

文章编号: 1006-9941(2001)04-0156-05

NH₄NO₃ 和 NH₄ClO₄ 的绝热分解研究

钱新明, 傅智敏, 张文明, 冯长根

(北京理工大学爆炸与安全科学国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 用加速热量仪研究了硝酸铵和高氯酸铵的热分解过程, 得到了它们的绝热分解温度和压力随时间的变化曲线, 并分别计算了这两种物质的动力学参数表观活化能和指前因子。

关键词: 硝酸铵 (AN); 高氯酸铵 (AP); 绝热分解; 加速热量仪

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

1 引言

硝酸铵 (AN) 在工农业生产和国防上有着广泛的用途。它既是一种重要的氮肥, 又是制备多种炸药 (黑索今、奥克托今、硝基胍等) 的重要原料, 以 AN 为原料制成的工业炸药具有广泛的用途。高氯酸铵 (AP) 是复合固体推进剂常用的氧化剂。这两种无机氧化剂的热分解对其燃烧爆炸过程有很大的影响, 因此研究这两种物质的热分解性能对其安全储存、运输和生产具有重要的现实意义^[1-3]。但以往的研究方法多采用差热分析或差示扫描量热分析, 这两种方法中不同的程序升温加热速率对物质的热分解特性曲线影响很大, 因而测试得到的初始分解温度值存在一定的差异。本实验利用基于绝热原理设计的加速热量仪 (Accelerating Rate Calorimeter, ARC)^[4,5] 研究了这两种物质的热分解过程。

2 实验

2.1 仪器与测试原理

所用 ARC 由美国 Dow 化学公司研制, 其主体结构及原理参见文献^[6-8], 操作温度范围为 0 ~ 500 °C, 压力范围为 0 ~ 17 MPa, 测试样品量的范围为 1 ~ 10 g。

ARC 的操作过程为加热 - 等待 - 搜寻 (图 1), ARC 首先被加热到预先设置的初始温度, 等待一段时间 (使系统温度达到平衡) 后搜寻反应系统的温升速

率。如果反应系统的温升速率低于预设的温升速率值 (通常为 0.02 °C · min⁻¹), ARC 将按照预先选择的温升幅度自动进行加热 - 等待 - 搜寻, 直至探测到比预设值高的温升速率。当反应系统的温升速率超过预先设定的温升速率后, 量热体系将保持绝热状态直至整个试验完成。

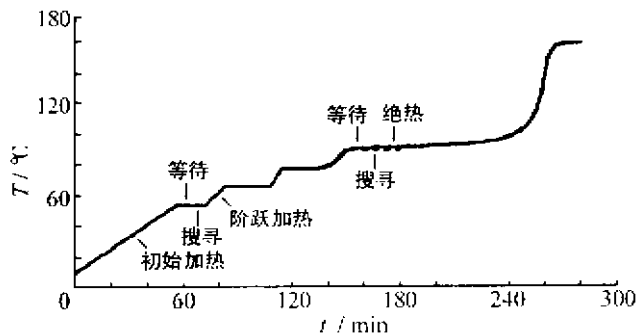


图1 加速热量仪的加热 - 等待 - 搜寻操作模式

Fig. 1 The Heat-Wait-Search mode of ARC

2.2 试样与测试条件

AN: 分析纯, 北京刘李店化工厂生产; AP: 化学纯, 北京南尚乐化工厂生产, 样品粒度范围 100 ~ 150 μm。测试样品量及测试条件如表 1 所示。

表 1 试样量与测试条件

Table 1 Mass of measured samples and measuring conditions

样品名称	AN	AP
样品质量/g	0.706	0.840
样品球质量/g	6.380	6.358
起始温度/°C	150	100
温升速率灵敏度/°C · min ⁻¹	0.02	0.02

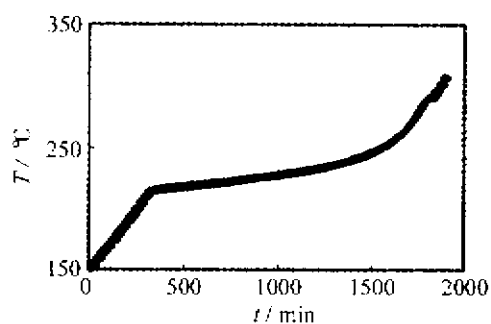
3 实验结果与讨论

AN 及 AP 样品的测试结果分别如图 2 和图 3 所示。

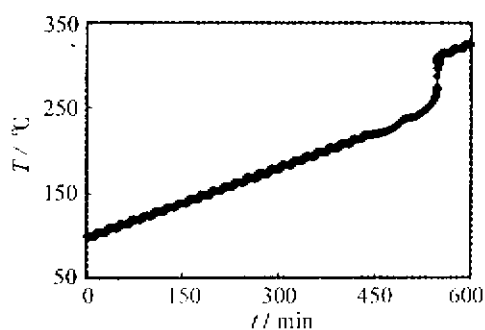
收稿日期: 2001-05-21; 修回日期: 2001-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (编号: 19802004)

