

硝酸钠-沥青固化物热化学 动力学研究

徐远超 汪书卷

(中国科学院原子能研究所)

本文利用热分析装置以及 TG-DSC 示差扫描量热天平和气相色谱分析, 作出硝酸钠体系沥青固化物从190°C至270°C以前的一系列热化学动力学曲线。从而得出热反应开始所需要的诱导时间与温度的对应曲线, 写出数学表达式, 并得出了反映发热速率 $\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial t}\right)_T$ 的经验公式。根据热反应释放的气体成份定量分析结果以及它们与发热速率 q 的对应关系, 进行了一些热反应机理的讨论。对于固化物内各种因素对诱导时间及发热速率的影响作了一些定性实验和解释。

一、前 言

沥青固化法处理中、低放废物已被一些国家采用; 但它的安全性为人们所关注。有些人对此作过研究, 但公布的资料^[1-7]都未说明温度低于250°C甚至300°C以下时, 沥青与被固化的盐类有什么化学反应及放热现象发生。

我们组装了一套热分析装置而且配合扫描量热天平及气相色谱分析, 作出了硝酸钠体系沥青固化物从190°C至270°C以下的一系列热化学动力学曲线, 从而得出了反应的诱导时间公式及 $\left[\frac{\partial \Delta T}{\partial t}\right]_T$ 公式。若将这些公式代入有热源导热方程, 可以解出固化物体系在不同的初始温度及环境(边界条件), 温度随时间的分布状况。从而为确定操作、运输及贮存的安全温度和环境, 提供参考数据。本文还根据热化学动力学曲线, 对沥青这样的高级烃类的热化学反应的机理作了一些讨论。

二、设备和仪器

1. 热分析装置 装置结构见图1。其中样品容器为不锈钢材料, 容积52毫升。烘箱的最大功率为3千瓦, 24小时内温度波动约 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。热电偶材料为低镍铬-考铜, 直径 $\phi 0.5\text{mm}$, 温差电势 $65\mu\text{V}$ 相当于 1°C 。PZ 8 数字电压表的最小显示值为 $10\mu\text{V}$ 。UJ 25 直流电位差计的最小测量值为 $1\mu\text{V}$ 。PY 5 数字温度计的最小显示值为 0.1°C

2. Thermoflex TG-DSC 示差扫描量热天平 日本理学电机公司生产; DSC 范围: 0.5—16 ($\pm\text{mcal/sec}$); TG 范围: 1—500 mg。

1979年10月24日收到。本工作曾于1979年9月核化学与放射化学论文报告会上报告。

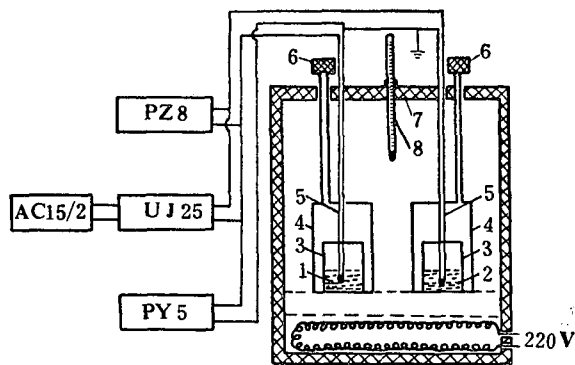


图1 热分析装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the thermal analysis equipment

- 1—样品 sample; 2—纯沥青 pure bitumen;
 3—玻璃杯 small glass cups; 4—不锈钢容器
 container; 5—热电偶 thermocouples; 6—取气
 口 ports for extracting gas; 7—烘箱 oven;
 8—水银温度计 thermometer; UJ25—直流电位
 差计 DC potentiometer; AC 15/2—检流计 current
 detector; PZ8—数字电压表 digital voltmeter;
 PY5—数字温度计 digital thermometer.

先将 NaNO_3 制成140目 (约 100μ) 细粉, 然后加入混合沥青(玉门10[#]: 东炼200[#] = 1:1) 之中。

(4) 多种盐类混合样品: 沥青是60[#], 盐类的主要成分是 NaNO_3 , 其中还有 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 KMnO_4 、石油磺酸、洗衣粉等。

(5) 每次恒温实验的样品量取4克左右。

2. 恒温测量 实验装置如图1, 将样品及纯沥青各取4克左右, 分别装入小玻璃杯内, 各插入热电偶, 然后再密封入不锈钢容器内, 将容器抽真空。把容器放入烘箱, 再将热电偶的引线与各仪表连接好。烘箱升至规定温度后恒温, 一面记录样品与纯沥青的温差电势, 一面取容器内的气样作色谱分析。

3. 发热量测定 将恒温前后的样品在扫描量热天平上作发热量分析, 并将二者的发热量进行比较, 算出恒温期间的总发热量, 再由温差 ΔT -时间 t 曲线面积计算恒温时发热速率 $q(T, t)$ 的系数 K 。

4. 气相色谱分析 使用热导池检测器, 电流120 mA, 池温50 $^{\circ}\text{C}$, 柱温50 $^{\circ}\text{C}$, N_2 或 He 作载气^[8], 流速29.5毫升/分。注射器进样, 每次0.01—1毫升。

四、实验结果

1. 纯沥青 在195 $^{\circ}\text{C}$ 至260 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围恒温, 任何时间都未发现装纯沥青的容器内有可检测的无机气体。

