

文章编号: 1006-9941(2007)01-0029-04

## 黑火药的热分解过程与反应动力学参数研究

任 慧, 崔庆忠, 焦清介

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 应用差示扫描量热计和热重分析仪, 在  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温速率下分别测定了黑火药及其生产用原材料的热分解曲线。在实验结果对比分析的基础上, 推导出黑火药体系的最可几反应机理, 指出黑火药热分解过程中硝酸钾、天然木炭以及工业硫磺的相互作用, 并运用 Kissinger 方程求解了黑火药发生热分解时的活化能与指前因子, 分别为  $98.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $173.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $5.6\text{ s}^{-1}$ 、 $11.1\text{ s}^{-1}$ 。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 黑火药; 热分解; 反应机理; 动力学

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

### 1 引 言

黑火药是军工和民爆领域长期使用的一种点火药剂, 即使在 20 世纪的今天, 黑火药依然在特种能源技术与烟火制造行业占有很大的市场份额。一直以来, 国内外研究学者都非常注重有关黑火药燃烧、爆炸性能的理论探讨, 但是有关黑火药热分解机理及动力学参数方面的研究却鲜见文献报道, 已有的一些结论又众说纷纭, 缺乏普遍指导意义<sup>[1,2]</sup>。近年来, 黑火药在贮存或运输过程中, 因外界环境温、湿度条件变化引起体系发生缓慢分解而造成的恶性事故时有发生<sup>[3]</sup>, 因此科学地评估黑火药的安定性和相容性, 特别是深入开展黑火药的缓慢热分解规律研究是提高仓贮安全可靠、保障勤务处理的关键课题。黑火药的热分解历程不仅取决于药剂的组成结构, 而且还与其存在的环境条件和物理状态紧密相关, 如装填密度、实验温度、湿度、气氛以及晶型、颗粒度、相态和比表面积等等。本实验以我国通用黑火药<sup>[4]</sup>为研究对象, 利用热分析技术, 在多个升温速率下, 分别测定了黑火药及其生产原料的 DSC 与 TG 曲线, 在此基础上, 推导得出了黑火药体系的最可几反应机理, 并运用 Kissinger 方程对实验数据进行了计算, 得出多相化学反应动力学参数。

### 2 实验部分

#### 2.1 实验原料与设备

硝酸钾: 工业二级品, GB1918-86; 木炭: 含炭

量  $(74\pm 4)\%$ , WJ572-67; 硫磺: 一级品, GB2449-81; 黑火药: HY-6, GJB1056-2004。

**热分析仪器:** 日本 SHIMADZU 公司制造的 DTG-60H 型热分析仪、德国 Baehr-Therm 公司制造的 DSC302 型差示扫描量热仪。

**实验条件为:** 静态空气气氛, 参比物  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 实验温度范围: 室温 ~  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 升温速率分别为  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 量程:  $40\text{ mW}$ 。样品用量:  $1\sim 2\text{ mg}$ 。

#### 2.2 实验数据

硫磺、木炭、硝酸钾及黑火药的热分解曲线如图 1、2 所示, 所得结果见表 1。

### 3 结果分析与讨论

#### 3.1 热分解机理

对照图 1 和表 1 可知, 在等速升温条件下, 硫磺两个吸热峰: 第一峰在  $114\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近, 焓变值为  $0.34\sim 0.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 微观结构上对应硫磺晶体从斜方晶型向单斜晶型的转变<sup>[5]</sup>; 第二吸热峰在  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近, 焓变值约为  $1.40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 此峰对应硫磺从固态向液态的相变; 木炭的分解只有一个放热峰, 在  $408\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右发生分解, 并放出大量的热; 硝酸钾的第一吸热峰 ( $139\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta\bar{H}\approx 6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 对应硝酸钾晶体从斜方晶型向三角晶型的转变, 第二吸热峰 ( $338\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta\bar{H}\approx 14.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 对应硝酸钾晶体的熔化。

将图 1(d) 与图 2(d) 进行综合分析, 可知黑火药的热分解是由两个吸热过程和两个放热过程组成的。第一个吸热峰较小, 峰顶温度为  $120.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 为 S 的晶形转化、熔化峰, 第二吸热峰峰顶温度为  $133.17\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 从

