

文章编号: 1006-9941(2012)06-0731-04

石墨/硝酸钾的热行为及分解反应动力学研究

王惠娥^{1,2}, 沈瑞琪¹, 叶迎华¹, 吴立志¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 安徽理工大学化工学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 采用 TG-DSC 技术研究了不同配比下石墨/硝酸钾(C/KNO₃)药剂的热行为,通过 Friedman 法对 C/KNO₃ = 90/10 混合物热分解反应动力学参数进行了计算,结果表明:石墨/硝酸钾药剂反应为固相反应,在同一升温速率下配比不同分解反应特性不同,不同升温速率下同一配比分解特性也不同,分解过程复杂,存在三个以上的反应,其主反应的活化能在 102.84 ~ 374.27 kJ·mol⁻¹ 之间,指前因子大约在 3.25 ~ 10.39 s⁻¹。

关键词: 分析化学; TG-DSC; 石墨/硝酸钾; Friedman 法; 动力学参数; 活化能; 指前因子

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.015

1 引言

黑火药是军工和民用爆破领域常用的一种点火药剂,即使是在 21 世纪的今天,黑火药也以其特有的性能在民用爆破和军用枪械点火方面有着广泛的应用。但是,黑火药燃烧后残渣中可溶性硫酸盐对武器系统造成的腐蚀以及气相产物中硫氧化物对周围环境的污染,越来越引起人们的重视。在对药剂密度要求不高的点火系统中,使用 C/KNO₃ 型无硫点火药,可以避免使用黑火药点火带来的腐蚀污染等问题。一直以来,国内外研究学者都非常注重有关黑火药燃烧、爆炸性能的理论探讨,无硫点火药的探索也是黑火药替代物研究的一个重要方向^[1-3]。

一些资料中对颇具代表性的含能材料如 RDX 做了很多研究^[4-6],但是,对混合含能材料的研究还很不全面。本研究用石墨取代木炭与硝酸钾组成二元黑火药,结合同步 TG-DSC 联用技术,以及多元非线性拟合技术,对石墨-硝酸钾在不同条件下的热分解及热分解动力学过程进行研究,确定其遵循的机理函数 $f(\alpha)$,并求出活化能 E 和指前因子 A ,为二元黑火药的

研究提供一些科学依据。

2 实验

2.1 样品与试剂

实验中采用德国耐驰公司 STA449CTG-DSC 同步分析仪。石墨/硝酸钾取质量比见表 1。石墨(Graphite powder)灰黑色带有金属光泽的粉剂,化学纯(CP),含量 $\geq 99.85\%$,灼烧残渣 $\leq 0.15\%$,颗粒度 $\leq 30 \mu\text{m}$,熔点在 300 °C 以上。硝酸钾为无色透明结晶,分析纯(AR),熔点 334 °C。配制药剂时把所使用的 KNO₃ 用陶瓷球磨机研磨,过 220 目筛,取筛下物与石墨充分混合,混合均匀后把药剂在一定压力下压制成药柱切割成片状待用。

表 1 C/KNO₃ 配比

Table 1 C/KNO₃ Sample with different proportions

sample	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
C/KNO ₃	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	0/100

2.2 实验

TG-DSC 实验时,环境气体为 N₂ 气,进气速率为 20 mL/min,试样容器为三氧化二铝坩埚,参比物为三氧化二铝,升温速率为 20 K·min⁻¹。实验时样品 1[#] 温度范围控制在 30 ~ 1200 °C,其它样品温度范围都控制在 30 ~ 1000 °C。

收稿日期: 2011-11-17; 修回日期: 2012-01-05

作者简介: 王惠娥(1970-),女,博士研究生,主要从事起爆器材、光谱技术、激光与含能材料的相互作用方面的研究。

e-mail: huie1998@163.com

通讯联系人: 沈瑞琪(1963-),男,博士,教授,主要从事激光物理和化学、化学芯片技术、薄膜材料、含能材料的燃烧和爆炸控制技术等方面的教学和研究。e-mail: rqshen@mail.njust.edu.cn

