

文章编号:1006-9941(2009)05-0603-05

碳纳米管对烟火药剂的催化作用

钱新明¹, 邓楠¹, 魏思凡¹, 李增义²

(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. 北京市烟花爆竹质量监督检验站, 北京 100095)

摘要:应用水混法和丙酮混法将碳纳米管(CNTs)分别添加到含高氯酸钾、硝酸钾的烟火药剂中,利用绝热加速量热仪(ARC)研究其对含高氯酸钾、硝酸钾的烟火药剂的催化作用。结果表明,碳纳米管对含两种烟火药剂均具有催化作用,其中以水混法添加的催化剂催化效果最佳。以水混法添加催化剂的含高氯酸钾的烟火药剂,其最大反应速率 8.21 min^{-1} ,是不含催化剂药剂的 4.15 倍,到达最大反应速率时间为 52.09 min,比不含催化剂的药剂降低了 56.4%;以水混法添加催化剂的含硝酸钾的烟火药剂,其最大反应速率 8.52 min^{-1} ,是不含催化剂药剂的 1.51 倍,到达最大反应速率时间为 141.83 min,比不含催化剂的药剂降低了 11.0%。

关键词:安全工程;碳纳米管(CNTs);高氯酸钾;硝酸钾;烟火药剂;催化

中图分类号:TJ55;X932

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.024

1 引言

由于含氯酸盐烟火药剂的高危险性,2004年新修订颁布的强制性国家标准 GB10631-2004《烟花爆竹安全与质量》明确规定:特殊产品除外,氯酸盐严禁用于烟花爆竹制品。因此,诸多学者对安全氧化剂进行了研究与开发,主要成分大多为高氯酸钾和硝酸钾。高氯酸钾和硝酸钾均为烟花爆竹药剂中广泛应用的、较安全的氧化剂。但是,高氯酸钾的成本较高,不利于大量应用;而且含高氯酸钾和硝酸钾的烟火药剂反应速率较慢,不能产生与含氯酸盐相当的烟火效应。为了提高烟火药剂的反应速率,改善高氯酸钾和硝酸钾的氧化性能,则需要选择适当的催化剂,为安全氧化剂的开发奠定基础。

对于高氯酸钾的催化分解,前人进行了较多研究^[1-3]。但关于硝酸钾的催化分解研究则较少,鲜有文献报道。碳纳米管(CNTs)是一种具有独特结构材料,由石墨碳原子层卷曲而成,管直径一般为几纳米到几十纳米。碳纳米管因具有尺寸小、机械强度高、比表面大、电导率高、界面效应强等特点,从而使其具有特殊的机械、物理、化学性能,在工程材料、催化、吸附-分离、储能器件电极材料等诸多领域中具有重要的应用前景^[4]。在催化领域,碳纳米管多作为催化剂载体,

而其对烟火药剂的催化作用,国内外报道还很少。本文利用碳纳米管作为催化剂与高氯酸钾、硝酸钾制成复合物,配制烟火药剂进行反应速率测试。

2 实验样品及制备

硝酸钾,北京益利精细化学品公司;碳纳米管,深圳纳米港有限公司;高氯酸钾、硫磺、铝粉来源于河北安平礼花总厂。以上样品均为分析纯,并过 200 目筛。

采用两种方法将碳纳米管添加到烟火药剂中^[5]。

丙酮混法:称取一定量的氧化剂与碳纳米管(CNTs),加入到丙酮中,分散一定时间后加热,使丙酮蒸发制成氧化剂/CNTs 复合物。

水混法:称取一定量的氧化剂与碳纳米管(CNTs)加入去离子水中。制备过程与丙酮混法相同。

将上述制备的氧化剂分别与硫磺、铝粉配制烟火药剂,其质量比如表 1 所示。

表 1 实验样品组分及比例

Table 1 Component and proportion of the samples

No.	oxidizer /%	sulfur /%	aluminum powder/%	CNTs ¹⁾ /%	adding method
1	KClO ₄ , 49.02	27.45	21.57	1.96	acetone-mixing method
2	KClO ₄ , 49.02	27.45	21.57	1.96	water-mixing method
3	KClO ₄ , 50.00	28.00	22.00	-	-
4	KNO ₃ , 49.02	27.45	21.57	1.96	acetone-mixing method
5	KNO ₃ , 49.63	27.45	21.57	1.96	water-mixing method
6	KNO ₃ , 50.00	28.00	22.00	-	-

