

无梯岩石铵脲炸药研究

殷海权 王国良 杜凤沛 贡桂红

范时俊 王 进 张正杰 张林鹏

(西安近代化学研究所)

摘要 本文描述一种不含梯恩梯的岩石铵脲炸药。即采用复合硝酸脲代替梯恩梯作敏化剂,这种炸药具有毒性小、机械感度低、爆炸性能和贮存性能优良等特点。文中论述了提高复合硝酸脲爆炸性能的技术途径,讨论了影响复合硝酸脲、铵脲炸药性能的因素及无梯铵脲炸药的热分解行为,提出了估算工业炸药爆速和评估无梯铵脲炸药质量可靠性计算数学模型。实验和理论计算结果十分一致。

关键词 工业炸药 敏化剂 硝酸脲

1 绪 言

长期以来,粉状2号工业岩石硝铵炸药一直采用含量为11%的梯恩梯(TNT)作敏化剂,以致存在毒性大、严重危害工人健康、污染环境等问题。80年代以来,在试图寻找其它活性物质以代替TNT作敏化剂方面开展了大量探索研究。Frederlick^[1]曾试用强氧化剂重铬酸钾、高猛炸药和有机硝酸盐硝酸胍等,但重铬酸钾显著增加制品的机械感度,难以在实际生产中使用;高猛炸药在加工过程安全性差,无法轮碾加工。80年代末期,Edamura Koji^[2]将硝酸脲(XN)应用到粉状工业炸药领域,但当添加20%纯硝酸脲作敏化剂时,产品的爆速(D)和殉爆距离(s)均未达到岩石硝铵炸药的技术指标。因此研制一种组分内不含梯恩梯,使用安全,物化和爆炸性能优于2号岩石铵梯炸药的新型粉状工业炸药,以彻底消除TNT炸药在加工使用过程中对工人的毒害,具有重要的实际意义。为了实现上述目的,设计了起关键作用的非梯敏化剂——复合硝酸脲(FXN),它由含有0.5%~1.0%的助爆剂、1%表面活性剂和0.1%中定剂组成,以代替TNT。

2 FXN 设计

2.1 助爆剂的引入

实验研究了不同均匀分子分散的XN-助爆剂二元混晶体系的性能,参见表1。

从表1数据可见:CB(二硝基呋喃)等有机杂环化合物具有负生成热、键能小、能阶低、易引发等特点^[3],故可明显提高FXN的爆炸性能和DDT性能。

表1 XN-助爆剂体系的性能
Table 1 Properties of XN-explosive aid system

体系配方	D ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	s (cm)	体系配方	D ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	s (cm)
100%XN	3100	4.0	5% RDX+95%XN	4050	8.5
9%TATB+91%XN	3960	4.0	6%PETN+94%XN	4040	8.0
9%HNS+91%XN	4000	5.0	5%CB+95%XN	4100	8.0
0.5%RDX+99.5%XN	3804	6.0	5%HMX+95%XN	4350	9.0
8%DNT+0.5%RDX+91.5%XN	4060	7.5			

2.2 表面活性剂的选择

爆轰反应速率与组元粒度直径平方成反比^[4]的函数关系为:

$$dF/dt = -6D_0C_0/\rho d_0^2(1-F)^n \quad (1)$$

积分(1)式得

$$F = 1 - 1/(1 + 2D_0C_0/\rho d_0^2 t)^{1/n} \quad (2)$$

式中: F 为反应分数, %; D_0 为扩散系数; C_0 为扩散成分的体积浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ρ 为密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; d_0 为组元粒度, μm ; t 为反应时间, s ; n 为常数, $4/3$ 。

故在 FXN 制备过程中, 引入起良好分散作用和晶形改良作用的表面活性剂, 以获得鳞片状细晶 FXN。研究了不同类型表面活性剂对 FXN 性能的影响, 参见表 2。

