

煤矿许用电雷管药剂爆温的理论计算与分析*

刘丽梅^① 夏建才^① 刘 永^②

①云南国防工业职业技术学院(云南昆明,650223)

②中国兵器工业规划研究院(北京,100053)

[摘 要] 运用 B—W 法确定煤矿许用电雷管药剂的爆炸反应方程式,用盖斯定律计算定容爆热,用加权法计算爆炸产物的摩尔定容热容,研究计算得出采用冰晶石作消焰剂的煤矿许用电雷管药剂常见配方的爆热、爆温数据,并对计算结果进行了分析与讨论。计算结果显示随着冰晶石含量的增加,煤矿许用电雷管药剂的爆热、爆温分别呈现下降趋势。

[关键词] 煤矿许用电雷管药剂 爆温 冰晶石 消焰剂

[分类号] TD235.2+1 TQ565+3

众所周知,使用瓦斯安全性合格的煤矿许用雷管进行煤矿井下爆破作业,是预防瓦斯爆炸事故的重要安全生产措施之一。目前,各火工品生产企业普遍在一、二道猛炸药装药中加入适量消焰剂,确保雷管爆炸时不会引起瓦斯爆炸。对于煤矿许用炸药而言,通常加入的消焰剂是金属卤化物,例如 NaCl 或者 KCl,煤矿许用雷管中采用的消焰剂通常是 KCl。当采用 KCl 作消焰剂时,在雷管中的加入量一般不少于 15%,且 KCl 具有吸湿性,不利于药量控制以及长期储存,同时对金属壳及生产设备有腐蚀作用^[1]。前苏联专家曾对碱金属氧化物、氯化物、氟化物、碳酸氢钠、硼砂、硫酸钠等物质的消焰效果进行研究对比,结果发现氟化物的效果最好^[2]。杨祖一等人对氟化镁、氟化铵、氟化钾、氟铝酸钠等氟化盐作煤矿许用电雷管消焰剂进行研究,结果表明氟化盐具有吸湿性小、流散性好、机械感度适宜、不腐蚀壳体、对工装设备也无明显腐蚀等优点^[1]。

近几年煤矿许用电雷管装药中常采用冰晶石作消焰剂,经大量煤矿使用证明冰晶石消焰效果较好。但对采用冰晶石作消焰剂的装药药剂爆温情况的研究不多,有关采用冰晶石作消焰剂后药剂爆温值的理论计算以及分析至今未见报道。为了更好地表征冰晶石用作消焰剂的消焰效果,也为进一步优化配方设计提供依据,本文对加入冰晶石作消焰剂后煤矿许用雷管装药药剂的爆温进行计算,并对计算结果进行讨论。

1 炸药爆温理论计算依据

1.1 炸药爆炸反应方程式的确定

炸药热化学参数的计算需要确定爆炸反应方程

式,本文采用经典的 B—W (Brinkley-Wilson) 法建立煤矿许用电雷管药剂的爆炸反应方程式。

1.2 炸药爆热的计算

根据爆炸反应方程式,依据盖斯定律,利用炸药各组分和爆炸产物在 298K 下的定容生成热数据,计算炸药的定容爆热:

$$Q_V = Q_{v,3} - Q_{v,2} \quad (1)$$

式中: Q_V 为炸药的定容爆热; $Q_{v,3}$ 为炸药爆炸产物的定容生成热之和; $Q_{v,2}$ 为炸药各组分的定容生成热之和。

1.3 炸药爆温的计算^[3-5]