Note: 1) CNTs is the quality of oxidizer by 4%^[5].

收稿日期:2009-02-23;修回日期:2009-04-22

基金项目:国家自然科学基金(50874017)

作者简介:钱新明(1967-),男,教授,研究方向为爆炸安全。

通讯联系人:邓楠, e-mail: dannam@126.com

3 实验仪器与试验条件

采用基于绝热原理设计的加速量热仪 (accelerating rate calorimeter, ARC) 研究含催化剂的烟火药剂表

观活化能及反应速率。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。其结构和测试原理见文献[6]。

ARC 测试条件及样品用量见表 2。

表 2 ARC 测试条件与样品量

Table Test parameters by ARC and mass of the samples

No.	mass of samples/g	mass of bombs/g	start temperature/°C	limit temperature/°C	exothermal threshold/°C · min ⁻¹	temperature increment/°C
1	0.5258	10.4396	250	425	0.02	10
2	0.5284	10.4281	250	425	0.02	10
3	0.3777	10.4396	250	425	0.02	10
4	0.5200	10.4396	250	425	0.02	10
5	0.5316	10.4281	250	425	0.02	10
6	0.5129	10.4396	250	425	0.02	10

4 结果与讨论

4.1 催化剂对烟火药剂的影响

采用 ARC 分析仪对各个样品进行测试,可直接获得温度、温升速率、时间等数据,得到初始反应温度 T_0 、绝热温升 ΔT_{ad} 、最大温升速率 m_m 及到达最大温升速率时间 θ_m 等反应特性数据,计算出表观活化能、指前因子等动力学参数。

最大反应速率是表征样品反应激烈程度的重要参数之一。

在绝热体系中,样品的温升速率与反应速率的关

系如式(1)所示:

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (1)$$

其中, ΔT_{ad} 为绝热温升, °C; T 为温度, °C; t 为时间, min; α 为反应转化率;

最大反应速率可由式(2)得到:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_m = \left(\frac{dT}{dt}\right)_m / \Delta T_{ad} = \frac{m_m}{\Delta T_{ad}} \quad (2)$$

温度-时间曲线及反应速率-时间曲线如图 1~4 所示。

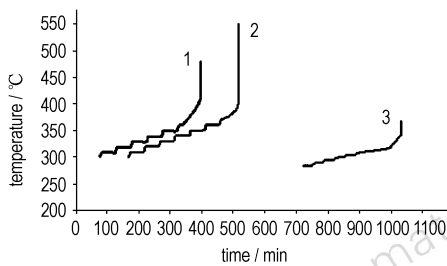


图 1 含高氯酸钾的烟火药剂温度-时间曲线
Fig. 1 Curves of temperature vs time of pyrotechnics with potassium perchlorate

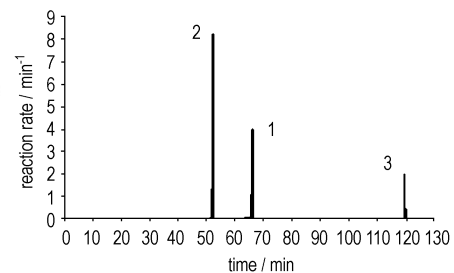


图 2 含高氯酸钾的烟火药剂反应速率-时间曲线
Fig. 2 Curves of reaction rate vs time of pyrotechnics with potassium perchlorate

