

# 三硝基甲烷热分解过渡到 热爆炸的研究

胡荣祖 松全才 谢俊杰

梁燕军 查旺卿

本文提出了等温条件下研究凝聚体系热爆炸的方法。实测了三硝基甲烷热爆炸的临界温度、诱导期和爆前升温。结果表明：自加速反应和热积累是等温条件下三硝基甲烷热分解过渡到热爆炸的主要因素。

## 前 言

与炸药的热分解和气相热自燃相比，凝聚体系的热爆炸是既复杂又缺少研究的现象。该现象的显著特点在于凝聚态炸药的物理化学变化和与此变化有联系的过程，同时伴随着许多物理现象（如传热、传质等）。因此，给研究工作带来一定的困难。本文在容器直径为50~90 mm，温度为55~105℃范围内，进行等温条件下三硝基甲烷(NF)热分解过渡到热爆炸的实验研究，得到了NF热爆炸温度与容器大小关系的经验方程和室温下NF的安全储存期。这对于指导NF的安全储存和稳定性的评价，无疑是有益的。

## 实验装置和条件

NF为淡黄色液体，比重 $d^{20} = 1.59$ ，系乙炔一次硝化减压蒸馏制得，硝酸和四硝基甲烷含量分别小于1%和0.1%。

研究热爆炸的装置绘于图1。NF置于带有夹套的不锈钢或玻璃制造的圆柱形反应器8中。精密恒温器6中加热到实验温度的载热体循环于夹套之间。反应器和软橡皮导管均用石棉保温。反应器和内装甘油的惰性参照容器9之间的温差不超过0.5℃，用差热分析原理，以铜-康铜热电偶10（直径为0.25 mm）为测温元件，测定NF在某一温度下的加热程度。热偶的一端置于细长而薄壁的玻璃管中，再插入NF里面；另一端则放在惰性容器中。用AC4/3型直流镜式检流计跟踪温升随时间的变化，以此求出诱导期，记录热分解过程和热爆炸的爆前升温。

为了考察加热过程中NF的变化，人为中断某一特定时间的反应，借此确定NF的分解深度。并用紫外分析仪检测残液中NF的含量，用容量法测定四硝基甲烷的含量。

反应器内径的测量误差不超过3%。实验在容器直径为50~90 mm，温度为55~105℃范围内进行。装药长度 $l$ （确切点讲为 $l/d$ ； $d$ 为装药直径）预先给定。在实验中，我们取 $l/d$

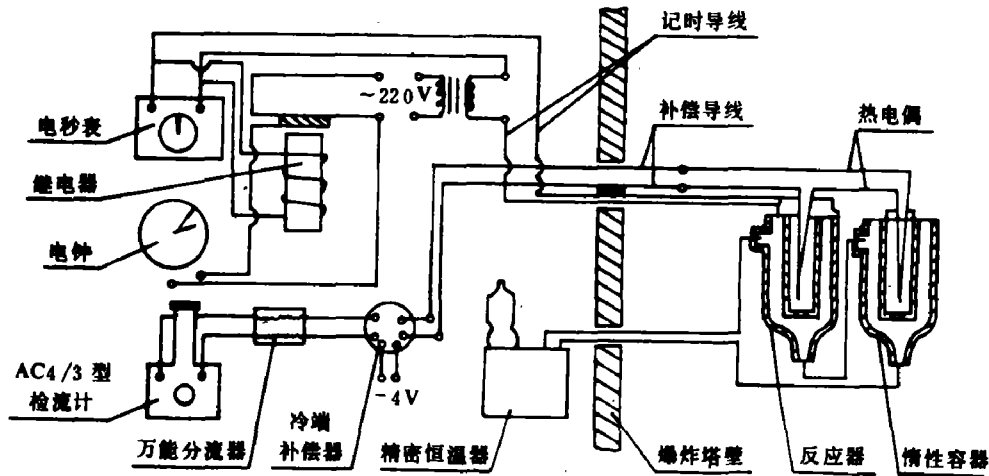


图1 NF热爆炸装置示意图

= 3, NF量由给定的 $l/d$ 和比重 $\rho$ 按下式求得

$$m = \rho \frac{\pi d^3}{4} (l/d)$$

式中 $\rho$ 由比重计(20℃时)测定。

对于给定大小的装药,实验采用“调整”法来选取两个相当于爆炸和非爆炸分解情况的接近温度,取其平均值作为热爆炸的临界温度 $T_c$ ,本试验实测 $T_c$ 的精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。加热至爆炸的总时间,借助电表和电秒表自动记录。

