

· 试验研究 ·

煤矿许用粉状硝酸炸药抗爆燃性研究

吴洁红, 夏斌, 刘遵义, 周广来, 刘启发

(煤炭科学研究总院 爆破技术研究所, 安徽 淮北 235039)

摘要:文章通过对国内现有煤矿用粉状铵梯炸药及针对粉状铵梯炸药的缺陷而研制的粉状炸药抗爆燃性的实验研究,分析了炸药爆燃引燃的理论基础和引燃条件。结果表明,传统的铵梯炸药的抗爆燃性最差;铵梯炸药中木粉经过改性或取消木粉可以显著降低硝酸类炸药爆燃发生的可能性,粉状乳化炸药的抗爆燃性最好。

关键词:粉状硝酸炸药;抗爆燃;引燃;测试

中图分类号:TD235.21⁺.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-496X(2005)10-0005-04

Study of Anti-deflagrability of Permissible Powdery Contained Ammonium Nitrate

WU Jie-hong, XIA Bin, LIU Zun-yi, ZHOU Guang-lai, LIU Qi-fa

(Blasting Technology Research Institute of CCRI, Huaibei 235039, China)

Abstract: In this paper, the measuring method on the new deflagration has been designed. The anti-deflagrability of the powdery explosive contained ammonium nitrate and trinitrotoluene for coal mine and the new powdery explosives are researched. The theory base and igniting condition of explosive deflagration are analyzed. The results showed that the anti-deflagrability of the traditional powdery explosive contained ammonium nitrate and trinitrotoluene for coal mine are worst. Improved or canceled the wood powder in the powdery explosive contained ammonium nitrate and trinitrotoluene for coal mine can reduce anti-deflagrability. The anti-deflagrability of powdery emulsion explosive are best.

Key words: powdery contained ammonium nitrate; anti-deflagrability; igniting; measuring

炸药燃烧转爆轰(DDT)的研究,国内外在这方面的研究较早,测试手段也较完善,由于生产、使用和运输的需要,对较敏感炸药的DDT的研究较为深入,对炸药特别是猛炸药的引燃条件、影响因素等都有较为全面的研究。本文所说的煤矿炸药的抗爆燃性^[1]是指煤矿炸药在井下爆破过程中,炸药由于其爆炸性能,初始冲量以及其它一些因素,使炸药不能正常引爆而形成的不稳定的爆炸燃烧或缓慢燃烧。国内外学者对煤矿炸药在使用中的抗爆燃性以及引燃条件的实验研究较少,理论研究几乎空白,资料显示炸药出现爆燃主要有两方面原因:一是使用过程中的爆破工艺和爆破参数是否与使用的炸药相匹配;二是炸药本身的成分及性能影响。其中炸药本身的成分及性能是使用过程中是否发生爆燃的决定因素。

1 炸药的引燃理论

假设将炸药置于温度为 T_0 的恒温条件下,并受

到热激发的一个化学系统^[2]。系统图如图1所示。

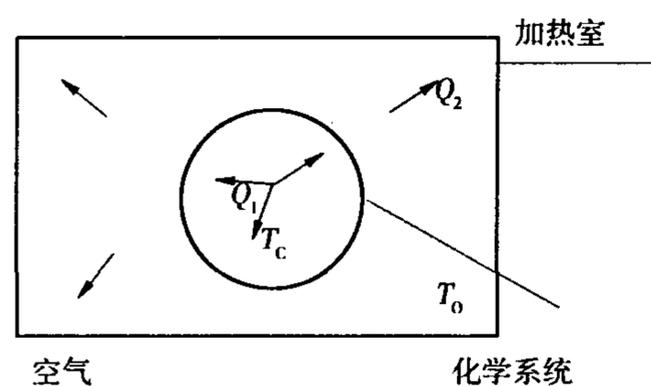


图1 受到稳定热激发的化学系统

存在一个临界温度 T_c 使得:

