

文章编号: 1001-1455(2005)03-0232-07

非爆炸且不可还原农用硝酸铵 热分解反应动力学的研究*

沈立晋^{1,2}, 汪旭光², 宋锦泉²

(1. 万宝矿产有限公司, 北京 100053; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘要: 利用加速度量热仪分别对普通硝酸铵和非爆炸且不可还原农用硝酸铵的绝热分解过程进行分析, 分析结果通过动力学模型编程在微机控制系统上进行数据分析处理, 得到了绝热分解温度与压力随时间的变化曲线、自加热速率随温度的变化曲线、准速率常数随温度的变化曲线、最大温升速率所需时间随温度的变化曲线, 计算了分解动力学参数表观活化能、指前因子、不可逆温度和自加速分解反应温度。所有实验结果都表明, 非爆炸且不可还原农用硝酸铵具有良好的热稳定性、安全性。

关键词: 化学动力学; 热分解反应动力学; 加速度量热仪; 农用硝酸铵; 非爆炸性; 不可还原性

中图分类号: O643.12; TQ441.12

国标学科代码: 150·3015

文献标志码: A

1 引 言

硝酸铵(AN)在工农业生产和国防上都具有极其重要的应用。它是一种速效氮肥,也是制备多种炸药的重要原料,与柴油、木粉等可燃剂经过简单混合后即成为爆炸品。随着多起震惊世界的恐怖爆炸事件的发生,农用硝酸铵的爆炸特性所带来的危害引起人们的高度重视和警惕。为强化治安确保安全,我国政府于 2002 年发布了国务院 52 号文件,明确将硝酸铵分为工业硝酸铵和农用硝酸铵。农用硝酸铵必须改性成非爆炸且不可还原农用硝酸铵(non-explosive and irrestorable fertilizer-grade ammonium nitrate, NEIFAN)。大量实验证明,提高 AN 的热稳定性可降低 AN 的爆炸性^[1~4]。研究 AN 热分解和稳定性的常用方法有差热分析法(DTA)和差示扫描量热法(DSC)等,但他们在评估物质的热稳定性上并不总是可靠的^[3,5]。本文中采用加速度量热法(accelerating rate calorimeter, ARC)来研究添加剂对 AN 体系的热稳定性的影响,并计算出其反应动力学参数。ARC 是在绝热的条件下进行测试的,所取的样品量较大且可测得分解产物的压力。研究结果不仅可评价硝酸铵/添加剂体系热安全性,而且还为添加剂对普通硝酸铵的化学钝感机理研究提供依据。

2 实验仪器及原理

加速度量热仪(ARC)由美国 Dow 化学公司研制,其主体结构、分析系统和微机控制系统参见文献[6]。ARC 的主要工作原理是:将试样容器置于加速度量热仪炉体内加热,以引发化学反应。量热仪在计算机预先设定的运行参数的控制下,很快将温度上升到开始温度,然后按加热-等待-寻找的方式自动操作(见图 1)。如果 ARC 控制系统发现样品反应系统的温升速率低于预设的温升速率值(通常

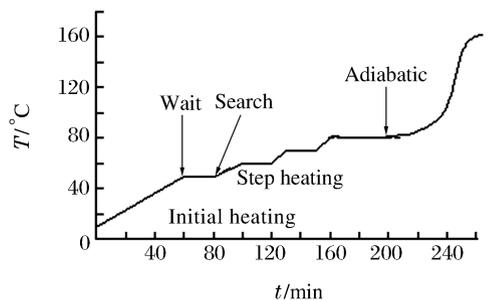


图 1 加热-等待-寻找操作方式

Fig. 1 The heat-wait-search operation mode of ARC

* 收稿日期: 2004-08-10; 修回日期: 2004-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(50174008)

作者简介: 沈立晋(1971—),男,博士研究生。

为 $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), ARC 将按照预先选择的循环加热幅度自行进行加热-等待-搜寻循环,直至探测到比预先值高的温升速率。若样品反应系统的温升速率超过预先设定的温升速率,则样品反应系统被保持在绝热状态下,反应系统靠自热升温。

