

非爆炸且不可还原农用硝酸铵的热稳定性评估

汪旭光¹, 沈立晋^{1,2}

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

[摘要] 介绍了一种测试含能材料热稳定性的新方法——加速度量热仪, 并用此法研究了硝酸铵和非爆炸且不可还原农用硝酸铵的热分解过程, 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, 计算了分解动力学参数表观活化能和指前因子, 讨论了放热反应系统的热惰性因子对测试结果的影响, 表明非爆炸且不可还原农用硝酸铵具有良好的热稳定性、安全性及其热稳定性的提高是爆炸特性得以消除的原因。

[关键词] 农用硝酸铵; 非爆炸性; 不可还原性; 加速度量热仪; 热稳定性

[中图分类号] TQ441.12; O657 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2004)11-0053-05

1 引言

硝酸铵(AN)在工农业生产和国防上都起着极其重要的应用。它是一种速效氮肥, 其中氮以铵态(NH_4^+)和硝酸根(NO_3^-)两种形式存在。硝酸铵也是制备多种炸药的重要原料, 与柴油、木粉等可燃剂经过简单混合后即成为爆炸制品。随着多起震惊世界的恐怖爆炸事件的发生, 农用硝酸铵的爆炸特性所带来的危害引起人们的高度重视和警惕。为强化治安确保安全, 我国政府于2002年发布了国务院52号文件, 明确将硝酸铵分为工业硝酸铵和农用硝酸铵。农用硝酸铵必须改性成不爆炸且不可还原农用硝酸铵(non-explosive and irrestorable fertilizer-grade ammonium nitrate, 下称NEIFAN)。大量实验证明, 提高AN的热稳定性可降低AN的爆炸性^[1~4]。研究AN热分解和稳定性的常用方法有差热分析法(DTA)和差示扫描量热法(DSC)等。但它们只能对很少的样品量(通常是几毫克)进行测试, 测试结果在确定安全操作温度范围时往往会产生较大的误差, 而且DTA和DSC不能测得热分解产物的压力; 另外,

DSC和DTA属于动力学方法, 其灵敏度随加热速率的降低而下降, 两种分析方法中最慢的加热速率也比实际生产时反应器中的加热速率快得多, 因此, DTA和DSC在评估物质的热稳定性上并不总是可靠的^[3,5]。笔者采用加速度量热法(accelerating rate calorimeter, 下称ARC)来研究AN的热分解过程, ARC可克服上述两种方法的不足, ARC是在绝热的条件下进行测试的, 所取的样品量较大且可测得分解产物的压力, 因而采用ARC评估AN的热稳定性是可靠的。

2 实验部分

2.1 ARC及其测试原理^[6]

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。

[收稿日期] 2004-03-24

[作者简介] 汪旭光(1939-), 男, 安徽枞阳县人, 中国工程院院士, 北京矿冶研究总院教授级高级工程师

仪器的主体结构参见文献[6], 仪器的温度操作范围是 0~500℃, 压力范围是 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⁻¹), 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, 直至探测到比预设值高的温升速率。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。

