

双基推进剂热分解反应动力学参数的计算

胡荣祖 杨正权 梁燕军

摘 要

本文根据在CDR-1型热分析仪上测得的一条非等温DSC曲线, 确定了双基推进剂热分解反应的最可几机理函数, 提出了计算三个动力学参数 (E , A 和 n) 的数值方法。该法用线性最小二乘法、迭代法以及二分法与最小二乘法相结合的方法, 以积分方程、微分方程和放热速率方程拟合实验数据。在逻辑选择建立了微分形式或积分形式的机理函数的最可几一般表达式后, 用放热速率方程计算相应的动力学参数 E , A 和 n 的值。

主题词: 双基推进剂, 热分解, 量热器, 参数估计。

一、引 言

表观活化能 E 、指前因子 A 和反应级数 n 是评价推进剂的安定性和相容性的三个重要参数^[1-3]。用单一非等温DSC曲线同时确定其热分解反应的最可几机理函数和三个动力学参数未见文献报道。本文利用积分方程、微分方程和放热速率方程由一条DSC曲线同时得到这些动力学参数和机理函数。这对于分析和研究推进剂的安定性和相容性无疑是有益的。

二、实 验 细 则

1. 材料

双基推进剂DP-1 (硝化棉52.5%、硝化甘油34.5%、碱式碳酸铅4%、三醋酸甘油酯7%、二号中定剂2.0%); DP-2 (硝化棉55.9%、硝化甘油29%、碱式碳酸铅1.92%、己二酸铜0.88%、三醋酸甘油酯8.3%、二号中定剂1.5%、碳黑1.0%、冰晶石1.5%), 均由我所制备。

2. 实验条件

DSC实验是在上海天平仪器厂制造的CDR-1型差动扫描量热计上完成的。采用镍铬-镍硅热电偶, 在静态空气和升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下操作。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物。试样量在1.5—2.5mg的范围内变化。灵敏度和走纸速率分别为 $41.84\text{ mJ}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $20\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。升温速率 ϕ 按照50 $^{\circ}\text{C}$ 到反应终止温度范围内实际的升温速率计算。

同一实验条件下所得的DSC数据有较好的重复性。实测DSC曲线示于图1中。

三、动力学方程和动力学数据的分析

在分析动力学问题时, 可用两种不同形式的方程:

$$d\alpha/dt = K f(\alpha) \quad (1)$$

和

$$G(\alpha) = Kt \quad (2)$$

这里 α 是已反应物质的分数, t 是时间, K 为动力学常数, $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 分别是微分形式和积分形式的机理函数。 $f(\alpha)$ 与 $G(\alpha)$ 间的关系为

$$f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)} = \frac{1}{d[G(\alpha)]/d\alpha} \quad (3)$$

动力学常数 K 与反应温度 T (绝对温度) 之间的关系可用著名的Arrhenius方程来表示

$$K = A \exp(-E/RT) \quad (4)$$

可以认为, 方程(1)~(4)对于非等温情形也是正确的 (至少, 凭经验)^[4]。在这种情况下, E 和 A 分别是表观活化能和表观指前因子。 R 是气体常数。

