

加速量热仪压力数据的应用

徐志祥, 胡毅亭, 刘大斌, 叶志文, 卫延安

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要:由加速量热仪实验测得硝酸铵及其乳胶基质的压力数据,分析认为采用压力数据进行物质危险性分析是可行的。根据压力测试数据进行动力学计算,运用机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)$,计算了含有硝酸铁的硝酸铵的活化能 E 为197.35 kJ/mol,根据温度计算的活化能为195.41 kJ/mol,表明用压力数据分析材料的热危险性和计算反应活化能是可行的。

关键词:物理化学;乳化炸药;硝酸铵;活化能;加速量热仪

中图分类号: TJ55;TQ560

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2009)03-0019-03

Application of Pressure Data Obtained by Accelerating Rate Calorimeter

XU Zhi-xiang, HU Yi-ting, LIU Da-bin, YE Zhi-wen, WEI Yan-an

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

Abstract: The pressure data of emulsion matrix and ammonium nitrate obtained by accelerating rate calorimeter experiments were treated, considering that the pressure data were available to analyze the thermal hazards of materials. Using the mechanism $f(\alpha)=1-\alpha$, the activation energy (E) of ammonium nitrate containing ferric nitrate based on pressure data is 197.35 kJ·mol⁻¹, the value of E based on temperature data is 195.41 kJ·mol⁻¹, indicating that it is available to use pressure data to analyze thermal hazards of materials and to calculate the activation energy of the reaction.

Key words: physical chemistry; emulsion explosives; ammonium nitrate; activation energy; accelerating rate calorimeter

引 言

随着人们对物质热稳定性的研究,各种热分析仪器得到广泛应用,如TG、DTA、DSC、ARC、C80等。相对于其他热分析仪器而言,加速量热仪测试数据中不仅有温度方面的数据还有压力数据,而目前对加速量热仪数据的处理仍然是基于温度的处理方法^[1,2]。如何使用压力数据,并根据有关压力数据对物质的热稳定性进行评估对于加速量热仪实验数据的处理很有必要。

本研究基于压力数据对物质的热稳定性进行评估,并进行动力学计算。为了分析压力数据处理的合理性,分别对硝酸铵和相应乳胶基质进行了热分析测试。

1 试 验

1.1 仪器与试剂

硝酸铵,分析纯,汕头西陇化工有限公司;硝酸铁,分析纯,南京化学试剂厂。所有试验样品按一定配比进行重结晶,烘干后进行试验测试。

绝热加速量热仪,美国哥伦比亚科学工业公司,起始温度为150℃,自热速率为0.02℃/min。在样品反应系统温度达到150℃后,量热仪开始加热—等待—搜寻的模式过程,其每周加热幅度为5℃,等待时间为10min。若样品热电偶检测到样品反应系统的温升速率超过0.02℃/min,则反应系统将依靠放热进行自身加热,采集系统记录整个反应过程的温度和压力变化。

收稿日期:2008-12-29; 修回日期:2009-03-04

作者简介:徐志祥(1982—),男,博士,从事工业炸药配方安全性研究。

1.2 乳胶基质的制备

水相的制备:将 67%(质量分数,下同)的硝酸铵、15%的硝酸钠、1%硝酸铁和 10%的水混合加热溶解,溶液温度控制在 90~100℃。

油相的制备:将 5%的蜡加热混熔后,加入 2%的乳化剂 SP 80 混熔搅拌均匀,温度控制在 90~100℃。

乳化炸药的制备:将已溶解好的水相溶液在 30s 内加入盛有上述油相的容器中,并同时开启乳化机,在乳化机(转速 1500 r/min)的搅拌、剪切作用下,3min 后形成乳胶基质。

2 结果与讨论

2.1 压力数据对物质危险性的评估

为了分析压力数据对危险性评估的正确性,分别进行硝酸铵和含有氯离子的硝酸铵的对比分析及其乳胶基质的对比分析。硝酸铵混合物及其乳胶基质的起始放热温度、压力见表 1。

表 1 硝酸铵和乳胶基质的起始分解温度和压力

Table 1 Initial decomposition temperature and pressure of ammonium nitrates and emulsion matrix