2. NaNO_3 43% + 南京60[#] 沥青57%

(1) 195 $^{\circ}\text{C}$ 恒温实验。由于发热速率极低, 温差接近仪表的最低检测极限, 以至淹没于本底波动之中。该发热率只能用公式外推。在此温度得出的被释放气体相对分压 p^* -时间 t

* 在标准温度(0 $^{\circ}\text{C}$)、标准压力(760mmHg 柱) 条件下, 气体体积对样品容器容积的百分比(V%)。

3. 100型气相层析仪 上海分析仪器厂生产; 装配满量程为1mV的记录仪, 日本岛津公司生产。

三、实验方法

1. 实验样品

(1) NaNO_3 43% + 南京60[#] 沥青57% + 低于0.5%的洗衣粉和石油磺酸; 螺杆挤压机制样, 操作温度160 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

(2) NaNO_3 40% (75目干粉) + 南京60[#] 沥青60%; 先将 NaNO_3 制成75目 (约 200μ) 的细粉, 然后混入沥青。

(3) NaNO_3 40% (140目干粉) + 混合沥青(玉门10[#]/东炼200[#]) 60%;

曲线见图 2，从图 2 可以看出，需要经过约 44 小时的诱导时间才开始反应，并且 H_2 ， N_2O ， CH_4 ， CO_2 的释放速率都是很低的，反应进行 50 多小时才基本结束，最终的气体分压也是很低的。如 H_2 的相对分压只有 260°C 恒温时的 1/17，实验完毕发现样品仍有一定的粘性。

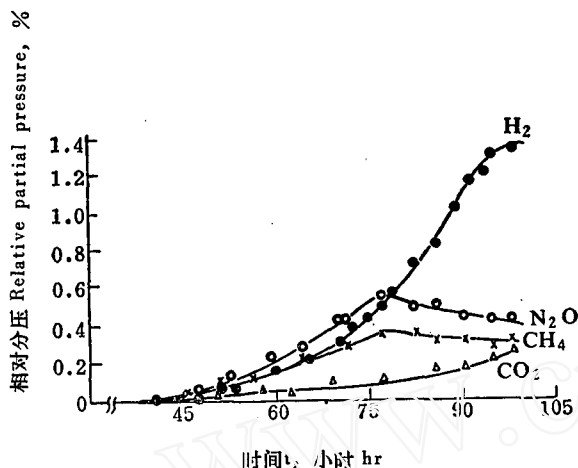


图 2 195°C 恒温时，释放气体相对分压与时间的关系

Fig. 2 Relative partial pressure of each gas released versus time, while maintaining the temperature at 195°C

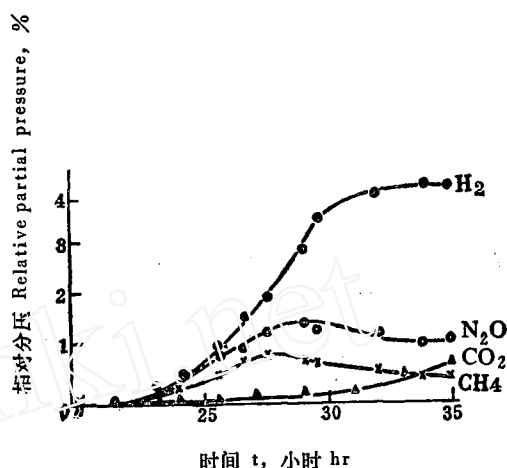


图 3 204°C 恒温时，释放气体相对分压与时间的对应关系

Fig. 3 Relative partial pressure of each gas released versus time, while maintaining the temperature at 204°C

(2) 204°C 恒温实验。p-t 曲线见图 3。发热速率需要用公式外推，与 195°C 恒温比较，反应时间缩短将近一半，气体释放速率也大为提高，最终气体相对分压显著增加，实验完毕样品还有粘性。

(3) 214°C 至 270°C 恒温实验。 ΔT ($=\frac{1}{K}q$) - t 曲线 (ΔT 是样品与纯沥青之间的温差，K 为常数)，p-t 曲线见图 4 至图 10。从上述曲线可以看出如下特点：

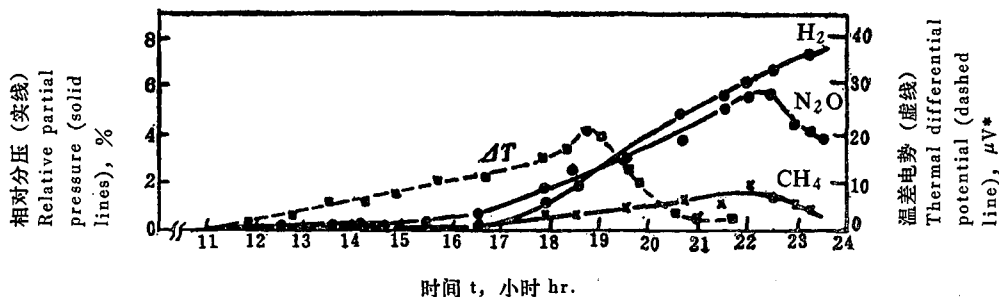


图 4 214°C 恒温时，温差和释放气体相对分压与时间的对应关系

Fig. 4 Temperature difference and relative partial pressure of each gas released versus time, while maintaining the temperature at 214°C

* 对 Ni, Cr-Cu 热电偶，1μV 相当于 1/65°C。1μV is equal to 1/65°C for the Ni, Cr-Cu thermocouple.

