

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.01.013

# 温度冲击对车载乳胶基质安全性的影响<sup>\*</sup>

吴 鹏<sup>①</sup> 刘静平<sup>①②</sup> 陈 相<sup>③</sup> 蒋 伟<sup>③</sup> 卜令涛<sup>④</sup> 徐 森<sup>①②</sup> 刘大斌<sup>①</sup>

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

③上海出入境检验检疫局(上海,200135)

④山东天宝化工股份有限公司(山东临沂,273300)

[摘 要] 为了研究温度冲击对车载乳胶基质安全性的影响,分别采用 ANE 隔板试验、克南试验、烤燃试验研究了经过不同老化周期处理的车载乳胶基质安全特性。隔板试验中,样品 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>的验证板严重变形但未穿孔,样品 3<sup>#</sup>的验证板穿孔,表明随着老化周期的增加,乳胶基质对冲击波作用更敏感。克南试验中,样品 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>的试验钢管无显著变化,样品 3<sup>#</sup>的试验钢管发生了爆炸,表明随着老化周期的增加,乳胶基质在强加热作用下变得更敏感。烤燃试验中,样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>达到最高温度的时间分别为 1 340 s、1 020 s 和 700 s,即随着老化周期的增加,乳胶基质受热发生热分解的速度变快。

[关键词] 老化;乳胶基质;冲击波敏感度;爆炸特性

[分类号] TD235.2<sup>+1</sup>

## 引言

乳胶基质是工业炸药的主要原料<sup>[1]</sup>,是由硝酸铵的水溶液和油相乳化得到的油包水型的胶状基质<sup>[2-3]</sup>。乳胶基质含有一定量化学性质不活泼的水,其机械感度和热感度较低<sup>[4-6]</sup>。由于我国现场混装技术的发展和“集中制药,远程配送”模式的兴起,车载乳胶基质已成为工业炸药重要的发展方向<sup>[7]</sup>。但车载乳胶基质存在运输距离长、装药量大的特点,且在运输过程中会穿越人口密集区域,因此其安全性显得十分重要。影响乳胶基质安全性的因素包括配方组成、原材料、工艺条件等;在运输过程中,乳胶基质的黏度、运输距离、路况等都对乳胶基质的运输安全造成影响。

国外 2 起车载乳胶基质运输过程中发生的燃烧爆炸事故应引起重视:2004 年 6 月 14 日,在俄罗斯 Usmanka,乳胶基质混装车轮胎着火,导致了数吨乳胶基质爆炸的事故;2013 年 12 月 17 日,在挪威 Φmmervatn,乳胶基质混装车发动机起火并持续燃烧,引发了大约 10 t 乳胶基质爆炸的事故。2 起爆炸事故都是由于罐体残留的乳胶基质结垢在意外情况下受热引发的。由此可见,发生老化结垢的车载

乳胶基质的安全性会发生明显的变化,但目前没有查到乳胶基质老化后安全性变化的相关文献资料。而车载乳胶基质在长时间运输过程中,不可避免地受温度变化等因素的影响,发生部分破乳老化,因此,对老化后的乳胶基质安全性研究十分必要。

本文采用温度冲击的方式模拟车载乳胶基质运输过程中的老化作用,制备了不同老化程度的乳胶基质样品,并采用 ANE 隔板试验、克南试验、烤燃试验等方法<sup>[8-10]</sup>研究了老化前后车载乳胶基质的安全性变化。

## 1 试验样品与试验装置

### 1.1 试验样品

乳胶基质的配方(质量分数)为:硝酸铵 77%、水 16%、油相和乳化剂 7%。为了模拟实际储运过程中样品经受的温度变化,本文设计了样品老化处理的温度冲击程序,见图 1。分别对乳胶基质进行了 7 和 15 个周期的老化,样品 2<sup>#</sup>的质量损失为 3%,样品 3<sup>#</sup>的质量损失为 8%,见表 1。由于油相为沸点高于 160 ℃的复合油相,试验条件下不易挥发,这部分质量损失主要由乳胶基质老化破乳过程中的水分挥发造成。

<sup>\*</sup> 收稿日期:2015-07-10

基金项目:国家自然科学基金(51174120)

