

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.06.008

5-氨基四唑/氧化铜气体发生剂燃烧性质的研究*

葛亚庆 许田田 杨君龙 成 一

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 采用量热法、热电偶测温法、红外测温法、排水法、气相色谱法、烟气分析法,测定了不同氧平衡状态的 5-氨基四唑/氧化铜气体发生剂的燃烧性能,即燃烧热、燃烧温度、产气量、主要气体成分、有害气体成分,并进行分析研究。结果表明,不同氧平衡的 5-氨基四唑/氧化铜气体发生剂整体上燃烧热低(913 ~ 1166 J/g),燃烧温度低(395 ~ 697 ℃),零氧平衡附近时有害气体较少。

[关键词] 含能材料;气体发生剂;5-氨基四唑

[分类号] TJ530

引言

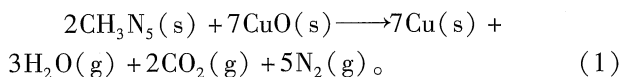
气体发生剂,主要用以完成动力做功或充气缓冲等特种效应,凭借其独特优越的性能,如体积紧凑、启动迅速、产气量大、可靠性高、气体无毒、腐蚀性小等^[1],现已广泛应用在航天航空飞行器、兵器装备和民品装置等方面,在最近这些年开始应用于果蔬保鲜^[2]、低密度乳化炸药等新型领域。

本文选用 5-氨基四唑(5-AT)作为可燃剂,其优点是氮的质量分数高(82.3%),热稳定性好(熔点:202.4 ℃),燃烧热低(1033.04 kJ/mol)^[3]。5-氨基四唑可以与各种氧化剂组成气体发生剂,例如硝酸盐、(高)氯酸盐以及氧化铜、三氧化二铁金属氧化物等,其中 5-氨基四唑/三氧化二铁的理论燃烧热最小,但是很难被点燃。因此,选择氧化铜作为氧化剂,对 5-氨基四唑/氧化铜组成的气体发生剂在 7 种不同氧平衡状态下的样品进行燃烧热、燃烧温度、产气量、燃烧气体等燃烧性能测试及研究。

1 实验准备

1.1 理论计算

5-氨基四唑/氧化铜零氧平衡时燃烧反应方程式为:



将 5-氨基四唑和氧化铜按氧平衡分别为 -0.20、-0.10、-0.05、-0.02、0、+0.02、+0.05 g/g 时 7 种不同质量比进行混合,制得 1# ~ 7# 样品,见表 1。

1.2 样品制备

表 1 5-AT/CuO 的配方设计

Tab. 1 Formulation design of 5-AT/CuO

编号	氧平衡/(g·g ⁻¹)	5-AT/CuO 质量比
1#	-0.20	46.67/53.33
2#	-0.10	35.04/64.96
3#	-0.05	29.22/70.78
4#	-0.02	25.73/74.27
5#	0	23.40/76.60
6#	+0.02	21.07/78.93
7#	+0.05	17.58/82.42

测燃烧热时,将配方 1#、2#、3#、4#、5#、6#、7# 被测样品约 4 ~ 6 g 依次装入直径为 12 mm 的模具内,压制成药柱,在 8 MPa 时保压 5 s。点火药为 0.3 g 黑火药。在燃烧热计算时将黑火药的燃烧热除去。每个配方测试 2 次,并取平均值。

测燃烧温度、产气量、燃烧气体时,分别将 1# ~ 7# 被测样品约 5.5 g 在直径为 12 mm 的模具中压制,主装药分 3 层 2、1、1 g 进行压装,压力为 6 MPa;点火药为硅系点火药,压力为 2 MPa,保压 5 s。

2 实验测试

2.1 燃烧热

采用绝热氧弹式量热法,YX-ZR 型金鹰全自动量热仪由湖南长沙友欣公司生产。为建立点火压力,实验前要先充氮气,压力为 3 MPa^[4]。

2.2 燃烧温度

采用热电偶测温法和红外测温 2 种方法。

* 收稿日期:2014-03-10

作者简介:葛亚庆(1988 ~),男,硕士研究生,主要从事火工品的研究。E-mail:yaqingge@gmail.com

通信作者:成一(1952 ~),男,博导,教授,主要从事热分析、火工品的研究。E-mail:chengyi20@aliyun.com

热电偶自动测温系统由 WRe5-WRe26 热电偶、数据采集设备、信号转换软件和点火系统组成。红外自动测温系统由德国 IMPAC 公司生产,型号为 IGA-140,测温范围为 340 ~ 2500 °C。

