

文章编号:1006-9941(2023)05-0467-10

生物柴油含量对现场混装乳化炸药的热分解特性和抗振动性能的影响

杨策¹,李洪伟¹,杨赛群¹,孙建辉¹,章彬彬²

(1.安徽理工大学化学工程学院,安徽淮南232000;2.核工业井巷建设集团有限公司,浙江湖州313000)

摘要: 为了探究生物柴油对现场混装乳化炸药的热分解特性及抗振动性能的影响,利用激光粒度分析仪、光学显微镜、同步热分析技术、振动实验和水溶法,对以生物柴油为油相材料的现场混装乳化炸药基质样品的微观特性、热分解特性以及抗振动性能进行了研究,其中生物柴油的质量比分别为0%,1%,2%和3%。结果表明:添加生物柴油的现场混装乳化炸药基质样品平均粒径普遍较小,内相粒子的均一性较好,平均粒径与分散性指数较未添加生物柴油的样品分别降低了12.9%和38.0%;当体系中生物柴油的质量分数占整体的3%时,其分解反应的起始温度与峰值温度较未添加生物柴油的现场混装乳化炸药基质样品分别降低了5.8%和3.7%,反应活化能则降低了12.3%,热稳定性有所降低;在抗振动性能方面,生物柴油含量为3%的现场混装乳化炸药基质样品性能最差,其溶失率在6个周期后从0.117%增长到0.313%,且在4个振动周期后出现析晶现象;生物柴油含量为1%的现场混装乳化炸药基质样品抗振动性能最好,在6个振动周期后其溶失率从0.070%增长到0.197%,且未出现析晶。当样品中生物柴油含量为1%时,其内相平均粒径小、分布均匀性好、热安全性好且抗振动性能最佳。

关键词: 乳化炸药;现场混装;热分析;内相特性;抗振动性能

中图分类号: TJ55;TQ560.1

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022262

0 引言

乳化炸药是应用最广泛的工业炸药品种之一^[1],其中乳化炸药现场混装车技术集原材料运输、现场混制、机械化装药于一体,得到了行业政策支持,近年来其产量逐年增加,成为民爆行业一个重要的技术发展方向^[2]。油相材料作为乳化炸药的关键组分之一,既作为反应中的燃料,又在体系中形成了连续的类框架结构,保护内相粒子并保持炸药的胶体状态。传统的现场混装乳化炸药一般采用机油、柴油等不可再生的石油产品^[3]。近年来,由于全球成品油价格不断上涨,严重制约了这些石油产品的使用,因此,探索传统油相材料的替代品逐渐成为一个新兴的研究领域^[4]。生物

柴油是各类废弃油脂经过处理后得到的脂肪酸甲酯或乙酯,属于“绿色能源”^[5-6],是当今国际新能源开发的热点之一^[7],而常见的0#柴油为9到18个碳原子的烷烃或芳烃,已有学者对使用生物柴油代替传统燃料油所制备的炸药进行研究。Salatiel Assis Resende等^[8]用生物燃料代替燃料油制备铵油炸药(ANFO),发现用生物柴油制备的ANFO爆速高,性能好;Biessikirsi等^[9]采用7种废燃油作为硝酸铵炸药的组分并研究其爆炸能量,结果指出生物燃油是性能最好的燃料油之一;李宝林^[10]将毛糠蜡和生物柴油按照不同比例复配了一系列现场混装乳化炸药油相材料,制备得到爆炸性能符合国家标准的环境友好型乳化炸药。

上述研究均以生物柴油为切入点,着重研究了其对炸药性能的影响,但鲜有学者针对现场混装炸药的运输、使用以及潜在的危险性进行系统研究,而现场混装乳化炸药的基质在运输过程中的抗振动性能非常值得关注^[11],同时炸药的热分解特性与其安全性密切相关^[12-13],因此,有必要研究生物柴油对现场混装乳化炸药的热分解以及抗振动性能的影响。

本研究分别将生物柴油、柴油和机油按不同比例

收稿日期:2022-10-18;修回日期:2022-11-06

网络出版日期:2023-02-16

基金项目:国家自然科学基金资助(11872002);安徽省教育厅科学研究重点项目(KJ2019A023);浙江省建设厅建设科研项目(2021K213)

作者简介:杨策(1998-),男,硕士研究生,主要从事含能材料热分析及乳化炸药配方改良方面研究。e-mail:763919958@qq.com

通信联系人:李洪伟(1979-),男,教授,主要从事爆炸技术及应用研究。e-mail:lihwaust@ust.edu.cn

引用本文:杨策,李洪伟,杨赛群,等.生物柴油含量对现场混装乳化炸药的热分解特性和抗振动性能的影响[J].含能材料,2023,31(5):467-476.

YANG Ce, LI Hong-wei, YANG Sai-qun, et al. Effect of Biodiesel on Thermal Decomposition Characteristics and Anti-vibration Performance of On-site Mixed Emulsion Explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(5):467-476.

制备现场混装乳化炸药,使用显微镜观测法和激光粒度分析仪检测样品的微观结构和内相特性,采用热重分析法(TG-DTG)分析样品的热分解过程,计算了热分解反应动力学参数,推算了反应机理函数。同时还对样品进行振动干扰实验,模拟现场混装乳化炸药基质在运输过程中所受干扰,测试、观察了不同干扰次数后的样品表现形态、微观结构和析晶量,分析不同样品的抗干扰能力,为在现场混装乳化炸药中应用生物柴油提供一定的试验基础与理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铵(AN),工业级,河南晋开化工投资控股集团有限责任公司;硝酸钠(SN),工业级,国药集团化学试剂有限公司;0#柴油,工业级,中国石油化工股份有限公司;机油,嘉实多(深圳)有限公司;生物柴油(组份与氧平衡值见表1),科瑞达化工有限公司;司盘80(Span-80),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;酚酞酸碱指示剂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1:1甲醛溶液。生物柴油的氧平衡为-290.0,其组分为18.83%棕榈酸甲酯、7.02%硬脂酸甲酯、39.96%油酸甲酯、20.04%次亚麻酸甲酯、1.67%亚麻酸甲酯及12.48%的其他有机物,其中包括醚类、酯类、醛类、酮类、酚类、有机酸类及醇类物质。

表1 现场混装乳化炸药基质样品配方

Table 1 Formula of matrix samples for on-site emulsion explosive %

samples	AN	SN	water	engine oil	diesel	biodiesel	Span-80
1#	72	5	16	2	3	0	2
2#	72	5	16	2	2	1	2
3#	72	5	16	2	1	2	2
4#	72	5	16	2	0	3	2

XSP-86系列无限远生物显微镜,上海田瞳光学科技公司;Mastersizer 2000激光粒度仪,马尔文帕纳纳公司;同步热分析仪(STA 449 F3),德国NETZSCH公司;HY-5A变速振荡器,常州天瑞仪器有限公司。