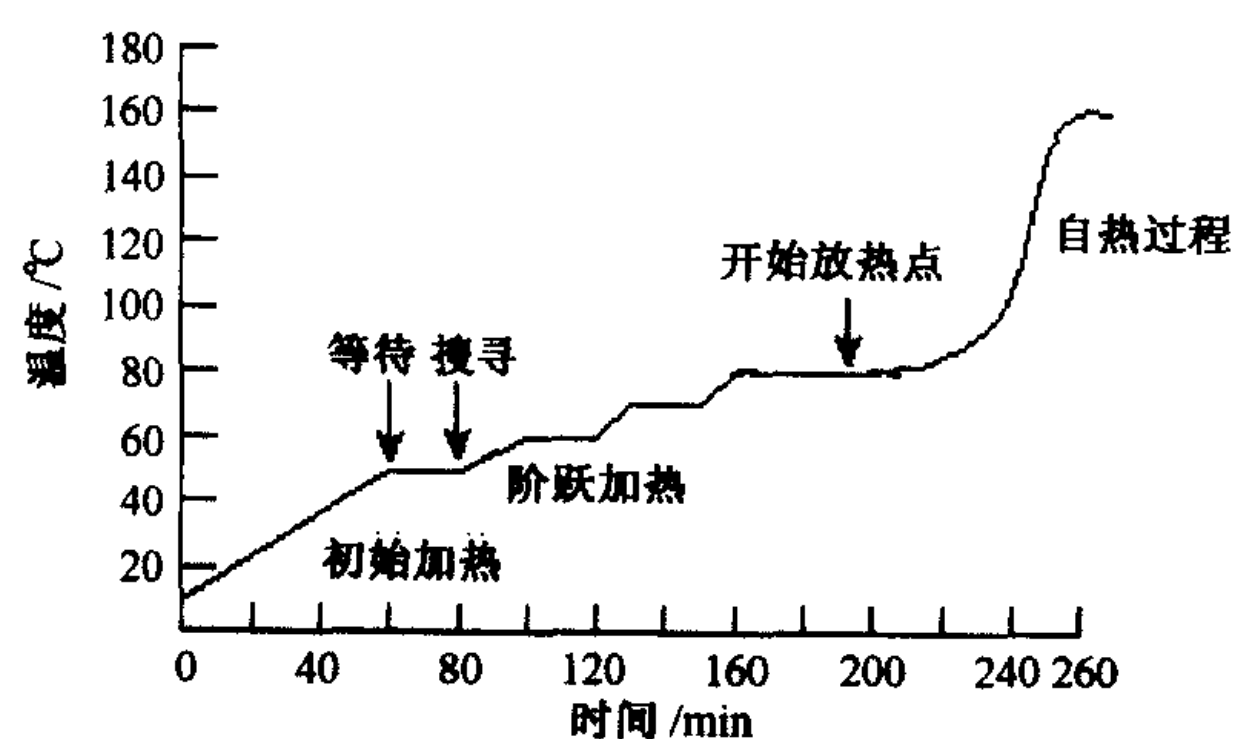


图 1 ARC 的加热—等待—寻找操作方式

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

2.2 试样与测试条件

样品 1 为化学纯 AN; 样品 2 为 NEIFAN, 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 samples and measuring conditions

样品名称	AN	NEIFAN
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

2.3 分解动力学参数计算

2.3.1 活化能 (E) 根据文献 [6] 所假设的热分解模型, 反应体系的温升速率方程为:

$$\frac{dT}{dt} = k \left(\frac{T_{f,s} - T}{T_{f,s} - T_{0,s}} \right)^n (T_{f,s} - T_{0,s}) C_0^{n-1} \quad (1)$$

式中 k 为速率常数; $T_{f,s}$ 为最终分解温度; $T_{0,s}$ 为初始分解温度; n 为反应级数; C_0 为反应物质量浓度。

利用迭代原理, 反应热分解数值决定反应级数, 于是有:

$$k^* = \frac{(T_{f,s} - T_{0,s})^{n-1}}{(T_{f,s} - T)^n} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

由 (1), (2) 式得:

$$\ln(k^*) = \ln(AC_0^{n-1}) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

式中 k^* 为准速度常数。

当反应级数选取得当时, 作 $\ln k^* - \frac{1}{T}$ 图并对其作线形回归, 根据直线斜率和截距可求得活化能 E 和指前因子 A 。

2.3.2 最大温升速率温度和到达最大温升速率时间 对于简单分解反应模型, Townsend 和 Tou 假定反应中热惰性因子的大小对放热反应机理没有影响^[6], 求得在最大温升速率处的温度 $T_{m,s}$ 和到达最大温升速率所需时间 $\theta_{m_0,s}$ (m_0,s 为初始温升速率) 分别为:

$$T_{m,s} = \sqrt{\frac{(T_{f,s} - T_{0,s})E}{nR}} \quad (4)$$

$$\theta_{m_0,s} = \frac{RT_{m,s}^2}{Ae^{-E/RT} C_0^n E} \quad (5)$$

式 (5) 是对于低活化能物质的表达式, 对于高活化能物质, $\theta_{m_0,s}$ 可用下式表示^[7]:

$$\theta_{m_0,s} = \frac{RT^2}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_T E} - \frac{RT_{m,s}^2}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_{m,s}} E}$$

