

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.06.010

重铵油炸药热化学参数的计算与分析*

徐飞扬 李洪伟 夏曼曼 邓 军
安徽理工大学化学工程学院(安徽淮南,232001)

[摘 要] 通过对多孔粒状铵油炸药、3种常用的重铵油炸药(乳胶基质与多孔粒状铵油炸药的质量比分别为25:75、50:50、75:25)、乳化炸药运用B-W规则,确定重铵油炸药的爆炸反应方程式。用盖斯定律计算重铵油炸药的定容爆热,用加权法计算该炸药爆炸产物的摩尔定容热容。结果表明:随着乳胶基质含量的增加,重铵油炸药的爆热、爆温值均呈下降趋势;通过Origin软件对其数据进行分析,得出了乳胶基质含量对其爆热、爆温的影响近似呈线性关系以及乳胶基质含量对爆热的影响较之于对爆温的影响明显的结论。

[关键词] 重铵油炸药;定容爆热;爆温;理论计算

[分类号] TD235.2⁺1;TQ564

Calculation and Analysis on Thermochemical Parameters of HANFO Explosive

XU Feiyang, LI Hongwei, XIA Manman, DENG Jun
School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)

[ABSTRACT] Porous granular anfo explosive, three frequently used heavy anfo (HANFO) explosives (mass ratio of emulsion matrix and porous granular anfo were 25:75, 50:50 and 75:25, respectively) and emulsion explosive used in blasting engineering were studied to establish the explosion reaction equation of HANFO explosive based on B-W rule. Constant volume explosion heat of HANFO explosive was calculated based on Hess Law; and its specific heat capacity (SHC) was counted with the method of weighted averages. Calculations show that explosion heat and explosion temperature of HANFO explosive decrease with the increase of the content of emulsion matrix. Interpret data by Origin software indicate that influences of emulsion matrix content on the constant volume explosion heat and the explosion temperature of HANFO explosive are approximately linear, and influence of emulsion matrix content on the constant volume explosion heat is greater than that on explosion temperature.

[KEYWORDS] HANFO explosive; explosion heat with constant volume; explosion temperature; theoretical calculation

引言

重铵油炸药(heavy anfo)的制备技术要点是将乳胶体填充于铵油炸药颗粒间隙之间,以此来改变多孔粒状铵油炸药的物理松散状态,使之形成一个整体;同时,利用乳胶体包覆硝酸铵颗粒,阻止水对硝酸铵颗粒的浸蚀、渗透,使颗粒聚集,从而达到防水的目的^[1-3]。该炸药具有密度大、成本较低、抗水性能便于调节、配比多变灵活等特点,据文献[3-5]报道,其最大爆速达6 168 m/s,撞击感度、摩擦感度均很低。加拿大BXL公司用重铵油炸药代替含铝

粉(质量分数6%)的铵油炸药,节省费用9.5%~19.0%;美国肯塔基州某爆破公司在煤田开采中使用重铵油炸药后,孔网参数由原来的6.7 m×6.7 m扩大为7.9 m×9.1 m,同时改善了岩石的破碎程度^[4,6]。

本文中,对多孔粒状铵油炸药、3种常用的重铵油炸药、乳化炸药的热化学参数展开计算,对计算结果进行分析、讨论。其中,3种常用的重铵油炸药中乳胶基质与多孔粒状铵油炸药的质量比分别为25:75、50:50、75:25。在了解炸药爆炸产物的成分和数量的基础之上,为更好地评价重铵油炸药的爆炸性能和配方的设计与优化提供一定的参考。

* 收稿日期:2017-05-16
基金项目:安徽省教育厅科学研究重大项目(KJ2015ZD18)
作者简介:徐飞扬(1992-),男,硕士研究生,主要从事工业炸药方面的研究。E-mail:2443634307@qq.com
通信作者:李洪伟(1979-),男,硕士,副教授,从事爆炸技术及应用方面的研究。E-mail:lihew@aust.edu.cn

1 炸药热化学参数理论计算依据

重铵油炸药主要由硝酸铵、硝酸钠、轻柴油、复合蜡以及 Span80、水等成分组成,由 C、H、O、N、Na 等元素构成,笔者采用 B-W (brinkley-wilson) 规则建立炸药的爆炸反应方程式^[7]。