收稿日期: 2005-08-12; 修回日期: 2006-09-26

基金项目: 国家部委预研项目 (48575070106)

作者简介: 任慧 (1973-), 女, 讲师, 博士, 研究方向为含能药剂与材料化学。e-mail: renhui@bit.edu.cn

TG-DTG 的记录图可以看出,在该温度范围内基本上没有失重的现象,故该峰可判断为  $\text{KNO}_3$  的晶形转变峰,图 2(d) 中,218.50  $^\circ\text{C}$  附近有较明显的失重过程,而且峰形较宽,主要是 S 和  $\text{KNO}_3$  的固相预反应过程,在 273.15  $^\circ\text{C}$  附近有微弱的放热过程,是非稳态的  $\text{KNO}_3$  发生的固相分解放热过程,紧接着出现了第一

个放热分解峰,峰温为 322.5  $^\circ\text{C}$ ,该峰是由熔融态的 S、木炭分别与  $\text{KNO}_3$  的界面间的反应共同作用的结果,因此峰形尖锐、峰面积较大,在 TG-DTG 图中有较强的失重过程,330.10  $^\circ\text{C}$  (见图 1(d)) 附近的吸热峰为  $\text{KNO}_3$  的熔化峰,随后体系进入急剧的爆燃期 (386.40 ~ 427.22  $^\circ\text{C}$ )。

