

文章编号: 1006-9941(2004)06-0361-03

AN 和硝酸钠混合物热分解的动力学分析

郭子如, 王小红

(安徽理工大学化学工程系, 安徽 淮南 232001)

摘要: 用非等温 DSC 和 TG, 在 2, 4, 6, 8 K · min⁻¹ 四个不同的线性升温速率下, 研究了分析纯硝酸铵 (AN)、工业 AN 以及分析纯 AN 和 NaNO₃ 混合物的热分解动力学。结果表明, 在反应深度为 0.0 ~ 0.4 区间内, AN 热分解反应受随机成核和随后增长机理控制, 机理函数为 $n = 2/3$ 的 Avrami-Erofeev 方程。含 10% NaNO₃ 的分析纯 AN 在同一反应深度区间内的分解过程归属一维相边界反应, 机理函数为 $n = 1/3$ 的收缩球 (体积) 方程。分析纯 AN (工业 AN 与之相似) 以及含 10% NaNO₃ 混合物的动力学方程分别为: $\frac{d\alpha}{dT} = 10^{9.43} (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} \exp(-1.319 \times 10^4/T)$ 和 $\frac{d\alpha}{dT} = 10^{9.4} (1 - \alpha)^{2/3} \exp(-1.566 \times 10^4/T)$ 表明, AN 中加入少量 NaNO₃ 可以改善 AN 的热稳定性。

关键词: 物理化学; 硝酸铵 (AN); 热分解; 动力学; DSC; TG

中图分类号: TJ55; O643

文献标识码: A

1 引言

硝酸铵 (AN) 是工业炸药的主要组分, 在工业炸药体系中作为氧化剂。为了改善氧平衡, 在含水工业炸药中一般采用 NaNO₃ 作为工业炸药的辅助氧化剂 (含量约在 10% 左右)。但是硝酸钠对硝酸铵热稳定性和热分解机制的影响鲜见报道。文献 [1] 曾报道过 NaNO₃ (SN) 可以钝化 AN 的热分解, 本文通过热分析实验, 研究分析了 AN 和 SN 混合物的热稳定性和热分解机制, 试图通过热分解动力学的结果来佐证这个问题。此外, 对工业 AN 和分析纯 AN 的热分解特征亦进行了实验对比研究, 并给出了热分解动力学参数。

2 实验条件

样品: 分析纯 AN (广东汕头市西陇化工厂产), 工业 AN (淮南化工厂产), 分析纯 AN 与 NaNO₃ (上海第一试剂厂产) 的混合物 (NaNO₃ 的含量约 10%)。

试样量: AN 和 NaNO₃ 的混合物为 42.2609 mg, 分析纯 AN 的量为 42.1418 mg。仪器: 美国 TA 公司生产的 SDT-2960 型 TG-DSC 热分析仪。

实验条件: 升温速率 $\beta = 2, 4, 6, 8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 动态氮气氛, 气氛流速为 $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

收稿日期: 2004-04-20; 修回日期: 2004-06-10

作者简介: 郭子如 (1962 -), 男, 副教授, 从事爆炸理论与含能材料的教学与研究。e-mail: zrguo@aust.edu.cn

3 结果与讨论

分析纯 AN, 分析纯 AN/NaNO₃ (90/10) 混合物的典型 TG 曲线和 DSC 曲线见图 1 ~ 3。相应的热分解数据见表 1 和表 2。

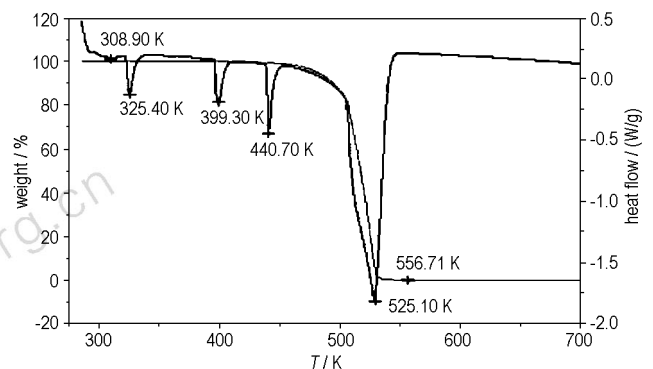


图1 分析纯 AN 的 DSC 曲线和 TGA 曲线 ($\beta = 2 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig. 1 DSC and TGA curves of analytically pure AN at the heating rate of $2 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$

