

文章编号: 1006-9941(2003)00-0046-04

两种硝铵炸药的绝热分解研究

朱华桥, 钱新明, 傅智敏

(北京理工大学爆炸与安全科学国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 用加速量热仪(ARC)对膨化铵油炸药和膨化铵梯油炸药进行了绝热安定性测试,通过数据校正和分析,发现膨化铵油炸药在加入 TNT 之后安定性下降,诱导时间大大缩短,而放热量却大大增加,爆炸能量和威力也显著增加。最后用速率常数法计算了两种硝铵炸药的活化能 E 和指前因子 A 。

关键词: 硝铵炸药; 绝热分解; 加速量热仪

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

1 引言

由于硝铵来源广泛、价格便宜、含氧丰富、安全性好,用它制成的炸药威力较大、感度适中,所以硝铵在工业炸药中得到广泛应用^[1]。在长期贮存过程中,硝铵炸药都会或快或慢地发生分解,从而导致内部热量逐渐积累。由于硝铵炸药本身含有可燃剂和氧化剂,因而在隔绝氧气的情况下也有可能由分解转为燃烧甚至爆炸。因此,研究硝铵炸药在热作用下的分解反应对其安全贮存、运输和生产具有重要的指导意义。

目前,研究硝铵炸药热分解和稳定性的常用方法有差热分析法(DTA)和差示扫描量热法(DSC)。它们只能对很少的样品量进行测试(通常为几毫克,对于混合物不能反应样品的特性),而且 DTA 和 DSC 法无法测得分解产物的压力,在热安定性测试上存在很大的缺陷。本实验利用基于绝热原理设计的加速量热仪(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)来研究硝铵炸药的热分解过程,由于 ARC 在绝热分析上的特殊优势,可以完全消除样品量小和无法测量分解产物压力等不足^[2-4]。

2 实验

2.1 样品

所测试的膨化铵油炸药的主要成分为膨化硝酸铵(AN),外加一定比例的柴油;膨化铵梯油炸药是在膨

化铵油炸药的基础上外加一定量的梯恩梯(TNT)得到的。上述两种样品由南京理工大学精细化工系提供。

2.2 仪器与测试条件

测试所使用的仪器是由美国哥伦比亚科学工业公司生产的加速量热仪(ARC),ARC 原理及结构参见文献[2~4]。测试所使用的样品量及测试条件见表 1。

表 1 样品量及测试条件

Table 1 Mass of samples and measuring conditions

样品名称	膨化铵油炸药	膨化铵梯油炸药
样品质量/g	1.3640	0.7851
样品室质量/g	6.9167	7.0070
起始温度/°C	100	100
斜率敏感度/°C·min ⁻¹	0.020	0.020

3 结果与讨论

3.1 加速量热仪测试结果与分析

两种硝铵炸药的 ARC 测试结果如图 1 和图 2 所示,表 2 给出了它们的热分解特性参数。

从图 1 可以看出,膨化铵油炸药在 100 °C 时未发生放热反应,经过 14 个加热-等待-搜寻循环以后,在初始分解温度($T_{0,s}$,下标“s”表示样品与样品室组成的反应系统)171.09 °C 时量热仪探测到了放热,此时的放热速率即初始放热速率 $m_{0,s}$ 为 0.030 °C·min⁻¹(大于系统设定的斜率敏感度 0.020 °C·min⁻¹),之后温升速率持续增加,在系统温度达到 258.42 °C 时,反应系统的温度和压力出现了陡升,在 0.02 min 内温度由 258.42 °C 升高到 275.09 °C(对应的温升速率分别为 309.500 °C·min⁻¹和 833.500 °C·min⁻¹),压力由 4.74 MPa 升高到 7.67 MPa。反应系统在 298.97 °C 时达

收稿日期: 2002-09-14; 修回日期: 2002-11-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号:19802004)

作者简介: 朱华桥(1978-),男,硕士研究生,主要从事热分析动力学方面的研究。

到最大温升速率 $m_{m,s}$ ($1\ 194.000\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 经过 $0.08\ \text{min}$ 系统达到最高温度 $T_{f,s}$ ($324.96\ ^\circ\text{C}$), 测得系统的最高压力 $p_{m,s}$ 为 $7.67\ \text{MPa}$ 。