(1)如 $T_0 \leq T_c$,单位时间里产生的热量低于或等于单位时间里散失的热量,即 $Q_1 \leq Q_2$,这种情况下状态是稳定的,系统内不会出现热分解自燃。

(2)如 $T_0 > T_c$,单位时间里产生的热量大于单位时间里散失的热量,即 $Q_1 > Q_2$,这时条件是不稳定的。由于热量不能及时的传出,就会导致热分解自燃。温度 T_0 越接近 T_c ,炸药发生上述反应的可

能性就越大。

由谢苗列夫的热燃烧理论可知,用这个模型可以简单而明确地说明炸药热分解自燃现象与自身化学反应和外界热作用之间的相互关系。首先,炸药在温度 T 时,单位时间里由于发生化学反应而放出的热量为 Q_1 ,此放热量与单位质量的炸药产生的热量 q 和化学反应速率 W 的关系式即:

$$Q_1 = q \cdot W \quad (1)$$

并认为初始分解过程属于单分子分解反应,化学反应速度可以用阿累尼乌斯方程来表示,即:

$$Q_1 = m \cdot q \cdot A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

式中 m ——炸药的质量。

与此同时,在单位时间里系统因热传导而散失的热量为:

$$Q_2 = \lambda S(T - T_0) \quad (3)$$

式中 λ ——导热系数;

S ——传热面积;

T_0 ——环境温度。

炸药发生热分解自燃的条件必须满足2个条件^[3],即不但 Q_1 和 Q_2 在该点的数值相等,而且由这2个方程绘出的2条曲线的斜率也相等,即:

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

$$dQ_1/dT = dQ_2/dT \quad (5)$$

由这2个临界条件得到:

$$m \cdot q \cdot A \cdot \exp(-E_a/RT_c) = \lambda S(T_c - T_0) \quad (6)$$

$$\frac{m \cdot q \cdot E_a \cdot A \cdot \exp(-E_a/RT_c)}{RT_c^2} = \lambda S \quad (7)$$

由此二式消去 λS ,得到:

$$(T_c - T_0)/(RT_c^2/E_a) = 1 \quad (8)$$

其解为:

$$T_c = \frac{1 \pm (1 - 4RT_0/E_a)^{1/2}}{2R/E_a} \quad (9)$$

对于炸药热分解来说,带正号的解应当取消,由于 RT_0/E_a 的值是很小,取上式在 RT_0/E_a 附近的级数展开

$$T_c = T_0 + RT_0^2/E_a + 2R^2T_0^3/E_a^2 + \dots \quad (10)$$

由于 RT_0/E_a 的值很小,可忽略上式中第三项后各项,得:

$$T_c = T_0 + RT_0^2/E_a \quad (11)$$

炸药的热分解自燃前升温

$$\Delta T_c = RT_0^2/E_a \quad (12)$$

上式表示如果系统升温 $\Delta T_c < RT_0^2/E_a$,则热分解自燃是不可能发生的;

如果系统升温 $\Delta T_c > RT_0^2/E_a$,则热分解自燃必然发生。

炸药是否会发生热分解自燃,不仅与配方有关而且与周围环境或介质的传热条件有关。由公式(3)可以看出,对处于相同温度下的同一组分配方的炸药,因其介质的传热系数不同,发生热燃烧时的发火温度也不尽相同。

2 实验研究与分析

2.1 实验测试系统及实验方法

经验表明在高温高压作用下炸药易出现爆燃,因此要保证整个实验是在高温高压条件下进行。实验测试系统是由爆燃白炮、压电式压力传感器、前置放大器、记录仪等组成。考虑到传感器在使用时只要被测击波不是正入射都存在掠入射造成的上升时间,而不管它的固有上升时间有多快,自振频率有多高,上升时间都会引起测量误差,实验选择压电式传感器的压面是正入射,传感器的轴向指向爆心,测试系统如图2。其中爆燃白炮是煤矿用炸药抗爆燃性测定方法和判定规则(MT378-1995)中规定的实验装置。由于实验条件所限,记录仪没有计算机接口因此不能处理图形,记录仪上记录的图形在每一次实验过后用数码相机拍照留用。

