

文章编号: 1006-9941(2008)03-0298-03

含改性氯酸钾烟火药剂的安全性研究

钱新明, 王鹏飞

(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: 为了研究含改性氯酸钾的烟火药剂的安全性, 采用绝热加速量热仪、撞击和摩擦感度仪等, 对由改性前后氯酸钾组成的烟火药剂的热安全性和摩擦感度、撞击感度进行了对比测试。结果表明, 含改性氯酸钾的烟火药剂初始放热温度提高了 36.08 °C; 达到最大放热速率的时间延长了 6 倍多; 单位质量最大压力减小了 0.63 MPa·g⁻¹; 绝热温升降低了 95.99 °C; 摩擦感度降低了 64%, 撞击感度降低了 72%。含改性氯酸钾组成的烟火药剂安全性明显提高。

关键词: 安全技术; 改性氯酸钾; 热安全; 加速量热仪; 烟火药剂

中图分类号: TQ567.9

文献标识码: A

1 引言

我国烟花爆竹业每年的安全生产事故达到数百起, 其中绝大部分与氯酸钾有关^[1]。含氯酸钾烟火药剂在外界热、摩擦、撞击等形式的能量作用下容易发生燃烧爆炸反应。现有研究有的以高氯酸盐、硝酸盐替代氯酸钾, 但成本高、适应面窄, 不能完全替代氯酸钾^[2]; 也有以向配方中添加钝感剂的办法来提高安全性的, 但这种方法很难做到混合均匀, 容易造成燃速不均或断火、瞎火^[3]。目前为止, 还很少有文献报道通过对氯酸钾改性来提高烟火药剂安全性。本工作以实验方法评价了含改性氯酸钾组成的烟火药剂的安全性。

2 实验

2.1 实验样品

采用硅烷偶联剂方法对氯酸钾进行一次包覆, 再用聚乙烯醇丁醛对氯酸钾进行二次包覆, 得到改性氯酸钾。以改性氯酸钾和未改性氯酸钾为主要成分, 配置烟火药剂, 进行绝热和机械感度实验。实验样品的组成见表 1。

2.2 实验仪器

绝热加速量热仪, WL-1 型落锤仪、MGY-1 型摆式摩擦感度仪。绝热加速量热仪由美国 Columbia Scien-

tific Instrument 生产, 型号为 CSI-ARC, 其主要结构及原理参见文献[4-6]。

表 1 实验样品

Table 1 The compositions of test samples

sample	composition	mass/%
1 [#]	KClO ₃ /S/Al	63/20/17
2 [#]	modified KClO ₃ /S/Al	63/20/17

2.3 实验条件

加速量热(ARC)测试条件: 两个样品试样量均为 0.16 g, 1[#]和 2[#]样品容器质量分别为 21.62 g 和 21.33 g, 1[#]和 2[#]样品初始温度分别为 50 °C 和 70 °C; 仪器灵敏度为 0.20 °C·min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 绝热测试结果与分析

两个样品加速量热仪的测试结果见图 1~图 3。由于样品反应产生的热量不仅用于加热自身, 而且还要加热样品室, 因此需要热惰性因子 ϕ 来修正, 得出反应热全部用于加热样品自身时即完全绝热条件下的热分解参数, 从而可以更准确地分析和评价热安全性。热惰性因子 ϕ 值可由式(1)计算^[7]。修正后得到的热分解参数见表 2。

$$\phi = \frac{MC_v + M_b \bar{C}_{v,b}}{MC_v} \quad (1)$$

式中, M 为样品质量, M_b 为样品容器的质量, \bar{C}_v 为样品热容, $\bar{C}_{v,b}$ 为样品容器的热容。

由表 2 可见, 2[#]初始放热温度 T_0 比 1[#] 提高了 36.08 °C, 说明 2[#] 比 1[#] 更难发生化学反应; 2[#] 达到最

收稿日期: 2007-08-06; 修回日期: 2007-11-29

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(批准号 20060007017); 河南省煤矿瓦斯与火灾防治重点实验室基金资助项目(批准号 HKLGF200505)

作者简介: 钱新明(1967-), 男, 教授, 从事爆炸安全研究。

e-mail: Qsemon@bit.edu.cn

大温升速率所需的时间 θ_m 是 1# 的 7 倍多,说明发生放热反应后 2# 可以留给人们更多的时间去阻止反应向燃烧爆炸发展; 2# 最大温升速率 $m_{0,s}$ 只有 1# 的 54%, 说明 2# 反应比 1# 相对缓和; 2# 单位质量所产生的最大压力 $p_{m,s}$ 和绝热温升 T_f 分别比 1# 小 0.63 MPa · g⁻¹ 和 95.99 °C, 说明发生燃烧爆炸反应后, 2# 样品的危害性相对较小。综合上述分析, 2# 热安全性要高于 1# 样品。

