

研究论文

过渡金属氧化物对烟火药剂的催化作用

钱新明, 邓楠, 魏思凡

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为了提高含高氯酸钾和硝酸钾烟火药剂的反应速率, 应用混合法和结晶法将过渡金属氧化物 (TMO) 氧化铁添加到含高氯酸钾的烟火药剂中, 将氧化铜添加到含硝酸钾的烟火药剂中。利用绝热加速量热仪 (ARC) 分别研究了氧化铁对含高氯酸钾烟火药剂、氧化铜对含硝酸钾烟火药剂的催化作用。结果表明, 氧化铁对含高氯酸钾的烟火药剂具有催化作用, 以结晶添加法催化效果最佳; 此药剂的最大反应速率为 8.10 min^{-1} , 是不含催化剂药剂的 4.09 倍; 到达最大反应速率时间为 8.52 min, 比不含催化剂的药剂降低了 92.8%。氧化铜对含硝酸钾的烟火药剂具有催化作用, 混合法添加的催化效果最佳; 此药剂最大反应速率为 7.38 min^{-1} , 是不含催化剂药剂的 1.30 倍; 到达最大反应速率时间为 53.55 min, 比不含催化剂的药剂降低了 66.3%。

关键词: 过渡金属氧化物; 高氯酸钾; 硝酸钾; 烟火药剂; 催化

中图分类号: X 932

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 11-2761-07

Catalysis of transition metal oxides for pyrotechnical reagent

QIAN Xinming, DENG Nan, WEI Sifan

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to improve the reaction rate of pyrotechnical reagent, transition metal oxides (TMO), Fe_2O_3 and CuO , were added into potassium perchlorate and potassium nitrate respectively by mixing and crystallization methods. Accelerating rate calorimeter (ARC) was used to study the catalytic behavior of TMO. Results illustrated that Fe_2O_3 can catalyze pyrotechnical reagent with potassium perchlorate, and the addition is better with crystallization method. The maximal reaction rate of pyrotechnical reagent with potassium perchlorate added with Fe_2O_3 by crystallization method is 8.10 min^{-1} , which is 4.09 times of that without catalyst. The time to maximal rate is 8.52 min, which is lower than that without catalyst by 92.8%. It was also found that CuO can catalyze pyrotechnical reagent with potassium nitrate, and the addition is better with mixing method. The maximal reaction rate of pyrotechnical reagent with potassium nitrate added with CuO by mixing method is 7.38 min^{-1} , which is 1.30 times of that without catalyst. The time to maximal rate is 53.55 min, which is lower than that without catalyst by 66.3%.

Key words: transition metal oxides; potassium perchlorate; potassium nitrate; pyrotechnical reagent; catalysis

引 言

高氯酸钾和硝酸钾是烟花爆竹药剂中广泛应用

的氧化剂。由于含氯酸盐烟火药剂的高危险性, 2004 年新修订颁布的国家标准《烟花爆竹安全与质量》(GB 10631—2004) 明确规定: 特殊产品除

2009-02-13 收到初稿, 2009-07-20 收到修改稿。

联系人: 邓楠。第一作者: 钱新明 (1967—), 男, 博士, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50874017)。

Received date: 2009-02-13.

Corresponding author: DENG Nan, dannam@126.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50874017).

外, 氯酸盐严禁用于烟花爆竹制品。因此, 诸多学者对安全氧化剂进行了研究与开发, 主要成分大多为高氯酸钾和硝酸钾^[1]。但是, 含高氯酸钾和硝酸钾的烟火药剂反应速率较慢, 不能产生与含氯酸盐相当的烟火效应。为了提高烟火药剂的反应速率, 改善高氯酸钾和硝酸钾的氧化性能, 则需要选择适当的催化剂, 为安全氧化剂的开发奠定基础。

对于高氯酸钾的催化分解, 前人进行了较多的研究, 测试了铁、铜、钴、锰、铬等多种过渡金属的氧化物的催化效果^[2-4]。结果表明, 上述过渡金属氧化物(TMO)对高氯酸钾具有一定的催化作用。其中, 氧化铁是高氯酸钾催化效果较好的过渡金属氧化物之一。但关于硝酸钾的催化分解研究较少, 鲜有文献报道。本文选择常用且成本低廉的过渡金属氧化物——氧化铁和氧化铜作为催化剂分别添加到含高氯酸钾、硝酸钾的烟火药剂中进行反应速率测试。

