

文章编号: 1006-9941(2000)01-0009-04

AP/KP 混合氧化剂的热分解特性研究

张炜, 朱慧, 薛金根

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 用 DSC 方法研究了高氯酸铵(AP)、高氯酸钾(KP)、AP/KP(质量比分别为 1/1 和 3/1)体系的热分解特性和一些过渡金属氧化物对上述体系热分解反应的催化作用。结果表明, AP/KP 混合氧化剂的 DSC 曲线是 AP 和 KP 热分解曲线的叠加, 但 AP 的放热分解使 KP 的热分解过程提前, 钴氧化物和铜氧化物对上述氧化剂体系的热分解反应有显著的催化作用。

关键词: 高氯酸铵(AP); 高氯酸钾(KP); 热分解; 氧化剂; 催化剂

中图分类号: V512

文献标识码: A

1 引言

固体推进剂的燃烧分为凝聚相反应和气相反应两大区域。凝聚相反应主要由推进剂中氧化剂、粘合剂的热分解反应及两者分解产物之间的反应构成, 凝聚相反应的产物或凝聚相气化产生的物质进入气相后进一步进行燃烧反应。由于热分析试验可以模拟推进剂的凝聚相反应过程, 故热分析方法被广泛用于固体推进剂的燃烧性能研究^[1-5]。

研究推进剂主要组分的热分解特性、考察某些添加剂对推进剂主要组分热分解特性的影响, 对认识推进剂的燃烧特征, 筛选燃速催化剂, 探索推进剂的燃烧机理具有十分重要的意义。

本实验研究贫氧推进剂中主要组分——AP/KP混合氧化剂的热分解反应特性, 同时考察某些过渡金属氧化物对该体系热分解特性的催化作用。

2 实验

实验用 AP 和 KP 为工业品, 所用催化剂为钴、铜、铁三种过渡金属氧化物(TMO), 催化剂在 AP、KP 和 AP/KP 体系中的含量均为 1.5%, 使用前对催化剂进行了必要的处理。

DSC 实验在 CDR-1 型差动热分析仪上进行, 升温

速率为 5, 10, 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 试样量为 5 mg; 气氛为氮气, 流速为 40 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

热分解反应的表现动力学参数——活化能(E_k)和指前因子(Z_k)由 Kissinger 方程^[6]得到。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{Z_k R}{E_k}\right) - \frac{E_k}{RT_p^2} \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, T_p 为峰温, R 为气体常数。

3 结果及讨论

3.1 AP 的热分解

AP 的 DSC 曲线如图 1 所示。图中 AP 三个峰分别归因于吸热晶型转变、低温放热分解反应和高温放热分解反应三个过程。三种催化剂对 AP 高温放热分解反应特性的影响如表 1 所示。

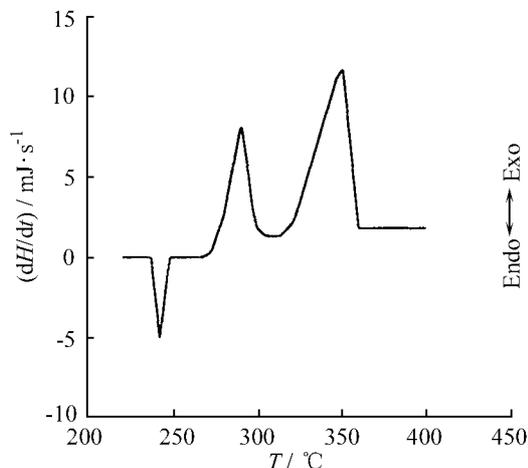


图 1 AP 的 DSC 曲线($10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 1 DSC curve of AP at heating rate of $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

收稿日期: 1999-07-12 修回日期: 1999-11-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59606010)

作者简介: 张炜(1962-), 男, 博士, 副教授, 从事贫氧推进剂及冲击发动机研究, 在国内外发表论文 60 余篇。

表1 催化剂对 AP 高温放热分解反应特性的影响

Table 1 Influence of catalysts on decomposition characteristics of AP at high-temperature

