

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.04.007

尺度效应对硝酸铵热分解温度特性的影响^{*}

李 敏^① 陈 相^② 谭 柳^① 魏亚杰^① 徐 森^① 刘大斌^①^①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)^②上海出入境检验检疫局(上海,200135)

[摘 要] 采用差示扫描量热仪(DSC)、加速度量热仪(ARC)和改进的通风管试验(MVPT),考察了尺度效应对硝酸铵热分解特性的影响。硝酸铵在 DSC 试验中的初始热分解温度为 277.45 ℃,在 ARC 试验中的初始热分解温度为 245.62 ℃,且在 245.62 ~ 261.16 ℃ 之间,反应系统压力持续升高。在 MVPT 试验中,硝酸铵在 120 ℃ 左右就会发生显著热分解,在 250 ℃ 左右会发生剧烈反应。结果表明,尺度效应对硝酸铵热分解特性具有显著影响。

[关键词] 硝酸铵(AN);热安全性;尺度效应;热分解特性

[分类号] TQ560

引言

硝酸铵(AN)是一种优质高效肥料,同时由于硝酸铵在常温下感度较低,与可燃物混合后,具有良好的爆炸性能,成为了军用含能材料、民用爆炸物品的基本原料^[1-3]。

虽然硝酸铵的感度较低,但随着硝酸铵储运规模的增加,其热分解特性会发生显著变化。近年来发生了几起后果严重的硝酸铵爆炸事故:2001 年 9 月 21 日,法国南部城市 Toulouse AZF GP 化肥工厂发生一起特大爆炸事故,约 300 ~ 400 t 粒状硝酸铵爆炸,造成 29 人死亡,约 2 500 人受伤^[4-5];2013 年 4 月 17 日,美国德克萨斯州韦科市韦斯特镇一家化肥厂发生爆炸事故,约 60 t 硝酸铵发生爆炸,事故造成 15 人死亡,160 多人受伤,周围 200 间房屋严重受损,直接损失高达 2.3 亿美元^[6]。

硝酸铵的爆炸特性引起了研究人员的重视,而热分解是硝酸铵发生爆炸的根本原因,因此研究人员对硝酸铵的热分解机理进行了深入研究,如陆明等^[7]利用热重法(TG)对工业硝酸铵和膨化硝酸铵(膨化剂质量分数为 0.15%)进行了热分解测试,计算得出它们的分解活化能分别为 82.57 kJ/mol、88.87 kJ/mol,并推断出两者热分解机理均为成核和核生长机理;孙占辉等^[8]利用绝热加速量热仪(ARC)和微热量热仪(C80)对硝酸铵及硝酸铵与盐酸的混合物进行了热分析研究,结果表明 Cl^- 和 H^+ 的加入增加了分解中间产物 NO_2^+ 和 NH_3^+ 的活性,

从而促进了硝酸铵的热分解;沈立晋等^[9]利用 C80 测试得出硝酸铵和非爆炸且不可还原农业硝酸铵的初始分解温度分别为 180.47 ℃、255.65 ℃。

事实表明,大当量硝酸铵在储运条件下,更容易发生燃烧爆炸事故,但关于尺度效应对硝酸铵热分解特性影响的相关研究较少。因此,研究大尺度、量大的硝酸铵热分解特性对工业炸药的安全生产有促进意义。

本文采用差示扫描量热仪(DSC)、加速度量热仪(ARC)和改进的通风管试验(MVPT),探索硝酸铵在不同尺度效应下的热分解特性。

1 试验部分

1.1 试验样品

试验用硝酸铵纯度在 99.5% 以上,水的质量分数为 0.21%,颗粒尺寸为 0.425 ~ 0.850 mm,酸度为甲基橙指示剂不显红色,烧灼残渣质量分数为 0.05% 以下。

1.2 试验装置与条件

1.2.1 DSC 试验

DSC 是一种常用的热分析仪器^[10-11],本文利用梅特勒-托利多 DSC 研究硝酸铵的热分解特性。试验采用不锈钢密封坩埚, N_2 作为气氛,升温速率为 10 ℃/min,升温范围为 0 ~ 450 ℃,测试的样品量为 1.0 mg。

* 收稿日期:2014-12-15

基金项目:国家自然科学基金资助(批准号 51174120)