爆温是指炸药爆炸瞬间所放出的能量将爆炸产物加热到的最高温度,它是炸药的重要性能示性数之一。利用炸药定容爆热和爆炸产物的平均定容热容 $\bar{C}_V = A + Bt$ 数据,计算出爆炸产物能够达到的最高温度,即为理论爆温。爆温的计算公式如下^[3]:

$$t = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4BQ_V \times 1000}}{2B} \quad (2)$$

$$T_b = t + T_0 \quad (3)$$

式中: Q_V 为炸药的定容爆热, J/kg; T_0 为炸药的初温,取 298K; T_b 为炸药的爆温, K; t 为爆炸产物从 T_0 到 T_b 的温度间隔, °C; \bar{C}_V 为爆轰产物温度由 0°C 到 t °C 范围内的平均摩尔定容热容, J/(mol · K)。

一般认为平均摩尔定容热容与温度的关系为直线关系 $\bar{C}_V = A + Bt$, 其中 A 、 B 分别为:

$$A = \sum n_i a_i; B = \sum n_i b_i \quad (4)$$

式中: n_i 为各爆炸产物的物质的量。

* 收稿日期:2011-09-29

作者简介:刘丽梅(1964~),女,硕士,副教授,从事爆炸理论及其民爆器材生产技术等方面的教学与研究。E-mail:llmjic@sina.com

2 计算过程及结果讨论

2.1 炸药爆炸反应方程式的确定

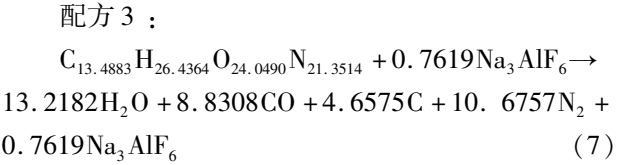
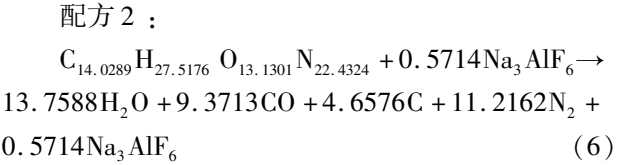
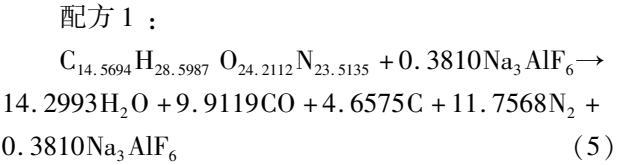
冰晶石分子式为 Na_3AlF_6 , 或写为 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, 是氟化钠与氟化铝的复盐, 称为六氟铝酸钠。采用钝化 RDX 与冰晶石混合制得的煤矿许用电雷管药剂的常见配方见表 1。

表 1 煤矿许用电雷管药剂的配方

成分	RDX	冰晶石	PVAC	石蜡
分子式	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	Na_3AlF_6	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$
摩尔质量/ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	222	210	86	254
配方 1/%	87	8	3	2
配方 2/%	83	12	3	2
配方 3/%	79	16	3	2

煤矿许用电雷管药剂中 Na_3AlF_6 作为消焰剂, RDX 作为猛炸药, 石蜡与聚醋酸乙烯酯作为钝感剂。其中聚醋酸乙烯酯的聚合量为 80000 ~ 90000, 为了简化计算, 聚醋酸乙烯酯用醋酸乙烯酯代替。由此可见, 该药剂主要由 C、H、O、N、Na、Al 和 F 7 种元素构成^[59]。

取 1 kg 炸药为计算基准, 根据表 1 所列配方写出以上 3 种炸药中各组分物质的量、千克实验式, 并根据 B—W 法则建立这 3 种煤矿许用电雷管药剂的爆炸反应方程式:



2.2 爆热的计算

应用盖斯定律, 根据炸药爆炸反应方程式以及各种反应物、产物的定容生成热数据^[3], 用式(1)计算各炸药 298 K 时的定容爆热数据, 计算结果见表 2。

假设煤矿许用电雷管药剂爆炸过程中, 爆温超过 Na_3AlF_6 的相变温度, 且 Na_3AlF_6 100% 发生相变, 因此实际用于使爆炸产物升温的热量需要扣除

