

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.03.002

# 乳化炸药中硝酸铵-亚硝酸钠的发泡动力学研究\*

刘震宇<sup>①</sup> 谢 强<sup>①</sup> 刘 威<sup>①</sup> 王泽清<sup>①</sup> 陈厚和<sup>①</sup> 张么玄<sup>②</sup>

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 为了了解和控制乳化炸药中硝酸铵-亚硝酸钠反应的发泡速率,采用减重法和量气法研究了该反应过程的反应机理和反应动力学。结果表明,酸可作为催化剂,对整个反应过程起促进作用;其次,在酸作为催化剂条件下,反应速率随着实验温度的增加而增加,且反应符合 Arrhenius 模型。其中,反应活化能为 57.87 kJ/mol,指前因子为  $1.48 \times 10^6 \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ 。对比实验值和计算值可知,反应动力学方程合理。为实际生产中化学敏化反应速率的控制提供了理论依据。

[关键词] 乳化炸药;敏化;线性拟合;动力学方程

[分类号] TQ560

## Study on Foaming Kinetics of Ammonium Nitrate-Sodium Nitrite in Emulsion Explosive

LIU Zhenyu<sup>①</sup>, XIE Qiang<sup>①</sup>, LIU Wei<sup>①</sup>, WANG Zeqing<sup>①</sup>, CHEN Houhe<sup>①</sup>, ZHANG Yaoxuan<sup>②</sup>

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

② Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to understand and control the foaming rate of ammonium nitrate-sodium nitrite reaction in emulsion explosives, reaction mechanism and kinetics in this reaction process were studied by weight loss and gas measurement methods. The results show that acid could be used as catalyst to accelerate the whole reaction process. Under the condition of acid as catalyst, the reaction rate increases with the increase of experimental temperature, and the reaction conforms to Arrhenius model. The activation energy is 57.87 kJ/mol and the pre-exponential factor is  $1.48 \times 10^6 \text{ mol/L} \cdot \text{s}$ . By comparing the experimental and calculated values, the reaction kinetics equation is reasonable. Therefore, it provides a theoretical benchmark for the control of chemical sensitization reaction rate in practical production.

[KEYWORDS] emulsion explosive; sensitization; linear fitting; dynamic equation

### 引言

乳化炸药是以硝酸铵等无机盐的水溶液为水相,以碳氢化合物为油相,经乳化和敏化工艺形成的一种工业炸药<sup>[1]</sup>。乳化炸药因为具有良好的爆轰性能和安全性能,所以被广泛应用于矿山开采、道路建设等国民经济建设之中<sup>[2-4]</sup>。对乳化炸药的研究自 20 世纪以来就从没有停止过。Kumar 等<sup>[5]</sup>研究了铝含量对乳化炸药爆轰性能的影响;Yunoshev

等<sup>[6]</sup>则探究了聚合物微珠敏化乳化炸药后对乳化炸药爆速的影响;刘峰等<sup>[7]</sup>利用 DSC-TG 联用技术研究了乳化炸药在氮气和空气气氛中的非等温热分解过程;徐森等<sup>[8]</sup>基于铁板加热实验来获得乳化炸药在铁板实验特定温度下的活化能及相关热分解动力学参数。综上所述,以往对乳化炸药的研究主要集中在不同材料对其爆炸性能的影响和不同配方的乳化炸药本身的热分解动力学方面,对乳化炸药实际生产中的后效问题则鲜有涉及。

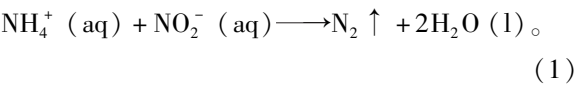
后效是指在发泡室内 4~24 h 发泡后,在环境

\* 收稿日期:2019-08-19  
基金项目:总装预研共同技术项目:报废弹药去能降感及回收利用技术(41404040102)  
第一作者:刘震宇(1995-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成研究。E-mail:117103021712@njjust.edu.cn  
通信作者:陈厚和(1961-),男,研究员,博士,主要从事纳米材料、含能材料的制备。E-mail:chhh42792@sina.cn  
张么玄(1985-),女,博士,主要从事含能材料的制备。E-mail:yao85225zhang@126.com