作者简介:李敏(1990 ~),女,硕士,主要从事含能材料的研究。E-mail:shaya0120@126.com

通信作者:刘大斌(1963 ~),博导,教授,主要从事含能材料的研究。E-mail:dabin63@vip.sina.com

1.2.2 ARC 试验

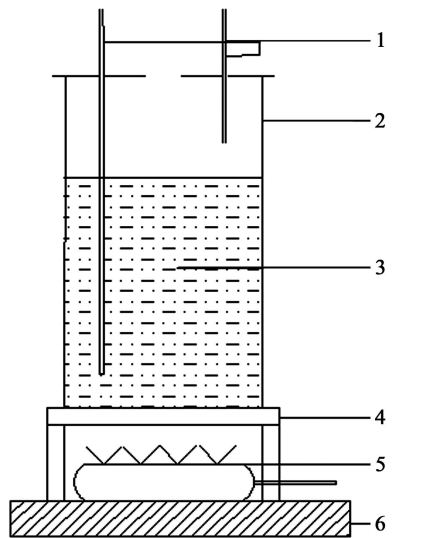
ARC 是一种基于绝热原理设计的热分析仪器,其结构与测试原理参见文献[12-13]。测试所用的样品量及测试条件见表 1。

表 1 样品量及测试条件

Tab. 1 Mass of samples and measuring conditions	
样品名称	硝酸铵
样品质量/g	0.366
斜率敏感度/(℃·min ⁻¹)	0.02

1.2.3 MVPT 试验

试验系统结构如图 1 所示。其中,样品钢管的内径为 26.5 cm、长度为 58.0 cm、壁厚为 5.0 mm,其顶部与底部分别焊接边长为 30 cm、厚 6 mm 的正方形软钢板,在钢板顶部中央留有直径为 85 mm 的通风口,并在钢板上预留两个用来安装热电偶的孔;采用金属支架固定钢管于底座上,保证钢管高出底座 150 mm;试验过程中采用长度分别为 500、500、100 mm 的 3 根热电偶测量加热系统火焰温度(T_1)、样品温度(T_2)和样品上部空间温度(T_3)的变化;加热系统所采用的燃料为丙烷,加热速率为 $(3.3 \pm 0.3) \text{ K/min}^{[14]}$ 。硝酸铵样品量为 30 kg,填充高度可达样品钢管的 3/4 处,装入过程中不应夯实,要小心装入,加热过程中需采取防风措施。用校准过的加热系统加热样品至完全反应。



1 - 热电偶(T_2 、 T_3); 2 - 样品钢管; 3 - 样品;
4 - 金属支架; 5 - 气体加热系统; 6 - 混凝土底座

图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Diagrammatic sketch of testing facility

2 试验结果及分析

硝酸铵的 DSC、ARC 和 MVPT 的试验曲线分别见图 2~图 5。

由图 2 硝酸铵的 DSC 曲线可知,硝酸铵的初始热分解温度为 277.45℃,峰温为 286.75℃。在 ARC 试验中(图 3),硝酸铵在 245.62℃时开始放热,对应温升速率为 0.037℃/min,反应系统在 257.36℃出现最大升温速率,为 0.038℃/min,在 245.62~261.16℃之间,反应系统压力持续升高。