令 T_0 表示DSC曲线偏离基线开始点的温度 (图1), ϕ 为升温速率, 二者的关系式为

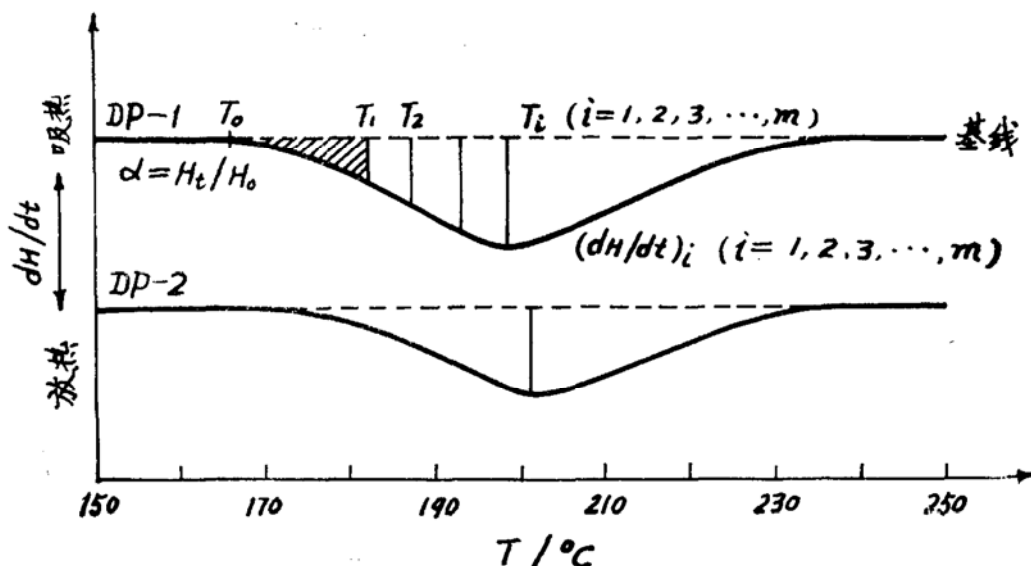


图1 双基推进剂DP-1和DP-2热分解的典型DSC曲线示意图

$$T = T_0 + \phi t \quad (5)$$

为了得到非等温动力学的全部关系式, 联立方程(2)、(4)和(5), 则有

$$G(\alpha) = \frac{A}{\phi} (T - T_0) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

方程(6)两边取对数, 便得积分方程

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T - T_0}\right) = \ln\frac{A}{\phi} - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

用线性最小二乘法在计算机上 (程序IM) 以方程(7)拟合实验数据。

整理方程(6)的两边, 并注意到方程(3), 再对所得方程两边取对数, 便得微分方程

$$\ln\left[\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)(E(T - T_0)/RT^2 + 1)}\right] = \ln\frac{A}{\phi} - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

方程(8)可用迭代法在计算机上求解(程序DM)。给定 E 任意一个大于零的值,利用这个值对每一个数据点都可以计算出左边表达式相应的值,然后利用线性最小二乘法从斜率得到新的 E 值,而从截距得到新的 A 值。把 E 的这个修正值作为初值,再次迭代,可得到 E 的另一个修正值,这样经几次迭代后,就会得到较合理的 E 和 A 值。

联立方程(3)、(5)和(8),则有

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left\{ A \left[1 + \frac{E}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right\} f(\alpha) \quad (9)$$

顺便指出,整理方程(9)的两边,然后积分,可得

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^T \left[1 + \frac{E}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (10)$$

从方程(10)又可回到方程(6)。

结合方程(9)和 $\alpha = H_t/H_0$,得到

$$\frac{dH_t}{dt} = AH_0 \left\{ f(\alpha) \left[1 + \frac{E}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \right\} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (11)$$

其中 H_0 为物质热分解反应的总热量(相当于DSC曲线下的总面积); H_t 为 t 时刻的已反应的物质所放出的部分热量(相当于该瞬间所对应的DSC曲线下的部分面积)。

把由积分法和微分法逻辑选择得到的可几的机理函数,例如 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$,代入方程(11),可得

$$\ln \frac{dH_t}{dt} = \ln \left\{ AH_0 (1-\alpha)^n \left[1 + \frac{E}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \right\} - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

方程(12)称为放热速率方程^[5]。

考虑如下评价函数的最小值

$$\Omega = \sum_{i=1}^m \left\{ \ln \left(\frac{dH_t}{dt} \right)_i - \ln \left\{ AH_0 (1-\alpha_i)^n \left[1 + \frac{E}{RT_i} \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \right] \right\} + \frac{E}{RT_i} \right\}^2 \quad (13)$$

从方程(13)可得以下的正规方程组

$$\begin{cases} \frac{\partial \Omega}{\partial A} = 0 & (14) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \Omega}{\partial n} = 0 & (15) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \Omega}{\partial E} = 0 & (16) \end{cases}$$

一旦从方程(16)计算出 E 的值,便可从方程(14)和(15)得到相应的 A 和 n 值。这些计算是用ETA程序在计算机上完成的。在二分法和最小二乘法相结合的迭代计算过程中,我们取 $AA = 10^{-1}$, $BB = 10^{10}$, $H = 50.0$, $E_1 = 10^{-10}$, $E_2 = 10^{-5}$ 。这里 E 是方程(16)的根, $[AA, BB]$ 是方程(16)的有根区间, H 是步长,而 E_1 和 E_2 是为了控制精度而采用的两个常数。当方程(16)左边在某一点的值小于预先给定的函数值精度 E_1 时,则这个点就是方程(16)的根;或者在二分法的迭代过程中,某个小区间长度的一半小于预先给定的自变量精度 E_2 时,则该小区间的中点就是所求的方程(16)的根。利用列在表1中的 $G(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 的全部形式,用方程(7)和(8)分析了列在表2中的双基推进剂的实验数据。从表3和表4所列结果可清楚地看出,当所有条件同时满足时,即 E 和 A 值在含能材料热分解反应动