作者简介:吴鹏(1991~),男,硕士研究生,主要从事乳胶基质老化研究。E-mail:wupengskd@sina.cn

通信作者:刘静平(1974~),女,工程师,主要从事工业炸药的分析测试。E-mail:liu-jingping@163.com

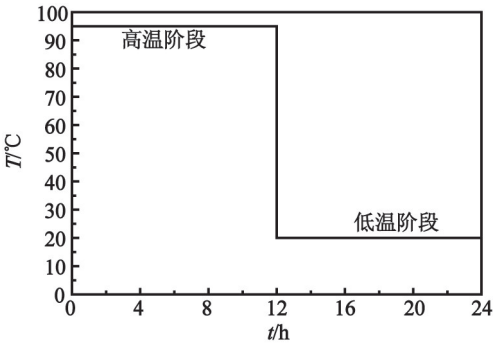
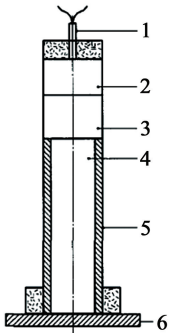


图1 老化周期内的环境温度-时间曲线  
Fig.1 Temperature-time curve in the aging cycle

表1 试验样品 Tab.1 Test samples		
样品	样品处理	质量分数/%
1 <sup>#</sup>	未经老化处理	100
2 <sup>#</sup>	7个老化周期处理	97
3 <sup>#</sup>	15个老化周期处理	92

1.2 隔板试验装置

试验装置如图2所示,由验证板、样品钢管和起爆药柱等组成。试验装置中的样品钢管长度280 mm,外直径95 mm,壁厚11 mm。验证钢板为边长200 mm×200 mm、厚度20 mm的A3钢板。起爆药柱是 $\varnothing 95$  mm×95 mm的Pentolite药柱。



1-雷管;2-起爆药柱;  
3-有机玻璃隔板;4-试验样品  
5-钢管;6-验证板  
图2 ANE隔板试验装置  
Fig.2 Device of ANE gap test

1.3 克南试验装置  
试验系统由加热系统、样品钢管以及保护装置等组成,其中样品钢管需要用孔板和螺帽密封。钢管质量 $(25.5 \pm 1.0)$  g,孔板孔径为2 mm。保护装置由一个可固定样品钢管的焊接保护箱和铁网门、电点火装置组成。试验前,通过调节丙烷流量,将加热系统的加热速率校准为 $(3.3 \pm 0.3)$  K/s。通过样品钢管的破坏程度判断试验结果:样品钢管发生炸裂,试验结果为“+”;反之,试验结果为“-”。

1.4 烤燃试验装置

图3是烤燃试验装置实物图,烤燃试验装置由样品钢管和加热装置等组成。样品钢管的规格为:

内径280 mm,长度300 mm,壁厚10 mm。钢管顶部和底部分别焊接一块边长380 mm×380 mm、厚度10 mm的A3钢板。顶部焊接钢板的中央预留一个 $\varnothing 78$  mm的通风口。加热系统的丙烷流量为60 L/min。样品装药量为4 kg,通过热电偶测量试验过程中的火焰温度和样品温度。



图3 烤燃试验装置  
Fig.3 Device of Baking test

2 试验结果与讨论

2.1 隔板试验结果与分析

3种样品隔板试验结果见表2和图4。由图4可知,样品1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>的验证板严重变形但没有被击穿,样品3<sup>#</sup>试验结果为验证板穿孔,这表明样品1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>对试验条件下的冲击波不敏感,而样品3<sup>#</sup>对试验条件下的冲击波敏感。这是因为样品3<sup>#</sup>经过15个高低温老化周期的处理,乳胶基质发生破乳老化的程度较高,由表1知其质量损失为8%,样品水分挥发流失严重,使得样品中出现硝酸铵微晶和结垢,这些硝酸铵结晶和结垢的存在提供了细微孔隙,提高了形成热点的可能性,也使样品体系更加复杂,对冲击波更加敏感。而样品2<sup>#</sup>老化时间相对较短,乳胶基质发生破乳老化的程度较低,剩余含水量仍较高,硝酸铵析晶较少,乳胶基质体系相对稳定,所以样品1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>仍比较钝感。

表2 ANE隔板及克南试验结果 Tab.2 Results of ANE gap test and Koenen test			
样品	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	ANE隔板试验	克南试验
1 <sup>#</sup>	1.35	验证板变形	-
2 <sup>#</sup>	1.37	验证板变形	-
3 <sup>#</sup>	1.40	验证板穿孔	+

2.2 克南试验结果与分析

3种样品克南试验结果见表2和图5。由图5知,样品1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>的钢管未爆炸,样品3<sup>#</sup>钢管发生爆炸。