1 实验样品及制备

高氯酸钾(KClO_4)、硝酸钾(KNO_3)、氧化铁(Fe_2O_3)、氧化铜(CuO)等药品均为分析纯, 并过 $75\ \mu\text{m}$ 筛。

本文通过以下两种方法将氧化铁、氧化铜催化剂添加到烟火药剂中。

(1) 混合法: 分别将 $0.075\ \text{g}$ 的氧化铁、氧化铜与 $5\ \text{g}$ 高氯酸钾和硝酸钾混合均匀, 并按表 1 所示比例配制成烟火药剂。

(2) 结晶法: 首先制取 30°C 下的高氯酸钾饱和溶液 $200\ \text{ml}$, 向其中加入 $5\ \text{g}$ 高氯酸钾并加热, 使之全部溶解, 再向溶液中加入 $0.075\ \text{g}$ 的氧化铁, 在 30°C 恒温下搅拌, 使析出的高氯酸钾晶体附着于氧化铁表面, $24\ \text{h}$ 后过滤出 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KClO}_4$ 复合粒子烘干, 并将其按表 1 所示比例配制成烟火药剂。 CuO/KNO_3 复合粒子制备方法相同。

用 SEM 分别对结晶法制备的氧化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KClO}_4$ 和 CuO/KNO_3 复合粒子的形貌进行表征, 结果如图 1、图 2 所示。由图可见, 氧化剂平均粒径为 $30\ \mu\text{m}$ 左右。

2 实验仪器与实验条件

本文采用基于绝热原理设计的加速量热仪(accelerating rate calorimeter, ARC)研究含催化剂的烟火药剂表观活化能及反应速率。所用的测试

表 1 实验样品组分及比例

Table 1 Component and proportion of samples

No.	Oxidizer /%	Sulfur /%	Aluminum powder /%	Catalyst ^① /%	Adding method
1	49.63 (KClO_4)	27.79	21.84	0.74 (Fe_2O_3)	mixing
2	49.63 (KClO_4)	27.79	21.84	0.74 (Fe_2O_3)	crystallization
3	50.00 (KClO_4)	28.00	22.00	—	—
4	49.63 (KNO_3)	27.79	21.84	0.74 (CuO)	mixing
5	49.63 (KNO_3)	27.79	21.84	0.74 (CuO)	crystallization
6	50.00 (KNO_3)	28.00	22.00	—	—

① Quality of oxidizer by 1.5% ^[3].

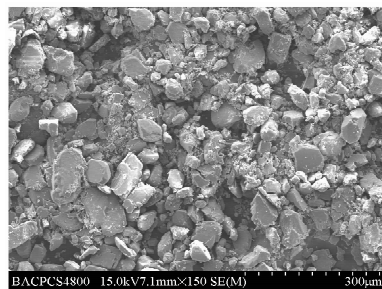


图 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KClO}_4$ 复合粒子 SEM 图

Fig. 1 SEM image of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{KClO}_4$ composite particles

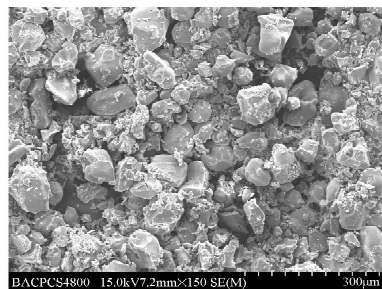


图 2 CuO/KNO_3 复合粒子 SEM 图

Fig. 2 SEM image of CuO/KNO_3 composite particles

仪器为美国哥伦比亚科学工业公司生产的 CSI 型 ARC 分析仪。其结构和测试原理见文献 [5-6]。ARC 测试条件及样品用量见表 2。

3 结果与讨论

3.1 催化剂对烟火药剂的影响

采用 ARC 分析仪对各个样品进行测试, 可直接获得温度、温升速率、时间等数据, 得到初始反应温度 (T_0)、绝热温升 (ΔT_{ad})、最大温升速率

表 2 ARC 测试条件与样品用量

Table 2 Test parameter and mass of samples by ARC

No.	Mass of sample /g	Mass of bomb /g	Start temperature /°C	Limit temperature /°C	Exothermal threshold /°C · min ⁻¹	Temperature increment /°C
1	0.5144	10.4396	250	425	0.02	10
2	0.3401	10.4281	250	425	0.02	10
3	0.3777	10.4396	250	425	0.02	10
4	0.5023	10.4396	250	425	0.02	10
5	0.5108	10.4281	250	425	0.02	10
6	0.5129	10.4396	250	425	0.02	10

