

文章编号: 1006-9941(2001)02-0053-04

氧化剂/可燃物二元体系热分解动力学

王 鹏, 金韶华, 松全才, 薛之娟

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 利用差热分析技术研究了四种燃料(MEL, PVA, MC, AC)及其和氧化剂组成的二元混合物的热分解反应, 并进行了唯象动力学分析。结果表明, 氧化剂/燃料二元体系的热分解较为复杂。利用 Kissinger 方法进行数据处理, 发现一些混合物的热分解反应的 T_p - β 关系不符合 Kissinger 方程的条件, 对此进行了分析。同时, 估计了氧化剂/燃料在燃烧过程中的相互作用。

关键词: 气体发生剂; 氧化剂; 燃料; 热分解; 燃烧

中图分类号: O643; TQ564.2

文献标识码: A

1 引言

气体发生剂(Gas Generation Compositions, GGC)是一种重要的化学复合物, 应用广泛^[1]。GGC的基本组分是氧化剂和可燃物, 在燃烧时二者快速反应, 释放出大量气体产物^[2]。近来关于 GGC 的报道甚多^[3-16], Scheffee^[7]报道了一种无毒、难燃、含有硝基胍的 GGC; Wilson^[11]报道了具有低温气体燃烧产物的 GGC; Sysoev^[12]介绍了一种气体产物燃烧温度小于 350 °C 的高含氮量的 GGC; Zenner^[15]则报道了由硝基胍、硝酸铵-高氯酸铵、燃烧助剂、相稳定剂组成的 GGC。从引燃和安全角度看, 氧化剂/可燃物体系热分解特性十分重要, 根据 $\Phi-K$ 热引燃理论^[17], 在其它因素如物理性质、尺寸、传热性近似条件下, 热引燃的决定因素是化学反应速率。根据热自燃理论^[11]:

$$d_{kp}^2 = d_0 T_{kp}^2 e^{U/RT}$$

式中, d_{kp} 为材料装药的临界安全尺寸, d_0 为常数, T_{kp} 为临界温度, U 为常数值, 和材料的化学动力学性质有关, R 为摩尔气体常数, T 为温度。

在 d 相同时, T_{kp} 不可能有数量级变化, 而 $e^{U/RT}$ 的值则具有决定意义, 所以为了预估 GGC 点燃性质, 研究典型的双元体系的热分解动力学十分必要。

在研究工作中, 选取了常用的三种氧化剂 KNO_3 , $NaNO_3$, NH_4NO_3 , 燃料则选用了天然或经过处理的甲

基纤维素(MC)、醋酸纤维素(AC)、合成高分子聚合物聚乙烯醇(PVA)和低分子化合物三聚氰胺(MEL)。

为了保证实验数据的可靠性, 代表性强, 我们进行了多次不同升温速率(β)的平行实验, 并采用 Kissinger^[18]和 Ozawa^[19]的非等温反应动力学公式进行处理。

2 实验部分

2.1 仪器及实验条件

PCR-1 型差热分析仪, 气氛为静态空气; 单一化合物取 3~4 mg, 混合物质量比为 1:1。

2.2 样品

KNO_3 、 $NaNO_3$ 、 NH_4NO_3 分析纯, 北京红星化工厂; AC, 化学纯, 中国医药上海化学试剂站; MC, 化学纯, 北京化学试剂公司; MEL, 化学纯, 北京都利化工公司; PVA, 分析纯, 上海化学试剂采购站。

3 实验结果与讨论

在图 1~4 中列出了不同氧化剂/燃料二元体系的热分解的 DTA 曲线。

由图可看出, 不同氧化剂/燃料的 DTA 曲线明显不同。就燃料自身讲, 低分子全合成物 MEL 受热分解呈吸热效应, 而其余三种高分子都表现为放热反应; 它们和 NH_4NO_3 的混合物在低温时表现出 NH_4NO_3 自身晶型转变的特征, 只不过具体的温度值稍有变化, 三种高分子化合物和氧化剂混和后的反应呈现放热效应, 而低分子的 MEL/氧化剂混合物仍然表现为吸热反应, 这可能是由于二者混和后反应的放热小于 MEL 本