1.1 炸药爆热的计算

爆热不仅是评定炸药威力极其重要的一个参数,而且还决定着炸药的其他参数和性质。通常根据盖斯定律计算炸药的爆热^[8-9],如图 1 所示。

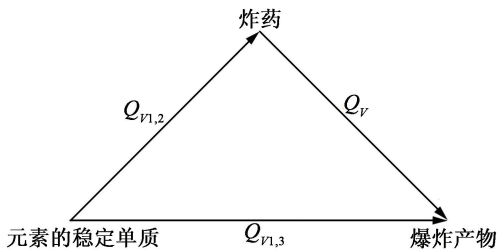


图 1 盖斯定律
Fig.1 Hess Law

由图 1 可知,若炸药爆炸时的周围环境温度为 25℃,则已知炸药各原料组分和爆炸产物的生成热,即可由式(1)计算炸药的定容爆热:

$$Q_v = Q_{v1,3} - Q_{v1,2} \tag{1}$$

式中: Q_v 为炸药的定容爆热, kJ/kg; $Q_{v1,3}$ 为炸药爆炸产物的定容生成热之和, kJ/kg; $Q_{v1,2}$ 为炸药各原料组分的定容生成热之和, kJ/kg。

1.2 炸药爆温的计算

由于试验法测定爆温很困难且精度较差,因此,爆温的计算十分有必要。笔者采用卡斯特热容法计算炸药的爆温,为使爆温的计算方法简化,有以下假定^[10-12]:

- 1) 炸药爆炸过程是定容绝热的,其反应热全部被用来加热爆炸产物;
- 2) 炸药爆炸产物处于化学平衡和热力学平衡状态,产物的热容只是温度的函数。

炸药的爆热计算公式如下:

$$Q_v = \overline{C_v}(T_B - T_0) = \overline{C_v} \Delta T = \sum n_i \overline{C_{vi}} \Delta T \tag{2}$$

式中: Q_v 为定容爆热, kJ/kg; T_0 为爆炸初始温度,取 298 K; T_B 为爆温, K; ΔT 为 T_0 与 T_B 的温度间隔, K; $\overline{C_v}$ 为爆轰产物在 t 内的平均热容量, J/(mol · K); n_i 为第 i 种爆炸产物的物质的量; $\overline{C_{vi}}$ 为第 i 种爆炸产物的平均定容热容, J/(mol · K)。

根据假设 2), $\overline{C_v}$ 只与温度有关。由于 $\overline{C_v}$ 与温度

的精确关系式遵循一个幂级函数式的规律,在计算时仅近似地取前两项,从而简化成线性关系:

$$\overline{C_{vi}} = a_i + b_i \Delta T; \tag{3}$$

$$\overline{C_v} = A + B \Delta T \tag{4}$$

式中: $A = \sum n_i a_i$; $B = \sum n_i b_i$ 。

由式(2)、式(4)可得

$$\Delta T = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4BQ_v}}{2B} \tag{5}$$

因此有

$$T_B = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4BQ_v}}{2B} + 298 \tag{6}$$

1.3 炸药爆容的计算

如果爆炸反应方程式为

$$aM_a + bM_b + \cdots + mM_m \rightarrow xM_x + yM_y + \cdots + nM_n \tag{7}$$

式中: M_a, M_b, \cdots, M_m 为各组分的分子式; a, b, \cdots, m 为各组分的物质的量; M_x, M_y, \cdots, M_n 为爆炸产物各成分的分子式; x, y, \cdots, n 为各产物物质的量。则爆容 V 可以用式(8)表示^[13-15]:

$$V = \frac{x + y + \cdots + n}{aW_a + bW_b + \cdots + mW_m} \times 22.4 \tag{8}$$

式中: W_a, W_b, \cdots, W_m 为炸药各组分的摩尔质量, kg/mol; V 为炸药的爆容, L/kg。

由于工业炸药常以 1 kg 为计算基准,故式(8)分母的总和为 1 kg,则 V 的计算公式可简化为: $V = 22.4(x + y + \cdots + n)$ 。

2 计算过程与结果讨论

分别对多孔粒状铵油炸药、3 种常用的重铵油炸药(乳化炸药与多孔粒状铵油炸药质量比分别为 25 : 75、50 : 50、75 : 25)、乳化炸药进行计算,炸药各组分具体含量如表 1 所示。

取 1 kg 炸药为计算基准,根据表 1 所列配方,列出以上配方炸药中各组分物质的量、千克试验式,并根据 B-W 法则建立爆炸反应方程式。以乳化炸药与多孔粒状铵油炸药质量比 25 : 75 的重铵油炸药配方为例,其各组分物质的量如表 2 所示。