(m_m) 及到达最大温升速率时间 (θ_{m_m}) 等反应特性数据, 可计算出表观活化能、指前因子等动力学参数。

最大反应速率是表征样品反应程度的重要参数之一。在绝热体系中, 样品的温升速率与反应速率的关系为

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} \frac{d\alpha}{dt} \quad (1)$$

式中 ΔT_{ad} 为绝热温升, °C。则最大反应速率可由式 (2) 得到

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_m = \left(\frac{dT}{dt}\right)_m / \Delta T_{ad} = \frac{m_m}{\Delta T_{ad}} \quad (2)$$

温度-时间曲线及反应速率-时间曲线如图 3~图 6 所示。含高氯酸钾的烟火药剂反应特性见表 3。

表观活化能、指前因子的计算采用速率常数法^[5-6]

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

由式 (3) 可以看出, $\ln k$ 与 $\frac{1}{T}$ 呈直线关系,

由该直线的斜率 $-\frac{E_a}{R}$ 可求得放热反应的表观活化

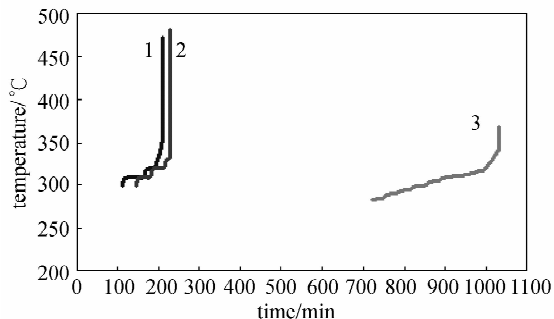


图 3 含高氯酸钾的烟火药剂温度-时间曲线

Fig. 3 Curves of temperature-time on pyrotechnical reagent with potassium perchlorate

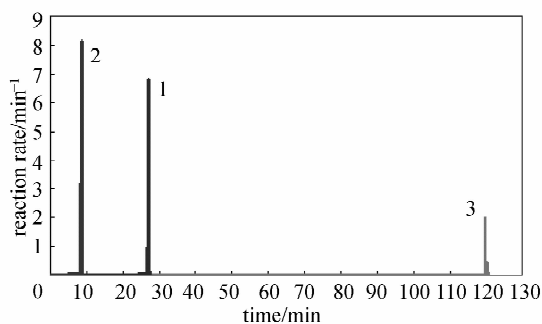


图 4 含高氯酸钾的烟火药剂反应速率-时间曲线
Fig. 4 Curves of reaction rate-time on pyrotechnical reagent with potassium perchlorate

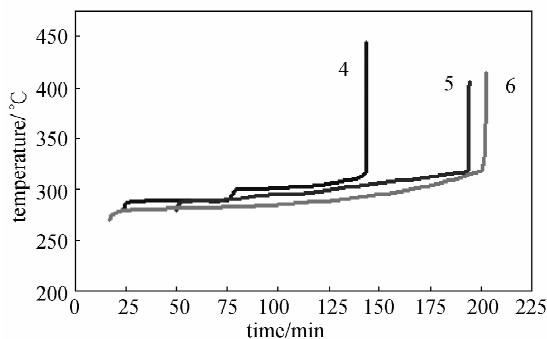


图 5 含硝酸钾的烟火药剂温度-时间曲线
Fig. 5 Curves of temperature-time on pyrotechnical reagent with potassium nitrate

能 E_a , 通过直线截距 $\ln A$ 可求得表观指前因子 A 。

其中, k 由式 (4) 得到

$$k = \frac{m_T}{\left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}}\right)^n \Delta T_{ad}} \quad (4)$$

应用式 (4) 需满足以下条件: 均相反应, 均温系统, 绝热系统, 放热反应机理没有发生变化。基于 ARC 的测试原理并对反应系统做一定合理化简化, 反应系统满足上述条件。

