

膨化硝酸铵震源药柱配方的优化设计

陆明 吕春绪 刘祖亮

(南京理工大学化工学院, 南京, 210094)

摘要 在普通硝酸铵中,加入专用表面活性剂和水,进行溶化—真空结晶处理,制得一种含有微气泡的自敏化硝酸铵,这种改性硝酸铵称为膨化硝酸铵。用膨化硝酸铵替代原用普通硝酸铵,震源药柱内装药中的梯恩梯含量降低50%。文中建立了震源药柱内装药配方设计的数学模型。给出了高、中、低爆速膨化硝酸铵震源药柱的三个配方和爆炸特征数据。

关键词 膨化硝酸铵;硝铵炸药;震源药柱;配方设计;最优化;数学模型

中图分类号 TQ564.4+2

震源药柱是在塑料壳体内装填炸药,爆炸后产生地震波,供地质勘探用的成型药柱。现有震源药柱内装药主要是铵梯炸药,根据密度和爆速不同分为三种:高爆速震源药柱(TNT含量42%~60%,爆速大于5000m/s),中爆速震源药柱(TNT含量25%~30%,爆速大于4000m/s)和低爆速震源药柱(TNT含量10%~15%,爆速大于3500m/s)。

由于使用铵梯炸药作为震源药柱的内装药,且梯恩梯含量高,导致以下问题:(1)梯恩梯毒性大,环境污染严重,生产条件恶劣,职业病发生率高,生产安全性较低;(2)梯恩梯价格较高,产品的原材料成本高;(3)铵梯炸药易吸湿结块,影响贮存性能,使起爆率降低,引起震源药柱半爆或拒爆,给使用带来不良后果。

针对以上问题,在反复探索和研究过程中,认识到解决这些问题的有效途径是提高硝酸铵自身敏感性。在研究爆炸机理和表面化学理论的基础上,经过大量试验,采用特殊表面活性剂和真空强制析晶工艺,制得一种改性硝酸铵——膨化硝酸铵。它含有许多微气泡和相当大的比表面,具有自身敏化的爆炸特性;表面活性剂包覆在硝酸铵颗粒的周围,形成憎水层,有效地降低吸湿性和结块性^[1~3]。用膨化硝酸铵替代原有震源药柱中的普通硝酸铵,可降低震源药柱中的梯恩梯用量;同时改善震源药柱的贮存性能,提高其起爆率。用膨化硝酸铵作为氧化剂制得

的震源药柱称为膨化硝酸铵震源药柱。

1 膨化硝酸铵震源药柱的原材料选择

1.1 氧化剂

膨化硝酸铵自身敏化,性脆易加工,表面性能改善,所以是当然的氧化剂。

1.2 可燃剂

复合燃料油选择的基本原则是:(1)具有较高的燃烧热;(2)与硝酸铵有较高的附着力;(3)易于向内部渗透和在表面铺展;(4)具有较强的憎水性;(5)较好的加工性和较低的成本。显见,必须使用复合油相,经反复试验后选用表面活性剂、液体燃料油和固体燃料的混合物,其配比为5:65:30。

木粉具有多种功能:辅助可燃剂、结块缓冲剂,还有一定的敏化作用;由于价格低廉,来源广泛而得到应用。

1.3 单质炸药

在震源药柱中,单质炸药梯恩梯主要是确保震源药柱所需的高能量,各种环境下的起爆率和高、中、低爆速震源药柱各自的爆速要求。

2 膨化硝酸铵震源药柱内装药配方设计的数学模型的构造及最优化

震源药柱内装药所用膨化硝酸铵炸药配方设计要考虑的主要因素是:爆炸性能(要求能量高,爆速和

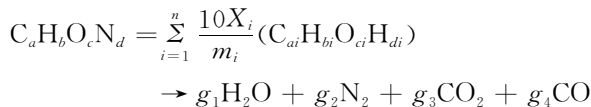
起爆率达到要求)、经济性(如内装药的原材料成本低)、整个炸药的氧平衡情况,其目的是获得性能较佳,成本较低的膨化硝酸铵震源药柱产品^[4]。

2.1 爆炸性能

炸药的能量、爆速等均与炸药的爆热成正比关系,为避免复杂化,选择炸药的爆热 Q_v 这一示性量,作为最优化目标。决定混合炸药能量的最基本的内在因素是配方 (X_1, X_2, \dots, X_n) 和 Q_v 两者之间存在着一定的关系,即目标函数 $Q_v = F(X_1, X_2, \dots, X_n)$ 。