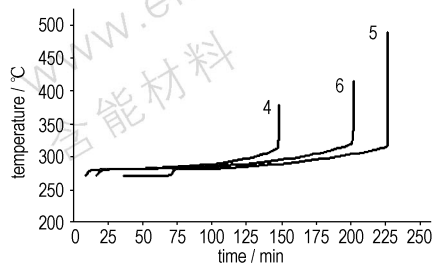


图 3 含硝酸钾的烟火药剂温度-时间曲线
Fig. 3 Curves of temperature vs time of pyrotechnics with potassium nitrate

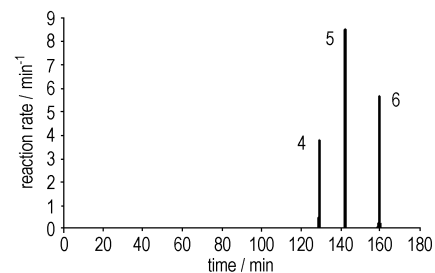


图 4 含硝酸钾的烟火药剂反应速率-时间曲线
Fig. 4 Curves of reaction rate vs time of pyrotechnics with potassium nitrate

含高氯酸钾的烟火药剂反应特性数据见表 3。

表 3 高氯酸钾/催化剂烟火药反应特性

Table 3 Test data of pyrotechnics with $KClO_4/CNTs$

parameters	CNTs		no catalyst
	acetone-mixing method	water-mixing method	
$T_{0,s}/^{\circ}C$	359.9	371.2	310.2
$m_{0,s}/^{\circ}C \cdot \min^{-1}$	0.03	0.02	0.03
$T_{f,s}/^{\circ}C$	478.9	550.3	368.3
$\Delta T_{ad,s}/^{\circ}C$	119.0	179.1	58.2
$m_{m,s}/^{\circ}C \cdot \min^{-1}$	470.88	1470.87	115.76
θ_m/\min	65.94	52.20	119.95
$T_{m,s}/^{\circ}C$	444.4	491.0	355.3
$p_{m,s}/MPa \cdot g^{-1}$	0.58	0.68	1.20

Note: $T_{0,s}$ is onset temperature, $m_{0,s}$ is onset temperature rate, $T_{f,s}$ is final temperature, $\Delta T_{ad,s}$ is adiabatic temperature rise, $m_{m,s}$ is maximal temperature rate, θ_m is time to maximal rate, $T_{m,s}$ is temperature at maximal rate, $p_{m,s}$ is maximal pressure per gram. The note of the following Table is the same.

表观活化能、指前因子的计算采用速率常数法计算：

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

由式(3)可以看出, $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 间呈直线关系, 由该

直线的斜率 $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ 可求得放热反应的表现活化能 E_a ,

通过直线截距 $\ln A$ 可求得表观指前因子 A 。

其中, k 由式(4)得到：

$$k = \frac{m_T}{\left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}}\right)^n \Delta T_{ad}} \quad (4)$$

根据 ARC 的测试结果, 可得到一系列温度值 T 及其对应的温升速率 m_T 。由(4)式可计算出样品测试系统在某一反应级数下不同温度时的反应速率常数 k 。

直线拟合后得到的表现活化能 E_a 和指前因子 A 见表 4。

表 4 高氯酸钾/催化剂烟火药表观动力学参数及拟合相关系数

Table 4 Apparent kinetic parameters and fitting coefficients of pyrotechnics with $KClO_4/CNTs$

catalyst	CNTs		no catalyst
	acetone-mixing method	water-mixing method	
mixing methods			
$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	431.3	378.9	540.4
A/\min^{-1}	2.7×10^{32}	5.8×10^{27}	1.6×10^{45}
fitting coefficient	0.945	0.986	0.975