2.1 试样与测试条件

样品 1 为化学纯硝酸铵(AN),北京刘李店化工厂生产;样品 2 为非爆炸且不可还原农用硝酸铵。样品粒度范围 $100\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 。测试条件及测试样品如表 1 所示。 M 为样品质量, m 为样品球质量, T_0 为起始温度, m_i 为温升速率灵敏度, ΔT 为加热幅度, t 为等待时间。

表 1 试样量与测试条件

Table 1 Mass of samples and measuring conditions

样品	M/g	m/g	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$m_i/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	t/min
AN	0.367	6.380	150	0.02	3	5
NEIFAN	0.504	6.804	150	0.02	3	5

2.2 ARC 热分解反应动力学参数计算

2.2.1 动力学方程

动力学方程中的速率常数 k 与温度有如下关系

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

式中: A 为指前因子; E 为活化能; R 为普适气体常数; T 为热力学温度。

对于零级反应而言,有

$$-\frac{dC}{dt} = k \quad (2)$$

式中: C 是产物的浓度。

在绝热条件下,动力学基本方程可改写为

$$\frac{dP}{dt} \equiv \frac{dT}{dt} \equiv -\frac{dC}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}C^n \quad (3)$$

由式(3)得

$$\frac{dT}{dt} \propto e^{-\frac{E}{RT}}C^n \quad (4)$$

对于零级反应而言,有

$$\frac{dT}{dt} \propto e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

将式(5)两边取对数

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) \sim -\frac{E}{RT} \quad (6)$$

由式(6),可作 $\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) - \frac{1}{T}$ 图并对其作线形回归。根据直线的斜率 $-\frac{E}{R}$ 即可求出零级反应的活化能。然而大多数热化学反应并不是零级反应,因而利用式(6)计算的活化能常常是不准确的。

根据文献[6],利用叠代法得出:反应热分解数值决定反应级数,于是速率常数 k 可用下式表示

$$k^* = kC_0^{n-1} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_T}{\left(\frac{T_{f,s} - T}{\Delta T_{ad,s}}\right)^n \Delta T_{ad,s}} \quad (7)$$

式中: k^* 为准速率常数; $\Delta T_{ad,s}$ 为绝热温升, $\Delta T_{ad,s} = T_{f,s} - T_{0,s}$; $T_{f,s}$ 为反应最终温度; $T_{0,s}$ 为反应初始温度; T 为时间 t 时的温度。

准速率常数 k^* 和温度之间还存在以下关系[6]

$$\ln k^* = \ln AC_0^{n-1} - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

当选定合适的反应级数 n 后,就可以将式(7)和式(8)联立。再从温度-自热速度曲线取不同点的值,代入联立的新方程中求得 k^* 、 E 和 A 的值。或以 k^* 和 $\frac{1}{T}$ 作一条直线,从图中可以求出直线的斜率 $\frac{E}{R}$ 和截距 $\ln A$ 。

2.2.2 到达最大温升速率时间

对于简单分解反应模型,Townsend 和 Tou 假定反应中热惰性因子的大小对放热反应机理没有影响,求得到达最大温升速率所需时间

$$\theta_{m_0,s} = \frac{RT^2}{Em_0} = \frac{RT_{m,s}^2}{Ae^{-\frac{E}{RT}}C^n E} \quad (9)$$

式中: m_0 为自加热温升速率, $T_{m,s}$ 为到达最大温升速率时的温度。

式(9)是对于低活化能材料的表达式,对于高活化能材料^[7]

$$\theta_{m_0,s} = \frac{RT^2}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_T E} - \frac{RT_{m,s}^2}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_{m,s}} E} \quad (10)$$