2.3.3 不可逆温度 不可逆温度 ($T_{n,r}$) 是指热量产生速率按幂指数方式增加使得反应系统热量不能及时排除的最低温度。Pickard 曾计算活化能为 2 J/mol 的含能材料的 $T_{n,r}$ 与初始热分解温度 $T_{0,s}$ 的关系式^[8]如下:

$$T_{n,r} \approx T_{0,s} + \frac{RT_{0,s}^2}{E} \quad (7)$$

2.3.4 自加速反应温度 ($T_{s,a,r}$) $T_{s,a,r}$ 定义为在一定条件下, 不安定物质自加速反应开始时的最低环境温度。这一温度是不安定物质安全储存的最低温度, 与物质特性和储存尺寸有关。通常将特定商业包装中具有特定稳定性 (含有一定量的抑制剂) 的物料在 7 天内发生放热反应的最小环境温度作为自加速反应温度 ($T_{s,a,r}$)^[9]。

Fisher 和 Wilberforce 等人考虑到环境因素 (如反应器夹套类型、反应器气氛控制系统等) 对自加速反应系统的影响, 得出了 $T_{n,r}$ 和 $T_{s,a,r}$ 之间的关系^[10,11]:

$$T_{s,a,r} = T_{n,r} - \frac{R(T_{n,r} + 273)^2}{E} \quad (8)$$

$T_{m,s}$, $T_{n,r}$ 和 $T_{s,a,r}$ 三者之间的关系如图 2 所示:

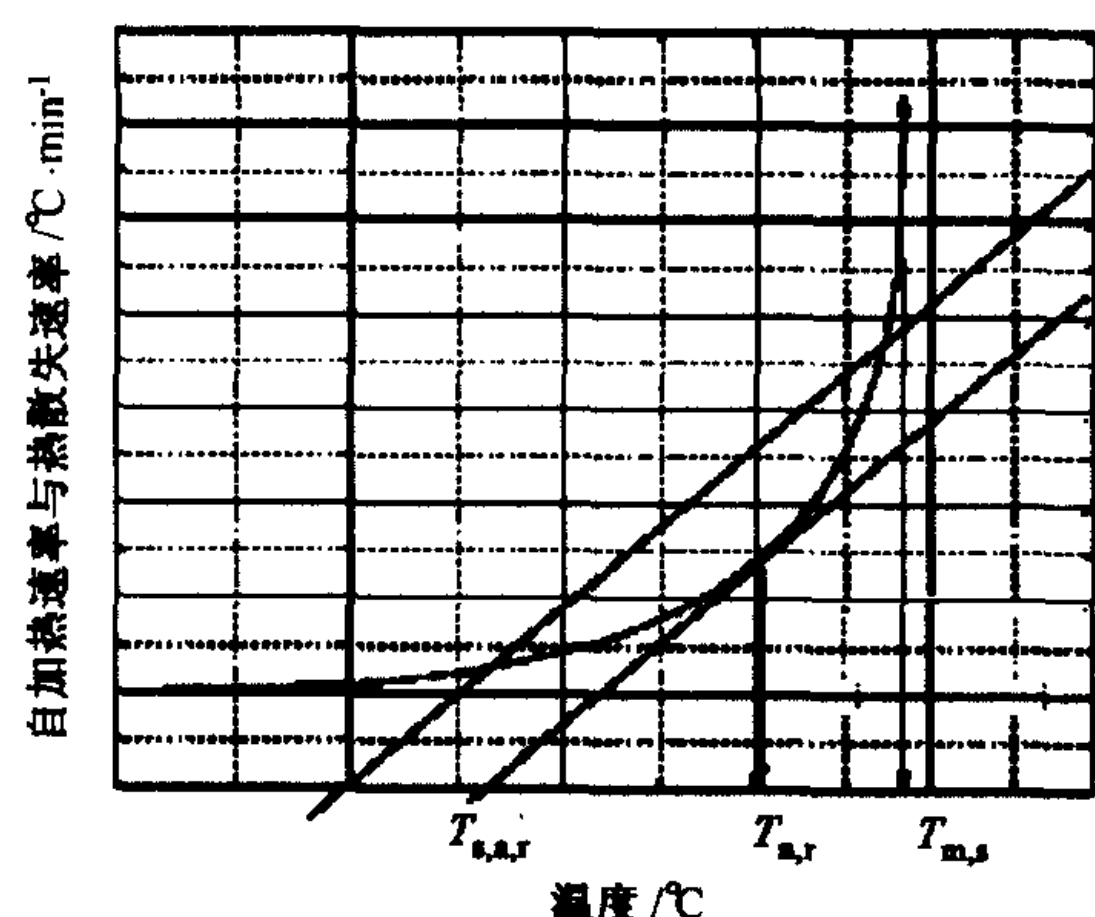


图 2 自加热速率热散失速率与温度曲线图
Fig.2 The self-heat rate and heat transfer rate vs temperature curves

2.3.5 热惰性因子 ϕ 对测试结果的影响^[6] 在使用绝热量热仪进行测试时, 反应产生的热量不仅要用于加热样品本身, 还要加热样品容器。于是引入热惰性因子 ϕ :

$$\phi = 1 + \frac{m_b \bar{c}_b}{m \bar{c}} \quad (9)$$

式中, m_b 为样品容器的质量; \bar{c}_b 为样品容器的平均热容; m 为样品质量; \bar{c} 为样品的平均热容。

样品的最终温度 T_f 和初始温度 T_0 之间的关系如下式:

$$T_f = T_0 + \phi(T_{f,s} - T_{0,s}) \quad (10)$$

在零级或准零级反应下, 样品的初始温升速率 m_0 为:

$$m_0 = \phi m_{0,s} \quad (11)$$

样品的初始温度 T_0 开始上升到最大温升速率所需的时间 θ_{m_0} 为:

$$\theta_{m_0} = \frac{\theta_{m_{0,s}}}{\phi} \quad (12)$$

3 测试结果与分析

AN 与 NEIFAN 样品的测试结果分别如图 3 和图 4 所示, 表 2、表 3 分别给出了它们的热分解特

性参数及引入惰性因子 ϕ 校正的特性参数, 表 4 给出了它们的动力学参数 E 和 A 的计算结果。

表 2 AN 与 NEIFAN 热分解特性参数

Table 2 Thermal decomposition characteristic data of AN and NEIFAN

样品名称	AN	NEIFAN
m/g	0.367	0.504
$T_{0,s}/^{\circ}C$	180.47	255.65
$m_{0,s}/^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$	0.022	0.031
$T_{f,s}/^{\circ}C$	287.51	388.12
$\Delta T_{ad,s}/^{\circ}C$	107.04	132.47
$m_{m,s}/^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$	0.16	0.641
$\theta_{m_{0,s}}/\text{min}$	1252.9	43.18
$T_{m,s}/^{\circ}C$	273.59	267.65
P_m/MPa	2.687	3.855
两次放热	180.47~219.55	255.65~302.07
温度范围/ $^{\circ}C$	223.38~287.51	372.10~388.12

注: m —样品质量; $\Delta T_{ad,s}$ —绝热温升; $T_{m,s}$ —最大温升速率时的温度; P_m —最大反应压力

表 3 由 ϕ 校正的 AN 与 NEIFAN 热分解特性参数
Table 3 Thermal decomposition characteristic data of AN and NEIFAN samples modifier by thermal inert factor ϕ

样品名称	AN	NEIFAN
ϕ	5.875	4.550
m/g	0.367	0.504
$T_0/^{\circ}C$	180.47	255.65
$m_0/^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$	0.129	0.141
$T_f/^{\circ}C$	809.33	858.39
$\Delta T_{ad}/^{\circ}C$	628.86	602.74
θ_{m_0}/min	213.26	9.49

注: m —样品质量; m_0 —校正后的初始温升速率; T_f —校正后的最终分解温度; ΔT_{ad} —校正后的绝热温升; θ_{m_0} —校正后的最大温升速率所需的时间