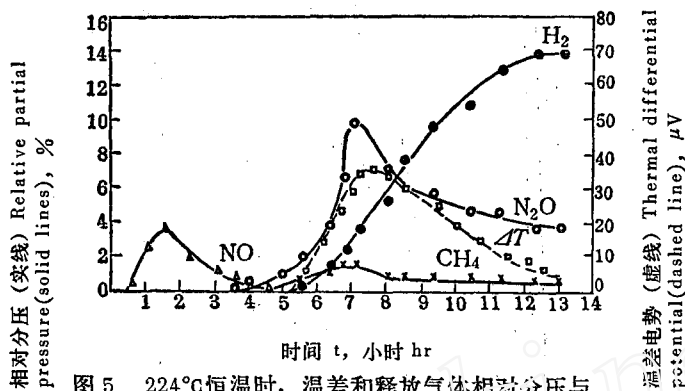


图 5 224°C 恒温时, 温差和释放气体相对分压与时间的对应关系

Fig. 5 Temperature difference and relative partial pressure of each gas released versus time, while maintaining the temperature at 224°C

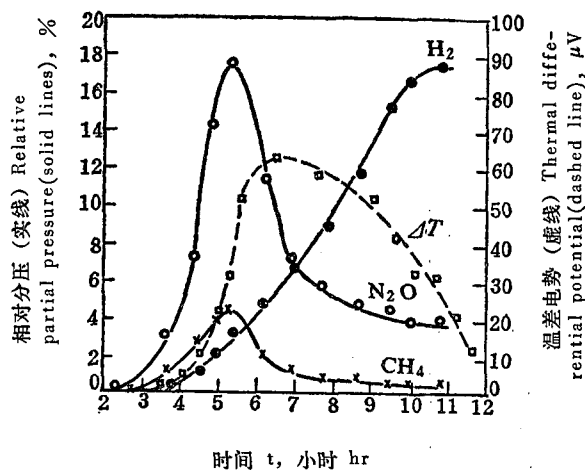


图 6 234°C 恒温时, 温差和释放气体相对分压与时间的对应关系

Fig. 6 Temperature difference and relative partial pressure of each gas released versus time, while maintaining the temperature at 234°C

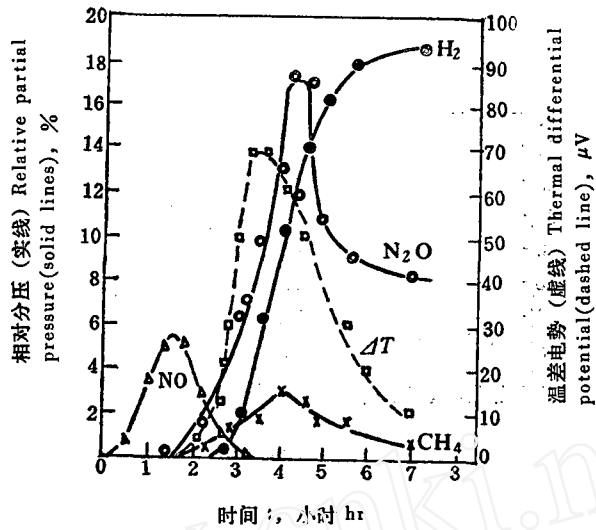


图 7 241°C 恒温时, 温差和释放气体相对分压与时间的对应关系

Fig. 7 Temperature difference and relative partial pressure of each gas released versus time, while maintaining the temperature at 241°C

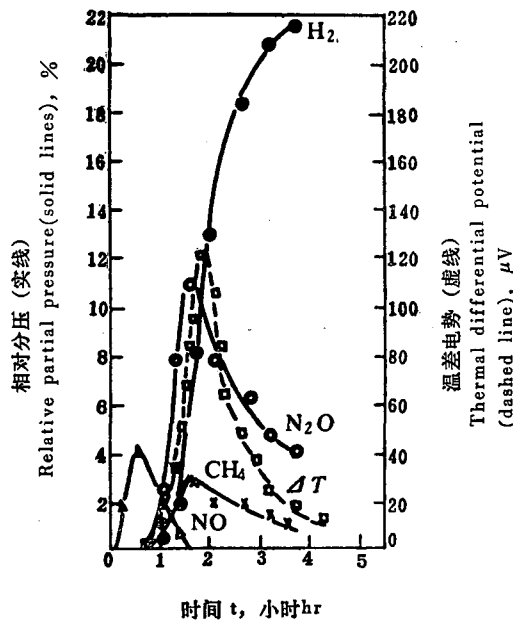


图 8 250°C 恒温时, 温差和释放气体相对分压与时间的对应关系

Fig. 8 Temperature difference and relative partial pressure of each gas released versus time, while maintaining the temperature at 250°C

