

含 Fe^{2+} 的乳化基质热感度测试*

姚 笛^① 郭子如^① 谢兴华^① 朱 晶^② 陶腾飞^③

①安徽理工大学化学工程学院(安徽淮南,232001)

②淮南市城市建设投资有限责任公司(安徽淮南,232001)

③广东明华机械有限公司韶关分公司(广东韶关,512146)

[摘 要] 通过 FCY—1A 型发火点测定仪对含 Fe^{2+} 的乳化基质爆发点进行测试,结果表明: Fe^{2+} 的加入对乳化基质的爆发点及其活化能有较为明显的降低作用,含 Fe^{2+} 的乳化基质比普通乳化基质爆发点降低了 12.91 K,活化能降低了 28.52 kJ/mol。炸药爆炸所需的外界能量大幅降低,热感度上升,热安定性降低,在炸药生产过程中意外热爆炸的可能性明显呈上升趋势。

[关键词] 乳化炸药 二价铁离子 爆发点 活化能

[分类号] TJ450.1 TD235.2+1

引言

近年,乳化炸药生产线意外事故频发,乳化炸药的安全性越来越多地受到人们的关注^[1-2]。通过调查发现,有部分事故是由于炸药生产线在高温高浓度的硝酸铵盐溶液的长期腐蚀下金属离子、金属碎屑渗入水相溶液中而引发^[3-4]。考察金属离子对乳化炸药稳定性的影响已成为刻不容缓的课题。

在高温硝酸铵腐蚀性盐溶液对乳化炸药生产设备的腐蚀过程中,渗入水相溶液最多的无疑是铁离子,对含 Fe^{2+} 的乳化基质的热感度进行测试对乳化炸药生产线的防灾减灾具有重大意义^[5]。

1 实验

1.1 实验原理

炸药的热感度指在热能作用下炸药发生爆炸反应的难易程度,用爆发点来表示。乳化基质性状粘稠,一般采用铁板加热法测试其爆发点,但这种试验方法样品用量较大,安全性较低。使用伍德合金浴加热试样的爆发点测试方法,样品用量小,安全性高,便于在实验室内进行,目前被广泛应用。

在一定条件下加热炸药,经过 5 s 延滞期后,炸药发生爆炸时介质的温度为爆发点,主要参数是延滞期和爆发温度^[6]。

5 s 延滞期 τ 与爆发温度 T 关系式:

$$\tau = ce^{\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

两端取自然对数得:

$$\ln \tau = \ln c + \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中: τ 为爆发延滞期,s; E 为与爆发点对应的炸药活化能,J/mol; R 为气体常数,取 8.314 J/(mol·K); C 为与炸药成分有关的常数,取 1.16×10^{-9} ; T 为爆发点的温度,K。

1.2 实验器材

实验采用 FCY—1A 型发火点测定仪,该仪器控温范围为 0~600℃,温度分辨率为 0.1℃,时间分辨率为 0.01 s,见图 1。



图 1 爆发点测定仪

雷管壳规定采用 8 号平底铜管壳,长度 $45^{+0.15}_{-0.15}$ mm,外径 $6.60^{+0.03}_{-0.03}$ mm,内径 $6.10^{+0.03}_{-0.03}$ mm,端厚 $0.75^{+0.007}_{-0.007}$ mm。

1.3 试验方法

按照乳化炸药配方设计的原则,并与其工业生产实际情况相结合,实验室制备乳化基质的配方和制备工艺如表 1 和图 2 所示。

先将乳化基质装入雷管壳底部,装药量为 (50 ± 2) mg。由于乳化基质的外观呈脂膏状,易发生形变,对木材、陶瓷、金属等有相当强的附着力,而爆发点测试要求试样全部集中在管壳底部,为了便于精确、有效地装药,避免试样附着于管口或管壁

* 收稿日期:2011-11-12

基金项目:安徽省科技厅安徽省攻关项目(070103021889)、安徽省教育厅重点项目(KJ2010A102)

作者简介:姚笛(1983~),男,硕士,从事爆炸理论与爆炸材料方面的研究。E-mail:xiaobai_830811@yahoo.com.cn

表 1 乳化基质配方设计 %

水相组分	质量百分数	油相组分	质量百分数
硝酸铵	77	复合蜡	4
硝酸钠	7	Span—80	2
水	10	—	—
硫酸亚铁(Fe^{2+})	0.05(另加)	—	—

