

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.02.003

乳化炸药最小自持燃烧压力的影响因素研究*

孟子纯^① 仲倩^{①②} 徐森^{①②} 刘大斌^{①②} 田曜恺^① 李文海^①

^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)

[摘要] 为研究乳化炸药能发生自持燃烧的最低压力(MBP)的影响因素,通过压力容器研究6种不同配方乳化炸药的MBP。结果表明:乳化炸药中水质量分数分别为9.0%、10.0%、11.0%、15.0%时,在空气中测得乳化炸药的MBP的平均值分别为1.02、1.33、1.76 MPa和4.88 MPa,表明随着配方中水质量分数的增加,乳化炸药的MBP相应变大,即水质量分数对乳化炸药的MBP有显著影响。煤矿许用乳化炸药的试验结果表明,消焰剂含量的改变对乳化炸药的MBP无显著影响。当试验气氛改为氮气时,水质量分数为9.0%、10.0%的煤矿许用乳化炸药的MBP平均值分别为1.77、1.95 MPa,由此可见,测试气氛的改变对煤矿许用乳化炸药的MBP有一定影响,在氮气气氛中的MBP高于在空气气氛中的MBP。

[关键词] 安全工程;乳化炸药;最小自持燃烧压力;水的质量分数;消焰剂

[分类号] TQ56

Research on Influencing Factors of Minimum Burning Pressure of Emulsion Explosives

MENG Zichun^①, ZHONG Qian^{①②}, XU Sen^{①②}, LIU Dabin^{①②}, TIAN Yaokai^①, LI Wenhai^①

^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)

[ABSTRACT] In order to research the influencing factors on minimum burning pressure (MBP) of emulsion explosives, MBP of six kinds of emulsion explosives have been tested by pressurized vessel. Results show that the average MBP of emulsion explosives are 1.02, 1.33, 1.76 MPa and 4.88 MPa while the mass fraction of water are 9.0%, 10.0%, 11.0%, and 15.0%. It indicates that water content had a significant effect on the MBP of emulsion explosives, and the MBP of emulsion explosives increases linearly with water content. Results of coal-mining permissible emulsion explosives show that the content of flame inhibitor has minor effect on the MBP of emulsion explosives. When the test atmosphere are nitrogen, the average MBP of coal-mining permissible emulsion explosives are 1.77 MPa and 1.95 MPa while the mass fraction of water are 9.0% and 10.0%. It can be seen that different test atmosphere has certain influence on the results of coal-mining permissible emulsion explosives. MBP of coal-mining permissible emulsion explosives measured in nitrogen is slightly higher than that measured in air.

[KEYWORDS] safety engineering; emulsion explosives; minimum burning pressure; water content; flame inhibitor

引言

乳化炸药具有优良的爆炸性能和抗水性能,生产与使用安全性好,自问世以来就得到各国工业炸药界的重视,逐渐在工程爆破中得到广泛应用。

然而,在实际的生产过程中,乳化炸药的燃烧或爆炸事故时有发生,基质的乳化、泵送、敏化过程是导致事故发生的主要原因^[1]。以硝酸铵为主要成分的乳化炸药,其燃烧的最初阶段属于吸热反应,并且无法在常压下持续燃烧,只有当外界压力高于某个临界值时,乳化炸药才能维持稳定的燃烧,该临界