表1 本分析所用的30种动力学函数

函数号	函数形式* (积分形式),	$G(\alpha)$
1	α^2	
2	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	
3	$1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$	
4-5	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^n$	$(n=2, 1/2)$
6	$[1 - (1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	
7	$[(1+\alpha)^{1/3} - 1]^2$	
8	$[(1/(1-\alpha)^{1/3} - 1)^2]$	
9	$-\ln(1-\alpha)$	
10-16	$[-\ln(1-\alpha)]^n$	$(n=2/3, 1/2, 1/3, 4, 1/4, 2, 3)$
17-22	$1 - (1-\alpha)^n$	$(n=1/2, 3, 2, 4, 1/3, 1/4)$
23-27	α^n	$(n=1, 3/2, 1/2, 1/3, 1/4)$
28	$(1-\alpha)^{-1}$	
29	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	
30	$(1-\alpha)^{-1/2}$	

* 微分形式

$$f(\alpha) = 1/G'(\alpha)$$

表2 DSC测得的双基推进剂DP-1和DP-2的数据

材 料	数据点	T_i (K)	α_i	$(dH_i/dt)_i$ (mJ/s)	$(da/dT)_i \cdot 10^3$ (1/K)
DP-1	1	451.65	0.0337	0.7196	6.691
	2	455.15	0.0577	0.9640	8.962
	3	457.65	0.0885	1.379	12.82
	4	460.65	0.1294	1.925	17.89
	5	463.15	0.1842	2.440	22.69
	6	466.15	0.2558	3.046	28.32
	7	468.65	0.3245	3.498	32.52
	8	470.15	0.3793	4.127	38.37
	9	471.65	0.4395	4.228	39.30
$T_o = 441.15 \text{ K}$		$H_o = 1191 \text{ mJ}$		$\phi = 0.0903^\circ \text{ C/s}$	
DP-2	1	453.15	0.0331	0.4853	5.934
	2	457.65	0.0646	0.7230	8.840
	3	460.65	0.1072	1.088	13.30
	4	465.15	0.1680	1.801	22.02
	5	467.65	0.2343	2.293	28.03
	6	470.15	0.3061	2.879	35.20
	7	471.15	0.3779	3.294	40.27
	8	473.15	0.4315	3.464	42.36
	9	474.65	0.4867	3.568	43.63
$T_o = 441.65 \text{ K}$		$H_o = 908.8 \text{ mJ}$		$\phi = 0.0900^\circ \text{ C/s}$	

