

文章编号: 1006-9941(2007)02-0175-03

## 二级煤矿许用乳化炸药热分解动力学研究

尹 利, 郭子如

(安徽理工大学化学工程系, 安徽 淮南 232001)

**摘要:** 利用 DSC 研究了二级煤矿许用乳化炸药的热分解过程。用 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和非线性等转化率法计算了其表观活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ 。Šatava-Šesták 法结果表明: 该过程的反应机理归属为三维扩散(圆柱形对称), 机理函数为 Ginstling-Broushstein 方程。二级煤矿许用乳化炸药的热分解特征温度与乳化炸药实际生产过程中的乳化温度、敏化温度及其使用温度的比较表明二级煤矿许用乳化炸药有良好的热安全性。

**关键词:** 物理化学; 乳化炸药; 热安全性; DSC; 动力学参数; 机理函数

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

### 1 引 言

乳化炸药是有机燃料油为连续相、过饱和硝酸盐溶液微滴为分散相的高度分散亚稳定体系, 由于其在爆轰激发、传播及其它爆炸性能方面具有理想的特征<sup>[1]</sup>而得到日益广泛的使用。

乳化炸药体系内含一定量的水, 水不活泼及蒸发潜能大, 成为乳化炸药的钝感剂, 大大降低了乳化炸药的感度。因此, 乳化炸药一直被认为是最安全的工业炸药。然而, 六起乳化炸药事故<sup>[2]</sup>启示我们, 乳化基质具有雷管感度, 在一定条件下会爆炸<sup>[3]</sup>, 因此, 需要把它当作炸药来对待。本文利用差示扫描量热法(DSC)研究了二级煤矿许用乳化炸药的热分解动力学, 为其安全生产、贮存、运输提供参考。

### 2 实 验

**仪器:** 美国 TA 公司 SDT 2960 型 TG-DSC 联用分析仪。

**试样:** 二级煤矿许用乳化炸药(淮南矿业集团化工厂)。

**条件:** 试样 6.64 mg; 氮气流量  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 升温速率  $\beta$  为 2.5, 5.0, 10, 20  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  参比物, 敞口铝坩埚。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 热行为

图 1 为试样在四种升温速率下的 DSC、TG 图谱。表 1 列出了由图 1 中 DSC 和 TG 曲线得到的试样在升温速率为  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  时的热分解反应的基本数据。

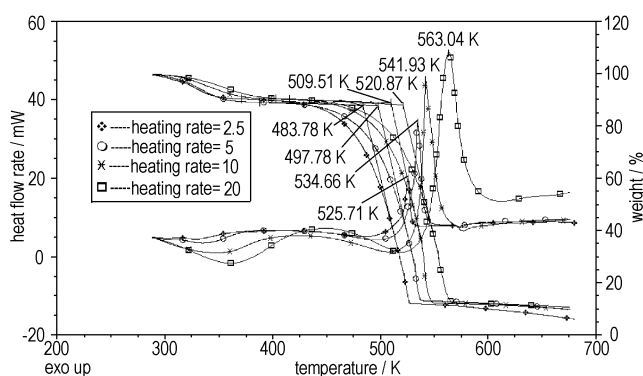


图 1 二级煤矿许用乳化炸药在不同升温速率下 DSC、TG 曲线  
Fig. 1 DSC, TG curves of class 2 coal mine permissible emulsion explosive at different heating rates