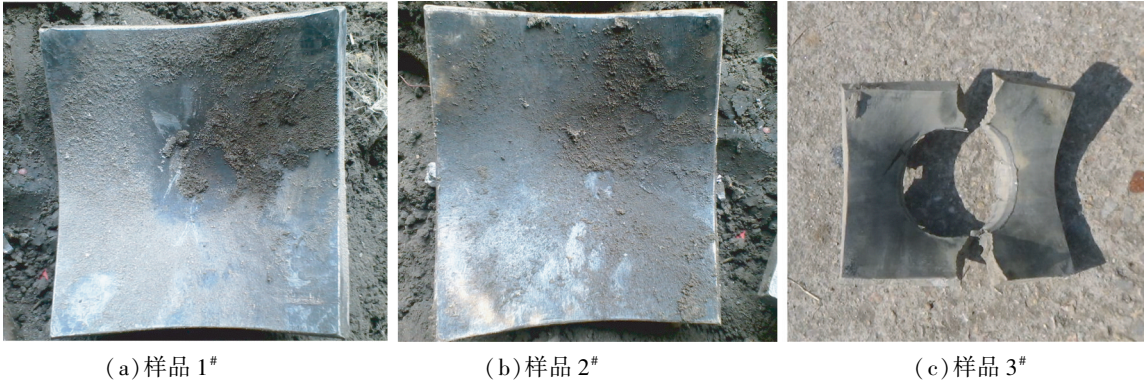


图 4 ANE 隔板试验结果  
Fig.4 Results of ANE gap test



图 5 克南试验结果  
Fig.5 Results of Koenen test

这是因为样品 3<sup>#</sup>经过 15 个高低温老化周期的处理,样品水分挥发较多,硝酸铵和油相的比例升高,使得单位质量的样品具有更高的热值,对强热效应更加敏感。而样品 2<sup>#</sup>老化处理时间较短,样品体系内还存有大量完整的油包水乳胶微粒,所以样品 1<sup>#</sup>与 2<sup>#</sup>在克南试验条件下,对强加热效应钝感。

2.3 烤燃试验结果与分析

3 种样品烤燃试验结果见图 6。

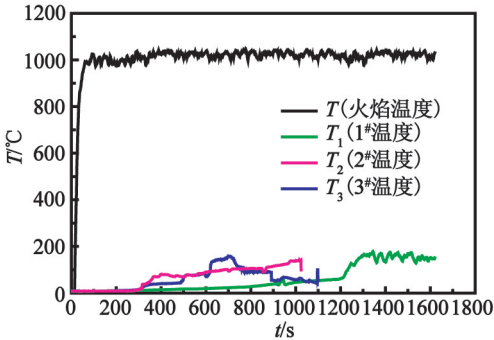


图 6 3 组样品的温度-时间曲线

Fig.6 Temperature-time curves of three samples

图 6 中,  $T$  温度曲线显示火焰温度相对稳定,一直处于在 950 ~ 1 050 °C 之间。由  $T_1$  温度曲线可知,样品 1<sup>#</sup>经过 1 200 s 缓慢升温至 62 °C,之后样品升温速率迅速增加,并在 1 340 s 达到最高温度 178

°C。由  $T_2$  曲线知,样品 2<sup>#</sup>在 300 s 内缓慢升温,此后样品 2<sup>#</sup>开始快速升温,并在 1 020 s 时达到最高温度 142 °C。由  $T_3$  曲线知,样品 3<sup>#</sup>经过 300 s 缓慢升温后快速升温,在 700 s 时达到最高温度 158 °C。

比较 3 个样品的温度-时间曲线可以发现,样品 1<sup>#</sup>在 1 200 s 时开始快速升温,而样品 2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>都是在 300 s 时开始快速升温。样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>达到最高温度的时间分别为 1 340、1 020 s 和 700 s,即随着老化周期的增加,乳胶基质受热发生热分解的时间显著变短。样品 1<sup>#</sup>开始快速升温的时间,即样品发生热分解的时间,明显晚于样品 2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>,这是因为样品受热作用后,体系温度开始升高,当温度达到一定程度后,样品会发生破乳,并伴随有水的挥发。由于样品 1<sup>#</sup>具有完整的油包水结构,且含水量较多,受到外部加热影响时,首先发生的破乳过程和水分挥发,导致体系完成热积累所需时间变长;而样品 2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>经过老化处理,含水量变少,使部分硝酸铵以结晶形式存在,样品流动性变差,容易导致热量积累,因此样品 2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>发生热分解的时间较早。并且随着老化周期的增加,乳胶基质破乳老化程度加重,含水量减少,样品逐渐变成以硝酸铵和油相为主的体系,使得样品热分解速度变快。



3 结 论

1)由隔板试验、克南试验结果发现,经过 15 个老化周期处理的车载乳胶基质样品对冲击波的敏感度和对强热效应的敏感度都高于未老化处理的车载乳胶基质。随着老化周期的增加,车载乳胶基质对冲击波作用更敏感,对强加热效应也变得更敏感。

2)由烤燃试验结果发现,在受热条件下,经过老化处理的车载乳胶基质样品发生热分解的时间早于未老化处理的车载乳胶基质,且随着老化周期的增加,车载乳胶基质受热发生热分解的速度变快。

参 考 文 献

[1] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 北京:兵器工业出版社, 2003.