1.2 现场混装乳化炸药基质制备

现场混装乳化炸药使用的油相材料要求黏度较低,一般使用机油和柴油混合的复合油相^[14],本研究使用生物柴油逐步代替普通柴油。按表1配比称取相应

的水相材料并加热至100~105℃,称取相应的油相材料并加热至90~95℃。将乳化器转速调至500 r·min⁻¹,在40 s内将水相匀速倒入油相中,再将乳化器转速调至1200 r·min⁻¹,均匀高速剪切150 s后得到乳胶基质,将生物柴油含量分别为0%、1%、2%、3%的四组现场混装乳化炸药基质样品分别命名为1#、2#、3#和4#。

1.3 微观结构观测

采用光学显微镜观测样品的微观结构。实验操作如下:使用玻璃棒蘸取少量待测样品于小烧杯中,倒入适量柴油并使用玻璃棒轻微搅拌至样品溶于柴油中,再用移液管移取至载玻片上,盖上盖玻片后在显微镜下观测制片。

1.4 内相粒径特征测试

使用激光粒度分析仪检测分析样品的内相粒径特征。实验操作如下:取待测样品(1±0.1) g溶于40 g柴油中,静置3 min后使用胶头滴管将上层清液转移至样品池中,检测样品的内相粒径特征参数,每个样品测量2次,取平均值。

1.5 热分析实验

样品的热分析实验在STA上进行,具体实验参数如下:样品质量为(2±0.2) mg,置于α-Al₂O₃坩埚中,以空坩埚为参比,升温速率分别设定为5,10,15,20℃·min⁻¹,反应在氮气气氛中进行,气体流量为20 mL·min⁻¹。

1.6 样品抗干扰实验

采用变速振荡器进行干扰实验,利用水溶性测定法测试样品抗干扰后的溶失率ε,并用光学显微镜观察其微观结构。为模拟基质在车辆行驶过程中受到的振动作用,调整变速振荡仪的振动频率为200 r·min⁻¹^[15],以24 h作为一个实验周期,测试在0到6个周期后不同样品的性能。

水溶性测定操作如下:称取现场混装乳化炸药基质20.00 g,置于300 mL烧杯中,加入180 mL水,于常温下浸泡24 h后,将浸泡液倒入另一个洗净的干燥小烧杯中,用移液管移取25 mL置于锥形瓶中,加入中性甲醛溶液10 mL,酚酞指示剂2滴,以0.1 mol·L⁻¹氢氧化钠标准溶液滴定至微红色且30 s内不褪色为终点,由式(1)计算样品的ε。

$$\varepsilon = \frac{0.48024VN}{C_{\text{kio}}m_{\text{kio}}} \quad (1)$$

式中,V为滴定消耗标准NaOH溶液量,mL;N为NaOH标准溶液摩尔浓度,mol·L⁻¹;C_{kio}为内相NH₄NO₃的质量浓度,%;m_{kio}为所取乳胶基质的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 样品的微观结构与内相特征

4组样品的显微镜观测,如图1所示。各样品的激光粒度分析结果及相关参数如图2和表2所示,其中表2的 $D[3,2]$ 为Sauter平均直径, W 为粒径的分散范围,分散性指数(PDI)表征了粒径分布的均匀性,其值为 W 与 $D[3,2]$ 的比值,PDI越小,内相液滴尺寸越均匀, $D(0.5)$ 表示粒度累积分布(0到100%)中50%所对应的直径,同理 $D(0.9)$ 表示90%所对应的直径。

图1可以看出,添加了生物柴油所制备的现场混装乳胶基质2#~4#样品内相分布均匀,大粒径的内相颗粒较少,而未添加生物柴油的1#样品大粒径比例较高,且内相粒径的均匀性较差,由此可知,添加了生物柴油的样品较未添加的样品具有更小更均匀的内相粒子。

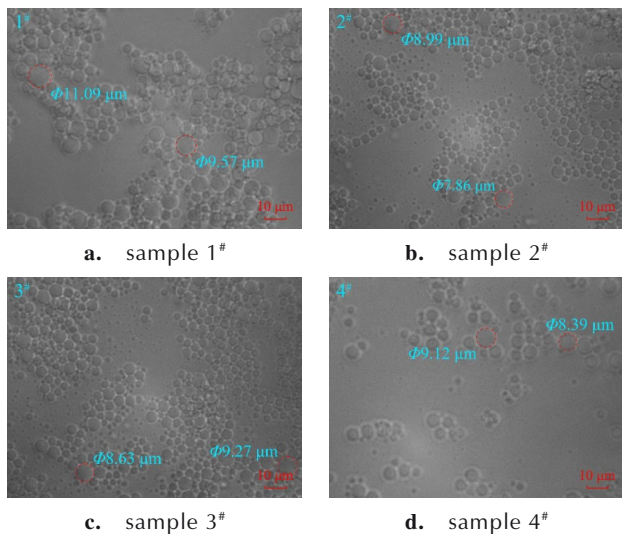


图1 4组样品的微观结构

Fig.1 Microstructure of four groups of samples

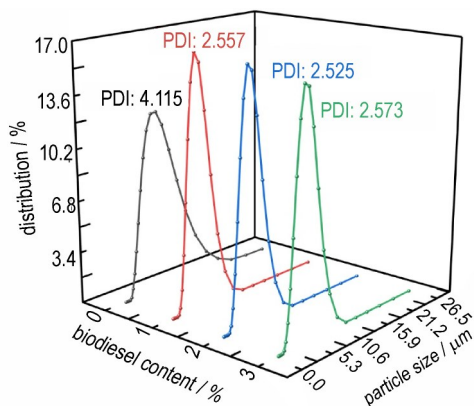


图2 4组样品的内相粒径检测结果

Fig.2 Test results of inner phase particle size of four groups of samples

表2 4组样品的内相特征参数

Table 2 Internal phase characteristic parameters of four groups of samples

samples	$D[3,2]/\mu\text{m}$	$W/\mu\text{m}$	$D(0.5)/\mu\text{m}$	$D(0.9)/\mu\text{m}$
1#	5.216	21.464	5.733	9.979
2#	4.507	11.523	4.768	7.131
3#	4.564	11.523	4.834	7.257
4#	4.562	11.738	4.864	7.382

Note: $D(0.5)$ is the corresponding particle size when the cumulative particle size distribution percentage reaches 50%; $D(0.9)$ is the corresponding particle size when the cumulative particle size distribution percentage reaches 90%.