图 2 中 $8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线自左至右前三个吸热峰归因于 AN 的 $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \sigma \rightarrow \epsilon$ 晶形转变, 第四个吸热峰由 AN 的固-液相变引起, 第五个吸热峰是液态 AN 的分解。升温速率小于 $8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 很难观察到 AN 在 DSC 曲线上的第二个晶转变峰。将 NaNO₃ 加入 AN 中后, 使第四个固-液相变峰变小, 乃至消失, 如图 3 所示。图 3 中, 575.40 K 处的吸热峰归因于 NaNO₃ 的熔化。

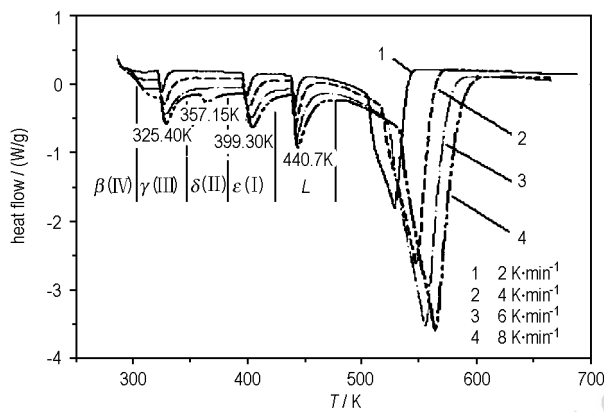


图2 分析纯 AN 不同升温速率的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of analytically pure AN at various heating rates

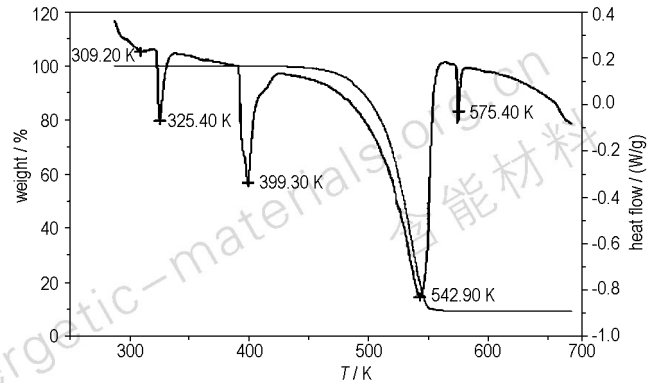


图3 分析纯 AN/NaNO₃ (90/10)混合物的 DSC 曲线和 TGA 曲线($\beta=2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig. 3 DSC and TGA curves of analytically pure AN mixtures at the heating rate of $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

表1 由不同加热速率 DSC 曲线确定的 3 种体系热分解动力学参数的计算值

Table 1 Calculated parameters of the thermal decomposition reaction for the systems 1 ~ 3 determined from the DSC curves at various heating rates

β / $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_{\alpha=0.4}/\text{K}$			Qzawa method								
	system 1 ¹⁾	system 2 ²⁾	system 3 ³⁾	system 1 ¹⁾			system 2 ²⁾			system 3 ³⁾		
				$E_{\alpha=0.4}$ ⁴⁾	r_0	Q	$E_{\alpha=0.4}$ ⁴⁾	r_0	Q	$E_{\alpha=0.4}$ ⁴⁾	r_0	Q
2	513.98	514.76	524.72	106.6	0.9983	0.019	105.0	0.9934	0.037	131.6	0.9941	0.035
4	528.33	531.79	534.56									
6	535.33	538.57	541.73									
8	543.18	543.48	548.93									

notes: 1) analytically pure; 2) commercially pure AN; 3) analytically AN/NaNO₃ (90/10); 4) the unit of $E_{\alpha=0.4}$ is $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

表2 由 DSC 曲线确定的 3 种体系的热分解反应动力学参数的计算值

Table 2 Calculated kinetic parameters of the thermal decomposition reaction for systems 1 ~ 3 determined from the DSC curve at a heating rate of $6\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

system	$T_{\alpha=0.1}$ /K	$T_{\alpha=0.2}$ /K	$T_{\alpha=0.3}$ /K	$T_{\alpha=0.4}$ /K	Satava-Sestak method				
					$f(\alpha)$ No.	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r_s	Q_s
1	514.48	526.08	530.76	535.33	14	109.7	8.25	0.9949	0.024
2	515.87	526.77	533.22	538.57	14	102.1	7.44	0.9998	0.004
3	515.98	530.51	536.26	541.73	29	129.4	9.42	0.9947	0.036

注: $f(\alpha)$ 为最可机理函数, No. 14 函数为 $f(\alpha) = \frac{3}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$, $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$, No. 29 函数 $f(\alpha) = 3(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$.