根据表 2 配方中各组分物质的量以及 B-W 法则,建立乳化炸药与多孔粒状铵油炸药质量比 25 : 75 的重铵油炸药爆炸反应方程式:

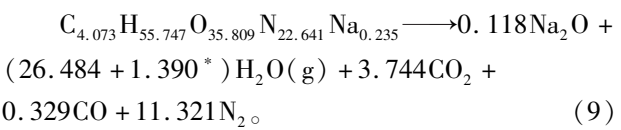


表 1 炸药的基本配方(质量分数)

Tab. 1 Basic component of explosives(mass fraction)

%

炸药原料	多孔粒状铵油炸药	m(乳化炸药):m(多孔粒状铵油炸药)			乳化炸药
		25:75	50:50	75:25	
多孔粒状硝酸铵	94.5	70.875	47.250	23.625	0
柴油	5.5	4.125	2.750	1.375	0
硝酸铵	0	18.75	37.5	56.25	75.00
硝酸钠	0	2.00	4.00	6.00	8.00
水	0	2.50	5.00	7.50	10.00
复合蜡	0	1.00	2.00	3.00	4.00
Span80	0	0.75	1.50	2.25	3.00

表 2 乳化炸药与多孔粒状铵油炸药质量比为 25:75 时重铵油炸药各组分物质的量

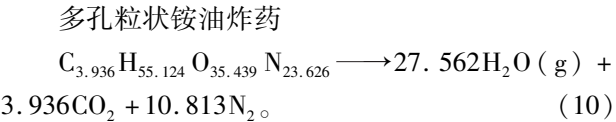
Tab. 2 Amount of substance of each component when

m(emulsion matrix):m(porous granular anfo)=25:75 in HANFO

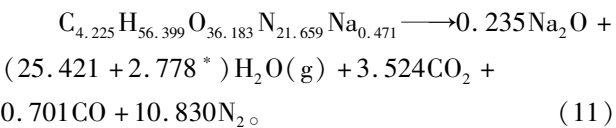
物 质	分子量/ (g·mol ⁻¹)	质量/ g	物质的量/ mol	各元素物质的量/mol				
				C	H	O	N	Na
柴油	224	41.25	0.184 0	2.944	5.888	0	0	0
硝酸铵	80	896.25	11.203 0	0	44.812	33.609	22.406	0
硝酸钠	85	20.00	0.235 0	0	0	0.705	0.235	0.235
水	18	25.00	1.390 0	0	2.780	1.390	0	0
复合蜡	254	10.00	0.039 4	0.709	1.497	0	0	0
Span80	428	7.50	0.017 5	0.420	0.770	0.105	0	0
总 计				4.073	55.747	35.809	22.641	0.235

式(9)中,1.39 表示反应物中的液态水经高温、高压发生相变,转变为气态水的物质的量。

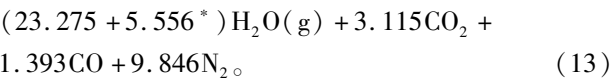
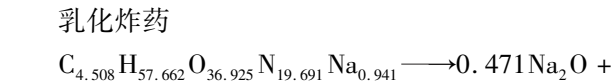
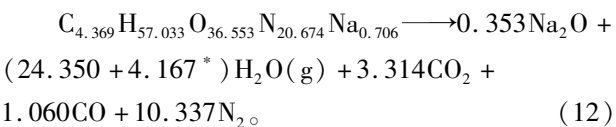
同理,多孔粒状铵油炸药、乳化炸药与多孔粒状铵油炸药质量比 50:50 和 75:25 的重铵油炸药、乳化炸药的爆炸反应方程式分别为:



乳化炸药与多孔粒状铵油炸药质量比为 50:50 的重铵油炸药



乳化炸药与多孔粒状铵油炸药质量比为 75:25 的重铵油炸药



式(11)~式(13)中,2.778、4.167、5.556 皆表示反应物中的液态水经高温、高压发生相变,转变为气态水的物质的量。

2.1 爆热的计算结果

5 种炸药在 298 K 时的定容爆热计算结果见表 3。表 3 中的爆热为扣除水的相变热 $Q(\text{H}_2\text{O})^{[16-17]}$ 后实际用于使爆炸产物升温的热量。

