

采用加速量热法评价防爆硝酸铵的热稳定性

沈立晋^{1,2},汪旭光²

(1. 北京科技大学, 北京 100083; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要:在模拟硝酸铵(AN)的生产工艺流程中加入防爆添加剂制成防爆 AN,按照工业炸药配方制成铵油炸药,并用 8# 雷管起爆,实验表明该防爆 AN 失去了爆炸性。用加速量热仪研究了 AN 和防爆 AN 的绝热分解过程,得到了绝热分解温度与压力随时间的变化、自加热速率与分解压力随温度的变化曲线,计算了解动力学参数表观活化能和指前因子。据此分析了防爆 AN 的安全性,表明它具有良好的热稳定性;同时也表明防爆 AN 热稳定性的提高是爆炸特性得以消除的原因。

关键词:防爆硝酸铵;加速量热法;绝热分解;热稳定性

中图分类号:TQ 560 文献标识码:A 文章编号:1007-7812(2004)02-0073-05

The Thermal Stability Evaluation of Anti-explosive Ammonium Nitrate by Accelerating Rate Calorimeter

SHEN Li-jin^{1,2}, WANG Xu-guang²

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: Anti-explosive ammonium nitrate (AEAN) was prepared by adding anti-explosive additives in the course of modeling manufacture process flowsheet of ammonium nitrate, then formulated according to an industrial explosive formula into ammonium nitrate fuel oil (ANFO), and detonated by the No. 8 detonator. The experimental results show that the explosive characteristic of AEAN was eliminated. The adiabatic decompositions of AN and AEAN were investigated by an accelerating rate calorimeter (ARC). The curves of thermal decomposition temperature and pressure versus time, self-heating rate and pressure versus temperature for two systems were obtained. The kinetic parameters such as apparent activation energy and pre-exponential factor were calculated. The safety of AEAN was analyzed. It was indicated that AEAN has better thermal stability. The elimination of AEAN explosive characteristic is due to the improvement on its thermal stability.

Key words: anti-explosive ammonium nitrate; accelerating rate calorimeter; adiabatic decomposition; thermal stability

引 言

硝酸铵(AN)在工农业生产和国防上都有着极其重要的应用。它是一种速效氮肥,含氮量为 34%~35%,其中氮以铵态(NH₄⁺)和硝酸根两种形式存在。AN 也是制备多种炸药的重要原料。AN 可通过简单混和方法制成威力较大的土炸药,对社会稳定、国家和人民财产的安全构成威胁。特别是在国际反恐恐怖主义的大环境中,我国政府于 2002 年发布了《关于进一步加强民用爆炸物品安全管理的通知》,通知明确将 AN 分为工业 AN 和农用 AN。工业 AN 由国家按危险品控制,统一计划,统一安排,严格管理,而农用 AN 难以统一管理。为此现有的农用 AN 生产必须寻找新出路,将 AN 作改性处理(制成复合肥或混合肥)是出路之一。

通过小型实验证明,引爆雷管所产生的冲击波足以使一定量纯 AN 发生爆炸,若将 AN 磨碎再加入少量柴油,用雷管引爆会发生剧烈爆炸。众所周知,AN 爆炸是自身发生的剧烈分解过程,如果提高热稳定性,使其在冲击作用下 AN 的局部分解不能快速传递、放大,就可能通过加入少量添加剂消除 AN 的爆炸

性。用 8# 工业雷管进行了引爆铵油炸药配方制成的纸筒药卷试验。爆后发现,药卷后面部分的防爆 AN 仍留在其中,雷管爆轰部分的防爆 AN(未爆)被抛散在钢板上。文中利用加速量热仪(ARC)研究了防爆 AN 的热稳定性^[1~5],并与化学纯 AN 进行了比较。

1 实验部分

1.1 实验仪器的基本结构及测试原理^[2,6~9]

ARC 试验是一种评价放热性化学物质危险性的新方法,通过 ARC 测试可得到有关放热反应的热力学和动力学信息。ARC 仪器可保证样品在试验环境为完全绝热的条件下测量出样品热分解反应过程中时间-温度-压力三者的变化关系。通过建立数学模型,可确定出放热反应的各种动力学参数。根据这些参数可以对反应对象的危险性进行精确的预测。

