

文章编号: 1006-9941(2004)05-0294-03

乳化炸药的热分解特性

马志钢, 王 瑾

(安徽理工大学化工系, 安徽 淮南 232001)

摘要: 用差示扫描量热仪(DSC)测试了不同升温速率下二级和三级煤矿许用乳化炸药放热分解反应的起始温度和峰顶温度。用 Kissinger 法计算了该反应的动力学参数,得到了 120 °C、150 °C 和 250 °C 时的反应速率常数。结果表明,随着配方中 KCl 和 NaCl 含量的增加,乳化炸药的安定性增加。提出了乳化炸药在生产过程中应注意的一些问题。

关键词: 物理化学; 乳化炸药; 分解反应动力学; 生产安全

中图分类号: O643; TQ56

文献标识码: A

1 引言

自乳化炸药生产工艺在我国推广后,由于热积累或机械碰撞摩擦,发生了一些爆炸事故。这些爆炸事故大都发生在乳化,敏化,螺杆泵输送等物料温度较高的设备内。为更好避免此类事故的发生,人们进行了一些关于乳化基质、粉状乳化炸药^[1]及岩石型乳化炸药^[2-4]化学反应动力学特性的方面研究,这有助于加深对乳化炸药在生产过程中潜在危险性的认识。但未见关于煤矿许用乳化炸药热分解特性方面的研究报告。

本研究通过差示扫描量热(DSC)试验,得到二级和三级煤矿许用乳化炸药在不同升温速率下的起始放热温度和放热峰顶温度,据此对乳化炸药化学反应动力学参数进行了计算。根据计算结果,对比了不同消焰剂含量对化学反应动力学参数的影响。

2 试验

2.1 试样

X: 二级煤矿许用乳化炸药; Y: 三级煤矿许用乳化炸药。这两种炸药系山东省淄博矿物局化工厂生产,其基本组分与配方相同,仅消焰剂含量不同。其中 X 样含消焰剂 NaCl、KCl 6%, Y 样含消焰剂 NaCl、KCl 16% (两样消焰剂均为内加)。两样均为化学发泡敏

化。经测试,这两种炸药的沼气安全性、爆炸性能、机械感度及热感度等各项指标,均符合国家标准《乳化炸药》(GB18095-2000)规定。

2.2 仪器和实验条件

试验仪器: 日本岛津 TA-50I 型 DSC 仪。

试验条件: 气氛 N₂; 量程 0 ~ 100 mW; 试样量: 4.50 ~ 4.56 mg; 升温速率(β) 5、10、20、40 °C · min⁻¹。

3 结果和讨论

3.1 热分解特性

乳化炸药 X、Y 典型 DSC 曲线见图 1。

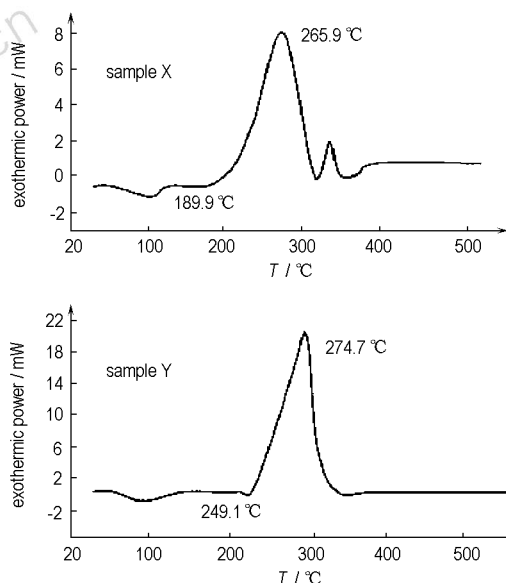


图 1 乳化炸药 X、Y 样品典型 DSC 曲线($\beta = 5$ °C · min⁻¹)

Fig. 1 DSC curves of emulsion explosives X and Y (5 °C · min⁻¹, in N₂)

收稿日期: 2004-04-14; 修回日期: 2004-06-14

基金项目: 煤炭工业部煤炭科学基金资助(编号: 96 建 21613)

作者简介: 马志钢(1961 -), 男, 高级工程师, 主要从事教学和火炸药感度测试研究工作。e-mail: jiwang@aust.edu.cn

不同升温速率下起始放热温度和放热峰顶温度见表1。用 Kissinger 法^[5]处理表1中的原始数据(β_i , T_{pi} , $i=1,2,3,\dots$)所得动力学参数 E 、 A 及线性相关系数(r)和平方差(Q)见表2。为了比较两种样品对热的抵抗能力,计算了它们在 120 °C、150 °C 和 250 °C 的热分解反应速率常数,其结果亦列在表2中。

由图1、表1和表2可见,两样在 189.9 ~ 249.1 °C 时开始发生激烈分解,随后继续分解,放出大量热。X 样在 β 为 5 ~ 40 °C · min⁻¹ 下的 DSC 曲线放热峰范围为 265.9 ~ 307.9 °C; Y 样在 β 为 5 ~ 40 °C · min⁻¹ 下的 DSC 曲线放热峰范围为 274.7 ~ 308.0 °C; Y 样比 X 样的 E 值低 24%; 二级煤矿许用乳化炸药在 120 °C、150 °C、250 °C 时的分解反应速率分别是三级煤矿许用乳化炸药的 14.8 倍、8.0 倍和 1.7 倍。两样的等动力学点为 295 °C,即:在 295 °C 以下时,二级煤矿许用乳化炸药比三级煤矿许用乳化炸药分解速度快,在 295 °C 以上时则相反。在 β 为 5 ~ 20 °C · min⁻¹ 范围内,X 样开始

