

文章编号: 1006-9941(2000)03-0119-03

含能材料热安全性的预测方法

王 耘¹, 冯长根¹, 郑 尧²

(1. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081;

2. 北京化工大学机械工程学院, 北京 100081)

摘要: 根据分解反应动力学分析了含能材料在绝热和近似绝热条件下的热分解反应。结果表明, 在该条件下含能材料发生的热分解反应只与材料本身的特性相关, 而与外界环境的影响无关, 利用热分解反应的特征来评价含能材料本身的热安全特性, 得出了含能材料开始发生热分解反应初始温度的计算公式。

关键词: 含能材料; 热分解; 热安全性; 评价方法

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

1 引言

含能材料在生产、贮存、运输和使用过程中经常受到多种外界能量刺激, 其中热是最普遍也是导致事故最多的一种能量形式^[1-3]。由于含能材料对热的响应方式非常复杂, 因此研究含能材料热安全性及其评价方法尤为重要。目前在评价含能材料的热安全性时倾向于使用绝热评价方法, 其中使用较为广泛的有以下几种:

(1) 自加速分解温度试验^[4], 研究在贮藏过程中由于自热分解产生的热量在体系内积蓄而引起的自燃。

(2) BAM 蓄热贮存试验^[5], 研究有机过氧化物或其他热不安定物质发生放热分解时的最低危险温度。

(3) 绝热贮存试验 (AST)^[6], 测定在接近绝热条件下物质反应或分解产生的热与温度的关系, 可在 -20 ~ 200 °C 范围内进行测定。

(4) 等温贮存试验^[6], 测定在恒温下物质反应或分解产生的热量和时间的关系。

虽然上述方法可以得到较为精确的结果, 但试验成本高, 危险性较大, 生产部门很难及时取得所需的数据。作者从分析绝热条件下的热分解反应动力学入

手, 利用材料的物理化学特性参数计算了含能材料在绝热条件和近似绝热条件下发生热分解反应的初始温度。这对生产设备的散热设计及含能材料的热安全性评价具有重要的指导意义。就测试评价方法而言, 也能够提供设定实验条件的参考数据。

2 绝热条件下化学反应动力学原理

在绝热条件下单位体积内进行的化学反应, 由质量守恒和能量守恒原理可得如下方程组:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot g(c) \quad (1)$$

$$m_s C_s \frac{dT}{dt} = Q \cdot \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

初始条件为: $c = c_0, t = 0$; $T = T_0, t = 0$ 。

式中, c 是反应物的浓度, c_0 是反应物的初始浓度, t 是反应时间, k 是速率常数, $g(c)$ 是以反应物浓度表示的反应机理函数, m_s 是反应物的总质量, C_s 是反应体系的平均比热容, T 是反应体系的温度, T_0 是反应开始时的体系温度, Q 是每摩尔反应物放出的热量, E 是反应的表观活化能, A 是指前因子, R 是普适气体常数。

取反应体系的平均比热容 C_s 为常数, 则由方程组可知:

$$\frac{dc}{dt} \propto \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

收稿日期: 2000-04-12; 修回日期: 2000-07-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19802004)

作者简介: 王耘(1973-), 男, 博士, 从事有机物的稳定性及生物活性研究。

对式(2)进行积分可得:

$$c - c_0 = \frac{m_s C_s}{Q} (T - T_0) \quad (5)$$

设 T_f 是反应结束时的温度,反应结束时, $c = 0, T = T_f$, 则

$$c_0 = -\frac{m_s C_s}{Q} \cdot \Delta T_{ad} \quad (6)$$

式中, ΔT_{ad} 为反应体系在绝热条件下的温升。将(5)式与(6)式相除得反应深度 α 为:

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} \quad (7)$$

体系的升温速率为:

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} \cdot A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (8)$$

式中, $f(\alpha)$ 是以反应深度表示的反应机理函数。

由能量守恒原理可得:

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q}{MC_s} \quad (9)$$

式中, M 是反应物的平均分子量。将(9)式代入(8)式,升温速率可表示为:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{MC_s} \cdot A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (10)$$