## 结果和讨论

### 1. NF的热分解特性

在80~106℃范围内,用 $d = 45\text{mm}$ 的反应器进行热分解试验得到的NF热分解到达最大放热所需时间 $\tau_M$ 与温度 $T$ 的关系列在表1中。由 $\lg \tau_M$ 与 $1/T$ 的关系(图2),证实NF热分解符合一级反应规律。热分解表观活化能 $E = 75.3\text{ kJ/mol}$ ,表观指前因子 $B = 10^{7.54}\text{ s}^{-1}$ 。按我们早先报导过的方法<sup>(1)</sup>,处理表1中80、87.8、94.8、97.0和105.8℃所对应的时间值,算得NF热分解到达最大放热的温度系数为2.02。

表1 NF热分解 $\tau_M$ 与 $T$ 的关系

$T, \text{K}$	353.2	361.0	368.0	370.2	379.0
$\tau_M, \text{min}$	67.8	42.8	28.9	23.3	13.3

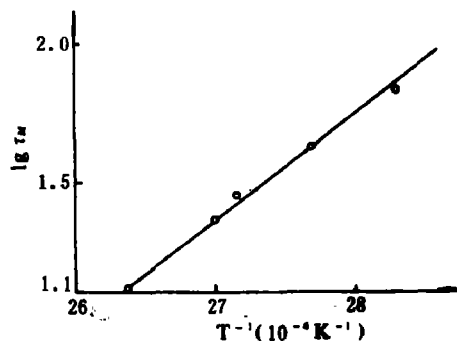


图2 NF热分解到达最大放热所需时间与实验温度的关系

表2中列出了NF热分解过程中温升和凝聚相的变化数据。由表2实测数据可见,在热分解过程中,NF含量逐步下降,溶液总酸度和四硝基甲烷含量逐渐上升。随着分解时间的加长,NF由淡黄色逐渐变为红棕色,这可能是分解气体 $\text{NO}_2$ 部分地溶于液相之故。

表2 70.5℃和d=45mm时NF的温升及中间产物的分析

时间, $\tau$ min	温升, $\Delta T$ ℃	中间产物含量, %		总酸度 (以HNO <sub>3</sub> 计)
		四硝基甲烷	NF	
0.0	0.0	0.08	96.62	0.00
56.2	0.0	0.08	96.51	0.25
107.7	2.5	0.08	95.21	0.63
126.4	3.5	0.09	94.11	1.2
195.4	5.5	0.12	93.48	3.8
216.0	6.0	0.20	91.80	5.9
273.0	8.1	0.31	89.58	6.93
308.2	9.5	0.39	88.78	7.9
323.5	10.8	0.50	86.06	8.06
386.0	9.7	0.52	82.60	10.5

2. NF热分解过渡到热爆炸的特性值

NF热分解导致热爆炸的典型实测特性值(一定温度和容器尺寸下的爆前升温和热爆炸延滞期), 据此特性值作的热爆炸温度与容器大小的关系曲线以及实测温升与时间关系的曲线分别列在表3、图3和图4中。

表3 NF热分解导致热爆炸的典型实测数据

装药直径, $d$ mm	装药质量, $W$ g	反应器壁厚度 cm	试验特性		
			温度, ℃	爆前升温, ℃	诱导期
50	468	0.5	105.2	58.2	25'35"
60	810	0.5	90.5	50.0	33'50"
80	1920	0.5	70.0	97.8	133'18"
90	2740	0.5	65.2	105.8	440'

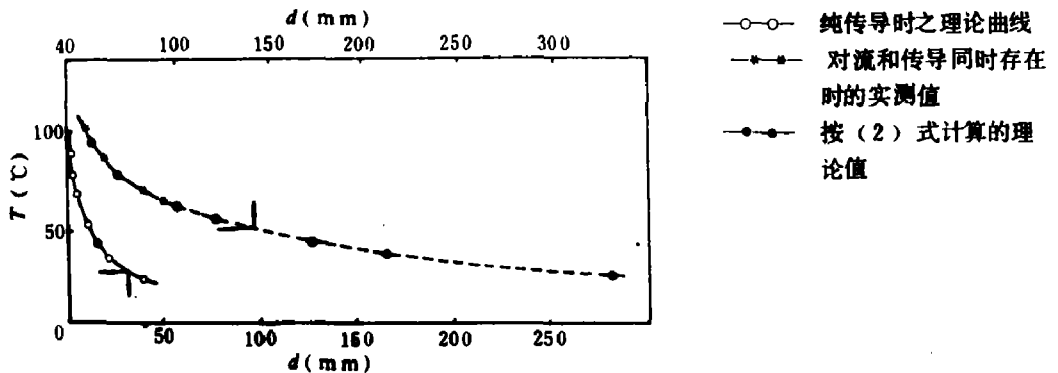
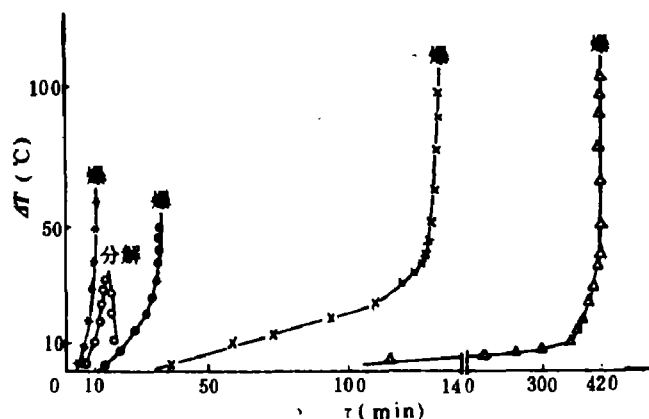