由表 1 可以得到, 二级煤矿许用乳化炸药在  $149.35 \sim 234.38 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 体系出现一个缓慢的吸热过程, 温度缓慢升高。在  $234.38 \text{ }^\circ\text{C}$  检测到放热, 放热速率不断加快, 从  $236.85 \sim 246.85 \text{ }^\circ\text{C}$ , 放热速率由  $0.02944$  升至  $0.1764 \text{ mW} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , 当系统温度达到  $256.85 \text{ }^\circ\text{C}$ , 分解率已达到  $50.55\%$ , 放热速率出现了骤升, 在  $5 \text{ K}$  的时间内, 放热速率由  $0.7951$  升至  $1.991 \text{ mW} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , 在  $264.85 \text{ }^\circ\text{C}$  时放热速率达到最大值  $4.006 \text{ mW} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , 分解率为  $64.1\%$ 。由于反应物的消耗, 放热速率达到最大值后, 放热速率不断下降, 到  $270.85 \text{ }^\circ\text{C}$ , 炸药的分解率已达到  $83.85\%$ , 反应结束。 $270.85 \sim 316.85 \text{ }^\circ\text{C}$  左右的吸热, 可能是炸药体系中未分解的  $\text{NaNO}_3$  熔融吸热。由图 1 和表 1 结果可推知, 二级煤矿许用乳化炸药并不是一开始就发生迅速分解反应, 而是在分解初期有一个缓慢的吸热过程。在此过程中, 放热速率会不断增大, 热量不断累积, 温度不断升高, 当反应温度高于其自燃或爆炸临界温度

收稿日期: 2006-06-14; 修回日期: 2006-08-28

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金(2006kj005B)

作者简介: 尹利(1982-), 女, 在读硕士研究生, 从事反应性物质的热稳定性及化工安全方面的研究。e-mail: liyin1101@126.com

时,将发生剧烈的自燃或爆炸反应。从图1上看,几乎没有明显的过渡阶段,在此过程中迅速释放出反应热并生成大量的气体产物。最后,由于反应物的消耗,反应放热逐渐减少,直至反应结束。

表1 由图1得到的试样热分解数据( $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Table 1 Thermal decomposition data of sample at the heating rate of  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  from Fig. 1

$T$ /°C	$t$ /min	$(dH/dT)$ /mW·°C <sup>-1</sup>	$\alpha$ /%	$T$ /°C	$t$ /min	$(dH/dT)$ /mW·°C <sup>-1</sup>	$\alpha$ /%
149.35	14.55	0	10.01	263.85	25.89	3.590	62.02
176.85	17.30	-0.0385	11.25	264.75	25.95	3.979	63.89
206.85	20.32	-0.0789	15.61	264.85	25.96	4.006	64.10
226.85	22.33	-0.0570	23.03	265.85	26.01	3.843	66.29
234.38	23.08	0	27.53	266.05	26.05	3.402	68.72
236.85	23.33	0.0294	29.29	268.78	26.17	1.963	79.03
246.85	24.32	0.1764	38.21	269.85	26.29	0.5706	81.76
256.85	25.29	0.7951	50.55	270.85	26.41	-0.7888	83.85
261.85	25.73	1.991	58.29	276.85	27.16	-2.476	87.72
262.85	25.82	2.533	60.09	316.85	31.36	0	88.23

### 3.2 动力学行为

表2列出了由不同升温速率下TG、DSC曲线得到的初始分解温度和放热峰的峰温。

表2 由TG和DSC曲线得到的初始分解温度和放热峰峰温  
Table 2 The initial decomposition temperature ( $T_c$ ) and maximum peak temperature ( $T_p$ ) from TG,DSC curves at different heating rates

$\beta/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_c/\text{K}$	$T_p/\text{K}$
2.5	483.78	525.71
5.0	497.78	534.66
10	509.51	541.93
20	520.87	563.04

将表2的 $T_{pi}$ , $\beta_i$ ( $i=1,2,\dots,4$ )代入Kissinger<sup>[4]</sup>方程:

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

和Flynn-Wall-Ozawa方程<sup>[5]</sup>:

$$\lg\beta = \lg\left[\frac{AE_a}{RG(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

表4 由TG曲线得到的不同升温速率下在各等转化率处的温度

Table 4 The temperature corresponding to various isoconversional degree at different heating rates obtained from TG curves