表2 表面活性剂的影响
Table 2 Effect of surfactant on the properties of FXN

表面活性剂				制品性能				
类型	代号	含量 (%)	外观	吸湿点 (%)	包覆效果	松密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	s (cm)	D ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
空白		0	白色粒状	64.0	差	0.97	6.0	3700
阳离子型	YG-1	1	浅黄粒状	66.5	差	0.94	7.0	3930
非离子型	SP-80	1	白色粒状	66.7	差	0.98	7.0	4019
阴离子型	油酸钠	1	白色鳞片状	66.1	较好	0.90	7.5	3998
阴离子型	JG-02	1	白色鳞片状	65.0	好	0.85	8.0	3980
复合型	YN+ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1	白色鳞片状	66.8	好	0.90	8.0	3898

由表 2 表明: JG-02 阴离子表面活性剂的分散、发泡能力优良, 价廉, 可使 XN 晶体由粒状转为鳞片状, 大大提高了产品的爆轰敏感度。当分散相为液态时, JG-02 用量为 0.2%~0.4%, FXN 可达到设计要求。

2.3 中定剂的应用

采用苯脲类中定剂中和黑索今晶间酸, 可使炸药安定性明显提高的方法, 在 FXN 中加入微量 I 号中定剂, 使中定剂在 FXN 晶体中吸收游离酸和分解产物。试验证明: 加入中定剂后的 FXN, 其贮存性能稳定。

2.4 FXN 制备的优化设计^[4]

应用可减少实验量的田口方法,进行了生产 FXN 的优化工艺正交设计,参见表 3。

表 3 正交实验结果

Table 3 The results of orthogonal experiment

编号	反应温度 (°C)	表面活性剂含量 (%)	助爆剂含量 (%)	反应环境[H ⁺] (%)	标准条件下 s (cm)
1	50	4	3	+2	8.0
2	65	2	3	-2	8.5
3	80	1	3	0	8.0
4	50	2	2	0	7.0
5	65	4	2	-2	7.5
6	80	1	2	+2	6.5
7	80	1	1	-2	5.0
8	65	2	1	+2	5.5
9	50	4	1	0	5.5

由表 3 数据的直观分析,可以发现助爆剂含量影响显著,考虑反应安全性、成本等因素,即可筛选出生产 FXN 的最优工艺条件。参考设计原则^[6],设计出一步法液-液相合成高性能 FXN 的生产工艺,安全地制备出性能优良的 FXN。

3 无梯岩石铵脲炸药组分及含量的确定^[7,8]

在选定主体组分氧化剂、可燃剂、敏化剂及改良剂的基础上,配制十余个配方,解决了敏化剂质量标准、生产工艺、改良剂含量等关键技术,经测试 s 和 D、生产工艺性、贮存稳定性、工程应用效果和成本价格考察等,优选得到综合性能优良的无梯铵脲炸药,其最佳配方(AN-Y-1)为硝酸铵/木粉/复合硝酸脲(FXN)/复合改良剂(防潮剂、FS-1 分散剂和 EF 引发剂),其各组分含量(质量%)如下:

硝酸铵	70~85
木粉	3~6
复合硝酸脲	10~20
复合改良剂	1.5~4.0

依据多元工业炸药($C_aH_bF_cN_dO_eCl_fAl_gS_{th}$)爆轰参数工程计算式^[9]

$$W = 22.4 \sum n_i \quad (3)$$

$$Q_0 = Q_1 - Q_2 \quad (4)$$

$$D = [NQ_0(1 - W_0)]^{1/4}(\theta + \delta\rho_0) \quad (5)$$

式中: W 为爆容, L/kg; n_i 为爆炸产物中组元 i 的摩尔数, mol; Q_0 为定容爆热, kJ/kg; Q_1 为爆炸产物总定容的生成热, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Q_2 为原材料的生成热, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; D 为爆速, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; N 为每克炸药生成气体摩尔数, mol; W_0 为产物中三氧化二铝质量, kg; ρ_0 为药卷密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; θ 为截距, 1.0; δ 为斜率, 0.4。

将 AN-Y-1 炸药按化学式 $C_{0.418}H_{5.006}N_{2.347}O_{3.566}S_{10.001}$ 和 (3)~(5) 式进行计算, 即可算得

AN-Y-1 的炸药 $D=3450\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\rho_0=0.98\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 其实测值 D 为 $3470\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 理论计算值与实测值相符。