从图2可以看出,添加生物柴油后样品的 $D[3,2]$ 有所下降,2#、3#、4#样品较1#样品的粒径平均下降了13.1%左右。添加了生物柴油的样品的粒径分散范围明显减少,2#、3#、4#样品的 W 较1#样品减少了约46.3%,同样地,其PDI值较未添加生物柴油的1#样品减少了约37.9%,这一测试结果与光学显微镜的观测结果吻合。

分析认为,在加入生物柴油后,样品的内相粒径与均匀度变小的原因和界面膜有关,生物柴油的主要成分是脂肪酸甲酯(FAME),其中包括油酸甲酯、亚油酸甲酯等,而使用的Span-80乳化剂(失水山梨醇单油酸酯)是由一分子的油酸与一分子的山梨糖醇酯化而来,因此FAME和Span-80在分子结构上具有一定的相似性,此外,FAME相比于机油以及柴油等烃类物质,因其结构中含有酯基而具有一定的极性,能在界面上与溶于水的表面活性剂形成界面“复合物”,促进了油相与乳化剂的结合^[3],从而更有利于油包水性乳状液的形成。而柴油的主要成分为9到18个碳原子的链烷、环烷或芳烃,几乎没有极性,在乳化过程中与乳化剂的结合能力相对较差,且无法与其形成界面“复合物”,具体表现为添加生物柴油制备的现场混装乳化炸药基质与未添加生物柴油的基质相比,体系内相粒子粒径更小,分布范围更窄,同时均一性更好。

2.2 样品的热分解过程

不同生物柴油含量的现场混装乳化炸药基质样品,分别在 $5, 10, 15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的TG及DTG曲线如图3和图4所示,其主要化学反应阶段外推起始分解温度(T_{onset})、分解速率峰值温度(T_p)以及第一阶段失重率(α_1)见表3。

结合图3、图4和表3可以看出,随着胶乳基质温度的升高,出现了三个失重阶段。第一阶段约为 $30\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$,TG曲线出现了一个较小的失重台阶,且DTG

