

doi: 10.3969/j.issn.1006-1576.2012.07.011

熔铸炸药热爆炸临界工艺温度的计算方法

罗一鸣, 王浩, 蒋秋黎, 王伟

(西安近代化学研究所第二研究部, 西安 710065)

摘要: 为评估熔铸炸药装药工艺的热安全性, 提出一种热爆炸临界工艺温度的计算方法。以纯 DNTF 炸药的性能数据, 计算不同工艺温度下的热爆炸延滞期, 并将其与实际工艺处理时间进行比较, 从而确定其热安全水平以及发生热爆炸的临界工艺温度值。计算结果表明: 在常规工艺条件下, 处理 DNTF 炸药不会发生热爆炸反应; 但随着工艺处理量的增加, 发生热爆炸的危险性也会不断增加。该计算方法对于熔铸工艺参数的制定具有重要意义。

关键词: 熔铸炸药; 热爆炸; 临界工艺温度; 爆炸概率; 热爆炸延滞期; DNTF

中图分类号: TJ410.5+2 **文献标志码:** A

Calculation Method of Thermal Explosion Critical Process Temperature of Melt-Cast Explosive

Luo Yiming, Wang Hao, Jiang Qiuli, Wang Wei

(No. 2 Research Department, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to evaluate the thermal safety of melt-cast explosive process, a calculation method of thermal explosion critical process temperature is described. The time to ignition for various process temperatures are calculated by using the performance data of DNTF. Through comparing the calculated value and practical process time, the level of process thermal safety can be classified and critical process temperature can be obtained. The results show that the process of DNTF is safe under normal condition. However, the risk level of thermal explosion will increase as the explosion throughput rises. The calculation method has important significance for the preparation of the melt-cast explosion process parameters.

Key words: melt-cast explosive; thermal explosion; critical process temperature; explosion probability; time to ignition; DNTF

0 引言

熔铸炸药在装药过程中存在着熔融与结晶的相变过程, 导致工艺中存在着大量的热处理过程。在熔铸炸药的整个寿命周期中, 熔铸炸药在整个工艺过程中所经受的热刺激最为强烈, 而炸药在这种热刺激下是否具备足够的安全性, 是最终决定其是否具有应用价值的重要依据。

目前, 含能材料领域开展的热安全性研究, 还主要是集中于材料的本质特性^[1-4], 而对材料在特定工艺条件下所表现出的热安全性研究较少; 因此, 笔者对熔铸工艺条件下炸药的热安全性问题进行初步探讨。

1 熔铸炸药的装药工艺流程

熔铸炸药从原材料到装药成品主要经历了药浆熔混、处理、浇铸、凝固以及装药修整 5 大工序, 在这个过程中炸药所经历的温度变化如图 1 所示。

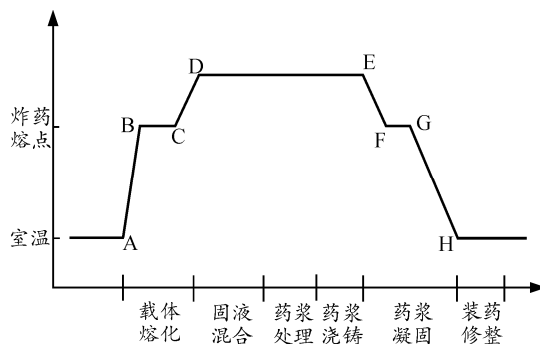


图 1 熔铸工艺温度变化历程

从图 1 可以看出, 在这个工艺过程中, 熔铸炸药从室温升至其熔点(对于多数熔铸炸药, 其熔点介于 80~110 °C 之间)以上的时间为数小时, 对于大型战斗部装药, 这一过程更是长达数十小时。在这个过程中, 炸药经历了其整个生命周期中几乎最为剧烈的环境温度考验, 其是否具备足够的工艺热安全性是工艺研究人员需要重点关注的内容。

收稿日期: 2012-02-14; 修回日期: 2012-03-13

作者简介: 罗一鸣(1980—), 男, 湖北人, 满族, 硕士, 助理研究员, 从事熔铸炸药配方及工艺研究。

2 工艺过程中的热爆炸

2.1 热爆炸发生的基本条件

一个系统能够发生热爆炸需要满足 3 个条件:

- 1) 系统具备自加热的特点;
- 2) 系统的热生成速率大于热损失速率;
- 3) 系统自加热持续的时间足够长, 以使其能够升温至自点火温度。

对于含能材料, 第 1 个条件无疑是满足的; 根据经典热爆炸理论的, 当系统环境温度 T_a 大于临界环境温度 T_{acr} 时, 系统的热生成速率将会大于热损失速率, 此时系统具备了发生热爆炸的可能性; 当系统的自加热时间 t 大于系统的热爆炸延滞期 t_{ign} 时, 系统便会发生热爆炸。