4 AN-Y-1 炸药主要示性数

按检测标准测得 AN-Y-1 无梯炸药主要示性数, 并与其它岩石硝铵炸药对比列于表 4。

表 4 无梯铵脲炸药主要性能

Table 4 Properties of non-TNT rock explosive based on nitrates of urea and ammonium

项 目	AN-Y-1 炸药	制式 2 号岩石铵梯炸药	HF 粉状炸药	RF 粉状炸药
组分	无梯无柴油	含 TNT 11%	NH_4NO_3 改性	含 TNT
$\rho_0/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.9~1.0	0.95~1.0	0.95~1.05	0.95~1.10
$D/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	3400~3600	3340~3600	3300~3500	3300~3520
猛度/(mm)	12.5~13.5	12	13~14	13~14
撞击感度/(%)	0~2	24~36	0~10	20~24
摩擦感度/(%)	0~8	16~20	0~10	0
爆发点/($^{\circ}\text{C}$)	317	308		
$s/(\text{cm})$	8.5	5	5~6	5~6
吸湿性	小	大	小	小
毒性	低	高	较低	较低
污染环境	低	高	较低	较低

注: HF 为系列以改性 NH_4NO_3 为主体组分的粉状炸药; RF 为系列铵梯油粉状炸药。

5 讨 论

5.1 助爆剂的含量对复合硝酸脲的性能影响

据实验数据及方差分析认为:在选定助爆剂和表面活性剂的条件下,除了反应温度和反应环境有较重要影响外,组分中助爆剂含量是影响 FXN 性能的关键,试验了不同助爆剂在不同含量下对 FXN 的 D 和 s 的影响,其结果列于表 5。

表 5 助爆剂含量对 FXN 爆轰性能的影响

Table 5 Effect of explosive aid content on FXN detonation performance

ZB			HR			CB		
含量 (%)	D ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	s (cm)	含量 (%)	D ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	s (cm)	含量 (%)	D ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	s (cm)
0	3100	4.0	0.0	3100	4.0	0.0	3100	4.0
5	3685	6.0	0.3	3550	5.5	1.0	3708	6.0
10	4045	7.0	0.5	3824	6.0	2.0	3865	7.0
15	4293	8.0	1.0	3924	7.0	3.0	3980	8.0
20	4371	9.0	2.0	3970	7.5	4.0	4030	8.5
30	4650	10.0	5.0	4050	8.5	5.0	4100	9.0

以表 5 数据为基础,给出了 FXN 中助爆剂含量与主要爆轰性能关系曲线,见图 1 和

图 2。

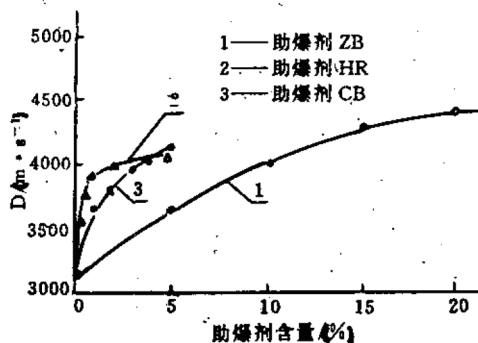


图 1 助爆剂含量与爆速关系曲线

Fig. 1 Relationship of explosive aid content vs detonation velocity

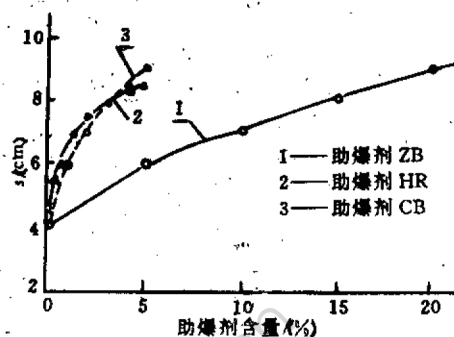


图 2 助爆剂含量与殉爆距离关系曲线

Fig. 2 Relationship of explosive aid content vs gap-distance

从图 1 和图 2 可见:生成热为负的助爆剂 HR 和 CB 对 FXN 的爆轰性能影响十分显著,当它们的添加量为 0.8%~1.0%时,FXN 的 D 和 s 均可满足设计要求。