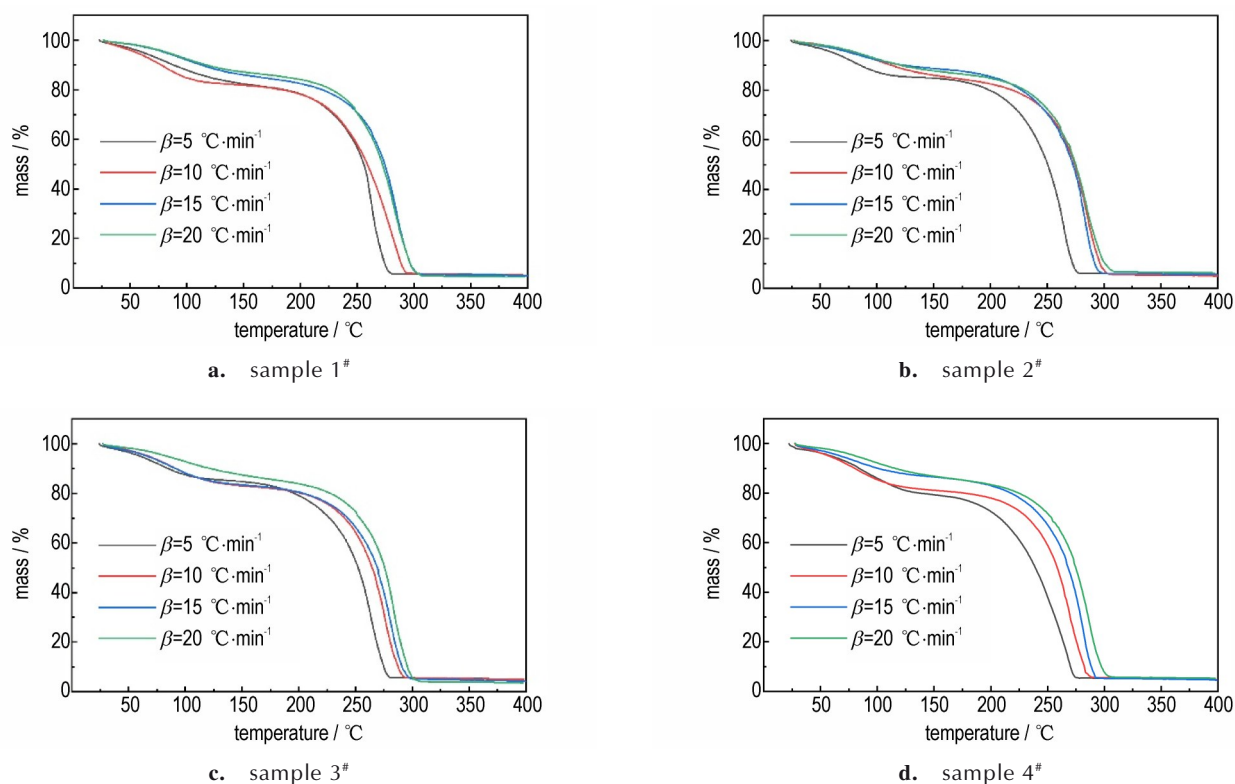


图3 四组样品的TG曲线

Fig.3 TG curves of four groups of samples

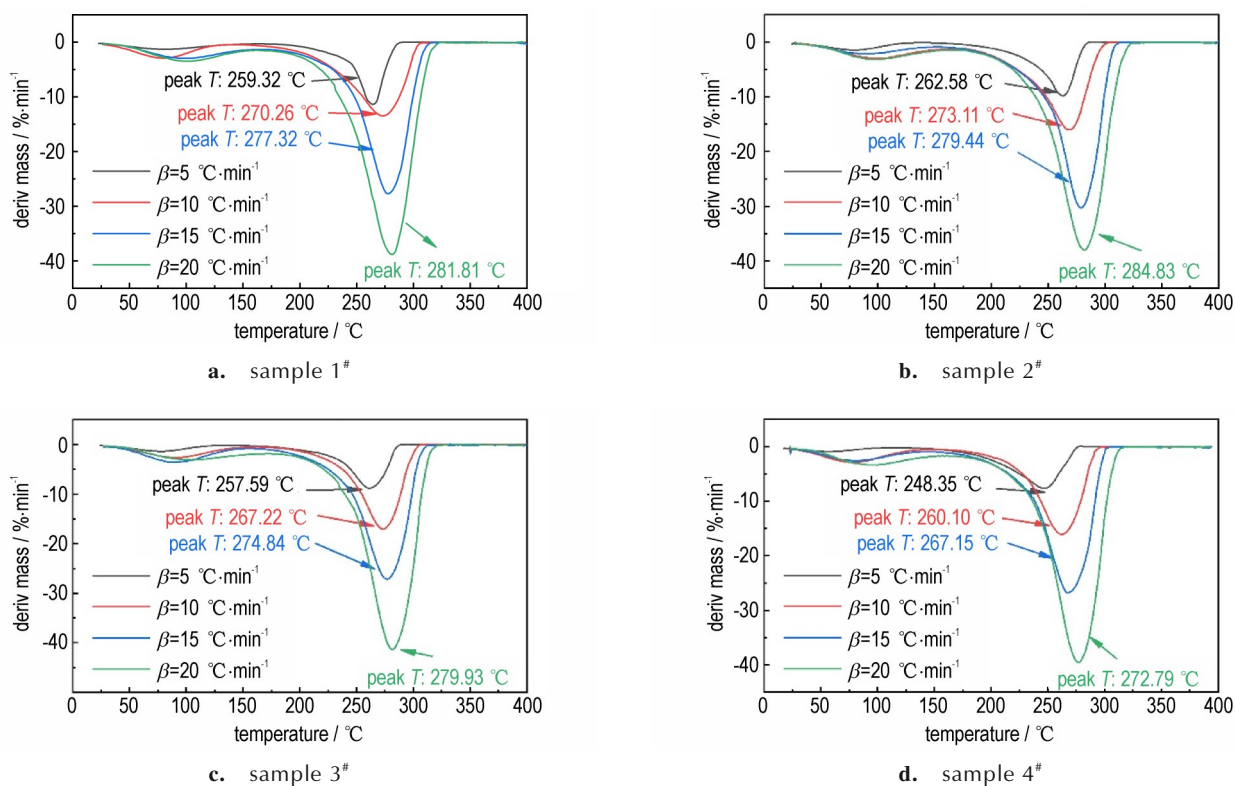


图4 4组样品的DTG曲线

Fig.4 DTG curves of four groups of samples

表3 4组样品的 T_{onset} 、 T_p 及 α_1 Table 3 T_{onset} , T_p and α_1 of four groups of samples

samples	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\alpha_1/\%$
1 [#]	249.78	272.17	15.33
2 [#]	251.20	274.99	15.21
3 [#]	250.51	269.90	15.13
4 [#]	235.46	262.07	14.93

Note: T_{onset} is extrapolation initial decomposition temperature; T_p is the peak temperature of the reaction; α_1 is the weight loss rate in the first reaction stage.

曲线出现了一个小的失重峰,表明基质中的主要成分没有发生明显反应,该台阶出现是少量基质的破乳以及基质中水的蒸发导致的,4个样品的第一阶段失重率差别很小,这说明用生物柴油代替不同含量柴油制备的基质在乳状液形成后对内相的保护效果相差较小,游离水自然蒸发量相同,因此在TG实验中测得的体系失水量相似。

第二阶段约为150~240 °C, TG曲线平缓,几乎没有质量损失,同时DTG曲线的值几乎为零,说明该阶段没有发生剧烈的化学反应,4组样品在该阶段无明显差异。

第三阶段约为240~400 °C,此时TG曲线出现了一个明显的失重台阶,相应地,DTG曲线出现了一个尖锐峰,随后TG和DTG曲线趋于平稳,在这一阶段,体系中发生剧烈的热分解反应,导致重量急剧下降直至反应结束。1[#]~3[#]样品的 T_{onset} 以及 T_p 差别不大,而4[#]样品的 T_{onset} 以及 T_p 较1[#]~3[#]降低了约5.8%和3.7%,这说明4[#]样品相比其他三个样品更容易发生反应,分析认为,由于生物柴油具有酸值大的特点,因此随着油相材料中生物柴油量的增加,酸值也在上升,当油相材料的酸值超过一定界限时,就会影响乳胶基质的热安定性^[16],因此4[#]样品的起始分解温度与峰值温度有所前移。

2.3 动力学参数计算

分别利用Ozawa法(式(2))及Kissinger法(式(3))求解试样的活化能(E)及指前因子(A)^[17-18]:

$$\lg\beta = \lg\left(\frac{AE_0}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_0}{RT} \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = \ln\frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{R T_p} \quad (3)$$

式中, β 为升温速率, $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; A 是指前因子 s^{-1} ; E_0 为Ozawa法计算的活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $G(\alpha)$ 为反应机理函数的积分形式; α 为反应分数; T 是温度, K ; T_p 为失重率最大时对应的温度, K ; A_k 为Kissinger法计算的指前因子, s^{-1} ; E_k 为

Kissinger法计算的活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。图4为四组样品的Ozawa法拟合曲线, Ozawa法求解的 E_0 、Kissinger法求解的 E_k 和 $\ln A_k$ 以及拟合优度 R^2 如表4和表5所示。

表4 Ozawa法计算的四组样品的 E_0 及其拟合优度

Table 4 Average activation energy and fitting degree of four groups of samples calculated by Ozawa method

samples	$E_0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
1 [#]	138.64	0.9923
2 [#]	140.96	0.9957
3 [#]	137.82	0.9882
4 [#]	121.57	0.9913

Note: E_0 is activation energy obtained by method of Ozawa.

表5 Kissinger法计算的四组样品的 E_k 、 $\lg A_k$ 及其拟合优度Table 5 E_k , $\lg A$ and fitting degree of four groups of samples calculated by Kissinger method

samples	$E_k / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A_k$	R^2
1 [#]	141.47	13.36	0.9997
2 [#]	146.94	13.82	0.9990
3 [#]	141.44	13.41	0.9953
4 [#]	126.02	12.07	0.9997

如表4与表5所示,除了4[#]样品的 E_0 有较大浮动外,其他3个样品的 E_0 在很小的范围内浮动,可以认为其活化能没有较大改变,2种方法计算得到的表观活化能 E_0 与 E_k 相似,4组样品的活化能变化趋势相同,且线性相关系数均接近1,说明在本实验条件下所得到的TG实验结果是可靠的。活化能表示反应的能量位垒的高度,其值大小反映化学反应发生的难易程度,4组样品中仅4[#]样品的活化能降低,说明体系中生物柴油含量过大(具体达到多少)时会导致基质的热稳定性降低。分析认为,当生物柴油含量过大时,由于其本身酸值比柴油大,影响乳化剂作用的发挥,导致油膜的强度有所下降,在升温过程中一些内相液滴油膜发生破裂,致使内相材料破坏该区域的平衡状态,进而形成“热点”,减小了反应的能量位垒,宏观上表现为活化能的降低,而适量的生物柴油不会影响油膜的强度,宏观上表现为1~3[#]样品活化能比4[#]样品高。

2.4 动力学机理函数模型

带入Šatava-Šesták法求得最概然动力学机理函数 $G(\alpha)$ ^[19-20],在Šatava-Šesták方程中引入不同的反应机理函数,可计算出对应的 E_a 和 $\lg A$ 的值,将其与 E_0 和 $\lg A_k$ 进行比较,满足式(4)、式(5)以及 $0 < E_a < 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的机理函数即为所求的最概然反应机理函数^[21],各样品的相应机理函数值见表6,Šatava-Šesták方程见式(6)。