2.2.3 不可逆温度

不可逆温度 T_{NR} 是指热量产生速率按幂指数方式增加使得反应系统热量不能及时排除的最低温度。J. M. Pickard^[8] 曾计算活化能为 2 J/mol 的含能材料的 T_{NR} 与初始热分解温度 $T_{0,s}$ 的关系式如下

$$T_{NR} \approx T_{0,s} + \frac{RT_{0,s}^2}{E} \quad (11)$$

2.2.4 自加速反应温度

自加速反应温度 T_{SART} 为在一定条件下不安定物质自加速反应开始时的最低环境温度。这一温度是不安定物质安全储存的最低温度,与物质特性和储存尺寸有关。通常将特定商业包装中具有特定稳定性(含有一定量的抑制剂)的物料在 7 天内发生放热反应的最小环境温度作为自加速反应温度^[9]。H. G. Fisher 等^[10] 和 J. K. Wilberforce^[11] 考虑到环境因素(如反应器夹套类型、反应器气氛控制系统等)对自加速反应系统的影响,得出

$$T_{SART} = T_{NR} - \frac{R(T_{NR} + 273)^2}{E} \quad (12)$$

2.2.5 热惰性因子对测试结果的影响

在使用绝热量热仪进行测试时,反应产生的热量不仅要用于加热样品本身,还要加热样品容器,于是引入热惰性因子 ϕ 。

样品的最终温度 T_f 和初始温度 T_0 之间的关系如下

$$T_f = T_0 + \phi(T_{f,s} - T_{0,s}) \quad (13)$$

在零级或准零级反应下,样品的初始温升速率

$$m_0 = \phi m_{0,s} \quad (14)$$

样品从初始温度开始上升到最大温升速率所需的时间

$$\theta_{m_0} = \frac{\theta_{m_0,s}}{\phi} \quad (15)$$

3 测试结果与分析

AN、NEIFAN 各样品的测试结果分别见图 2~4。表 2 分别给出了热分解特性参数及引入惰性因子校正的特性参数,表 3 给出了动力学参数 E 和 R 的计算结果。

