

# 两种燃料油对乳化炸药基质热分解特性的影响

吴攀宇, 刘 锋, 王锡东, 魏 国

(安徽理工大学 化学工程学院, 安徽 淮南, 232001)

**摘 要:** 利用 TG-DSC 联用技术测试了汽油和柴油对乳化炸药基质热分解特性的影响, 并用 Ozawa 法及 Satava-sestak 法对测试数据进行了分析, 得到了乳化炸药基质及其与汽油、柴油混合物热分解反应的积分形式反应机理函数。结果表明: 在 5 种不同升温速率下, 相较于乳化基质, 乳化炸药基质与汽油、柴油的混合物起始加速分解温度降低; 乳化炸药基质及其与汽油、柴油混合物的活化能分别为 94.42 kJ/mol、81.43 kJ/mol、78.50 kJ/mol。研究表明汽油、柴油等有机燃料在热作用下能加快乳化炸药的热反应速度, 应避免接触和混合。

**关键词:** 乳化炸药基质; 汽油; 柴油; TG-DSC; 热分解; 活化能

中图分类号: TQ564 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.01.012

## Influence of Two Kinds of Fuel Oil on the Thermal Decomposition Characteristics of Emulsion Explosive Matrix

WU Pan-yu, LIU Feng, WANG Xi-dong, WEI Guo

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, 232001)

**Abstract:** By use of assembling TG and DSC technique, the gasoline and diesel oil influencing on the thermal decomposition characteristics of emulsified explosive matrix was measured, Ozawa and Satava-sestak method were applied in test data analysis, and thermal decomposition kinetics mechanism functions were obtained. The results show that under 5 different heating rates, the initial accelerated decomposition temperature of mixtures of emulsion explosive matrix with gasoline and diesel oil both decreased compared with that of emulsion matrix; Activation energy of emulsion explosive matrix and mixtures of emulsion explosive matrix with gasoline and diesel oil were 94.42 kJ/mol, 81.43 kJ/mol, 78.50 kJ/mol respectively. The study indicates that gasoline and diesel oil can accelerate the reaction rate of emulsion explosive under thermal action, so the contact and mixture should be avoided.

**Key words:** Emulsion explosive matrix; Gasoline; Diesel oil; TG-DSC; Thermal decomposition; Activation energy

乳化炸药是性能优良的含水炸药,在我国各类矿山爆破中得到广泛使用<sup>[1-5]</sup>,但近几年发生的乳化炸药爆炸事故,引起人们对乳化炸药在热作用下热分解特性研究的重视。吴帅峰等<sup>[6]</sup>利用加温设备研究了二级煤矿许用乳化炸药在持续高温下的安全温度,以及在不同温度下的燃烧特性;尹利<sup>[7]</sup>利用 DSC-TG 联用技

术测试了二级煤矿许用乳化炸药热分解特点,得到了二级煤矿许用乳化炸药热分解动力学参数;徐森等<sup>[8]</sup>利用 DSC、ARC 等测试手段发现结晶状亚硝酸钠能降低乳化炸药的最低发火温度;徐志祥等<sup>[9-10]</sup>的测试结果表明,黄铁矿粉能降低乳化炸药的热安全性,而大豆磷脂则会提高乳化炸药热稳定性;马志钢、罗宁

收稿日期: 2020-09-17

作者简介: 吴攀宇 (1997-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事现场混装乳化炸药研究及其应用。

基金项目: 安徽理工大学研究生创新基金资助 (No.2020CX2068); 国家自然科学基金资助 (批准号: 51134012)。

等<sup>[11-13]</sup>用 DSC-TG 联用技术研究了含水量、复合乳化剂对乳化炸药热分解的影响。

乳化炸药是一种油包水型高内相的炸药，在生产、储存和使用过程中，常与有机燃料油接触或混合，可能会对其热分解特性产生影响。本文利用 TG-DSC 联用技术，测试了 2 种常见的燃性油（汽油和柴油）对乳化炸药基质热分解特性的影响，并用 Ozawa 法和 Satava-sestak 法对测试数据进行了热分解动力学计算。通过实验数据和动力学计算结果，分析了 2 种燃料油对乳化炸药基质热分解特性的影响。

## 1 制样及测试

### 1.1 试样制备

原料：硝酸铵、硝酸钠，AR，国药集团化学试剂有限公司；尿素，AR，天津市致远化学试剂有限公司；复合蜡，河北 607 化工有限公司。SP-80，山东百鸿新材料有限公司；93<sup>#</sup>汽油，0<sup>#</sup>柴油。