$\beta/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_{\alpha=0.2}$	$T_{\alpha=0.3}$	$T_{\alpha=0.4}$	$T_{\alpha=0.5}$	$T_{\alpha=0.6}$	$T_{\alpha=0.7}$	$T_{\alpha=0.8}$
2.5	468.82	485.91	496.80	504.92	511.53	517.57	523.22
5.0	478.76	497.56	508.80	517.10	524.25	530.13	533.69
10	493.50	510.94	521.64	529.61	535.95	540.45	542.23
20	502.52	521.45	532.90	541.41	548.28	553.84	558.76
$E_{\alpha,N}$	108.36	113.30	117.51	120.64	123.84	129.79	135.07
minmum Equ. (3)	0.088891	0.029184	0.014255	0.007563	0.007567	0.019188	0.156827

式中, $\beta$ 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $T_p$ 为放热峰的峰温, $\text{K}$ ;  $E_k$ 、 $E_a$ 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A$ 为指前因子, $\text{s}^{-1}$ ;  $R$ 为气体常数, $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $G(\alpha)$ 为积分形式机理函数。得表3所示的热分解过程表观活化能 $E$ 、指前因子 $A$ 、线性相关系数 $r$ 和标准偏差SD。

将表4中的转化率( $\alpha$ )、对应温度( $T$ )和文献[6]每个 $G(\alpha)$ 形式代入Šatava-Šesták方程,所得 $E_s$ 、 $A_s$ 结果经逻辑选择确定<sup>[7]</sup>,列于表5。

将表4中各 $\beta$ 下等转化率( $\alpha$ )对应的温度( $T$ )代入非线性等转化率积分方程<sup>[8-10]</sup>:

$$\left| \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j I(E_\alpha, T_{\alpha,i})}{\beta_i I(E_\alpha, T_{\alpha,j})} - n(n-1) \right| = \min \quad (3)$$

其中, $I = (E, T) = \int_0^T \exp(-E/RT) dT$ ,其积分值可由Senum-Yang法<sup>[11]</sup>近似计算。改变FWO法得到的在每个 $\alpha$ 处对应的 $E_{\alpha,0}$ 值,变化范围为 $[E_{\alpha,0} - 20, E_{\alpha,0} + 20]$ ,变化步长为0.10,利用自编程序,计算范围内满足式(3)的 $E_{\alpha,N}$ 值,将其列于表4。由表4可知,在每个分解率下 $E_{\alpha,N}$ 都与 $E_{\alpha,0}$ 接近。

由此可见,在本试验条件下,乳化炸药体系反应受三维扩散(圆柱形对称)机理控制,机理函数为Ginstling-Broushstein方程,其积分形式为 $(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$ 。所得 $E_s$ 值接近于非模型函数法(Kissinger法、FWO法和NL-INT method)所得的 $E_k$ 、 $E_0$ 值(见表3)和 $E_{\alpha,N}$ 值(见表4),这说明题称炸药在 $\alpha=0.10 \sim 0.80$ 范围内的热分解反应活化能值取 $124.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 在很大程度上是可接受的。

表3 二级煤矿乳化炸药热分解反应动力学参数的计算值

Table 3 Calculated kinetic parameters of thermal decomposition reaction of class 2 coal mine emulsion explosive

method	$E_{k \text{ or } 0}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A/\text{s}^{-1}$	$r$	SD
Kissinger	125.95	$10^{9.94}$	0.9677	0.2588
FWO	128.30	-	0.9719	0.1121

表5 用 Šatava-Šesták 法得到的结果

Table 5 Results obtained by Šatava-Šesták method

$\beta$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	Mech. funct. No.	$\bar{E}_s$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\ln(A/s^{-1})$	$r$
2.5	No. 3	116.11	41.67	0.9957
5.0	No. 3	117.47	42.03	0.9912
10	No. 3	135.29	46.49	0.9986
20	No. 3	127.44	44.54	0.9923

Note: The average of  $E_s$  is 124.08 kJ · mol<sup>-1</sup>.