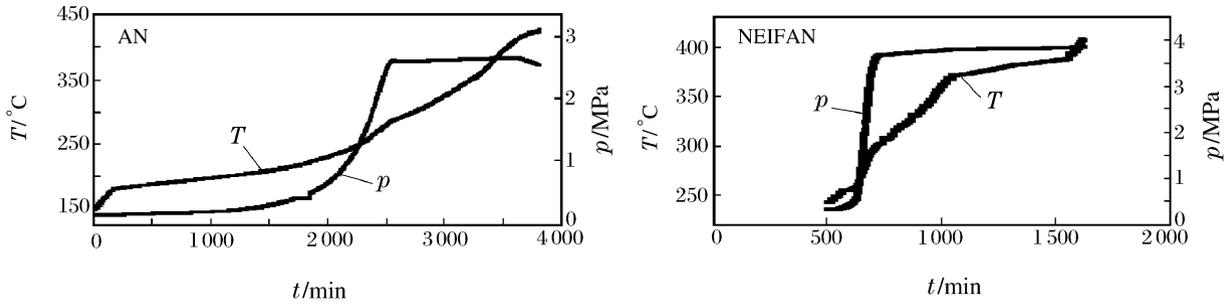


图 2 AN 与 NEIFAN 的温度和压力

Fig. 2 Temperature and pressure curves of AN and NEIFAN

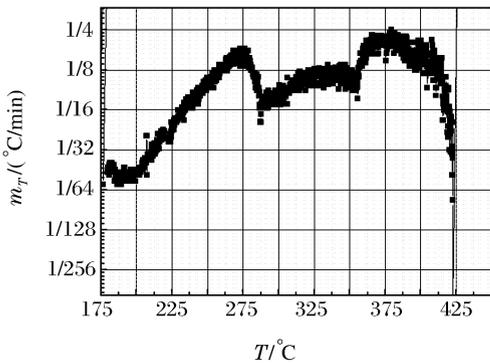


图 3 AN 温度-温升速率曲线

Fig. 3 Temperature-temperature rate curve of AN

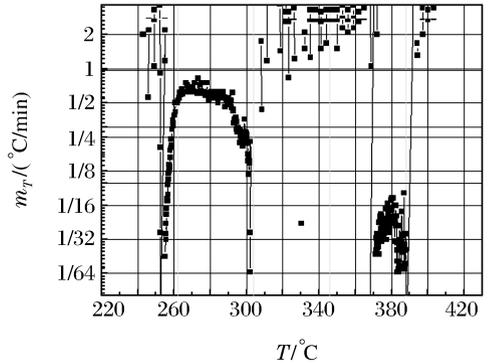


图 4 NEIFAN 温度-温升速率曲线

Fig. 4 Temperature-temperature rate curve of NEIFAN

表 2 AN 和 NEIFAN 热分解特性参数

Table 2 Characteristic data of thermal decomposition of AN and NEIFAN

样品	M/g	ϕ	$T_{0,s}/^{\circ}\text{C}$	$m_{0,s}/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$m_{m,s}/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_{f,s}/^{\circ}\text{C}$
AN	0.367	5.875	180.47	0.022	0.160	287.51
NEIFAN	0.504	4.550	255.65	0.031	0.641	388.12
$T_f/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{ad,s}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{ad}/^{\circ}\text{C}$	$\theta_{m_0,s}/\text{min}$	θ_{m_0}/min	$T_{m,s}/^{\circ}\text{C}$	$p_{m,s}/\text{MPa}$
809.33	107.04	628.86	1 252.90	213.26	273.59	2.687
858.39	132.47	602.74	43.18	9.49	267.65	3.855

表 3 AN 及 NEIFAN 的活化能及指前因子计算结果

Table 3 Calculated results of kinetic parameters of sample for AN and NEIFAN

样品	E/(kJ/mol)	A
AN	98.228	3.5×10^7
NEIFAN	445.90	2.75×10^{12}

由图 2 和图 3 可知,硝酸铵在测试条件下经过了两次放热,第一次放热在 180.47~219.55 °C,第二次放热在 223.38~422.74 °C。这说明本实验中的 AN 可能混入了少量杂质。另外,在 180.47~219.55 °C 时,温升速率在 0.019~0.042 °C/min 范围内变化,而在 223.38~422.74 °C 时,温升速率变化范围为 0.013~0.209 °C/min,这说明在 AN 的分解过程中同时伴随有吸热过程。在第一次放热阶段,在温度为 218.57 °C 时出现最大温升速率 $m_{m,s}$ 为 0.042 °C/min,反应系统最高温度 $T_{f,s}$ 为 219.55 °C,最大反应压力 $p_{f,s}$ 为 0.494 MPa;而在第二次放热阶段温升速率持续增加,当温度达到 273.59 °C 时,出现最大温升速率为 0.16 °C/min,而后温升速率又逐渐下降(这可能是反应物消耗的缘故),但反应系统温度持续增加,反应系统最高温度为 422.74 °C,最大反应压力为 2.687 MPa。

而由图 2 和图 4 可知,NEIFAN 在测试系统条件下的初始分解温度为 255.65 °C,对应的温升速率

为 $0.031\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。NEIFAN 放热分解过程也分为两个阶段,但从图 4 中可以看出,图 4 比图 3 具有较大的不规则性,这是由于 NEIFAN 中添加有不同添加剂而导致反应系统中的反应更为复杂,不但有气体生成,而且还有不同物质的晶型结构的变化。这种晶型的转变为吸热和放热过程的不断转化。晶形的变化有可能引起了 AN 感度的变化。为此,通过对晶型变化的研究就有可能找出 AN 最钝感的结晶外形和结晶工艺条件,达到降低 AN 爆炸性的目的。虽然如此,但从图 4 中还是可以看出一般规律:NEIFAN 在测试条件下的初始分解温度 $T_{0,s}$ 为 $255.65\text{ }^{\circ}\text{C}$,放热反应开始后,温升速率不断增加,从开始放热的 $0.031\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 增加到 $267.65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $0.641\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,随后温升速率又缓慢下降到 $0.016\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (对应的温度为 $302.07\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力为 3.69 MPa),这可能是由于 NEIFAN 在初始热分解过程中产生的气体有能与硝酸或二氧化氮(在 AN 热分解中析出的)反应,硝酸或二氧化氮浓度降低,因此 AN 的热分解速度减缓;第二次放热阶段大约从 $1\ 078\text{ min}$ 开始,此时的温度为 $372.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,温升速率为 $0.028\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,压力为 3.82 MPa 。在此阶段温升速率仍不断增加,直至最大值 $0.058\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,随后又逐渐减少,但整个反应系统中温度、压力不断增加(增加的幅度较小)。