从表 3 中可以看出,多孔粒状铵油炸药的爆热最高,乳化炸药的爆热最低;随着乳胶基质含量的增加,炸药的爆热值逐渐下降。

2.2 爆温的计算结果

由炸药爆炸产物的平均定容热容同时结合表 3 的数据,利用式(6)计算以上炸药的爆温值,计算结果见表 4。表 4 中的参数参照式(4)。

从表 4 中可以看出,多孔粒状铵油炸药的爆温值最高,乳化炸药的爆温值最低;随着乳胶基质含量的增加,炸药的爆温呈降低趋势;5 种配方炸药的爆温值均高于 2 000 ℃,远高于水的沸点,表明此前计算爆热去除 H_2O 的相变热是正确的。

表 3 炸药爆热计算结果

Tab.3		Calculation results of explosion heat			(kJ · kg ⁻¹)
参数	多孔粒状铵油 炸药	m(乳化炸药)：m(多孔粒状铵油炸药)			乳化炸药
		25：75	50：50	75：25	
爆热 Q_v	3 844.28	3 707.53	3 566.35	3 427.28	3 288.39

表 4 炸药爆炸产物的爆温计算值

Tab.4 Calculation value of explosion temperature of explosion products					
参 数	多孔粒状铵油 炸药	$m(\text{乳化炸药}):m(\text{多孔粒状铵油炸药})$			乳化炸药
		25:75	50:50	75:25	
$A/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	847.17	849.98	853.10	856.26	859.29
$B/(\text{J}\cdot\text{K}^{-2})$	0.279 7	0.281 8	0.283 9	0.286 0	0.288 1
$\Delta T/\text{K}$	2 490	2 420	2 347	2 274	2 201
T_{B}/K	2 788	2 718	2 645	2 572	2 499

表 5 各炸药爆容计算值

Tab. 5 Specific volume calculation of explosives					(L · kg ⁻¹)
参数	多孔粒状铵油 炸药	m(乳化炸药) : m(多孔粒状铵油炸药)			乳化炸药
		25 : 75	50 : 50	75 : 25	
爆容 V	970.17	969.20	968.89	968.31	967.34

2.3 爆容的计算结果

根据各炸药爆炸反应方程式,利用式(8)计算爆容数据,计算结果见表 5。

从表 5 中可以看出,虽然爆容随乳胶基质含量增加呈下降趋势,但变化不明显。

2.4 炸药热化学参数影响的讨论

由表 3 ~ 表 5 可知,5 种炸药的爆热、爆温和爆容等热化学参数。

分析表 3 ~ 表 5 数据可知,多孔粒状铵油炸药的爆热、爆温值最大,乳化炸药的爆热、爆温值最小;随着乳胶基质含量的增加,重铵油炸药的爆热、爆温值均呈降低趋势,这是因为:

1) 乳胶基质中的水具有很高的热容量,在爆炸过程中由于水发生了相变,使得炸药在爆炸反应中吸收了系统一部分的热量,因而降低了炸药的爆热值;

2) 重铵油炸药的 $n(H)/n(C)$ 明显高于乳化炸药,而显然 $n(H)/n(C)$ 高的炸药,其爆热也较大,所以,随着乳胶基质含量的增加,重铵油炸药的爆热值呈下降趋势。

通过 Origin 软件对数据进行处理,如图 2 所示。
由图 2 可知,乳胶基质质量分数对其爆热、爆温的影响近似呈线性关系,因此,通过图 2 可以找出乳胶基质任意质量分数所对应的爆热、爆温近似值;乳胶基质质量分数对爆热的影响较之于对爆温的影响明显。

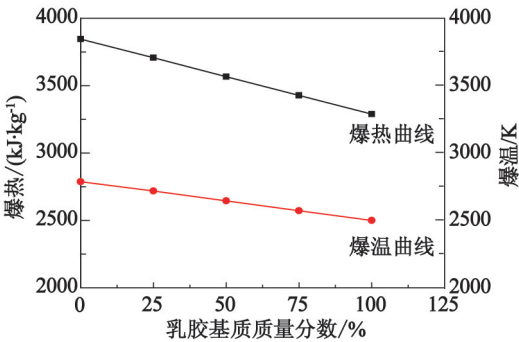


图 2 乳胶基质质量分数与热化学参数的关系曲线
Fig.2 Relationship between content of emulsion matrix and its thermochemical parameters