图3 NF热爆炸温度与容器大小的关系



实验条件表

曲线	$d$ mm	爆前加热 C	$\Delta T$ C
—*—	50	105.2	58.2
—○—	50	104.2	31.0
—●—	60	90.5	50.0
— —	80	70.0	97.8
—△—	90	65.2	105.8

图4 NF热爆炸的爆前加热,热分解温升与时间的关系

这些数据和曲线表明,热积累和热分解反应自加速过程的发展,乃是NF在实验温度下由缓慢热分解过渡到热爆炸的主要因素。当容器内,因热分解的自身加热作用使体系温度升至160°C左右时,则NF会自行爆炸。自身加热的加速阶段,升温速度是十分惊人的(约1°C/s),导致体系温度急剧升高,反应过程变得无法控制。爆炸具有“自燃”和“强爆发”两种情况。前者具有“和缓爆发”的特性,后者有大的破坏力,以致反应器和防护板遭到强烈破坏。

为了从理论上分析热分解过渡到热爆炸的过程特性,我们假设NF的热分解速度与温度的关系遵循阿累尼乌斯方程,且传热仅以导热方式进行。这样,热爆炸温度与容器大小的关系就可用Франк-Каменецкий的热爆炸稳定理论公式——方程(1)<sup>[2,3]</sup>计算。

$$d = \left[ \frac{\delta_{cr} \lambda R T_0^2}{EQ \rho B} \exp \left( \frac{E}{RT_0} \right) \right]^{1/2} \quad (1)$$

式中  $d$ —反应器或装药直径 (mm);  $Q$ —分解反应的热效应 ( $\text{J}/\text{cm}^3$ );  $E$ —表观活化能 ( $\text{J}/\text{mol}$ );  $B$ —表观指前因子 ( $\text{s}^{-1}$ );  $T_0$ —反应器壁的绝对温度;  $\lambda$ —反应物的导热率 ( $\text{J}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ );  $R$ —通用气体常数 ( $8.3144 \text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$ );  $\rho$ —反应物的密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  $\delta_{cr}$ —热爆炸的界限准数,它不但随反应器的形状改变,而且是温度和活化能的函数<sup>[2,3]</sup>。一定温度下的  $\delta_{cr}$  值由  $\delta_{cr} = f(E/RT_0)$  关系的表列数据(表4)内插得到。

表4 热爆炸界限准数与  $E/RT_0$  的关系

$E/RT_0$	25	25	30	35	40	45	50	55	60
$\delta_{cr}$	2.11	2.08	2.07	2.06	2.05	2.04	2.03	2.03	2.03
$E/RT_0$	65	70	75	80	85	90	95	100	
$\delta_{cr}$	2.03	2.02	2.02	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	

将算得的NF热分解动力学参数值( $E$ 和 $B$ ),以及相关热性能数据(分解热 $Q = 2092 \text{J}/\text{g}$ ,

导热系数  $\lambda = 1.26 \times 10^{-3} \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ ,  $\rho = 1.59 \text{ g/cm}^3$ \* 代入方程 (1), 即得图 3 所示的纯传导的理论曲线。该曲线与图 3 中对流和传导同时存在时的实测曲线甚不相合。同一温度下的  $d$  值, 前者小于后者; 随着温度增高, 后者与前者的  $d$  值比亦增大。若将  $d$  值比视为有效传热系数增大的倍数  $k$ , 则可得图 5 中  $k$  与温度的关系曲线。该曲线表明,  $k$  值是随着温度升高而递增的。这可能是由于 NF 热分解过程中气体产物的气泡对液相的搅拌作用随温度升高而加剧的缘故。由此可知,  $k$  值的变化可能是导致方程 (1) 的计算值与本文实测值不相符的主要因素。有鉴于此, 我们将  $k$  代入方程 (1) 中, 建立一个使计算值与表 3 实测值相吻合的如下经验方程

$$d = 20k \left[ \frac{\delta_{cr} \lambda R T_0^2}{EQ\rho B} \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right) \right]^{1/2} \quad (2)$$