温度25℃以上时,依然继续发泡,造成药卷膨胀、破肚、密度下降和炸药威力明显下降的现象<sup>[9]</sup>。针对发泡速度慢的问题,对化学敏化剂中常用的亚硝酸铵进行动力学研究。建立乳化炸药化学敏化过程动力学方程,有望对乳化炸药的生产过程做出相应的理论指导,增加乳化炸药的生产效率和提高储存的安全性。

1 敏化反应原理

关于硝酸铵和亚硝酸钠的反应机理在很早之前就已有研究<sup>[10-11]</sup>。反应可以用离子反应式来表示:



但是对于化学反应动力学而言,需要更为详细的反应机理。根据 Rubin 等<sup>[12]</sup>的描述,硝酸铵和亚硝酸钠反应是一个复杂的过程,是具有一些相互依赖关系的平衡过程。氮气生成的表达式为:

$$v(\text{N}_2) = K_1 k_1 [\text{NH}_3][\text{HNO}_2]^2.$$

(2)

通过调整离子的种类进一步简化速率方程:

$$v(\text{N}_2) = K_1 K_2 k_2 K_w^{-2} K_a [\text{NH}_4^+][\text{H}^+][\text{NO}_2^-]^2.$$

(3)

在 pH 值低于 7.0 的过饱和溶液中,  $\text{NH}_4^+$  的浓度通常可以视作一个常数。因此,速率方程可以进一步简化为:

$$v(\text{N}_2) = K[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]^2.$$

(4)

式(2)~式(4)中:  $k_1$ 、 $k_2$  为反应速率常数;  $K$ 、 $K_1$ 、 $K_2$  为平衡常数;  $K_a$  为酸的离解平衡常数;  $K_w$  为水的离子积常数。

2 实验方法及步骤

2.1 实验原料

硝酸铵、亚硝酸钠、柠檬酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;蒸馏水。

2.2 实验方法

将称量好的柠檬酸和硝酸铵加入到反应容器中;将称量好的亚硝酸钠加入到锥形瓶中;在设定好温度的恒温水浴锅内分别加热;当温度达到设定温度时,迅速将锥形瓶中的溶液加入到反应容器中,同时开始计时。间隔一段时间称重,记录反应减少质量  $\Delta m_1$ 。

以相同的实验方法和时间间隔,利用量气法,记录反应生成气体的体积  $\Delta V$ 。

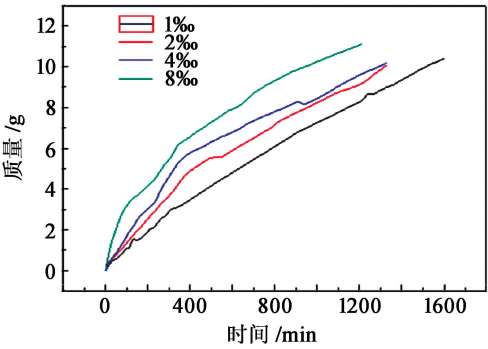
2.3 分析方法

根据反应方程式,  $\Delta m_1$  实际上是每个时间间隔内反应生成的气体质量,  $\Delta V$  是每个时间间隔内反应生成的气体体积。将记录的  $\Delta V$  根据  $pV = nRT$  转化为常温下的气体质量  $\Delta m_2$ 。  $\Delta m_1$  和  $\Delta m_2$  相比误差在 3% 以内,则认定所测数据可信。重复实验后,取质量平均值记为  $\Delta m$ ,将  $\Delta m$  依次相加,即可得到气体生成质量随时间的变化曲线。

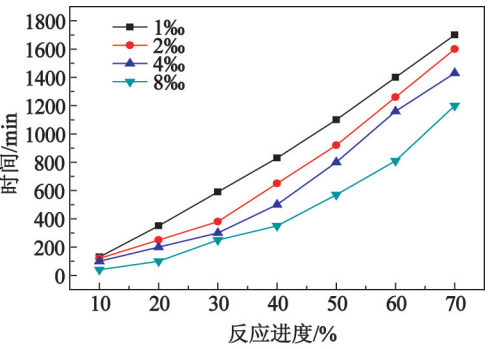
3 实验结果与讨论

3.1 酸含量对反应速率的影响

固定硝酸铵和亚硝酸钠的浓度,改变柠檬酸的质量分数(1‰、2‰、4‰、8‰),在恒温(298 K)下进行实验,结果见图 1。由图 1 可知,加入不同含量的柠檬酸时,相同时间内气体生成的质量也不相同,当柠檬酸的质量分数为 1‰、2‰、4‰、8‰时,反应进行到 70% 所需时间分别为 1 700、1 600、1 430、1 200 min。根据式(3)可知,这是因为溶液内氢离子浓度对反应速率的影响而造成的差异。