对表1中的4种不同升温速率2, 4, 6, 8 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 下分析纯 AN (体系1), 工业纯 AN (体系2) 和分析纯 AN/NaNO₃ (90/10) (体系3) 在分解率 $\alpha=0.4$ 时的原始数据($\beta_i, T_{\alpha=0.4,i}, i=1\sim 4$), 分别采用 Ozawa 方程^[2]

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{\beta_i R} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$$

和 Satava-Sestak 方程^[3,4]

$$\lg G(\alpha_{ij}) = \lg \frac{AE}{\beta_i R} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT_{ij}}$$

(i 固定, $j = 1 \sim 4$)

式中, β 为线性升温速率常数; E 和 A 分别为分解反应的表现活化能和指前因子; $G(\alpha)$ 为积分机理函数; R 为普适气体常数; T 为温度, K。

进行动力学参数 E 和 A 的计算和最可机理函数的逻辑选择^[5], 由此所得最可机理函数 $G(\alpha)$ 、 E 、 A 及

线性相关系数 r 和方差 Q 列在表 1 和表 2 中。结果表明,两种分析方法所得的动力学参数一致。这一事实表明,在 $\alpha = 0.1 \sim 0.4$ 的范围内,AN 的热分解过程符合随机成核和随后生长机理,机理函数为 $n = 1/3$ 的 Arrami-Erofeev 方程,分析纯 AN 的分解速率方程可表示为(工业 AN 的热分解机理和分析纯 AN 的热分解机理相同,见表 2):

$$\frac{d\alpha}{dT} = 10^{9.43}(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3} \exp(-1.319 \times 10^4/T)$$

对于分析纯 AN/NaNO₃ (90/10) 混合体系,在相同范围内,由逻辑选择法确定的 $E = 129.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg(A/s^{-1}) = 9.42$, $G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$, $f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{2/3}$ 表明该分解过程受一维相边界反应控制,分解速率方程可用下式描述:

$$\frac{d\alpha}{dT} = 10^{9.40}(1 - \alpha)^{2/3} \exp(-1.556 \times 10^4/T)$$

$T = 535 \text{ K}$ 时,分析纯 AN 及其与 NaNO₃ 混合体系的分解速率常数分别为 $k_{\text{AN}} = 10^{-2.46} \text{ s}^{-1}$ 和 $k_{\text{mix}} = 10^{-3.21} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{AN}} > k_{\text{mix}}$ 的事实说明,加入 NaNO₃ 有利于 AN 热稳定性的改善。

4 结 论

(1) 上述分析结果表明,AN 中混有约 10% 的 NaNO₃ 后,其混合物的活化能提高,自加热分解延滞期延长,反应速率常数减小。说明加入适量 NaNO₃ 有利于改善 AN 的热稳定性。

(2) 动力学方程是在低温段(即自加热加速分解之前的温度段)求得的,在自加热加速分解温度段之后,动力学方程描述反应机理的误差较大,不再适用。

参考文献:

- [1] 王光龙,许秀成. 硝酸铵热稳定性的研究[J]. 郑州大学学报(工学版),2003,24(1): 47-50.
WANG Guang-long, XU Xiu-cheng. Study on thermal stability of ammonium nitrate[J]. *Journal of Zhengzhou University*, 2003, 24(1): 47-50.
- [2] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, 38(1): 1881-1886.
- [3] Satava V. [J]. *Thermochim. Acta*, 1971, (2): 423.
- [4] Sestak J. [J]. *Thermochim. Acta*, 1971, (3): 1-12.
- [5] 胡荣祖,史启祯,主编. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社,2001,8.

Thermal Decomposition Kinetics of Mixture of AN and NaNO₃

GUO Zi-ru, WANG Xiao-hong

(Department of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Anhui 232001, China)

Abstract: The kinetics of the thermal decomposition reaction of analytically pure ammonium nitrate (AN), commercially pure AN and mixture of analytically pure AN and NaNO₃ has been investigated by means of non-isothermal DSC and TG at various heating rates of 2, 4, 6, 8 K · min⁻¹, respectively. The result shows that the decomposition reaction in the conversion degree range of 0.0 ~ 0.4 for AN is controlled by nucleation and growth, and the mechanism function is Arrami-Erofeev equation with $n = 2/3$. The decomposition process of the mixture in the conversion degree range of 0 ~ 0.4 is classified as one-dimension phase boundary reaction and the mechanism function is the contracting sphere (volume) equation with $n = 1/3$. The kinetic equations of analytically pure AN (commercially pure AN is resembled) and the mixture are $d\alpha/dT = 10^{9.43}(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3} \exp(-1.319 \times 10^4/T)$ and $d\alpha/dT = 10^{9.4}(1 - \alpha)^{2/3} \exp(-1.556 \times 10^4/T)$ respectively, indicating that NaNO₃ can improve the thermal stability of AN.

Key words: physical chemistry; ammonium nitrate (AN); thermal decomposition, kinetics; DSC; TG