ARC 的中心部分是镀镍铜制成的夹套和其中装样品的小球形样品池。整个夹套分为顶部、底部及四周 3 部分,共有 8 个加热器和 3 个热电偶进行加热和控制温度。此外,在小球形样品池的外部还有第 4 个热电偶用来测量样品的温度。热电偶所用材料是特制的,可以使热滞后效应降低到最小。仪器的操作温度 0~500 °C,压力 0~17 MPa,实验时所用样品量最多可装 10 g。

ARC 的主要工作原理是:将试样容器置于加速度量热仪炉体内加热,以引发化学反应。量热仪在计算机预先设定的运行参数的控制下,很快将温度上升到预设的初始温度,然后按“加热-等待-搜寻”的方式自动操作(见图 1)。如果 ARC 控制系统发现样品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),ARC 将按照预先选择的循环加热幅度自行进行“加热-等待-搜寻”循环,直至探测到比预先值高的温升速率。若样品反应系统的温升速率超过预先设定的温升速率,则样品反应系统被保持在绝热状态下,反应系统靠自热升温。

1.2 试样与测试条件

实验用化学纯 AN,系北京刘李店化工厂生产;防爆 AN(AEAN),自制样品粒度 100~150 μm。测试样品量及测试条件如表 1 所示。

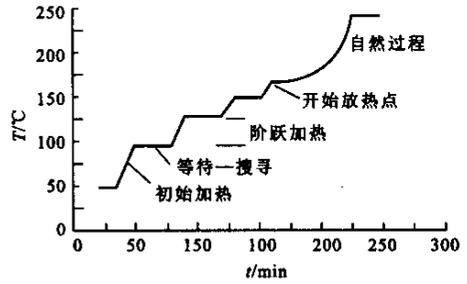


图 1 ARC 的“加热-等待-搜寻”操作方式

Fig. 1 The heat-wait-search operation mode of ARC

表 1 试样量与测试条件

Table 1 Mass of samples and measuring conditions

样品名称	AN	AEAN
样品质量/g	0.367	0.504
样品球质量/g	6.380	6.804
起始温度/°C	150	150
温升速率灵敏度/(°C·min ⁻¹)	0.02	0.02
加热幅度/°C	3	3
等待时间/min	5	5

表 2 AN 与 AEAN 热分解特性参数

Table 2 Thermal decomposition characteristic date of AN and AEAN

样品名称	AN	AEAN
<i>m</i> /g	0.367	0.504
<i>T</i> _{0,s} /°C	180.47	255.65
<i>m</i> _{0,s} /(°C·min ⁻¹)	0.022	0.031
<i>T</i> _{1,s} /°C	287.51	388.12
$\Delta T_{ad,s}$ /°C	107.04	132.47
<i>m</i> _{m,s} /(°C·min ⁻¹)	0.16	0.641
$\theta_{m,s}$ /min	1252.9	43.18
<i>T</i> _{m,s} /°C	273.59	267.65
<i>P</i> _{m,s} /MPa	2.687	3.855
两次放热温度范围/°C	180.47~219.55	255.65~302.07
	223.38~287.51	372.10~388.12

2 测试结果与分析

2.1 测试结果

上述两种样品的 ARC 测试结果如图 1 所示,表 2 给出了热分解特性参数。

由图 2 可知,AN 在测试条件下的初始分解温度(*T*_{0,s},下标 s 表示样品与样品球组成的反应系统)为 180.47 °C,温升速率灵敏度(*m*_{0,s})设为 0.022 °C/min。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。在图 2(a)中可以看出 AN 在测试条件下经过了两次放热,第一次放热在 180.47~219.55 °C,第二次放热在 223.38~287.51 °C。

~287.51 °C。这说明本实验中的 AN 可能混入了少量杂质的缘故。另外,在 180.47~219.55 °C 时,温升速率在 0.019~0.042 °C/min 变化,而在 223.38~287.51 °C 时,温升速率在 0.013~0.209 °C/min 变化,这说明在 AN 的分解过程中同时伴随有吸热过程。由图 2(b)可知,在第 1 次放热阶段,在温度为 218.57 °C (491.72 K) 时出现最大温