(10)式即表达了在绝热条件下化学反应动力学的原理。

3 近似绝热条件下的热分解反应动力学原理

前面所讨论绝热反应动力学原理都是基于这样一种理想情况进行的,即认为化学反应放出的热只用来加热化学试样,而没有考虑反应容器的存在。事实上,在实际绝热测试环境中,反应放出的热总有一部分用来加热反应容器,当反应容器和试样看作一个系统时,此系统是绝热的。根据热力学原理,平衡方程写为:

$$m_s C_s \Delta T_{ad} = (m_s C_s + m_b C_b) \Delta T_{ad,s} \quad (11)$$

式中, m_b, C_b 分别为容器的质量、比热容, $\Delta T_{ad,s}$ 为包括容器在内的整个反应系统的绝热温升。因而

$$\Delta T_{ad,s} = \frac{\Delta T_{ad}}{\phi} \quad (12)$$

同样,

$$T_s - T_{0,s} = \frac{T - T_0}{\phi} \quad (13)$$

式中, $\phi = 1 + m_b C_b / m_s C_s$ 称为系统的热惯性系数,其倒数 $1/\phi$ 一般理解为化学试样的绝热程度。

T_s 为整个反应系统的温度, $T_{0,s}$ 为反应开始时系

统的温度。这样,(7)式可以改写为:

$$\alpha = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} = \frac{\phi(T_s - T_{0,s})}{\phi \Delta T_{ad,s}} = \frac{T_s - T_{0,s}}{\Delta T_{ad,s}} \quad (14)$$

(8)式可以改写为:

$$\frac{dT_s}{dt} = \Delta T_{ad,s} \cdot A \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \cdot f(\alpha) \quad (15)$$

将热惯性系数引入绝热动力学模型可得包括反应容器在内的反应系统的升温速率为:

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{Q}{\phi MC_s} \cdot A \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \cdot f(\alpha) \quad (16)$$

当反应系统的热惯性系数接近于1时,由近似绝热量热系统所得到的数据能够反应药剂本身的特点,以此可以评价含能材料的热安全性。

4 近似绝热条件下含能材料热分解反应初始温度的理论计算

将式(9)以及式(12)和(14)代入升温速率方程(16)可得:

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{Q}{\phi MC_s} \cdot A \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \cdot f\left(\frac{T_s - T_{0,s}}{\frac{Q}{\phi MC_s}}\right) \quad (17)$$

当反应刚开始时,反应深度趋于零, $f(\alpha) = 1$, 速率方程为:

$$\left(\frac{dT_s}{dt}\right)_0 = \frac{Q}{\phi MC_s} \cdot A \exp\left(-\frac{E}{RT_{0,s}}\right) \quad (18)$$

由此可知,反应开始时的温度为:

$$T_{0,s} = \frac{E}{A \frac{Q}{\phi MC_s} R \ln \left(\frac{dT_s}{dt}\right)_0} \quad (19)$$

式中,下标“0”表示反应刚开始时的物理量。 $\left(\frac{dT_s}{dt}\right)_0$

是反应开始的人为设定的升温速率。由此式可知反应开始的温度是由药剂系统本身的特性和热惯性系数 ϕ 决定的,而与环境温度无关。

5 结论

本研究结果表明,含能材料在绝热条件下发生的热分解反应只与材料本身的特性有关,在近似绝热条件下发生的热分解反应与材料本身的特性和反应容器有关。因此,不同材料在相同的近似绝热条件下的热

分解反应特征可以用来评价材料的相对安全性。材料在近似绝热条件下的热分解反应的初始温度,即式(19),综合表达了热分解反应的活化能、反应热、指前因子等反应特征,表征了热分解反应发生的难易程度,可以用来评价含能材料的热安全性。

参考文献:

- [1] Lynn K. The Explosion at the Dow Chemicals Factory [M]. London: Health and Safety Executive, H. M. S. O., 1976.
- [2] Yoshida T, Tamura M. Safety of Reactive Chemicals and Pyrotechnics [M]. Tokyo: Taisei Pr. 1989.
- [3] 孙绩珍. 一起乳化炸药基质重大爆炸事故的教训和启示 [J]. 爆破器材, 1991 (5): 30.
- [4] United Nations. Transport of Dangerous Goods [M]. Chicago: Intereg, 1981: 270.
- [5] United Nations. Transport of Dangerous Goods [M]. Chicago: Intereg, 1981: 284.
- [6] 联合国. 危险货物的运输 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1988.

Prediction of Thermal Safety of Energetic Materials

WANG Yun¹, FENG Chang-gen¹, ZHENG Rao²

(1. Mechano-electric and Engineering Department, BIT, Beijing 100081, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Beijing University of Chemical Engineering, Beijing 100081, China)

Abstract: By the kinetic analysis of thermal decomposition reaction under adiabatic and nearly adiabatic conditions, it is proved that the reaction is related only to the properties of materials and is not influenced by external factors. Since the characteristic of thermal decomposition can be used to evaluate the thermal safety of energetic materials, a new equation is deduced to calculate the initial temperature of thermal decomposition based on the properties of materials.

Key words: energetic materials; thermal decomposition; thermal safety; evaluation method

启 事

为加强与广大读者的联系,本刊设立了电子信箱(e-mail: HNCL01@caep.ac.cn),欢迎广大读者通过电子信箱咨询、投稿,投稿时请以*.tif格式附上稿件中图片文件,其它投稿要求详见征稿启事。