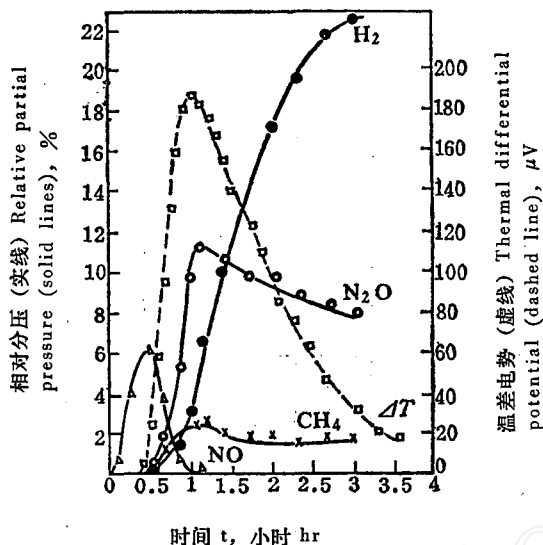


图9 260°C 恒温时, 温差和释放气体相对分压与时间的对应关系

Fig. 9 Temperature difference and relative partial pressure of each gas released versus time, while maintaining the temperature at 260°C

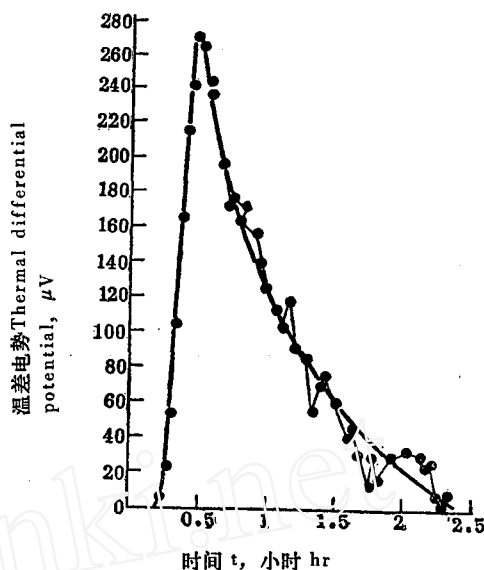


图10 270°C 恒温时, 温差与时间的曲线

Fig. 10 Temperature difference versus time, while maintaining the temperature at 270°C

① NO 释放基本上无诱导期, 说明一旦达到预定温度, NaNO_3 在沥青的影响下立刻发生少量分解, 这种分解可能发生在细颗粒表面。

② H_2 , N_2O , CH_4 以及 ΔT 的产生都需要一定的时间, 时间长短与温度有关。在同一温度条件下, 它们的开始时间很接近。

③ ΔT 与 $p_{\text{N}_2\text{O}}$, p_{CH_4} , $\left(\frac{\partial p_{\text{H}_2}}{\partial t}\right)_T$ 随时间增加而同时增大。 ΔT 达到最大, $p_{\text{N}_2\text{O}}$, p_{CH_4} , $\left(\frac{\partial p_{\text{H}_2}}{\partial t}\right)_T$ 也接近于最大。

④ 随着 ΔT 减少, $p_{\text{N}_2\text{O}}$, p_{CH_4} , $\left(\frac{\partial p_{\text{H}_2}}{\partial t}\right)_T$ 逐渐减小, ΔT 达到最低值, $p_{\text{N}_2\text{O}}$, p_{CH_4} , $\left(\frac{\partial p_{\text{H}_2}}{\partial t}\right)_T$ 也接近于最小, p_{H_2} 接近最大值。

表 1 给出了各种恒温条件下, 反应容器内压力随时间变化的数据。根据实验观察, 在各种恒温条件的反应后期, 都可以看到大量水分。根据实验后反应容器内浓烈的氨味判断, NH_3 的浓度也是不低的。但在常温下, 用气相色谱不易对这两种组分作定量分析。

恒温前后固化物的发热量及失重率的测定结果见表 2。它们的扫描量热曲线及失重曲线的形状见图 11。根据恒温时的发热量及 $\Delta T-t$ 曲线的面积, 计算出系数 K 值 (平均值)。

3. 其它成分的沥青固化物

(1) NaNO_3 43% (75目干粉) + 南京 60# 沥青 60%, 270°C 恒温。实验曲线见图 12, 与螺杆挤压机制出的样品比较, 反应时间推迟 (相当于前者 250°C 恒温的诱导时间), 气体浓度也比较低。

* $p_{\text{N}_2\text{O}}$, p_{CH_4} , p_{H_2} 分别为 N_2O , CH_4 , H_2 在反应容器内的相对分压。

表 1

在各种恒温条件下, 反应容器内压力及水分的定性测量

Tab. 1 Qualitative determination of pressure and moisture inside reaction container at different constant temperatures