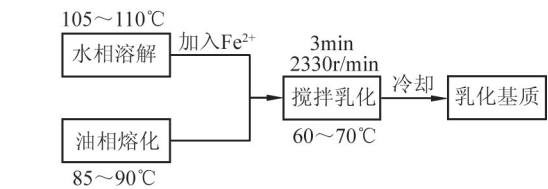


图 2 乳化基质实验室制备工艺示意图

上,设计了如图 3 的装置。



图 3 管壳和特制针管

将连有导线的铜塞与雷管壳口部密合,为尽量减小实验误差,要保证每次测试中铜塞与雷管壳口部密合度尽可能一致。实验须在防爆玻璃板后进行,将伍德合金加热到所需温度,恒定在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 时记录温度点。此刻立即将装有试样的管壳插入伍德合金浴中(仪器在伍德合金浴内有耐高温金属底板,可保证插入深度一致,且大于 30 mm,减小每次测量误差),直到爆发后方取出,仪器将自动记录爆发时间。在 5 s 延滞期前后,2 ~ 10 s 间至少选择 4 ~ 5 个温度点进行测试,每个温度点至少测量 5 次。

1.4 数据处理

实验以 5 K 为一个温差,选择 5 个温度点进行测试,每个温度点测量 5 次,得出数据如表 2。

表 2 中 τ 为爆发时间 t_1 、 t_2 、 t_3 、 t_4 、 t_5 的算数平均数,即是在各温度点 T 的平均延滞期,根据表中 τ 、 T 数据做 τ - T 图。将实验数据拟合成二次曲线,在曲线上找出爆发时间为 5 s 时的测试温度,曲线上此点温度即为该试样 5 s 延滞期的爆发点温度,如图 4 所示。普通乳化基质的 5 s 延滞期爆发点温度为 594.88 K,含 Fe^{2+} 的乳化基质的 5 s 延滞期爆发点温度为 581.97 K。 Fe^{2+} 的乳化基质的爆发点比普通乳化基质降低了 12.91 K。

同时对表 2 中数据进行再处理得表 3。以表 2

表 2 爆发点实验

乳化基质	测试温度 T/K	t_1/s	t_2/s	t_3/s	t_4/s	t_5/s	平均时间 τ/s
普通型	608.15	2.81	2.85	2.77	2.91	2.86	2.84
	603.15	3.29	3.41	3.31	3.33	3.21	3.31
	598.15	4.53	4.67	4.66	4.69	4.55	4.62
	593.15	5.23	5.16	5.09	5.19	5.13	5.16
	588.15	7.12	7.19	7.01	7.01	6.87	7.04
含 Fe^{2+}	593.15	3.34	3.35	3.39	3.42	3.39	3.38
	588.15	3.93	3.89	3.98	3.87	3.96	3.93
	583.15	4.97	4.96	4.97	5.07	4.94	4.98
	578.15	5.56	5.54	5.59	5.63	5.61	5.59
	573.15	7.21	7.28	7.23	7.22	7.17	7.22

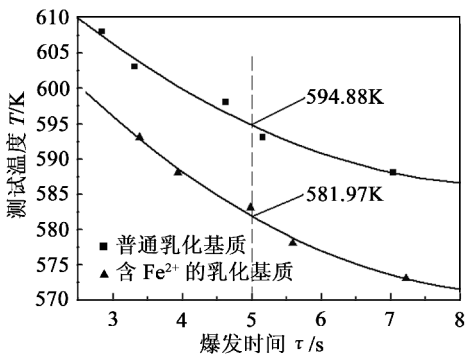


图 4 含 Fe^{2+} 乳化基质爆发时间随温度的变化曲线

表 3 爆发点实验

乳化基质	测试温度 T/K	$\frac{1}{T}$	平均时间 τ/s	$\ln\tau$
普通型	608.15	1.64×10^{-3}	2.84	1.04
	603.15	1.66×10^{-3}	3.31	1.20
	598.15	1.67×10^{-3}	4.62	1.53
	593.15	1.69×10^{-3}	5.16	1.64
	588.15	1.70×10^{-3}	7.04	1.95
含 Fe^{2+}	593.15	1.69×10^{-3}	3.38	1.22
	588.15	1.70×10^{-3}	3.93	1.37
	583.15	1.71×10^{-3}	4.98	1.61
	578.15	1.73×10^{-3}	5.59	1.72
	573.15	1.74×10^{-3}	7.22	1.98

中 $\frac{1}{T}$ 为横坐标, $\ln\tau$ 为纵坐标作图,并求其线性关系,得出直线斜率 k ,如图 5^[7]。直线斜率 $k = \frac{E}{R}$,得 $E = k \cdot R$; 又 $k_1 = 16.17 \times 10^3$, $k_2 = 12.74 \times 10^3$, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 得 $E_1 = 134.44 \text{ kJ/mol}$, $E_2 = 105.92 \text{ kJ/mol}$ 。