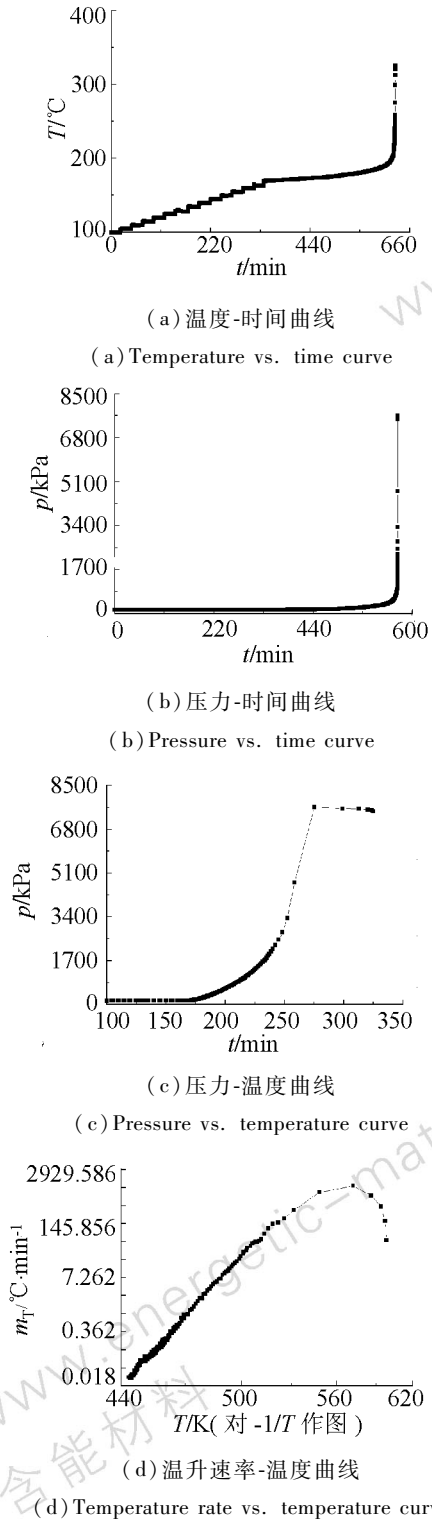


图 1 膨化铵油炸药绝热分解测试曲线
Fig. 1 Adiabatic decomposition curves of expanded AN-diesel oil explosive

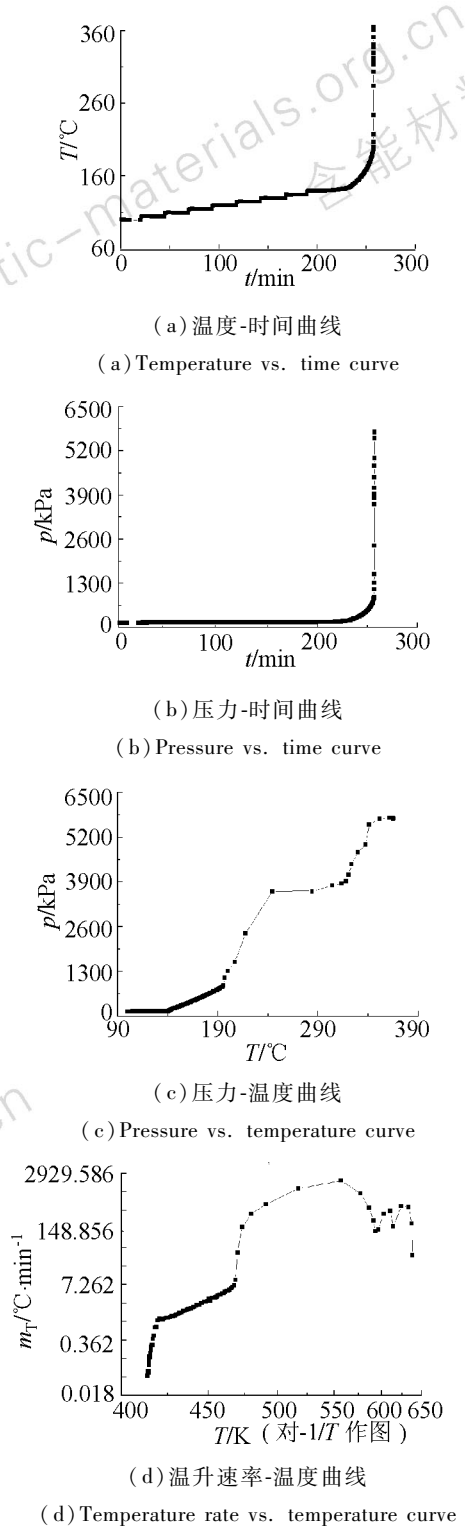


图 2 膨化铵梯油炸药绝热分解测试曲线
Fig. 2 Adiabatic decomposition curves of expanded AN-trinitrotoluene-diesel oil explosive