3 结果与讨论

3.1 不同配方对 DSC 特征量的影响

图 1 为 C/KNO₃ 各样品在升温速率为 20 K·min⁻¹ 时 TG-DSC 曲线。

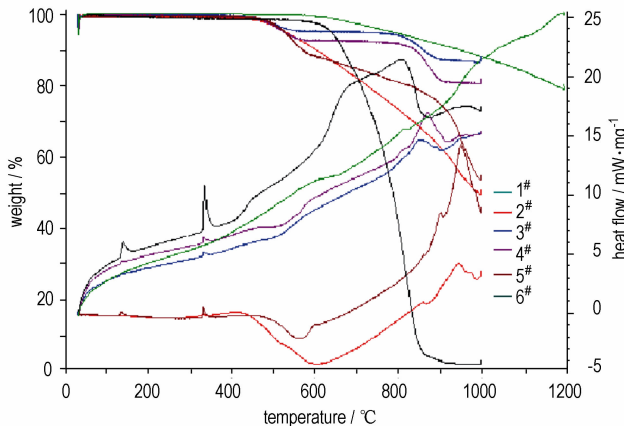
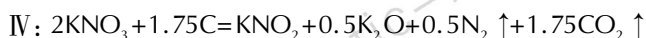
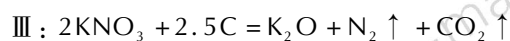
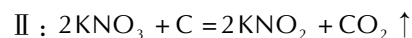
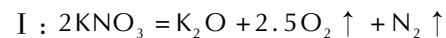


图 1 在 20 K·min⁻¹ 时 C/KNO₃ 的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of C/KNO₃ at 20 K·min⁻¹

由图 1 可见, 1[#] 为纯石墨样品, 温度升至 1200 °C 一直处于吸热过程, 失重很少, 质量没有大的变化; 6[#] 为纯硝酸钾样品, 在 30 ~ 1000 °C 的升温过程中完全分解, 在 132.11 °C 的吸热峰是硝酸钾的相变峰, 333.406 °C 开始的吸热峰是硝酸钾的熔化峰; 2[#] ~ 5[#] 样品除了有上述的共同特征峰外, 在 600 ~ 1000 °C 的范围内还存在一个反应峰。可以判断在未达到石墨的熔化温度时反应开始, 二者发生的是固相反应。反应条件不同, 生成物和效应不同。

一般认为, 硝酸钾与石墨反应主要存在以下几种反应类型^[7]:



这些反应都是基于热化学反应的角度, 反应复杂。对石墨硝酸钾反应各阶段产物进行测定, 发现在反应过程中以上几种情况都存在^[8], 没有很严格的区分界限, 只是在特定条件下有主反应和副反应之分。

表 2 是升温速率为 20 K·min⁻¹ 时不同 C/KNO₃ 样品在 400 ~ 1000 °C 时的 DSC 特征量。从中看出, 反应的起始温度和终止温度在发生波动, 反应的峰值温度逐渐升高, 随着硝酸钾含量的增加, 反应的放热有增加的趋势。这是由于硝酸钾含量增加, 使得石墨周

围硝酸钾密度加大, 反应时石墨与硝酸钾的接触面积增加, 硝酸钾的介入, 使石墨特殊的结构出现晶格松弛, 导致了更多的晶体缺陷, 打破了石墨固有的平衡和结构力学模式, 使其参加反应的条件降低。

3.2 不同升温速率对 DSC 特征量的影响

取 3[#] 样品做不同升温速率时的 TG-DSC 实验, 结果如图 2 所示。表 3 为 3[#] 样品不同升温速率下的 DSC 特征量。从图 2 可以看出, 随着升温速率的增加, 谱线上的特征峰仍然相对应。同一种药剂升温速率不同 TG-DSC 曲线存在着很大差异, 尽管起始温度、峰温、终止温度都较接近, 但是反应热区别很大。在升温速率为 10 K·min⁻¹ 时反应热最大。

表 2 C/KNO₃ 药剂 20 K·min⁻¹ 时 DSC 特征量

Table 2 DSC data of C/KNO₃ at 20 K·min⁻¹

C/KNO ₃	peak temperature / °C	enthalpy of reaction / J·g ⁻¹	initial temperature / °C	end temperature / °C
1 [#]	948.8	-1720	916.7	-
2 [#]	944.4	324.0	889.0	988.2
3 [#]	849.0	316.6	829.9	905.1
4 [#]	870.5	501.5	824.6	907.0
5 [#]	950.3	987.2	913.5	979.3
6 [#]	796.8	3566	625.6	855.4