实验时,热电偶插入到离药柱底端 1/3 处;红外法则需固定药柱,因为药剂燃烧产生的大量气体会使被测药柱发生偏移。

2.3 产气量

首先将药柱放入小型气体发生器中,并进行两层过滤处理,点火后,用排水法对产气量进行测量。

2.4 燃烧气体

使用气相色谱法和烟气分析法。

1) 气相色谱仪:GC9890A,上海灵华仪器有限公司制造;检测气体: H_2 、 CO_2 、 N_2 ;色谱条件:色谱柱为活性炭;载体粒度为 80 ~ 100 目;色谱柱长为 1 m;柱温为 60 °C;载气(流速)为 Ar(50 mL/min);微量注射器为 1 mL/次。

2) 烟气分析仪:rbr J2KN,德国 RBR 公司制造;检测气体为 CO 、 N ;量程范围为 0 ~ 10000 $\times 10^{-6}$;分辨率为 1 $\times 10^{-6}$ 。

3 结果与分析

3.1 燃烧热

图 1 为不同氧平衡 5-AT/CuO 反应热曲线。实验表明:当氧平衡增加时,其体系的燃烧热趋于减少。当体系氧平衡为 -0.20 时,燃烧热达到最大值:1697 J/g;在氧平衡为 +0.05 时,燃烧热为最小值:913 J/g。在零氧平衡时,测定值为 1166 J/g。而 5-AT/CuO 零氧平衡时的理论计算值为 1344 J/g。

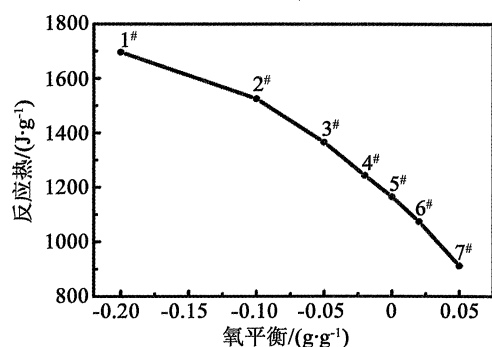


图 1 不同氧平衡 5-AT/CuO 反应热曲线

Fig. 1 Reaction heat curves of 5-AT/CuO with different oxygen balance

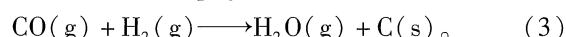
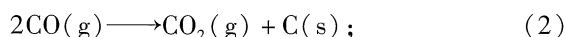
在负氧平衡时,5-AT/CuO 的燃烧热大于零氧平衡时的理论值。原因如下:

1) 虽然 CuO 的氧不足以完全氧化 5-AT,但 5-AT/CuO 的燃烧热可以促使 5-AT 的分解,而 5-AT 的分解是一个放热反应。具体来说,其 82.3% 高含

氮量源于分子中多个 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}-\text{N}-$ 以及 $-\text{C}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}-\text{N}-$ 等高能化学键,且有高的正生成焓^[5],故当 5-AT 比例增加时,导致体系燃烧热增加;

2) 过量的 5-AT 在剧烈分解时比较复杂,可能会产 NH_3 、 HN_3 及其他中间气体态物,也会使体系燃烧热增加;

3) 关于含能材料的燃烧反应化学方程式,无论按照 Brinkley 和 Wilson 提出的 H_2O 、 CO 、 CO_2 能量优先一说(B-W 原则),还是按 H_2O 、 CO_2 最大放热原则,过程中都可能会存在二次反应^[6]。



由于燃烧热在绝热定容中进行,过量的 5-AT 势必会产生大量的气体以及游离碳,综合作用使得体系形成的压力增高,促使二次反应平衡向右移动,体系中 H_2O 和 CO_2 含量相对稳定,尽可能为最大值,从而使体系燃烧热增加。