根据表 2 和表 3 所测试得到的初始放热温度 T_0 、反应最终温度 T_f 以及不同时刻反应系统的温度 T 和温升速率 m_T 数据,采用 Excel 和 Origin 软件处理这些实验数据,由式(8)可计算出不同温度下的 k^* 值,作出 $\ln k^* - \frac{1}{T}$ 曲线。对曲线作线性回归,在不同级数下拟合系数的大小确定反应级数 n 。反应级数 n 为 $0, 0.5, 1, 1.5$ 和 6 的 AN 和 NEIFAN 测试样品的 $\ln k^* - \frac{1}{T}$ 曲线拟合见图 5~6。

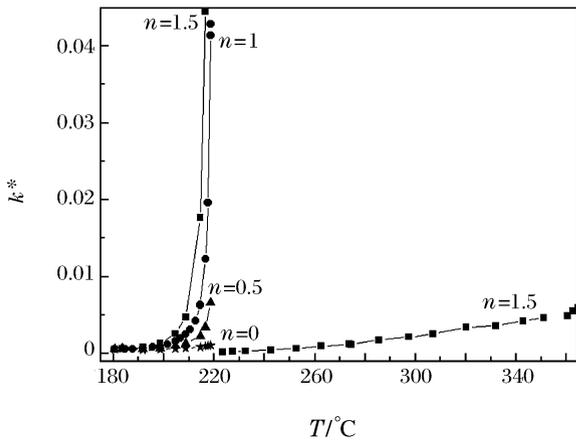


图 5 AN 的 k^* 与 T 关系曲线

Fig. 5 Pseudo rate constant of AN

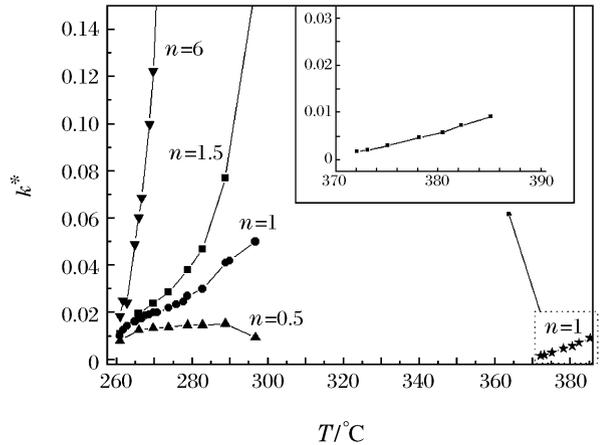
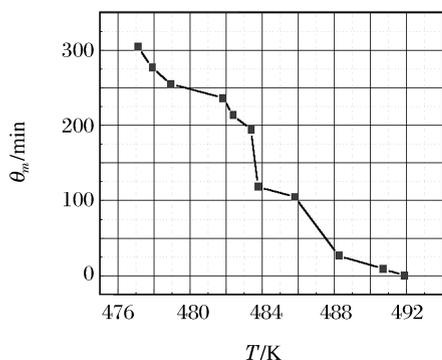
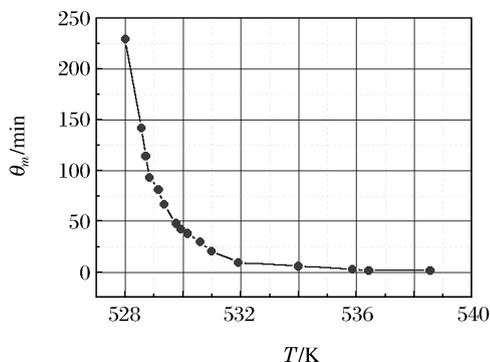