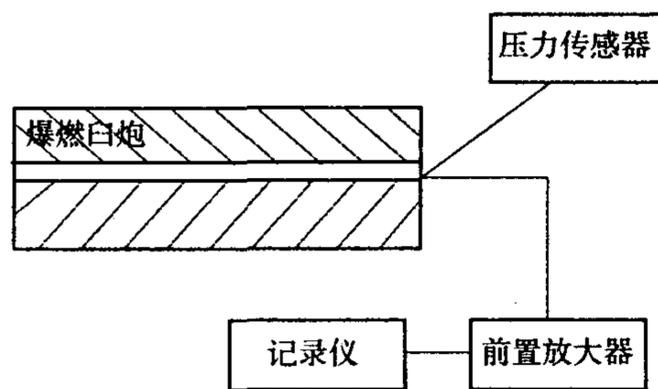


图2 测试系统图

实验选择了国内目前煤矿中使用较多的煤矿许用铵梯炸药品种以及针对煤矿许用铵梯炸药的一些性能缺陷如抗爆燃性较差而研究的新型粉状硝铵炸药产品。选择有代表性的配方炸药进行实验,用2号煤矿抗水铵梯炸药和黑火药做主动药包,分别使用15g 2号煤矿抗水铵梯炸药和25g、30g、35g黑火药进行实验,黑火药是没有造粒的,密度为0.9 kg/cm³。被动药包为硫酸纸改装的,直径为35 mm。受试样品每次试验10次。

2.2 炸药组分

由于炸药的成分决定其爆炸性能和安全性能,实验选择了国内煤矿使用较多的2号和3号煤矿许用铵梯炸药、改性的粉状硝酸铵类炸药(少梯、无梯、改性木粉)、粉状乳化炸药,这些炸药品种几乎含盖了国内所有的粉状炸药。实验炸药的成分如表1。

表1 炸药组分

炸药名称	硝酸铵 /%	梯恩梯 /%	消焰剂 /%	木粉 /%	其它 /%
2号煤矿许用铵梯炸药	71	10	15	4	—
3号煤矿许用铵梯炸药	66	10	20	3	—
3号抗水煤矿许用铵梯炸药	66	10	16	2.5	0.3
3号煤矿许用膨化硝酸铵炸药	84	—	10	3	3
3号煤矿少梯粉状硝酸铵炸药	74	3	16	3.5	3
二级煤矿许用高能无梯粉状炸药	83	—	12	—	5.0
3号煤矿新型粉状无梯炸药	77	—	16	3.5	2.5
二级煤矿许用粉状乳化炸药	84	—	4	—	5
三级煤矿许用粉状乳化炸药	78	—	9	—	5

2.3 实验结果及分析

每个受试样品每次试验10炮,由于环境温度、湿度对试验结果有影响,所以选择两个试验温度、湿度相差较大的条件来试验。试验环境温度4~6℃,相对湿度55%粉状炸药试验的爆燃测试结果如表2;试验环境温度28℃,相对湿度70%~80%粉状炸药试验的爆燃测试结果如表3。

表2 爆燃测试结果

炸药名称	炸药 15 g	黑火药 25 g	黑火药 30 g	黑火药 35 g
2号煤矿许用铵梯炸药	未燃	未燃	全燃2次	全燃3次
3号煤矿许用铵梯炸药	未燃	未燃	全燃3次	全燃6次
3号抗水煤矿许用铵梯炸药	燃1次	未燃	全燃3次	全燃5次
3号煤矿许用膨化硝酸铵炸药	半燃1次	未燃	半燃1次	全燃3次
3号煤矿少梯粉状硝酸铵炸药	半燃1次	未燃	全燃1次	全燃3次
二级煤矿许用高能无梯粉状炸药	未燃	未燃	未燃	半燃1次
3号煤矿新型粉状无梯炸药	未燃	未燃	半燃1次	半燃2次
二级煤矿许用粉状乳化炸药	未燃	未燃	未燃	半燃1次
三级煤矿许用粉状乳化炸药	未燃	未燃	未燃	半燃1次