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, 因此需要按热惰性因子 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。热惰性因子 φ 值可由式(5)计算^[7]。修正后得到含高氯酸钾的烟火药剂反应特性数据见表 5。

$$\varphi = \frac{M \overline{C_v} + M_b \overline{C_{v,b}}}{M \overline{C_v}} \quad (5)$$

式中, M 为样品质量, g ; M_b 为样品室质量, g ; $\overline{C_v}$ 为样品平均比热容, $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$; $\overline{C_{v,b}}$ 为样品室平均比热容, $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

表 5 高氯酸钾/催化剂烟火药反应特性数据的校正结果

Table 5 Correcting results of test data of pyrotechnics with $KClO_4/CNTs$

parameters	CNTs		no catalyst
	acetone-mixing method	water-mixing method	
φ	1.1383	1.1376	1.3953
$T_0/^{\circ}C$	359.6	370.8	309.7
$T_f/^{\circ}C$	495.1	574.5	390.9
$\Delta T_{ad}/^{\circ}C$	135.5	203.8	81.2
$m_{m,s}/^{\circ}C \cdot \min^{-1}$	3.96	8.21	1.98
θ_m/\min	65.82	52.09	119.57
$T_{m,s}/^{\circ}C$	455.8	507.1	372.7

由表 3 ~ 表 5 可以看出, 碳纳米管对含高氯酸钾的烟火药具有催化作用, 而不同的添加方法, 其催化效果不同。含催化剂的烟火药剂其表现活化能比无催化剂的药剂均有降低, 其中水混法添加的碳纳米管使药剂表现活化能降低得最多, 由 $540.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 下降到 $378.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

含催化剂的烟火药剂其初始反应温度有不同程度的提高。含水混法碳纳米管催化剂的初始反应温度最高, 为 $370.8 \text{ }^{\circ}C$ 。

含催化剂的烟火药剂绝热温升和最大反应速率提高, 到达最大反应速率时间缩短。水混法添加碳纳米管的烟火药剂的绝热温升为 $203.8 \text{ }^{\circ}C$, 最大反应速率 8.21 min^{-1} , 是不含催化剂药剂的 4.15 倍, 到达最大反应速率时间为 52.09 min , 比不含催化剂的药剂降低了 56.4%; 单位质量最大压力有所下降, 水混法添加碳纳米管的烟火药剂降幅较小, 为 $0.68 \text{ MPa} \cdot g^{-1}$ 。

同样方法可以得到含硝酸钾的烟火药剂的反应特性数据及表观动力学参数, 列于表 6、表 7 及表 8 中。

表 6 硝酸钾/催化剂烟火药反应特性

Table 6 Test data of pyrotechnics with KNO_3/CNTs

parameters	CNTs		no catalyst
	acetone-mixing method	water-mixing method	
$T_{0,s}/^\circ\text{C}$	279.7	280.4	280.9
$m_{0,s}/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	0.06	0.03	0.05
$T_{f,s}/^\circ\text{C}$	379.7	489.5	414.7
$\Delta T_{ad,s}/^\circ\text{C}$	100.0	209.1	133.8
$m_{m,s}/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	377.66	1781.02	757.08
θ_m/min	129.12	142.08	159.32
$T_{m,s}/^\circ\text{C}$	336.9	402.2	362.7
$p_{m,s}/\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1}$	0.93	0.71	0.64

表 7 硝酸钾/催化剂烟火药表现动力学参数及拟合相关系数

Table 7 Apparent kinetic parameters and fitting coefficients of pyrotechnics with KNO_3/CNTs

catalyst	CNTs		no catalyst
	acetone-mixing method	water-mixing method	
mixing methods			
$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	393.0	332.9	362.6
A/min^{-1}	7.2×10^{33}	7.0×10^{27}	4.9×10^{30}
fitting coefficient	0.945	0.986	0.975