由图 3、图 4 可知, AN 在测试条件下经过了两次放热, 第一次放热在 180.47~219.55 $^{\circ}C$, 第二次放热在 223.38~287.51 $^{\circ}C$ 。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 $^{\circ}C$ 时, 温升速率在 0.019~0.042 $^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内变化, 而在 223.38~287.51 $^{\circ}C$ 时, 温升速率变化范围为 0.013~0.209 $^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$, 说明在 AN 的分解过程中同时伴随有吸热过程。在第一次放热阶段, 在温度为 218.57 $^{\circ}C$ 时出现最大温升速率 ($m_{m,s}$) 为 0.042 $^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$, 反应系统最高温度 ($T_{f,s}$) 为 219.55 $^{\circ}C$, 最大反应压力 (p_m) 为 0.494 MPa; 而在第二次放热阶段温升速率持续

增加,当温度达到 273.59 °C 时,出现最大温升速率为 0.16 °C·min⁻¹,尔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,反应系统最高温度为 287.51 °C,最大反应压力为 2.687 MPa。

表 4 AN 及 NEIFAN 的活化能及指前因子计算结果

Table 4 Calculated results of kinetic parameters of sample for AN and NEIFAN

样品	E_a	A
AN	98.228	3.5×10^7
NEIFAN	445.90	2.75×10^{42}

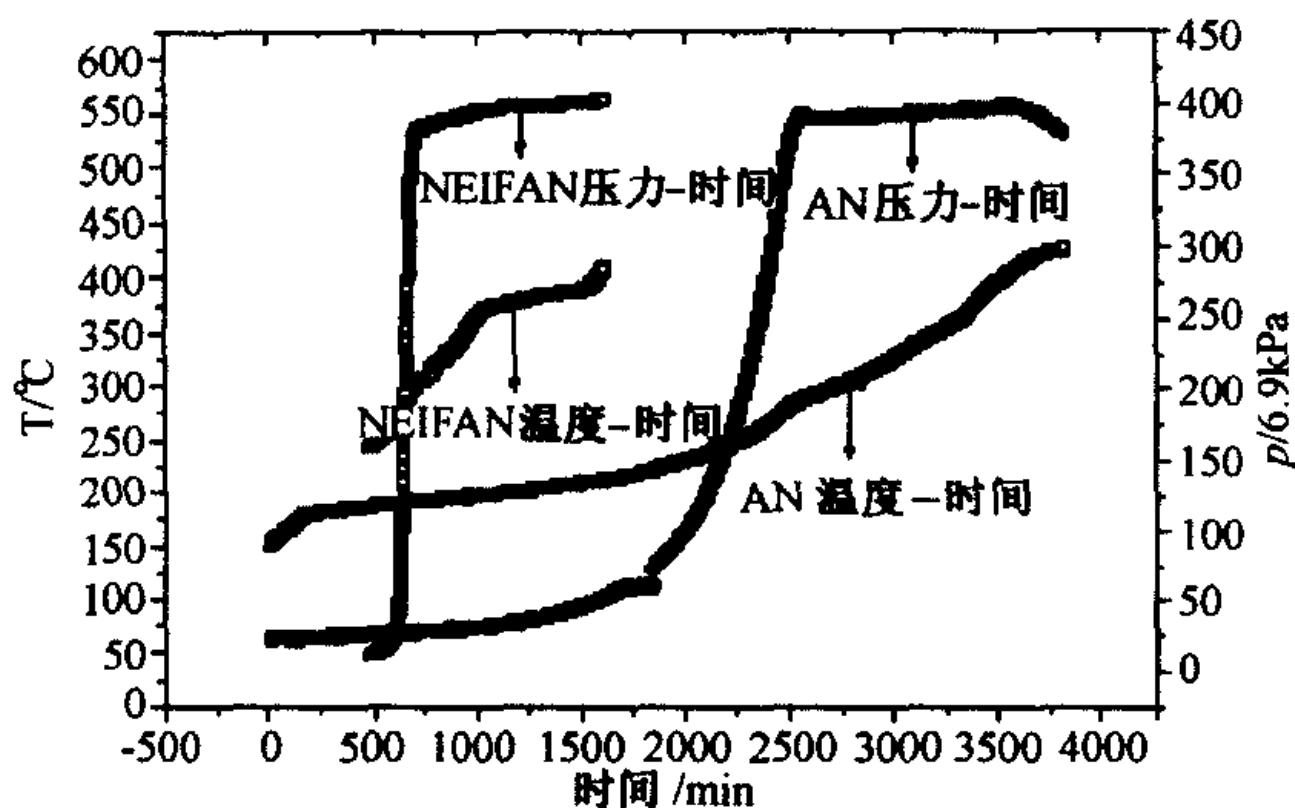


图 3 AN 和 NEIFAN 时间—温度—压力曲线

Fig.3 Time-temperature-pressure curves of AN and NEIFAN

但是,由图 3、图 5 可知,NEIFAN 在测试系统条件下的初始分解温度为 255.65 °C,对应的温升速率为 0.031 °C·min⁻¹。NEIFAN 放热分解过程也分为两个阶段,但可以看出,图 5 比图 4 具有较大的不规则性,这是由于 NEIFAN 中添加有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

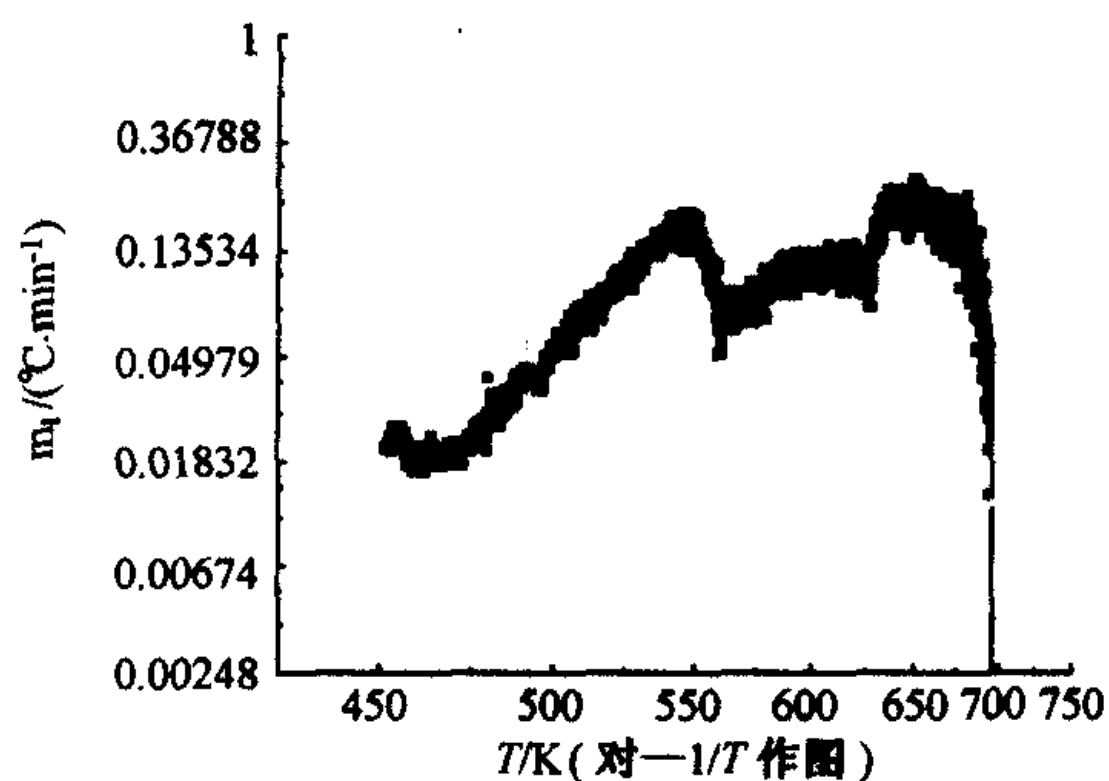


图 4 AN 温度—温升速率曲线

Fig.4 Temperature-temperature rate curve of AN

化。晶形的变化有可能引起了 AN 感度的变化。为此,通过对晶形变化的研究就有可能找出 AN 最钝感的结晶外形和结晶工艺条件,达到降低 AN 爆炸性之目的。虽然如此,但从图 5 中还是可以看出来