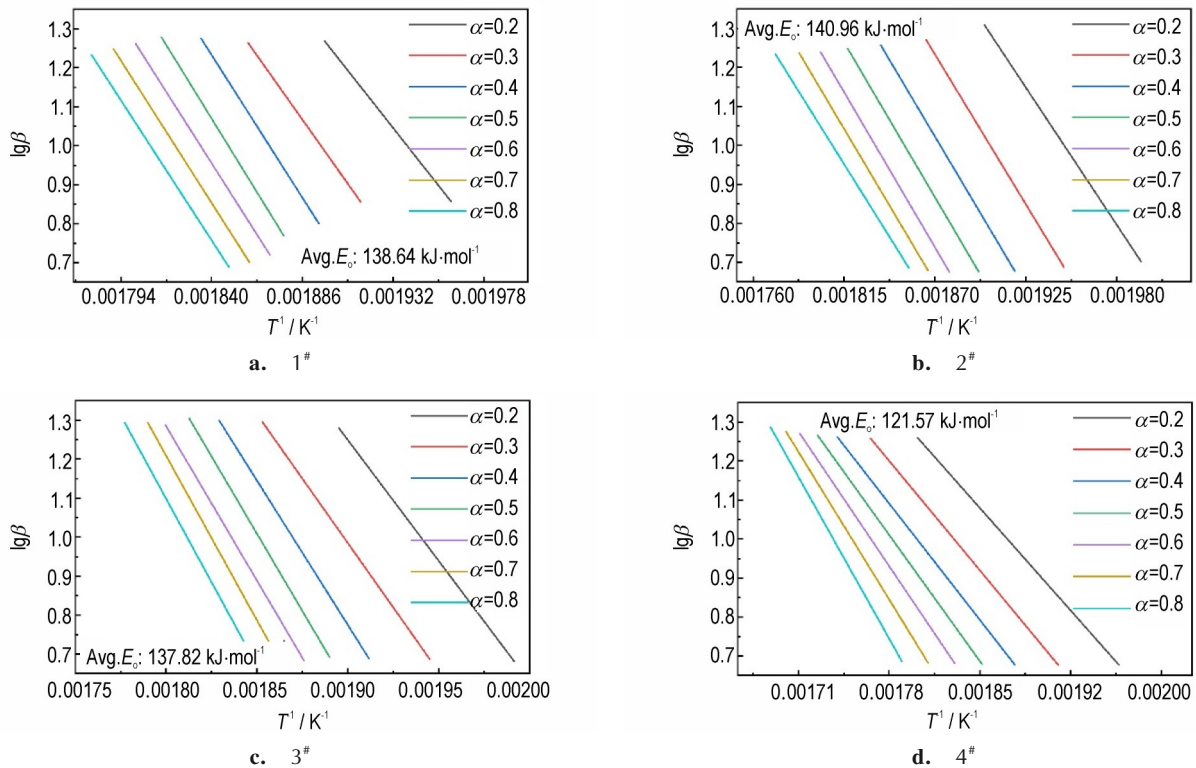


图5 4组样品的Ozawa法拟合曲线

Fig.5 Fitting curves of four groups of samples by Ozawa method

表6 各样品的最概然机理函数模型

Table 6 The most probable mechanism function model of each sample

samples	serial number	mechanism	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$
1 [#]	9	Random nucleation and subsequent growth	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
2 [#]	9	Random nucleation and subsequent growth	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
3 [#]	7	3D diffusion	$[(1+\alpha)^{(1/3)}-1]^2$	$(3/2)(1+\alpha)^{(3/2)}[(1+\alpha)^{(1/3)}-1]^{-1}$
4 [#]	8	3D diffusion	$[(1-\alpha)^{-(1/3)}-1]^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{(4/3)}[(1-\alpha)^{-(1/3)}-1]^{-1}$

Note: $f(\alpha)$ is the differential form of the mechanism function. $G(\alpha)$ is the integral form of mechanism function.

$$\left| \frac{E_o - E_s}{E_o} \right| \leq 0.1 \quad (4)$$

$$\left| \frac{\lg A_s - \lg A_k}{\lg A_k} \right| \leq 0.2 \quad (5)$$

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{A_s E_s}{R\beta} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_s}{RT} \quad (6)$$

式中, $G(\alpha)$ 为反应机理函数; A_s 为Šatava-Šesták法计算的指前因子, s^{-1} ; E_s 为Šatava-Šesták法计算的活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 其余参数意义与上文相同。

随着生物柴油含量的提高, 乳胶基质的热分解反应最概然机理发生改变, 当生物柴油含量为0%和1%时, 反应机理为随机成核和随后增长, 而当含量为2%和3%时, 机理变为三维扩散, 前者反应速率与成核数和成核速率常数有关, 而后者主要与内扩散速率有关。

分析认为, 这是由于生物柴油对油膜结构的改变所导致的, 油包水结构在不同温度环境下表现出来的稳定性不同而导致动力学机理有了一定的变化。

2.5 样品的抗振动性能

2.5.1 样品的表微观结构

样品的表观形态和微观结构随振动周期变化情况见图6和图7, 图6和图7中分图编号sample X[#]-Yd的意义为: X号样品在经历Y个实验周期后的状态。

如图6所示, 在持续振动2个周期的情况下, 4组样品都可以保持原状态; 在4个振动周期后, 4[#]样品贴近烧杯的部分已经出现了白色析晶的现象(图6l中红色箭头所指处), 其他3个样品表观上没有明显的变化; 在经历6个振动周期后, 1[#]和3[#]样品也出现了少量的白色析晶(图6m, 6o, 6p中红色箭头所指处), 而2[#]