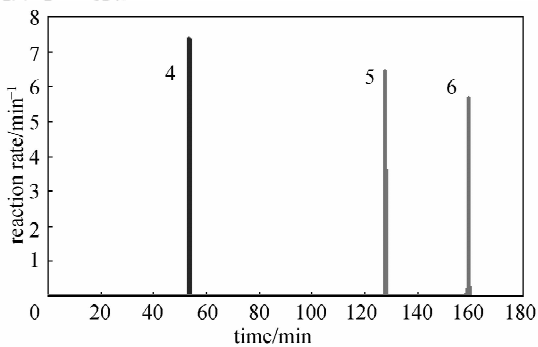


图 6 含硝酸钾的烟火药剂反应速率-时间曲线

Fig. 6 Curves of reaction rate-time on pyrotechnical reagent with potassium nitrate

表 3 高氯酸钾/氧化铁烟火药剂反应特性

Table 3 Test result of pyrotechnical reagent with $\text{KClO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Parameter	Fe_2O_3		No catalyst
	Mixing method	Crystallization method	
onset temperature, $T_{0,s}/\text{C}$	319.59	329.63	310.16
onset temperature rate, $m_{0,s}/\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	0.04	0.16	0.03
final temperature, $T_{f,s}/\text{C}$	473.21	481.44	368.34
adiabatic temperature rise, $\Delta T_{ad,s}/\text{C}$	153.62	151.81	58.18
maximal temperature rate, $m_{m,s}/\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	1044.05	1223.34	115.76
time to maximal rate, $\theta_{m,s}/\text{min}$	26.99	8.56	119.95
temperature at maximal rate, $T_{m,s}/\text{C}$	418.81	422.58	355.32
maximal pressure per gram, $p_{m,s}/\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1}$	0.89	0.95	1.20

表 4 高氯酸钾/氧化铁烟火药剂表观动力学参数

Table 4 Apparent kinetic parameters of pyrotechnical reagent with $\text{KClO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Parameter	Fe_2O_3		No catalyst
	Mixing method	Crystallization method	
$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	322.98	315.91	540.42
A/min^{-1}	5.77×10^{26}	2.45×10^{25}	1.61×10^{15}

根据 ARC 的测试结果, 可得到一系列温度值 T 及其对应的温升速率 m_T 。由式 (4) 可计算出样品测试系统在某一反应级数下不同温度时的反应速率常数 k 。

由于反应产生的热量不仅用于加热自身, 而且还要加热样品室, 因此需要热惰性因子 ϕ 修正, 得出反应热全部用于加热样品自身时即完全绝热条件下的热分解参数。热惰性因子 ϕ 值可由式 (5) 计算^[7]。修正后得到的含高氯酸钾的烟火药剂反应特性见表 5。

$$\phi = \frac{M\bar{c}_v + M_b\bar{c}_{v,b}}{M\bar{c}_v} \quad (5)$$

式中 M 为样品质量, g ; M_b 为样品室质量, g ; \bar{c}_v 为样品平均比热容, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\bar{c}_{v,b}$ 为样品室平均比热容, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

根据热惰性因子进行绝热温升、初始放热温度、最高放热温度、最大温升速率时间以及最大温升速率温度等的校正, 计算公式如式 (6) ~ 式 (10) 所示。

$$\Delta T_{ad} = \phi \Delta T_{ad,s} \quad (6)$$

$$T_0 = \left(\frac{1}{T_{0,s}} + \frac{R}{E_a} \ln \phi \right)^{-1} \quad (7)$$

$$T_f = \phi \Delta T_{ad,s} + \left(\frac{1}{T_{0,s}} + \frac{R}{E_a} \ln \phi \right)^{-1} \quad (8)$$

$$\theta_m = \frac{T_0^2}{T_{0,s}^2} \theta_{m,s} \quad (9)$$

$$T_m = T_0 + \phi (T_{m,s} - T_{0,s}) \quad (10)$$

由表 3~表 5 可以看出, 氧化铁对含高氯酸钾的烟火药剂有催化作用, 而不同的添加方法催化效果不同。含催化剂的烟火药剂的表观活化能比无催化剂的药剂均有降低, 其中结晶添加方法使含高氯酸钾的烟火药剂表观活化能降低得最多, 由 $540.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 下降到 $315.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 5 高氯酸钾/氧化铁烟火药剂反应特性的校正结果