在正氧平衡时,5-AT/CuO 的燃烧热小于零氧平衡时的理论值。这是因为:

1) 过量 CuO 分解会吸收大量的热;

2) 过量的氧会造成体系中氮氧化物增加,其增加的燃烧热,要小于过量 CuO 分解吸收的热量;

3) 产气量减少,体系压力也相应减小,导致二次反应解离速度非常小,对燃烧热影响不大。

在零氧平衡时,5-AT/CuO 的燃烧热低于零氧平衡时的理论值。因为当体系处于零氧平衡时,即所有效氧将碳和氢完全氧化,理论上燃烧反应比较完全,热效应也为最大^[7],但实验中,由于 5-AT 和 CuO 纯度不够,导致反应不完全。

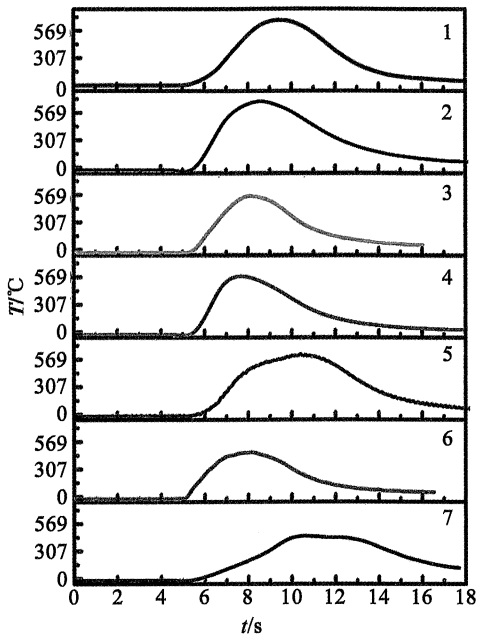
3.2 燃烧温度

图 2 为热电偶法、红外法测得 5-AT/CuO 不同配方温度与时间分布图。表 2 为热电偶法、红外法测得 5-AT/CuO 不同配方燃烧最高温度 T_{max} 。

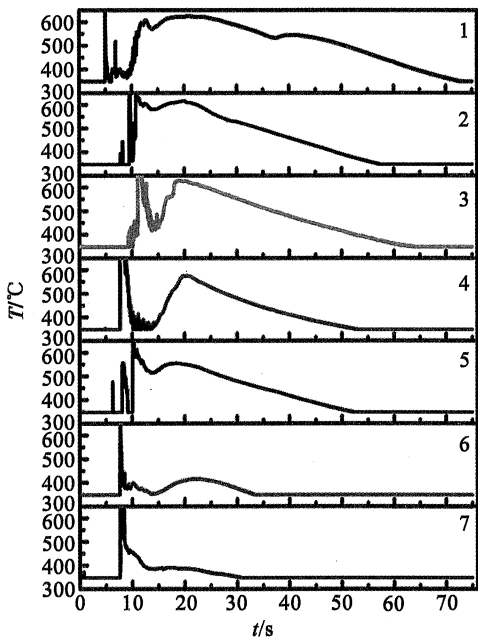
实验表明:

1) 对于不同配方的 5-AT/CuO 气体发生剂,当氧平衡升高时,用热电偶法测得其凝聚相反应区最高温度和用红外法测得燃气最高温度总体上随之降低,与之前所测的燃烧热趋势相一致。凝聚相反应区最高温度 T_{max} 在氧平衡为 -0.10 时最高,为 697 °C,在氧平衡为 +0.05 时最低,为 474 °C;燃气最高温度 T_{max} 在氧平衡为 -0.05 时最高,为 634 °C,在氧平衡为 +0.05 时最低,为 395 °C。

2) 对于不同配方,用红外法测得燃气最高温度总体小于用热电偶法测得其凝聚相反应区最高温



(a) 热电偶法



(b) 红外法

图 2 5-AT/CuO 不同氧平衡温度与时间分布图
Fig. 2 Temperature-time curves of
5-AT/CuO with different oxygen balance