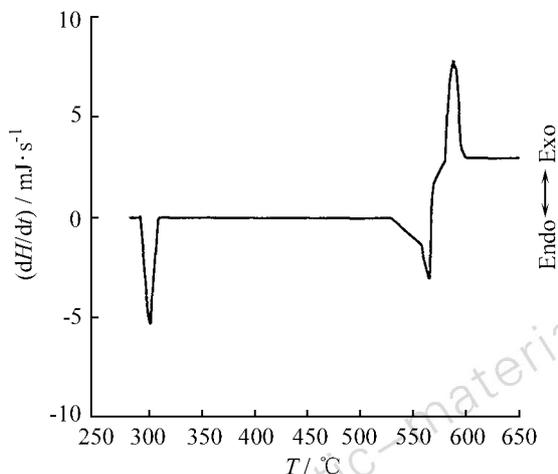
体系	$T_p^{1)}$ /°C	ΔH_T /kJ·g ⁻¹ /kJ·mol ⁻¹	E_k /kJ·mol ⁻¹	Z_k /s ⁻¹	$k^{2)}$ /s ⁻¹
AP	350	-1.01	156.8	9.6×10^{10}	6.85×10^{-3}
AP/Cu	340	-1.16	185.5	6.5×10^{13}	1.82×10^{-2}
AP/Co	345	-1.03	188.5	8.8×10^{13}	1.38×10^{-2}
AP/Fe	360	-0.60	167.1	5.1×10^{11}	4.98×10^{-3}

注: 1) T_p 为 $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的峰温; 2) 623 K 时的 k 值。

比较表 1 中高温热分解的分解峰温 (T_p) 和热分解反应速率常数 (k) 可知, 上述三种 TMO 催化 AP 高温热分解反应能力大小顺序为: Cu > Co > 空白 > Fe。由表 1 中所列的总热效应 (ΔH_T) 可知, 铜氧化物可使 AP 热分解总热效应有所提高。

3.2 KP 的热分解

KP 的 DSC 曲线如图 2 所示。300 °C 左右的吸热峰归因于 KP 的晶型转变, 600 °C 左右的吸热峰为 KP 的熔化峰, 吸热熔化后, 紧接着开始放热分解反应^[7-10]。KP 及含 TMO 的 KP 体系其分解反应特性数据见表 2。

图2 KP 的 DSC 曲线 ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)Fig. 2 DSC curve of KP at heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

比较表 1 和表 2 可知 KP 的总热效应比 AP 小得多。含钴氧化物和铁氧化物的 KP 热分解过程的总热效应是吸热。从热分析结果可以看出, TMO 对 KP 的吸热晶型转变过程 (300 °C 左右) 没有影响, 但对 KP 的熔化和分解过程有显著影响。其中钴氧化物将 KP 熔化峰温提前了约 70 °C, 将 KP 的放热分解峰温提前了约 80 °C。从表 2 可以看出, 含铜氧化物和含铁氧化

物的 KP 热分解反应速率常数比纯 KP 分别提高 246 倍和 3.9 倍。TMO 催化 KP 热分解反应能力的大小顺序为: Co > Cu > Fe > 空白。

表2 催化剂对 KP 热分解反应特性的影响

Table 2 Influence of catalysts on thermal decomposition characteristics of KP

体系	$T_p^{1)}$ /°C	$\Delta H_T^{1)}$ /J·g ⁻¹ /kJ·mol ⁻¹	E_k /kJ·mol ⁻¹	Z_k /s ⁻¹	$k^{2)}$ /s ⁻¹
KP	590	-68.7	131.5	3.2×10^5	4.34×10^{-3}
KP/Co	512	28.2	---	---	---
KP/Cu	559	-73.6	180.9	1.7×10^{10}	1.07
KP/Fe	580	12.0	275.4	5.2×10^{14}	1.70×10^{-2}

注: 1) 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 2) 827 K 时的 k 值; 3) 该体系峰温随升温速率变化很小, 无法求得热分解动力学参数。