Table 5 Correcting result of pyrotechnical reagent with $\text{KClO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Parameter	Fe_2O_3		No catalyst
	Mixing method	Crystallization method	
thermal dilution factor, ϕ	1.1414	1.2138	1.3953
onset temperature, T_0/C	319.25	329.07	309.67
final temperature, T_f/C	494.59	513.34	390.87
adiabatic temperature rise, $\Delta T_{ad}/\text{C}$	175.34	184.26	81.21
maximal reaction rate/ min^{-1}	6.82	8.10	1.98
time to maximal rate, θ_{m_0}/min	27.11	8.52	119.57
temperature at maximal rate, $T_{m,s}/\text{C}$	432.49	441.89	372.68

含催化剂的烟火药剂其初始反应温度均有不同程度的提高。结晶添加法的烟火药剂初始反应温度较高，为 329.07℃；而混合法的烟火药剂初始反应温度较低，为 319.25℃。由于高氯酸钾熔点为 580~610℃（分解），因此烟火药剂中的高氯酸钾并未熔融而直接参与氧化反应，因此催化剂的分散程度对含高氯酸钾烟火药剂的分解是有影响的。含催化剂的烟火药剂绝热温升和最大反应速率有所提高，到达最大反应速率时间缩短。结晶法的烟火药剂较明显，绝热温升为 184.26℃，最大反应速率 8.10 min⁻¹，是不含催化剂药剂的 4.09 倍，到达最大反应速率时间为 8.52 min，比不含催化剂的药剂降低了 92.8%。添加氧化铁后，单位质量最大压力略有下降，结晶添加法配制的烟火药剂降幅较小，为 20.8%。

同样，利用加速量热仪可以得到含硝酸钾的烟火药剂的反应特性及表观动力学参数，见表 6~表 8。

表 6 硝酸钾/氧化铜烟火药剂反应特性

Table 6 Test result of pyrotechnical reagent with KNO₃/CuO

Parameter	CuO		No catalyst
	Mixing method	Crystallization method	
onset temperature, $T_{0,s}/^{\circ}\text{C}$	300.55	290.12	280.92
onset temperature rate, $m_{0,s}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	0.02	0.03	0.05
final temperature, $T_{f,s}/^{\circ}\text{C}$	443.71	406.08	414.74
adiabatic temperature rise, $\Delta T_{ad,s}/^{\circ}\text{C}$	143.16	97.62	133.81
maximal temperature rate, $m_{m,s}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	1055.82	625.55	757.08
time to maximal rate, $\theta_{m,m,s}/\text{min}$	53.63	127.97	159.32
temperature at maximal rate, $T_{m,s}/^{\circ}\text{C}$	369.61	350.38	362.67
maximal pressure per gram, $p_{m,s}/\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1}$	0.81	0.72	0.64

表 7 硝酸钾/氧化铜烟火药剂表观动力学参数

Table 7 Apparent kinetic parameters of pyrotechnical reagent with KNO₃/CuO

Parameter	CuO		No catalyst
	Mixing method	Crystallization method	
$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	442.01	480.33	362.63
A/min^{-1}	2.39×10^{37}	3.07×10^{40}	4.94×10^{30}

表 8 硝酸钾/氧化铜烟火药剂反应特性的校正结果

Table 8 Correcting result of pyrotechnical reagent with KNO₃/CuO

Parameter	CuO		No catalyst
	Mixing method	Crystallization method	
thermal dilution factor, ϕ	1.1408	1.1411	1.1416
onset temperature, $T_0/^{\circ}\text{C}$	300.32	290.01	280.68
final temperature, $T_f/^{\circ}\text{C}$	464.21	419.75	433.45
adiabatic temperature rise, $\Delta T_{ad}/^{\circ}\text{C}$	163.89	111.51	152.77
maximal reaction rate/ min^{-1}	7.38	6.45	5.66
time to maximal rate, θ_{m_0}/min	53.55	127.87	159.05
temperature at maximal rate, $T_{m,s}/^{\circ}\text{C}$	379.38	356.12	374.01

