

文章编号: 1006-9941(2007)02-0172-03

## 三种爆竹类药剂的热安全性研究

臧 娜<sup>1,2</sup>, 钱新明<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 中国人民武装警察部队学院, 河北 廊坊 065000)

**摘要:** 使用加速量热仪(ARC)研究了三种爆竹类药剂(主要氧化剂分别为:  $\text{KClO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KClO}_4$ )的热安全性, 依据它们的热分解温度和压力随时间的变化曲线以及温度上升速率随温度的变化曲线, 分析了其热分解过程并计算了热分解过程表观活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ 。测试和分析结果表明, 以  $\text{KClO}_3$  为氧化剂的烟火剂较以  $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KClO}_4$  为氧化剂的爆竹热安全性差。

**关键词:** 分析化学; 安全技术; 加速量热仪; 爆竹; 热安全

**中图分类号:** TQ567.9

**文献标识码:** A

### 1 引 言

烟花爆竹在我国具有悠久的历史, 它的出现给人民生活增添了无限的色彩, 因配方中是以氧化剂、硫磺和金属粉等燃烧剂组成, 烟花爆竹又是一种活性较大的产品, 安全生产、贮存和使用是该类产品的重要环节。据我国国家安全生产监督管理局统计<sup>[1]</sup>, 从 1985 年到 2005 年, 全国烟花爆竹行业累计发生爆炸事故 9112 起, 平均每年发生 434 起。这些由烟花爆竹引起的事故除了有一定的人为因素, 忽视烟花爆竹的危险特性是引发这些事故的最主要原因。根据已公开出版的民用爆炸品事故丛书统计, 由于烟花爆竹受热或热积累引发的热爆炸事故占总燃放事故的 12%<sup>[2]</sup>。本文采用基于绝热原理设计<sup>[1]</sup>的加速量热仪(Accelerating Rate Calorimeter, 简称 ARC)研究爆竹类药剂的热安全性, 为烟花爆竹的安全生产、贮运及使用提供安全性指导。

### 2 实验仪器与样品

所用的测试仪器为美国哥伦比亚科学工业公司生产的 CSI 型 ARC 分析仪<sup>[3-5]</sup>。加热幅度: 5 °C, 等待时间: 10 min, 斜率敏感度: 0.02 °C · min<sup>-1</sup>。

样品为三类爆竹类药剂, 均采用零氧配方, 样品组

成见表 1, 测试条件见表 2。

表 1 样品组成表

Table 1 The composition of firework samples

No.	composition	mass/%
1 <sup>#</sup>	$\text{KClO}_3/\text{Al}/\text{S}$	70/20/10
2 <sup>#</sup>	$\text{KNO}_3/\text{Al}/\text{S}$	70/20/10
3 <sup>#</sup>	$\text{KClO}_4/\text{Al}/\text{S}$	67/20/13

表 2 三种样品测试设定参数

Table 2 Test parameters of three samples

No.	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
mass/g	0.2647	0.3271	0.3777
initial temperature/°C	90	200	250
sample bomb mass/g	21.6162	21.6162	21.4360

### 3 结果与讨论

#### 3.1 实验测试结果与分析

采用 ARC 分析仪对 3 个样品进行测试, 获得样品在热分解过程中温度随时间变化、压力随时间变化(见图 1、图 2)、温度与压力相关曲线、温度与温度上升相关曲线(见图 3、图 4)。

样品的时间-温度曲线(见图 1)显示: 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>样品的初始分解温度分别为 118.2, 275.3, 310.5 °C, 1<sup>#</sup>样品的初始分解温度最低, 说明 1<sup>#</sup>样品即氧化剂为  $\text{KClO}_3$  的烟火剂的热敏感性较高, 受热时易发生热分解反应引发事故。

时间-压力曲线(见图 2)显示: 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>样品产生的最大压力分别为 472, 546, 649 kPa, 最高单位质量压力分别为 1.783, 1.669, 1.718 MPa · g<sup>-1</sup>。

收稿日期: 2006-04-05; 修回日期: 2006-06-12

基金项目: 河南省煤矿瓦斯与火灾防治重点实验室开放基金资助(HKLG200505)

作者简介: 臧娜(1982-), 女, 硕士, 研究方向为危险品辨识与侦检技术。e-mail: zangna\_820113@bit.edu.cn

通讯联系人: 钱新明(1967-), 男, 博导, 主要从事爆炸安全理论与技术, 危险化学物质研究, 安全系统分析与安全评价的研究工作。

e-mail: qsemon@bit.edu.cn

样品发生热分解反应时,温度、压力同步增加,爆炸时的危险性大。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>样品在实验条件下达到最大升温速率的时间分别为 37.25, 155.26, 111.15 min。