3.3 AP/KP 混合氧化剂的热分解

不同质量比的 AP 与 KP 混合氧化剂体系的 DSC 曲线如图 3 所示。由于 AP 低温热分解过程和 KP 的晶型转变过程在同一温度段, 故两者的相互影响较大。从图中可以看出, 混合氧化剂中 KP 含量越高, 对 DSC 曲线影响越大。当 KP 含量较小时 (AP/KP 的质量比为 3/1), 300 °C 左右的 KP 晶型转变吸热峰不太明显, 仅在 AP 低温放热分解峰上呈现一个小肩峰; 随着 KP 含量的增加, KP 晶型转变所需的能量增加, 混合氧化剂的 DSC 曲线在 300 °C 左右出现了明显的 KP 吸热晶型转变过程, 甚至部分覆盖了 AP 的低温放热分解峰。

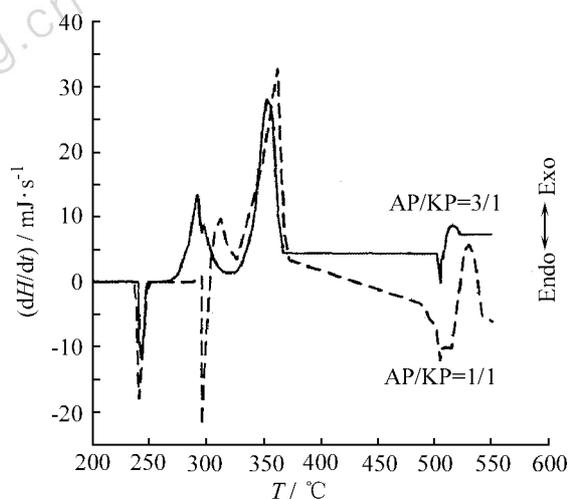
图3 不同配比 AP/KP 的 DSC 曲线 ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)Fig. 3 DSC curves of AP/KP with different mass ratio at heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

图 4 中绘出了 AP、KP、及 AP/KP(3/1) 氧化剂体系的 DSC 曲线。由图可见, AP/KP(3/1) 混合氧化剂体系的 DSC 曲线可看作是 AP 与 KP 两者 DSC 曲线的叠加, 只不过 AP 的放热分解使 KP 的热分解峰温提前近 80 °C。

AP/KP(3/1) 混合物及含三种 TMO 的 AP/KP(3/1) 体系热分解动力学参数示于表 3 中。由此可见, 钴氧化物使 AP 高温热分解峰温提前 12 °C, 反应速率常数比纯 AP 提高了 1.5 倍; 铜氧化物使混合氧化剂中 AP 高温热分解峰温提前 8 °C, 反应速率常数比纯 AP 提高了 2.3 倍。这说明钴氧化物和铜氧化物对混合氧化剂中 AP 的热分解过程具有较强的催化作用。钴氧化物和铜的氧化物使混合氧化剂中 KP 的热分解峰温分别提前 4 °C 和 6 °C; 铁氧化物尽管不能使混合氧化剂中 KP 的热分解峰温提前, 但可使 KP 热分解反应速率常数有所增大, 而且使整个体系的分解焓明显增大, 也表现出一定的催化作用。上述事实说明, 在混合氧化剂中, TMO 对 AP、KP 两者热分解反应的催化作用相

比, TMO 对前者的催化作用强, 钴氧化物和铜氧化物是催化作用较强的催化剂。

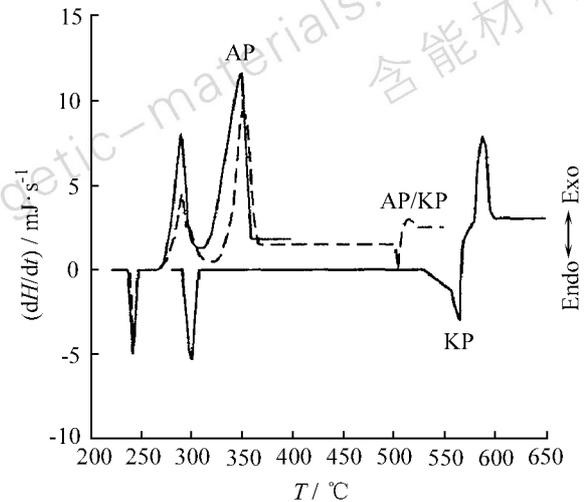


图 4 AP、KP 和 AP/KP(3/1) 混合物的 DSC 曲线 ($10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig. 4 DSC curves of AP, KP and AP/KP(3/1) mixture at heating rate of $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$