表 8 硝酸钾/催化剂烟火药反应特性数据的校正结果

Table 8 Correcting results of test data of pyrotechnics with KNO_3/CNTs

parameters	CNTs		no catalyst
	acetone-mixing method	water-mixing method	
φ	1.1397	1.1366	1.1416
$T_0/^\circ\text{C}$	279.5	280.2	280.7
$T_f/^\circ\text{C}$	393.5	517.8	433.5
$\Delta T_{ad}/^\circ\text{C}$	114.0	237.7	152.8
$m_{m,s}/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	3.78	8.52	5.66
θ_m/min	128.92	141.83	159.05
$T_{m,s}/^\circ\text{C}$	344.7	418.5	374.0

由表 6~8 可以看出,碳纳米管对含硝酸钾的烟火药均有一定的催化作用,而不同的添加方法,其催化效果不同。

含有催化剂的烟火药剂,含丙酮混法添加碳纳米管的烟火药剂表现活化能略有上升,为 $393.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;而含水混法添加碳纳米管的药剂表现活化能则有所下降,为 $332.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

碳纳米管对硝酸钾烟火药的初始反应温度无明显影响,水混法添加的碳纳米管使最大反应速率和绝热温升明显提高,到达最大反应速率时间缩短,分别为 8.52 min^{-1} 、 $237.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 141.83 min 。最大反应速率是不

含催化剂药剂的 1.51 倍;到达最大反应速率时间降低了 11.0%;单位质量最大压力有所增加,丙酮混法添加碳纳米管的烟火药剂增幅较大,为 $0.93 \text{ MPa} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

4.2 催化机理讨论

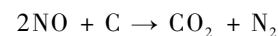
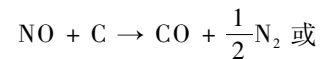
碳纳米管(CNTs)可能的催化原理^[5,8]:根据燃烧表面热平衡方程

$$\lambda_p \left(\frac{dT}{dX} \right)_{s^-} = \lambda_g \left(\frac{dT}{dX} \right)_{s^+} + \rho_p r Q_s + I_f$$

式中, $\lambda_p \left(\frac{dT}{dX} \right)_{s^-}$ 表示由燃面向固相的热转移量; $\lambda_g \left(\frac{dT}{dX} \right)_{s^+}$ 表示由气相向燃面的热转移量; $\rho_p r Q_s$ 表示在燃面上产生的热量; I_f 表示火焰区到燃烧面的辐射热。

当烟火药稳态燃烧时,维持正常燃烧所需的热量来自三个“热源”,即近表面反应区温度梯度 $(dT/dX)_{s^+}$ 、单位火药的质量热 Q_s 和火焰区到燃烧面的辐射热 I_f ,其中 $(dT/dX)_{s^+}$ 是影响反应速率的主要因素,当 $(dT/dX)_{s^+}$ 增加时,反应速率提高。有实验证明温度高于表面温度的外加表面热源使气相反应区的温度显著增大,因此 $(dT/dX)_{s^+}$ 显著增大。与基体火药相比,CNTs 具有优良的热传导率和热稳定性,可以假定 CNTs 表面温度恒定,所以可以认为 CNTs 也是一种近似的“表面热源”或与“表面热源”所起的作用相当。因此,添加 CNTs 后可以增大火药的 $(dT/dX)_{s^+}$,从而提高了火药反应速率。

此外,烟火药剂中加入碳纳米管后,由于碳纳米管管壁和管端含有较多的活性端基,具有还原性,且具有优良的吸附性能,可能与氧化剂分解的气体产物发生反应,产生催化作用。如 CNTs 表面的 C 可能与硝酸钾分解的气体产物 NO 发生反应:



由于丙酮混法的制备方法只是使碳纳米管在药剂中均匀混合,而水混法制备的复合物有利于氧化物在碳纳米管表面的沉积,可改善有效接触面积,因而催化效果要优于丙酮混法。

5 结 论

(1) 碳纳米管对含高氯酸钾的烟火药剂具有催化作用,但不同的制备方法催化效果不同:水混法添加的碳纳米管对含高氯酸钾烟火药剂的催化效果较好。含水混法添加碳纳米管的烟火药剂,其最大反应速率 8.21 min^{-1} ,是不含催化剂药剂的 4.15 倍,到达最大

