

文章编号: 1001-1455(2003)01-0086-05

工业炸药的原子经济性分析*

陆 明, 吕春绪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 运用原子经济性概念, 引进了工业炸药氧化剂和可燃剂的能量贡献量和能量因子、爆炸产物的单位质量生成热和单位质量比容等指标, 分析结果表明: 工业炸药应选择能量贡献量、能量因子较大, 爆炸产物的单位质量生成热和单位质量比容较大, 氢、氧、碳元素含量较高的物质作为原材料, 以利于获得性能优越的工业炸药。

关键词: 爆炸力学; 原子经济性; 工业炸药; 原材料; 爆轰产物

中图分类号: O381; TQ564.4

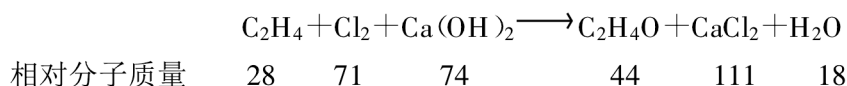
国标学科代码: 130·35

文献标志码: A

1 原子经济性的概述

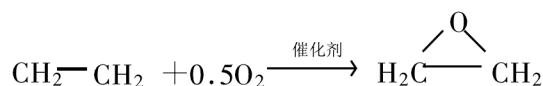
原子经济性(Atom Economy)的概念是由美国斯坦福大学化学教授 B. M. Trost^[1] 在 1991 年首先提出的, 目的是探讨化学反应时原料分子中原子的利用率。理想的原子经济反应是原料分子中的原子百分之百地转变成产物, 不产生副产物或废物, 实现废物的“零排放”(Zero Emission), 这样既可以充分利用资源, 又不产生污染。原子经济性是绿色化学的主要特点。运用这一概念, 化学工作者在设计合成路线时要减少“中转”, 多“直快”, 更加经济合理地利用原料分子中的每一个原子, 减少中间产物的形成, 少用或最好不用保护基或离去基团, 避免副产物或废弃物的产生^[2-4]。

原子利用率是一种很有用的量度。在理论收率的基础上来比较原子利用率, 是衡量用不同路线合成同一特定产品时, 对环境影响的快速评估方法, 其计算方法是所需产物的相对分子质量除以所有反应产物的相对分子质量之和, 如果准确的收率不清楚时, 就以 100% 为基础, 作理论上的比较。例如制造环氧乙烷, 按照经典的氯乙醇路线



其原子利用率为 $44 \div 173 = 25\%$ 。

而在石油化学工艺中, 一步催化氧化实现了 100% 的原子利用率:



近年来, 开发新的原子经济反应成为绿色化学研究的热点之一, 是绿色化学与技术发展的方向之一。将原子经济性的概念引入工业炸药中, 对合理选择工业炸药的原材料, 充分利用工业炸药原材料中的每一个分子和原子, 同时减少工业炸药生产和使用过程中的污染, 具有理论和现实意义。

2 原子经济性和能量对工业炸药组分选择的要求

工业炸药的组分一般可分为氧化剂和可燃剂两大类, 为改善炸药的某些物化性能及爆炸性能而添加的少量其它组分也可以划入氧化剂和可燃剂的范畴。为使工业炸药放出的能量较大, 应选择合适的炸药组分。下面根据原子经济性和能量释放最大的要求, 从工业炸药原材料的分子和原子角度, 对如何

* 收稿日期: 2001-08-21; 修回日期: 2001-10-08

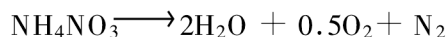
作者简介: 陆 明(1963—), 男, 博士, 教授。

选择工业炸药的组分进行理论分析^[5], 目的是充分发挥工业炸药中的每一个分子和原子的作用, 提高工业炸药的应用率。

2.1 氧化剂的选择

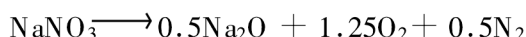
氧化剂在爆炸反应中提供氧组分, 是正氧平衡的物质。氧平衡值能说明在爆炸反应时提供有效或游离氧量的多少, 却不能说明某一氧化剂组分对能量有多大的贡献。正氧平衡值大, 并不代表该物质释放的能量就高。现以最常用的硝酸铵和硝酸钠为例分析此问题。