本实验乳化炸药基质配方如表 1 所示。

表 1 乳化炸药基质配方

组分	硝酸铵	硝酸钠	尿素	复合蜡	SP-80	水
w/%	65	15	2	5	2	11

水相的制备：按配方称取计量硝酸铵、硝酸钠、尿素，溶于计量的水并加热至 105℃。

油相的制备：分别称取计量的复合蜡和乳化剂 SP-80 混合并加热至 95℃。

乳化炸药基质的制备：水相和油相混合，1 800 r/min 搅拌速率下乳化成乳化炸药基质样品。

燃料油与乳化炸药基质混合试样的制备：由乳化炸药基质和汽油、柴油分别按 10 : 1 的比例均匀混合而成。

### 1.2 测试仪器及条件

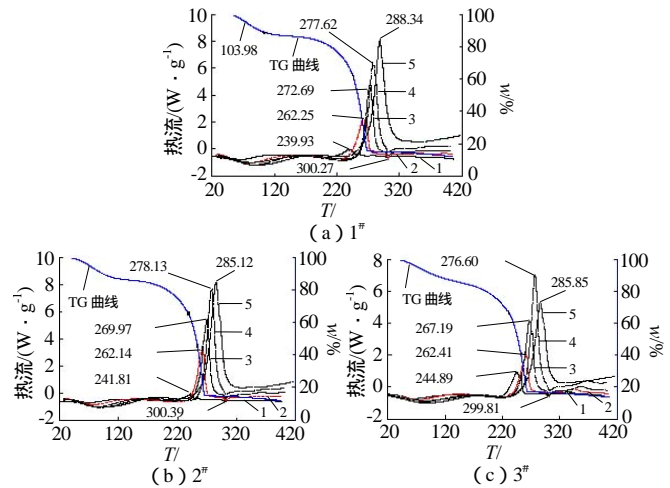
仪器：生产 SDT-2960 型热分析仪，美国 TA 公司；AM300SH 实验室数显电动搅拌机，上海昂尼仪器仪表有限公司。

测试条件：试样用量 6mg；升温速率  $\beta$  分别为 2.5℃/min、5.0℃/min、7.5℃/min、10.0℃/min、15.0℃/min；升温区间 20~420℃；氧化铝敞开式坩埚；空气气氛。

## 2 测试结果与讨论

### 2.1 TG-DSC 的测试结果分析

将乳化炸药基质以及其与汽油、柴油混合物样品依次编号为 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>，在 5 个升温速率下的 TG-DSC 曲线如图 1 所示（TG： $\beta = 5.0$ ℃/min）。



注：1 为 2.5℃/min；2 为 5℃/min；3 为 7.5℃/min；4 为 10℃/min；5 为 15℃/min。

图 1 3 组样品的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of 3 samples

从图 1 (a) 可知，在线性升温条件下，乳化炸药基质的热分解可分为 4 个阶段：第 1 阶段在 TG 曲线上表现为从 20℃ 到 103.89℃，失重率约为 11%，相应的 DSC 曲线有 1 个吸热峰；该阶段油水相受热分离，油包水型乳化结构遭到破坏，水分受热蒸发。第 2 阶段为 110~220℃ 的热积累阶段，由 TG 曲线可知样品的失重速率变缓，DSC 曲线呈吸热状态，升温速率越快，这一阶段经历的时间越短；该阶段样品中硝酸铵晶型转变、熔化、少量分解及复合蜡的碳化造成样品吸热。第 3 阶段在 220~300℃，反应物质快速失重，DSC 曲线上出现强烈的放热峰，释放出大量的热；该阶段样品中的硝酸铵快速分解，释放出氮化物和氧气，它们可与复合蜡的碳化产物产生快速的氧化反应，使得物料快速失重及出现放热峰，升温速率越高，放热峰所对应的温度值越大，放热峰值也越大。第 4 阶段温度区间在 280℃ 以上，该阶段因反应物被大量消耗，失重停止进行，DSC 曲线上出现 1 个微弱吸热峰，分析认为是水相中硝酸钠熔融吸热所致，升温速率为 2.5℃/min 时，这一现象更为明显。

由图 1(b)~(c)可知,乳化炸药基质样品中混入柴油和汽油后,乳化基质的吸、放热的峰值及其位置产生了变化。加入柴油和汽油后,乳化基质出现 DSC 曲线吸热峰向低温段移动,峰值出现时间提前,吸热峰值增大趋势。分析认为是混入的汽油和柴油溶于外相,挥发吸热过程加速基质油水分离过程所致。混入汽油或柴油后,乳化基质 DSC 曲线的放热峰有向高温段移动、峰值温度增大的趋势,乳化基质的 TG 曲线在 220~280 快速失重阶段变得更为陡峭,分析认为是该温度下汽油或柴油对硝酸铵的受热分解表现出催化促进作用,同时硝酸铵快速分解释放出的氮氧化物和氧气与复合蜡碳化产物、汽油或柴油产生快速的氧化反应,物料快速失重并出现放热峰,升温速率为 2.5 /min 时,这一趋势最为明显。混入柴油和汽油后,乳化炸药基质出现吸放热峰值、位置与加速失重速率的变化,但上述热分解过程的演变规律没有改变,说明乳化基质在混入两种燃料油后在热作用下仍然是自催化的加速分解反应。

