

文章编号: 1006-9941(2007)02-0109-03

硝酸脲与黑索今混合炸药的制备及性能研究

周润强, 曹端林, 王建龙, 李永祥

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 为解决黑索今(RDX)生产工厂的废硝酸再利用问题,在 RDX 生产过程中不分离出 RDX,而是直接加入一定量尿素水溶液,废硝酸与尿素反应生成硝酸脲后,使 RDX 和硝酸脲共同结晶,生成 RDX 与硝酸脲共结晶的混合炸药。得到两大类型的混合炸药: I 型混合炸药(含 RDX 10% ~ 20%)的综合爆炸性能优于现有的铵梯、乳化及粉状工业炸药; II 型混合炸药(含 RDX 40%)的爆炸性能与 TNT 相当。该混合炸药的制造工艺简单,RDX 生产过程的废酸污染问题得到了改善。

关键词: 有机化学; 黑索今(RDX); 废硝酸; 硝酸脲; 代用炸药

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引言

在军事发达国家,以 RDX 和 HMX 为基的混合炸药已得到广泛应用,而我国武器战斗部装药仍以梯恩梯(TNT)为主,原因在于 RDX 和 HMX 价格较高,严重制约了我军武器装备的现代化进程,研制成本较低的 RDX 混合炸药是解决这一问题的重要途径之一,同时也是制备低成本、高性能工业炸药的良好途径。关于硝酸脲国内外早有报道,最初硝酸脲仅作为制备硝基脲的原料^[1]。在 20 世纪 50 年代,有人用它代替梯恩梯装填手榴弹、地雷等,由于对弹体有腐蚀,未被广泛应用^[2];用纯硝酸生产的硝酸脲作敏化剂制造硝铵类炸药,由于硝酸脲的能量低,敏化能力差,使用的硝酸脲比较多,爆炸性能低,达不到 2# 岩石炸药的效果^[3],也未获得广泛应用。利用 RDX 生产厂的废硝酸和尿素直接反应制得硝酸脲,没有副反应,废硝酸不需浓缩处理,可直接使用,并且不改变 RDX 的生产工艺^[4]。该混合炸药的制造工艺简单,既可以得到性能优良的混合炸药,又可以使 RDX 生产过程的大部分废酸得到利用,酸性污染问题得到改善。

2 实验

实验仪器: 250 mL 三口烧瓶,搅拌器,密度瓶,IR-8400S 红外光谱仪, KQ-B-10 kg 立式落锤仪, TSN630M 爆速测试仪。

实验方法: 首先在反应器中加入 35.5 mL 浓硝酸,冷却至 0 °C,边搅拌边均匀地加入 5 g 乌洛托品,控制硝化温度 10 °C,保温 30 min,制得 RDX 的硝解液,升高温度到 65 °C 氧化结晶,完成后将硝化液降温,将 30 g 尿素水溶液缓慢加入(严格控制温度和加料速度)。结晶,过滤,洗涤,干燥,得产品 60 g 左右。改变尿素的加入量即可得到不同含量的混合炸药。对所得分别产品进行密度,爆速测试,以及红外光谱分析。

3 实验结果及分析

尿素为碱性,硝酸为酸性,因此该反应具有一般中和反应的特性,反应速度快、反应按物质的量比进行,反应中不产生副反应,反应工艺条件简单。实验室制备的相关数据如表 1 所示。可以发现硝酸脲的产率偏低导致炸药的产量不高,主要原因是硝酸脲在水中的溶解度非常大,常温下能达到 15 g,洗涤水的量严重影响混合炸药产量。

表 1 制备混合炸药的试验结果

Table 1 Experimental results of two mixture explosive

explosive	mass of RDX/g	yield of RDX/%	urea nitrate/g	mixture explosive/g	content of RDX/%
I	6.10	76.92	32	60.15	10.14
	6.08	76.67	30	59.51	10.21
	6.15	77.55	20	32.08	19.17
II	6.25	78.81	15	18.6	33.5
	6.30	79.45	10	13.26	47.5

收稿日期: 2006-05-30; 修回日期: 2006-08-22

作者简介: 周润强(1982-),男,硕士研究生,从事含能材料研究。
e-mail: zhrq1919@163.com

参照 GJB772A - 97《炸药实验方法》^[5] 分别对所得产品和机械混合炸药的撞击感度及爆速进行了对比测试,测试结果见表 2 和表 3。

表 2 共结晶混合炸药爆炸性能

Table 2 Explosion properties of the mixture explosive from cocrystallization

explosive	$W_i \times 100$		ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	D / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	impact sensitivity ¹⁾ /%	
	urea nitrate	RDX				
I	1 [#]	89.5	10.5	1.54	5300	~5
	2 [#]	80.83	19.17	1.59	5500	~15
II	3 [#]	59.8	40.2	1.62	6600	~40

Note: 1) Hammer is 10 kg, H_{50} is 25 cm.