(a) 气体生成质量



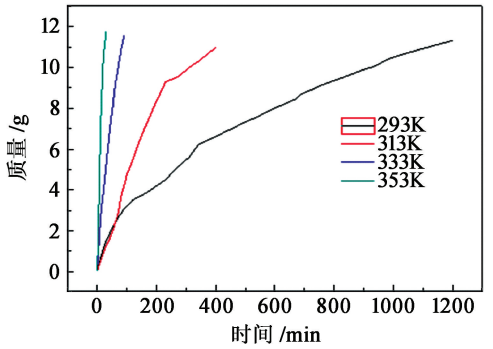
(b) 反应进度

图 1 常温下酸含量对硝酸铵-亚硝酸钠反应的影响  
Fig. 1 Effect of acid content on the reaction at room temperature

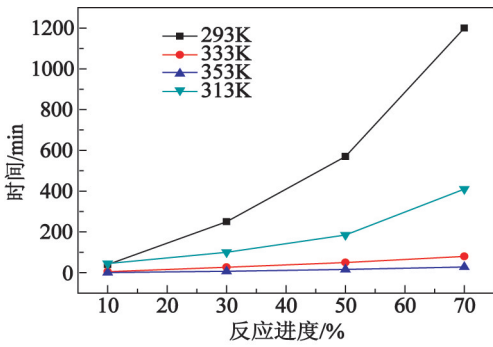
3.2 温度对反应速率的影响

反应温度是影响敏化反应速率的重要因素之

一。选取 293、313、333、353 K 4 个温度,硝酸铵和亚硝酸钠的浓度一定,加入占溶液质量 8‰ 的柠檬酸,研究不同反应温度对反应速率的影响。并在完全相同的实验条件下,使用与柠檬酸质量相同的水作为空白组对照。在去除水蒸发的影响后,结果如图 2 所示。



(a) 气体生成质量



(b) 反应进度

图 2 酸催化下温度对硝酸铵-亚硝酸钠反应的影响  
Fig. 2 Effect of temperature on the reaction catalyzed by acid

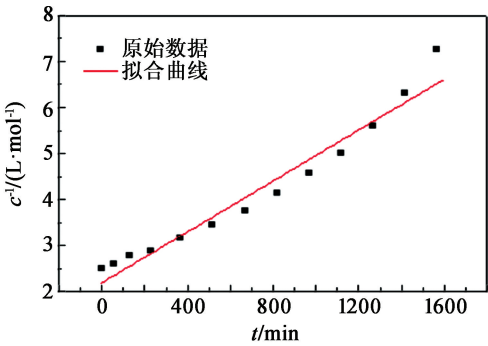
由图 2 可知,改变反应温度,反应生成气体的速率也不相同,温度分别为 293、313、333、353 K 时,反应完成到 70% 所需时间分别为 1 200、410、80、28 min。反应随着温度升高而加快,考虑到反应温度对化学反应的影响,符合温度升高时化学反应速率升高的原则。

4 反应动力学模型建立

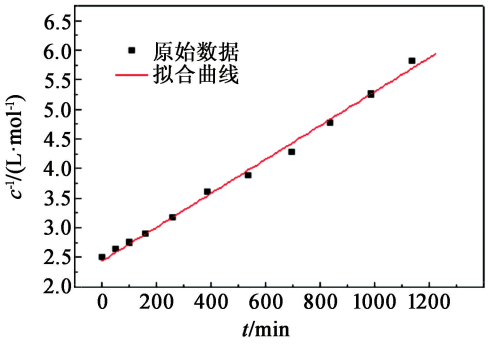
4.1 浓度对反应的影响

根据式(2)~式(4)对反应机理的探讨,可以得到,硝酸铵和亚硝酸钠反应生成氮气的过程属于化学反应中的二级反应模型。因此,将质量和时间的关系曲线转化为反应物浓度的倒数和时间的变化曲线,即  $c_t^{-1} - c_0^{-1} = kt$  的关系曲线,并对所得的曲线进