图 6 NEIFAN 的 k^* 与 T 关系曲线

Fig. 6 Pseudo rate constant of NEIFAN

由图 5 和图 6 可以看出,AN 在第一次放热阶段($180.47\sim 219.55\text{ }^{\circ}\text{C}$)时,当反应级数 $n=0$ 时具有很好的线性关系;AN 在第二次放热阶段($223.38\sim 422.74\text{ }^{\circ}\text{C}$)时,反应级数 $n=1.5$ 时具有较好的线性关系;NEIFAN 在第一次放热阶段($255.65\sim 302.07\text{ }^{\circ}\text{C}$)时,当反应级数 $n=6$ 时具有很好的线性关系;NEIFAN 在第二次放热阶段($372.10\sim 388.12\text{ }^{\circ}\text{C}$)时,当反应级数 $n=1$ 时具有很好的线性关系(见图 6 放大部分)。由以上结果表明,NEIFAN 比 AN 的初始放热温度要高得多,一旦 NEIFAN 达到初始放热温度后,反应比较剧烈,而且持续时间较短(见图 2),而后反应由 6 级变为 1 级反应。在整个反应过程当中持续时间要比 AN 短得多,而 AN 到达初始放热温度以后,反应速度持续加快,从而导致整个反应过程中的能量不断积累,一旦能量积累到一定程度势必引起爆炸。

图 7 和图 8 分别为 AN 和 NEIFAN 测试样品到达最大温升速率所需时间-温度曲线。曲线表明,随着温度的升高,到达最大温升速率所需时间越短;另外,NEIFAN 出现热分解的温度远高于 AN 热分解时温度,而二者到达温升速率所需时间则相差不大,这说明 NEIFAN 比 AN 的热稳定性要强得多。

图7 AN的 θ_m -T关系图Fig. 7 θ_m -T curve of AN图8 NEIFAN的 θ_m -T关系图Fig. 8 θ_m -T curve of NEIFAN

根据式(11)可计算出 AN 和 NEIFAN 两种样品的不可逆温度。AN 在第一次放热阶段的 $T_{NR} = 471.03$ K(197.9 °C),在第二次放热阶段的 $T_{NR} = 517.39$ K(244.24 °C);NEIFAN 在第一次放热阶段的 $T_{NR} = 534$ K(260.86 °C),在第二次放热阶段的 $T_{NR} = 653$ K(379.86 °C)。

同样,利用式(12)也可求出 AN 在第一次、第二次放热阶段的自加速反应温度分别为 424.2 K 和 464.5 K;NEIFAN 在第一次、第二次放热阶段的自加速反应温度分别为 521.86 K 和 637 K。

综合上述测试结果可以看出,NEIFAN 比 AN 的热稳定性要强。

4 小 结

利用 ARC 对 AN 和 NEIFAN 这两种样品绝热分解测试所得到的温度、压力、温度-温升速率等数据,计算出活化能和指前因子、到达最大温升速率时所需的时间、最大温升速率时的温度、不可逆温度、自加速反应温度等动力学参数,通过对所测数据的分析,可得出以下结论:

(1) NEIFAN 的初始热分解温度比 AN 的初始热分解温度提高近 50%,而且前者的不可逆温度和自加速反应温度都比后者要高得多,从而说明 NEIFAN 中的添加剂对纯硝酸铵有较好的化学钝感作用。

(2) 由于 NEIFAN 中添加剂的化学钝感作用,减缓了 AN 的自催化反应趋势。NEIFAN 反应体系中的分解活化能大幅度提高,证明了化学钝感作用的存在,表明添加剂可能从以下两方面发生作用:一是添加剂与纯硝酸铵的气体分解产物发生二次反应,使反应的自催化趋势得以缓和;二是添加剂与 AN 作用后改变了 AN 的分解反应历程。

ARC 测试结果详细描述了物质在整个放热反应过程中的温度和压力变化,同时也可得到绝热放热初始阶段温度、温升速率、反应活化能、绝热最大温升速率时间等与物质热稳定性有关的参数数据,利用这些信息可以更好地进行化学动力学和热力学方面的研究,这对于物质的安全储存、运输、生产以及评价其热稳定性都具有重要意义。