5.2 FXN 性能对 AN-Y-1 炸药质量的影响

在采用 FXN 代替 TNT 作为敏化剂的试验中发现:FXN 的质量稳定性明显地影响产品性能优劣,参见表 6 数据。

表 6 FXN 质量对 AN-Y-1 炸药性能的影响

Table 6 Effect of FXN quality on AN-Y-1 explosive property

FXN 殉爆距离 s_0 /(cm)	AN-Y-1 炸药殉爆距离 s_R /(cm)
3.5	4.5
4.0	5.0
4.5	6.0
5.0	6.5
5.5	7.0
6.0	7.5

由表 6 数据进行线性回归,可求得 AN-Y-1 炸药的 s_R 与 FXN 的 s_0 的关系方程:

$$s_R = a_0 + b_0 s_0 \quad (6)$$

用最小二乘法求得常数 a_0 、 b_0 和相关系数 r_0 为: $a_0=0.25$, $b_0=1.2286$, $r_0=0.992$ 。则关系方程为:

$$s_R = 0.25 + 1.2286 s_0 \quad (7)$$

由公式(7)可绘制出 FXN 的 s_0 与 AN-Y-1 的 s_R 关系曲线,用图 3 表示。

用式(7)或图 3 可方便地求得用不同殉爆距离的 FXN 制得 AN-Y-1 炸药的殉爆性能。

5.3 AN-Y-1 炸药可靠性评估

采用殉爆距离(s)作为评估 AN-Y-1 炸药的可靠性参数^[10],评估 AN-Y-1 炸药的可

靠度 R , R 定义为在规定条件下和规定时间内其 s 达标的概率。按规定,在六个月贮存期内,可靠性指标 s 的判断为:

$$\begin{aligned} s_1 &\geq 5\text{cm} & t &= 0 \\ s_1 &\geq 3\text{cm} & t &\leq 6\text{月} \end{aligned} \quad (8)$$

由于工业炸药的 s 属于成敗型试验结果,所以可用计数数据方法来评估其可靠度^[11]。对于无失效样本数($F=0$, $n=K$)的可靠性计算,当批量 $N \geq 10n$,无置信水平 γ 下,可靠度 R 可借助二项分布数学模型求出:

$$R = \sqrt[n]{1-\gamma} \quad F=0 \quad (9)$$

式中: F 为失效数; γ 为置信度; n 为连续试验次数; R 为可靠度; N 为批量(每批 200kg 量,可装药条 1333 管)。

由公式(9)可得出:

$$\lg R = \frac{1}{n} \lg(1-\gamma) \quad (10)$$

$$\text{则试验次数} \quad n = \lg(1-\gamma) / \lg R \quad (11)$$

一般来说,民品的风险率 β 低于军品,故认为风险率 β 为 20%,则置信度

$$\gamma = 1 - \beta \quad (12)$$

$\gamma=0.8$, 则 R 不应低于 0.8, 代入公式(11)

$$n = \lg(1-0.8) / \lg 0.8 = 7$$

表示批量生产检测时,实验检测 s 应在七次以上,并且在连续试验过程中不允许出现失效样本。表 7 列出了 AN-Y-1 炸药在六个月贮存期内可靠性检查结果, R 值均达到可靠度指标。

表 7 贮存期内可靠性检测结果

Table 7 Results of reliability inspection in storage life

项 目	现 场	一个月	二个月	四个月	六个月
实测 s /(cm)	7.0	7.0	7.0	7.0	6.0
失效判据值/(cm)	3	3	3	3	3
试验次数 n	8	9	10	10	12
失效数 F	0	0	0	0	0
试验可靠度 R	0.818	0.836	0.851	0.851	0.874