放热温度明显低于 Y 样,但 Y 样在放热开始后,放热速率明显高于 X 样。这说明二级煤矿许用乳化炸药对热抵抗能力比三级煤矿许用乳化炸药差,即增加消焰剂的含量利于该类乳化炸药安定性的改善。

表1 由不同升温速率的 DSC 曲线确定的放热分解反应的起始温度(T_i)和峰顶温度(T_p)

Table 1 The initial temperature (T_i) and maximum peak temperature (T_p) of the exothermic decomposition reaction for the emulsion explosives determined by the DSC curves at various heating rates

sample	$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$
X	5	189.9	265.9
	10	204.1	275.8
	20	212.2	284.9
	40	250.0	307.9
Y	5	249.1	274.7
	10	249.0	281.1
	20	236.6	295.9
	40	247.5	308.0

表2 乳化炸药热分解反应动力学参数

Table 2 The parameters of chemical kinetics of the emulsion explosives

sample	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\log(A / \text{s}^{-1})$	r	Q	$k_{120^\circ\text{C}}$	$k_{150^\circ\text{C}}$	$k_{250^\circ\text{C}}$
X	117.911	9.10	0.9727	0.2365	2.740×10^{-7}	3.534×10^{-6}	2.141×10^{-3}
Y	146.298	11.71	0.9892	0.1511	1.855×10^{-8}	4.431×10^{-7}	1.255×10^{-3}

3.2 生产安全性的分析

在乳化炸药生产过程中,当乳化基质产出后,一般要用螺杆泵将乳化基质输送到敏化机内敏化,此过程极易发生机械设备故障。若炸药原材料中混有硬性杂质,使炸药受到激烈地撞击或摩擦,导致炸药局部温度升高,发生分解,乃至爆炸。敏化过程中,乳化基质温度一般为 100 ~ 110 °C,应严格控制在 140 °C 以内。因为在 189.9 °C 左右,乳化炸药将会发生激烈的放热分解。

参考文献:

- [1] 李建军,汪旭光. 乳化炸药热点火的实验研究[J]. 工程爆破,1997,3(2): 23.
LI Jian-jun, WANG Xu-guang. Experimental study on thermal ignition for emulsion explosives[J]. *Engineering Blasting*, 1997, 3(2): 23.
- [2] 周新利,刘祖亮,吕春绪. 岩石乳化炸药绝热分解安全性的加速量热法分析[J]. 火炸药学报,2003,26(2): 62.
ZHOU Xin-li, LIU Zu-liang, Lü Chun-xu. Analysis on adiabatic decomposition safety of rock emulsion explosive using accelerating rate calorimeter[J]. *Chinese Journal of*

Explosive & Propellants, 2003, 26(2): 62.

- [3] 傅智敏,冯宏图,冯长根,等. 用加速量热仪研究乳化炸药的热稳定性[J]. 安全与环境学报,2001,1(3): 21.
FU Zhi-min, FENG Hong-tu, FENG Chang-gen, et al. Study of thermal stability of emulsion using accelerating rate calorimeter[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2001, 1(3): 21.
- [4] 王国利,李建军,汪旭光,等. 采用加速度量热法评价工业炸药热安定性的研究[J]. 爆破器材,1997,26(6): 1.
WANG Guo-li, LI Jian-jun, WANG Xu-guang, et al. Study on the thermal safety evaluation of industrial explosive by accelerating rate calorimetry [J]. *Explosive Materials*, 1997, 26(6): 1.
- [5] 陈继荣,王井岗,焦扬声. 丙烯基苯化合物改性双马来酰亚胺树脂 II 改性树脂的固化及性能[J]. 功能高分子学报,1997,10(2): 178.
CHEN Ji-rong, WANG Jing-gang, JIAO Yang-sheng. Propenylphenyl compound modified bismaleimide resin (II) cure and properties of modified BMI resin [J]. *Journal of Functional Polymers*, 1997, 10(2): 178.

Thermal Decomposition of Emulsion Explosives

MA Zhi-gang, WANG Jin

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

Abstract: The initial temperature and the maximum peak temperature of the exothermic decomposition reaction of grade two and three coal mine permissible emulsion explosives at different heating rates are tested by differential scanning calorimetry (DSC). The kinetics parameters of the reaction for emulsion explosives are calculated by Kissinger's method. With the help of these parameters, the rate constants of the reaction at 120 °C, 150 °C, 250 °C are obtained, indicating that with increasing the amount of KCl and NaCl in emulsion explosives, the thermal stability of emulsion explosives increases. Some potential danger in the process are analyzed and some problems on safety in the process of emulsion explosives are presented.

Key words: physical chemistry; emulsion explosive; decomposition kinetics; process safety

(上接 293 页)

Synthesis and Characterization of Tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane

FANG Tao, SUN Cheng-hui, ZHAO Xin-qj

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane (TADN), an intermediate in the preparation of CL-20, has been synthesized readily *via* the nitration of tetraacetylhexaazaisowurtzitane with HNO₃/AC₂O mixture. The TADN's structure was determined by X-ray diffraction technique. Its crystal belongs to monoclinic, system and has space group $P2_1/n$ with parameters: $a = 1.12231(8)$ nm, $b = 1.41083(10)$ nm, $c = 1.12331(8)$ nm, $Z = 4$, $V = 1.7395(2)$ nm³, $d_c = 1.628$ g · cm⁻³, $\beta = 102.039(2)^\circ$. The length of C(5)—C(6) bond is 0.1586 nm, a bit longer than that of normal sp^3 C—C bond and shorter than the corresponding bond in CL-20. This is due to the fact that, in comparison with CL-20, the electron withdrawing effects of acetyl groups positioned in the two five-membered rings of TADN are weaker.

Key words: organic chemistry; tetraacetyldinitrohexaazaisowurtzitane (TADN); synthesis; characterization; X-ray diffraction