硝酸铵的氧平衡值为+20%, 生成热为 353.46kJ/mol。假定它按以下形式反应提供氧:



则爆炸时释放的能量 $Q_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 2 \times 240.35 - 353.46 = 127.24 \text{kJ/mol}$ 。

硝酸钠的氧平衡值为+47.1%, 生成热为 462.27 kJ/mol。按下列形式提供氧:



则爆炸时释放的能量 $Q_{\text{NaNO}_3} = 0.5 \times 414.57 - 462.27 = -254.99 \text{kJ/mol}$ 。

由计算可以看出: 1mol 硝酸铵自身完全反应后提供 1mol 原子氧, 同时放热 127.24 kJ/mol; 而 1mol 硝酸钠自身完全反应后提供 2.5mol 原子氧, 同时吸收热量 254.99kJ/mol。显然, 从对能量的贡献来说硝酸铵优于硝酸钠。因此, 氧化剂提供 1mol 原子氧时能量的得失应为物质特性, 它与该氧化剂对系统能量贡献的大小有关, 将此数值称为氧化剂的能量贡献量, 用 Q_{oe} 表示。若将 Q_{oe} 除以提供 1mol 原子氧所需氧化剂的质量, 可以得到单位质量氧化剂的能量因子, 用 q_{oe} 表示。常用氧化剂的 Q_{oe} 和 q_{oe} 值列于表 1。

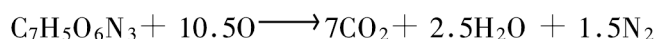
氧化剂的能量贡献量 $Q_{\text{oe}} > 0$, 则能量因子 $q_{\text{oe}} > 0$, 氧化剂爆炸或分解提供有效氧时, 放出能量, 该氧化剂对系统能量的贡献值较大。氧化剂的能量贡献量 $Q_{\text{oe}} < 0$, 则能量因子 $q_{\text{oe}} < 0$, 氧化剂爆炸或分解提供有效氧时, 吸收能量, 该氧化剂对系统能量的贡献值较小。由表 1 可知, 从能量因子角度考虑, NH_4NO_3 、 NH_4ClO_4 和 $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ 为较好的氧化剂。

2.2 可燃剂的选择

可燃剂组分在爆炸反应中从氧化剂中获得氧, 被氧化后放出能量。对一个可燃剂分子来说, 它完全被氧化时所放出能量的多少与所含可燃剂元素的种类和原子数量有关, 还与可燃剂的分子结构有关, 反映在能量上就与可燃剂自身和产物的生成热有关。因此, 当可燃剂完全氧化时, 反应放出的热量与所需要的氧原子数之比, 即为可燃剂每获得一个氧原子所放出的热量, 此值可以看作可燃剂的能量贡献值 Q_{re} , 但它与氧化剂的能量贡献值意义不同, Q_{oe} 指自身反应后供氧时的能量贡献, 不包括氧化还原反应后放出的能量; 而 Q_{re} 除了自身反应后能量得失之外, 还包括被氧化而释放的能量。对于可燃剂来说, 一般认为 Q_{re} 的值大, 对系统总能量的提高有利。 Q_{re} 与需一个氧原子氧化的还原剂质量之比为可燃剂的能量因子 q_{re} 。

下面以 TNT 和石蜡为例计算可燃剂的能量贡献值 Q_{re} 和能量因子 q_{re} 。

TNT 的生成热为 41.93 kJ/mol, 假定按零氧平衡完全供给它氧, 并按以下形式反应:



反应释放的能量

$$Q_{\text{TNT}} = 7 \times 393.13 + 2.5 \times 240.35 - 41.93 = 3310.9 \text{kJ/mol}$$

$$Q_{\text{re}} = Q_{\text{TNT}} \div \text{每摩尔还原剂需氧原子的摩尔数} = 3310.9 \div 10.5 = 315.32 \text{kJ/mol}^2$$

$$q_{\text{re}} = Q_{\text{re}} \div \text{需一个氧原子的还原剂质量} = 315.32 \div (227 \div 10.5) = 14.59 \text{kJ}/(\text{mol}^2 \cdot \text{g})$$

表 1 常用氧化剂的 Q_{oe} 和 q_{oe}

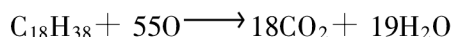
Table 1 The Q_{oe} value and q_{oe} value of common oxidizer

氧化剂	$n^1)/\text{mol}$	$m^2)/\text{g}$	Q_{oe}/kJ	$q_{\text{oe}}/(\text{kJ}/\text{g})$
NH_4NO_3	1.0	80.0	127.2	1.59
NaNO_3	2.5	34.0	-102.0	-3.00
KNO_3	2.5	40.4	-123.1	-3.05
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	5.0	32.8	-58.7	-1.79
NH_4ClO_4	2.5	47.0	67.5	1.44
KClO_4	3.0	40.8	16.1	0.39
$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	0.5	190.0	736.0	3.87
NaNO_2	1.5	46.0	-104.4	-2.27

1) n 为 1mol 氧化剂爆炸或分解反应后提供氧原子的摩尔数;

2) m 为提供 1mol 原子氧所需氧化剂的质量。

石蜡的生成热为 558.03kJ/mol, 假设按零氧平衡完全供给它氧, 并按如下形式反应:



反应释放的能量

$$Q_{\text{石蜡}} = 18 \times 393.13 + 19 \times 240.35 - 558.03 = 11084.96 \text{kJ/mol}$$

$$Q_{\text{re}} = Q_{\text{石蜡}} \div 55 = 201.54 \text{kJ/mol}^2$$

$$q_{\text{re}} = Q_{\text{re}} \div (254.0 \div 55) = 43.64 \text{kJ}/(\text{mol}^2 \cdot \text{g})$$

常见可燃剂的 Q_{re} 和 q_{re} 的计算结果列于表 2。

表 2 常见可燃剂的 Q_{re} 和 q_{re}

Table 2 The Q_{re} and q_{re} of common reduction agent

可燃剂	分子式	分子量	每摩尔可燃剂需 氧原子数/mol	$Q_{\text{re}}/(\text{kJ}/\text{mol}^2)$	需一摩尔氧原子 的可燃剂质量/g	$q_{\text{re}}/(\text{kJ}/\text{mol}^2 \cdot \text{g})$
梯恩梯	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3$	227	10.5	315.32	21.62	14.59
甲胺硝酸盐	$\text{CH}_6\text{O}_3\text{N}_2$	94	2.0	387.57	47.00	8.25
硝酸脲	$\text{CH}_5\text{O}_4\text{N}_3$	123	0.5	897.03	246.00	3.64
尿素	CH_4ON_2	60	3.0	183.23	20.00	9.16
柴油	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	224	48.0	197.40	4.67	42.30
木粉	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$	362	31.0	222.30	11.68	19.04
石蜡	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	254	55.0	201.54	4.62	43.64
矿物油	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	170	37.0	211.95	4.59	46.13
沥青	$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}$	394	68.0	196.52	5.79	33.92
铝粉	Al	27	1.5	1109.65	18.00	61.65
硫磺	S	32	2.0	148.31	16.00	9.27

可燃剂的能量贡献值 Q_{re} 和能量因子 q_{re} 较大, 对系统总能量的提高有利。由表 2 可知, 从能量释放角度考虑, 铝粉、矿物油、石蜡、柴油为较好的还原剂。