## 2.2 热力学参数的计算与分析

由 DSC 曲线得 5 个升温速率条件下 3 组实验样品的起始加速分解温度  $T_e$  和放热的峰温  $T_p$ , 如表 2 所示。将表 2 中样品的升温速率  $\beta_i$  和  $T_{pi}$ 、从 DSC 曲线得到的转化率  $\alpha$  (如表 3 所示)及文献[14]中的  $G(\alpha)$  依次代入 Ozawa 及 Satava-sestak 方程<sup>[15-16]</sup>:

$$\lg \beta_i = \lg \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT_{pi}} \quad (1)$$

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{A_s E_s}{R\beta_i} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_s}{RT_{pi}} \quad (2)$$

式(1)~(2)中: $\beta_i$ 为升温速率, °C/min;  $T_{pi}$ 为放热峰的峰温, K;  $E$ 为活化能, kJ/mol;  $A$ 为指前因子,  $s^{-1}$ ;  $R$ 为气体常数, 8.314 J/(mol·K),  $\alpha$ 为  $t$ 时刻物质已经反应的分数,  $G(\alpha)$ 为积分形式反应机理函数。在分解率为 20%~80%阶段,活化能  $E$ 随分解率  $\alpha$ 的变化如图 2 所示。

由表 2 可知,在不同的升温速率下,相较于纯乳化基质,加入汽油或柴油后的乳化基质的起始加速分解温度 ( $T_e$ ) 呈降低趋势,加入柴油时,降低趋势更为显著,同一样品的起始加速分解温度随着升温速率的提高而提高。上述现象说明汽油和柴油的加入可降

低乳化炸药基质的起始加速分解温度,使乳化基质的分解放热反应提前进行。其原因可能是:汽油和柴油可与乳化炸药基质的连续油相相溶,增加了样品的热容,为样品快速分解阶段的热分解反应提供热量;此外,汽油和柴油与乳化炸药基质的连续油相相溶后,使得乳化炸药基质油相粘度变低,油包水型结构更容易因受热而破坏,复合蜡和水相之间的快速反应得到催化加速;并且汽油和柴油溶于外相后受热开始挥发,加快油水分离速率。

表 2 不同升温速率下样品的  $T_e$  和  $T_p$

Tab.2  $T_e$  and  $T_p$  at different heating rate

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	1 <sup>#</sup>		2 <sup>#</sup>		3 <sup>#</sup>	
	$T_e/\text{K}$	$T_p/\text{K}$	$T_e/\text{K}$	$T_p/\text{K}$	$T_e/\text{K}$	$T_p/\text{K}$
2.5	494.76	513.08	489.54	514.89	484.17	518.04
5.0	517.30	535.40	513.02	535.29	511.03	535.56
7.5	533.69	545.84	530.19	543.12	525.52	540.34
10.0	537.36	550.77	534.03	551.28	533.29	549.75
15.0	545.27	561.49	542.36	558.27	541.67	559.00

表 3 Satava-Sestak 法和 Ozawa 法计算结果

Tab.3 Computational results of methods of Satava-Sestak and Ozawa

$\alpha/\%$	1 <sup>#</sup>		2 <sup>#</sup>		3 <sup>#</sup>	
	$E$	$r$	$E$	$r$	$E$	$r$
20	80.13	0.988 3	62.08	0.981 5	59.62	0.992 1
30	80.83	0.999 0	65.17	0.988 3	69.32	0.995 8
40	87.09	0.999 0	76.53	0.994 2	74.59	0.997 2
50	94.47	0.998 3	83.10	0.994 2	80.99	0.997 9
60	99.92	0.998 5	88.97	0.993 3	85.52	0.998 0
70	105.08	0.999 0	94.68	0.993 9	88.39	0.998 2
80	113.45	0.999 5	99.45	0.995 2	91.06	0.998 6
$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	94.42		81.43		78.50	
$G(\alpha)$	D7		D7		D1	

