Bing-feng, LIU You-ping, XIAO Zhong-liang. Interior ballistics numerical simulation on double chambers ancillary charge with gun propellant[J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2008, 29(6): 85 - 86.

Effect of Dibutyl Phthalate on Combustion Carbon Residue of Double-based Propellant

ZHENG Wen-fang, PAN Ren-ming, LIN Xiang-yang, GUO Chang-ping, FU Xiao-li

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

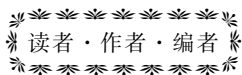
Abstract: By using computational method of minimum free energy, the effects of dibutyl phthalate (DBP) on combustion carbon residue of double-based propellant were studied. Results show that DBP has a remarkable effect on the production of carbon residue in the combustion of double-based propellant. A critical value of DBP content exists in the combustion of the propellant. When the threshold has been exceeded, the combustion of double-based propellant can generate carbon residue, and the concentration of carbon residue will increase with the DBP content. To lower the combustion pressure or increase the nitroglycerine content of the propellant can increase the critical value. In addition, the function of the critical value of DBP content and the nitroglycerine content, combustion pressure is established based on the computational results.

Key words: physical chemistry; double-based propellant; combustion; dibutyl phthalate (DBP); carbon residue

CLC number: Tj55; O643.2

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.019



会 讯

1 2011年中国国际纳米科学技术会议

<http://www.chinanano.org/>

时间: 2011年9月7日~8日 地点: 北京

主办单位: 国家纳米科技指导协调委员会

联系人: 赵莉莉

联系电话: 86-10-82545545

传真: 86-10-62656765

E-MAIL: hinanano2011@nanoctr.cn

通讯地址: 北京中关村北一条11号国家纳米科学中心

3 第九届全国微型化学实验研讨会

暨第七届中学微型实验研讨会

<http://news.wit.edu.cn/html/2010/1014/5581.html>

时间: 2011年7月19日~24日 地点: 武汉

主办单位: 中国化学会

联系人: 鄢国平

联系电话: 027-87196030

通讯地址: 武汉市洪山区雄楚大街693号 430074

2 国际化学年在中国

——2011年中西部地区无机化学化工学术研讨会

<http://www.ccs.ac.cn/news/?hid=290>

时间: 2011年8月10日~14日 地点: 兰州

主办单位: 甘肃省化学会、兰州大学

联系人: 唐瑜 郑江荣

联系电话: 0931-8912872

传真: 0931-8912872

E-MAIL: klnmc@lzu.edu.cn

通讯地址: 甘肃省兰州市天水南路222号,
兰州大学化学化工学院 730000

4 第二届化学反应工程大会

时间: 2011年7月6日 地点: 上海

主办单位: 中国化工信息中心、《现代化工》期刊社

联系人: 童志勇

联系电话: 010-64444125

E-MAIL: tongzy@cheminfo.gov.cn