3 原子经济性对工业炸药爆轰产物的要求

从爆破效果和原子经济性角度考虑, 工业炸药必须具备较高的爆炸性能, 且与爆破对象具有较好的力学特征适应性。工业炸药的爆轰参数如爆速、猛度、殉爆距离、作功能力等均与工业炸药的爆热和比容成正比, 高性能要求工业炸药具有较高的爆热和比容。从原子经济性角度考虑, 要求单位质量的工业炸药在爆炸形成爆炸产物的过程中放出最大热量, 生成更多的无毒无害气体。表 3 中列出了常见工业炸药爆炸后生成气体的生成热^[6]。衡量各个爆炸产物对工业炸药爆热和比容贡献值大小的爆炸产物单位质量生成热和单位质量比容也列于表 3 中。

表 3 工业炸药爆轰产物物化参数

Table 3 The physical chemistry parameters of explosion products of industrial explosive

爆轰产物	分子式	分子量	生成热(25 °C)/(kJ/mol)	单位质量生成热/(kJ/g)	单位质量比容/(L/g)
一氧化碳	CO	28	111.69	3.99	0.85
二氧化碳	CO ₂	44	393.13	8.93	0.51
水蒸汽	H ₂ O	18	240.35	13.35	1.24
氮气	N ₂	28	0	0	0.80
一氧化氮	NO	30	-90.16	-3.01	0.75
二氧化氮	NO ₂	46	-34.40	-0.75	0.49
三氧化二铝	Al ₂ O ₃	102	1664.48	16.32	
氧化钠	Na ₂ O	62	414.57	6.69	
二氧化硫	SO ₂	64	296.61	4.63	0.35

由表3可知,对于工业炸药,常见爆轰产物的单位质量生成热较大的是三氧化二铝、水蒸汽、二氧化碳,居中的是一氧化碳、氧化钠和二氧化硫,较小的是氮气,一氧化氮和二氧化氮为负值;爆轰产物单位质量比容最大的是水蒸汽,其次是氮气和一氧化碳。

为使单位质量的工业炸药具有较高的爆热,必须选择爆轰产物为三氧化二铝、水蒸汽和二氧化碳的原材料。混合工业炸药中考虑到铝粉的原材料成本较高,应选择含氢、氧、碳元素较多的原材料。从单位质量比容来看,应选择爆炸产物为水蒸汽、氮气和一氧化碳的原材料,但氮气的生成热为零,一氧化碳为有毒气体,故还是希望生成更多的水蒸汽,从而提高工业炸药的比容。

由表3还可看出,一氧化氮、二氧化氮的生成热为负值,且它们均为有毒气体,而它们在工业炸药氧平衡值为正值时其含量将明显提高,因此,工业炸药配方应设计为零氧平衡,且选择含氢、氧、碳元素含量较多的物质作为工业炸药的原材料。

表4列出了2号岩石铵梯炸药、4号岩石铵梯油炸药和岩石膨化硝铵炸药的热化学参数。由表4可知,由于岩石膨化硝铵炸药和4号岩石铵梯油炸药的氧平衡接近零,且炸药中的氢元素含量提高,使爆轰产物中单位质量生成热和单位质量比容较大的产物水蒸汽的比例增加,致使炸药的理論爆热和比容提高,进一步证实了上述观点。

表4 几种工业炸药的热化学参数

Table 4 The thermochemistry parameters of some kinds of industrial explosives

炸 药	元素含量/(%)				氧平衡 /(%)	氢含量 /(%)	爆热 /(kJ/kg)	比容 /(L/kg)
	C	H	O	N				
2号岩石铵梯炸药	5.05	47.35	35.89	22.70	3.38	4.74	3717.98	921.42
岩石膨化硝铵炸药	4.51	54.26	35.61	23.00	-0.86	5.42	3767.56	966.13
4号岩石铵梯油炸药	4.40	52.74	35.76	23.02	0.96	5.27	3782.90	954.91

4 结 论

根据原子经济性要求,应选择能量贡献值和能量因子较大、能使爆轰产物具有较大的单位质量生成热和单位质量比容的氧化剂和可燃剂作为工业炸药的原材料;为此应选择氢、氧、碳元素含量较高的氧化剂和可燃剂,以获得爆炸性能优越的工业炸药产品。