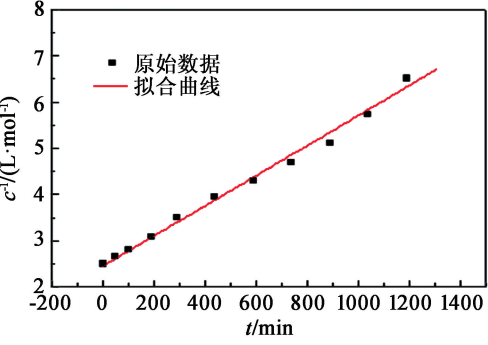
行线性拟合<sup>[13-14]</sup>。对图 1(a) 进行处理,得到图 3。  
拟合方程的拟合优度数据如表 1 所示。



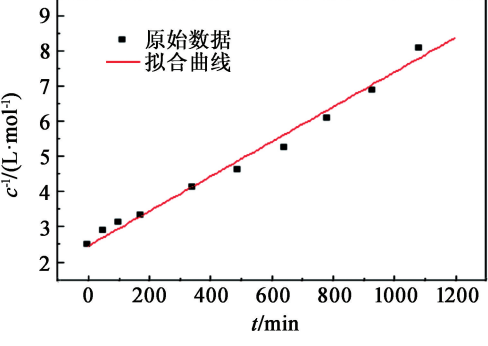
(a)  $\omega(\text{柠檬酸}) = 1\%$



(b)  $\omega(\text{柠檬酸}) = 2\%$



(c)  $\omega(\text{柠檬酸}) = 4\%$



(d)  $\omega(\text{柠檬酸}) = 8\%$

图 3 不同酸含量下  $c^{-1}$  与时间的关系  
Fig. 3 Time dependence of  $c^{-1}$  with different acid content

表 1 不同柠檬酸含量时的拟合结果  
Tab.1 Fitting results with different mass fraction of citric acid

$\omega$ (柠檬酸)/‰	截距	$R^2$	斜率
1	2.199 95	0.958 98	0.002 66
2	2.436 43	0.993 82	0.002 86
4	2.455 69	0.988 14	0.003 25
8	2.456 75	0.985 25	0.004 94

根据所处理后的数据可以发现, $c^{-1}$ - $t$  曲线呈现出明显的线性关系。因此,可以证明反应为二级反应,符合理论推导结果。因为初始反应物浓度配置相同,所以在这里可以将反应视为一种反应物形式。则有  $c^{-1}$ - $t$  的斜率为所对应的速率常数。

对图 3 的数据进行处理<sup>[15]</sup>后,得到图 4。  
从图 4 可以看出,反应速率和柠檬酸的用量呈现很明显的正相关关系:

$$k=2.19 \times 10^{-2} \omega + 3.3 \times 10^{-4}。 \tag{4}$$

式中: $k$  为反应速率常数, $L/(mol \cdot s)$ ;  $\omega$  为柠檬酸的质量分数,‰。

4.2 温度对反应的影响

对图 2(a) 所测得不同温度下气体生成的质量与时间关系曲线进行处理。处理方法与在仅改变柠檬酸含量条件下数据处理方法相同。进行线性拟合

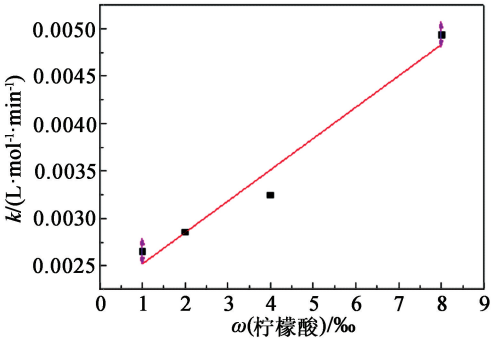


图 4 柠檬酸的量对反应速率的影响  
Fig.4 Effect of citric acid content on reaction rate

后,所得结果如图 5 所示。  
拟合方程和对应方程的拟合优度数据见表 2。

表 2 不同反应温度时的拟合结果

Fitting results at different reaction temperatures			
反应温度/K	截距	$R^2$	斜率
293	2.456 75	0.985 25	0.004 94
313	2.170 60	0.993 01	0.015 17
333	1.864 34	0.948 17	0.075 37
353	2.074 29	0.977 26	0.261 06