2.2 熔铸工艺的热爆炸概率

将工艺过程中的熔铸炸药视为一个化学放热系统, 将炸药所处的工艺温度视为系统所处的环境温度 T_a , 将熔铸炸药在高温工艺下的持续时间视为系统的自加热时间 t 。那么, 假设工艺温度 T_a 超过临界环境温度 T_{acr} 为事件 A ; 炸药的高温操作时间 t 超过热爆炸延滞期 t_{ign} 为事件 B , 则有:

$$P(A) = P\{T_{acr} < T_a\} \quad (1)$$

$$P(B) = P\{t_{ign} < t\} \quad (2)$$

根据 Semenov 热爆炸理论, 对于一个非绝热系统, 只有当环境温度高于临界环境温度之后, 自加热系统才处于超临界状态, 从而具有热爆炸的可能性; 当环境温度等于或小于临界环境温度时, 系统处于临界和亚临界状态, 此时的热爆炸延滞期趋近于无穷大, 将不会发生热爆炸反应^[5], 如图 2 所示。

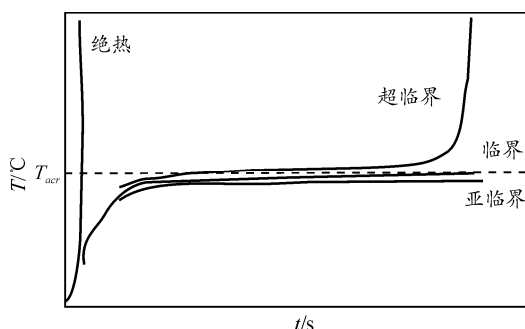


图 2 不同环境温度下自加热系统的升温趋势

如果将工艺过程中发生热爆炸假定为事件 S , 那么根据上述理论可知, 只有当 A 事件已经发生, B 事件才有可能发生, 因此可知:

$$P(S) = P(AB) = P(B) = P\{t_{ign} < t\} \quad (3)$$

2.3 热爆炸概率的求解

在工艺过程中的熔融态炸药可视为一非绝热系统, 其热爆炸延滞期为:

$$t_{ign} = \tau_{ign} t_{ad} \quad (4)$$

式中: τ_{ign} 为一无量纲系数, 其取值范围为 $(1, \infty)$; t_{ad} 为该系统的绝热爆炸延滞期, 且有^[5]:

$$t_{ad} = \frac{C_p R T_a^2}{QEA \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)} \quad (5)$$

然而 τ_{ign} 的求取过程较为复杂, 为便于工程应用, 可通过确定 H 值(放热系统的高宽比)与 δ 值(Frank-Kamenetskii 边界假设下的热爆炸判据), 然后查表 1^[6]求得。

表 1 H 和 δ 的大小对 τ_{ign} 的影响

| H | δ | | | | | |
|-----|----------|---------|----------|---------|---------|---------|
| | 2 | 2.85 | 3 | 6 | 10 | 100 |
| 0.5 | ∞ | — | ∞ | 2.910 2 | 1.316 8 | 1.000 8 |
| 1 | ∞ | 6.609 9 | 3.850 6 | 1.195 7 | 1.042 1 | 1.000 7 |
| 2 | ∞ | — | 1.810 4 | 1.129 6 | 1.031 5 | 1.000 7 |
| 3 | ∞ | — | 1.749 7 | 1.129 6 | 1.031 5 | 1.000 7 |
| 4 | ∞ | — | 1.746 3 | 1.129 6 | 1.031 5 | 1.000 7 |
| 5 | ∞ | — | 1.746 2 | 1.129 6 | 1.031 5 | 1.000 7 |

其中 δ 的定义^[5]如下

$$\delta = \frac{a^2 Q E \rho A \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)}{k R T_a^2} \quad (6)$$

在上式中: C_p 为定压比热容, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$; a 为放热系统的特征尺寸, m ; Q 为反应热, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$; E 为活化能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; ρ 为密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; A 为频率因子, s^{-1} ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; k 为导热系数, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T_a 为系统所处的环境温度, K 。

查表求得 τ_{ign} 值, 并将其与 t_{ad} 值代入式 (4) 即可求得热爆炸延滞期 t_{ign} 。

将求的热爆炸延滞期与炸药的工艺处理时间进行比较, 即可确定该条件下炸药发生热爆炸的可能性。由于 t_{ign} 的计算既有众多参数测量所带入的误差, 也存在数学近似的误差, 因此可假设其波动服从正态分布, 由式 (4) 计算出的就是 t_{ign} 的均值 $\mu_{t_{ign}}$ 。而其标准差 $\sigma_{t_{ign}}$ 的确定比较困难, 可一般认为, 指数近似等数学处理带来的误差不超过 5%, 若各种参数值的误差造成的综合影响也以 5% 计^[7], 即 $\sigma_{t_{ign}} \approx \mu_{t_{ign}} \times 5\%$ 。

因此, 服从于正态分布的 t_{ign} 的概率密度函数 $f(x)$ 和累积分布函数 $F(x)$ ^[8] 分别为

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (7)$$

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (8)$$

由式 (8) 可知

$$P(S) = P\{t_{ign} < t\} = F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (9)$$