收稿日期: 2000-06-23; 修回日期: 2000-10-23

作者简介: 王鹏(1951-), 男, 教授, 从事含能材料及精细有机化学品合成研究, 发表论文数篇。

身吸热的缘故,这个特性可能对 MEL/氧化剂混合物的燃烧过程有影响。PVA, AC, MC 和氧化剂 KNO_3 、 NaNO_3 的混合物反应均呈现放热效应,和 NH_4NO_3 混合物一样,低温时,可呈现出 KNO_3 、 NaNO_3 的晶型转变特征峰,但是也有复杂的表现,例如 MC/NaNO_3 混合物反应在 $314.2\text{ }^\circ\text{C}$ 处的吸热峰, AC/KNO_3 反应在 $341.2\text{ }^\circ\text{C}$ 处的吸热峰。

由所研究的燃料化学结构来看,四种燃料的结构属于三种类型, MEL 是全合成的低分子化合物, PVA 是全合成的高分子化合物,而 MC、AC 则属于天然高分子的衍生物。MEL 具有固定熔点,分解时吸热, PVA 则不熔化,表现为放热分解, MC、AC 未呈现明显融化。

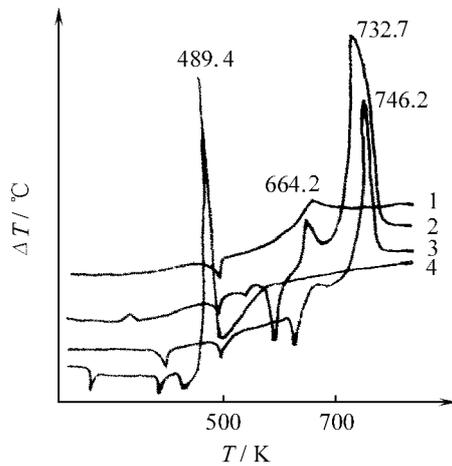


图1 PVA, PVA/氧化剂热分解 DTA 曲线 ($\beta = 10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig.1 DTA curves of thermal decomposition of PVA, PVA/oxidant
1—PVA, 2—PVA/ NaNO_3 , 3—PVA/ KNO_3 , 4—PVA/ NH_4NO_3

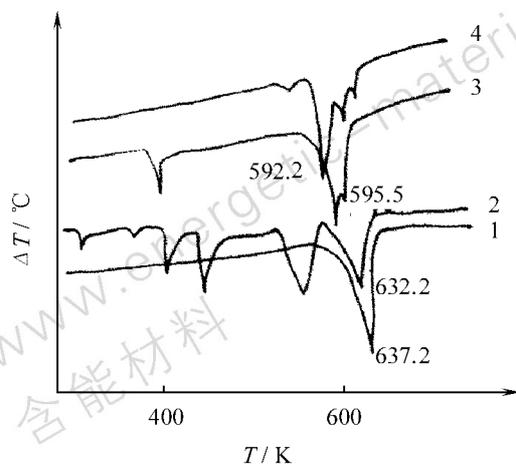


图2 MEL, MEL/氧化剂热分解 DTA 曲线 ($\beta = 10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig.2 DTA curves of thermal decomposition of MEL, MEL/oxidant
1—MEL, 2—MEL/ NH_4NO_3 , 3—MEL/ KNO_3 , 4—MEL/ NaNO_3

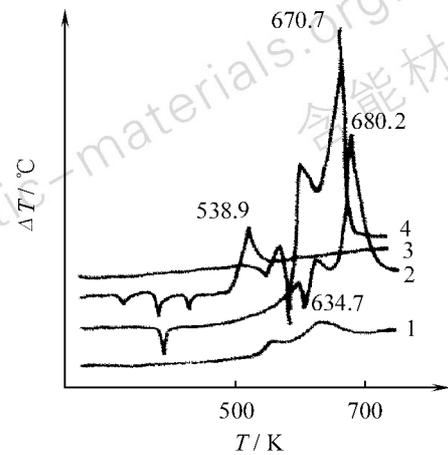


图3 AC, AC/氧化剂热分解 DTA 曲线 ($\beta = 10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig.3 DTA curves of thermal decomposition of AC, AC/oxidant
1—AC, 2—AC/ KNO_3 , 3—AC/ NH_4NO_3 , 4—AC/ NaNO_3