表3 爆燃测试结果

炸药名称	炸药 15 g	黑火药 25 g	黑火药 30 g	黑火药 35 g
2号煤矿许用铵梯炸药	全燃2次	未燃	全燃8次	—
3号煤矿许用铵梯炸药	全燃5次	未燃	全燃	—
3号抗水煤矿许用铵梯炸药	全燃3次	未燃	全燃	—
3号煤矿许用膨化硝酸铵炸药	全燃1次 半燃1次	未燃	全燃2次	全燃4次
二级煤矿许用高能无梯粉状炸药	全燃1次	未燃	全燃2次	全燃3次 半燃3次
二级煤矿许用粉状乳化炸药	全燃1次	未燃	全燃2次	全燃3次
三级煤矿许用粉状乳化炸药	半燃1次	未燃	全燃3次	全燃3次

主动药包引爆或引燃后,压力突然升高,测试的压力范围是750~200 mV,压力作用的时间范围在20~90 ms。

实验结果显示,用2号煤矿许用铵梯炸药作为主动药包引爆的瞬间压力要比用黑火药引燃的瞬间压力要大许多,但后者的延迟时间要长,而且不同的厂家生产的2号煤矿许用铵梯炸药实验结果不同(混合炸药具有性能的不稳定性);被测炸药出现爆燃后测试结果没有明显的压力升高,这可能与被测药包的药量较小有关;测试的环境温度和湿度对炸药的抗爆燃性能的影响较大,也就是说炸药的爆燃发生受温度和湿度的影响较大;传统的铵梯炸药的抗爆燃性最差;铵梯炸药中木粉经过改性或取消木粉可以显著降低硝酸铵类炸药爆燃发生的可能性,但不能从根本上解决炸药使用过程中的爆燃发生;粉状乳化炸药的抗爆燃性最好。

2.4 爆燃影响因素分析

(1)炸药组分的影响。传统的铵梯炸药组分中含有梯恩梯,加工工艺是轮碾工艺,各个组分之间很难混合均匀,梯恩梯和硝酸铵在高温下成为热点首先发生分解,而炸药组分中70%以上的成分是硝酸铵和梯恩梯,因此,硝酸铵和梯恩梯的热分解特性对炸药的燃烧起主要作用。粉状乳化炸药是油包水型乳化结构,复合油相与氧化剂相以微米数量级接触,而且炸药成分中含水量较大不含梯恩梯,这种组成抑制了硝酸铵热分解的发生也就抑制了炸药热分解自燃的发生,由于炸药成分中含水量较大即使组分中有初始的热分解发生,分解产生的热量也容易扩散,所以粉状乳化炸药具有更优越的抗爆燃性。

(2)环境温度和压力的影响。化学反应动力学研究表明,炸药发生热分解的初始反应速度只受温度的影响,当温度每升高 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,炸药热分解的速度就大约增加 $2\sim 4$ 倍,由此可知,温度的升高会导致炸药热分解速度的增加,实验结果证实了这一点,当温度升高时,炸药发生爆燃倾向的概率大幅度的提高,因此,为了让实验更加符合实际情况,应该将测试时的温湿度和井下的使用环境温湿度保持一致。