参考文献:

- [1] Oxley J C, James L S, Rogers E, et al. Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers[J]. *Thermochimica Acta*, 2002,383:23-45.
- [2] Turcotte R, Lightfoot P D, Fouchard R, et al. Thermal hazard assessment of AN and AN-based explosives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003,A101:1-27.
- [3] 钱新明,傅智敏,张文明,等. NH_4NO_3 和 NH_4ClO_4 的绝热分解研究[J]. *含能材料*, 2001,9(4):156-160.
QIAN Xin-ming, FU Zhi-min, ZHANG Wen-ming, et al. Study on the thermal decomposition of ammonium nitrate and ammonium perchlorate by accelerating rate calorimeter[J]. *Energetic Material*, 2001,9(4):156-160.
- [4] 唐双凌,刘祖亮,朱广军,等. 添加剂对硝酸铵爆轰安全性和热稳定性的影响[J]. *化肥工业*, 2003,30(4):28-32.

- TANG Shuang-ling, LIU Zu-liang, ZHU Guang-jun, et al. Effect of additives on detonation safety and heat stability of ammonium nitrate[J]. Journal of Chemical Fertilizer Industry, 2003,30(4):28-32.
- [5] 王国利,李建军,汪旭光.采用加速度量热法评价工业炸药热安全性的研究[J].爆破器材,1997,26(6):1-5.
WANG Guo-li, LI Jian-jun, WANG Xu-guang. Study on the thermal safety evaluation of industrial explosive by accelerating rate calorimetry[J]. Explosive Materials, 1997,26(6):1-5.
- [6] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter[J]. Thermochimica Acta, 1980,37:1-30.
- [7] Mores S, Nolan P F. Development of instrumentation and modeling in accelerating rate calorimetry[R]. London: Chemical Engineering Research Centre, South Bank University, SE1 OAA, 1996.
- [8] Pickard J M. Utilisation of accelerating rate calorimetry for the characterization of energetic materials at MRC-Mound[J]. Journal of Hazardous Materials, 1983,7(3):281-292.
- [9] National Fire Protection Association. NFPA49 Hazardous chemical data[DB/OL]. www.fertilizerwords.com, 1994.
- [10] Fisher H G, Goetz D D. Determination of self-accelerating decomposition temperatures using the accelerating rate calorimeter[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 1991,4:305-316.
- [11] Wilberforce J K. The use of the accelerating rate calorimeter to determination the SADT of organic peroxides[J]. Journal of Thermal Analysis, 1982,25:593-596.

Study on reaction dynamics of non-explosive and irrestorable fertilizer-grade ammonium nitrate during the thermal decomposition

SHEN Li-jin^{1,2*}, WANG Xu-guang², SONG Jin-quan²

(1. Wanbao Mining Ltd, Beijing 100053, China;

2. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: The adiabatic decompositions of ammonium nitrate (AN) and non-explosive, irrestorable fertilizer-grade ammonium nitrate (NEIFAN) were investigated by accelerating rate calorimeter (ARC). The experimental data was processed with a dynamic model by means of a computer-control system. The curves of thermal decomposition temperature and pressure versus time, self-heating rate and pressure versus temperature, pseudo zero-order rate constant versus temperature and time to maximum rate versus temperature were obtained. The kinetic parameters such as apparent activation energy, pre-exponential factor, temperature of no return and self-accelerating decomposition temperature were calculated. All of the experimental results indicates that NEIFAN has better thermal stability and safety, and the diminishment or elimination of NEIFAN explosive characteristic is due to the improvement on its thermal stability.

Key words: chemical dynamics; thermal decomposition reaction dynamics; accelerating rate calorimeter; fertilizer-grade ammonium nitrate; non-explosivity; irrestorability

* Corresponding author: SHEN Li-jin
E-mail address: cliffslj@163.com
Telephone: 010-68333366-3242