选择 n 种含 C、H、O、N 元素的物质构成集合,这些物质的表达式为 $C_{a_i}H_{b_i}O_{c_i}N_{d_i}$, 分子量为 m_i , 在 1kg 所设计的炸药中的摩尔数为 $10X_i/m_i, i = 1, 2, \dots, n$ 。

按常用的 B-W 规则,在微弱负氧平衡条件下,混合炸药 $C_aH_bO_cN_d$ 的爆炸反应方程式为^[5]



若组分中 n 种物质的定容生成热为 $\Delta H_i, i = 1, 2, \dots, n$, 则

$$Q_v = \Delta H_{H_2O} \cdot g_1 + \Delta H_{N_2} \cdot g_2 + \Delta H_{CO_2} \cdot g_3$$

$$+ \Delta H_{CO} \cdot g_4 - \sum_{i=1}^n \frac{10}{m_i} X_i \cdot \Delta H_i$$

2.2 经济性

若组分中 n 种物质的单价为 P_i (元/kg), $i = 1, 2, \dots, n$, 则成本约束为

$$\sum_{i=1}^n P_i X_i \leq \frac{1}{10} P$$

式中, P 为所设计震源药柱内装药的吨原材料成本。

2.3 氧平衡

设所选择的 n 种物质的氧平衡为 $\alpha_i, i = 1, 2, \dots, n$, 则氧平衡约束为

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i X_i = 100\eta$$

式中, η 为所设计的震源药柱内装药的整体氧平衡,一般取 $\eta \leq 0$ 。

2.4 变量和

变量的取值应满足

$$\sum_{i=1}^n X_i = 100 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

2.5 变量上下界

$$s_i \leq X_i \leq t_i \quad i = 1, 2, \dots, n$$

s_i, t_i 是变量合理的取值范围的上下限,由实验和经验确定。

3 膨化硝酸铵震源药柱内装药配方设计的数学模型表达式

膨化硝酸铵震源药柱的主要原料的物化参数见表 3.1^[5]。

表 3.1 原材料物化参数表

Tab. 3.1 Physical chemistry parameters of raw materials

序号	原材料名称	分子式	分子量	生成热 /kJ · mol ⁻¹	氧平衡 %	成本 /元 · kg ⁻¹
1	硝酸铵	H ₄ O ₃ N ₂	80	353.46	+20	1.40
2	木粉	C ₁₅ H ₂₂ O ₁₀	362	1649.43	-137	0.40
3	柴油	C ₁₆ H ₃₂	224	660.44	-342	2.20
4	石蜡	C ₁₈ H ₃₈	254	558.03	-346	5.00
5	梯恩梯	C ₇ H ₅ O ₆ N ₃	227	41.93	-74	7.25

将表 3.1 中的有关数据代入上述数学模型可得目标函数

$$\text{Max} Q_v = 51.084X_1 - 50.653X_2$$

$$- 180.317X_3 - 173.169X_4 + 15.759X_5$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 20X_1 - 137X_2 - 342X_3 \\ \quad - 346X_4 - 74X_5 = 100\eta \\ X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 = 100 \\ \text{约束条件} \left\{ \begin{array}{l} 1.4X_1 + 0.4X_2 + 2.2X_3 \\ \quad + 5.0X_4 + 7.25X_5 \leq \frac{P}{10} \\ s_i \leq x_i \leq t_i \end{array} \right. \end{array} \right.$$

上述数学模型中的 s_i, t_i, P 可根据高、中、低爆速的不同并结合实验经验进行确定。

对于高爆速膨化硝酸铵震源药柱: $70 \leq X_1 \leq 80, 0.5 \leq X_2 \leq 2, 0.5 \leq X_3 \leq 1.5, 0.5 \leq X_4 \leq 1, 18 \leq X_5 \leq 25, P = 2600$ 。

对于中爆速膨化硝酸铵震源药柱: $80 \leq X_1 \leq 90, 0.5 \leq X_2 \leq 3, 0.5 \leq X_3 \leq 1.5, 0.5 \leq X_4 \leq 1, 8 \leq X_5 \leq 13, P = 2100$ 。

对于低爆速膨化硝酸铵震源药柱: $82 \leq X_1 \leq 93, 5 \leq X_2 \leq 10, 0.5 \leq X_3 \leq 1.5, 0.5 \leq X_4 \leq 1, 2 \leq X_5 \leq 6, P = 1650$ 。