恒温温度 Temperature (held constant), °C	195	加热时间, 小时 Time of heating, hr	5.00	10.00	20.00	40.00	60.00	80.00	90.00	98.00
		容器内的压力, 大气压 Pressure inside container, atm.	负	负	负	负	负	负	负	负
		容器内有无水分* Presence or absence of moisture in container	-	-	-	-	-	-	-	-
	204	加热时间, 小时 Time of heating, hr	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00	28.00	30.00	35.00
		容器内的压力, 大气压 Pressure inside container, atm.	负	负	负	负	负	负	负	负
		容器内有无水分	-	-	-	-	-	-	-	-
	214	加热时间, 小时 Time of heating, hr	5.00	10.00	13.00	16.00	18.00	20.00	22.00	24.00
		容器内的压力, 大气压 Pressure inside container, atm.	负	负	负	负	负	负	负	负
	容器内有无水分	-	-	-	-	-	-	-	-	
224	加热时间, 小时 Time of heating, hr	1.00	4.00	7.33	9.33	10.41	11.41	12.33	13.00	
	容器内的压力, 大气压 Pressure inside container, atm.	负	负	负	0	0~1	0~1	0~1	0~1	
	容器内有无水分	-	-	-	-	-	+	+	+	
234	加热时间, 小时 Time of heating, hr	2.25	3.67	4.50	5.33	7.00	8.67	10.00	10.83	
	容器内的压力, 大气压 Pressure inside container, atm.	负	负	负	负	0	0~1	0~1	0~1	
	容器内有无水分	-	-	-	-	-	+	+	+	
241	加热时间, 小时 Time of heating, hr	1.00	2.67	3.50	4.00	4.50	4.83	5.50	7.00	
	容器内的压力, 大气压 Pressure inside container, atm.	负	负	负	0	0~1	0~1	1~2	1~2	
	容器内有无水分	-	-	-	+	+	+	++	++	
250	加热时间, 小时 Time of heating, hr	0.33	0.83	1.67	2.00	2.41	3.05	3.55	4.00	
	容器内的压力, 大气压 Pressure inside container, atm.	负	负	0	0~1	0~1	1~2	1~2	2~3	
	容器内有无水分	-	-	+	+	+	++	++	++	
260	加热时间, 小时 Time of heating, hr	0.50	1.11	1.38	1.70	2.00	2.33	2.41	3.00	
	容器内的压力, 大气压 Pressure inside container, atm.	负	0	0~1	0~1	1~2	1~2	2~3	2~3	
	容器内有无水分	-	-	+	+	++	++	++	++	

* 水分测定是用玻璃注射器从反应容器内取样, 随后在注射器壁上凝集, 如未发现水分用“-”, 少量水分用“+”, 大量水分用“++”表示。

The determination of moisture is done as follows; the sample can be extracted from inside the container using an injector, then the water drops formed might be observed.

“-”means no water observed; “+”means water observed; “++” means much water observed.

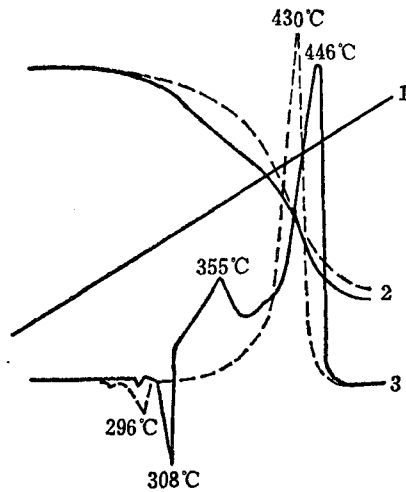


图11 经过恒温 and 未经过恒温样品的 DSC 曲线及 TG 曲线

(实线表示未经过恒温的样品; 虚线表示在260°C经过3.5小时恒温的样品。)

Fig.11 DSC and TG curves for the samples which have been heated to and held at 260°C for 3.5 hr. (dashed lines) or which have not been heated (solid lines) and held at constant temperature

1 — 程序升温线 Program temperature;
2 — 失重曲线 TG curves; 3 — 示差扫描量热曲线 DSC curves.

表2 用 TG-DSC 测量 NaNO_3 43% + 南京60*57% 样品恒温前后的发热量及 K 值的计算
Tab.2 Quantity of heat evolution for the sample consisting of NaNO_3 45% and Nanjing60* bitumen 57% before and after being heated (TG-DSC) and K-value (calculated)

样品历史 History of each sample	TG-DSC 分析前的恒温温度 Temperature (held constant) before TG-DSC Analysis, °C					TG-DSC 分析前未恒温 Not heated and held at constant temperature before TG-DSC Analysis	
	224	241	250	260	270		
样品中 NaNO_3 的吸热量 Heat absorbed by NaNO_3 in sample, cal/g	27.6	23.8	22.2	16.4	22.1	35.7	
放热峰温度 Temperature of the exothermic peak, °C	429	429	430	430	429	第一峰 1st peak	355
						第二峰 2nd peak	446
样品的放热量 Quantity of heat evolution of each sample, cal/g	299	285	258	230	283	第一峰 1st peak	101
						第二峰 2nd peak	338
						共计 Total	439
失重率 Weight loss, %	49	50	50	50	46	55.5	
恒温期间放热量 Quantity of heat evolution at constant temperature, cal/g	126	133	138	152	136		
K 值 K-value	1.9×10^{-4}	2.1×10^{-4}	2.1×10^{-4}	2.3×10^{-4}	2.2×10^{-4}		
平均 K 值 K-average value	2.1×10^{-4} cal/g. sec. μV						

注: 1. 实验样品量取 8mg 左右; sample weight is about 8mg.

2. 每种样品作三次, 取算术平均值; results are expressed in arithmetic mean of triplicates.