度。分析认为,主要原因是热效应损耗。用红外法测定的是燃气温度,可认为是敞开体系环境,燃烧产生的大量气体在常温常压下会带走部分燃烧产生的热量,热扩散造成热量损失;而用热电偶法测试时,气体发生剂直接压在模具中,模具壁厚为 7 mm,可认为是封闭体系环境,热量损失较少。

3)用热电偶法和红外法所测得的燃烧温度分布曲线都可分为温度上升区、高温区和温度下降区,燃烧温度分布较为完整。

表 2 热电偶法、红外法测得 5-AT/CuO
不同配方燃烧最高温度 T_{\max}

Tab. 2 The highest temperature T_{\max} of 5-AT/CuO with different oxygen balance using the thermocouple and the infrared

编号	氧平衡/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	
		热电偶法	红外法
1 [#]	-0.20	668	626
2 [#]	-0.10	697	619
3 [#]	-0.05	579	634
4 [#]	-0.02	598	576
5 [#]	0	567	560
6 [#]	+0.02	487	420
7 [#]	+0.05	474	395

3.3 产气量

表 3 为不同氧平衡下 5-AT/CuO 气体发生剂产气量测量值和理论值。其中,计算理论产气量时,分别按照 H_2O 、 CO 、 CO_2 能量优先原则和 H_2O 、 CO_2 最大放热原则书写燃烧反应化学方程式。

表 3 不同氧平衡下 5-AT/CuO 产气量测量值
和理论值

Tab. 3 Gas production measured value and theoretical value of 5-AT/CuO with different oxygen balance

编号	氧平衡/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	理论产气量 V_0 / ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	测量值 V / ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	误差 / %
1 [#]	-0.20	0.343	0.32	6.71
2 [#]	-0.10	0.275/0.253	0.29	5.17/12.76
3 [#]	-0.05	0.268/0.234	0.26	2.99/10.00
4 [#]	-0.02	0.237/0.223	0.23	2.95/3.04
5 [#]	0	0.215	0.23	6.52
6 [#]	+0.02	0.208	0.18	13.46
7 [#]	+0.05	0.198	0.17	14.14

实验表明,随着氧平衡增加,产气量会减少,在氧平衡为 -0.20 时最大,为 0.32 L/g;在氧平衡为 +0.05 时最小,为 0.17 L/g。与根据 B-W 原则和最大放热原则所计算的产气量大致相同,趋势也一致。

3.4 燃烧气体

表 4、表 5 为不同氧平衡下 5-AT/CuO 气体发生剂燃气主要气体、有害气体的体积分数。

实验表明:

1)对于 5-AT/CuO 气体发生剂,其燃气主要成分为 N_2 、 CO_2 , N_2 体积分数比 CO_2 体积分数高;且当氧平衡增加时, N_2 体积分数减少, CO_2 体积分数增加。其中, N_2 体积分数减少是因为 5-AT 质量分数减少导致, CO_2 体积分数增加是因为 CuO 质量分数

表 4 主要气体的体积分数

Tab. 4 The content of the main gas ingredients

编号	氧平衡/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\text{H}_2/\%$	$\text{CO}/\%$	$\text{CO}_2/\%$	$\text{N}_2/\%$
1 [#]	-0.20	3.29	2.43	7.06	87.22
2 [#]	-0.10	2.99	2.18	12.06	82.77
3 [#]	-0.05	2.13	1.46	13.09	83.32
4 [#]	-0.02	1.94	1.03	15.47	81.56
5 [#]	0	1.24	1.01	19.81	77.94
6 [#]	+0.02	0.65	0.61	19.42	79.32
7 [#]	+0.05	0.52	0.81	22.98	75.69

表 5 有害气体体积分数

Tab. 5 The content of the hazardous gas ingredients

编号	氧平衡/($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\text{CO}/10^{-6}$	$\text{NO}/10^{-6}$
1 [#]	-0.20	>9999	1567
2 [#]	-0.10	>9999	503
3 [#]	-0.05	>9999	449
4 [#]	-0.02	>9999	309
5 [#]	0	>9999	126
6 [#]	+0.02	7020	132
7 [#]	+0.05	7159	310