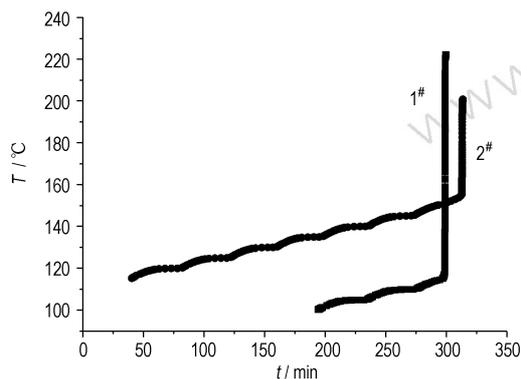


图 1 加速量热 (ARC) 实验的时间-温度曲线

Fig. 1 Curves of temperature vs time by ARC for two samples

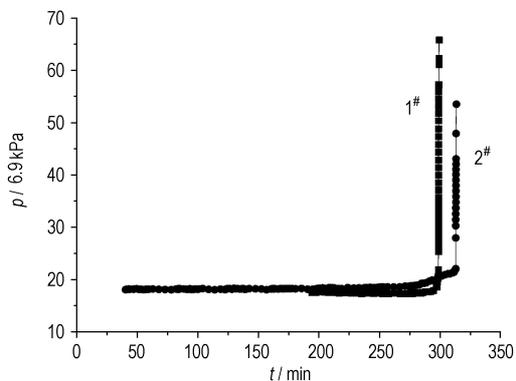


图 2 ARC 实验的时间-压力曲线

Fig. 2 Curves of pressure vs time by ARC for two samples

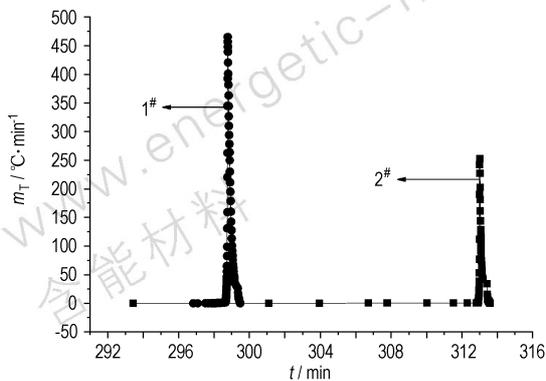


图 3 ARC 实验的时间-放热速率曲线

Fig. 3 Curves of temperature rise rate vs time by ARC for two samples

表 2 KClO₃/S/A 和改性 KClO₃/S/Al 的热分解特性参数

Table 2 Tested thermal decomposition characteristic data for KClO₃/S/Al and modified KClO₃/S/Al

sample	1#	2#
initial exothermic temperature, $T_0/^\circ\text{C}$	112.61	148.69
initial self-heating rate $m_0/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	0.25	0.26
adiabatic temperature, $\Delta T_{ad}/^\circ\text{C}$	178.95	82.96
maximum self-heating rate, $m_{0,s}/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	465.55	252.95
time to maximum rate, θ_m/min	1.92	14.40
maximum self-heating rate temperature, $T_m/^\circ\text{C}$	176.46	201.22
maximum exothermic temperature, $T_f/^\circ\text{C}$	291.56	231.65
pressure produced by unit mass, $p_{m,s}/\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1}$	2.91	2.28

2# 样品比 1# 样品热安全性要高的原因可以用烟火药的固相反应机理来解释^[8]。该理论认为, KClO₃-S 受热时, S 首先发生晶形转变, 由斜方晶 (S₈) 转变成单斜晶 (S₆), 当温度达到 95 °C 时开始熔化为液相 (S₈), 达到 110 °C 左右, 固态的硫完全转化为液态的硫。继续加热, 液相的硫分裂成 S₃-S₂-S₅ 碎片 (λ 转变为 π 液-液转变)。这些碎片很容易侵入 KClO₃ 晶格内, 造成 KClO₃ 晶体出现缺陷, 使 KClO₃ 晶格发生松弛, 导致氯酸钾分解。由于氯酸钾分解反应为放热反应, 热量的积累更进一步使化学反应以更高的速率发生, 放出更高的热量, 最终产生燃烧或爆炸。

经过包覆后的氯酸钾因为有了一层包覆膜的存在, 在一定程度上阻止了液体硫、硫碎片侵入氯酸钾晶格内部, 使化学反应不会在较低的温度下发生。即使在较高温度下, 硫碎片的侵入能力增强, 有一部分硫侵入氯酸钾晶格内部, 发生了放热反应, 因为有了包覆膜的阻挡作用, 硫和氯酸钾也不能在短时间内充分接触, 从而导致反应相对缓和, 激烈程度有所降低。