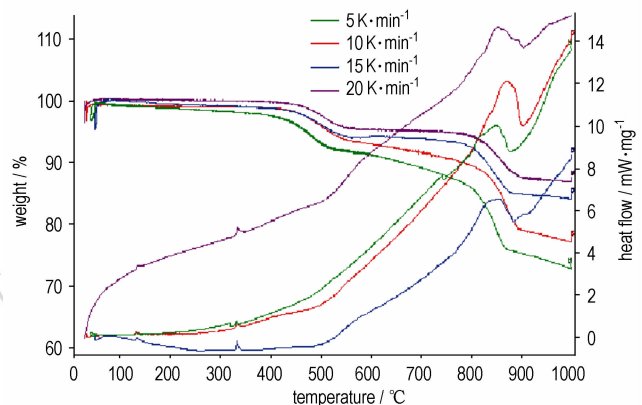


图 2 3[#] 号样品在不同升温速率下的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of 3[#] sample at different heating rates

表 3 3[#] 号样品在不同升温速率下的 DSC 特征量

Table 3 DSC data of sample 3[#] at different heating rates

β / K·min ⁻¹	peak temperature / °C	reaction heat / J·g ⁻¹	initial temperature / °C	end temperature / °C
5	848.64	141.4	818	913
10	869.64	668.7	814	910
15	850.18	234.6	815	904
20	851.06	316.6	816	901

3.3 活化能的计算

在以上实验基础上,采用无模式 Friedman 法对 3[#] 样品反应的活化能进行求算^[9]。Friedman 方程为:

$$\ln \left[\frac{\beta d\alpha}{dT} \right] = \ln Af(\alpha) - \frac{E}{RT}$$

式中, α 为转化率, A 为指前因子, β 为升温速率, T 为温度, $f(\alpha)$ 为反应机理函数, R 为气体常数。

在 DSC 曲线中纵坐标为 dQ/dt , 即反应的吸热或放热率。对一恒定加热速率的 DSC 曲线, 某一温度时的反应转化率 α 可由反应开始的温度到结束温度的 DSC 曲线下方的面积和反应峰的总面积之商求得 (基线延长线以上面积), 而 $d\alpha/dt$ 可以由 dQ/dt 除以反应峰总面积获得。以 $\ln \left[\frac{\beta d\alpha}{dT} \right] \sim \frac{1}{T}$ 作图便可以通过斜率和截距求得活化能 E 和指前因子 A , 所得结果如图 3、表 4 所示。

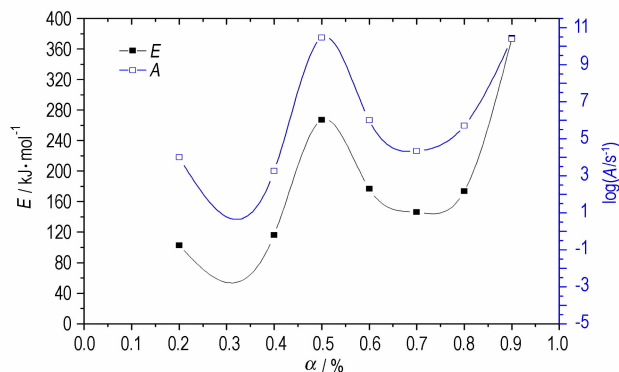


图 3 3[#]样品的 E 和 A 与 α 的关系曲线

Fig. 3 E and A values vs extent of conversion (α) curves for sample 3[#]

表 4 为不同转化率时 3[#]样品的活化能和指前因子

Table 4 The apparent activation energy (E) and pre-exponential factor (A) of sample 3[#] at different extents of conversion (α)

$\alpha/\%$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\log(A/\text{s}^{-1})$
20	102.84	3.99
40	116.37	3.25
60	179.67	5.99
70	146.10	4.33
80	173.58	5.70
90	374.27	10.39

从图 3 可以看出, 硝酸钾与石墨的反应不同于一般材料反应的规律, 图线出现了几次起伏。在转化率不断升高的过程中, 反应的活化能 E 和指前因子 A 发生了几次大的变化, 在温度不断升高的过程中受到了多个反应的控制, 可以断定在整个过程中至少存在三

个以上的反应, 这与实际反应结果相符。

4 结论

硝酸钾与石墨反应的 TG-DSC 测试发现, 在同一升温速率下药剂配方不同, 热分解特性也表现出了很大的不同。通过 $C/KNO_3 = 90/10$ 样品考察同一配比不同升温速率的热分解反应发现, 升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时反应热最大, 采用无模式 Friedman 法对 $C/KNO_3 = 90/10$ 样品的热分解过程进行动力学参数的计算, 从谱图中 E 、 A 与 α 的关系曲线看出硝酸钾与石墨的分解过程非常复杂。谱图所表现的复杂性与实际硝酸钾与石墨化学反应的复杂性对应, 研究表明硝酸钾与石墨至少存在三个以上的反应, 其中主反应的活化能在 $102.84 \sim 374.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 指前因子大约在 $3.25 \sim 10.39 \text{ s}^{-1}$ 之间。

