

文章编号: 1006-9941(2011)06-0646-04

无硫黑火药的热分解动力学研究

俞进阳, 陈利平, 姜夕博, 彭金华

(南京理工大学化工学院安全工程系, 江苏 南京 210094)

摘要: 用差示扫描量热仪, 在四种升温速率下, 测定了 $\text{KNO}_3/\text{C} = 65/30$, $\text{KNO}_3/\text{C} = 75/15$ 两种组分配比的无硫型黑火药的 DSC 曲线, 并与普通黑火药的热分解数据与热行为进行了对比。在实验结果对比分析的基础上, 运用 Kissinger、Ozawa 和 Šatava-Šesták 方程求解了黑火药发生热分解时的活化能和指前因子。结果表明: 无硫黑火药与普通黑火药相比, 起始分解温度降低, 放热值降低, 其中含碳量较低的黑火药, 无硫黑火药活化能升高, 机械感度也较低。

关键词: 物理化学; 黑火药; 热分解; 差示扫描量热法(DSC); 活化能

中图分类号: TJ55; O79; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.011

1 引言

黑火药作为动力源用于装填各种烟火制品, 使其升空、旋转、前进、后退、抛射等。在民间娱乐烟花爆竹生产中, 几乎每个花炮产品都要用到黑火药。而在军用上, 多数弹药中也少不了它。在燃烧弹、照明弹、宣传弹中就是利用黑火药作抛射药, 将装填物从弹体内抛出。黑火药还可用于爆破药、点火药、扩焰药、导火索、延期药等^[1-2]。但是由于含硫黑火药较为敏感, 在制作、储藏、运输过程中事故时有发生, 人员伤亡和经济损失极为严重。另外, 黑火药在燃烧之后产生的可溶性的硫酸盐会腐蚀设备, 限制了其使用领域, 因此无硫型的黑火药逐渐被提上研究的日程。目前, 国内外很多学者都对无硫型黑火药的最优配方、优化配方的输出效应等进行了研究。而导致事故的主要危险因素中首当其冲的是热能。研究热对于黑火药的影响就显得尤为重要。本文采用差示扫描量热法 DSC, 在多个升温速率下得到了两种不同配比的无硫型黑火药的 DSC 曲线, 并与普通黑火药进行对比分析, 并运用 Kissinger 法、Ozawa 法和 Šatava-Šesták 法对实验数据进行了计算^[3-4], 得到了相应的反应动力学参数和这

几种黑火药体系的最可几反应机理。

2 实验部分

2.1 实验原料与设备

硝酸钾: 纯度 99.4%; 碳素粉: 纯度 97%; 硫磺: 纯度 99%, 细度均为 100 ~ 120 目。所有原料均为厂家生产中所使用的原料。

热分析仪器: 瑞士 METTLER 公司制造的 DSC1 型差示扫描量热仪。量热精度: 0.1%, 温度精度: 0.02 °C。

实验条件: 高纯氮气氛围, 空坩埚作为参比坩埚, 空气作为参比物, 实验温度范围: 室温 ~ 500 °C, 升温速率为 2, 5, 10, 20 °C · min⁻¹, 坩埚: METTLER 进口标准 40 μL 铝坩埚, 样品量为 2 mg 左右。

2.2 实验过程

原料在经过烘干、过筛之后, 按照比例称量干混, 保干待用。各样品代号与成份组成见表 1。

表 1 样品组成

Table 1 Formulation of samples

sample	mass proportion
1#	$\text{KNO}_3/\text{C} = 65/30$
5#	$\text{KNO}_3/\text{C} = 75/15$
1A#	$\text{KNO}_3/\text{C}/\text{S} = 65/30/5$
5A#	$\text{KNO}_3/\text{C}/\text{S} = 75/15/10$

Note: The proportion of 1#, 5# is not turned in to percentages in order to show their connection of corresponding normal black powder expressly.