### 3.3 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 °C<sup>[12]</sup> (383.15 K) 左右,油相的温度为 95 °C<sup>[12]</sup> (368.15 K) 左右,乳化温度为 90 ~ 140 °C<sup>[12]</sup> (363.15 ~ 413.15 K),敏化温度为 50 ~ 60 °C<sup>[12]</sup> (323.15 ~ 333.15 K)。二级煤矿许用乳化炸药在本试验中最低的升温速率下,分解初始温度为 210.63 °C (483.78 K),远高于其乳化温度和敏化温度,更高于其使用温度。因此,该炸药具有良好的热安全性,在正常的生产和使用过程中是安全的。

## 4 结论

(1) 二级煤矿许用乳化炸药在最初的热分解阶段伴有缓慢的吸热,由缓慢的分解变化到快速的全面反应放热没有明显的过渡阶段。

(2) 通过 DSC 数据的分析得到了表观活化能和指前因子,推断的热分解过程反应机理为三维扩散(圆柱形对称),机理函数为 Ginstling-Broushstein 方程。

(3) 二级煤矿许用乳化炸药的初始分解温度为 210.63 °C (升温速率为 2.5 K · min<sup>-1</sup>),远高于其乳化温度、敏化温度和使用温度,有良好的热稳定性。

### 参考文献:

- [1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京: 冶金工业出版社,1986.
- [2] 杨桐. 从乳化炸药六起事故中吸取教训[J]. 爆破器材,1995,24(4): 23-26.
- [3] 杨继光,黄循良. 对乳化炸药安全性-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: 121-123.
- [4] Kissinger H E. Reaction kinetics on differential thermal analysis[J]. *Anal Chem*,1957,29(11): 1702-1706.
- [5] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bull Chem Soc Jpn*,1965,38(1): 1881-1886.
- [6] 潘云祥,管翔颖,冯增媛,等. 一种确定固相反应机理函数的新方法[J]. 无机化学学报,1999,(2): 247-251.  
PAN Yun-xiang, GUAN Xiang-ying, FENG Zeng-yuan, et al. A new method determining mechanism function of solid state reaction[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*,1999,(2): 247-251.
- [7] Šatava V, Šesták J. Mechanism and kinetics of calcium sulfate hemihydrate by nonisothermal and isothermal thermogravimetry[J]. *Thermochem Acta*,1971,2: 423.
- [8] Vyazovkin S, Dollimore D. Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids[J]. *J Chem Inf Comput Sci*,1996,36(1): 42-45.
- [9] Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature [J]. *J Comput Chem*,1997,18(3): 393-402.
- [10] Vyazovkin S. Advanced isoconversional method[J]. *J Therm Anal*, 1997,49: 1493-1499.
- [11] Senum G I, Yang R T. *J Therm Anal*,1979,11: 445-447.
- [12] 周新利,刘祖亮,吕春绪. 岩石乳化炸药热分解安全性加速量热法分析[J]. 火炸药学报,2003,26(2): 62-68.  
ZHOU Xin-li, LIU Zu-liang, Lü Chun-xu. Analysis on adiabatic decomposition safety of rock emulsion explosive using acceleration rate calorimeter[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,26(2): 62-68.

## Thermal Decomposition Kinetics of Class 2 Coal Mine Permissible Emulsion Explosive

YIN Li, GUO Zi-ru

(Chemical Engineering Department, Anhui University of Science & Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** The thermal decomposition process of class 2 coal mine permissible emulsion explosive was studied by DSC. The kinetic parameters (the apparent activation energy and pre-exponential factor) of the process were calculated by the Kissinger method, Flynn-Wall-Ozawa method and integral isoconversional non-linear method. The results obtained by Šatava-Sestak method indicate that the most probable mechanism function of the process is the Ginstling-Broushstein equation and the reaction mechanism is classified as 3D-diffusion reaction in column symmetry. The comparison of thermal decomposition characteristic temperature with the emulsion temperature and sensitizing temperature in actual production as well as its application temperature shows that the class 2 coal mine permissible emulsion explosive has good thermal safety.

**Key words:** physical chemistry; emulsion explosive; thermal safety; DSC; kinetic parameters; mechanism function