温度-温升速率曲线(见图 4)显示,1<sup>#</sup>样品温升速率最大,这也说明以 KClO<sub>3</sub> 为氧化剂的烟火药剂发生反应时危险程度较以 KNO<sub>3</sub> 和 KClO<sub>4</sub> 为氧化剂的 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>大。

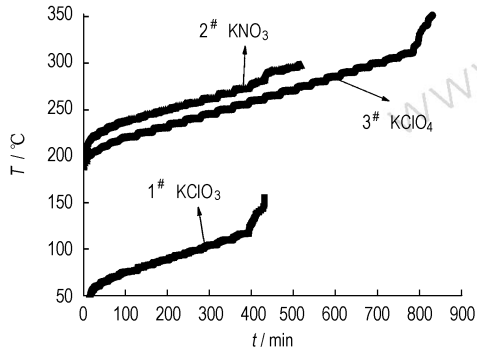


图 1 ARC 实验的时间-温度曲线  
Fig. 1 Curves of time vs temperature by ARC

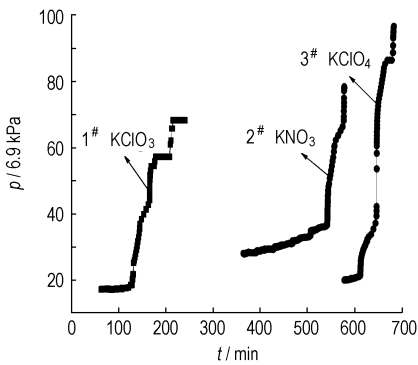


图 2 ARC 实验的时间-压力曲线  
Fig. 2 Curves of time vs pressure by ARC

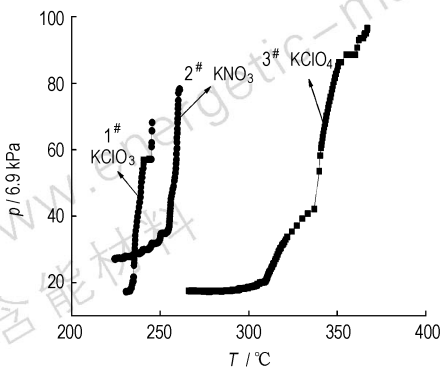


图 3 ARC 实验的温度-压力曲线  
Fig. 3 Curves of temperature vs pressure by ARC

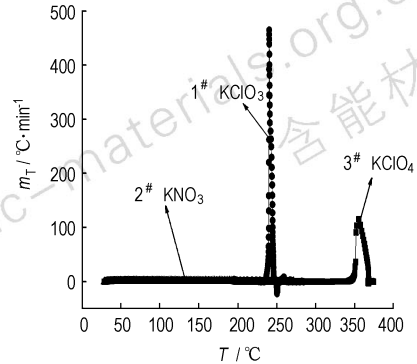


图 4 ARC 实验的温度-温升速率曲线  
Fig. 4 Curve of temperature vs temperature rise rate by ARC

通过对 ARC 实验数据的分析可以看出,以 KClO<sub>3</sub> 为氧化剂的烟火剂较以 KClO<sub>4</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 为氧化剂的烟火剂热稳定性差,发生爆炸的几率较高。从热分解固体化学理论分析,固相反应的本质为氧化剂“晶格松弛”和“晶格扩散”而降低了发火温度引起了超前发火燃烧或爆炸反应的热力学和动力学过程,“晶格松弛”可以用塔曼温度(Tammann)温度来度量。三种氧化剂的塔曼温度见表 3<sup>[6]</sup>。

表 3 三种氧化剂的塔曼温度

Table 3 Tammann temperature of three oxidants

oxidant	$T_{m.p.}/K$	Tammann temperature / $^{\circ}C$
KClO <sub>3</sub>	629	42
KNO <sub>3</sub>	607	31
KClO <sub>4</sub>	883	168

从表 3 可以看出,虽然 KNO<sub>3</sub> 的塔曼温度最低,但 KClO<sub>3</sub> 中 Cl—O 键的键长(0.157 nm)比 N—O 键的键长(0.136 nm)要长,Cl—O 键能(244 kJ·mol<sup>-1</sup>)比 N—O 键(305 kJ·mol<sup>-1</sup>)的低,破坏 N—O 需要更多的能量,这样会使反应需要的能量增加。所以 KClO<sub>3</sub> 比 KNO<sub>3</sub> 更容易发生反应。由于 KClO<sub>3</sub> 的塔曼温度较低,当与硫磺类的低熔点“引火物”以及易流动液体可燃剂在一起时,这些物质更易进入 KClO<sub>3</sub> 晶格内,有着较高的反应性。