表 3 机械混合炸药爆炸性能

Table 3 Explosion properties of the mixture explosive from mechanical mixing

explosive	$W_i \times 100$		ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	D / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	impact sensitivity ¹⁾ /%	
	urea nitrate	RDX				
I	1 [#]	90	10	1.37	5200	4~8
	2 [#]	80	20	1.40	5300	24~32
II	3 [#]	60	40	1.63	6400	44~52

Note: 1) Hammer is 10 kg, H_{50} is 25 cm.

由表列数据可以看出:

① 当 RDX 含量为 10% ~ 20% 时, RDX 与硝酸脲的共结晶混合炸药 (I 型产品) 密度和爆速较机械混合炸药均有较大增加, 其中 1[#] 产品密度由 $1.37 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 增至 $1.54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 增幅达到 12.4%, 爆速由 $5200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 增至 $5300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 增幅近 2%; 2[#] 产品密度由 $1.40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 增至 $1.59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 增幅达到 13.5%, 爆速由 $5300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 增至 $5500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 增幅达 3.8%; 两种配方炸药的感度都有所降低, 表明 I 型产品的爆炸性能优于现有的铵梯、乳化及粉状工业炸药 (硝酸炸药爆炸性能较弱, 爆速较低大多在 $3000 \sim 5000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [4])。

② 当含 RDX 40%, RDX 与硝酸脲的共结晶混合炸药 (II 型产品) 密度为 $1.62 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时, 爆速可达 $6600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右, 与 TNT 相当 (TNT 爆速一般在 $6500 \sim 6900 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [4]), 而机械混合炸药密度为 $1.63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时, 爆速仅为 $6400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。感度也有所降低。

爆速提高是因为以 RDX、硝酸脲为主要成分的炸药是非均相炸药, 其爆炸机理属于非均相爆轰, 爆炸反应完成的时间及反应进行的完全程度不仅取决于单个粒子的分解和扩散、混合条件下进行的二次反应速度等, 而且颗粒度的大小及其分布均匀性对混合炸药的爆轰也有着重要的影响。这就要求混合炸药有较小的

粒度, 且在炸药各组间分布均匀, 才能提高爆轰效果 [6]。本工艺从 RDX 结晶开始即进行两相结合, 在晶体成长过程中严格控制晶体粒度 [7], 两种物质一起结晶, 两相之间结合紧密, 粒子之间的分解和扩散速度是直接混合工艺无法达到的 [8], 所以爆速能提高, 炸药密度也明显提高。

感度降低与硝酸脲的结构特点是分不开的, 因为炸药的感度与它释放 NO_2 的能力有关, NO_2 分解时首先是以 NO_2^+ 的形式出现, 而释放的能力是取决于特性基团 $\text{X}-\text{NO}_2$ ($\text{X}=\text{C}$ 、 N 或 O) 的键能和电荷分布的非对称性。硝酸脲中碳氮键介于单键与双键之间, 碳氧键也比一般 $\text{C}=\text{O}$ 约长一些, 容易形成氢键, $\text{O}-\text{NO}_2$ 为游离态, 容易形成分子间氢键。通过红外谱图 (见图 1、2) 的对比可知在 $1200 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, $1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 之间有不同程度的偏移, NH_2 与 RDX 的 NO_2 之间能形成分子间氢键改变电荷分布, 从而影响了炸药的感度。