[2] 何劲松, 何欣扬. 对乳化基质快速敏化的几点认识[J]. 爆破器材,2008, 37(1):12-14.

HE J S, HE X Y. Some cognition on fast sensitization of emulsified bases[J]. Explosive Materials, 2008, 37(1): 12-14.

[3] 王尹军,汪旭光. 乳胶基质抗冲击波性能研究[J]. 兵工学报, 2005, 26(5): 697-701.

WANG Y J, WANG X G. A study on the anti-shockwave performance of emulsion matrix[J]. Acta Armamentarii, 2005, 26(5): 697-701.

[4] 赵超,徐森. 乳胶基质热失控温度的研究[J]. 煤矿爆破, 2013(4):24-26.

ZHAO C, XU S. Investigation on thermal runaway temperature of emulsion matrix[J]. Coal Mine Blasting, 2013 (4):24-26.

[5] TSENG J M, SHU C M, GUPTA J P, et al. Evaluation and modeling runaway reaction of methyl ethyl ketone peroxide mixed with nitric acid[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, 46(25):8738-8745.

[6] 颜事龙,陈锋,马志刚. 乳化炸药基质燃烧机理的研究[J]. 爆破器材, 2006, 35(6):7-10.

YAN S L, CHEN F, MA Z G. Research on the burning mechanism of emulsion matrix[J]. Explosive Materials, 2006, 35(6):7-10.

[7] 徐森,陈相,段瑞坤,等. 硝酸铵乳胶在持续受热条件下的热失控特性[J]. 化工学报, 2014, 65(3):1135-1141.

XU S, CHEN X, DUAN R K, et al. Developing process of thermal runaway for ammonium nitrate emulsion under continuous heating[J]. CIESC Journal, 2014, 65(3): 1135-1141.

[8] TAN L, WU Q J, CHEN X, et al. The effects of sodium chloride on the explosive performance of ammonium nitrate[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(2):1759-1766.

[9] United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods. Recommendations on the transport of dangerous goods: model regulations[M]. 16th ed. New York and Geneva: United Nations Publications, 2009.

[10] United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods. Recommendations on the transport of dangerous goods-manual of tests and criteria [M]. 5th ed. New York and Geneva: United Nations Publications, 2009.

Effect of Temperature Shock on the Safety of Vehicle Emulsion Matrix

WU Peng<sup>①</sup>, LIU Jingping<sup>①②</sup>, CHEN Xiang<sup>③</sup>, JIANG Wei<sup>③</sup>, BU Lingtao<sup>④</sup>, XU Sen<sup>①②</sup>, LIU Dabin<sup>①</sup>

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

③Shanghai Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau (Shanghai, 200135)

④Shandong Tianbao Chemical Industry Co., Ltd. (Shandong Linyi, 273300)

[ABSTRACT] To study of temperature shock aging effect on the safety of vehicle emulsion matrix, the safety characteristics of vehicle emulsion matrix in different aging cycles were investigated by ANE gap test, Koenen test and the Baking test respectively. In ANE gap test, verification boards of sample 1<sup>#</sup> and sample 2<sup>#</sup> are domed but not holed, whereas verification boards of sample 3<sup>#</sup> are holed. The results of ANE gap test show that with the increase of the aging cycles, emulsion matrix is more sensitive to the shock wave. In Koenen test, the test tubes of sample 1<sup>#</sup> and sample 2<sup>#</sup> are unchanged, while the test tube of the sample 3<sup>#</sup> is fragmented. It indicates that with the increase of the aging cycles, emulsion matrix is more sensitive to the effect of intense heat under confinement. In Baking test, the time required for sample 1<sup>#</sup>, sample 2<sup>#</sup> and sample 3<sup>#</sup> reaching to the maximum temperature are 1 340 s, 1 020 s and 700 s respectively. The results of Baking test indicates that with the increase of aging cycles, the thermal decomposition rate of the emulsion matrix rises obviously.

[KEY WORDS] aging; emulsion matrix; shock wave sensitivity; explosive properties