鉴于 KClO<sub>3</sub> 自身分解反应为放热反应,加之 KClO<sub>3</sub> 与可燃剂反应放热,又因为 KClO<sub>3</sub> 具有较低塔曼温度,所以含 KClO<sub>3</sub> 的烟火药一旦反应发生,则呈阿仑尼乌斯型加速反应现象,乃至热爆炸发生。在民用烟火剂配方中以 KNO<sub>3</sub>、KClO<sub>4</sub> 为氧化剂的烟火爆竹的安全性能高于以 KClO<sub>3</sub> 为氧化剂的烟火爆竹。

### 3.2 热分解动力学参数的计算

采用伪逆矩阵法计算反应动力学参数<sup>[7]</sup>。该方法是将试验所得温升速率-温度曲线数据点  $dT/dt$ ,  $T_i, i=1, 2, \dots, m (m > 10)$  及  $T_f, \Delta T_{ad}$  代入微分机理函数为  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$  的绝热温升速率方程, 建立超定方程组, 利用矩阵法解得 3 个未知量表观活化能  $E_a$ 、指前因子  $A$  和反应级数  $n$ 。通过相关软件计算模拟, 求得反应活化能及指前因子(见表 4)。

表 4 三种样品的反应动力学参数计算结果

Table 4 The reaction kinetics parameters of three samples

No.	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>
$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	196.78	228.51	960.48
$A/s^{-1}$	$1.98 \times 10^{38}$	$4.74 \times 10^{50}$	$9.62 \times 10^{68}$

从表 4 可见, 1<sup>#</sup>样品活化能最低, 说明受热最易反应, 3<sup>#</sup>样品的活化能最高, 说明受热不易反应; 3<sup>#</sup>样品指前因子最大, 虽然 3<sup>#</sup>样品最不易发生热分解反应, 但从“动力学三因子”(活化能、指前因子、与化学反应有关的转化率函数也称反应机理函数)解释<sup>[8]</sup>, 一旦发生热分解反应, 3<sup>#</sup>样品指前因子较 1<sup>#</sup>样品高出 30 个数量级, 反应也会在瞬间完成。

## 4 结论

(1) 以  $KClO_3$  为氧化剂的爆竹类药剂比以  $KNO_3$  和  $KClO_4$  为氧化剂的热稳定性差, 易于发生燃烧爆

炸, 达到最大温升速率的时间短, 给生产、使用和贮运含  $KClO_3$  的药剂提出了严格的环境条件。

(2) 可以采取一些措施来降低  $KClO_3$  的危险性, 如采用表面包覆、遮盖裂缝、抑制气体吸收层等措施均可提高其安全性<sup>[6]</sup>, 或者应注意筛选好与  $KClO_3$  相容性较好的还原剂。

### 参考文献:

- [1] www.chinasafety.gov.cn.
- [2] 汪佩兰, 李桂茗. 火工与烟火安全技术. 北京: 北京理工大学出版社, 1996.
- [3] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter[J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37: 1-30.
- [4] 傅智敏. 绝热加速量热法在反应性物质热稳定性评价中的应用[D]. 北京: 北京理工大学机电工程学院, 2002.
- [5] 侯建德, 傅智敏, 黄金印. 物质热稳定性评估方法研究[J]. 消防科学与技术, 2002, 3(2): 21-24.  
HOU Jian-de, FU Zhi-min, HUANG Jin-yin. Study on the material thermal stability evaluation method[J]. *Fire Science and Technology*, 2002, 3(2): 21-24.
- [6] 潘功配. 高等烟火学[M]. 北京: 哈尔滨工程大学出版社, 2005.  
PAN Gong-pei. Higher Pyrotechnics[M]. Beijing: Harbin Engineering University Press, 2005.
- [7] 朱华侨, 钱新明, 傅智敏. 伪逆矩阵法处理绝热测试数据[J]. 火炸药学报, 2003, 2(1): 78-80.  
ZHU Hua-qiao, QIAN Xin-ming, FU Zhi-min. Pseudo-inverse matrix method—A new method to deal with the adiabatic test data[J]. *Chinese Journal of Explosives of Propellants*, 2003, 2(1): 78-80.
- [8] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

## Thermal Safety of Three Kinds of Firework

ZANG Na<sup>1,2</sup>, QIAN Xin-ming<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Chinese People's Armed Police Forces Academy, Langfang 065000, China)

**Abstract:** The thermal safeties of three kinds of firework (70/20/10- $KClO_3$ /Al/S, 70/20/10  $KNO_3$ /Al/S, and 67/20/13  $KClO_4$ /Al/S mixture) were studied by accelerating rate calorimeter(ARC). The curves of thermal decomposition temperature and pressure versus time, and the reaction rate versus temperature were obtained, moreover, the thermal decomposition processes were discussed. The apparent activation energy and pre-exponential factor of this reaction were also calculated. The results show that the thermal safety of potassium chlorate mixture is the lowest among the three kinds of firework.

**Key words:** analytical chemistry; safety technology; accelerating rate calorimeter (ARC); firework; thermal safety