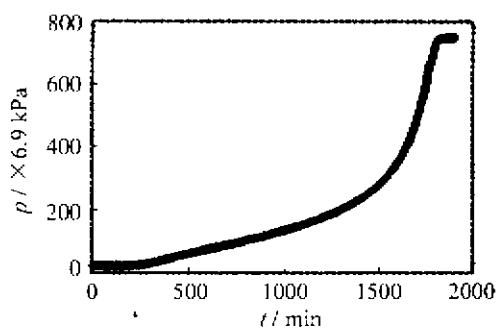
作者简介: 钱新明 (1967 -) 男, 副教授, 博士, 主要从事有关安全方面的研究。



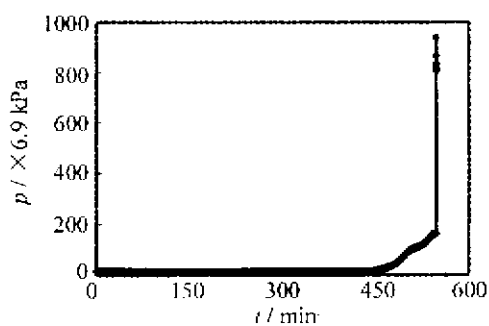
(a) 温度-时间曲线



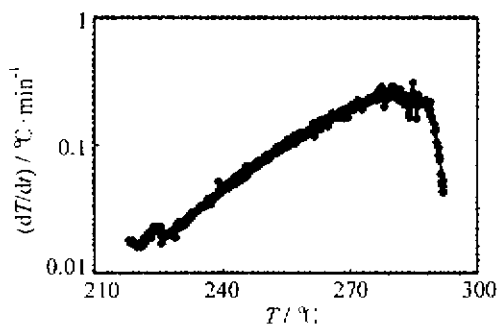
(a) 温度-时间曲线



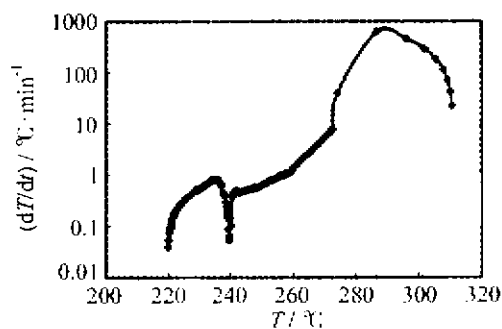
(b) 压力-时间曲线



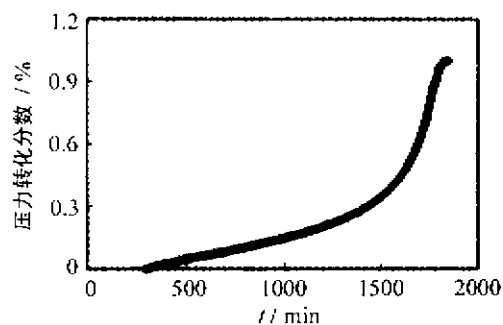
(b) 压力-时间曲线



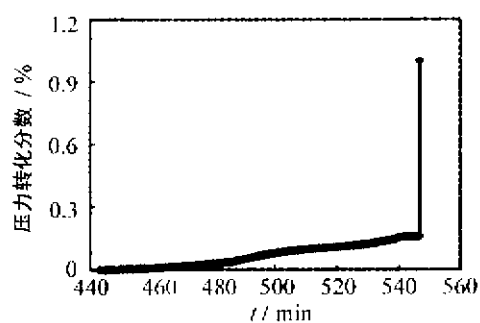
(c) 自热速率-温度曲线



(c) 自热速率-温度曲线



(d) 压力转化分数-时间曲线



(d) 压力转化分数-时间曲线

图2 AN 绝热分解曲线

图3 AP 绝热分解曲线

3.1 加速量热仪测试结果

由图 2 可以看出,AN 在测试条件下的初始分解温度($T_{0,s}$,下标 s 表示样品与样品室组成的反应系统)为 214.99 °C,相应的放热速率($m_{0,s}$)为 0.023 °C·min⁻¹。在 ARC 检测到放热反应后,AN 样品反应系统的温度和压力开始缓慢上升。在 214.99 ~ 233.80 °C 时,温升速率在 0.016 ~ 0.030 °C·min⁻¹ 范围内变化,这说明在 AN 的分解过程中同时伴随有吸热过程。从 233.80 °C 开始,温升速率以较小的幅度缓慢增加。在 277.33 °C 出现最大温升速率($m_{m,s}$) 0.291 °C·min⁻¹,之后温升速率逐渐下降,但反应系统温度持续增加。反应系统最高温度($T_{f,s}$)为 291.77 °C,最大反应压力($p_{m,s}$)为 5.17 MPa。

图 3 表明,AP 在测试条件下的初始分解温度为 219.98 °C,相应的放热速率为 0.038 °C·min⁻¹。AP 的分解过程较为复杂,可分为三个阶段。

(1) 伴有晶型结构转化过程(吸热过程)的温度缓慢上升阶段。在放热反应开始后,温升速率逐渐增加,从开始放热的 0.038 °C·min⁻¹ 增加到 235.21 °C 时的 0.835 °C·min⁻¹,随后温升速率快速下降,在 15.74 min 内下降至 0.053 °C·min⁻¹(对应的系统温度为 239.48 °C,在该温度下 AP 发生了由斜方晶型向立方晶型的晶型转变,这种晶型的转变为吸热的物理过程。这与文献[9]的结果基本一致)。在吸热过程完成后,温升速率又开始增加。