将式 (9) 变换为标准正态分布, 且标准正态分布函数为 $\Phi(z)$, 其中

$$z = (t - \mu) / \sigma = (t - t_{ign}) / (0.05 \times t_{ign}) \quad (10)$$

则 $P(S) = \Phi(z)$, 查正态分布表可求得工艺过程中发生热爆炸的概率 $P(S)$ 。

表 2 DNTF 在不同工艺条件下 t_{ad} , δ , τ_{ign} , t_{ign} 和 $P(S)$ 的计算值

| 工艺处理量/kg | $T_a/^\circ\text{C}$ | t_{ad}/s | δ | τ_{ign} | t_{ign}/s | $P(S)/\%$ |
|----------|----------------------|-------------------|----------|--------------|--------------------|-----------|
| 5 | 170.0 | 68 | 0.718 0 | ∞ | ∞ | 0 |
| | 180.1 | 25 | 2.000 0 | ∞ | ∞ | 0 |
| | 182.0 | 20 | 2.417 0 | — | — | — |
| | 183.7 | 17 | 2.850 0 | 6.609 9 | 112 | 100 |
| | 185.0 | 15 | 3.241 0 | 3.637 3 | 54 | 100 |
| 50 | 160.0 | 192 | 1.151 0 | ∞ | ∞ | 0 |
| | 165.1 | 112 | 2.000 0 | ∞ | ∞ | 0 |
| | 167.0 | 92 | 2.436 0 | — | — | — |
| | 168.5 | 79 | 2.850 0 | 6.609 9 | 522 | 100 |
| | 170.0 | 68 | 3.335 0 | 3.554 1 | 242 | 100 |
| 500 | 145.0 | 1 019 | 0.982 9 | ∞ | ∞ | 0 |
| | 151.2 | 504 | 2.000 0 | ∞ | ∞ | 0 |
| | 153.0 | 413 | 2.460 0 | — | — | — |
| | 154.3 | 357 | 2.850 0 | 6.609 9 | 2360 | 100 |
| | 160.0 | 192 | 5.343 0 | 1.777 0 | 341 | 100 |

从表 2 可以看出, 在笔者所述的工艺条件下, 当 DNTF 的处理量为 5 kg, 工艺温度在小于 180.1 $^\circ\text{C}$ 时不会发生热爆炸反应; 当工艺温度大于 183.7 $^\circ\text{C}$ 时则必然发生热爆炸反应; 当工艺温度介于上述两温度之间时, 无法从表 1 中获取 τ_{ign} 值, 进而计算出 t_{ign} , 在此情况下发生热爆炸的概率介于 0 与 100% 之间, 且随工艺处理时间的增加而增加。

为便于工程计算, 将 $\delta=2$ 时所对应的 T_a 定义为临界工艺温度, 即工艺温度高于临界工艺温度后, 系统便具有了发生热爆炸反应的可能性。从表 2 可以看出, 随着炸药工艺处理量的增大, 临界工艺温度出现了逐渐降低的趋势。

由于纯 DNTF 的实际工艺温度仅为 110 $^\circ\text{C}$, 远低于该工艺条件下的临界工艺温度, 因此也证明了在现有工艺条件下开展 DNTF 炸药的铸装工艺的安全性。

4 结论

从分析结果可知: 在相同的工艺条件下, 只要计算出不同炸药配方的临界工艺温度值, 便可比较出各种配方向工艺热安全性的相对优劣, 为炸药配

3 分析与应用

假设开展 DNTF 单质熔铸装药, 熔混设备中的炸药简化为高宽比为 1 的圆柱体; 由文献[1]可知 DNTF 的基础性能数据, 其比热容随温度变化的关系式为

$$C_p = 0.310 64 + 0.002 109T \quad (11)$$

DNTF 的密度为 $1.937 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ (其液相密度按 95% 的固相密度估算), 其反应的活化能为 177 030 J/mol, 频率因子为 $1 013.68 \text{ s}^{-1}$, 反应热为 $2.617 0 \times 10^6 \text{ J/kg}$, 导热系数为 0.27 W/(m·K)。将 DNTF 单质炸药在不同工艺温度下处理 2 h (即 $t = 7 200 \text{ s}$), 其发生热爆炸的概率如表 2 所示。

方的安全性优化提供指导; 针对某一特定的炸药配方, 将计算出来的临界工艺温度值作为此炸药的工艺温度上限值, 便可为工艺过程的设计与控制提供依据。

参考文献:

- [1] 高红旭, 赵凤起, 胡荣祖, 等. 3, 4-二硝基呋咱基氧化呋咱的比热容、热力学性质、绝热至爆时间及热感度概率密度分布[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(5): 981-986.
- [2] 李兆娜, 马海霞, 宋纪蓉, 等. NTO 的比热容、热力学性质及绝热至爆时间[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 25-28.
- [3] 赵凤起, 胡荣祖, 高红旭. 三基发射药 M32 和 SD 的热安全性[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 490-493.
- [4] 王红星, 王晓峰, 罗一鸣, 等. DNAN 炸药的烤燃实验[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 490-493.
- [5] 冯长根. 热爆炸理论[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [6] 王丽琼, 冯长根, 杜志明. 有限空间内爆炸和点火的理论与实验[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2005.
- [7] 王鹏, 杜志明. 含能材料热感度的概率分布研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 633-636.
- [8] 盛骤, 谢式千, 潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989.