将不同温度下反应速率常数的对数 ( $\ln k$ ) 与温度的倒数 ( $T^{-1}$ ) 作图并线性拟合,见图 6。

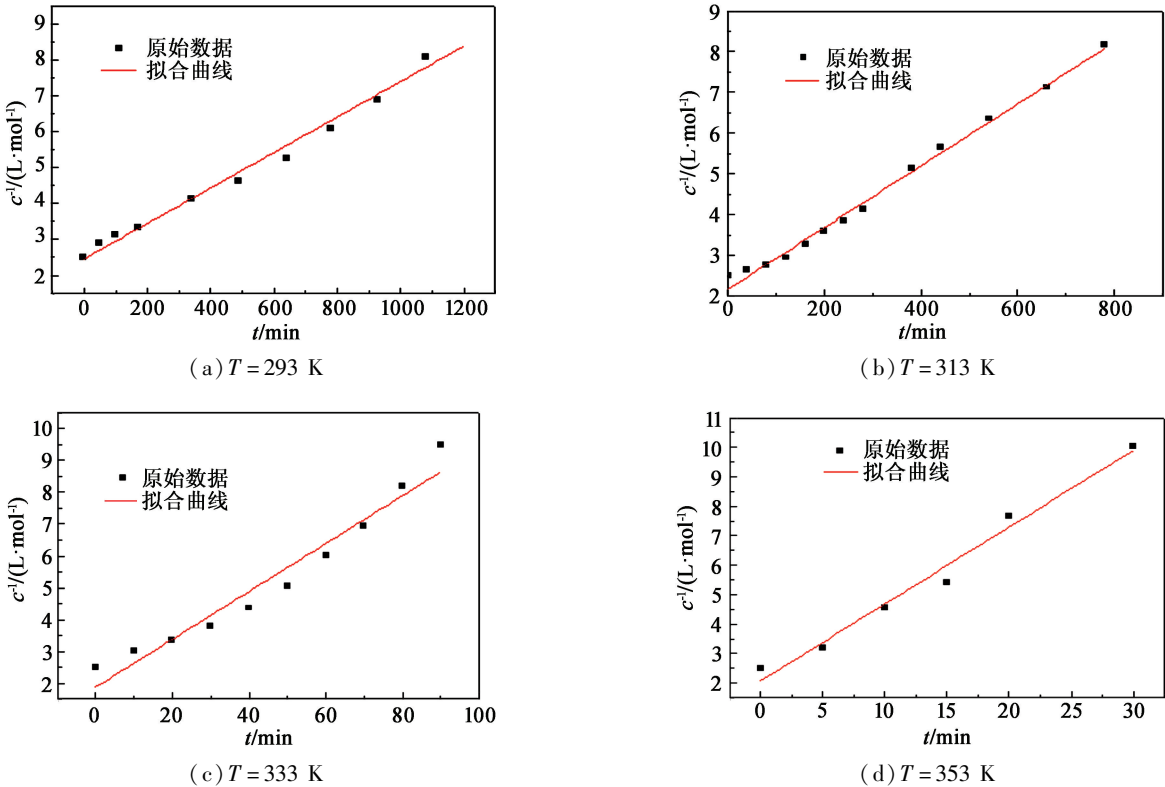


图 5 不同反应温度下  $c^{-1}$  与时间关系  
Fig.5 Time dependence of  $c^{-1}$  at different reaction temperatures