从图 2 可以看出,膨化铵梯油炸药在 $100\ ^\circ\text{C}$ 时也未发生放热反应,经过 8 个加热 - 等待 - 搜寻循环以

后,在 141.04 °C 时量热仪探测到了放热,此时的放热速率为 0.063 °C · min⁻¹ (大于系统设定的斜率敏感度 0.020 °C · min⁻¹),之后温升速率持续增加,在系统温度达到 217.70 °C 时,反应系统的温度和压力出现了陡升,在 0.02 min 内温度由 217.70 °C 升高到 243.89 °C (对应的温升速率分别为 552.500 °C · min⁻¹ 和 1 309.500 °C · min⁻¹),压力由 2.41 MPa 升高到 3.62 MPa。反应系统在 283.90 °C 时达到最大温升速率(2 000.500 °C · min⁻¹),经过 0.24 min 系统达到最高温度 365.06 °C,测得系统的最高压力为 5.96 MPa。

表 2 膨化铵油和膨化铵梯油炸药的热分解特性参数
Table 2 Thermal decomposition characteristic data of expanded AN-diesel oil explosives and expanded AN-trinitrotoluene-diesel oil explosives

样品名称	膨化铵油炸药	膨化铵梯油炸药
<i>M</i> /g	1.3640	0.7851
<i>T</i> _{0,s} /°C	171.09	141.04
<i>m</i> _{0,s} /°C · min ⁻¹	0.030	0.063
<i>m</i> _{m,s} /°C · min ⁻¹	1194.000	2000.500
<i>T</i> _{m,s} /°C	298.97	283.90
<i>T</i> _{f,s} /°C	324.96	365.06
ΔT _{ad,s} /°C	153.87	224.02
<i>p</i> _{m,s} /MPa	7.67	5.96
θ _{m,s} /min	240.80	38.22

注: *M* 为样品质量; *T*_{m,s} 为最大温升速率处的温度; θ _{m,s} 为从开始放热到出现最大温升速率所需时间。

3.2 测试数据的校正与分析

由于样品放出的热量除用来加热自身以外,还有一部分用来加热盛装样品的样品室,所以测试结果是样品和样品室所组成的整个反应系统的温度。当样品所放出的热量完全用于加热自身时,样品的实际温升和温升速率都要比测量值高。

ARC 实验中样品的绝热温升与测量值之间的关系为^[4]:

$$\Delta T_{ad} = \Phi \Delta T_{ad,s} \quad (1)$$

式中, ΔT_{ad} 和 $\Delta T_{ad,s}$ 分别为样品和反应系统(由样品和样品室组成)的绝热温升, $\Delta T_{ad} = T_f - T_0$, *T_f* 和 *T₀* 分别为样品的最高温度和初始分解温度; Φ 为热惰性因子, $\Phi = 1 + M_b C_{v,b} / MC_v$, *M* 和 *M_b* 分别为样品和样品室的质量, *C_v* 和 *C_{v,b}* 分别为样品和样品室的热容。 *T₀* 可通过下式计算:

$$T_0 = \left[\frac{1}{T_{0,s}} + \frac{R}{E} \ln \Phi \right]^{-1} \quad (2)$$

在零级或准零级反应条件下(*T₀* 附近),样品的初

始温升速率为:

$$m_0 = \Phi m_{0,s} \quad (3)$$

样品从初始分解温度 *T₀* 到最大温升速率所需时间 θ_{m_0} 为:

$$\theta_{m_0} = \theta_{m_{0,s}} / \Phi \quad (4)$$

根据绝热加速量热仪的温升速率方程^[4]

$$m_T = \frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} k \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}} \right)^n \quad (5)$$

可以求得

$$k = \frac{m_T}{\left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}} \right)^n \Delta T_{ad}} \quad (6)$$