由表 6~表 8 可以看出，氧化铜对含硝酸钾的烟火药剂有一定的催化作用，而不同的添加方法，其催化效果不同。

含有催化剂的烟火药剂，表观活化能有所上升，分别为 442.01 kJ·mol⁻¹ 和 480.33 kJ·mol⁻¹。将含硝酸钾烟火药剂的燃烧反应分为初始缓慢反应和剧烈燃烧两个阶段，分别利用速率常数法计算表观活化能和指前因子，结果见表 9。由表 9 可以看出，添加了氧化铜的含硝酸钾烟火药剂的两个阶段的表观活化能均小于相应未添加催化剂的药剂。

含氧化铜催化剂的烟火药剂初始反应温度上升，分别为 300.32℃ 和 290.01℃。由于硝酸钾熔点为 334℃，分解温度约为 400℃，因此烟火药剂中的硝酸钾并未熔融而直接参与氧化反应，因此催

表 9 硝酸钾/氧化铜烟火药剂分阶段表观动力学参数

Table 9 Apparent kinetic parameters of pyrotechnical reagent with KNO₃/CuO during different periods

Period	Parameter	CuO		No catalyst
		Mixing method	Crystallization method	
slow decomposition	temperature range/ $^{\circ}\text{C}$	300.55—313.75	290.12—318.90	280.92—319.45
	$E_{a1}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	559.19	496.74	559.94
	A_1/min^{-1}	5.22×10^{47}	3.05×10^{43}	7.14×10^{49}
burning	temperature range/ $^{\circ}\text{C}$	313.75—443.71	318.90—406.08	319.45—414.74
	$E_{a2}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	270.12	286.10	385.31
	A_2/min^{-1}	1.17×10^{23}	3.51×10^{24}	3.06×10^{32}

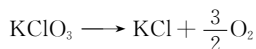
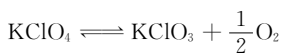
化剂的分散程度对含硝酸钾烟火药剂的分解是有影响的。氧化铜可以提高烟火药剂的绝热温升和最大反应速率,并缩短到达最大反应速率时间。混合法氧化铜催化剂的效果较明显,三者分别为 163.89℃、7.38 min⁻¹和 53.55 min。最大反应速率是不含催化剂药剂的 1.30 倍;到达最大反应速率时间降低了 66.3%。添加氧化铜后,单位质量最大压力有所提高,混合法配制的烟火药剂提高幅度较大,为 26.6%。

对于含高氯酸钾和硝酸钾的烟火药剂,添加过渡金属氧化物催化剂后,其相应的绝热温升 ΔT_{ad} 均有较大变化。这可能是由于催化剂改变了烟火药剂的燃烧产物所致。此外,应用最小自由能法可计算出反应系统燃烧平衡产物^[8-9],从而计算出系统的爆温,进而计算出绝热温升。计算结果表明:含高氯酸钾的烟火药剂的绝热温升为 2877℃,含反应室的绝热温升为 2061℃;含硝酸钾的烟火药剂的绝热温升为 2532℃,含反应室的绝热温升为 2217℃。但此方法为理想条件下的计算结果,与实际燃烧测试结果还有一定差异。

3.2 催化机理讨论

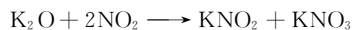
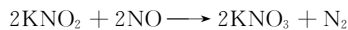
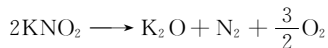
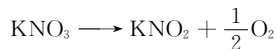
过渡金属氧化物(TMO)可能的催化原理为^[2-3]:过渡金属氧化物促进了氧化剂热分解时的电子转移过程。对于氧化铜、氧化铁,它们的价电子层为 4s3d,而 d 轨道本身容易失去或得到电子。也就是说,过渡金属氧化物在氧化剂反应过程中起到了电子转移桥梁的作用,从而促进了氧化剂的热分解反应;催化活性则主要取决于氧化剂分子与氧化铜、氧化铁表面局部原子相互作用而形成的化学键的性质。

Kurt^[10]经过研究发现,高氯酸钾首先分解为氯酸钾,这一过程是可逆反应。然后氯酸钾再进一步完全分解。



按照过渡金属氧化物的电子转移催化机理,在此反应中,氧化铁起到了氯与氧之间“电子泵”的作用,加速了分解反应,进而影响了烟火药剂的整体反应,使最大反应速率增大且到达最大反应速率时间缩短。结晶法制备的氧化铁/高氯酸钾复合物扩大了氧化铁催化剂与高氯酸钾之间的有效接触面积,增强了对高氯酸钾分解的催化效果。