(2) NaNO_3 40% (140目干粉) + 玉门10*/东炼 200*60%, 214°C 恒温。实验曲线见图13, 与南京60*沥青固化物比较, 气体释放时间提前, 但气体相对分压及其释放速率并不高。

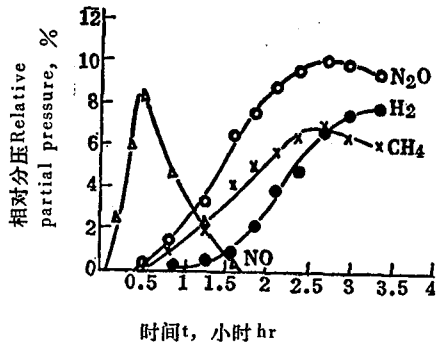


图12 干粉制样, 270°C恒温, 释放气体相对分压与时间的对应关系
Fig. 12 Relative partial pressure of each gas released versus time while maintaining the temperature at 270°C, for the sample which is made by adding dry powder (75 mesh) of NaNO_3 to mixed Nanjing 60* bitumen

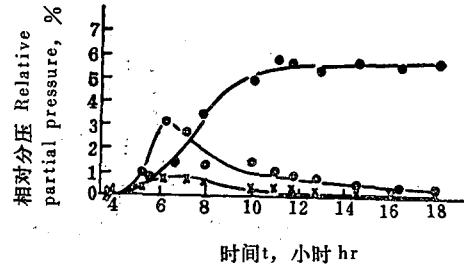


图13 混合沥青, 干粉制样, 214°C恒温, 释放气体相对分压与时间的对应关系
Fig. 13 Relative partial pressure of each gas released versus time while maintaining the temperature at 214°C, for the sample which is made by adding dry powder (140 mesh) of NaNO_3 to mixed bitumen (10*/200* = 1/1)

(3) 多种盐类混合样品。实验曲线见图14, 这种样品中盐类成分相当复杂(见三, 1, (4) 节)。与纯硝酸钠-沥青体系比较, 总的倾向是反应时间提前。在较低温度恒温时, 释放出的 NO 量较多。

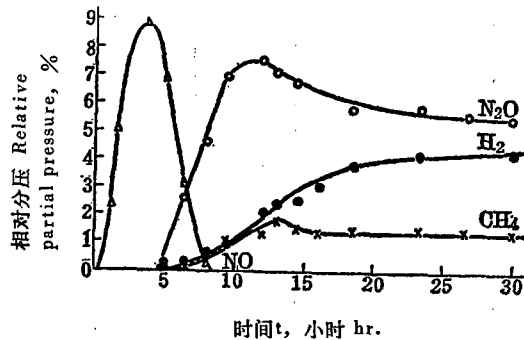


图14 多种盐类成分的沥青固化物, 202°C恒温时释放气体相对分压与时间的对应关系
Fig. 14 Relative partial pressure of each gas released versus time while maintaining the temperature at 202°C for bituminized waste containing a variety of salts

五、经验公式的推导

1. 诱导时间公式 将同一体系的样品 (NaNO_3 43% + 南京60*沥青57%, 螺杆机制样) 在不同恒温温度条件下开始发热的时间或开始释放气体的时间(列于表3)对温度T作图, 得 t_i -T 曲线(见图15)。根据曲线形状得出公式:

表 3

在各种温度恒温条件下, 诱导时间的实验值与计算值比较

Tab. 3 Comparison of experimental and calculated values for induction time at different temperatures

恒温温度 Temperature (held constant), °C	195	204	214	224	234	241	250	260	270	
诱导时间 Induction time, t_i , min	实验值 Experimental value	2640	1320	660	300	180	105	52	26	14
	计算值 Calculated value	2558	1369	683	341	170	102	55	27	13

$$t_i = B e^{(T_2 - T_1)/14.4} \quad (1)$$

式中 T_1 是诱导期间的初始温度, $B=1$ 分, 数值 14.4 的量纲是 $^{\circ}\text{C}$, T_2 是 $t_i \rightarrow 1$ 时的初始温度, 此处 $T_2 = 308^{\circ}\text{C}$ 。按照式 (1) 计算的 t_i 值与实验值比较见表 3。

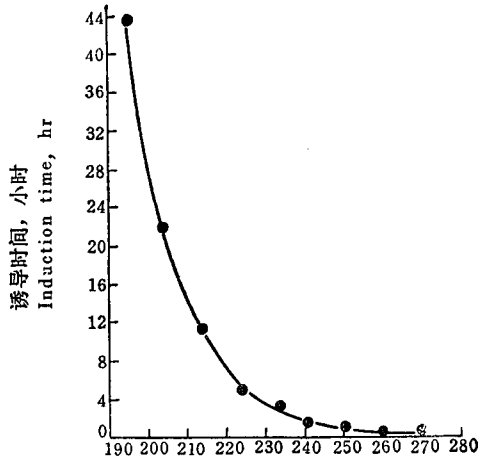
2. t_M 公式 t_M 是在恒温条件下, 最大温差 ΔT (图 4-10 的峰顶值) 对应的时间。根据图 4-10 的实验值, t_M 可用下式表示:

$$t_M = B e^{(324 - T)/15.6} \quad (2)$$

式中 T 是初始温度, 单位是 $^{\circ}\text{C}$; $B=1$ 分, 常数的单位是 $^{\circ}\text{C}$, t_M 的单位是分。

3. $\left[\frac{\partial \Delta T}{\partial t}\right]_T$ 的公式 在动态热分析过程中, 发热速率 q 与温差 ΔT 的关系为 $q = K\Delta T^{1.6}$, K 近似为常数 (见表 2)。

将体系在不同恒温条件下, 温差对时间的偏导数 $\left[\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}\right]_T$ 最大值列于表 4, 并对