收稿日期: 2010-10-26; 修回日期: 2011-01-14

基金项目: 国家科技支撑计划课题基金资助(2008BAK40B01)

作者简介: 俞进阳(1986-), 女, 博士研究生, 主要从事烟火药的热分解动力学研究。e-mail: jyju009@sina.com

通讯联系人: 陈利平(1981-), 女, 讲师, 主要从事化学反应热安全研究。e-mail: clp2005@hotmail.com

2.3 实验数据

各种比例的黑火药的 DSC 曲线如图 1 所示。

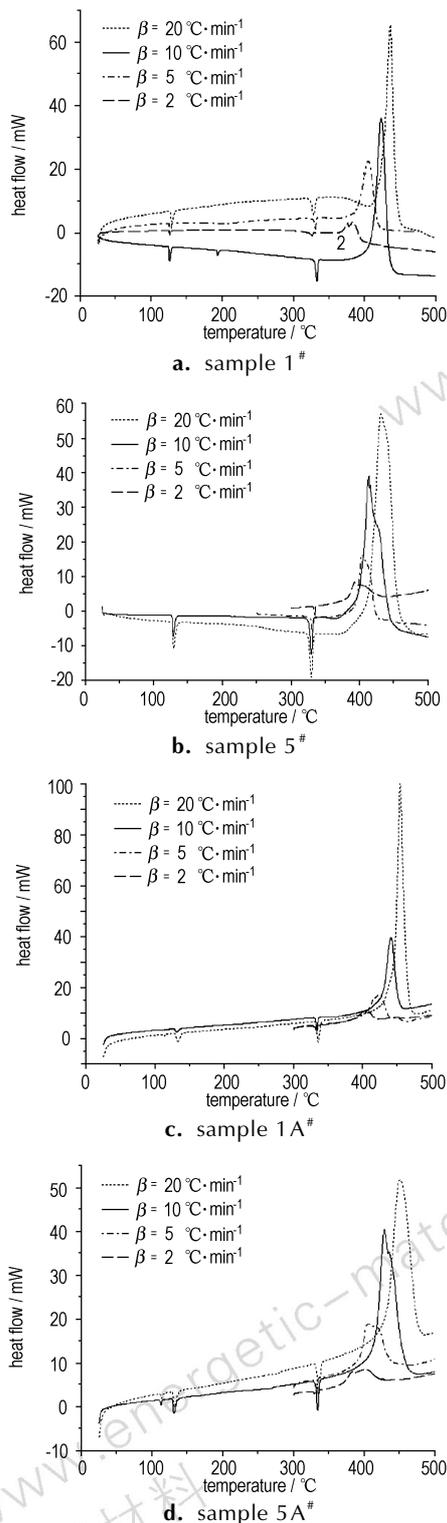


图 1 1[#]、5[#]和 1A[#]、5A[#]黑火药在 2、5、10、20 °C·min⁻¹ 时的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of black powders 1[#], 5[#], 1A[#] and 5A[#] at heating rates of 2, 5, 10, 20 °C·min⁻¹

图 1 中放热峰所对应的升温速率(β), 起始分解温度(T_{onset}), 峰温(T_p)及反应的归一化放热值(normalized)等热力学数据见表 2。

表 2 黑火药的放热峰数据

Table 2 Exothermic peaks for black powder

sample	β /°C·min ⁻¹	T_{onset} /°C	T_p /°C	normalized /kJ·g ⁻¹
1 [#]	2	364	371	1.84
	5	385	400	1.98
	10	410	425	2.32
	20	423	441	1.28
5 [#]	2	384	392	2.51
	5	392	404	2.16
	10	398	416	2.08
	20	408	435	2.32
1A [#]	2	378	405	2.48
	5	394	423	2.03
	10	428	443	2.20
	20	445	476	2.41
5A [#]	2	371	384	2.52
	5	392	403	2.83
	10	416	430	2.55
	20	432	454	2.44

Note: β , heating rate; T_{onset} , initial exothermic temperature; T_p , peak temperature of exothermic peak; normalized represents normalized heat value.