* 收稿日期:2017-08-31

基金项目:工信部安全专项

作者简介:孟子纯(1993-),男,硕士研究生,主要从事乳化炸药的安全性研究。E-mail:736093311@qq.com

通信作者:仲倩(1981-),女,主要从事含能材料的安全性研究。E-mail:hh4rb@163.com

值即为乳化炸药发生自持燃烧的最低压力 (minimum burning pressure,简称 MBP),其值用物理量 p_M 表示^[2-3]。

近年来,MBP 这一概念已被逐渐接受并成为评估含水炸药安全性的一个重要特征参数。当乳化炸药处于 MBP 以下的环境中时,它的生产和运输过程具有较高的安全性。然而,乳化炸药的 MBP 试验测量技术在 20 世纪 70 年代末才有所发展,并且乳化炸药的 MBP 试验结果受到多方面因素的影响,比如样品直径、加热条件、测量方法等。徐志祥等研究了不同配方对乳化炸药 MBP 的影响,表明乳化炸药配方中的水含量、乳化剂种类、无机盐种类对 MBP 有不同程度的影响^[4-9]。Badeen 等^[10]的试验表明,油相种类对乳化炸药的 MBP 无明显影响,而向乳化炸药中加入少量高氯酸钠或铝粉会使 MBP 降低。Turcotte 等^[11]的研究表明,乳化炸药的初始温度对 MBP 有一定的影响,使用高温样品测得的 MBP 比使用常温样品测得的低。

目前,国外学者已经对乳化炸药的 MBP 进行了系统性的研究,如 Turcotte 等^[3]系统研究了乳胶基质的 MBP 试验方法,提出当试验中样品的质量消耗达到 70% 以上时,判定样品发生了自持燃烧。而国内在这方面的研究还处于起步阶段。与国外相比,国内的乳化炸药品种多,并且在样品配方、生产工艺等方面与国外的乳化炸药存在较大差异。而影响乳化炸药 MBP 的因素有很多,比如样品是否敏化^[12-13]、点火方式^[14]、样品配方^[15-19]等。

因此,本文中,针对国内不同乳化炸药制造厂生产的乳胶基质中间体和乳化炸药产品,以产品配方上的差异和试验环境作为研究重点,使用压力容器对不同种类乳化炸药的 MBP 进行试验研究,期望为乳化炸药的安全生产和运输过程提供数据支撑。

1 试验部分

1.1 试验样品

试验使用的 1[#] ~ 5[#] 乳化炸药配方为:硝酸铵 (AN)、硝酸钠 (SN)、水 (H₂O)、消焰剂 (flame inhibitor)、油与复合蜡组成的复合油相 (oil phase) 和其他微量添加剂。

其中,1[#] 与 2[#] 样品中的消焰剂为氯化钾,3[#] ~ 5[#] 样品中的消焰剂为氯化钠。6[#] 样品为乳胶基质,其配方中不含硝酸钠和消焰剂。6 种乳化炸药样品的主要组分 (质量分数) 见表 1。

由于配方的保密性,乳化炸药复合油相的成分

和其他微量添加剂不在表 1 中列出。样品 1[#] 与 2[#] 取自于同一乳化炸药生产厂家,剩余 4 种样品取自另一生产厂家。

表 1 乳化炸药组分

Tab. 1 Formulation of emulsion explosives

样品	AN	SN	H ₂ O	复合油相	消焰剂
1 [#]	72.0	8.0	9.0	6.0	4.0
2 [#]	73.0	8.0	9.0	6.0	3.0
3 [#]	70.0	9.0	10.0	5.4	3.0
4 [#]	68.0	9.0	10.0	4.2	6.0
5 [#]	69.0	9.0	11.0	5.0	3.0
6 [#]	78.0	0	15.0	4.0	0

1.2 仪器与试验原理

试验的主要仪器包括:恒流加热电源 (固纬 PSP2010),压力变送器 (MIK-P300G),无纸数据记录仪 (MIK-200D),数显式压力表 (MIK-Y190)。

压力容器试验系统示意图如图 1 所示,试验方法参考加拿大试验^[20],每次试验称取 30 g 乳化炸药样品,使用的药卷为除去包装后的裸药。对于乳胶基质,将其装入直径为 28 mm 的烧杯。试验中使用的金属压力容器容积为 4.2 L,加热元件为直径 0.5 mm、长度 15.0 cm 的镍铬电热丝,加热恒定电流为 10.0 A。