Kramer 等^[11]总结了硝酸钾的分解历程。硝酸钾首先分解为亚硝酸钾,进而通过一系列复杂的反应完全分解。



同样按照过渡金属氧化物的电子转移催化机理,氧化铜在硝酸钾的分解、歧化等反应中起到了氮、氧元素电子转移的“电子泵”作用,从而加速其分解。混合法氧化铜对含硝酸钾的烟火药剂的催化效果比结晶法更好,可能是由于氧化铜不但对硝酸钾的分解起催化作用,同时更多地在新生成的 O₂ 与烟火药剂的其他组分(如硫磺)之间起到了电子桥梁的作用,加速了烟火药剂的反应。

4 结 论

(1) 过渡金属氧化物氧化铁对含高氯酸钾的烟火药剂具有催化作用,但不同的添加方法催化效果不同。结晶法添加的氧化铁对含高氯酸钾烟火药剂的催化效果优于混合法。含结晶法添加氧化铁的烟火药剂的最大反应速率为 8.10 min⁻¹,是不含催化剂药剂的 4.09 倍,到达最大反应速率时间为 8.52 min,比不含催化剂的药剂降低了 92.8%。

(2) 过渡金属氧化物氧化铜对含硝酸钾的烟火药剂具有催化作用,但不同的制备方法催化效果不同;混合法添加的氧化铜对含硝酸钾烟火药剂的催化效果优于结晶法。含混合法添加氧化铜的烟火药剂的最大反应速率为 7.38 min⁻¹,是不含催化剂药剂的 1.30 倍;到达最大反应速率时间为 53.55 min,比不含催化剂的药剂降低了 66.3%。

符 号 说 明

k ——反应速率常数, min⁻¹

m ——温升速率, C · min⁻¹

n ——反应级数

T ——温度,℃

t ——时间, min

α ——转化率

下角标

ad——绝热

f——终点值
 m——最大值
 s——反应系统值
 0——初始值

References

- [1] Qian Xinming (钱新明), Deng Nan (邓楠). Evolvement of potassium chlorate safety in fireworks and firecrackers. *Journal of Safety Science and Technology*(中国安全生产科学技术), 2008, **4** (3): 63-66
- [2] Kishore K, Sunitha M R. Effect of transition metal oxides on decomposition and deflagration of composite solid propellant systems: a survey. *AIAA Journal*, 1979, **17** (10): 1118-1125
- [3] Tan Huiping (谭惠平), Xue Jingen (薛金根). Catalyzed thermal decomposition of potassium perchlorate. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*(中南林业科技大学学报), 2007, **27** (3): 114-116
- [4] Lee Jinn-Shing, Hsu Chung-King. The DSC studies on the phase transition decomposition and melting of potassium perchlorate with additives. *Thermochimica Acta*, 2001, **367/368**: 367-370
- [5] Fu Zhimin (傅智敏), Huang Jinyin (黄金印), Qian Xinming (钱新明), Feng Changgen (冯长根). The research of thermal stability of chemicals by accelerating rate calorimeter. *Fire Safety Science* (火灾科学), 2001, **10** (3): 149-153
- [6] Zhu Huaqiao (朱华桥), Qian Xinming (钱新明), Fu Zhimin (傅智敏). Study on adiabatic decomposition of expanded AN-diesel oil explosive and expanded AN-trinitrotoluene-diesel oil explosive. *Energetic Materials* (含能材料), 2003, **11** (1): 46-49
- [7] Town D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter. *Thermochimica*, 1980, **37**: 1-30
- [8] Wilkins R L. Theoretical Evaluation of Chemical Propellents. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, INC., 1963
- [9] Pan Gongpei (潘功配). Higher Pyrotechnic (高等烟火学). Harbin: Harbin Engineering University Press, 2005
- [10] Kurt H S. Mechanism of the isothermal decomposition of potassium perchlorate. *The Journal of Physical Chemistry*, 1960, **64** (11): 1781
- [11] Kramer C M, Munir Z A, Volponi J V. Differential scanning calorimetry of sodium and potassium nitrates and nitrites. *Thermochimica Acta*, 1982, **55**: 11-17