3 结果与讨论

3.1 热分解机理

从图 1a 和图 1b 可以看出, 128 °C 左右出现第一个吸热峰, 此处为 KNO_3 由 α 晶型转变为 β 晶型, 330 °C 左右出现的第二个吸热峰为硝酸钾融化所致^[5]。比较图 1c 和图 1d 与图 1a 和图 1b 发现在 110 °C 处多出一个吸热峰, 此峰对应于硫磺的熔化。

图 1 中当升温速率降低时, 仪器的分辨率提高, 放热峰裂变成两个峰, 将木炭分解放热与硝酸钾、木炭反应放热中区分出来。比较无硫型黑火药与普通黑火药发现加入硫磺之后, 起始放热温度会向高温区移动。可能是因为普通黑火药中硫磺吸热汽化, 阻滞了反应的进行。

另外, 加入硫磺之后, 归一化的放热值均有不同程度的增大。这是因为木炭属于多空疏松结构, 并且与硝酸钾晶粒的界面间存在空隙, 而硫磺属于无定形结构, 受热之后熔化, 填补了这部分空隙, 使体系的导热性变好。而反应所产生的热量也未用来加热空隙中的气体, 从而放出更多的热量。参照文献[6], 普通黑火

药的热分解主要由硫磺的相变、熔化及硝酸钾的晶型转变; 硝酸钾的熔化; 木炭与熔融态的硝酸钾、硫磺的化学反应三步完成。相较之下, 无硫型的黑火药只有两步: 硝酸钾的相变与熔化, 木炭与熔融态的硝酸钾进行反应。从这里也可以解释为何普通黑火药的放热量比较大。这两种反应都是典型的固态反应。普通黑火药在硫磺熔化之后会与硝酸钾发生预点火反应, 所产生的热量通过热传导, 使相邻一层的药剂发生反应, 继续放出更多的热量, 支持反应进一步发生。而无硫型的黑火药预反应发生在硝酸钾熔化之后, 因此反应放出的热量不如普通型黑火药。

3.2 热分解反应动力学参数计算

利用 Kissinger、Ozawa 方程^[7] 计算出无硫型黑火药与普通黑火药热分解过程的表观活化能, 指前因子以及拟合曲线的相关系数 R , 结果见表 3 和表 4。

表 3 Kissinger 法计算出的热分解反应动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of thermal decomposition reaction calculated by Kissinger's method

sample	$E_k / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/s^{-1})$	R
1 [#]	110.04	17.95	0.9945
1A [#]	122.86	19.22	0.9807
5 [#]	196.33	33.41	0.9860
5A [#]	115.18	18.44	0.9920

表 4 Ozawa 法计算出的热分解动力学分析参数

Table 4 Kinetic parameters of thermal decomposition reaction calculated by Ozawa's method

sample	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R
1 [#]	116.30	0.9954
1A [#]	128.12	0.9840
5 [#]	197.57	0.9876
5A [#]	120.46	0.9934

对比两个表中数据可以看出, 两种方法处理得到的活化能误差在可接受范围之类, 1[#] 系列黑火药加入硫磺之后, 活化能的变化并不是很明显, 但是 5[#] 系列黑火药加入硫之后, 活化能降低大幅度。

对比两种无硫型的黑火药, 随着碳含量的降低, 活化能明显增高了 76%。而参照表 1 中的归一化放热值发现, 随着碳含量的降低, 其输出热效应并没有受到影响。因此在选择药剂的时候, 出于安全因素的考虑, 应当选用含碳量较低的药剂。

对于两种无硫型黑火药 DSC 曲线形状大体相同, 但是活化能却有明显差异, 针对这种情况, 取升温速率

为 $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC 数据, 采用 Šatava-Šesták 法对该单条非等温曲线进行分析, 筛选出相应的机理函数。所得结果见表 5。

表 5 Šatava-Šesták 法计算得到的热分解动力学分析参数

Table 5 Kinetic parameters of thermal decomposition reaction calculated by Šatava-Šesták's method

sample	$F(\alpha)$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/s^{-1})$	R
1 [#]	$\alpha^{\frac{1}{3}}$	122.67	20.02	0.9999
1A [#]	$\alpha^{\frac{1}{2}}$	138.46	21.99	0.9996
5 [#]	$1 - (1 - \alpha)^2$	218.59	36.92	0.9809
5A [#]	$\alpha^{\frac{1}{2}}$	133.44	21.39	0.9973

Note: $F(\alpha)$, most probable mechanism function.