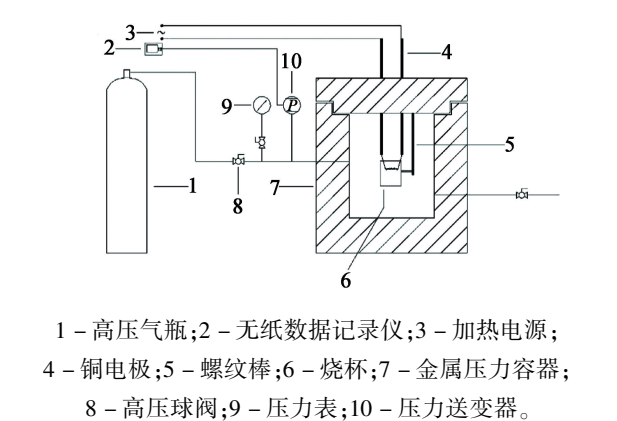


图 1 压力容器试验系统

Fig. 1 System of pressurized vessel test

试验原理:样品装配完毕后,密封试验容器。调整压力容器内的气体压力到设定值,然后接通电源来加热样品,利用压力传感器测量压力容器内的压力变化;试验后,称量样品的质量变化率。如果样品的质量变化率小于 70%,则调整压力容器内的环境压力,再次开展上述试验,直至找到试验后样品质量损失率大于 70% 的最小环境压力,这个环境压力就成为样品发生自持燃烧的最低压力 (MBP)。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

试验结果见表 2。表 2 中, p_i 为初始压力; Δp 为超压; Δm 为质量变化率。由表 2 可知,1[#]乳化炸药当初始压力为 1.01 MPa 时,加热结束后体系压力仅上升 0.17 MPa,样品的质量变化率为 4.90%,即在该压力条件下 1[#]样品无法完全燃烧;当初始压力达到 1.11 MPa 时,反应结束后体系压力上升 1.01 MPa,质量变化率为 87.5%,根据文献[3]方法,判断在该初始压力下样品完全燃烧。结合其他初始压力条件下的试验结果,得到 1[#]样品的 MBP 范围为 (1.06 ± 0.05) MPa(即 $p_M = 1.01 \sim 1.11$ MPa)。从表 2 看出,1[#]与 2[#]样品的 MBP 相差 0.09 MPa,3[#]与 4[#]样品的 MBP 相差 0.03 MPa,6[#]样品的 MBP 最高,为 4.88 MPa(为方便表述,下文均取 MBP 范围的中间值作为样品的 MBP)。

表 2 乳化炸药 MBP 试验结果

Tab. 2 MBP test results of emulsion explosives				
样品	p_i/MPa	$\Delta p/\text{MPa}$	$\Delta m/\%$	p_M/MPa
1 [#]	0.93	0.12	2.60	1.06 ± 0.05
	1.01	0.17	4.90	
	1.11	1.01	87.5	
	1.15	1.21	89.7	
2 [#]	0.86	0.24	13.4	0.97 ± 0.03
	0.91	0.54	24.3	
	0.95	0.38	14.1	
	1.00	1.02	79.2	
3 [#]	1.20	0.31	13.5	1.32 ± 0.03
	1.26	0.58	28.3	
	1.29	1.20	34.7	
	1.35	1.72	86.3	
4 [#]	0.90	0.45	43.2	1.35 ± 0.05
	1.18	0.88	46.8	
	1.30	0.84	48.6	
	1.39	1.12	85.1	
5 [#]	1.51	0.10	3.50	1.76 ± 0.06
	1.70	0.09	3.00	
	1.82	0.72	82.9	
	2.00	0.82	83.2	
6 [#]	4.48	0.49	15.5	4.88 ± 0.08
	4.70	0.78	34.8	
	4.80	1.55	53.5	
	4.95	1.78	76.0	

2.2 水含量对乳化炸药 MBP 的影响

结合表 1 和表 2 可以看出,当水质量分数 w (H_2O) 为 9.0% 时,1[#]和 2[#]乳化炸药的 MBP 均小于 1.20 MPa。当水质量分数为 11% 时,5[#]样品的 MBP