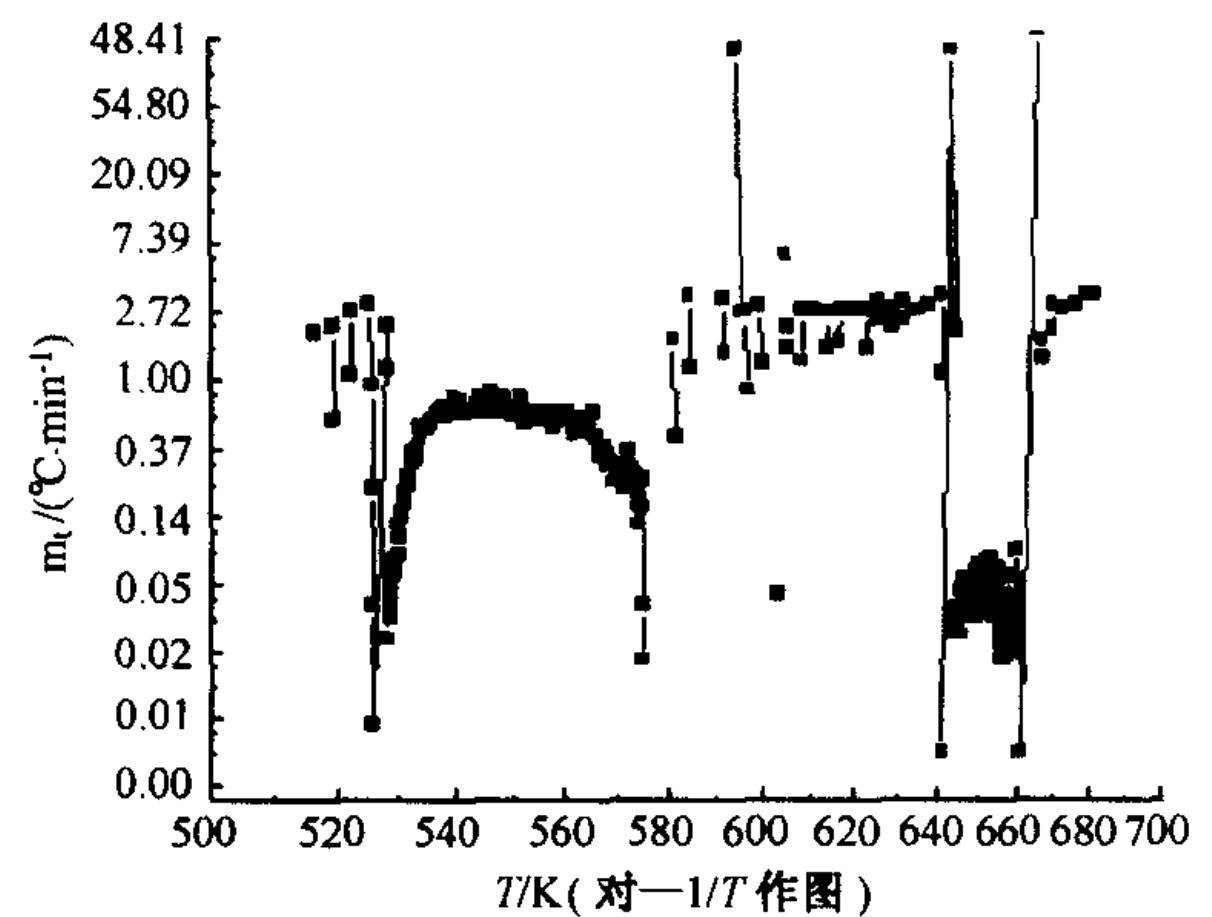


图 5 NEIFAN 温度—温升速率曲线

Fig.5 Temperature-temperature rate curve of NEIFAN

般规律:NEIFAN 在测试条件下的初始分解温度 $T_{0,s}$ 为 255.65 °C,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⁻¹ 增加到 267.65 °C 时的 0.641 °C·min⁻¹,随后温升速率又缓慢下降到 0.016 °C·min⁻¹ (对应的温度为 302.07 °C,压力为 3.69 MPa),这可能是由于 NEIFAN 在初始热分解过程中产生的气体可能与硝酸或二氧化氮(在 AN 热分解中析出的)反应,硝酸或二氧化氮浓度降低,因此 AN 的热分解速度减缓;第二次放热阶段大约从 1 078 min 开始,此时的温度为 372.1 °C,温升速率为 0.028 °C·min⁻¹,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⁻¹,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 3、图 4 和图 5 及表 2 可以看出,虽然 AN 和 NEIFAN 都经过了两次放热过程,但是二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)大大提高了。这也说明了 NEIFAN 比 AN 具有更好的热安定性。由表 3 可知,当样品反应放出的热量全部用于加热自身时,样品的初始放热速率、最终分解温度都提高了,到达最大温升速率所需的时间缩短了。

NEIFAN 分解时的活化能较高(表 4),为 445.90 kJ/mol (是 AN 分解活化能的近 5 倍),说明

NEIFAN 的热稳定性大大改善，这又从动力学角度证明了 NEIFAN 的自催化热分解反应受到抑制。

4 结论

1) NEIFAN 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 NEIFAN 中的添加剂对纯硝酸铵有较好的化学钝感作用。

2) 由于 NEIFAN 中添加剂的化学钝感作用，减缓了 AN 的自催化反应趋势。NEIFAN 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：添加剂与纯硝酸铵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；添加剂与 AN 作用后改变了 AN 的分解反应历程。

3) 利用 ARC 测试方法可得到较准确的表征含能材料热安定性的重要参数——初始放热温度、温升速率、反应活化能、绝热最大温升速率时间。考虑到放热反应系统热惰性因子对测试结果的影响，可计算出更可靠的表征热安定性的参数。利用这些信息可以更好地进行化学动力学和热力学方面的研究，这对于物质的安全储存、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 Jimmie C, James L, Smith, et al. Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 23~45
- [2] 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
- [3] 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
- [4] 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
- [5] 王国利, 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
- [6] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter [J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37: 1~30
- [7] Mores S, Nolan P F. Development of instrumentation and modeling in accelerating rate calorimetry [M]. *Chemical Engineering Research Centre, London: South Bank University, SE1 OAA*, 1996