从表 5 可以看出, 两种无硫型黑火药最后筛选出来的反应机理函数是不一样的, 因此可以初步证明随着碳含量的减少, 反应机理发生了改变, 才导致两者活化能相差较大。1[#] 无硫型黑火药的反应机理符合 Mampel Power 法则, 5[#] 符合级数反应, 为二级反应^[8]。

3.3 机械感度

参照国军标的有关实验方法, 分别测试了普通黑火药和无硫黑火药的撞击感度和摩擦感度。撞击感度测试条件以及对样品的要求参照 GJB772A-1997 的 601.1, 摩擦感度测试条件等参照 GJB772A-1997 的 602.1^[9]。

表 6 无硫型黑火药与普通黑火药机械感度对比

Table 6 Comparison of mechanical sensitivity of sulphur-free and ordinary black powder

sample	impact sensitivity/%	friction sensitivity/%
1 [#]	0	32
5 [#]	18	16
1A [#]	24	66
5A [#]	62	30

从表 6 可以看出, 无硫型黑火药较之普通黑火药, 撞击感度和摩擦感度有较大降低。可见硫磺组分会使得黑火药对于机械作用更敏感。究其原因可能是硫磺填充于样品的空隙中, 使得样品密度变大, 空隙小, 所以机械能转化成的热能不易向外部散热, 而更多地集中在样品内部, 导致了最后的爆炸等反应现象。

4 结论

(1) 根据热分析结果来看, 无硫型黑火药的放热起始分解温度降低, 归一化的放热值也相应降低。运用 Kissinger、Ozawa 方程对两种烈性的黑火药热分解

动力学参数计算,从计算结果可以看出,5[#]加入硫之后,活化能降低。1[#]、5[#]活化能相差比较大。通过Šatava-Šesták 方程筛选反应机理函数,1[#]符合Mampel Power 法则,5[#]符合级数反应,为二级反应。

(2) 结合机械感度来看,无硫型黑火药较之普通黑火药,制造、贮存、运输、使用过程中的安全性都有一定的提高。

参考文献:

- [1] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2007.
- [2] 崔庆忠, 焦清介, 任慧. 无木炭型黑火药研究[J]. 含能材料, 2005, 13(6): 389-391.
CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie, REN Hui. Study on charcoal-free black powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(6): 389-391.
- [3] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [4] Turcotte R, Fouchard R C, Turcotte A M, et al. Thermal analysis of black powder[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 73: 105-118.
- [5] 董海山, 胡荣祖, 姚朴, 等. 含能材料热谱集[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [6] 任慧, 崔庆忠, 焦清介. 黑火药的热分解过程与反应动力学参数研究[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 29-32.
REN Hui, CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie. Thermal decomposition and kinetic parameters of black powder reaction[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 29-32.
- [7] Takeo Ozawa. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [8] Pourmortazavi S M, Hajimirsadeghi S S, Kohsari I, et al. Thermal decomposition of pyrotechnic mixtures containing either aluminum or magnesium powder as fuel[J]. *Fuel*, 2008, 87: 244-251.
- [9] GJB772A-1997. 炸药试验方法[S].

Thermal Kinetics of Sulphur-free Black Powder

YU Jin-yang, CHEN Li-ping, JIANG Xi-bo, PENG Jin-hua

(Department of Safety Engineering, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Thermal analysis curves of two proportions of sulphur-free black powders were measured by differential scanning calorimetry (DSC) at heating rates of 2, 5, 10, 20 °C · min⁻¹. The data and thermal behaviors were contracted between sulphur-free black powder and ordinary black powder. On the base of experiment data, activation energy and pre-exponential factor of black powder were calculated according to Kissinger's equation, Ozawa's equation and Šatava-Šesták's equation. Results indicate that the initial exothermic temperature, heat release and mechanical sensitivity of sulphur-free black powder are lower than these of ordinary one when active energy is higher.

Key words: physical chemistry; black powder; thermal decomposition; DSC; active energy

CLC number: TJ55; O79; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.011