表 2 煤矿许用电雷管药剂的定容爆热计算结果
 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

项目	配方 1	配方 2	配方 3
Q_V	-4835.89	-4628.95	-4422.00
Q	-4809.76	-4589.76	-4369.74

Na_3AlF_6 的相变热 $Q(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$, 即 $Q = Q_V - Q(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ 。 Na_3AlF_6 的熔点为 1040°C ^[10], 熔化热为 -68.58 kJ/mol ^[10]。

分析表 2 可以看出, 配方 1 药剂爆热最高, 配方 3 药剂的爆热最低。

2.3 定容热容和爆温的计算

根据炸药爆炸反应方程式以及各种反应物、产物的摩尔平均定容热容数据^[3], 利用式(4)计算炸药爆炸产物的平均定容热容值, 其中 Na_3AlF_6 比热容数据为 $1.056 \text{ J/(g} \cdot ^\circ\text{C)}$ 。

根据炸药爆炸产物的平均定容热容计算结果, 结合表 2 的数据, 根据式(2)、(3)计算出煤矿许用电雷管药剂的爆温, 其中爆热数据取绝对值, 计算结果见表 3。

表 3 煤矿许用电雷管药剂爆炸产物的
平均定容热容和爆温计算值

项目	配方 1	配方 2	配方 3
$A/(\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	875.92	887.39	898.87
$B/(\text{J} \cdot ^\circ\text{C}^{-2})$	0.1694	0.1625	0.1556
$t/^\circ\text{C}$	3337	3245	3147
T/K	3635	3543	3445

注: Na_3AlF_6 比热容数据为 18 ~ 100 $^\circ\text{C}$ 范围的数据。

从表 3 可以看出, 配方 1 药剂爆温最高, 配方 3 药剂最低。三种配方药剂的爆温均在 3100 $^\circ\text{C}$ 以上, 远高于 Na_3AlF_6 的沸点 1040 $^\circ\text{C}$, 说明此前的假设正确。

从表 3 数据可知, 随着炸药中 Na_3AlF_6 含量的增加, 炸药的爆温呈降低趋势。

2.4 关于 Na_3AlF_6 对炸药爆温影响的讨论

根据热力学计算分析, 假如药剂的爆温高于消焰剂 Na_3AlF_6 的熔点, 则计算药剂爆温时应该考虑 Na_3AlF_6 的相变。笔者查阅到了很多有关炸药爆温计算方面的文章, 大多没有考虑消焰剂的相变热, 即直接用 Q_V 代入计算。考虑到由于爆炸反应的高速度, 加之现有测试技术无法测知炸药爆炸瞬间究竟有多少消焰剂发生了相变, 因此为了简化计算通常不考虑消焰剂的相变。本文假设 Na_3AlF_6 100% 发生了相变, 因此用 Q 代入计算, 这样有可能使计算结果比实际爆温数值偏低。假如用 Q_V 代入计算,

则计算出配方 1 的爆温为 3648K,与用 Q 计算出的结果 3635K 的偏差为 +0.36%;计算出配方 2 的爆温为 3563K,与前述计算结果 3543K 的偏差为 +0.56%;计算出配方 3 的爆温为 3473K,与前述计算结果 3445K 的偏差为 +0.81%。因此对于炸药爆炸瞬间究竟有多少消焰剂发生了相变还有待进一步深入研究。

分析表 2、表 3 数据可知,随着炸药中 Na_3AlF_6 含量的增加,炸药的爆热、爆温均呈降低趋势。这是因为:

1)在炸药爆炸反应中, Na_3AlF_6 作为惰性介质稀释了单位质量炸药的爆炸能量,即降低了炸药的能量密度;

2)由于 Na_3AlF_6 具有很高的热容量,同时在爆炸产物的升温过程中经历了相变,使得 Na_3AlF_6 在炸药爆炸反应中吸收大量的热能,因而显著减低了炸药的爆热;