在 65~105°C 范围内按此方程计算的  $d$  值均落在图 3 实测曲线上。较低温度下的  $d$  值可由图 5 曲线外推求  $k$ , 再解方程 (2) 得到。如: 外推图 5 曲线得 25、35 和 45°C 的  $k$  值分别为 8、9 和 10, 再将这些  $k$  值和其它相关值代入方程 (2), 即得这三个温度下的储器直径分别为 328、207 和 176 mm。其中 45°C 时的计算值与  $d = 165 \text{ mm}$ ,  $l/d = 3$  的模拟实测值颇吻合, 佐证方程 (2) 有一定的可靠性。必须指出, 方程 (2) 的计算值与实验值有较好的一致, 这并非偶然, 而是和 NF 的热分解动力学规律及其有效传热有关。

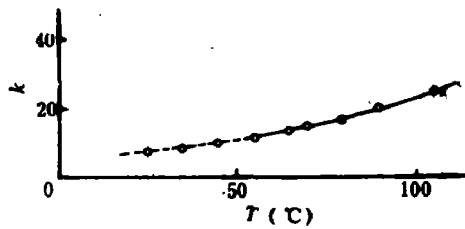


图 5  $k$  与温度的关系

### 3. NF 的安全储存期

由于同一相态下物质热分解反应的温度系数变化甚微 (至少凭经验)。因此, 有理由认为: 80~105.8°C 范围内 NF 热分解到达最大放热的温度系数同样适用于 25~65.2°C 的温度区间。由此算得 25°C 和装药直径为 90 mm 时 NF 的安全储存期

$$\tau_{25} = \frac{440 \times (2.02)^4}{60 \times 24} = 5 \text{ d}$$

存放 5 天以上就有可能出现热分解过渡到热爆炸的危险性。这一结论, 后被储器直径  $d = 280 \text{ mm}$ ,  $l/d = 1.5$  的 NF 库存 5 天后即发生爆燃的事实所印证, 这里有必要强调指出, 影响安全储存期的除了储存温度这一主要素外, 还与 NF 的数量、容器的尺寸和形状, 以及有效传热等条件密切相关。

## 结 论

1. 热积累和热分解反应自加速过程的发展乃是 NF 在较低温度下由缓慢热分解过渡到热爆炸的主要因素。

2. 25°C 和储器直径 90 mm 时, 工业 NF 的安全储存期为 5 天。

\* 此处  $Q$  值取 NF 爆热 (3121 J/g) 的 0.65 倍。  $\lambda$  值系根据一般液体炸药的导热率 [(1.26~2.09)  $\times 10^{-3} \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ ] 而选定的。

3. 热分解过渡到热爆炸过程的研究, 可引出凝聚炸药的热爆炸温度与容器大小之间的关系, 由此关系可求出其它给定温度下的热爆炸临界尺寸。反之亦然。据此可进一步采取适当的安全措施, 借以有效地防止爆炸事故。

#### 参 考 文 献

- (1) Hu Rongzu, Xie Junjie, Joint Symposium on Compatibility of Plastics and Other Materials with Explosives, Propellants and Pyrotechnics and Processing of Explosives, Propellants and Ingredients, (1980), 335-348.
- (2) Франк-Каменецкий, Д. А., *Журн. Физ. Хим.*, **13**, (6) (1939), 738; *Acta Physicochimica*, **10** (1939), 365; **16** (1942), 357; **20** (1945), 729.
- (3) Parks, J. R., *J Chem Phys.* **34** (1961), 46-50.
- (4) Walker, I. K., *N. Z. J. Sci.*, **4** (2) (1961), 309.

## A STUDY OF THE TRANSITION FROM THERMAL DECOMPOSITION TO THERMAL EXPLOSION FOR TRINITROMETHANE UNDER ISOTHERMAL CONDITION

Hu Rongzu Song Quancai Xie Junjie Liang Yanjun Zha Wangqing

#### Abstract

A method for investigating the thermal explosion of condensed systems under isothermal condition has been presented, and the critical temperature, induction period and pre-explosional heating of the thermal explosion of trinitromethane has been experimentally investigated. The results indicates that selfaccelerating reaction and heat accumulation are the main factors of the transition from thermal decomposition to thermal explosion for trinitromethane under isothermal condition.