升速率($m_{m,s}$)为 0.042 °C/min,反应系统最高温度($T_{f,s}$)为 219.55 °C (492.70 K),最大反应压力($P_{m,s}$)为 0.494 MPa;而在第 2 次放热阶段温升速率持续增加,当温度达到 273.59 °C (546.74 K) 时,出现最大温升速率为 0.16 °C/min,之后温升速率又逐渐下降(这可能是反应物消耗的缘故),但反应系统温度持续增加,反应系统最高温度($T_{f,s}$)为 287.51 °C (560.66 K),最大反应压力($P_{m,s}$)为 2.687 MPa。

图 3(a)表明,AEAN 在测试系统条件下的初始分解温度为 255.65 °C (528.8 K),对应的温升速率为 0.031 °C/min。AEAN 放热分解过程也分为两个阶段,图 3 比图 2 具有较大的不规则性,这是由于 AEAN 中添加不同添加剂而导致反应系统中的反应更为复杂,不但有气体生成,而且还有不同物质的晶型结构的变化。这种晶型的转变为吸热

和放热过程的不断转化。虽然如此,从图 3 中还是可以看出一般规律:AEAN 在测试条件下的初始分解温度 $T_{0,s}$ 为 255.65 °C (528.8 K),在放热反应开始后,温升速率不断增加,从开始放热的 0.031 °C/min 增加到 267.65 °C (540.80 K) 时的 0.641 °C/min,随后温升速率又缓慢下降到 0.016 °C/min (对应的温度为 302.07 °C,压力为 3.69 MPa);第 2 次放热阶段大约从 1 078 min 开始,此时的温度为 372.1 °C (646.25 K),温升速率为 0.028 °C/min,压力为 3.82 MPa。在此阶段温升速率仍不断增加,直至最大值 0.058 °C/min,随后又逐渐减少,但整个反应系统中温度、压力不断增加(增加的幅度较小)。

从图 2~3 及表 2 可以看出,虽然 AN 和 AEAN 都经过了两次放热过程,但是两者的初始热分解温度有较大不同,后者的初始热分解温度(255.65 °C)比前者(180.40 °C)提高了。这也说明了 AEAN 比 AN 具有更好的热安定性。

2.2 绝热分解动力学参数的计算

根据绝热加速量热仪的温升速率方程^[2]:

$$m_i = \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta T_{cd} k \left| \frac{T_f - T}{T_f - T_c} \right| \quad (1)$$

可知

$$k = \frac{m_i}{\Delta T_{cd} \left| \frac{T_f - T}{T_f - T_c} \right|} \quad (2)$$