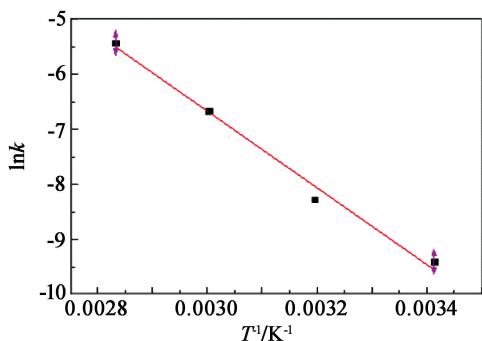


图 6 反应速率常数与温度的关系

Fig. 6 Relationship between reaction rate constant and temperature

由图 6 可以求出亚硝酸钠和硝酸铵在一定酸催化下反应的 Arrhenius 方程:

$$\ln k = -\frac{57\,874.67}{RT} + 14.205\,2。 \quad (5)$$

根据方程可知,其中反应活化能为 57.87 kJ/mol;指前因子为  $1.48 \times 10^6$  mol/L · s;  $R$  为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol · K)。

因此,在柠檬酸含量一定时,氮气生成速率随温度变化为

$$\frac{dr}{dt} = 1.48 \times 10^6 e^{-\frac{57\,874.67}{RT}} \cdot c_1 \cdot c_2。 \quad (6)$$

式中:  $c_1$ 、 $c_2$  分别为  $H^+$  和  $NO_2^-$  的物质的量浓度。

#### 4.3 动力学模型的验证

为了验证所得动力学模型的可靠性,在柠檬酸质量分数为 8‰、温度为 343 K 的条件下进行实验。将实验得到的气体质量和计算所得的气体质量进行对比,结果见图 7。

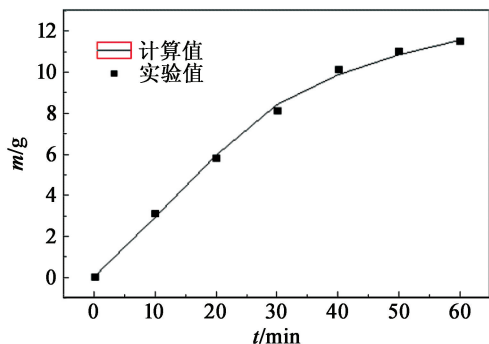


图 7 气体生成质量的实验值和计算值对比

Fig. 7 Comparison of gas generation mass between experimental and calculated values

由图 7 可知,实验值和计算值较接近,相对误差小于 5%,说明该动力学模型预测结果准确度良好<sup>[16]</sup>。

## 5 结论

1) 以乳化炸药中硝酸铵和亚硝酸钠为研究对象,通过对反应机理的分析,得到了氮气生成的速率公式。

2) 根据其二级反应建立了动力学模型,求出柠檬酸含量对反应速率的影响公式,再通过线性回归,确定了模型参数,得到了硝酸铵和亚硝酸钠反应动力学方程。

3) 通过实验验证了在 343 K 获取的动力学模型计算值和实验值的吻合程度,动力学模型计算值和实验值误差在 5% 以内,说明模型能很好地反映实际情况。

## 参 考 文 献

- [1] 刘宇星. 乳化炸药敏化方式探讨[J]. 采矿技术, 2012, 12(1): 95-97, 99.
- [2] 杨卫东. 乳化炸药敏化方法及应用研究[J]. 煤矿爆破, 2009(2): 6-9.  
YANG W D. Study on the sensitization methods of emulsion explosive and its application[J]. Coal Mine Blasting, 2009(2): 6-9.
- [3] 张丰宇, 姜兆新. 乳化炸药中低温敏化与高温敏化技术的优缺点[J]. 有色金属: 矿山部分, 2016, 68(5): 93-96.  
ZHANG F Y, JIANG Z X. Advantages and disadvantages of low-temperature sensitization and high-temperature sensitization technology[J]. Nonferrous Metals: Mine Section, 2016, 68(5): 93-96.
- [4] 张磊, 王志晓. 乳化炸药抗压药柱在立井冻结基岩段中的应用[J]. 建井技术, 2018, 39(2): 10-12.  
ZHANG L, WANG Z X. Compressive cartridge of emulsion explosive applied to freezing base rock section of mine shaft[J]. Mine Construction Technology, 2018, 39(2): 10-12.
- [5] MISHRA A K, AGRAWAL H, RAUT M. Effect of aluminum content on detonation velocity and density of emulsion explosives[J]. Journal of Molecular Modeling, 2019, 25(3): 70.
- [6] YUNOSHEV A S, PLASTININ A V, RAFEICHIK S I. Detonation velocity of an emulsion explosive sensitized with polymer microballoons[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2017, 53(6): 738-743.
- [7] 刘锋, 朱帅, 邢化岛, 等. 两种气氛下乳化炸药热分解特性的对比[J]. 火工品, 2018(4): 40-44.