为 1.76 MPa。当水质量分数达到 15% 时,6[#]样品的 MBP 达到 4.88 MPa,且它的 MBP 比其他 5 种乳化炸药的都高。因此,配方中水含量对乳化炸药 MBP 有显著影响,水质量分数与 MBP 的关系如图 2 所示。

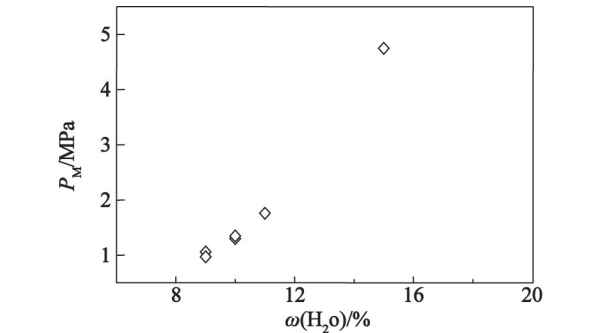


图 2 水质量分数与乳化炸药 MBP 的关系
Fig. 2 Relation between water content and MBP of emulsion explosives

图 2 表明,随着乳化炸药配方中水含量的提高,乳化炸药的 MBP 增大。这是因为,在乳化炸药配方中水是稳定剂,它在乳化炸药燃烧过程中不参与化学反应。在加热初期,乳化炸药首先受热破乳,游离出的水吸热蒸发,然后剩余组分才进入燃烧过程。由此可见,随着配方中水质量分数的增加,乳化炸药也更不容易发生反应,即 MBP 会更高。因此,对于水质量分数高的乳化炸药,它的 MBP 也高,这与文献[9]的结论相吻合。

2.3 消焰剂对煤矿许用乳化炸药 MBP 的影响

由表 1 可知,6[#]样品配方中不含消焰剂,因此,针对 1[#]~5[#]样品讨论消焰剂对煤矿许用乳化炸药 MBP 的影响。

由表 1、表 2 可知,1[#]样品中消焰剂质量分数比 2[#]样品多 1.0%,两种样品的水质量分数相同,但是 MBP 差值不到 0.1 MPa;4[#]样品的配方中消焰剂质量分数比 3[#]样品多 3.0%,而两种样品的 MBP 仅相差 0.05 MPa。这表明消焰剂的质量分数和种类对煤矿许用乳化炸药 MBP 的影响并不大。

文献表明,向煤矿许用乳化炸药中加入适当的消焰剂(如氯化钾、氯化钠),它们具有较强的极性和活泼性,能够有效地破坏或者束缚反应中的活泼中心——自由基,破坏可燃气煤尘中反应链的传递,降低反应后的爆温和爆热,缩短爆炸后产生的火焰长度和火焰持续时间,使环境中可燃气尘点火的可能性大大降低,从而提高产品的使用安全性^[7]。而当乳化炸药燃烧时,消焰剂作为一种惰性组分不参与燃烧反应,它在乳化炸药体系中含量较低,且作为体系中均匀分散的固相物质只起到正常的热传导作

用。因此,当消焰剂质量分数不高于 6.0% 时,其种类的不同及含量的多少不会对乳化炸药的 MBP 产生显著的影响。

2.4 试验气氛对煤矿许用乳化炸药 MBP 的影响

针对煤矿许用乳化炸药 1[#]~4[#]样品,分别在空气和氮气气氛中进行 MBP 试验,结果见表 3。

根据每次试验前后的质量数据,选取 2[#]样品并算出在不同气氛中试验后的质量变化率,如图 3。

表 3 1[#]~4[#]样品在不同气氛中的试验结果
Tab. 3 Results of Sample 1[#] to Sample 4[#]
in air or nitrogen

样品	气氛	p_M/MPa
1 [#]	空气	1.06 ± 0.05
	氮气	1.78 ± 0.05
2 [#]	空气	0.97 ± 0.03
	氮气	1.76 ± 0.05
3 [#]	空气	1.32 ± 0.03
	氮气	1.80 ± 0.07
4 [#]	空气	1.35 ± 0.05
	氮气	2.10 ± 0.06