3) Na_3AlF_6 作为一种消焰剂,减少了灼热固体颗粒数量,使可燃粉尘点火的可能性大大下降;

4) Na_3AlF_6 作为碱金属的卤化物,是瓦斯燃烧分解反应最有效的化学阻化剂,破坏或阻止了甲烷或煤尘的燃烧反应,产生了负催化效应^[1],且对炸药的爆炸能量消耗较小^[11]。

3 结论

1)计算表明煤矿许用电雷管药剂配方 1 (RDX : Na_3AlF_6 = 87 : 8) 药剂爆热为 -4835.89 kJ/kg,爆温为 3635 K;配方 2 (RDX : Na_3AlF_6 = 83 : 12) 药剂的爆热为 -4628.95 kJ/kg,爆温为 3543 K;配方 3 (RDX : Na_3AlF_6 = 79 : 16) 药剂的爆热为 -4422.00

kJ/kg,爆温为 3445 K。

2)由于消焰剂 Na_3AlF_6 的加入,使得煤矿许用电雷管药剂的爆热、爆温值均呈现下降趋势,且随着 Na_3AlF_6 含量的增加,其爆热、爆温值均进一步降低。

3)对于炸药爆炸瞬间消焰剂的相变情况需要进一步开展研究。

参 考 文 献

[1] 杨祖一,刘风华. 氟化盐作煤矿许用雷管消焰剂的研究[J]. 爆破器材,1993,22(1):17-21.

[2] 云庆夏. 国外矿用工业炸药[M]. 北京:冶金工业出版社,1975.

[3] 陆明. 工业炸药配方设计[M]. 北京:北京理工大学出版社,2002: 77-104.

[4] 庄宝元,徐士明. 炸药总论[M]. 北京:国防工业出版社,1979:32-35.

[5] 北京工业学院八系《爆炸及其作用》编写组. 爆炸及其作用[M]. 北京:国防工业出版社,1979: 77-85.

[6] 刘丽梅,倪欧琪,刘永,等. 粉状乳化炸药爆温的理论计算[J]. 爆破器材, 2010, 39(4):1-4.

[7] 黄文尧,侯传仪,吴国群. 氯化钾对煤矿乳化炸药爆温影响的理论计算[J]. 煤矿爆破, 2008 (3):1-3.

[8] 吴国群,黄文尧,王晓光,等. 二级煤矿许用乳化炸药爆轰参数的理论计算[J]. 安徽理工大学学报, 2007, 28 (1):78-80.

[9] 陆明,吕春绪. 几种粉状工业炸药的热化学计算与分析[J]. 爆破器材,1999,27(4): 1-5.

[10] 刘光启,马连湘,刘杰. 化学化工物性数据手册(无机卷) [M]. 北京:化学工业出版社,2006: 438,449.

[11] 郭磊. 氯化钾对煤矿水胶炸药性能参数的影响 [J]. 煤矿爆破, 2009(3):14-17.

Theoretical Calculation and Analysis for the Explosion Temperature of Composition in Permissible Electric Detonator

LIU Limei^①, XIA Jiancai^①, LIU Yong^②

①Yunnan Vocational & Technical College of National Defense Industry (Yunnan Kunming, 650223)

②Planning and Research Institute of NORINCO GROUP (Beijing, 100053)

[ABSTRACT] Based on B—W rule the explosion reaction equation of composition in permissible electric detonator was established, the constant volume explosion heat of composition in permissible electric detonator was calculated based on Hess law, and specific heat capacity (SHC) of explosion products were calculated with the method of weighted averages. The constant volume explosion heat and explosion temperature were calculated for the composition in permissible electric detonator which contain sodium aluminum fluoride as flame-depressant. Calculation results show that the explosion heat and explosion temperature of composition in permissible electric detonator respectively decrease as the content of sodium aluminum fluoride increased.

[KEY WORDS] composition in permissible electric detonator, explosion temperature, sodium aluminum fluoride, flame-depressant