

岩石乳化炸药绝热分解安全性的加速量热法分析

周新利, 刘祖亮, 吕春绪

(南京理工大学化工学院精细化工系, 江苏 南京 210094)

摘要: 用加速量热仪研究了岩石乳化炸药的绝热分解过程, 得到了绝热分解温度与压力随时间的变化、自加热速率与分解压力随温度的变化曲线以及压力转化分数随时间的变化曲线, 并分析了热分解过程, 计算了解动力学参数表观活化能和指前因子, 据此分析了岩石乳化炸药的安全性, 表明乳化炸药具有良好的热稳定性。

关键词: 乳化炸药; 热稳定性; 绝热分解; 加速量热仪

中图分类号: TQ 560 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7812(2003)02-0062-04

Analysis on Adiabatic Decomposition Safety of Rock Emulsion Explosive Using Accelerating Rate Calorimeter

ZHOU Xin-li, LIU Zu-liang, LU Chun-xu

(Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The adiabatic decomposition of rock emulsion explosive has been studied by an accelerating rate calorimeter. The curves of thermal decomposition temperature and pressure versus time, self-heating rate and pressure versus temperature and pressure conversion rate versus time were obtained. The kinetic parameters such as apparent activation energy and pre-exponential factor were calculated. The decomposition history and safety of emulsion explosive were analysed. It was indicated that the rock emulsion explosive possesses better stability and safety.

Key words: emulsion explosive; thermal stability; adiabatic decomposition; accelerating rate calorimeter

引 言

乳化炸药是一种含水炸药, 水因其化学不活泼性及蒸发潜热较大, 成为乳化炸药的典型的钝感剂, 使乳化炸药的机械感度(撞击、摩擦)、枪击感度等大大降低。但是在乳化炸药体系中, 由于硝酸铵等氧化剂水溶液与乳化剂、油相材料的接触面积大而紧密, 氧化剂与还原剂间的距离与单质炸药分子中的氧化还原距离相接近, 其爆轰激发、传播及其它爆炸性能等方面具有理想的特征^[1], 因此乳化炸药和乳化基质的安全性是至关重要的。

一起乳化基质重大爆炸事故^[2]发生的原因就是乳化基质具有起爆感度, 其他研究者^[3,4]对乳化基质安全性的研究都证实, 乳化基质具有雷管感度, 在一定外界条件下就会爆炸; 而温度对乳化基质雷管感度有着重要的影响, 温度越高, 乳化基质的感度越高, 乳化基质爆炸的临界直径越小。因此, 乳化炸药热安全性研究对乳化炸药的生产、贮存、运输有重要的意义。以往对炸药热稳定性的研究, 通常采用差热分析或差示扫描量热法, 本文利用加速热量仪(ARC)研究了岩石乳化炸药的热分解性能。

1 实验

1.1 仪器与测试条件

所用 ARC 为美国哥伦比亚科学工业公司产品, 详细资料参见文献^[5~8]。

操作过程为加热—等待—搜寻。ARC 首先被加热到预先设置的初始温度, 等待一段时间使系统温度达到平衡, 然后搜寻温升速率。若温升速率小于预先设定的温升速率, ARC 将按照预先选择的温度幅度自

动进行加热—等待—搜寻,直至探测到比预设温升速率高的自加热速率,此后热量仪保持绝热状态直到实验结束。

将 0.7660 g 样品装到质量为 7.0070 g 的样品室中,测试起始温度设置为 100.0 °C,斜率敏感度 0.02 °C/min。当样品反应系统(包括样品和样品室)温度达到 100.0 °C 后,热量仪开始加热—等待—搜寻的循环操作过程,当样品室热电偶检测到样品反应系统的温升速率超过了斜率敏感度(0.02 °C/min)时,反应系统将依靠反应放热加热自身,加速热量仪的数据采集系统自动记录整个绝热分解过程的温度和压力随时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 加速量热仪测试结果与分析