万方数据

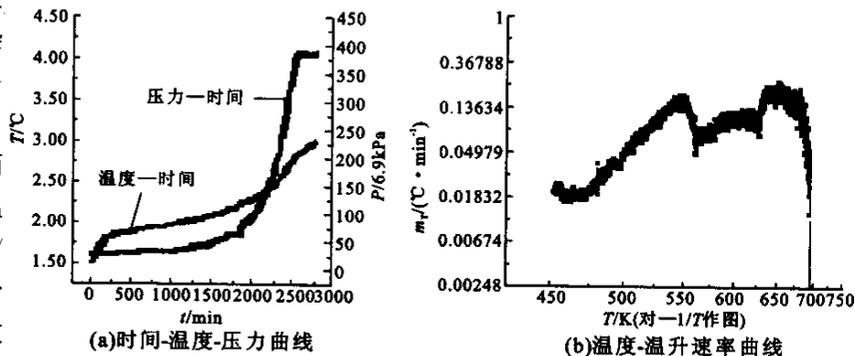


图 2 AN 绝热分解曲线

Fig. 2 Adiabatic decomposition curves of AN

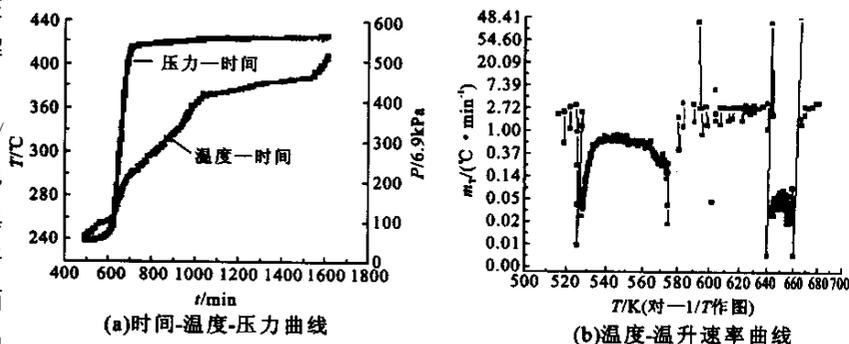


图 3 AEAN 绝热分解曲线

Fig. 3 Adiabatic decomposition curves of AEAN

由 Arrhenius 方程可得

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

当反应级数选取得当时,作 $\ln k-1/T$ 图并对其作线性回归。根据直线的斜率($-E_a/R$)和截距($\ln A$)可求得活化能和指前因子 A , 计算结果见表 3。

表 3 中数据表明, AEAN 分解时的活化能较高, 445.90 kJ/mol (是 AN 分解时的活化能的 4.5 倍), 说明 AEAN 的热稳定性大大改善, 这又从动力学角度证明了 AEAN 的自催化热分解反应受到抑制。

表 3 AN 及 AEAN 的活化能及指前因子计算结果

样品	$-E_a/R$	$\ln A$	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/s^{-1}
AN	-11.8148	8.7693	98.228	3.5×10^7
AEAN	-53.6324	97.7202	445.90	$2.75 \times 10^4^2$

4 结论

(1) AEAN 的初始热分解温度比 AN 的初始热分解温度提高近 50%, 从而说明 AEAN 中的添加剂对纯 AN 有较好的化学钝感作用。

(2) 由于 AEAN 中添加剂的化学钝感作用, 减缓了 AN 的自催化反应趋势。AEAN 反应体系中的分解活化能大幅度提高, 证明了化学钝感作用的存在, 表明添加剂可能从以下两方面发生作用: ① 添加剂与纯 AN 的气体分解产物发生二次反应, 使反应的自催化趋势得以缓和; ② 添加剂与 AN 作用后改变了 AN 的分解反应历程。

(3) ARC 测试结果详细描述了物质在整个放热反应过程中的温度和压力变化, 同时也可得到绝热放热初始温度、温升速率、反应活化能、绝热最大温升速率时间等与物质热稳定性有关的参数数据, 利用这些信息可以更好的进行化学动力学和热力学方面的研究, 这对于物质的安全贮存、运输、生产以及评价其热稳定性都具有重要意义。

参考文献:

- [1] Oxley C, James L. Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers [J]. *Thermochim Acta*, 2002, 383:23-45.
- [2] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter [J]. *Thermochim Acta*, 1980, 37:1-30.
- [3] Turcotte R, Lightfoot P D, et al. Thermal hazard assessment of AN and AN-based explosives [J]. *Journal of hazardous materials*, 2003, A101:1-27.
- [4] 钱新明, 傅智敏, 张文明, 等. NH_4NO_3 和 NH_4ClO_4 的绝热分解研究[J]. *含能材料*, 2001, 9(4):156-160.
- [5] 唐双凌, 刘祖亮, 朱广军, 等. 添加剂对硝酸铵爆轰安全性和热稳定性的影响[J]. *化肥工业*, 2003, 30(4):28-32.
- [6] 傅智敏, 黄金引, 钱新明, 等. 加速量热仪在物质热稳定性研究中的应用[J]. *火灾科学*, 2001, 10(3):149-153.
- [7] 王国立, 李建军, 汪旭光. 采用加速度量热法评价工业炸药热安全性的研究[J]. *爆破器材*, 1997, 26(6):1-5.
- [8] FU Zhi-min, FENG Chang-gen, QIAN Xin-ming, et al. The thermal stability evaluation of a new emulsion explosive by using adiabatic self-heating method[A]. *Progress in safety science and technology Vol. II[C]*. Beijing: Chemical industry press, 2000.
- [9] 周新利, 刘祖亮, 吕春绪. 岩石乳化炸药绝热分解安全性的加速量热法分析[J]. *火炸药学报*, 2003, 26(2):62-65.