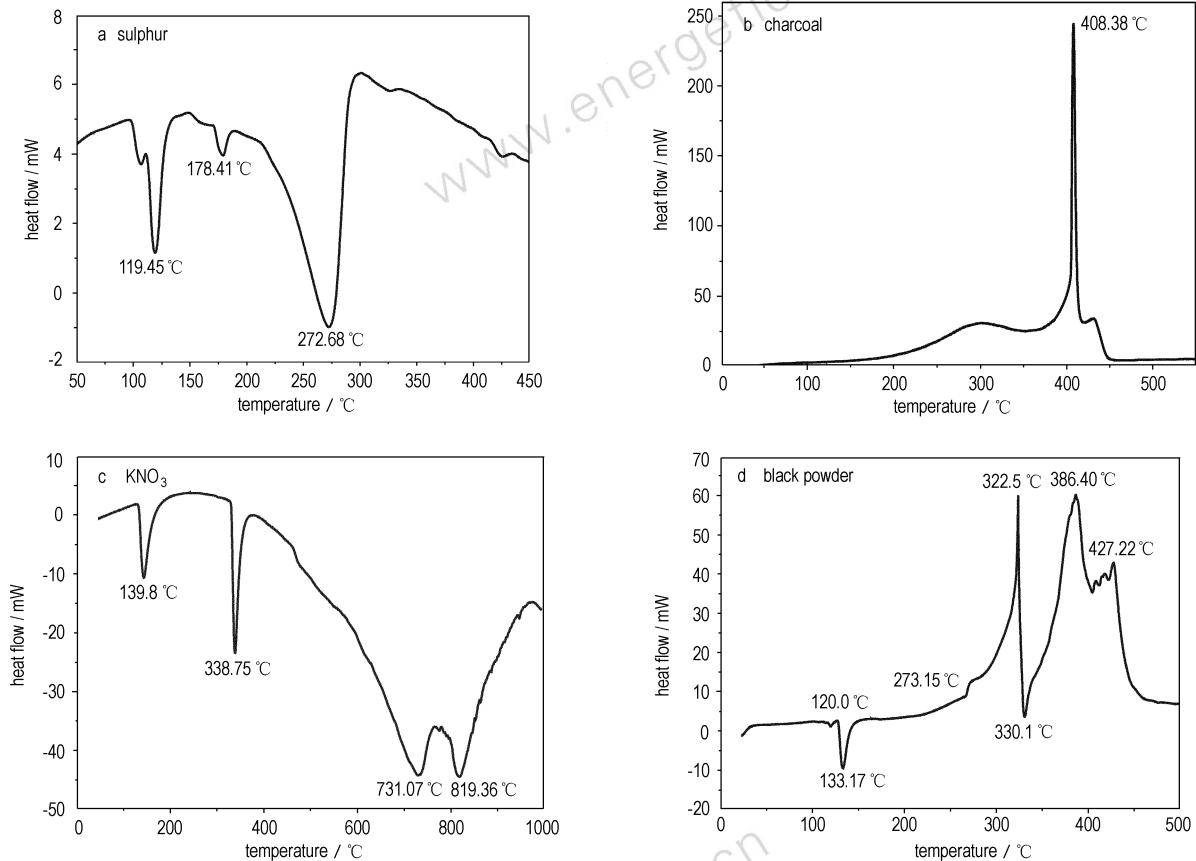


图 1 升温速率为  $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时黑火药及其工业原料的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves for sulphur, charcoal,  $\text{KNO}_3$  and black powder at heating rate of  $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

表 1 黑火药及其原材料的热分析数据

Table 1 Data from thermal analysis curves of black powder and raw materials

sample	$5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$		$10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$		$20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$		$40\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$		
	$T_p$ / $^\circ\text{C}$	$\Delta H$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_p$ / $^\circ\text{C}$	$\Delta H$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_p$ / $^\circ\text{C}$	$\Delta H$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_p$ / $^\circ\text{C}$	$\Delta H$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
S	I	114.5	0.34	117.5	0.4	119.5	0.4	120.4	0.5
	II	268.5	1.2	270.5	1.4	272.7	1.4	273.9	1.7
charcoal		406.3	-364.0	407.2	-378.6	408.8	-382.0	410.5	-391.6
$\text{KNO}_3$	I	137.3	5.67	138.8	5.7	139.8	6.2	141.1	6.6
	II	337.0	12.9	337.8	14.7	338.7	14.9	339.2	15.4
black powder	I	131.5	2.5	132.0	3.4	133.3	3.4	135.8	3.5
	II	320.2	-16.4	320.5	-16.4	322.5	-16.5	323.9	-21.6
	III	385.2	-238.0	383.6	-226.1	386.4	-305.4	393.9	-267.8