恒温温度 Temperature (held constant), $^{\circ}\text{C}$

图 15 硝酸钠-沥青固化物恒温时, 诱导时间随恒温温度变化

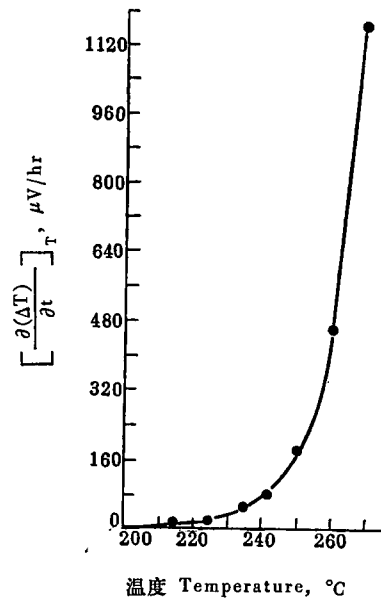
Fig.15 Variation of induction time at constant temperature for NaNO_3 -bituminized waste

图 16 硝酸钠-沥青固化物恒温实验,

$\left[\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}\right]_T$ 随温度变化

Fig.16 Variation of $\left[\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}\right]_T$ with temperature for NaNO_3 -bituminized waste during heating

表 4 在各种温度条件下, $\left[\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}\right]_T$ 的实验值与计算值比较

Tab. 4 Comparison of $\left[\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}\right]_T$ -experimental and calculated values at different temperatures

恒 温 温 度 Constant temperature, °C	214	224	234	241	250	260	270	
$\left[\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}\right]_{T, \max}$ μV/hr	实 验 值* Experimental value	8	18	50	80	180	460	1170
	计 算 值 Calculated value	7.3	18.5	47	86	192	465	1120

* 每次实验样品量 4 克左右; 65μV 相当于 1°C。Sample weight is about 4g.; 65μV corresponds to 1°C.

温度作图, 得到 $\left[\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}\right]_T - T$ 曲线 (见图 15)。

根据图 4-10 (虚线), 图 15 的实验值, 在 $t_i \leq t < t_M$ 范围内, 得出公式:

$$\left[\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}\right]_{T, \max} = b e^{(T-T_1)/a} \quad (3)$$

在 $T_1 = 190^\circ\text{C}$, 当 $\left[\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}\right]_T$ 取最大值时, $a = 11.4$, $b = 1 \mu\text{V/hr}$ 。

4. 公式的验证 用示差扫描量热仪 (DSC) 分析 $\text{NaNO}_3 43\% +$ 南京 60* 沥青 57% 的未恒温样品, 样品量 8mg, DSC 范围 8 ($\pm \text{mcal/sec}$), 在 310°C 时, 测得 $K \left[\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial t} \right)_{310} \right]_{\max} = 3 \pm 0.4 \text{ cal/g} \cdot (\text{min})^2$, 利用式 (3) 计算的 $K \left[\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial t} \right)_{310} \right]_{\max} = 3.2 \text{ cal/g} \cdot (\text{min})^2$, 二者比较符合。

5. 公式的应用 根据经验公式以及动力学曲线的参数可以初步确定, 固化工艺操作温度低于 190°C 应该是安全的。

为了更精确地计算, 可将 q 代入有热源导热方程*

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c\rho} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \frac{q}{c} \quad (5)$$

式中 λ 是导热系数, c 是比热, ρ 是密度。将 q 的函数值代入方程 (5), 并利用电子计算机解此方程, 就可以得到不同初始温度 (初始条件)、不同环境 (边界条件) 的硝酸钠-沥青固化物体系内温度随时间的变化状况。此方法可以为确定安全的工艺操作、运输、贮存温度和环境提供参考数据。

将 250°C 的初始温度条件及公斤级圆柱状的边界条件代入方程, 利用 DJS-21 型电子计算机, 用 ALGOL 语言编写程序, 计算结果与实验值比较符合。

六、讨 论

1. 沥青是一种复杂的高级烃类混合物, 硝酸盐是强氧化剂, 二者的混合物在一定温度

* 此方程为一经典方程。

条件下(190℃以上),有可能发生氧化还原反应,这种反应需要一个诱导期,这是由沥青的性质决定的。在较低温度条件下,反应活性中心的形成和增加需要一定的时间。

2. 诱导时间与温度是负指数关系。在硝酸钠熔点温度(308℃)以下,每降低14.4℃,诱导时间增长e倍,或者说每降低10℃, t_i 约增加一倍。

3. 在190℃以上,硝酸钠与沥青反应,总的倾向是放热的。一旦超过诱导期,就有宏观可检知的热量产生。但这种反应过程是相当复杂的,其中也有吸热过程与总的放热过程叠加在一起(见图11)。宏观发热速率对时间的偏导数(最大值)与温度是指数关系。每增加11.4℃, $\left(\frac{\partial \Delta T}{\partial t}\right)_T$ 值大e倍。

根据 $\left[\frac{\partial(\Delta T)}{\partial t}\right]-T, p-t$ 曲线分析,硝酸钠-沥青之间的反应也是一种链式发展过程,与烃-氧液相反应过程(见文献[9])有相似之处。