参考文献:

- [1] Trost B M. Atom economy[J]. Science, 1991, 254(5037): 1471-1477.
- [2] Anastas P T, Williamson T C. Green chemistry—designing chemistry for the environment[A]. ACS Symposium Series 626th[C]. Washington D C: American Chemical Society, 1996: 1-15.
- [3] Anastas P T, Williamson T C. Green chemistry: theory and practice[M]. London: Oxford Science Publication, 1998: 1-23.
- [4] 闵恩泽, 傅军. 绿色化学的进展[J]. 化学通报, 1999, 62(1): 10-15.
MIN En-ze, FU Jun. The development of green chemistry[J]. Chemistry, 1999, 62(1): 10-15.
- [5] 陆明, 吕春绪. 绿色化学与工业炸药[J]. 爆破器材, 2002, 31(5): 1-4.
LU Ming, Lǚ Chun-xu. Green chemistry and industrial explosive[J]. Explosive Material, 2002, 31(5): 1-4.
- [6] 云主惠. 浆状炸药的热化学计算[J]. 爆破器材, 1980, 9(2): 1-6.
YUN Zhu-hui. Calculation of thermal chemistry about thick liquid explosive[J]. Explosive Material, 1980, 9(2): 1-6.

The atom economical analysis of industrial explosive

LU Ming, LI Chun-xu

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

Abstract: In this paper, according to the demands of atom economy, the energetic contribution value, the energetic factor of oxidizer and reduction agent, as well as the unit mass production heat and the unit mass gas volume of explosion products are introduced and analysed, the results shown that the raw materials, which have larger energetic contribution value and larger energetic factor, and contains more hydrogen, oxygen and carbon elements, should be elected in order to increase the unit mass production heat and the unit mass gas volume, as well as obtain the industrial explosive that possesses excellent properties.

Key words: mechanics of explosion; atom economy; industrial explosive; raw material; explosion product

2003 国际推进剂、炸药、烟火技术秋季研讨会(2003 IASPEP)通知

“国际推进剂、炸药、烟火技术秋季研讨会”,每两年在我国召开一次,目前已成功地举办了四届,现计划于2003年10月15~18日在广西桂林市举办第五届会议,即“2003国际推进剂、炸药、烟火技术秋季研讨会(2003 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics)”。特将有关此届会议的论文征集通知如下。

一、主办单位 中国兵工学会等十三家单位

承办单位 北京理工大学、桂林市人民政府

二、征文内容

- | | |
|----------------------------|--|
| 1. 燃烧、爆炸、爆破理论; | 6. 爆破器材、烟火器材、火工品的设计、结构、材料、制造、测试、保养、维修; |
| 2. 爆炸力学; | 7. 爆炸物、烟火剂、爆破器材、烟火器材、火工品的贮运、销毁; |
| 3. 液体、固体、特种推进剂及其他能量的利用; | 8. 爆炸安全与防火防爆; |
| 4. 爆炸物、烟火剂的设计、合成、制备、生产、工艺; | 9. 爆炸物工业三废处理与综合利用。 |
| 5. 爆炸物、烟火剂的性质、分析、鉴定; | |

论文及会议语种 英文

论文投稿方式 通过邮递、E-mail投稿(word文档)均可,文件名以论文第一作者名命名(同一作者的多篇论文在姓名后标阿拉伯数字),请用中文注明联系方式(联系人、电话、E-mail、通信地址),以便联系。

论文集编辑出版 论文集由会议筹备处编辑、出版社正式出版发行,并送有关国际检索机构。

论文全文初稿截止时间 2003年4月30日

三、会议筹备秘书处

联系人 冯长根,黄平,李生才,王亚军,谢兴华

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街五号 北京理工大学机电工程学院

电话 (010)68913997, 68912764 传真 (010)68911849

E-mail webmaster@iaspep.com.cn 网址 www.iaspep.com.cn

2003 国际推进剂、炸药、烟火技术秋季研讨会会议筹备秘书处

2003 年 1 月