由 Arrhenius 方程可得

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$$

当反应级数选取合适时, $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 成一直线,由直线斜率和截距就可以求出活化能 *E* 和指前因子 *A*。

表 3 膨化铵油和膨化铵梯油炸药的热分解特性参数的校正结果

Table 3 Thermal decomposition characteristic data of the two kinds of AN explosives modified by thermal inertia factor

样品名称	膨化铵油炸药	膨化铵梯油炸药
Φ	2.421	3.502
<i>T</i> ₀ /°C	165.30	128.52
<i>m</i> ₀ /°C · min ⁻¹	0.073	0.221
ΔT _{ad} /°C	372.52	784.52
<i>T</i> _f /°C	537.82	913.04
<i>m</i> _m /°C · min ⁻¹	2890.674	7005.751
θ _m /min	99.46	10.91
$\frac{p_{m,s}}{M}$ /MPa · g ⁻¹	5.62	7.59
<i>E</i> /kJ · mol ⁻¹	247.55	138.46
<i>A</i> /s ⁻¹	4.26 × 10 ²³	4.20 × 10 ¹²

注: $\frac{p_{m,s}}{M}$ 为单位质量反应物产生的气体压力。

表 3 给出了用反应系统的热惰性因子校正的膨化铵油炸药和膨化铵梯油炸药的热分解特性参数数据以及动力学参数的计算结果。动力学参数的计算采用速率常数法,具体计算方法参见相关文献[2~3]。从初始分解温度 *T₀* 来看,膨化铵梯油炸药要比膨化铵油炸药低 36.78 °C,说明膨化铵油炸药在加入 TNT 之后稳定性下降了,活化能的计算也说明这一点。从反应体

系的最高温度 T_i 和绝热温升 ΔT_{ad} 来看,膨化铵梯油炸药都比膨化铵油炸药高,可见膨化铵梯油炸药具有较高的爆温和爆热。从最大温升速率 m_m 来看,膨化铵梯油炸药要比膨化铵油炸药高出许多,可见膨化铵梯油炸药爆炸更加猛烈。从反应开始到出现最大温升速率所需时间 θ_m 来看,膨化铵梯油炸药低于膨化铵油炸药,说明一旦两种炸药同时出现分解,则膨化铵油炸药可以留出更多的时间供人们进行应急处理,因而膨化铵油炸药的安全性要比膨化铵梯油炸药好,从两种炸药单位质量产生的气体压力的比较也可以看出膨化铵油炸药更为安全。

4 结 论

(1) 硝铵炸药在进行激烈热分解之前,存在较长的缓慢分解反应,这段时间的长短取决于炸药的组成。

(2) 膨化铵油炸药在加入 TNT 之后安定性下降,

诱导时间大大缩短,但是放热量却大大增加了,爆炸能量和威力显著增加。

(3) 利用加速量热仪对硝铵炸药的热分解进行研究,不仅可以得到准确的初始分解温度,还可以得到整个分解过程中的温度、压力、温升速率等信息,这是 TG、DTA、DSC 等热分析手段所无法实现的。

参考文献:

- [1] 吕春绪,刘祖亮,倪欧琪. 工业炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1994. 77.
- [2] 王耘. 含能材料热安全性的绝热评价方法研究[D]. 北京:北京理工大学,1998.
- [3] 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,2002.
- [4] Townsend D I, Tou J C. Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter[J]. *Thermochemica Acta*, 1980, 37: 1 - 30.

Study on Adiabatic Decomposition of Expanded AN-diesel Oil Explosive and Expanded AN-trinitrotoluene-diesel Oil Explosive

ZHU Hua-qiao, QIAN Xin-ming, FU Zhi-min

(National Key Laboratory for Explosive and Safety Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The adiabatic stability of expanded AN-diesel oil explosives and expanded AN-trinitrotoluene-diesel oil explosives were tested by Accelerating Rate Calorimeter (ARC). According to the ARC data, a conclusion was drawn that after adding TNT to the expanded AN-diesel oil explosive, its stability decreased and the induction time reduced greatly, while the exothermic heat increased greatly, and the blasting energy and power also increased sharply. Finally, the activation energy E and frequency factor A were calculated by the velocity constant method.

Key words: nitroamine explosive; adiabatic decomposition; accelerating rate calorimeter