样品的加速热量仪测试曲线如图 1~4,表 1 给出了有关绝热分解特性参数的测试值。

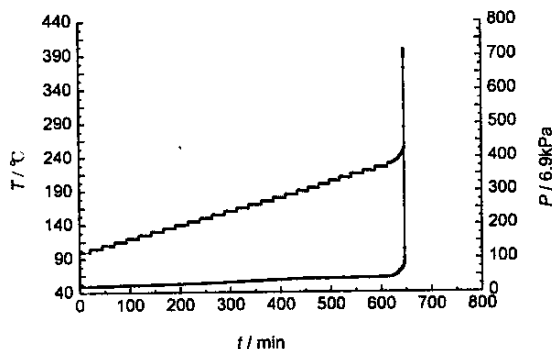


图 1 绝热分解的时间—压力—温度曲线

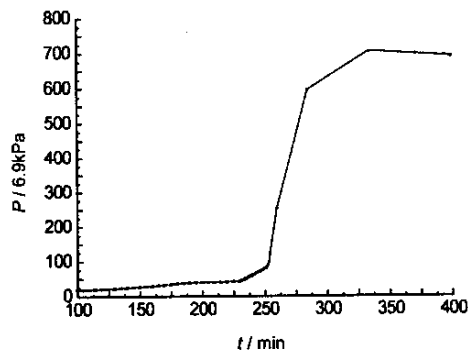


图 2 绝热分解的温度—压力曲线

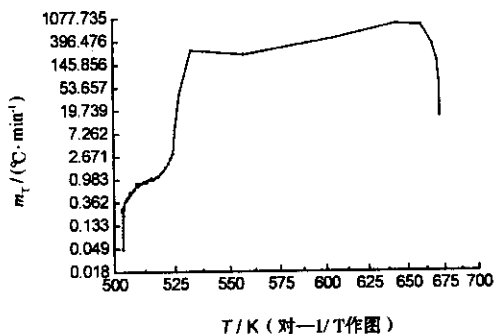


图 3 温度—温升速率曲线

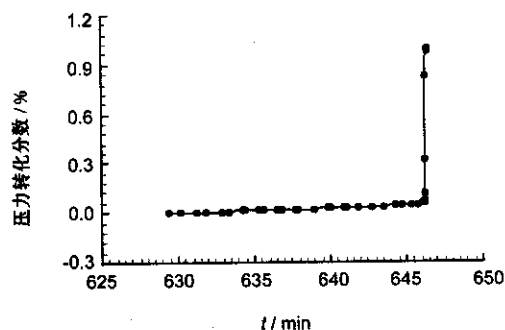


图 4 绝热分解的压力转化分数—时间曲线

从图 1~4 可知,在发生放热分解之前伴有一个吸热过程,温度缓慢升高,ARC 经过数个加热—等待—搜寻的周期循环,在 233.09 °C 检测到放热,放热速率为 0.497 °C/min(大于测试灵敏度 0.02 °C/min)。在检测到放热反应后,温升速率持续增加,温度和压力缓慢增加,在系统温度达到 251.19 °C 时,温度和压力出现了陡增,在 0.2 min 的时间内,温度从 251.19 °C 升高到 259.51 °C(相对应的温升速率为 3.033 °C/min 和 266.500 °C/min),压力从 0.57 MPa 升高到 1.75 MPa。在 333.35 °C 时,反应系统的最大高压为 4.87 MPa,在 370.48 °C 时温升速率达到最大值 856.500 °C/min,最高温度为 398.69 °C。

从图 1~4 还可知到,岩石乳化炸药在经过分解之前的缓慢吸热过程后,迅速发生放热分解反应,反应的温度和压力急剧升高,几乎没有明显的过渡阶段。从温升速率曲线可清楚地看出,岩石乳化炸药的分解过程可分为一个过程。

(1) 温升速率缓慢增加的短暂过程。因放热反应的初始阶段伴有吸热的物理过程,温升速率不会迅速

增加,而是在一定的范围内波动(0.497~3.033 °C/min),此阶段温度和压力缓慢升高。

(2) 温升速率骤升过程。由于发生了急剧的放热分解反应,反应的温度和压力急剧升高,温升速率从 3.033 °C/min 骤升至 266.500 °C/min(对应的温度分别为 251.19 °C 和 259.51 °C,对应的压力为 0.57 MPa 和 1.75 MPa),此过程中迅速释放出反应热并生成大量的气体产物。