增加导致碳元素氧化程度加深。

2) 两种测试方法都表明,有害气体成分 CO 体积分数在氧平衡 +0.02 时最低,而 NO 体积分数则在氧平衡为零时最低,这可能是因为产气药的有害气体含量由燃烧温度和氧化剂含量两种因素共同决定。当为负氧平衡时,氧化剂含量占主导,CuO 含量越少,5-AT 中可燃元素被氧化的程度越低,产生有害气体也就越多;而当为正氧平衡时,燃烧温度占主导,燃烧温度越低,体系反应速率也越慢,尽管 CuO 含量过量,但仍然燃烧不完全,故产生有害气体也比零氧平衡时多。

4 结论

本文主要对 5-氨基四唑/氧化铜的燃烧热、燃烧温度、产气量、燃烧气体等燃烧性能进行了分析研究。

1) 随着 CuO 质量分数的增加,5-AT/CuO 体系的燃烧热趋于减少,当体系氧平衡为 -0.20 时最大,为 1697 J/g,在体系氧平衡为 +0.05 时最小,为 913 J/g。

2) 随着 CuO 质量分数的增加,凝聚相反应区、燃气最高温度 T_{\max} 总体逐渐下降,最高分别为 697 °C、634 °C,最低为 474 °C、395 °C,另外,燃气最高温度总体低于凝聚相反应区最高温度。

3) 随着 CuO 质量分数的增加,体系产气量减少,在氧平衡为 -0.20 时最大,为 0.32 L/g,在氧平

衡为 +0.05 时最小,为 0.17 L/g。

4) 燃气主要成分为 N_2 、 CO_2 ,随着 CuO 质量分数的增加, N_2 的体积分数比 CO_2 的体积分数多; N_2 的体积分数减少, CO_2 的体积分数增加;而有害气体 CO 的体积分数在氧平衡为 +0.02 时最低,为 $6100 \times 10^{-6} \sim 7020 \times 10^{-6}$,NO 的体积分数则在氧平衡为 0 时最低,为 126×10^{-6} 。

5-AT/CuO 气体发生剂具有燃烧热低、燃烧温度低、有害气体少等优点,不过产气量不大。其中,5-AT/CuO 气体发生剂氧平衡为 +0.02 (5-AT/CuO: 21.07/78.93) 时,性能最优,燃烧热为 1075 J/g,燃烧温度为 420 ~ 487 °C,产气量为 0.18 L/g,CO 的体积分数为 $6100 \times 10^{-6} \sim 7020 \times 10^{-6}$,NO 的体积分数为 132×10^{-6} 。

参 考 文 献

- [1] 邓康清,陶自成. 国外气体发生剂研制动向[J]. 固体火箭技术,1996,19(3):34-40.
Deng Kangqing, Tao Zicheng. The new development on gas generator propellants [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1996, 19(3): 34-40.
- [2] 钟梅. 瓜果保鲜技术的研究与应用[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学,2006.
Zhong Mei. Study and application of the techniques of fruits preservation [D]. Urumqi: Xinjiang University, 2006.
- [3] 张苏杭,韩琳. 5-氨基四唑及其衍生物的合成和应用综述[J]. 洛阳师范学院学报,2006(5):74-78.
Zhang Suhang, Han Lin. Review of synthesis and application of 5-aminotetrazole and 5-ATZ Derivatives [J]. Journal of Luoyang Normal University, 2006(5): 74-78.
- [4] 梅新良. 硝酸胍/碱式硝酸铜气体发生剂的设计与研究[D]. 南京:南京理工大学,2013.
Mei Xinliang. Design and study of guanidine nitrate/basic cupric nitrate (GN/BCN) gas-generating agents [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2013.
- [5] 黄明,李洪珍. 高氮含能化合物的合成及反应性[J]. 含能材料,2006,14(6):456-462.
Huang Ming, Li Hongzhen. Review on synthesis of high-nitrogen energetic compounds [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(6): 456-462.
- [6] 《炸药理论》编写组. 炸药理论[M]. 北京:国防工业出版社,1982.
- [7] Mei Xinliang, Cheng Yi. Thermal decomposition properties of guanidine nitrate and basic cupric nitrate [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 114(1):131-135.