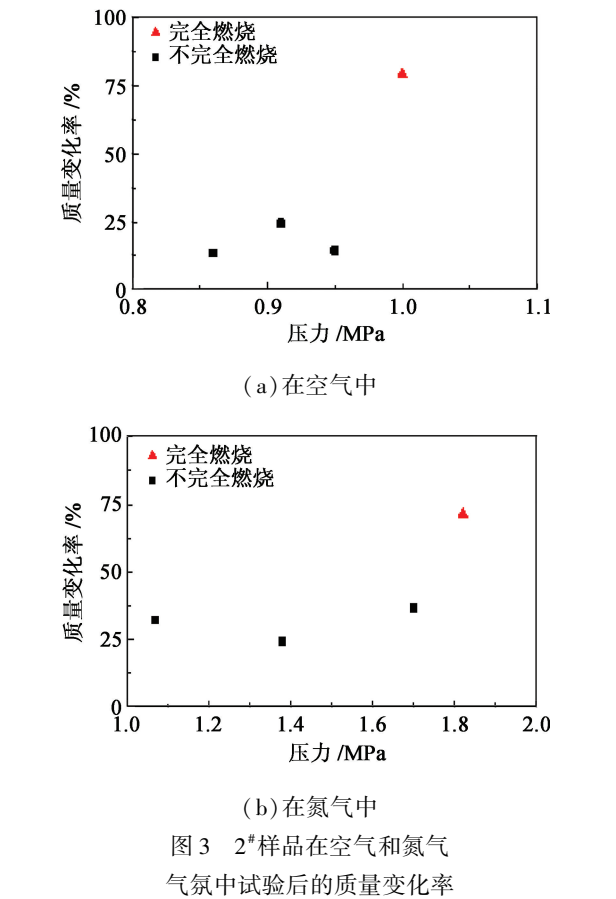


Fig. 3 Mass changes of Sample 2[#] in air or nitrogen
从表 3 看出,试验气氛的改变对煤矿许用乳化炸药的 MBP 有一定影响,在氮气气氛中测得的 MBP

高于在空气气氛中的 MBP。由图 3 可知,2[#]样品在空气气氛中完全燃烧后的质量变化率达到 79.2%,大于在氮气气氛中完全燃烧后的质量变化率(71.2%)。当初始压力为 1.00 MPa 时,2[#]样品在空气环境中能够完全燃烧。而在初始压力为 1.08 MPa 的氮气气氛中,2[#]样品被加热后不能完全燃烧,质量变化率仅为 31.9%。

对于煤矿许用乳化炸药,在配方设计阶段将其氧平衡调整为 0 或者接近 0,使组分中的氧化剂基本可以将可燃剂完全氧化^[10],因此,即使在氮气环境中,乳化炸药在一定条件下被引燃后也能完全燃烧。在空气环境中,氧气作为一种活性成分,它能够促进乳化炸药各组分间的氧化还原反应,有利于燃烧的进行,因此,乳化炸药在空气中的 MBP 小于在氮气中的 MBP。所以,测试气氛的不同对煤矿许用乳化炸药的 MBP 有一定影响。

3 结论

1)随着乳化炸药配方中的水含量增加,MBP 相应变大,水质量分数对乳化炸药的 MBP 具有显著影响。出于安全的目的,应在满足乳化炸药性能指标的前提下,提高乳化炸药配方中的水质量分数,以增加炸药生产的安全性。

2)将消焰剂添加到煤矿许用乳化炸药中时,消焰剂在体系中作为一种均匀分散的固相物质,在乳化炸药燃烧时只起热传导作用,其质量分数和种类的不同对乳化炸药的 MBP 无显著影响。

3)测试气氛的不同对煤矿许用乳化炸药的 MBP 有一定影响,在空气气氛中测得的 MBP 低于在氮气气氛中测得的 MBP。

参 考 文 献

[1] 赵杰. 对连续式乳化炸药生产工艺中泵送过程安全及质量问题的探讨[J]. 爆破器材, 2001, 30 (4) :8-12.
ZHAO J. An investigation of safety and product quality in pumping procedure in continuous technology of emulsion [J]. Explosive Materials, 2001, 30(4) :8-12.