(3) 持续的温升过程。在经历了一个急剧的温升过程后,反应趋于平稳,温度和压力继续持续增加,当温度达到 284.05 °C 时,温升速率由 227.000 °C/min 陡升至 465.000 °C/min(对应的温度为 333.35 °C),且压力达到最大值 4.87 MPa,并在 0.02 min 内,温升速率迅速达到最大值 856.500 °C/min(对应的温度为 370.48 °C)。

(4) 温升速率降低过程。由于反应物的消耗,当温升速率和压力达到最大值后,温升速率迅速降低至 15.500 °C/min,压力也随着缓慢降低,而温度持续增加并达到最大值 398.69 °C。

分析对比温升速率—温度曲线和压力—温度曲线可以发现,温升速率的变化和压力的变化一致。而压力转化分数—时间曲线可以进一步说明压力随时间的变化情况,相对于初始分解反应发生时的压力增加与最大反应压力减去初始分解反应压力的差之比定义为压力转化分数^[7],其数值为 0~1。由于在放热反应中,存在不同程度的吸热,因此温升速率—温度曲线较为复杂,压力转化分数—时间曲线的关系则较为简洁,它在一定程度上可以反映分解反应进行的程度。表 1 为岩石乳化炸药绝热分解的特性参数测试结果。

表 1 岩石乳化炸药绝热分解特性参数测试结果(样品质量 0.7660 g)

$T_{0,s}$ /°C	$m_{0,s}$ /(C·min ⁻¹)	T_m /°C	$T_{f,s}$ /°C	P_0 /MPa	$\Delta T_{ad,s}$ /°C	$m_{m,s}$ /(C·min ⁻¹)	$\theta_{m_{0,s}}$ /min	$T_{m,s}$ /°C	P_m /MPa	$P_{m,s}$ /MPa
233.09	0.497	398.69	398.21	48.4	165.12	856.500	18.01	370.48	4.87	4.76

注: $T_{0,s}$ —初始分解温度; $m_{0,s}$ —初始温升速率; T_m —最高分解温度; $T_{f,s}$ —最终分解温度; P_0 —初始分解压力; $\Delta T_{ad,s}$ —绝热温升; $m_{m,s}$ —最大温升速率; $\theta_{m_{0,s}}$ —达到最大温升速率所需的时间; $T_{m,s}$ —最大温升速率时的温度; P_m —最大压力; $P_{m,s}$ —最终压力。

2.2 绝热分解动力学参数的计算

利用测试得到的初始分解温度、反应的最高温度以及不同时刻下反应系统的温度和温升速率,根据绝热加速热量计的温升速率方程^[5]可求得不同温度下的速率常数 k ,利用 Arrhenius

方程(其对数形式为 $\ln k = -\frac{E_a}{R}$

$\frac{1}{T} + \ln A$,当反应级数选取得当时,作 $\ln k - 1/T$ 图并对其进行线性回归)。根据直线的斜率($-E_a/R$)和截距($\ln A$)可求得活化能 E_a 和指前因子 A ,结果见表 2,回归直线及其方程见图 5。

根据不同反应级数($n=0,1,2$)下回归曲线的相关系数(R)的大小来确定反应级数,相关系数越大, $\ln k - 1/T$ 的线性关系越好。表 2 和图 5 表明,当反应级数为 2 时,线性相关系数最大,线性关系最好,因此确定反应级数为 2,乳化炸药分解的活化能和指前因子分别为

表 2 乳化炸药活化能及指前因子计算结果

反应级数	$-E_a/R$	$\ln A$	R	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/s^{-1}
$n=0$	-13846	22.216	0.8638	115.116	2.669×10^{11}
$n=1$	-21896	37.854	0.9609	182.043	1.652×10^{18}
$n=2$	-29946	53.493	0.9752	248.971	1.023×10^{25}