在一定的温度下,炸药处在相对稳定状态,当温度低时,活化分子数目少但当受到外界的高温气体作用下激发,炸药温度升高,活化分子数目将不断增多从而分解速度随之加大,对于铵梯类炸药在外界的温度突然升高后组分中的TNT和硝酸铵首先分解,TNT和硝酸铵首先在分子的最薄弱处断裂,脱掉一个 $-\text{NO}_2$ 分子,同时形成分子碎片,这是炸药热分解的最初阶段,分子碎片是很不稳定,很快地分解产物(如 H_2O , CO_2 , CO 和 NO 等),这个反应称为热分解的第二反应,此阶段反应的放热量大,该反应速度受多种添加剂的影响,木粉能大幅度降低热分解的温度,增加反应活性。

由燃烧理论可知,对于非均相的混合炸药,其燃烧过程是由一系列同时发生在气相、液相和固相中的化学反应及传热、扩散等物理因素构成的一个复杂过程。因此工业炸药的引燃过程也相当复杂,在炸药爆燃实验时,主动药包引爆或引燃后放出的大量的高温高压气体作用在被动药包上,引起被动药包表面及亚表面的易分解的物质首先发生热分解反应,此时放热量较少,由于固相表面放热反应产生的

热量和气相区传递热量使炸药由初温 T_0 上升到燃烧表面温度 T_c ,并且,表面温度随压力的增加而增加,整个反应区很薄,放热反应进一步加快,放热量大幅度增加并随压力上升而减薄,因此环境压力的升高到一定范围能提高燃烧反应速度。

3 结 论

综上所述,粉状炸药的爆燃的引燃条件是炸药热分解温升 $\Delta T_c > RT_0^2/E_a$,则热分解自燃必然发生;环境温度和压力对炸药的爆燃发生影响较大,温度高,压力大,炸药的爆燃易发生。

传统的铵梯炸药的抗爆燃性最差;铵梯炸药中木粉经过改性或取消木粉可以降低粉状炸药的爆燃的可能性,但不能从根本上解决炸药使用过程中的爆燃发生,粉状乳化炸药的抗爆燃性最好。

参考文献:

- [1] 吕春绪,刘祖亮,倪欧琪. 工业炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1994
- [2] 王伯羲,冯增国,杨荣杰. 火炸药燃烧理论[M]. 北京:北京理工大学,1997. 128-129
- [3] 冯长根著. 热爆炸理论[M]. 北京:科学出版社,1988

作者简介:吴洁红(1965-),女,高级工程师,学士,1986年7月毕业于安徽理工大学,现在煤炭科学研究总院爆破技术研究所工作,从事民用爆破器材方面的科研和质检工作,发表论文近10篇。

(收稿日期:2005-07-15;责任编辑:梁绍权)

· 简 讯 ·

国家四部委发出通知

坚决清理纠正国家机关工作人员和国有企业负责人投资入股煤矿的问题

中央纪委、监察部、国务院国有资产监督管理委员会、国家安全生产监督管理总局8月30日联合发出通知,要求坚决清理纠正国家机关工作人员和国有企业负责人投资入股煤矿的问题。

通知指出,清理纠正国家机关工作人员和国有企业负责人投资入股煤矿的问题,既是遏制当前煤矿事故多发的重大举措,也是从源头上预防和治理腐败的重要内容。通知要求,要加强领导,狠抓落实,确保清理纠正工作取得实效。清理纠正的范围是:各级党的机关、国家机关、人民团体、事业单位的工作人员和国有企业负责人投资入股煤矿的人员。凡本人或以他人名义已经投资入股煤矿(依法购买上市公司股票的除外)的上述人员,要在2005年9月22日之前撤出投资,并向本单位纪检监察或人事部门报告并登记。各单位纪检监察或人事部门要于9月25日前将本单位清理纠正情况报当地清理纠正工作小组。清理纠正工作小组对个人登记的内容要进行核实。

通知强调,要加强对清理纠正工作的社会监督和舆论监督。对逾期没有如实登记撤出投资或者隐瞒事实真相、采取其他手段继续投资入股办矿的人员,一经查出,一律就地免职,然后依照有关规定严肃处理。