3 结 论

1) 重铵油炸药的热化学参数:乳化炸药与多孔粒状铵油炸药质量比 25：75 配方的爆热为 3 707.53 kJ/kg,爆温为 2 718 K,爆容为 969.20 L/kg;质量比 50：50 配方的爆热3 566.35 kJ/kg,爆温为 2 645 K,爆容为 968.89 L/kg;质量比 75：25 配方的爆热为 3 427.28 kJ/kg,爆温为2 572 K,爆容为 968.31 L/kg;

2) 随着乳胶基质含量的增加,重铵油炸药的爆热、爆温值均下降。

3) 乳胶基质含量对其爆热、爆温的影响近似呈

线性关系;乳胶基质含量对爆热的影响较之于对爆温的影响明显。

参 考 文 献

- [1] 葛韬武. 重铵油炸药的应用现状及其前景[J]. 金属矿山, 1992(8): 29-32.
- [2] 郭占江, 张继东, 孟广雄, 等. 重铵油炸药混装车在神华准能公司的应用[J]. 露天采矿技术, 2008(5): 20-21, 24.
- [3] WATTS R T. Choosing the correct bulk loading equipment can help optimize your blasting program[J]. Fracture, 2001, 5(4): 200-220.
- [4] 刘颖歆. GWR 乳化炸药和 JCH 重铵油炸药及其应用[J]. 爆破, 1996, 13(2): 88-92.
- [5] SHAO A L, FENG S R. Research on high-efficiency composite oil phase material for emulsion heavy ANFO[C]// The 3rd International Conference on Machinery, Materials Science and Energy Engineering. Wuhan, 2015: 561-569.
- [6] 王树民, 任卫东, 唐秋明. 高威力乳化炸药和重铵油炸药的研制与应用[J]. 矿业研究与开发, 1996, 16(1): 36-41.
- WANG S M, REN W D, TANG Q M. Development and application of high-strength emulsion explosive and heavy ANFO[J]. Mining research and development, 1996, 16(1): 36-41.
- [7] 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.
- LIU L M, NI O Q, LIU Y, et al. Theoretical calculation for the explosion temperature of powdery emulsion explosives[J]. Explosive Materials, 2010, 39(4): 1-4.
- [8] 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.
- [9] 《炸药理论》编写组. 炸药理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982.
- [10] KORSUNSKIY B L, NEDEL'KO V V, ZAKHAROV V V, et al. Thermochemistry of evaporation and sublimation of 2,4,6-triazido-1,3,5-triazine[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2017, 42(2): 123-125.
- [11] 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, 28(4): 1-5.
- LU M, LÜ C X. Calculation and analysis of thermal chemistry of some powered industrial explosives[J]. Explosive Materials, 1999, 28(4): 1-5.
- [12] 谭志斗, 王联芝, 马济美. 一种新型工业炸药的热化学计算[J]. 湖北民族学院学报(自科版), 2001, 19(4): 60-61.
- TAN Z D, WANG L Z, MA J M. Calculation of thermal chemistry of a new type of industrial explosive[J]. Journal of Hubei Institute for Nationalities (Natural Science), 2001, 19(4): 60-61.
- [13] 刘丽梅, 夏建才. 多孔粒状铵油炸药爆炸热化学计算与分析[J]. 工程爆破, 2012, 18(2): 89-91.
- LIU L M, XIA J C. Thermochemical calculation and analysis for the explosion of porous granular ANFO explosive[J]. Engineering Blasting, 2012, 18(2): 89-91.
- [14] 刘丽梅, 杨林, 夏建才. 膨化硝铵炸药爆温的理论计算分析[J]. 爆破, 2011, 28(3): 97-100.
- LIU L M, YANG L, XIA J C. Theoretical calculation for the explosion temperature of expanded ammonium nitrate explosives. [J]. Blasting, 2011, 28(3): 97-100.
- [15] 刘丽梅, 肖国, 夏建才, 等. 改性铵油炸药的热化学计算与分析[J]. 煤矿爆破, 2014(1): 30-33.
- LIU L M, XIAO G, XIA J C, et al. Theoretical calculation for the thermochemistry of modified ANFO explosive [J]. Coal Mine Blasting, 2014(1): 30-33.
- [16] OGLE R A. Dust explosion dynamics[M]. Elsevier, 2016: 55-60.
- [17] KLAPÖTKE T M, WITKOWSKI T G. 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55): thermally stable explosive with outstanding properties [J]. ChemPlusChem, 2016, 81(4): 357-360.