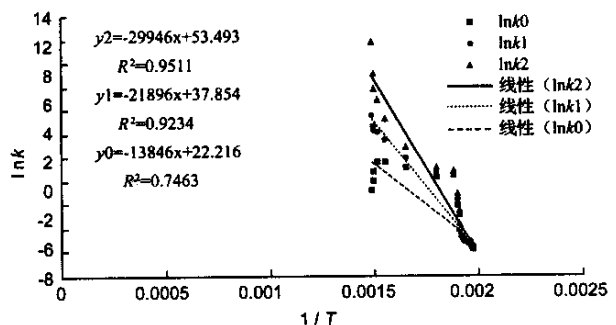


图 5 不同反应级数时 $\ln k \sim 1/T$ 的线性回归及其方程

248.971 kJ/mol 和 $10^{25.01} \text{ s}^{-1}$ 。

2.3 安全性评价

乳化炸药生产过程中,氧化剂盐水溶液的温度为 110 ℃ 左右,油相(还原剂)的温度为 95 ℃ 左右,乳化温度为 90~140 ℃,敏化温度为 50~60 ℃。由表 1 的数据可知,乳化炸药的初始分解温度为 233.09 ℃,最高分解温度为 398.69 ℃,远高于乳化温度和敏化温度,更高于使用温度(常温),另外,该乳化炸药分解时的活化能较高,为 248.971 kJ/mol,说明该炸药在乳化工序和敏化工序时的温度下不会发生激烈的热分解而引起爆炸事故。因此,该炸药具有良好的热稳定性,在生产过程和使用过程中是安全的。

3 结论

利用 ARC 对乳化炸药绝热分解测试所得到的温度及压力数据、温升速率数据,可以计算活化能和指前因子等动力学参数。通过对测试数据进行的分析,可得到如下结论:

(1) 在发生分解反应之前经历了缓慢吸热过程之后,迅速发生了放热分解反应,反应的温度和压力急剧升高,几乎没有明显的过渡阶段,迅速释放出反应热并生成大量的气体产物,这正是炸药在发生热爆炸之前热分解反应的一个显著特征。

(2) 在绝热条件测试的乳化炸药具有良好的热稳定性。其初始分解温度为 233.09 ℃,最高分解温度为 398.69 ℃,远高于乳化温度和敏化温度,更高于使用温度,而且绝热分解时的活化能较高,为 248.971 kJ/mol,说明该炸药在乳化工序和敏化工序时的温度下不会发生激烈的热分解而引起爆炸事故。因此,该炸药具有良好的热稳定性,在生产过程和使用过程中是安全的。

参考文献:

- [1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京:冶金工业出版社,1986:11.
- [2] 孙绩珍. 一起乳化炸药基质重大爆炸事故的教训和启示[J]. 爆破器材,1991,(5):30-35.
- [3] 杨继光,黄循良. 对乳化基质安全性—雷管感度试验研究[A]. 民用爆破器材新进展(4)[C]. 北京:兵器工业出版社,1995. 52-55.
- [4] 尹开喜,王林彦,乔学礼. 浅谈乳化基质爆炸的原因[A]. 民用爆破器材新进展(4)[C]. 北京:兵器工业出版社,1995. 121-123.
- [5] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter [J]. Thermochimi Acta, 1980,37:1-30.
- [6] FU Zhi-min, FENG Chang-gen, QIAN Xin-ming, et al. The thermal stability evaluation of a new emulsion explosive by using adiabatic self-heating method[A]. Progress in safety science and technology Vol. II [C]. Beijing: Chemical industry press, 2000.
- [7] 钱兴明,傅志敏,张文明,冯长根. NH_4NO_3 和 NH_4ClO_4 的绝热分解研究[J]. 含能材料,2001,9(4):156-160.
- [8] Pauline P L, Margaret H B. Kinetic study of the thermal decomposition of tetryl using accelerating rate calorimetry. Part I. Derivation of the activation energy for decomposition [J]. Thermochim Acta,1986,107:1-16.