4. 根据扫描量热峰图形(见图11)分析,所有的硝酸钠-沥青恒温样品,第一放热峰皆消失,第二放热峰温度稍提前。沥青是由烷烃、芳香烃、沥青质等组成^[10],在较低温度条件下,烷烃比芳烃易氧化。可以推知,在二百多度恒温以及产生扫描量热第一峰时,参加反应的沥青组分主要是烷烃,根据计算结果也可能有部分芳烃参加反应。这是固化工艺中沥青选型应该考虑的一个因素,烷烃比例大,在较低温度条件下,发热量可能大。

根据色谱分析,200℃左右恒温过程以及出现扫描量热第一峰时,产生的CO₂量很少,只是在出现第二峰时才有大量的CO₂产生^[11]。可以看出前二者的反应属于缓慢型的,氧化裂解未达到很深的程度。后者是在高温条件下,反应深度和剧烈程度相当于燃烧过程。沥青是一种不良导体,如果保温过程产生的热量不能散发,形成自升温过程,超过400℃就会发生剧烈氧化燃烧,甚至引起爆炸^[12]。

5. 盐类的颗粒度对诱导时间及发热速率的影响都较大。因为颗粒度与比表面积相对应,粒度越小,比表面积越大,与沥青的接触面积也越大,使反应容易进行。如干粉75目(约200μ)比螺杆挤压机制样的盐类(颗粒度一般是几十μ)比表面积小很多,所以反应迟缓(图12)^[7]。

6. 金属离子以及废液中其它杂质对硝酸盐-沥青热反应的影响,定性分析有两个方面。一,大部分的杂质对沥青的热反应有催化作用^[6,13]。二,杂质盐类与硝酸盐形成共晶,降低了硝酸盐的熔点^[14,15],使硝酸盐在较低温度容易分解。从而促进了热反应发生。加入杂质后,硝酸盐-沥青固化物热反应提前(图14)。

研究杂质对诱导时间及发热速率的定量影响也是很有意义的。

虽然沥青固化法存在上述的氧化放热、燃烧爆炸问题,但是在采用此方法时,对工艺操作、运输、贮存温度及环境进行精确计算,制定严格的规程,它的安全性还是有保障的。

本工作得到于承泽副总工程师的指导,巴益敏同志为本工作做过计算,曾继述、黄永饶、洪顺章、陈承埏等同志给予多方面的帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] W. Hild et al., Proceeding of a Seminar Organised jointly by the OECD Nuclear Energy Agency and the Eurochemic Company, Antwerp, (Belgium) 1976, p. 129.
- [2] H. Eschrich, *ibid.*, p. 26.
- [3] G. Liffillatre, *ibid.*, p. 112.

- [4] T. Segawa et al., *ibid.*, p. 158.
 [5] V. V. Kulichenko et al., *ibid.*, p. 185.
 [6] J. Zeger et al., SGAE, Ber. № 2652, 1976.
 [7] J. Zeger et al., SGAR, Ber. № 2657, 1976.
 [8] G. Guiochon et al., *Gas Chromatography in inorganics and organometallics*, Michigan, 1973.
 [9] H. M. 艾曼努尔主编, 奚祖威等译, 烃类液相氧化 (论文集), 科学出版社, 1963年.
 [10] L. W. Corbett, *Anal. Chem.*, 41, 576 (1969).
 [11] 徐远超等, *核化学与放射化学*, 2, 35 (1980).
 [12] G. A. Beitel, ARH-LD-123, Hanford Corp. U. S. A., Apr. 1976.
 [13] W. Kluger et al., German Report, KFK1037, Aug. 1969.
 [14] B. J. Newby et al., ICP-1008, 1972.
 [15] B. J. Newby, ICP-1084, 1975.
 [16] Instruction Manual for Thermogravimetric-Differential Scanning Calorimetric Analyzer. Rigaku Denki Co., Ltd., 1974.

A STUDY ON THE THERMAL CHEMICAL KINETICS OF SODIUM NITRATE-BITUMINIZED WASTE SYSTEM

XU YUANCHAO WANG SHUJUAN

(Institute of Atomic Energy, P. O. BOX 275, Beijing)

ABSTRACT

A series of the thermal chemical kinetic curves of sodium nitrate-bituminized waste system were obtained by means of thermal analysis equipments assembled by the authors, TG-DSC (Thermogravimetric-differential scanning calorimetric analyzer) and gas chromatography at $190 < T \leq 270^\circ\text{C}$. A plot of the induction time required for the reaction to start versus initial temperature was also made, which can be expressed mathematically as follows:

$$t_i = B e^{(T_2 - T_i)/14.4}$$

where T_i is the initial temperature at the induction time, T_2 is the initial temperature for $t_i \rightarrow 1$, where $T_2 = 308^\circ\text{C}$.

Furthermore, $\left[\frac{\partial \Delta T}{\partial t}\right]_{T, \max}$ which reflects the rate of heat evolution, can be expressed as a function of temperature by the following equation:

$$\left[\frac{\partial \Delta T}{\partial t}\right]_{T, \max} = b e^{(T-190)/11.4}$$

Based on the above equations and thermal chemical kinetic curves, it is determined that the margin of temperature for the safe handling of bituminized waste system should be below 190°C . If the function q is introduced into the heat conduction equation with a heat source, and the equation is solved, the distribution of temperature corresponding to time and environment in the waste system could be obtained.

Based on the components of gases released by the bituminized waste and the corresponding relation with the q some comments about the probable reaction mechanism are made in this paper.