(2) 温升速率持续增加阶段。从 239.48 °C 开始,温升速率不断增加,当温度达到 272.42 °C 时,温升速率由 7.81 °C·min⁻¹ 陡升到 40.75 °C·min⁻¹,并在 0.02 s 内迅速增加到最大值 636.50 °C·min⁻¹(对应的系统温度为 286.78 °C)。

(3) 温升速率下降阶段。由于反应物的消耗,温升速率迅速下降至 22.50 °C·min⁻¹,此时反应系统达到最高温度 310.51 °C。反应系统的最大压力 6.47 MPa。表 2 给出了 AN 与 AP 样品的热分解特性数据。

对比图 2 和图 3 可以发现,虽然两种样品的放热分解都伴随有气体生成,但其分解过程的压力变化具有明显的不同特征。AN 的温度和压力在反应过程中呈现较为缓慢的增加趋势,没有高温下的陡升过程,而 AP 则在其反应温度和压力积聚一段时间后,温度和压力同时陡升。为了进一步说明压力随时间的变化,将相对于初始分解反应发生时的压力增加与最大反应压力减去初始分解反应压力的差值之比定义为压力转化

分数,其数值范围为 0 ~ 1,作出了压力转化分数-时间曲线。由于在放热反应过程中,存在不同程度的吸热,因此温升速率-温度曲线较为复杂,而这两种物质的压力转化分数-时间曲线关系则较为简明,压力转化分数在一定程度上可以反映分解反应进行的程度。

表 2 AN 与 AP 热分解特性参数测试结果

Table 2 Measured thermal decomposition characteristic data of AN and AP

样品名称	AN	AP
M/g	0.706	0.840
$T_{0,s}/^{\circ}\text{C}$	214.99	219.98
$m_{0,s}/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	0.023	0.038
$T_{f,s}/^{\circ}\text{C}$	291.77	310.51
$\Delta T_{ad,s}/^{\circ}\text{C}$	76.78	90.53
$m_{m,s}/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	0.291	636.50
$\theta_{m_0,s}/\text{min}$	1408.48	104.13
$T_{m,s}/^{\circ}\text{C}$	277.33	286.78
$p_{m,s}/\text{MPa}$	5.17	6.47

3.2 测试数据的校正

由于样品反应产生的热量不仅要用于加热自身,而且还要加热盛装样品的样品球,所以测试结果是样品与样品球所组成的整个反应系统的温度。当样品反应放出的热量全部用于加热自身时,样品的实际温升和实际升温速率都要比测量值高。