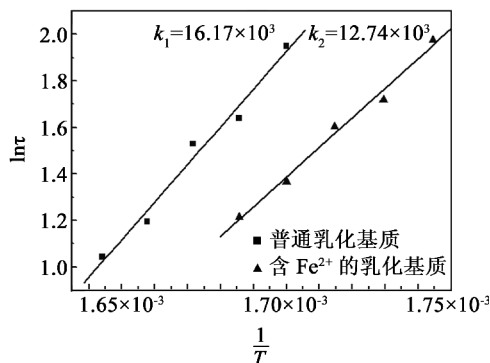


图 5 含 Fe^{2+} 乳化基质爆点与延滞期关系

即普通乳化基质的活化能为 134.44 kJ/mol, 含 Fe^{2+} 乳化基质的活化能为 105.92 kJ/mol, Fe^{2+} 乳化基质的活化能降低了 28.52 kJ/mol。

2 结果分析

Fe^{2+} 的加入对乳化基质的爆点有显著降低作用, 同时随着 Fe^{2+} 的加入, 乳化基质的活化能也有较为明显的降低。乳化基质属反应性化学物质, 当纯度较高时, 其稳定性也相对较高, 一般不会由于其本身的自反应放热而发生热自燃、热爆炸事故。但当这些纯物质中混入某些杂质时, 这些杂质的量即使很微小, 也可使得本来非常困难的反应变得非常容易。反应放热开始, 温度迅速降低, 反应放热速度大大提高, 当体系内的化学反应发热速度大于该体系向环境的散热速度, 就会造成体系内热积累, 最终导致热自燃或热爆炸^[8]。

同时从朱晶等人的热分解动力实验结果^[9]也可以看出, Fe^{2+} 的加入将加速乳化炸药的热分解进程, 乳化炸药热分解速率受温度影响更加明显, 在相同温度下的热分解速率大幅上升, 造成这一现象的原因可能是金属离子的加入提高了乳化基质水相溶液的析晶点。硝酸铵在水中溶解后的温度梯度本身就比较大, 金属离子的加入可能使其进一步加大, 基

质在乳化过程中的水相温度是在不断降低的, 由于温度的降低使水相中过饱和的硝酸铵晶体不断地析出, 在界面膜强度较低的状态下, 析晶使油膜破坏, 从而影响了基质的安定性, 使其爆点降低, 活化能下降, 热感度上升。

3 结论

Fe^{2+} 的加入导致乳化基质爆点和活化能降低, 使乳化炸药爆炸所需的外界能量大幅降低。 Fe^{2+} 的加入使乳化炸药的热感度上升, 热安定性降低, 热爆炸的可能性相对提高, 使安全性能大幅下降, 在炸药生产过程中发生意外热爆炸的可能性明显呈上升趋势。因此, 在乳化炸药生产中, 要严格控制金属离子的混入。

参 考 文 献

- [1] Saunders H L. Thermal decomposition of ammonium nitrate[J]. J Chem Soc, 1922, 121: 698-711.
- [2] Oxley J C, Kaushik S M, Gilson N S. Thermal stability and compatibility of ammonium nitrate explosives on a small and large scale[J]. Thermochimica Acta, 1992, 212: 77-85.
- [3] 杨桐. 从乳化炸药六起爆炸事故中吸取教训[J]. 爆破器材, 1995, 24(4): 23-27.
- [4] 中国国家安监总局赴赞比亚专家组. BEZL 炸药厂爆炸原因分析(一)[J]. 现代职业安全, 2005(8): 82-84.
- [5] 罗伟. 铁离子对乳化炸药热安全性的影响研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2009. 6.
- [6] 张立. 爆破器材性能与爆炸效应测试[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006: 13-17.
- [7] 汪旭光. 乳化炸药[M]. (第 2 版) 北京: 冶金工业出版社, 2008: 559-560.
- [8] 孙金华, 丁辉. 化学物质热危险性评价[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [9] 朱晶, 谢兴华, 罗伟, 等. 含有二价铁离子乳化炸药基质的热分解动力学研究[J]. 爆破器材, 2011, 40(3): 8-10.

The Thermal Sensitivity Test of Emulsion Matrix Containing Fe^{2+}

YAO Di^①, GUO Ziru^①, XIE Xinghua^①, ZHU Jing^②, TAO Tengfei^③

①School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)

②Huainan Urban Construction Investment Co., Ltd. (Anhui Huainan, 232001)

③Shaoguan Branch of Guangdong Minhua Mechanical Co., Ltd. (Guangdong Shaoguan, 512146)

[ABSTRACT] Detonation point of emulsion matrix containing Fe^{2+} was tested by FCY-1A ignition point determinator. The results showed that the presence of Fe^{2+} has obviously lowered the detonation point and the activation energy. The detonation point of emulsion matrix which contains Fe^{2+} reduced 12.91 K than common emulsion matrix, and the activation energy reduced 28.52 kJ/mol. The initiation energy reduced largely, the thermal sensitivity rose and the heat-resistant quality reduced, which caused the obvious higher possibility of accidental thermal explosion in explosive production.

[KEY WORDS] emulsion explosive, ferrous ion, detonation point, activation energy