(下转第 42 页)

参 考 文 献

- [1] 陈锋华,唐小再,汪竹平. 电子雷管在船坞围堰爆破拆除中的应用与思考[J]. 爆破, 2011, 28(1): 104-106.
Chen Fenghua, Tang Xiaozai, Wang Zhuping. Application and discussion of electron detonator in explosive demolition of dockyard cofferdam[J]. Blasting, 2011, 28(1): 104-106.
- [2] 王惠娥,沈瑞琪,叶迎华. Si 对 Pb_3O_4 -Si-Cy 延期精度的影响[J]. 爆破器材, 2010, 39(5): 26-27.
Wang Huie, Shen Ruiqi, Ye Yinghua. Effect of Si to Cy-Si- Pb_3O_4 delay precision[J]. Explosive Materials, 2010, 39(5): 26-27.
- [3] 王志新,李国新,劳允亮,等. 硅系延期药贮存与硅粉表面稳定性研究[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 158-161.
Wang Zhixin, Li Guoxin, Lao Yunliang, et al. Study on the stability of keeping silicon type delay composition in storage and of silicon powder surface[J]. Energetic Materials, 2005, 13(3): 158-161.
- [4] 张君. 硅系延期药水混工艺的应用[J]. 煤矿爆破, 2012(1): 22-23.
Zhang Jun. Application of water mixing process in silicon type delay composition[J]. Coal Mine Blasting, 2012(1): 22-23.
- [5] 郑思友,翟廷海,夏斌,等. 硅系延期药贮存稳定性的热动力学研究[J]. 煤矿爆破, 2010(3): 14-17.
Zheng Siyou, Zhai Tinghai, Xia Bin, et al. Research on thermokinetics of the storage stability of silicon type delay composition[J]. Coal Mine Blasting, 2010(3): 14-17.
- [6] 任庆国,乔小晶,李旺昌,等. 硅系延期药的共沉淀法制备及其性能[J]. 含能材料, 2012, 20(4): 409-413.
Ren Qingguo, Qiao Xiaojing, Li Wangchang, et al. Coprecipitation preparation of silicon delay composition and its properties[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(4): 409-413.
- [7] 雷蕾. 钨系延期药的高温老化特性分析[D]. 南京: 南京理工大学, 2011.

Effect of Pb_3O_4 on the Stability of Silicon-based Delay Composition

CHEN Wenji, CHEN Shanshan, ZHOU Guisong, DU Huashan, XU Xiuhuan, ZHU Genhua

Gezhouba Explosive Co., Ltd. (Chongqing, 401122)

[ABSTRACT] High temperature heat shock test, damp heat test, storage stability test, addition of some oxidant and control of the grinding time were carried out on silicon-based delay composition. The mass fraction of red lead and the delay time of the delay composition were detected. It is found that the mass fraction of red lead in the delay composition was hardly changed only by high temperature thermal shock test, however it would significantly reduce when the delay composition is placed in an open environment under high temperature and high humidity. With the extension of storage time, red lead content in the delay composition will gradually reduce to a certain degree, which will lead to the misfire of delay detonator. Addition of some oxidant to the original composition of delay composition does not change the property of delay composition obviously. Extension of grinding time in a certain range will result in a visible decrease of red lead content in delay composition, but the delay precision of delay composition is significantly improved.

[KEY WORDS] silicon type delay composition; red lead content; delay time; stability

(上接第 38 页)

Study on Combustion Performance of 5-Aminotetrazole/Copper Oxide Gas-generating Agent

GE Yaqing, XU Tiantian, YANG Junlong, CHENG Yi

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

[ABSTRACT] The oxygen bomb calorimeter method, the thermocouple and the infrared, drainage method, gas chromatograph and flue gas analyzer are applied in order to measure and study combustion performance of 5-aminotetrazole/copper oxide with different oxygen balance in terms of the heat of combustion, burning temperature, gas production, the main gas composition and hazardous gas ingredients. For the different oxygen balance, the results show that heat of combustion of 5-aminotetrazole/copper oxide is generally in a low range between 913 J/g and 1 166 J/g. Moreover, the burning temperature is also low, which is between 395 °C and 697 °C. Finally, the hazardous gas composition is low relatively at the zero oxygen balance.

[KEY WORDS] energetic materials; gas-generating agent; 5-aminotetrazole