序号	样品名称	配比	m/g	$p_0/10^5\text{Pa}$	$t_0/^\circ\text{C}$
1	硝酸铵		0.497	6.105	241.066
2	硝酸铵/硝酸铁	9.0:1.0	0.496	1.828	180.911
3	硝酸铵/氯化氢	9.5:0.5	0.495	1.867	181.033
4	硝酸铵/聚异丁烯二酰亚胺	9.0:1.0	0.223	5.923	245.840
5*	乳胶基质		0.202	1.905	241.184
6	氯离子乳胶基质		0.209	1.739	230.753
7	乳胶基质(A型乳化剂)		0.181	2.842	225.834
8*	乳胶基质(含尿素)		0.229	2.923	256.506

注: * 为样品池老化,密封不严有漏气现象。

在硝酸铵的实验过程中硝酸铵的样品量取 0.5g 量级。在油类物质及乳胶基质的实验过程中,0.5g 样品量级样品球发生爆炸,故选择 0.2g 量级的样品量。

在密闭条件下,含能材料受热分解必然伴随着压力的升高。对于加速量热仪来说,在“加热—等待—搜寻”下,某时刻物质开始放热,压力值开始升高,压力上升速率增大,而这时压力的变化对于评估物质的危险性同样具有重要意义。

从表 1 可以看出,无论是硝酸铵还是乳胶基质,当添加某些杂质时,能使起始放热分解温度降低的物质,基本上也能使起始分解压力降低,反之亦然。说明用压力数据对物质危险性的评估同样也是可行的,其起始分解压力越低,物质的稳定性越差。表 1

显示,加入氯离子和铁离子后,硝酸铵的热稳定性变差,加入尿素后的乳胶基质的热稳定性提高,而聚异丁烯二酰亚胺对其影响则很小。

实验发现,样品池密封性不好或者出现老化等问题时,压力测试值的准确性就较低。因此运用压力数据对物质危险性进行评判时需要测压系统比较可靠。

2.2 动力学计算^[3,4]

绝热条件下,物质进行放热分解反应,其浓度变化速率遵循 Arrhenius 速率方程:

$$\frac{dc}{dt} = -\Delta c^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

在绝热条件下分解或反应放出的热量完全用于系统温度的升高,于是:

$$Q \frac{dc}{dt} = -C_p \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

式中: E 为反应活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度; C_p 为平均体积比热容; Q 为反应热; c 为反应物浓度。

由式(1)和式(2)得:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{C_p} \Delta c^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

带入边界条件得:

$$\frac{dT}{dt} = A \left(\frac{T_i - T}{\Delta T}\right)^n \Delta T^{n-1} c_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

式中: T_i 为绝热温度; c_0 为反应物起始浓度。

对于绝热条件系统内,假定反应是一简单分解反应,则:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dc}{dt}, \text{ 并且 } c \propto p_i - p, c_0 \propto \Delta p$$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{p_i - p}{\Delta p} \quad (5)$$

式中: p_i 为绝热条件下所能达到的最高压力; p 为某时刻的压力值。

由式(5)得:

$$\frac{dc}{dp} = -\frac{c_0}{\Delta p} \quad (6)$$

则:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dp}{dc} \cdot \frac{dc}{dt} = \frac{\Delta p}{c_0} \cdot \Delta c^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

对固体的分解反应来说,由于 c 无法表达,故引入反应机理函数:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{T - T_0}{\Delta T} = \frac{p - p_0}{\Delta p} \quad (9)$$

则:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dp}{d\alpha} = \frac{d\alpha}{dt} = \Delta p \cdot kf(\alpha) \quad (10)$$

所以:

$$m_p = \frac{dp}{dt} = \Delta p \cdot kf(\alpha) \quad (11)$$

方程(11)经过简单变形即可求反应的动力学参数。当反应过程中物质的反应机理函数没有变化, 平均比热容基本没有变化时, 用方程(11)计算比较准确, 特别是对于机理函数未知的物质非常适用。

为了检验方程的适用性, 选用含有硝酸铁的硝酸铵加速量热测试的原始数据进行计算, 硝酸铵混合物的温度、压力对时间的曲线和温升速率及压力上升速度对时间的曲线见图 1。运用机理函数法^[5], 根据相同的机理函数进行计算, 即首先根据温度数据, 确定含硝酸铁的硝酸铵可能机理函数为 $f(\alpha) = (1-\alpha)$, 得到相应的活化能和指前因子。根据反应机理函数 $f(\alpha) = (1-\alpha)$, 运用压力数据进行计算, 结果见表 2。