- [8] Pickard J M. Utilization of accelerating rate calorimetry for the characterisation of energetic materials at MRC-Mound [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1983, 7(3): 281~292
- [9] National fire protection association, NFPA49 Hazardous Chemical Data [S]. Quincy, Massachusetts, 1994
- [10] Fisher H G, Goetz D D, Determination of self-accelerating decomposition temperatures using the accelerating rate calorimeter [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 1991, 4: 305~316
- [11] Wilberforce J K. The use of the accelerating rate calorimeter to determine the SADT of organic peroxides [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1982, 25: 593~596

Thermal Stability Evaluation of Non-explosive and Irrestorable Fertilizer-grade Ammonium Nitrate

Wang Xuguang¹, Shen Lijin^{1,2}

(1. *Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China* ;

2. *University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

[Abstract] A new method using accelerating rate calorimeter (ARC) was introduced in this paper to evaluate the thermal stability of energetic materials. By the method, the adiabatic decompositions of ammonium nitrate (AN) and non-explosive and irrestorable fertilizer-grade ammonium nitrate (NEIFAN) were investigated. The curves of thermal decomposition temperature and pressure versus time, self-heating rate and pressure versus temperature were obtained. The kinetic parameters such as apparent activation energy and pre-exponential factor were calculated. The effects of thermal inertia factor on the results of measurement of the adiabatic ARC are discussed. It was indicated that NEIFAN has better thermal stability and safety. At the same time, it can be shown that the elimination of NEIFAN explosive characteristic is due to the improvement on its thermal stability.

[Key words] fertilizer-grade ammonium nitrate; non-explosivity; irrestorability; accelerating rate calorimeter; thermal stability