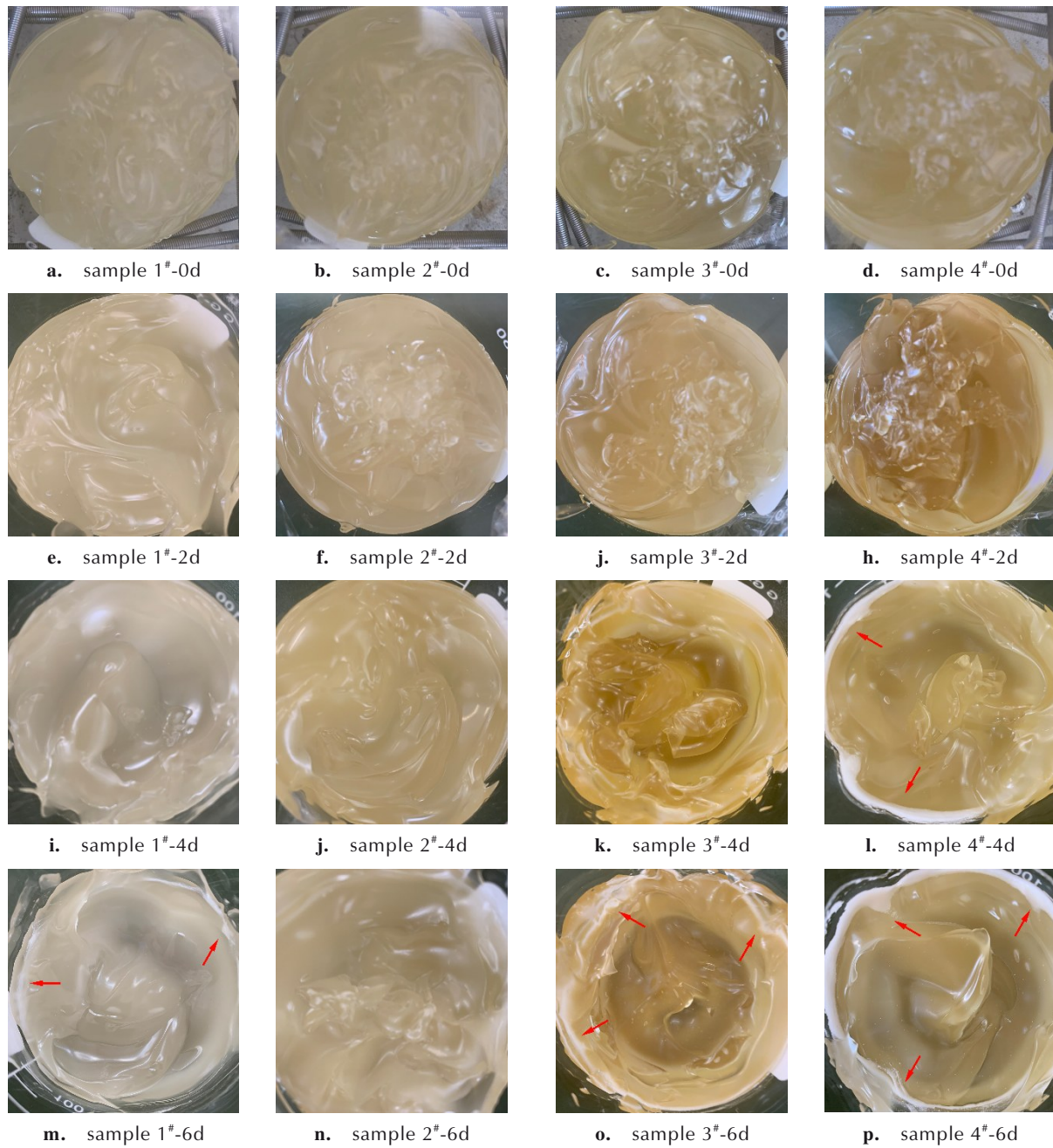


图6 4组样品在0,2,4,6个振动周期后的表观结构形态

Fig.6 Appearance morphology of four groups of samples after 0, 2, 4, 6 vibration periods

样品依然可以保持相对稳定(图6n)。同时,从图7中的各样品微观结构可以看出,在经历2个周期后,4#样品的均一性变差且粒径有明显变大的现象(图7d),而1#~3#样品的均一性相对较好(图7a,7b,7c);在4个振动周期后,4#样品可以观察到明显的聚合现象(图7h),且均一性再次降低,1#和3#样品的均一性开始变差,并且可以观察到一些粒径较大的内相粒子(图7e,7j),而2#样品可以基本保持内相状态(图7f),均一性基本保持不变;当样品经过6个振动周期后,可以明显

看到4#样品中出现了析晶的现象(图7l中红圈部分),1#和3#样品均一性变差(图7i,7k),且总体的粒径有明显的变大的现象,而2#样品的内相粒子的粒径变大现象不明显(图7j),且均一性较好。

分析认为,由于现场混装乳化炸药基质并不是微乳化液(微乳化液的内相粒径均在 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下),因此其体系的油-水界面张力始终为正,体系自身有减小界面面积以获取更低自由能的趋势,即奥氏熟化和聚合效应^[22],两者都会使得体系内自由能较低的大粒子数量