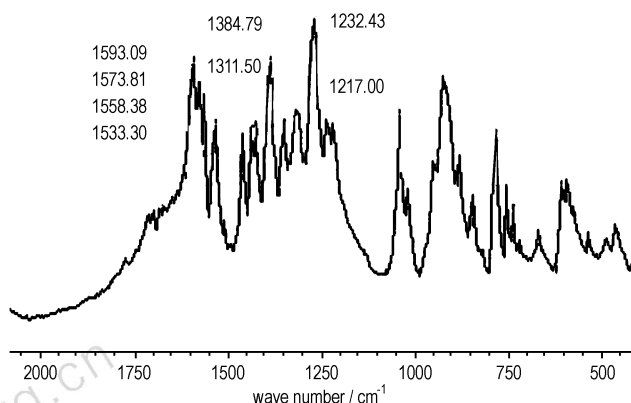


图 1 机械混合炸药红外图

Fig. 1 IR spectra of the mixture explosive from mechanical mixing

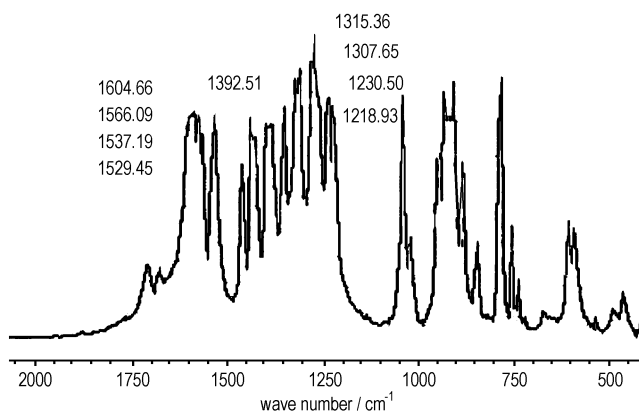


图 2 共结晶混合炸药红外图

Fig. 2 IR spectra of the mixture explosive from cocrystallization

废水分析:以加 30 g 尿素为例,取实验最后的洗涤水,用酸碱滴定法测得含酸量为 4%。而硝酸法生产后的废酸含量为 73% 左右,本工艺大大降低了含酸量,硝酸的利用率大大提高。

4 结 论

(1) RDX 与硝酸脲的共结晶 I 型混合炸药(含 RDX 10% ~ 20%)的爆炸性能优于现有的铵梯、乳化及粉状工业炸药,爆速可达 $5300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右; RDX 与硝酸脲的共结晶 II 型混合炸药(含 RDX 40%)的爆炸性能与 TNT 相当,爆速在 $6600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,两个类型的炸药可适合不同对象的使用要求。

(2) 整个生产工艺中硝酸利用程度明显提高,氮原子利用率大大提高,原子经济性增强。减少了废酸量,基本解决炸药生产中废酸处理的沉重负担。

参考文献:

[1] 孙业斌,惠君明,曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京:兵器工业出

版社,1995.

- [2] Chen T L, Li P, Xiao S X. Studies on the electronic structure and chemical bond of urea-nitrate[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1997, 64: 247 - 248.
- [3] 张纲,王静康,熊晖. 淀结晶过程中的添加晶种技术[J]. 化学世界, 2002(6): 326 - 328.
- ZHANG Gang, WANG Jing-kang, XIONG Hui. Seeding technology on the precipitation crystallization process [J]. *Chemical World*, 2002 (6): 326 - 328.
- [4] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 北京:兵器工业出版社,2003.
- [5] 中华人民共和国军用标准 GJB772A - 97. 炸药实验方法[S].
- [6] 王少华. 含硝酸脲工业炸药研讨[D]. 太原:华北工学院,1994.
- [7] 松全才,杨崇惠,今韶华. 炸药理论[M]. 北京:兵器工业出版社, 1997.
- [8] 刘勇,王静康. 间歇结晶过程中几种可能的粒度分布[J]. 化工学报, 2005, 56(2): 276 - 280.
- LIU Yong, WANG Jing-kang. Several possible crystal size distributions for batch crystallization processes [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2005, 56(2): 276 - 280.

Preparation and Characteristics of Mixture Explosive of Urea Nitrate and RDX

ZHOU Run-qiang, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, LI Yong-xiang

(College of Chemical Engineering & Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Two kinds of mixture explosive containing 10% - 20% RDX and 40% RDX respectively were prepared by cocrystallization of RDX and urea nitrate obtained with the reaction of the urea and waste nitric acid in RDX plants. The properties of two explosive were measured. Results show that the explosion properties of explosive containing 10% - 20% RDX excel those of nitrolite, emulsive and mealness explosive, and the explosion properties of explosive containing 40% RDX are same as those of TNT. The cocrystallization technology of the explosive is simple and green.

Key words: organic chemistry; RDX; waste nitric acid; urea nitrate; substitute explosive

※※※※※※※※※※
※ 读者·作者·编者 ※
※※※※※※※※※※

第八届全国爆炸力学学术会议

第八届全国爆炸力学学术会议拟定于 2007 年 9 月 20 ~ 25 日在江西井冈山召开。会议由中国力学学会爆炸力学专业委员会主办,中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理重点实验室承办。

征文范围: (1) 爆轰; (2) 材料动态力学; (3) 波动力学; (4) 结构动态响应与安全防护; (5) 爆炸力学实验与诊断技术; (6) 爆炸和冲击过程的数值模拟; (7) 爆炸加工与爆破工; (8) 爆炸冲击效应及其应用。

通讯地址: 四川绵阳 919 信箱 111 分箱(621900) 联系人: 王晓梅, 孙卫兵
电话: 0816 - 2485105, 2484170 传真: 0816 - 2484186 E-mail: lsd_a@21cn.com