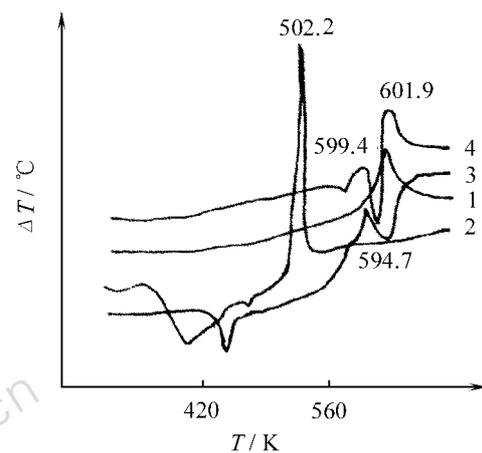


图4 MC, MC/氧化剂热分解 DTA 曲线 ($\beta = 10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig.4 DTA curves of thermal decomposition of MC, MC/oxidant
1—MC, 2—MC/ NH_4NO_3 , 3—MC/ KNO_3 , 4—MC/ NaNO_3

由 DTA 曲线特征来看, PVA 热分解峰顶温度 T_p 和升温速率 β 间关系完全不遵循 Kissinger 原则, 即随 β 值的加大, T_p 不是呈规律性地升高, 而是离散性地维持在某值, 当 β 值分别为 $2, 5, 10, 20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, T_p 值相应为 $681.4, 674.0, 664.2, 676.5\text{ K}$ 。这种现象说明, 在 DTA 技术条件下, PVA 的热分解属于纯固相反应, 气体分解产物对于其热分解过程没有加快或抑制。这样就不能使用 Kissinger 的公式求得 PVA 热分解的唯象动力学数据 E 和 A 。PVA 和氧化剂 KNO_3 、 NaNO_3 二元混合物受热后反应的 DTA 曲线特征遵循 Kissinger 的规律, 可用 Kissinger 公式计算出 E 和 A

值,而 PVA 和 NH_4NO_3 二元混合物反应的 DTA 曲线特征和 PVA 一样,也不遵循 Kissinger 规律,对于 PVA 与 NH_4NO_3 二元混合物,反应规律似乎仍遵循固相反应原则。

MEL 自身的热分解反应及它和三种氧化剂的二元混合物反应的 DTA 曲线特征都符合 Kissinger 规律,可以计算求得其唯象动力学数据 E 、 A 。

MC 和 AC 天然高分子衍生物热分解 DTA 曲线特征基本遵循 Kissinger 规律,但是 MC/ NH_4NO_3 、MC/ NaNO_3 及 AC/ KNO_3 混合物反应也不遵循 Kissinger

规律。

这些不遵循 Kissinger 规律的实验现象一方面说明,反应属于固相反应,另一方面也说明,应使用其它动力学研究方法(例如布氏计量气法)进行研究^[17],以求取动力学参量。

在表 1 中列出了这几种燃料与氧化剂二元混合物反应的唯象动力学 E 、 $\lg A$ 数据。表 2 中则分别列出了相当于燃烧时凝聚相表面温度达到 400 °C 时的反应速率常数 $k_{400\text{ °C}}$ 和对应于撞击时热点内温度(1 000 K)时的反应速率常数 $k_{1\,000\text{ K}}$ 。

表 1 KNO_3 、 NaNO_3 、 NH_4NO_3 与可燃物二元体系的热分解动力学参量

Table 1 Formal kinetic parameters of the thermal decomposition of systems of KNO_3 、 NaNO_3 、 NH_4NO_3 and fuels

	PVA		MEL		MC		AC	
	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$						
	114.34	8.44	233.01	19.37	239.85	21.51	219.21	17.25
KNO_3	202.48	13.97	274.59	23.24	128.31	10.89	291.11	22.49
NH_4NO_3	74.17	7.15	126.78	11.57	223.58	33.32	321.40	31.39
NaNO_3	384.41	27.24	380.08	33.55	623.51	57.10	144.68	12.03