[2] CHAN S K, TURCOTTE R. Empirical correlation of minimum burning pressures of ammonium nitrate emulsions [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2016, 41(2) : 207-211.

[3] TURCOTTE R, GOLDTHORP S, BADEEN C M, et al. Influence of physical characteristics and ingredients on the minimum burning pressure of ammonium nitrate emulsions

- [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2010, 35 (3): 233-239.
- [4] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京:冶金工业出版社, 1986:181-184.
WANG X G. Emulsion explosive[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986:181-184.
- [5] 徐志祥. 乳化炸药泵送过程热安全性研究[D]. 南京:南京理工大学, 2014.
XU Z X. Research on thermal safety of emulsion explosive of pumping process[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [6] HIROSAKI Y, SUZUKI S, TAKAHASHI Y, et al. Burning characteristics of emulsion explosives (I): pressurized vessel test[J]. Journal of Japan Explosives Society, 2000, 61:124-128.
- [7] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 北京:兵器工业出版社, 2003: 38-41.
- [8] VARMA M, PANDEY M, GUPTA B L. Pressure dependence of thermal decomposition of ammonium nitrate oxidizer[J]. Journal of the India Chemical Society, 2003, 80(5):569-574.
- [9] XU Z X, LIU D B, HU Y T. Investigation of ammonium nitrate based emulsion ignition characteristic[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2013, 26 (6): 994-1001.
- [10] TURCOTTE R, GOLDTHORP S, BADEEN C M, et al. Hot-wire ignition of AN-based emulsions[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2008, 33 (6): 472-481.
- [11] CHAN S K, TURCOTTE R. Onset temperature in hot wire ignition of AN-based emulsions[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2009, 34(1): 41-49.
- [12] TURCOTTE R, UNDERWOOD B. Compression-ignition hazards in explosives pumping operations[C]//28th International Pyrotechnics Seminar. Adelaide, South Australia, 2001.
- [13] GOLDTHORP S, BADEEN C M, TURCOTTE R, et al. The effect of common formulation changes on the minimum burning pressure of emulsion explosives and their precursors[C]//Combustion Institute/Canadian Section Spring Technical Meeting. Ottawa, Canada, 2010.
- [14] GOLDTHORP S, TURCOTTE R, BADEEN C M, et al. Minimum pressure for sustained combustion in AN-based emulsions[C]//35th International Pyrotechnics Seminar. Fort Collins, Colorado, USA, 2008.
- [15] SINDITSKII V P, EGORSHEV V Yu, LEVSHENKON A I, et al. Ammonium nitrate: combustion mechanism and the role of additives[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2005, 30(4):269-280.
- [16] BADEEN C M, GOLDTHORP S, TURCOTTE R, et al. Effect of formulation changes on the minimum burning pressure of ammonium nitrate emulsions[C]//37th International Pyrotechnics Seminar. Reims, France, 2011.
- [17] TURCOTTE R, GOLDTHORP S, BADEEN C M, et al. Behavior of AN-based emulsions in hot-wire ignition experiments[C]//34th International Pyrotechnics Seminar. Beaune, France, 2007.
- [18] WANG J. Ignition and combustion characteristics of emulsion explosives under pressure[D]. New Mexico: New Mexico Institute of Mining and Technology, 1991.
- [19] CHAN S K. Quantitative hazard testing techniques for water-based explosives[C]//International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. Beijing, 1987.
- [20] TURCOTTE R, LIGHTFOOT P D, BADEEN C M, et al. A pressurized vessel test to measure the minimum burning pressure of water-based explosives[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2005, 30 (2): 118-126.