- LIU F, ZHU S, KING H D, et al. Comparison of thermal decomposition characteristics of emulsion explosives in two atmospheres [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018 (4): 40-44.
  - [8] 徐森, 叶图强, 崔雪峰, 等. 基于铁板试验的乳化炸药热分解动力学行为研究[J]. *现代矿业*, 2015, 31(7): 172.
  - XU M, YE T Q, CUI X F, et al. Study of thermal decomposition kinetics behavior of emulsion explosive based on iron plate experiment[J]. *Modern Mining*, 2015, 31(7): 172.
  - [9] 闫泉刚, 刘汉强. 复合敏化剂在乳化炸药中的应用[J]. *爆破器材*, 2004, 33(6): 20-22.
  - YAN Q G, LIU H Q. Application of compounded sensitizer in emulsion explosive [J]. *Explosive Materials*, 2004, 33(6): 20-22.
  - [10] HUGHES E D, INGOLD C K, RIDD J H. 18. Nitrosation, diazotisation, and deamination. Part VI. Comparative discussion of mechanisms of N- and O-nitrosation with special reference to diazotisation [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1958. DOI: 10.1039/JR9580000088.
  - [11] HANCOCK D. Argon: a new constituent of the atmosphere. [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1895, 17(3): 219-243.
  - [12] RUBIN M B, NOYES R M, SMITH K W. Gas-  
evolution oscillators. 9. A study of the ammonium nitrite oscillator[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(6): 1618-1622.
  - [13] 袁红安, 谢志海, 李源盛, 等.  $\text{NaNO}_2$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  酸催化反应动力学研究[J]. *内蒙古石油化工*, 2008(1): 15-17.
  - YUAN H A, XIE Z H, LI Y L, et al. The chemical kinetics on the reaction of  $\text{NaNO}_2$  with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  by acidic catalysis [J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 2008(1): 15-17.
  - [14] 张新平, 顾智平, 蔡芸. 硫酸亚铁制备反应动力学研究及工艺优化[J]. *无机盐工业*, 2017, 49(7): 33-36.
  - ZHANG X P, GU Z P, CAI Y. Kinetics study and process optimization for preparation of ferrous sulfate [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2017, 49(7): 33-36.
  - [15] 李柏春, 秦兴华, 高永宽, 等. 丙酸甲酯水解反应动力学研究[J]. *化学工程*, 2018, 46(3): 52-56.
  - LI B C, QIN X H, GAO Y K, et al. Reaction kinetics of hydrolyzing methyl propionate [J]. *Chemical Engineering*, 2018, 46(3): 52-56.
  - [16] LESLIE D R, LONG G J, PANELIDIS S. Investigation of the reaction order for nucleophilic substitution of dialkyl methylphosphonates by alkoxides [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1992, 24: 851-859.
  - condensation in rectangular microchannels [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(6): 1264-1273.
  - [54] 李小磊, 马晓雯, 常允乐, 等. 表面润湿性对微通道界面减阻特性的影响[J]. *表面技术*, 2017, 46(6): 42-48.
  - LI X L, MA X W, CHANG Y L, et al. Effects of surface wettability on interfacial drag reduction in micro-channel [J]. *Surface Technology*, 2017, 46(6): 42-48.
  - [55] 陈九生, 蒋稼欢. 微流控液滴技术: 微液滴生成与操控[J]. *分析化学*, 2012, 40(8): 1293-1300.
  - CHEN J S, JIANG J H. Droplet microfluidic technique: microdroplets formation and manipulation [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(8): 1293-1300.
  - [56] 董正亚, 陈光文, 赵帅南, 等. 声化学微反应器: 超声和微反应器协同强化[J]. *化工学报*, 2018, 69(1): 102-115.
  - DONG Z Y, CHEN G W, ZHAO S N, et al. Sonochemical microreactor: synergistic intensification of ultrasound and microreactor [J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(1): 102-115.