表 3 用积分法 (方程 7) 和微分法 (方程 8) 分析双基推进剂 DP-1 热分解数据的结果

函数号	积 分 法				微 分 法			
	$E(\text{kJ/mol})$	$\log A (1/\text{s})$	r	Q	$E(\text{kJ/mol})$	$\log A (1/\text{s})$	r	Q
1	359.49	36.6	0.997	0.086183	322.77	32.5	0.996	0.114430
2	373.80	38.0	0.998	0.063865	344.35	34.7	0.997	0.074316
3	378.87	37.9	0.998	0.056594	352.03	34.9	0.998	0.062407
4	389.03	39.1	0.999	0.043772	367.18	36.6	0.999	0.044006
5	28.99	0.29	0.978	0.004860	45.77	2.15	0.978	0.011677
6	27.10	0.16	0.978	0.004199	41.53	1.76	0.975	0.011209
7	338.72	33.2	0.996	0.114319	293.85	28.2	0.992	0.161552
8	420.48	42.7	0.999	0.018727	412.83	41.8	0.999	0.026400
9	156.75	14.6	0.999	0.003647	157.02	14.6	0.997	0.015555
10	74.16	5.51	0.997	0.004411	86.46	6.89	0.992	0.015407
11	32.86	0.98	0.977	0.006496	54.40	3.36	0.979	0.015665
12	-ve	-ve	0.691	0.009716	25.63	0.16	0.913	0.016372
13	900.06	96.2	0.999	0.201112	877.19	93.7	0.999	0.153311
14	-ve	-ve	0.948	0.011751	12.68	-ve	0.744	0.017334
15	404.52	41.8	0.999	0.028601	389.85	40.2	0.999	0.028259
16	652.29	69.0	0.999	0.094422	632.18	66.8	0.999	0.072155
17	145.22	13.0	0.999	0.004657	136.21	12.0	0.996	0.016517
18	95.49	8.00	0.984	0.035456	41.64	2.03	0.677	0.256017
19	113.84	9.94	0.993	0.020414	77.04	5.86	0.932	0.112455
20	79.06	6.23	0.969	0.050281	10.96	-ve	0.183	0.460687
21	149.00	13.2	0.999	0.003995	143.10	12.6	0.997	0.014508
22	150.92	13.3	0.999	0.003779	146.56	12.8	0.997	0.014138
23	134.23	12.0	0.998	0.008255	115.87	9.96	0.990	0.032800
24	246.86	24.3	0.997	0.036064	216.54	20.9	0.995	0.064265
25	21.60	-ve	0.977	0.002754	29.15	0.51	0.932	0.016199
26	-ve	-ve	0.918	0.005878	6.14	-ve	0.530	0.013047
27	-ve	-ve	0.973	0.008369	4.48	-ve	0.751	0.392390
28	-ve	-ve	0.854	0.088850	199.71	19.5	0.994	0.058532
29	181.41	17.4	0.998	0.012696	199.71	19.5	0.994	0.058532
30	-ve	-ve	0.961	0.047495	178.21	16.7	0.996	0.029640

表 4 用积分法 (方程 7) 和微分法 (方程 8) 分析双基推进剂 DP-2 热分解数据的结果

函数号

微分法

积分法

	积分法			微分法				
	$E(\text{kJ/mol})$	$\log A (1/\text{s})$	r	Q	$E(\text{kJ/mol})$	$\log A (1/\text{s})$	r	Q
1	362.15	36.7	0.997	0.091462	339.82	34.2	0.996	0.115243
2	377.62	38.2	0.998	0.081174	363.49	36.6	0.998	0.081745
3	383.15	38.2	0.998	0.079147	371.97	36.9	0.998	0.074376
4	394.23	39.4	0.998	0.078359	388.67	38.8	0.998	0.069059
5	34.81	0.91	0.965	0.012215	60.46	3.72	0.973	0.027749
6	32.75	0.76	0.965	0.010680	55.48	3.25	0.969	0.027057
7	340.45	33.3	0.997	0.108285	309.41	29.8	0.994	0.157146
8	428.67	43.4	0.998	0.104935	438.96	44.6	0.998	0.122626
9	163.07	15.2	0.996	0.026852	177.57	16.8	0.995	0.042726
10	80.38	6.15	0.990	0.018183	104.48	8.82	0.988	0.036628
11	39.04	1.63	0.964	0.015904	70.57	5.09	0.975	0.034716
12	-ve	-ve	0.215	0.014994	39.53	1.65	0.929	0.033851
13	907.30	96.6	0.998	0.351426	903.03	96.2	0.999	0.292206
14	-ve	-ve	0.909	0.015053	25.41	0.05	0.850	0.034068
15	411.15	42.3	0.998	0.085731	413.64	42.6	0.998	0.082668
16	659.22	69.5	0.998	0.193922	657.25	69.3	0.999	0.164222
17	150.49	13.5	0.997	0.018681	154.18	13.9	0.995	0.031282
18	97.33	8.13	0.986	0.036191	47.01	2.57	0.656	0.397723
19	116.71	10.2	0.994	0.022268	82.26	6.92	0.930	0.164600
20	80.26	6.29	0.971	0.051884	12.40	-ve	0.169	0.744930
21	154.61	13.8	0.996	0.020705	161.93	14.6	0.996	0.032049
22	156.70	13.9	0.996	0.021968	165.82	14.9	0.996	0.033578
23	138.58	12.4	0.997	0.016119	131.25	11.6	0.990	0.047461
24	250.37	24.6	0.997	0.044227	233.29	22.7	0.995	0.072957
25	26.79	0.22	0.965	0.007138	40.90	1.76	0.928	0.036825
26	-ve	-ve	0.800	0.008395	16.04	-ve	0.706	0.036136
27	-ve	-ve	0.960	0.009820	5.23	-ve	0.308	0.036469
28	-ve	-ve	0.745	0.121028	225.36	22.2	0.990	0.146942
29	190.24	18.3	0.993	0.066635	225.36	22.2	0.990	0.146942
30	-ve	-ve	0.946	0.056507	201.31	19.2	0.993	0.081390