数学表达式中的氧平衡 η 可根据计算的实际情况进行调整。

4 计算结果和实验验证

4.1 计算结果

上述数学模型用计算机计算得到的膨化硝酸铵震源药柱的高、中、低爆速三种配方和爆热、氧平衡、原材料成本见表 4.1。

4.2 设计配方的爆炸性能

按表 4.1 的配方比例,将膨化硝酸铵、木粉、复

合油相和梯恩梯称量备好,用轮碾机进行混制。投料顺序为:先加入膨化硝酸铵和木粉在 60~80℃ 碾压 10min,再加入复合油相并碾压 10min,在 60~70℃ 加入梯恩梯碾压 5min 后出料得半成品,凉药后装入 $\Phi 60\text{mm}$ 塑料筒中并封口,即得膨化硝酸铵震源药柱。所设计的膨化硝酸铵震源药柱的爆炸性能列于表 4.2 中。

表 4.1 膨化硝酸铵震源药柱配方

Tab. 4.1 Prescription of expanded ammonium nitrate seismic explosive columns

品种	膨化硝酸铵 %	梯恩梯 %	木粉和复合油相 %	爆热 /kJ·kg ⁻¹	氧平衡	原材料成本 /元·t ⁻¹
膨化硝酸铵高爆速震源药柱内装药	80.00	18.50	1.50	4 176.15	-0.018 15	2 500
膨化硝酸铵中爆速震源药柱内装药	84.00	11.98	4.02	4 095.81	-0.005 00	2 100
膨化硝酸铵低爆速震源药柱内装药	86.46	3.70	9.84	3 850.28	-0.010 00	1 550

表 4.2 膨化硝酸铵型震源药柱爆炸性能

Tab. 4.2 Explosive properties of expanded ammonium nitrate seismic explosive columns

品种	密度 /g·cm ⁻³	爆速 /m·s ⁻¹	高低温起爆率		抗水试验起爆率		连续起爆率	
			(-40~50℃)	(-40~50℃)	(0.294MPa, 72h)	(0.294MPa, 72h)	生产 6 个月	生产 6 个月
高爆速药柱	1.16	5 455 5 418						
中爆速药柱	1.07	4 720 4 719	100	100	100	100	10	10
低爆速药柱	0.90	4 003 3 980						

由表 4.1 和表 4.2 可知,即使膨化硝酸铵震源药柱中的 TNT 含量降低了一半多,但其主要性能爆速和各种条件下的起爆率均没有改变。膨化硝酸铵震源药已在国内某厂生产 1 万余吨,产品的实际勘探使用效果说明,其内装药能够满足地震勘探对震源药柱的要求。

5 结论

在专用表面活性剂和真空强制析晶工艺下,制得的膨化硝酸铵,用于震源药柱内装药,其内装药配方经最优化设计、计算和性能测试证明:膨化硝酸铵震源药柱中各自的梯恩梯含量可降低 50% 以上,产品的爆炸性能和贮存性能与原有产品相当。

参考文献

- 吕春绪. 膨化硝酸铵表面化学研究. 南京大学学报, 1995, 31(增刊): 286~290
- Liu Zuliang, Lü Chunxu, Lu Ming. Research and application of expanded ammonium nitrate. In: Ou Yuxing. proceedings of the Beijing third ISPE. Beijing: China Ordnance Society, 1995. 220~224
- Lu Ming, Lü Chunxu, Liu Zuliang. Study on the thermal stability of expanded ammonium nitrate. In: Allen J T. proceedings of 24 th IPS. Monterey U. S. A. : International Pyrotechnics Society, 1998. 365~370
- 唐健军, 白文娟. 多元混合炸药的配方设计及最优化问题. 爆破器材, 1992, 21(5): 1~5
- 云主惠. 浆状炸药的热化学计算. 爆破器材, 1980, 9(2): 1~6

STOICHIOMETRICAL DESIGN AND OPTIMIZATION OF EXPANDED AMMONIUM NITRATE SEISMIC EXPLOSIVE COLUMNS

Lu Ming Lü Chunxu Liu Zuliang

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

Abstract A kind of sensitized ammonium nitrate containing many micro holes is prepared through a dissolution-vacuum crystallization process by adding special surfactants and water into ammonium nitrate. This kind of improved ammonium nitrate will be named expanded ammonium nitrate. The content of TNT in seismic explosive columns is decreased 50% as a result of the use of expanded ammonium nitrate in place of plain ammonium nitrate. A mathematical model for the stoichiometrical design is presented. The stoichiometrical designs and explosive properties of three kinds of expanded ammonium nitrate seismic explosive columns are given.

Key words expanded ammonium nitrate, ammonium nitrate explosive, seismic explosive column, stoichiometrical design, optimization, mathematical model