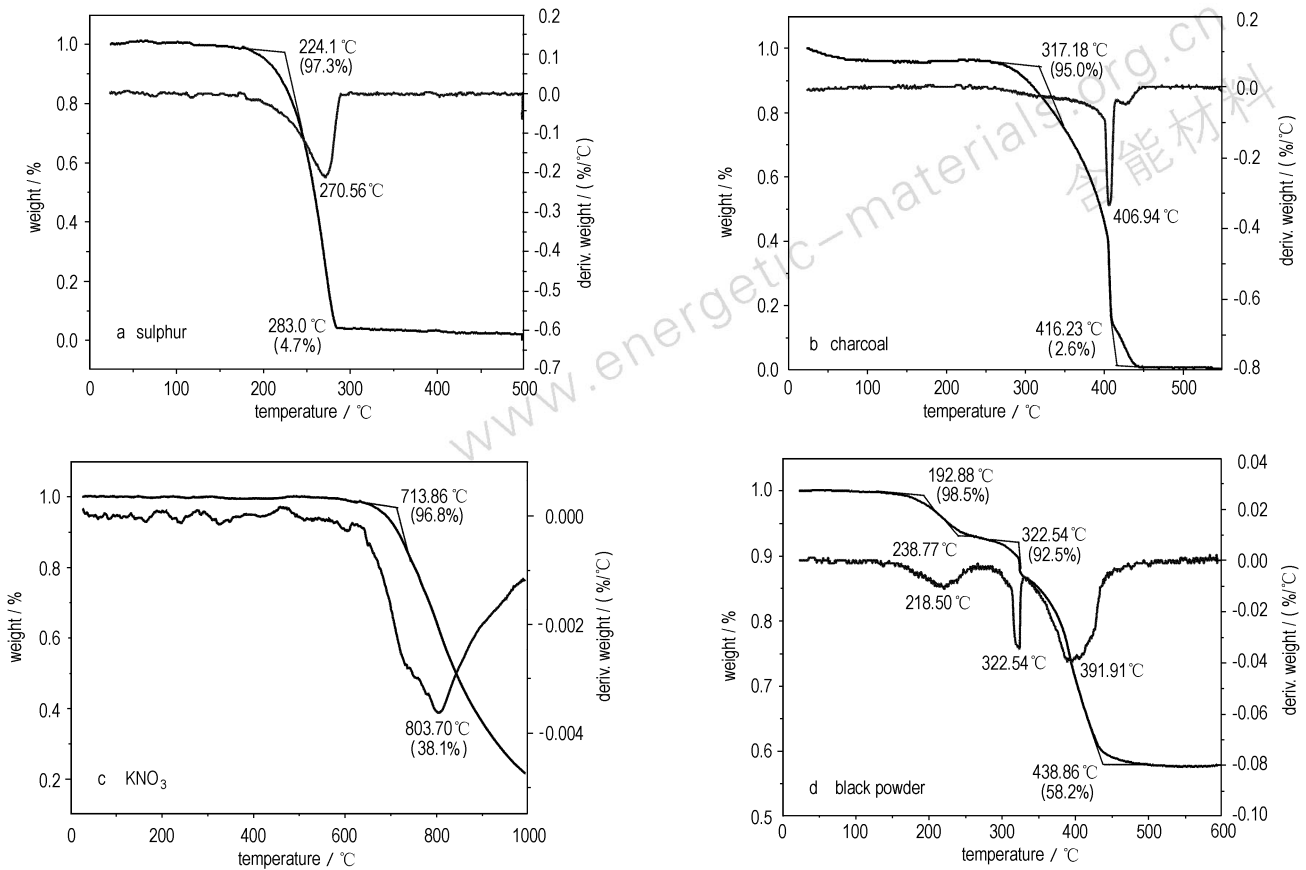


图 2 升温速率为 20 °C · min<sup>-1</sup> 时黑火药及其工业原料的 TG 与 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves for sulphur, charcoal, KNO<sub>3</sub> and black powder at heating rate of 20 °C · min<sup>-1</sup>

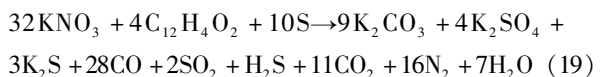
基于以上分析,笔者推导得出黑火药多相体系的分步反应过程如下:

- ① 在 120.0 °C 下进行的变化:  
 $S(\text{rhombic}, s) \rightarrow S(\text{monoclinic}, l)$  (1)
- ② 在 133.2 °C 下进行的变化:  
 $KNO_3(\text{rhombic}) \rightarrow KNO_3(\text{trigonal})$  (2)
- ③ 在 218.5 °C 下进行的反应:  
 $2KNO_3(s) + S(l) \rightarrow K_2SO_4(s) + 2NO$  (3)  
 $KNO_3(s) + NO \rightarrow KNO_2(s) + NO_2$  (4)
- ④ 在 273.2 °C 下进行的反应:  
 $2KNO_3(s) \rightarrow 2KNO_2(s) + O_2$  (5)
- ⑤ 在 322.5 °C 下进行的反应:  
 $8KNO_3(s) + C_{12}H_4O_2(s) + 4S(l) \rightarrow 4K_2S(s) + 12CO_2 + 4N_2 + 2H_2O$  (6)  
 $12KNO_3(s) + C_{12}H_4O_2(s) + 6S(l) \rightarrow 6K_2SO_4(s) + 12CO + 6N_2 + 2H_2O$  (7)
- ⑥ 在 330.1 °C 下进行的变化:  
 $KNO_3(s) \rightarrow KNO_3(l)$  (8)
- ⑦ 在 386.4 ~ 427.2 °C 下进行的反应:

界面间:

- $12KNO_3(l) + C_{12}H_4O_2(s) \rightarrow 12KNO_2(l) + 12CO + 2H_2O$  (9)
  - $12KNO_2(l) + C_{12}H_4O_2(s) \rightarrow 6K_2CO_3(s) + 6CO + 6N_2 + 2H_2O$  (10)
  - $K_2S(s) + CO_2 + H_2O \rightarrow K_2CO_3(s) + H_2S$  (11)
  - $C_{12}H_4O_2(s) + 12NO_2 \rightarrow 12CO + 12NO + 2H_2O$  (12)
  - $C_{12}H_4O_2(s) + 24NO \rightarrow 12CO_2 + 12N_2 + 2H_2O$  (13)
  - $S(l) + O_2 \rightarrow SO_2$  (14)
- 气相反应:
- $2CO + O_2 \rightarrow 2CO$  (15)
  - $NO + 0.5O_2 \rightarrow NO_2$  (16)
  - $CO + NO \rightarrow CO_2 + 0.5N_2$  (17)
  - $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$  (18)