注: 1) 划横线的数据只有参考价值,其值不准确,因为 DTA 数据并不遵循 Kissinger 规律。

表 2 KNO_3 、 NaNO_3 、 NH_4NO_3 与可燃物二元体系的热分解反应速率常数

Table 2 Constant of reaction rate of the thermal decomposition of systems of KNO_3 、 NaNO_3 、 NH_4NO_3 and fuels s^{-1}

	PVA		MEL		MC		AC	
	$k_{400\text{ °C}}$	$k_{1\,000\text{ K}}$	$k_{400\text{ °C}}$	$k_{1\,000\text{ K}}$	$k_{400\text{ °C}}$	$k_{1\,000\text{ K}}$	$k_{400\text{ °C}}$	$k_{1\,000\text{ K}}$
	3.72×10^{-1}	2.957×10^{-2}	1.73×10	1.46×10^7	7.88×10^{-2}	9.55×10^8	5.43	1.97×10^6
KNO_3	16.35×10^{-2}	2.24×10^3	8.51×10	7.84×10^8	8.56	1.50×10^4	7.93×10^{-1}	1.92×10^7
NH_4NO_3	5.0	3.78×10^3	5.37×10	8.81×10^4	9.25×10^5	4.33×10^{11}	2.84×10^6	4.03×10^{14}
NaNO_3	2.55×10^{-3}	1.43×10^7	1.05×10^4	4.99×10^{13}	1.74×10^7	3.45×10^{23}	6.4	2.99×10^7

注: 1) 划横线的数据只有参考价值,其值不准确,因为 DTA 数据并不遵循 Kissinger 规律。

表 1 中最小的 E 值(PVA/ NH_4NO_3 二元体系)为 74.17 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 最大的 E 值(MC/ NaNO_3)为 623.51 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 但这只有参考价值,因为二者 DTA 曲线 T_p 值和 β 关系不遵循 Kissinger 规律; 对于大多数的 $T_p - \beta$ 关系遵循 Kissinger 规律的样品讲, E 值处于 126.78 ~ 384.71 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 间,和大部分含能材料热分解反应的 E 值相近,表明这些体系和含能材料的热分解动力学性质相近。

表 2 中,MC/ NaNO_3 体系的 $k_{400\text{ °C}}$ 的值最大为 $1.74 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 其次则是 MEL/ NaNO_3 体系($k_{400\text{ °C}} = 1.05 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$), NH_4NO_3 /燃料的 $k_{400\text{ °C}}$ 值都较高, KNO_3 /燃料的 $k_{400\text{ °C}}$ 值都较小。经分析 MC 体系的 $k_{400\text{ °C}}$ 值最大,表示在正常燃烧时,凝聚相表面的反应

速率较高,但这有待于燃烧试验的证实。

对 $k_{1\,000\text{ K}}$ 值来讲,MC/ NaNO_3 的值最大,达 10^{23} 数量级, KNO_3 /燃料的 k 值较小。这种特性和相应的二元体系引燃性有一定联系,根据弗郎克-卡敏涅茨基热引燃的公式^[20]。

$$\delta = Ae^{-E/RT} \cdot d^2 \cdot (RT/E) \cdot (Q/\lambda)$$

式中, δ 为热引燃准数,和材料引燃时的几何形状有关; A 为材料热分解反应动力学表观指前因子; E 为材料热分解反应动力学表观活化能; d 为热引燃时材料几何形体的尺寸; R 为摩尔气体常数; Q 为材料热分解反应焓; λ 为材料的热导率。

当反速率常数 $k_{1\,000\text{ K}}$ 值大时,在其它的物理化学性质相近条件下, $k_{1\,000\text{ K}}$ 值大的混合物容易出现热引

燃,因此 MC/NaNO₃, AC/NH₄NO₃ 两种混合物最容易引燃,而 KNO₃/燃料系列混合物较难引燃。这和我们研究这类化合物引燃、大气压下燃烧观察到的结果相符^[21],表明 k_{1000K} 值大小对于引燃确有作用。MEL/NaNO₃ 的值 k_{1000K} 较 PVA/NaNO₃, MC/NaNO₃, AC/NaNO₃ 值都大,但由于在热分解时总的呈现吸热效应,所以尽管 MEL/NaNO₃ 的 k_{1000K} 值大,但引燃反而困难。