反应速率时间为 52.09 min, 比不含催化剂的药剂降低了 56.4%。

(2) 碳纳米管对含硝酸钾的烟火药剂具有催化作用, 但不同的制备方法催化效果不同: 水混法添加的碳纳米管对含硝酸钾烟火药剂的催化效果较好。含水混法添加碳纳米管的烟火药剂, 其最大反应速率 8.52 min^{-1} , 是不含催化剂药剂的 1.51 倍, 到达最大反应速率时间为 141.83 min, 比不含催化剂的药剂降低了 11.0%。

参考文献:

- [1] Kishore K, Sunitha M R. Effect of transition metal oxides on decomposition and deflagration of composite solid propellant systems: A survey [J]. *AIAA Journal*, 1979, 17(10): 1118 - 1125.
- [2] 谭惠平, 薛金根. DSC 法研究高氯酸钾的催化热分解反应[J]. 中南林业科技大学学报, 2007, 27(3): 114 - 116.
TAN Hui-ping, XUE Jin-gen. Catalyzed thermal decomposition of potassium perchlorate [J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2007, 27(3): 114 - 116.
- [3] Jinn-Shing Lee, Chung-King Hsu. The DSC studies on the phase transition decomposition and melting of potassium perchlorate with additives [J]. *Thermochimica Acta*, 2001, (367 - 368): 367 - 370.
- [4] 张艳荣. 碳纳米管的研究现状及应用[J]. 中国科技信息, 2008(16): 36 - 38.
ZHANG Yan-rong. Study status and application on carbon nanotubes [J]. *China Science and Technology Information*, 2008(16): 36 - 38.
- [5] 顾克壮, 李晓东, 杨荣杰. 碳纳米管对高氯酸铵燃烧和热分解的催化作用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 48 - 51.
GU Ke-zhuang, LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Catalytic action on combustion and thermal decomposition of AP with CNTs [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 48 - 51.
- [6] 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: 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.
- [7] Town D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter [J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37: 1 - 30.
- [8] 于宪峰. 纳米碳管对 CL-20 热分解性能的影响 [J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 78 - 80.
YU Xian-feng. The effect of carbon nanotubes on the thermal decomposition of CL-20 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 78 - 80.

Catalytic Effect of Carbon Nanotubes on Pyrotechnics

QIAN Xin-ming¹, DENG Nan¹, WEI Si-fan¹, LI Zeng-yi²

- (1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. Beijing Municipal Supervisory and Inspecting Station of Quality for Fireworks and Firecrackers, Beijing 100095, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) were added into pyrotechnics with potassium perchlorate and potassium nitrate by water-mixing method and acetone-mixing method. And accelerating rate calorimeter (ARC) was used to study catalysis for pyrotechnics with potassium perchlorate and potassium nitrate adding CNTs. Results show that CNTs can catalyze pyrotechnics with potassium perchlorate and potassium nitrate, and the best adding method is water-mixing method. For the pyrotechnics with potassium perchlorate adding CNTs by water-mixing method, the maximal reaction rate is 8.21 min^{-1} , which is 4.15 times of pyrotechnics adding no catalyst; and time to maximal rate is 52.09 min, which is 56.4% lower than that of pyrotechnics adding no catalyst. For the pyrotechnics with potassium nitrate adding CNTs by water-mixing method, the maximal reaction rate is 8.52 min^{-1} , which is 1.51 times of pyrotechnics adding no catalyst; and time to maximal rate is 141.83 min, which is 11.0% lower than that of pyrotechnics adding no catalyst.

Key words: safety engineering; carbon nanotubes (CNTs); potassium perchlorate; potassium nitrate; pyrotechnics; catalysis