综上所述,理想等效主反应方程式为:



需要指明的是,黑火药是一种机械混合物,其组成成分之一的木炭属于天然物质,为深入讨论黑火药的

热分解机理,课题组在分析大量实验数据的基础上,得到了我国生产的军用黑火药的非化学计量式为  $C_{12}H_4O_2$ ,并据此推导了黑火药的最可几反应机理。式(19)右端列出的气相与固相产物分别经过烟气含量

检测和 X 射线衍射分析,详细结果可见参考文献[6]。

### 3.2 动力学参数计算

运用 Kissinger 方程<sup>[7]</sup>计算出黑火药部分热分解过程的表观活化能( $E_a$ )及指前因子( $\ln A$ ),结果见表2。

表2 黑火药热分解过程动力学参数

Table 2 Thermal kinetic parameters of black powder

system	decomposition peak I			decomposition peak II		
	$T_p/^\circ\text{C}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	$T_p/^\circ\text{C}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$
black powder	323.9	98.5	5.6	386.4	173.4	11.1

## 4 结论

(1) 黑火药的热分解主要由硫磺的相变、熔化及硝酸钾的相变;硝酸钾的熔化;木炭与熔融态硝酸钾、硫磺的化学反应三步完成,其中第一步、第二步属吸热反应,影响黑火药的感度性能,第三步为放热反应,影响黑火药的输出性能。

(2) 依据热分析结果对黑火药多相体系的热分解反应机理进行了研究,推导得出了最可几反应方程式,方程式所列产物与后续实验的分析鉴定结果吻合较好,为相关领域研究工作及工程应用提供了参考。运用 Kissinger 方程对黑火药热分解动力学参数计算得:

$$E_a(\text{I}) = 98.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \ln A(\text{I}) = 5.6 \text{ s}^{-1}$$

$$E_a(\text{II}) = 173.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \ln A(\text{II}) = 11.1 \text{ s}^{-1}$$

#### 参考文献:

[1] 胡云楚,陈茜文. 木材热分解动力学研究[J]. 林产化学与工业,

1995,15(4): 45-49.

HU Yun-chu, CHEN Qian-wen. The thermokinetic study of wood pyrolysis[J]. *Chemistry and Industry of Wood Products*, 1995, 15(4): 45-49.

[2] Turcotte R, Fouchard R Cl. Thermal analysis of black powder[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 73: 105-118.

[3] Brown M E, Rugunanan R A. A thermo-analytical study of the pyrotechnic reactions of black powder and its constituents [J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 134: 413-418.

[4] GJB1056-2004. 黑火药[S].

[5] 董海山,胡荣祖,姚朴,等. 含能材料热谱集[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.

[6] 崔庆忠. 硝酸钾/类木炭体系烟火药若干问题研究[D]. 博士学位论文. 北京: 北京理工大学, 2006.

CUI Qing-zhong. Study on potassium nitrate/analogous charcoal type pyrotechnic [D]. Doctoral Dissertation. Beijing Institute of Technology, 2006.

[7] 胡荣祖,史启帧. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

## Thermal Decomposition and Kinetic Parameters of Black Powder Reaction

REN Hui, CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie

(National Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Thermal analysis curves of black powder and its raw materials were measured with heating rates of 5, 10, 20 and 40  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). Thermal decomposition of black powder was discussed based on experimental data. The functions of sulphur, charcoal and  $\text{KNO}_3$  were demonstrated when black powder was heated. Moreover, according to Kissinger equation, activation energy and pre-exponential factor of black powder were calculated to be 98.5  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 173.4  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and 5.6  $\text{s}^{-1}$ , 11.1  $\text{s}^{-1}$ , respectively.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics; black powder; thermal decomposition; reactive mechanism; kinetics