ARC 实验中样品的自加热温度与测量值之间的关系为^[6]:

$$\Delta T_{ad} = \phi \Delta T_{ad,s} \quad (1)$$

式中 ΔT_{ad} 和 $\Delta T_{ad,s}$ 分别为样品和反应系统(样品与样品室组成)的绝热温升, $\Delta T_{ad} = T_f - T_0$, T_f 和 T_0 分别为样品的最高和初始温度; ϕ 为热惰性因子 $\phi = (M\bar{C}_v + M_b\bar{C}_{v,b}) / (M\bar{C}_v)$, M 和 M_b 分别为样品和样品球的质量, \bar{C}_v 和 $\bar{C}_{v,b}$ 分别为样品和样品球的热容。 T_f 可通过下式计算:

$$T_f = T_0 + \phi \Delta T_{ad,s} \quad (2)$$

在零级或准零级反应条件下(T_0 附近),样品的初始温升速率为:

$$m_0 = \phi m_{0,s} \quad (3)$$

样品从初始放热温度 T_0 开始到达最大温升速率所需要的时间 θ_{m_0} 为:

$$\theta_{m_0} = \theta_{m_0,s} / \phi \quad (4)$$

表 3 给出了用反应系统的热惰性参数 ϕ 校正的 AN 和 AP 样品的热分解特性参数数据。

表3 AN和AP热分解特性参数测试结果的校正

Table 3 Thermal decomposition characteristic data of AN and AP samples modified by thermal inertia factor

样品名称	AN	AP
ϕ	3.534	4.420
$T_0/^\circ\text{C}$	214.99	220.25
$m_0/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	0.081	0.168
$\Delta T_{\text{ad}}/^\circ\text{C}$	271.34	411.48
$T_f/^\circ\text{C}$	486.33	620.12
θ_{m_0}/min	398.55	23.56

3.3 动力学参数的计算

根据绝热加速热量计的温升速率方程^[6]:

$$m_T = \frac{dT}{dt} = \Delta T_{\text{ad}} k \left(\frac{T_f - T}{T_f - T_0} \right)^n \quad (5)$$

可知

$$k = \frac{m_T}{\Delta T_{\text{ad}} \left(\frac{T_f - T}{T_f - T_0} \right)^n} \quad (6)$$

由 Arrhenius 方程可得

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

当反应级数 n 选取合适时, $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 为直线, 由直线的斜率和截距可求活化能 E_a 和指前因子 A 。

本文采用 Excel 和 Origin 软件处理实验数据。根据测试得到的初始放热温度 T_0 、反应最高温度 T_f 以及不同时刻下反应系统的温度 T 和温升速率 m_T 数据, 由方程(6)可计算出不同温度下的 k 值, 作出 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 曲线。对曲线作线性回归, 由不同级数下拟合系数的大小确定反应级数 n (拟合系数越大, $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 的线性关系越好)。本文给出了反应级数 $n = 0, 1, 2$ 三种情况下 AN 及 AP 测试样品的 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 曲线拟合结果及计算出的活化能和指前因子, 结果如表4和表5所示。

表4中数据表明 AN 在 226.87 ~ 289.22 °C 的温度范围内, 当反应级数为 1 时, 线性拟合度最高, AN 的活化能和指前因子分别为 $(183.79 \pm 0.40) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $(4.45 \times 10^{15} \pm 1.10) \text{ min}^{-1}$ 。

表4 AN测试样品的活化能及指前因子计算结果(拟合温度范围 226.87 ~ 289.22 °C)

Table 4 Calculated results of kinetic parameters of tested sample for AN (fitting temperature range 226.87 ~ 289.22 °C)

级数	截距 $\ln A$	斜率 E/R	拟合度	A/min^{-1}	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$n = 0$	18.17051 ± 0.15991	13151.221 ± 82.732	0.98292	$7.79 \times 10^7 \pm 1.17$	109.34 ± 0.688
$n = 1$	36.032 ± 0.092	22105.899 ± 47.812	0.99793	$4.45 \times 10^{15} \pm 1.10$	183.79 ± 0.40
$n = 2$	53.89336 ± 0.29895	$31060.57889 \pm 154.66809$	0.98919	$2.54 \times 10^{23} \pm 1.35$	258.24 ± 1.29

表5 AP测试样品的活化能及指前因子计算结果(拟合温度范围 220.04 ~ 259.28 °C)

Table 5 Calculated results of kinetic parameters of tested sample for AP (fitting temperature range 220.04 ~ 259.28 °C)