表 3 催化剂对 AP/KP(3/1) 体系热分解反应特性的影响

Table 3 Influence of catalysts on thermal decomposition characteristics of AP/KP(3/1) mixture

体系	热分解峰类型	$T_p^{1)}/\text{°C}$	$\Delta H_T^{1)}/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$E_k/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Z_k/s^{-1}	$k^{2)}/\text{s}^{-1}$
AP/KP	AP	353	-600.6	192.4	9.7×10^{13}	7.17×10^{-3}
	KP	516		343.3	4.8×10^{20}	1.31×10^{-4}
AP/KP/Co	AP	341	-747.8	150.6	4.7×10^{10}	1.11×10^{-2}
	KP ³⁾	512		-	-	-
AP/KP/Cu	AP	345	-822.6	206.5	9.0×10^{14}	1.66×10^{-2}
	KP ³⁾	510		-	-	-
AP/KP/Fe	AP	365	-1 026.2	206.5	9.0×10^{14}	4.37×10^{-3}
	KP	519		177.1	2.0×10^9	4.25×10^{-4}

注: 1) 峰温及总热效应均是升温速率为 $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的数据; 2) AP 热分解反应速率常数在 623 K 时由 Arrhenius 方程求得, KP 热分解速率常数在 790 K 时求得; 3) 该体系热分解峰温随升温速率变化很小, 故其反应活化能等动力学参数无法求得。

4 结 论

(1) 钴氧化物和铜氧化物对 AP、KP 及 AP/KP 体系的热分解反应均有催化作用。

(2) AP/KP 混合氧化剂的热分解过程是 AP、KP 两者热分解曲线的叠加, KP 含量对混合氧化剂 DSC 曲线影响较大。AP 使 KP 的熔化过程提前, AP 的放热分解使 KP 的热分解过程提前。

参考文献:

- [1] 张仁. 固体推进剂燃烧与催化[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1992.
- [2] 张炜, 朱慧. AP/HTPB 推进剂 TMO 催化作用研究[J]. 兵工学报(火化工分册), 1990(2): 23-29.
- [3] 张炜, 朱慧. 过渡金属氧化物催化作用表征[J]. 推进技术, 1991(2): 60-65.
- [4] 张炜, 张仁. AP/HTPB 推进剂凝聚相反应对燃速的影响[J]. 航空动力学报, 1991, 6(2): 115-117.

- [5] 张炜, 朱慧. 过渡金属氧化物催化部位的实验研究[J]. 固体火箭技术, 1992(1): 55 - 59.
- [6] 云主慧, 周正懋. 热分析动力学数据处理[J]. 火炸药, 1983(2): 24 - 35.
- [7] 印永嘉. 大学化学手册[M]. 济南: 山东科技出版社, 1985.
- [8] 张向宇. 实用化学手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1986.
- [9] 上海市化工轻工供应公司. 化学危险品实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [10] Robert C. W. CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]. 69th Edition, Boca Raton: CRC Press Inc., 1988.

Study on Thermal Decomposition Characteristics of AP/KP Mixture

ZHANG Wei, ZHU Hui, XUE Jin-gen

(National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The thermal decomposition characteristics of ammonium perchlorate (AP), potassium perchlorate (KP) and their mixtures of AP/KP 1/1 and 3/1 were respectively studied by DSC, and the influence of some transition-metal oxides on the thermal decomposition of the said oxidizers were studied as well. The experimental results show that the DSC curves of AP/KP mixture are the overlap of those of AP and KP. The exothermic decomposition of AP in AP/KP mixture moves up the onset of KP decomposition at lower temperature. Both $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ and CuO catalyze the thermal decomposition of AP, KP and their mixture.

Key words: ammonium perchlorate (AP); potassium perchlorate (KP); thermal decomposition; oxidizer; catalyst

本刊加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”的声明

为适应我国信息化建设需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”,其作者著作权使用费交中国版权保护中心统一分配。如作者不同意将文章编入该数据库,请在来稿时声明,本刊将做适当处理。