比较硝酸铵 DSC 和 ARC 试验结果可以发现,在较大样品量的 ARC 试验中,硝酸铵的初始热分解温度比 DSC 试验低 31.83℃。

从图 4 中的 T_1 曲线可知,试验过程中丙烷火焰的温度稳定在 850~900℃范围内; T_3 温度传感器

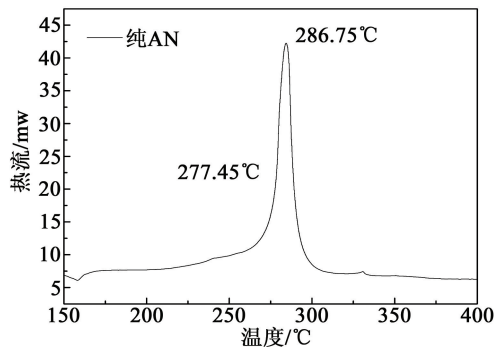


图 2 硝酸铵的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of AN

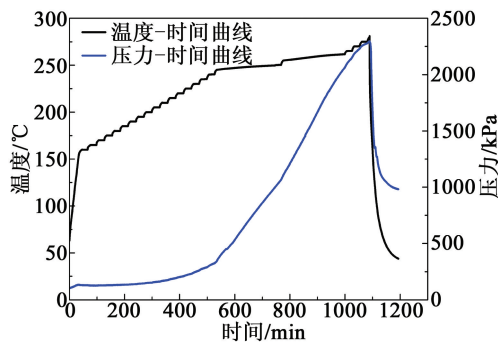


图 3 硝酸铵的 ARC 测试结果

Fig. 3 ARC test results of AN

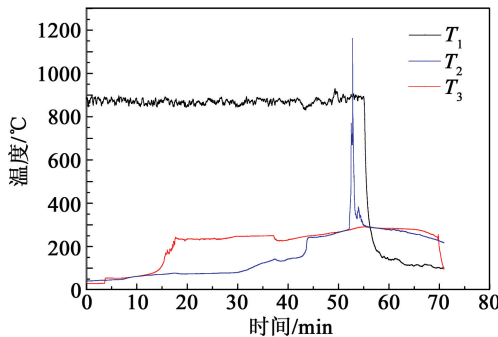


图 4 硝酸铵的 MVPT 测试结果

Fig. 4 MVPT test results of AN

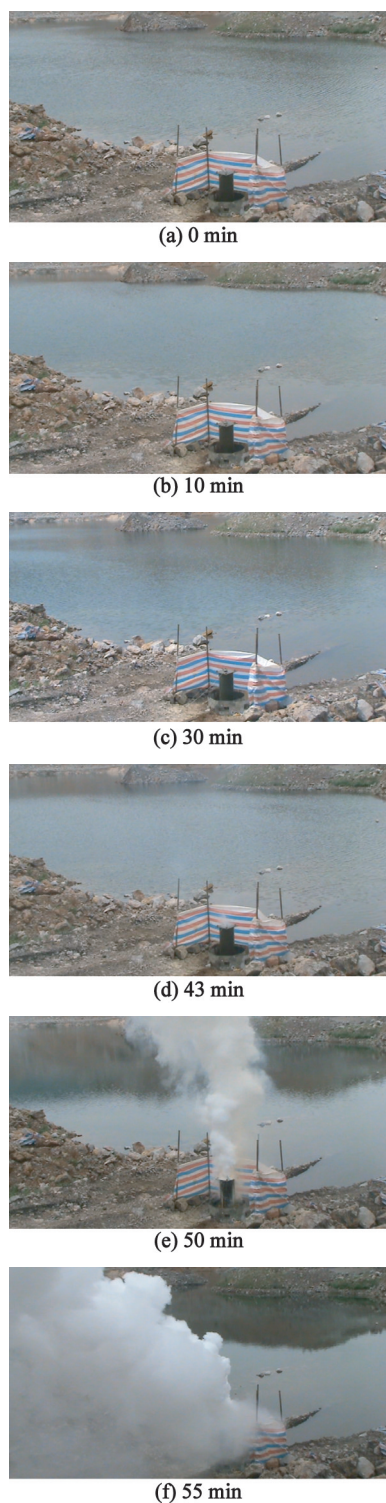


图5 硝酸铵在 MVPT 试验中的变化过程

Fig. 5 Changing processes of AN in MVPT test

测量的是试验钢管中气体的温度,由 T_3 的试验曲线可以发现,在前10 min内气体温度缓慢上升到50℃,然后在4 min内快速上升到250℃,并一直保持到试验结束。 T_2 曲线表明,在前30 min内样品受热持续缓慢升温,样品温度从室温缓慢上升到55℃左右;在30~43 min范围内,样品以近线性升温的方式上升到150℃,远高于加热系统的校准升温速率

(3.3 ± 0.3)℃/min;当达到150℃时,样品温度突跃到220℃左右,并在52 min时,温度达到250℃,随后样品发生了剧烈反应,样品的温度高达650℃。比较 T_2 和 T_3 曲线,可以推知钢管底部的硝酸铵在15 min左右就开始剧烈反应,生成的气体产物使钢管内的气体温度快速上升;由于硝酸铵是固体,样品内的温度传导较慢,且 T_2 传感器的位置距离底部有一定距离,因此 T_2 位置处样品发生显著升温的时间较 T_3 明显滞后。

对比DSC、ARC和MVPT中 T_2 的试验结果,在不同当量的试验中,硝酸铵发生热分解的温度有显著变化,尤其在大当量的MVPT试验中,硝酸铵在120℃左右就会发生显著热分解,在250℃左右会发生剧烈反应。理论上,硝酸铵在热分解反应中,不断生成 HNO_3 、 NO_2 等产物,对硝酸铵热分解起到一定程度的催化作用^[15],大量硝酸铵发生热分解产生的中间产物较多,催化效果明显,导致发生热分解的温度降低;同时,当硝酸铵量较大时,样品体系内部封闭性良好,相当于绝热系统,几乎不与外界环境进行热交换,易造成体系内的热积累,样品发生自加热反应,在较低温度下便会发生热分解。

3 结论

通过3种不同的硝酸铵热分解试验,考察了尺度效应对硝酸铵初始热分解温度的影响。结果表明硝酸铵在DSC和ARC试验中的初始热分解温度分别为277.45℃和245.62℃;在MVPT试验中,硝酸铵在120℃左右就会发生显著热分解,在250℃左右会发生剧烈反应,表明尺度效应对硝酸铵热分解特性具有显著影响,即随着样品当量的增加,硝酸铵发生热分解的温度降低。

参 考 文 献

- [1] 吕春旭,刘祖亮,倪欧琪. 工业炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1994.
- [2] 陆明. 工业炸药配方设计[M]. 北京:北京理工大学出版社,2002.
- [3] 谭柳. 典型抑爆剂对硝酸铵爆炸性能的影响及其机理探索[D]. 南京:南京理工大学,2014.
Tan Liu. Effects of typical suppressant on the explosion performance and mechanism of ammonium nitrate [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [4] 李新蕊,古积博. 法国硝酸铵化肥工厂爆炸事故介绍及调查[J]. 爆破器材,2003,32(4):31-36.
Li Xinrui, Koseki H. The accident and its investigations of the ammonium nitrate explosion in Toulouse's France [J]. Explosive Materials, 2003,32(4):31-36.