注: D7、D1 为热分解反应动力学机理函数的积分形式序号<sup>[14]</sup>。

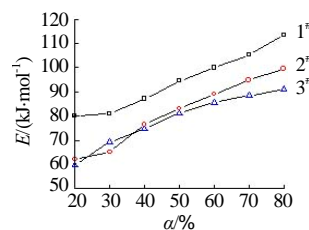


图 2  $E-\alpha$  关系图线

Fig.2 Activation energy vs decomposition rate curve

从表 3 及图 2 可知,3 组样品的活化能随分解率的增加而增大,平均活化能分别为 94.42  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、81.43  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、78.50  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,说明汽油和柴油能降低乳化基质的活化能。分析其原因可能是:根据 DSC 曲线,3 种样品的放热反应主要在 220 左右开始,在该温度下,乳化基质的油水相分离,水相中的硝酸铵在 220 时发生热分解反应生成  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  等氮的氧化物和  $\text{O}_2$ ,具有强氧化作用;汽油和柴油的沸点分别为 60~205、180~350,在 220 的高温下,

汽油和柴油受热分解产生含有碳氢元素的小分子,这些小分子易与硝酸铵受热分解产物 NO、N<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 等产生快速氧化还原反应,这可能对乳化炸药基质的热分解具有较大的催化作用,从而降低乳化炸药基质的活化能,加入柴油时,活化能的降低更明显。

由表 3 可知,根据 Satava-Sestak 法计算结果,以及使用逻辑选择法可确定:乳化炸药基质的热分解反应动力学机理函数为 D7 反 Jander 方程: $G(\alpha)=[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$ ,乳化基质的热分解反应受三维扩散机理控制;乳化炸药基质与汽油混合物的热分解反应动力学机理函数仍然为 D7 反 Jander 方程;乳化炸药基质与柴油混合物的热分解反应受一维扩散机理控制,机理函数为 D1 抛物线法则: $G(\alpha)=\alpha^2$ 。

### 3 结论

(1) 在乳化炸药基质混入柴油和汽油后,在热作用下仍然是自催化的加速反应,但柴油和汽油会使乳化基质的吸、放热的峰值温度增大。

(2) 乳化炸药基质混入柴油和汽油后,其起始加速分解温度降低,表观活化能减小,乳化炸药基质与柴油混合后的样品起始加速分解温度与活化能的减小最为显著,热分解动力学机理函数变成了  $G(\alpha)=\alpha^2$ ,受一维扩散机理控制,因此,柴油对乳化炸药基质的热分解特性及动力学机理的影响程度较大。

(3) 柴油、汽油等有机燃料可与乳化炸药外相相溶,在热作用下能加快乳化炸药的热反应速度,使得乳化炸药更容易燃烧或爆炸,因此乳化炸药在生产、储存和使用过程中不宜与柴油、汽油等易燃性燃料接触和混合。

#### 参考文献:

- [1] 汪旭光. 乳化炸药(第2版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [2] 郭德勇, 商登莹, 吕鹏飞, 等. 深孔聚能爆破坚硬顶板弱化试验研究[J]. 煤炭学报, 2013, 38(7): 1 149-1 153.
- [3] 陈勇, 郝胜鹏, 陈延涛, 等. 带有导向孔的浅孔爆破在留巷切顶卸压中的应用研究[J]. 采矿与安全工程学报, 2015, 32(2): 253-259.
- [4] 陶铁军, 李占军, 叶图强, 等. 粉状乳化炸药在云浮硫铁矿安全开采中的应用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(3): 1 184-1 188.
- [5] 高明涛, 王玉英. 断顶爆破治理冲击地压技术研究与应用[J]. 煤炭学报, 2011, 32(S2): 326-331.
- [6] 吴帅峰, 李晨, 刘殿书, 等. 二级煤矿乳化炸药的高温性能研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2016, 35(5): 601-604.
- [7] 尹利, 郭子如. 二级煤矿许用乳化炸药热分解动力学研究[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 175-177.
- [8] Sen Xu, Liu Tan, Jing-Ping Liu, et al.. Cause analysis of spontaneous combustion in an ammonium nitrate emulsion explosive [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2016(43): 181-188.
- [9] Zhi-Xiang Xu, Qian Wang, Xiao-Qi Fu. Thermal stability and mechanism of decomposition of emulsion explosives in the presence of pyrite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015(300): 702-710.
- [10] 徐志祥, 潘振华, 张彭岗. 大豆磷脂对乳化炸药热稳定性影响研究[J]. 中国安全科学学报, 2015, 25(5): 463-466.
- [11] 马志钢, 周易坤, 王瑾. 乳化炸药基质含水量对其热分解的影响及动力学参数的计算[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 44-47.
- [12] 罗宁, 李晓杰, 王小红, 等. 复合乳化剂制备乳化炸药的热分解行为[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 5-15.
- [13] 罗宁, 李晓杰, 王小红, 等. 几种乳化炸药的热分解动力学行为[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 463-466.
- [14] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [15] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. Bull Chem. Soc Jpn, 1965, 38(1): 1 881-1 886.
- [16] Satava V, Setak J. Computer calculation of the mechanism and associated kinetic data using a nonisothermal integral method[J]. J Therm Anal, 1975, 8(3): 477-489.