3.2 机械感度的测试结果与分析

机械感度测试包括摩擦感度测试和撞击感度测试。撞击感度采用 WL-1 型落锤仪, 按照 GB10631 - 2004《烟花爆竹安全与质量》中 6.4.6 规定进行。摩擦感度采用 MGY-1 型摆式摩擦感度仪, 按照 WJ - 1871 - 89 规定进行。对改性前后药剂的机械感度 (摩擦感度和撞击感度) 测试结果见表 3。

表 3 机械感度的测试结果

Table 3 Tested results of mechanical sensitivity

sample	1#	2#
friction sensitivity	100%	36%
impact sensitivity	100%	28%

由表3可见,2[#]样品的摩擦感度和撞击感度比1[#]分别降低了64%和72%。

上述结果可用热点理论解释。热点理论认为:烟火药剂的爆炸,经历了一个热点的形成与热点的传播过程,无论降低哪一个过程中的发生概率都有利于降低烟火药剂发生爆炸的概率。包覆后的氯酸钾表面更加光滑,在受到外界撞击和摩擦作用时,摩擦力减小;由于包覆层为有机物质,柔软、具有弹性,在受到外力作用时,包覆层可以发生塑性形变,导致应力分布均匀;以上两个方面都能从一定程度上降低热点形成的概率。包覆层的存在,既可以阻止液体硫磺碎片侵入到氯酸钾的晶格内部,也可以吸收掉一部分热量,起到隔离和吸热的作用,在一定程度上阻止了热点的传播。因此,包覆改性后的氯酸钾所组成的烟火剂的摩擦感度和撞击感度大大降低,安全性提高。

4 结 论

(1) 含改性氯酸钾的烟火药剂初始放热温度提高了36.08℃、达到最大放热速率的时间延长了6倍多、单位质量产生最大压力减小了0.63 MPa·g⁻¹、绝热温升降低了95.99℃、摩擦感度降低了64%、撞击感度降低了72%,安全性明显提高。

(2) 利用加速量热仪对烟火药剂进行热安全性研究,不仅可以得到准确的热分解特性参数,还可以得到整个分解过程中的温度和压力的变化,这些数据对于保证烟火药的安全生产、运输和贮存具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 汪配兰,李桂茗. 火工与烟火技术 [M]. 北京:北京理工大学出版社,1995.
- [2] 藏娜. 烟花爆竹烟火药用氯酸钾的安全性研究 [D]. 北京:北京理工大学,2006.
ZANG Na. Safety study on potassium chlorate of pyrotechnic compound [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2006.
- [3] 张杰. 加速度量热仪在评价烟花爆竹安全性中的应用 [D]. 北京:北京理工大学,2006.
ZHANG Jie. Evaluating safety of pyrotechnic by accelerating rate calorimeter [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2006.
- [4] 朱华桥,钱新明,傅智敏. 两种硝酸铵炸药的绝热分解研究 [J]. 含能材料,2003, 11(1): 46-49.
ZHU Hua-qiao, QIAN Xin-ming, FU Zhi-min. Study on adiabatic decomposition of expanded andisdel oil explosive and expanded an-trinitrotoluenc-diesel oil explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(1): 46-49.
- [5] 傅智敏. 绝热加速度量热法在反应性物质热稳定性中的应用 [D]. 北京理工大学,2002.
FU Zhi-min. Evaluating thermal stability for reactive chemical by accelerating rate calorimeter [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2002.
- [6] 冯长根,傅智敏,钱新明. 绝热方法评价热安全性的改进模型和应用 [J]. 北京理工大学学报,2003, 23(1): 22-25.
FENG Chang-gen, FU Zhi-min, QIAN Xin-ming. Improved models and application of adiabatic method for evaluating the stability of chemicals [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2003, 23(1): 22-25.
- [7] Town D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter [J]. *Thermochimica*, 1980, 37: 1-30.
- [8] 麦克莱恩. 从固态化学观点论述烟火学 [M]. 北京:国防工业出版社,1986.

Safety of Pyrotechnics with Modified Potassium Chlorate

QIAN Xin-ming, WANG Peng-fei

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

Abstract: The thermal safety, friction sensitivity and impact sensitivity of the pyrotechnics with modified and unmodified potassium chlorate (KClO₃) were tested and compared. Results show that compared with unmodified KClO₃, initial exothermic temperature of pyrotechnics with modified KClO₃ increases by 36.08℃, and the time to maximum rate prolongs more than 6 times, and its maximal pressure produced by unit mass, adiabatic temperature, friction sensitivity, impact sensitivity decreases by 0.63 MPa·g⁻¹, 95.99℃, 64% and 72% respectively.

Key words: safety technology; modified potassium chlorate; thermal safety; accelerating rate calorimeter (ARC); pyrotechnics