由燃烧稳定性的条件来看^[22],稳定燃烧时的凝聚相应有一定温度的加热层,样品的反应速率常数越大,所释放的热量越多,也有利于定温加热层的维持和发展,所以凡是放热反应 k 值高的样品,其燃烧较易达到稳定状态。由此来看,MEL/氧化剂体系燃烧很难达到稳定,这是因为该体系的反应热为负值的缘故。

总的看来,所研究的四种氧化剂/燃料混合物热反应特性表明:低分子全合成的 MEL 或者类似的吸热分解化合物不易维持引燃和稳定燃烧的条件,不能单独用作气体发生剂;天然高分子衍生物 AC、MC,合成的高分子 PVA 都可以作为气体发生剂的燃料使用。而它们与氧化剂二元混合物的气体反应产物也会影响这种样品燃烧反应区的结构及燃烧反应在各相反应区的空间分配,对其燃速也有一定影响,这有待于进一步具体研究。

4 结 论

(1) 所研究的四种可作为燃料的样品,除 MEL 为吸热反应外,其余三种均为放热分解。

(2) 用 DTA 技术求得了上述四种氧化剂/燃料的唯象动力学数据。

(3) MEL 型吸热分解的材料不能单独用作气体发生剂的燃料,PVC、AC、MC 可用作燃料。

(4) 根据 400 °C、1 000 K 的反应速率常数,预估了所研究的混合物点燃、稳定燃烧的难易。

参考文献:

- [1] Жуков Б П. Энергетические Конденсированные Системы [M]. Москва, "Янус-К", 1999, стр. 373 - 374.
- [2] 潘功配,杨硕. 烟火学 [M]. 北京:北京理工大学出版社, 1997. 367 - 342.
- [3] Shw Okiyoshi. JP 1192264 [P], 1997, CA 130 298967h.
- [4] Tumura Tashihiko, Iwama Akira. Tumura gas generator for inflating airbags with less poison gases and residues [A]. Proc. Int. Pyrotechnic Seminar [C], 1997, 23rd, 902 - 911, CA 130 298935w.
- [5] Shu Koh Ki, Wu Ken Shu. JP 1029799 [P], 1997 CA 130 40608p.
- [6] Martin Jannes D, Wheatley Brian. WO 9854114, 1997, CA 130 40612k.
- [7] Scheffee Roberts J, Wheatley Brian K. USP 5854442 [P], 1996, CA 130 68737d.
- [8] Lancht Horst, Winterhalder Marc. DE 19726296 [P], 1998, CA 130 83726t.
- [9] Rogers Saran Elizce, WO 9910299 [P], 1997, CA 130 198569m.
- [10] Kambe Satashi. Gas generating agents for safety airbag [J]. Kagaku to Kyoiku. 1999, 47 (5): 315 - 317, CA 130 354324k.
- [11] Wilson Kimberly A, Wilson Micael A. USP 5866842 [P], 1997 CA 130 112364a.
- [12] Sysoev Nikolai, Borochkin Valentin. WO 9910093 [P], 1999, CA 130 1845325f.
- [13] Lai Deshong. Application of gas generators grate in small nitrogen fertilizer plant [J]. Henan Huagong, 1998, (1): 27 - 33, CA 130 51845q.
- [14] Leifheit Marns, Lindner Marcus. DE 19726296 [P], 1998, CA 130 83726t.
- [15] Zenner Stegfried, Schropp Roland. EP 905108 [P], 1997, CA 130 239631w.
- [16] Wu En Su, Matsuoka Kazuyuki. JP 1192265 [P], 1997, CA 130 269361d.
- [17] 松全才,杨崇惠,金韶华. 炸药理论 [M]. 北京:兵器工业出版社,第 3 章.
- [18] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Anal. Chem., 1957, 29: 1702 - 1706.
- [19] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. Bull of Chem. Japan, 1965, 38: 1881 - 1886.
- [20] 松全才,杨崇惠,金韶华. 炸药理论 [M]. 北京,兵器工业出版社,第 4 章.
- [21] 刘君华. 气体发生剂反应动力学性质研究 [D]. 北京理工大学, 2000.
- [22] 松全才,杨崇惠,金韶华. 炸药理论 [M]. 北京:兵器工业出版社,第 5 章.