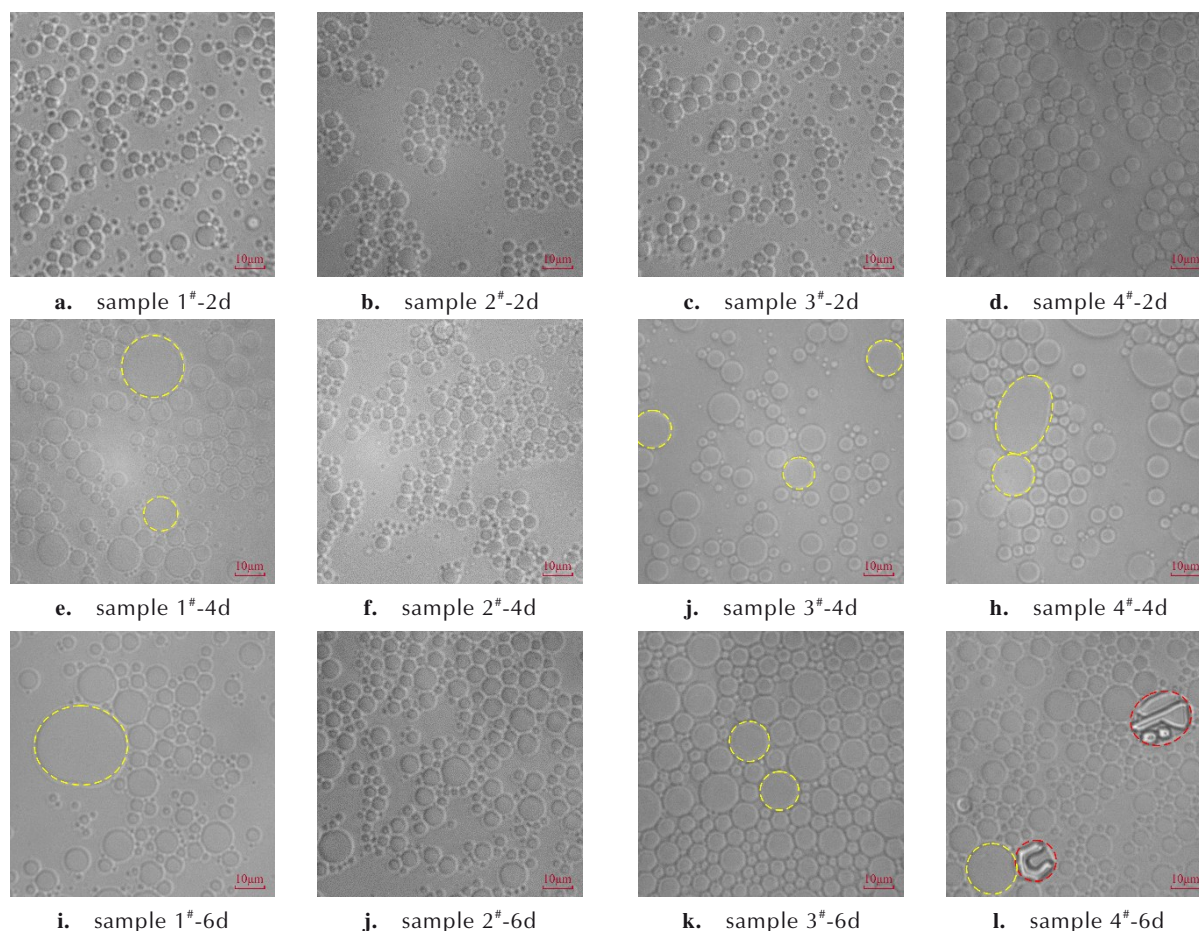


图7 4组样品在2、4、6个振动周期后的微观结构

Fig.7 Microstructure of four groups of samples after 2, 4, 6 vibration periods

不断增多,其本质是乳胶基质中内相粒子和连续相之间会产生一个压力差 Δp ,即拉普拉斯压力。在自然储存的条件下,由于体系较为稳定,在未发生严重析晶前内相粒子并不会明显的变化,而振动作用本质上是不断对体系施加外力,这无疑会导致粒子和粒子之间的间距变小,破坏体系的平衡,加快体系降低自由能的速率。4#样品在振动实验中最先在表面发生析晶,且在显微镜下可以看到聚合现象,说明4#样品的界面膜强度以及外相强度较差,抗振动性能相对较差,2#样品在实验过程中基本保持稳定,说明其抗振动性能相对较好,而1#和3#介于两者之间,由此可知,随着现场混装乳化炸药中的生物柴油含量不断增加,体系抗振动性能先变好再变差。

2.5.2 样品的析晶量

样品在不同振动周期后的溶失率变化见图8。

由图8可知,振动周期与4组样品的溶失率成正比,而不同样品的变化趋势有所区别。4#样品在第3个周期后的溶失率明显增多,1#和3#样品在第4个周

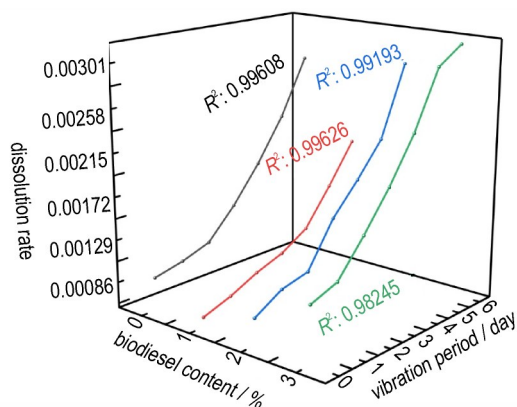


图8 4组样品在不同振动周期后溶失率变化

Fig.8 Dissolution rate changes of four groups of samples after different vibration periods

期后的溶失率出现了明显增大的现象,而2#样品的溶失率在第5个振动周期后明显变多。在震动6个周期后,四个样品的溶失率分别从0.00093, 0.00070, 0.00087, 0.00117增长到0.00277, 0.00197, 0.00287, 0.00313,增长率分别为199%, 181%,

230%, 168%, 综合来看, 2#样品的抗振动能力最好, 4#样品的抗振动能力最差。通过非线性拟合可以分析振动周期与乳胶基质的溶失率之间的关系, 对4组样品进行拟合, 1#至4#样品分别对应方程(7)~(10)。

$$y_1 = 0.00032e^{x_1 \cdot 3.08813^{-1}} + 0.00057 \quad (7)$$

$$y_2 = 0.00016e^{x_2 \cdot 2.75860^{-1}} + 0.00056 \quad (8)$$

$$y_3 = 0.00043e^{x_3 \cdot 3.49675^{-1}} + 0.00043 \quad (9)$$

$$y_4 = 0.00286e^{x_4 \cdot 10.62609^{-1}} - 0.00179 \quad (10)$$

通过拟合所得4个方程, 可推算四组样品的溶失率达到0.003所需的试验周期数, 分别为6.28, 7.51, 6.22, 5.48, 达到相同溶失率所需的时间越长, 代表样品的抗振动性能越好, 由此可知随着体系中生物柴油含量的提高, 其抗振动性能先变好再变差。不同样品的溶失率之间存在区别是界面膜强度与外相材料的差异造成的, 并且是多方面综合作用的结果。

分析认为, 基质内相粒径, 生物柴油与O#柴油的理化性质差异均会影响样品的溶失率, 一方面, 乳化炸药基质属于高内相比乳状液, 且其内相为过饱和溶液, 内相粒子中溶质的溶解度与多个因素有关, 其关系可用Kelvin方程表示^[23]:

$$\frac{C_a}{C_0} = \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{RTa}\right) \quad (11)$$

式中, C_a 为粒径为 a 的粒子中内相材料的溶解度; C_0 为常数; γ 为界面张力, $N \cdot m^{-1}$; V_m 为内相材料的摩尔体积, $L \cdot mol^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为温度, K 。可以看出, 当内外相材料与温度确定时, C_a 与 a 的乘积为一个常数, 即粒径越大, 内相材料的溶解度越小, 析晶就越容易发生; 另一方面, 虽然生物柴油的黏度与柴油相当, 但前者能和乳化剂形成界面“复合物”, 增加体系的均一性并且提高了界面强度。随着生物柴油的加入, 基质的体系均一性得到了提高, 界面膜强度提升, 体系稳定性更高, 一定程度上减少了奥氏熟化以及聚合现象的发生, 但生物柴油较柴油酸值较大, 过量的生物柴油反而会影响乳化剂发挥其作用, 间接影响到了界面膜强度, 所以当生物柴油含量不断增多时, 样品的溶失率开始上升, 且抗振动能力有所减弱, 这与图6及图7所得结果一致。

3 结论

(1) 生物柴油代替部分油相的现场混装乳化炸药样品, 整体均一性更好, 平均粒径、粒径的分布范围和PDI指数分别下降了约13.1%、46.3%和37.9%; 当体

系内生物柴油的含量不超过2%时, 其热分解过程相似, 但当生物柴油含量为3%时, 其外推起始分解温度较其他三个样品降低了约5.8%, 反应活化能降低了约16.2%, 体系的热稳定性有所降低。

(2) 现场混装乳化炸药样品的抗振动性能, 随着生物柴油含量的增加出现先增强后减弱的现象: 生物柴油含量为1%样品未出现析晶现象, 而含量为3%的样品在第4个振动周期即出现了析晶现象; 同时, 生物柴油含量为1%样品的溶失率在6个周期后从仅0.070%增长到0.197%, 而含量为3%的样品在6个振动周期后其溶失率从0.117%增长到0.313%。

(3) 生物柴油具有成本低、环保等优点, 当体系内使用生物柴油比例在1%左右时, 制备的现场混装乳化炸药基质具有内相结构均一性好、热稳定性良好、抗振动性能优异等优点, 有望成为一种环保型现场混装乳化炸药。

参考文献:

- [1] MAHADEVAN G E. Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications: Slurries, Emulsions and Ammonium Nitrate Fuel Oils[M]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2013: 1-18.
- [2] 夏光. 工业炸药现场混装技术的应用与发展趋势[J]. 煤矿爆破, 2019, 37(1): 27-30.
XIA Guang. Application and development trend of mixed technology site for industrial explosives [J]. *Coal Mine Blasting*, 2019, 37(1): 27-30.
- [3] WANG X. Emulsion Explosive[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 1-15.
- [4] ALI F, ROY M P, PINGUA B M P, et al. Utilization of waste lubricant oil in fuel phase of ANFO explosives: Its field applications and environmental impact [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2021, 46(9): 1397-404.
- [5] PRANJAL M, BELAL H M, MOHAMMAD Y, et al. A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 355: 131588.
- [6] SUBHRAJYOTI B. Transesterification of yellow oleander seed oil, its utilization as biodiesel and performance evaluation [J]. *Heliyon*, 2022, 8(4): e09250.
- [7] AAMIR B M, SARAH W, JUN Z, et al. Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 227: 107120.
- [8] RESENDE S A, SILVA V C E, LIMA H M D. Study of non-conventional fuels for explosives mixes [J]. *Rem: Revista Escola de Minas*, 2014, 67(3): 297-302.
- [9] BIESSIKIRSKI A, WADRZYK M, JANUS R, et al. Study on fuel oils used in ammonium nitrate-based explosives [J]. *Przemysł Chemiczny*, 2018, 97(3): 457-462.
- [10] 李宝林. 脂类油相材料在现场混装乳化炸药的应用研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.
LI Bao-lin. The Studies on the Lipid Oil Phase Materials and Application in On-site Mixed Emulsion Explosive [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2016.
- [11] 魏国, 刘锋, 吴攀宇, 等. 振动作用对现场混装乳化炸药稳定性

- 的影响[J]. 火炸药学报, 2022, 45(1): 90096.
WEI Guo, LIU Feng, WU Pan-yu, et al. Influence of vibration on the stability of on-site mixed emulsion explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(1): 90-96.
- [12] 吴攀宇, 刘锋, 魏国, 等. 内相粒径对现场混装乳化炸药非等温热分解特性的影响[J]. 火炸药学报, 2022, 45(2): 249-256.
WU Pan-yu, LIU Feng, WEI Guo, et al. Effect of particle size of internal phase on non-isothermal thermal decomposition characteristics of fird mixed emulsion explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(2): 249-256.
- [13] 李洪伟, 桂继昌, 雷战, 等. 复合乳化剂对乳化炸药热安全性影响研究 [J]. 安全与环境学报, 2021, 21(1): 133-138.
LI Hong-wei, GUI Ji-chang, LEI Zhan, et al. Effect of the compound emulsifier on the thermal safety of the emulsion explosives [J]. *Journal of Safety and Enviroment*, 2021, 21(1): 133-138.
- [14] 张东杰, 张现亭, 陆丽园, 等. 现场混装乳化炸药油相材料对乳胶基质黏度影响的研究[J]. 火工品, 2013, (1): 42-45.
ZHANG Dong-jie, ZHANG Xian-tin, LU Li-yuan, et al. Study on influence of oily material on emulsion matrix viscosity of on-site mixing explosive [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2013, (1): 42-45.
- [15] 洪德凯. 轻型载货汽车振动分析与减振设计[D]. 淄博: 山东理工大学, 2020.
HONG De-kai. Dynamic Analysis and Vibration Suppression Design of a Light Truck [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2020.
- [16] 程奥. 油相材料对乳化炸药的稳定性和爆炸性能的影响[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2020.
CHENG Ao. Effect of Oil Phase Materials on Stability and Explosive Properties of Emulsion Explosive [D]. Huainan City, Anhui Province: Anhui University of Science and Technology, 2020.
- [17] POURETAL H R, DAMIRI S, BIGHAMIAN Z. The non-isothermal gravimetric method for study the thermal decomposition kinetic of HNBB and HNS explosives [J]. *Defence Technology*, 2020, 16(1): 251-256.
- [18] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, CRIADO J M, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data [J]. *Thermochemica Acta*, 2011, 520(1): 1-19.
- [19] LI H W, LEI Z, GUI J C. Effect of composite emulsifiers on thermal decomposition characteristics and detonation velocity of HANFO emulsion matrices [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(9): 1465-1471.
- [20] XIE X-H, FENG Y Q, LIU S H, et al. Thermal behavior and stability of emulsion explosives in the presence of ferrous ion [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 139(2): 999-1006.
- [21] 胡荣祖. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 54-81.
HU RONGZU S Q. Thermal Analysis Kinetics 2nd Edition [M]. Beijing: Science Press, 2008: 54-81.
- [22] BINKS B P. Modern Aspects of Emulsion Science [M]. Royal Society of Chemistry, 2007: 70-94.
- [23] TADROS F T. An introduction to surfactants [M]. Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2014: 34-61.

Effect of Biodiesel on Thermal Decomposition Characteristics and Anti-vibration Performance of On-site Mixed Emulsion Explosives

YANG Ce¹, LI Hong-wei¹, YANG Sai-qun¹, SUN Jian-hui¹, ZHANG Bin-bin²

(1. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232000, China; 2. Nuclear Industry Jingxiang Construction Group Co., Ltd., Huzhou 313000, China)

Abstract: In order to explore the effect of biodiesel on the thermal decomposition characteristics and vibration resistance of on-site mixed emulsion explosives, the microscopic structure, thermal decomposition characteristics and vibration resistance of the matrix samples of on-site mixed emulsion explosives with biodiesel as the oil phase material were studied by laser particle size analyzer, optical microscope, synchronous thermal analysis technology, vibration experiment and water dissolution method, in which the mass contents of biodiesel were 0%, 1%, 2% and 3%, respectively. The results show that the average particle size of the on-site mixed emulsion explosive matrix samples with biodiesel is smaller, the uniformity of the internal phase particles is better, and the average particle size and dispersion index are reduced by 12.9% and 38.0% respectively, compared with the sample without biodiesel. When the mass content of biodiesel in the sample is 3%, the initial temperature, peak temperature and activation energy of the decomposition reaction are reduced by 5.8%, 3.7% and 12.3%, respectively, compared with the in-situ mixed emulsion explosive matrix sample without biodiesel, indicating that the thermal stability is reduced. The anti-vibration performance of the on-site mixed emulsion explosive matrix sample with 3% biodiesel is the worst. The dissolution loss rate increases from 0.117% to 0.313% after 6 vibration periods, and the crystallization phenomenon appears after 4 vibration periods. The on-site mixed emulsion explosive matrix sample with 1% biodiesel has the best anti-vibration performance. After 6 vibration periods, the dissolution rate increases from 0.070% to 0.197%, and no crystallization occurs. When the content of biodiese is 1%, the average particle size of the internal phase is small, the distribution uniformity is good, the thermal safety is high and the vibration resistance is the best.

Key words: emulsion explosives; on-site mixing; thermal analysis; internal phase characteristics; anti-vibration performance

CLC number: TJ55; TQ560.1

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022262

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No.11872002); Key Scientific Research Projects of Anhui Provincial Department of Education (No.KJ2019A023); Zhejiang Provincial Construction Department Construction Research Project (No.2021K213)

(责编: 姜梅)