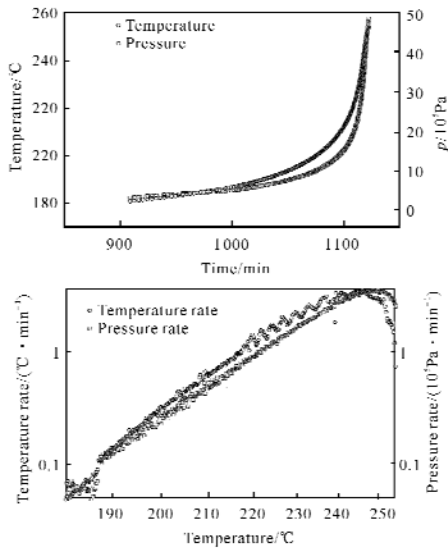


图 1 含有硝酸铁的硝酸铵的热分解曲线

Fig. 1 The thermal decomposition curves of the ammonium nitrate containing ferric nitrate

根据温度数据计算的活化能为 195.41 kJ/mol, 根据压力数据计算的活化能为 197.35 kJ/mol, 结果基本相同, 说明运用压力数据进行动力学计算是可行的。文献^[6]报道的用相同方法运用温度数据计算的硝酸铵的机理函数 $f(\alpha) = 2(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}$, $E = 148.65$ kJ/mol, 与文献相比, 说明铁离子的存在改变了硝酸铵的反应机理函数, 而不仅仅是硝酸铵物

理状态的变化。

表 2 运用温度和压力数据计算的结果

Table 2 The results obtained by using the temperature and pressure data

$f(\alpha)$	R^2	S	A/s^{-1}	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$
$1-\alpha^1$	0.9906	0.2029	2.08×10^{19}	195.41
$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	0.9803	0.2341	2.59×10^{14}	154.25
$2\alpha^{\frac{1}{2}}$	0.8747	0.2963	5.28×10^5	72.85
$4(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{2}}$	0.9126	0.3591	4.1×10^{10}	1081.937
$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}[(1+\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^{-1}$	0.8455	0.8109	4.15×10^{15}	176.533
$1-\alpha^2$	0.9915	0.3279	4.02×10^{17}	197.35

注: $1-\alpha^1$ 为以温度数据和 $f(\alpha) = (1-\alpha)$ 计算的结果; $1-\alpha^2$ 为以压力数据和 $f(\alpha) = (1-\alpha)$ 计算的结果。

3 结 论

(1) 根据加速量热仪压力数据对物质的热稳定性进行判断, 认为根据压力数据可以进行物质的热稳定性判定。

(2) 运用加速量热仪的压力数据进行动力学计算是可行的。

(3) 加速量热仪压力数据的研究, 对于全面可靠分析加速量热仪的实验数据具有重要意义。

参考文献:

[1] 周新利, 刘祖亮, 吕春绪. 岩石乳化炸药热分解安全性的加速量热法分析[J]. 火炸药学报, 2003, 26(2), 62-65.
 ZHOU Xin-li, LIU Zu-liang, Lü Chun-xu. Analysis on adiabatic decomposition safety of rock emulsion explosive using accelerating rate calorimeter [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2003, 26(2), 62-65.

[2] 傅智敏, 冯宏图, 冯长根, 等. 用加速量热仪研究乳化炸药的热稳定性[J]. 安全与环境学报, 2001, 1(3), 21-25.
 FU Zhi-min, FENG Hong-tu, FENG Chang-gen, et al. Study of thermal stability of emulsion using accelerating rate calorimeter [J]. Journal of Safety and Environment, 2001, 1(3): 21-25.

[3] 刘荣海, 陈网桦, 胡毅亭. 安全原理与危险化学品测评技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[4] Qian Xin-ming, Liu Li, Feng Chang-gen, et al. Calculating apparent activation energy of adiabatic decomposition process using pressure data [J]. Acta Phys Chim Sin, 2005, 2: 134-138.

[5] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

[6] 朱华桥. 利用绝热加速量热仪研究含能材料热分解动力学[D]. 北京: 北京理工大学, 2003.