(下转第 65 页)

- ties of some nitramines [J]. *HanNeng CaiLiao*, 1999, 7: 172 – 175.
- [17] Notice of Czech Mining Authority No. 246/1996 of Law Collect, Establishing more Detailed Conditions for Allowing Explosives, Explosive Objects and Aids into Use, and their Testing. Aug. 13th, 1996, pp. 3200 – 3208.
- [18] Matveev V G, Dubikhin V V, Nazin G M. Soglasovannyi mekhanizm razlozhenia aromaticeskikh nitrosoedinenii v gazovoi faze (Thermolysis mechanism of the aromatic nitrocompounds in the gas state) [J]. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1978, 474 – 477.
- [19] Bulusu S, Weinstein D I, Autera J R, et al. Deuterium isotope effect [C]. *Proc. 8th Int. Symp. on Detonation*, Albuquerque, N. M., July 1985.
- [20] Wang J, Lang H Y. Mechanistic study of polynitro compounds by XPS; Mechanism of the thermal decomposition of polynitro phenols [J]. *Science in China, Ser. B*, 1990, 33: 257 – 261.
- [21] Koroban V A, Maksimov Yu Ya. On peculiarity of thermal decomposition of the hexanitrodiphenylsulfide and hexanitrodiphenylsulfone. [J]. *Khim. Khim. Tekhnol.*, 1968, 11: 1032 – 1035.
- [22] Maksimov Yu Ya, Kogut E N. Thermal decomposition of high melting aromatic polynitro compounds in solution [J]. *Tr. Mosk. Khim. -Tekhnol. Inst. Mendeleeva*, 1979, 104: 30 – 38.
- [23] Hoffsommer J C, Feiffer J S. Thermal stabilities of hexanitroazobenzene and hexanitrobiphenyl [R]. *Rep. NOLTR 67-74*, US Naval Ordnance Lab., Silver Spring, 1967.
- [24] Zeman S. Kinetic data from low-temperature thermolysis in the study of the microscopic mechanism of the detonation of organic polynitro compounds [J]. *Thermochim. Acta*, 1981, 49: 219 – 246.
- [25] Jalovy Z, Zeman S, Sućeska M, et al. 1,3,3-Trinitroazetidine. Part I. Syntheses and properties [J]. *J. Energ. Mat.* 2001 – in press.
- [26] Stengach V V. Electric spark sensitivity of lead(II) azide [J]. *Fyz. Goreniya i Vzryva*, 1970, 6: 113 – 119.

(上接第 56 页)

Thermal Decomposition and Reaction of Binary Mixtures of Fuels and Oxidants

WANG Peng, JIN Shao-hua, SONG Quan-cai, XUE Zhi-juan

(Beijing Institute and Technology, Chemical Engineering and Materials College, Beijing 100081, China)

Abstract: By using the DTA technique, the thermal decomposition of fuels (MEL, PVA, MC, AC) and thermal reactions of mixtures of these fuels and oxidants were investigated. The results show that MEL decomposed endothermally, PVA, AC, MC – exothermally. The mixtures react more complicatedly. From the view of processing DTA data with the help of famous Kissinger method, some mixtures do not follow the conditions of Kissinger's equation. The reason of such phenomena may be is that the gaseous products of thermal reaction do not influence the reaction process, in one hand, and the reaction happens in pure solid phase, in another hand. These phenomena are important for estimating the ignition ability of combustion and stability combustion of such gas generation compositions (GGC), The value of reaction constants of mixtures demonstrates the possibility and stability of ignition and combustion of mentioned mixtures. Because that MEL and its mixture with oxidants mentioned above decompose and react endothermally, MEL does not be used singly as fuel of pyrotechnic composition. MC, AC and PVA may be used as component of GGC.

Key words: gas generation compositions (GGC); oxidant; fuel; decomposition; combustion