力学参数的正常范围内 ($E = 80 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lg(A) = 7 \sim 30 \text{ s}^{-1}$); 线性相关系数 $r > 0.99$ 而偏差 $Q < 0.1$ 时, 从逻辑上看, 可几的机理函数是第 9、17、21 和 22 号函数。这些函数的一般表达式是 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 。把这些函数的一般表达式作为最可几的机理函数代入放热速率方程 (12), 然后解方程 (14) — (16) 就可确定出合理的 E 、 A 和 n 的值, (见表 5)。

表 5 双基推进剂 DP-1 和 DP-2 热分解动力学参数计算值

材 料	α	$G(\alpha)$	方 程 (7)		方 程 (8)		方 程 (12)		
			E (kJ/mol)	$\lg A$ (1/s)	E (kJ/mol)	$\lg A$ (1/s)	E (kJ/mol)	$\lg A$ (1/s)	n
DP-1	0.0337-0.4395	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	150.92	13.3	146.56	12.8	147.85	13.6	0.78
DP-2	0.0331-0.4867	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	150.49	13.5	154.18	13.9	156.06	14.4	0.54

结 论

如果用微分法〔方程 (8)〕和积分法〔方程 (7)〕分析单一非等温 DSC 曲线的动力学数据, 那么就可以从 $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 的全部形式中逻辑选择出 $f(\alpha)$ 或者 $G(\alpha)$ 的最可几的一般表达式; 然后把 $f(\alpha)$ 的这个表达式代入放热速率方程 (12), 就可确定出相应的 E 、 A 和 n 的值。

方程 (7)、(8) 和 (12) 适于编制成计算机程序, 从而可在计算机上快速完成计算。

参 考 文 献

- 〔1〕 Reich, L., J. Inorg., Nucl. Chem. 28, 5 (1966) 1329.
- 〔2〕 Rogers, R.N. and Morris, E.A.: Anal. Chem., 39 (1966) 412.
- 〔3〕 Rogers, R.N.: International Annual Conference of ICT (1980) 59.
- 〔4〕 Bagchi, T.P., Sen, K.P.: Thermochimica Acta 51 (1981) 175.
- 〔5〕 胡荣祖、杨正权、梁燕军: 中国化学会第二届溶液化学、化学热力学、热化学及热分析学术论文报告会论文摘要汇编, P.292, 1984.

INVESTIGATION OF HIGH-ALTITUDE IGNITION PERFORMANCE OF SEVERAL CHINESE JET FUELS WITH DIFFERENT PROPERTIES

Chen Nengkuen

Abstract

Investigation of high-altitude ignition performance of several China-made jet fuels with different properties has been conducted at a simulated altitude facility. Jet fuels were tested in a small pilot combustion chamber taken from an existing aeroengine. The fuels consist of Da-Qing oil, Da-Gang oil, Nen-Jing oil, Gu-Dao oil (so called as high density fuel) as well as a compound oil. Test results show that the lower the fuel density (its viscosity is also lower, but vapour pressure is higher), the better the high-altitude ignition performance. The high-altitude ignition performance of high density fuel is rather poor, but can be significantly improved by mixing it with a small quantity of low density oil (about 10 percent). Using a small flow number atomizer may obviously improve the lean ignition limit of the high density fuel, but the ignition velocity-pressure limit and the rich ignition limit are shrunk. Test results also show that prevailing theory model for spark ignition is feasible.

Keywords: Jet engine fuel, Air ignition

THE COMPUTATION OF THE KINETIC PARAMETERS OF THERMAL DECOMPOSITION REACTION OF DOUBLE-BASE PROPELLANT

Hu Rongzu Yang Zhengquan Liang Yanjun

ABSTRACT

The determination of the most probable mechanism function and a numerical method of computing three kinetic parameters of thermal decomposition reaction of double-base propellant by a single non-isothermal DSC curve are reported. The