5.4 AN-Y-1 炸药的热分解行为

应用差示扫描量热法(DSC),研究了 AN-Y-1 炸药的热分解行为,得到热分解图谱,见图 4。

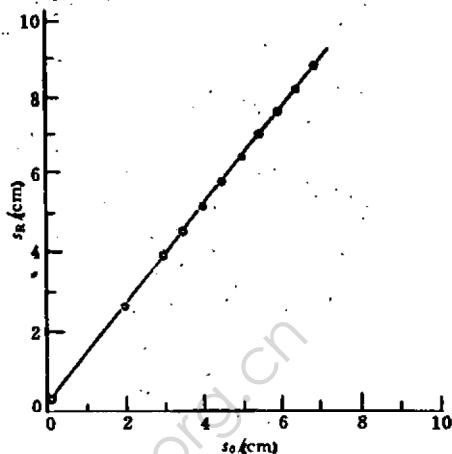


图 3 FXN 的 s_o 与 AN-Y-1 炸药殉爆性能关系曲线

Fig. 3 Relationship of FXN gap-distance vs AN-Y-1 explosive gap property

从图 4 可见, AN-Y-1 炸药的初始热分解温度为 135℃, 高于炸药轮碾加工时热混工艺温度(90℃), 而且经数百吨批量生产实践证明, 生产过程安全, 故无梯 AN-Y-1 炸药热安定性良好。

6 结 论

采用高性能复合硝酸脲代替梯恩梯, 作为粉状工业炸药的敏化剂, 不仅简化了工艺、原料来源丰富, 而且可制得毒性小、能量高、机械感度低、热安定性好、爆炸和贮存性能优良的无梯岩石铵脲炸药, 在岩石爆破和城市拆除爆破作业中应用效果良好, 可望在其它能源开采或露天、无瓦斯、无粉尘爆炸危险矿井的爆破工程中广泛应用。

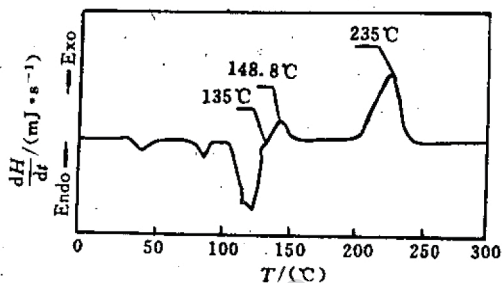


图 4 AN-Y-1 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of AN-Y-1 explosive

致谢: 作者感谢华北工学院叶毓鹏教授、西安建筑科技大学高金石教授和西安近代化学研究所胡荣祖研究员在配方设计、应用试验及性能测试方面给予的指导和协助。

参 考 文 献

- 1 Frederlick K B. USP 4830687, 1982.
- 2 Eur. Pat 237274, 1987.
- 3 殷海权等. 岩石破碎理论和实践. 西安: 陕西科学技术出版社, 1992. 437~477
- 4 Cheung H. UCID-13962, 1971.
- 5 杜风沛. 粉状工业炸药新型复合敏化剂及其应用研究(硕士学位论文). 西安近代化学研究所, 1994.
- 6 叶毓鹏. 炸药工程设计. 北京: 国防工业出版社, 1988. 7~10
- 7 殷海权等. 无梯岩石硝铵炸药. 中国发明专利 92103824.0, 1992.
- 8 Yin Haiquan, Wang Guoliang, et al. Non-TNT Ammonium Nitrate Explosive. CA, 1993, 119: 120714h.
- 9 殷海权. 民用含铝炸药设计中若干问题探讨. 爆破器材, 1984(2): 4~7
- 10 殷海权等. 粉状工业炸药质量可靠性评估. 中国第五届爆破工程学术会议文集. 武汉, 1993. 271~274
- 11 谢高第. 火工品可靠性评估方法, GJB376-87.

INVESTIGATION OF NON-TNT ROCK EXPLOSIVE BASED ON NITRATES OF UREA AND AMMONIUM

Yin Haiquan Wang Guoliang Du Fengpei Gong Guihong

Fan Shijun Wang Jin Zhang Zhengjie Zhang Linpeng

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute)

ABSTRACT This paper describes a non-TNT rock explosive based on nitrates of urea and ammonium. The complex urea nitrate is used as a sensitizer instead of TNT to make a low toxic rock explosive with low mechanical sensitivity, high performance and good storage property. The factors influencing on the properties of complex urea nitrate and the non-TNT explosive, the way to improve the complex and the thermal decomposition behavior of the non-TNT rock explosive are discussed.

KEY WORDS industrial explosive, sensitizer, urea nitrate.