参考文献:

- [1] Hussain G, Rees G J. Combustion of black powder[J]. *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17: 1-4.
- [2] 崔庆忠, 焦清介. 二元无硫黑火药研究[J]. 北京理工大学学报, 2004, 11. 24(11): 12-15.
CUI Qing-zhong JIAO Qing-jie. Study on Sulfur-Free black powder of two ingredients compositions[J]. *Transaction of Beijing Institute of Technology*, 2004, 11. 24(11): 12-15.
- [3] 崔庆忠. 硝酸钾/类木炭体系烟火药若干问题研究[D]. 博士学位论文. 北京: 北京理工大学, 2006.
CUI Qing-zhong. Study on Potassium Nitrate/analogous Charcoal Type Pyrotechnic[D]. Doctoral Dissertation. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2006.
- [4] 汤骞, 任雁, 杨利, 等. 一种判定 RDX 热分解机理函数与热稳定性的方法[J]. 火炸药学报, 2011, 34(1): 19-24.
TANG Zhan, REN Yan, YANG Li, et al. A new way to estimate the thermal decomposition mechanism function and thermal safety RDX[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2011, 34(1): 19-24.
- [5] 杨威, 姬月萍, 汪伟, 等. 1-甲基-2, 4-二硝基咪唑的合成及反应动力学[J]. 火炸药学报. 2010, 6. 33(3): 63-68.
YANG Wei, JI Yue-ping, WANG Wei, et al. Synthesis and kinetics of 1-methyl-2, 4-dinitroimidazole[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2010, 6. 33(3): 63-68.
- [6] PCT/US98/03810. Method for manufacture of black powder and black powder substitute[S].
- [7] 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 396-400.
Inorganic Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001: 396-400.
- [8] 高东升. 激光与含能材料作用机理研究[D]. 南京: 南京理工大学. 2006.
GAO Dong-sheng. The Research of Interaction Mechanism between Laser and Energetic Materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [9] Friedman Henry L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic[J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1964, 6(1): 183-195.

Thermal Behaviour and Decomposition Reaction Kinetics of Graphite/potassium Nitrate

WANG Hui-e^{1,2}, SHEN Rui-qi¹, YE Ying-hua¹, WU Li-zhi¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Thermal behaviours of graphite/potassium nitrate (C/KNO₃) with different proportion were studied by TG-DSC technique. The kinetic parameters of thermal decomposition reaction for C/KNO₃ = 90/10 mixture were calculated by Friedman's method. Results show that thermal decomposition of C/KNO₃ is solid-phase reaction. At the same heating rate, proportion and the decomposition characteristics are different. At different heating rates, proportion is same but the decomposition characteristics are also different. C/KNO₃ decomposition process is very complex with three or more reactions. Activation energy of the main decomposition reaction is between 102.84 ~ 374.27 kJ · mol⁻¹ and the pre-exponential factor between about 3.25 ~ 10.39 s⁻¹.

Key words: analysis chemistry; TG-DSC; graphite/potassium nitrate; Friedman's method; kinetic parameters; activation energy; exponential factor

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.015



2012 年火炸药技术学术研讨会召开

2012 年火炸药技术学术研讨会于 2012 年 10 月 25 日 ~ 28 日在江西南昌举行。会议由火炸药燃烧国防科技重点实验室、中国兵工学会火炸药专业委员会和总装备部火炸药技术专业组共同承办。来自北京理工大学、南京理工大学、总装陆装科技部、中国工程物理研究院、航天科技集团公司等从事火炸药工作研究的 150 余名专家与学者参加了本次会议。会议围绕炸药及应用技术、固体推进剂及应用技术、发射药及装药技术和分析测试技术 3 个专题展开交流和研讨。会议共有 6 个大会报告, 涉及炮兵防空兵弹药、发射药及装药、固体推进剂技术、不敏感熔铸炸药以及国外火炸药技术的研究进展和发展展望。

会议论文集收录了 178 篇学术论文, 内容涉及高能量密度化合物的合成与应用、新型含能材料及功能材料的合成与应用、火炸药理化分析与测试新技术、钝感火炸药技术、新型火炸药技术、火炸药安全性能、检测及评估新技术、火炸药装药新技术、火炸药数值模拟仿真技术、火炸药燃烧与爆轰理论及测试技术、新概念火炸药及其它新技术等领域。会议为火炸药行业科研工作者搭建了一个科技交流的平台。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 林聪妹 供稿)