级数	截距 $\ln A$	斜率 E/R	拟合度	A/min^{-1}	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$n = 0$	15.471 ± 2.974	10738.768 ± 1513.418	0.55349	$5.24 \times 10^6 \pm 19.57$	89.28 ± 12.58
$n = 1$	22.708 ± 2.979	14316.977 ± 1515.605	0.66262	$7.28 \times 10^9 \pm 19.66$	119.03 ± 12.6
$n = 2$	29.946 ± 2.984	17895.185 ± 1518.447	0.74109	$1.01 \times 10^{13} \pm 19.77$	148.78 ± 12.62

表5数据表明, AP 在 220.04 ~ 259.28 °C 范围内, 当反应级数为 2 时, 线性拟合度最高, AP 的活化能和指前因子分别为 $(148.78 \pm 12.62) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $(1.01 \times 10^{13} \pm 19.77) \text{ min}^{-1}$ 。由于 AP 的分解过程非常复杂, 三种级数下 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 曲线的线性关系都不太好, 这可能与更为复杂的分解机理有关。

万方数据

4 结论

(1) 所测试的 AN 和 AP 样品系统的初始热分解温度分别为 214.99 °C 和 219.98 °C。在测试起始温度均设置为 150 °C 的条件下, 两种样品系统出现最大温升速率的时间分别为 1408.48 min 和 104.13 min, 最大温升速率分别为 $0.291 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $636.50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2) 两种无机氧化剂的热分解过程具有不同特征: AP 样品在热分解后期温度和压力同时出现了陡升, 而 AN 样品的温度和压力则表现为相对较为缓慢的渐进过程, AN 的热分解压力效应要比温度效应明显。

(3) 利用加速热量仪研究物质的热分解过程不仅可以得到绝热条件下的初始分解温度, 而且还能够详细了解热分解过程中温度和压力的变化, 并计算出一定温度范围内的动力学参数, 这些数据对于物质的安全储存、运输和生产具有重要意义。

参考文献:

- [1] Bril T B , Brush P J , Patil D G. Thermal decomposition of energetic materials. 60 Major reaction stages of a simulated burning surface of ammonium perchlorate[J]. Combustion and Flame , 1993 , 94 : 70 - 76.
- [2] 刘子如 , 阴翠梅 , 孔扬辉 , 等. 高氯酸铵的热分解[J]. 含能材料 2000 8(2): 75 - 79.
- [3] 朱兆华 , 郭振龙. 关于硝酸铵爆炸事前评价的探讨[J]. 中国安全科学学报 2000 , 10(2): 70 - 74.
- [4] 王耘 , 冯长根 , 郑晓. 含能材料热安全性的预测方法[J]. 含能材料 2000 8(3): 119 - 121.
- [5] ASTM E - 27. Standard Guide for Assessing the Thermal Stability of Materials by Methods of Accelerating Rate Calorimetry[M]. Annual Book of ASTM Standards , 1999. 2.
- [6] Townsend , Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter[J]. Thermochemica , 1980 , 37 : 1 - 30.
- [7] WANG Yun , FENG Changgen , ZHENG Rao , et al. Primary studies on the adiabatic assessment method of the thermal safety of energetic materials[A]. Progress in Safety and Technology[C] , Aug. 10 ~ 13 2000. 513 - 517.
- [8] FU Zhimin , FENG Changgen , QIAN Xinming , et al. The thermal stability evaluation of a new emulsion explosive by using adiabatic self-heating method[A]. Progress in Safety and Technology[C] , Vol. II , 875 - 881 , Edited by LI Shengcai , JING Guosun and QIAN Xinming. Beijing : Chemical Industry Press , 2000. 8.
- [9] 张杏芬. 国外火炸药原材料性能手册[M]. 北京 : 兵器工业出版社 , 1991.

Study on the Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate and Ammonium Perchlorate by Accelerating Rate Calorimeter

QIAN Xin-ming , FU Zhi-min , ZHANG Wen-ming , FENG Chang-gen

(National Key Laboratory for Explosive and Safety Science , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081 , China)

Abstract : The thermal decompositions of ammonium nitrate(AN) and ammonium perchlorate(AP) are investigated by ARC(Accelerating Rate Calorimeter). The curves of thermal decomposition temperature and pressure versus time for the two systems are obtained. There are obvious differences in decomposition characteristic between the two chemicals. The kinetic parameters such as apparent activation energy and pre-exponential factor of the thermal decomposition of AN and AP are calculated respectively.

Key words : ammonium nitrate ; ammonium perchlorate ; adiabatic decomposition ; accelerating rate calorimeter