- [5] Souriau A, Sylvander M, Maupin V, et al. Seismological records of an explosion at the AZF chemical complex in Toulouse, France [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2002, 334(3): 155-161.
- [6] Levy M J, Tang N. Use of tissue adhesive as a field expedient barrier dressing for hand wounds in disaster responders[J]. *Prehospital and Disaster Medicine*, 2014, 29(1): 107-109.
- [7] 陆明, 刘惠英. 膨化硝酸铵的热分解动力学研究[J]. *火炸药学报*, 2000, 23(1): 62-64.
Lu Ming, Liu Huiying. Study on the thermal decomposition kinetics of expanded ammonium nitrate [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(1): 62-64.
- [8] 孙占辉, 孙金华, 陆守香, 等. 无机酸对硝酸铵热稳定性影响的研究[J]. *中国安全科学学报*, 2005, 15(9): 57-62.
Sun Zhanhui, Sun Jinhua, Lu Shouxiang, et al. Study of the influence of inorganic acid on the thermal stability of ammonium nitrate [J]. *China Safety Science Journal*, 2005, 15(9): 57-62.
- [9] 沈立晋, 汪旭光, 宋锦泉. 非爆炸且不可还原农用硝酸铵热分解反应动力学研究[J]. *爆炸与冲击*, 2005, 25(3): 232-238.
Shen Lijin, Wang Xuguang, Song Jinquan. Study on reaction dynamics of non-explosive and inrestorable fertilizer-grade ammonium nitrate during the thermal decomposition [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2005, 25(3): 232-238.
- [10] 张涛, 陈明华, 贾昊楠, 等. 热分解动力学在含能材料中的应用[J]. *爆破器材*, 2013, 42(6): 52-56.
Zhang Tao, Chen Minghua, Jia Haonan, et al. Application of thermal decomposition kinetics in energetic materials [J]. *Explosive Materials*, 2013, 42(6): 52-56.
- [11] Jones D E G, Fouchard R C, Lightfoot P D, et al. Parameters affecting the thermal behavior of emulsion explosives [C]//*Proceedings of the Twenty-sixth Annual Conference on Explosives and Blasting Technique*, Vol II. Anaheim: 26th Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, 2000: 215-224.
- [12] 徐志祥, 胡毅亭, 刘大斌, 等. 加速量热仪压力数据的应用[J]. *火炸药学报*, 2009, 32(3): 19-21.
Xu Zhixiang, Hu Yiting, Liu Dabin, et al. Application of pressure data obtained by accelerating rate calorimeter [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(3): 19-21.
- [13] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter [J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37(1): 1-30.
- [14] 徐森, 陈相, 段瑞坤, 等. 硝酸铵乳胶在持续受热条件下的热失控特性[J]. *化工学报*, 2014, 65(3): 1135-1141.
Xu Sen, Chen Xiang, Duan Ruikun, et al. Developing process of thermal runaway for ammonium nitrate emulsion under continuous heating [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2014, 65(3): 1135-1141.
- [15] 王小红, 郭子如. 硝酸铵的热分解和热稳定性研究现状[J]. *煤矿爆破*, 2004(1): 27-30.
Wang Xiaohong, Guo Ziru. Researching cases of the thermal decomposition and thermal stabilization of AN [J]. *Coal Mine Blating*, 2004(1): 27-30.

Influence of Scale Effect on Thermal Decomposition Temperature Characteristic of Ammonium Nitrate

LI Min^①, CHEN Xiang^②, TAN Liu^①, WEI Yajie^①, XU Sen^①, LIU Dabin^①

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Shanghai Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau (Shanghai, 200135)

[ABSTRACT] Differential scanning calorimeter (DSC), accelerating rate calorimeter (ARC) and modified vent pipe test (MVPT) were used to study the influence of scale effect on thermal decomposition characteristic of ammonium nitrate (AN). In DSC test, the decomposition onset temperature of AN was 277.45 °C. While in ARC, it started at 245.62 °C, and the pressure continued to rise until 261.16 °C. In MVPT test, a significant thermal decomposition occurred at near 120 °C, and reacted violently at 250 °C. Test results indicate that the scale effect influences the thermal decomposition of AN significantly.

[KEY WORDS] ammonium nitrate (AN); thermal safety; scale effect; thermal decomposition characteristic