

有机酸类固体可燃剂改进膨化硝酸铵炸药流散性的实验研究

周新利, 刘祖亮, 吕春绪
(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 在理论分析和实验的基础上, 提出了用有机酸类固体可燃剂代替柴油, 以达到改进膨化硝酸铵炸药流散性的目的。对两种典型的固体可燃剂对膨化硝酸铵炸药的爆炸性能、流散性和吸湿率的影响进行了实验研究。结果表明, 用固体可燃剂可以部分代替柴油作为还原剂, 而不影响炸药的爆炸性能, 可明显改善膨化硝酸铵炸药的流散性, 该工艺没有污染和毒性, 能满足绿色生产的要求。

关键词: 工业炸药; 膨化硝酸铵炸药; 可燃剂; 流散性; 爆炸性能

中图分类号: TJ 55, TQ 562 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7812(2005)01-0058-03

Experimental Investigation on Modification of Fluidity of Expanded Ammonium Nitrate Explosive by Organic Acid Solid Combustible Agent

ZHOU Xin-li, LU Zu-liang, LÜ Chun-xu

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

Abstract Based on theoretical analysis and experiments, an approach of substituting diesel by solid combustible agent, was presented to improve fluidity of expanded ammonium nitrate explosive. The influences of two kinds of typical organic acid solid combustible agent on explosion properties, fluidity and hygroscopicity of expanded ammonium nitrate explosive were investigated in details. The results show that the substitution of diesel partly by solid combustible agent acting as reductant, does not influence on explosion properties, and can improve fluidity of expanded ammonium nitrate explosive. This technology couldn't result in pollution and toxicity and meets requirements of clear production.

Key words: commercial explosive; expanded ammonium nitrate explosive; combustible agent; fluidity; explosion property

引言

流散性的好坏是影响膨化硝酸铵炸药应用的一个重要因素, 而流散性是粉状物质的一种属性, 是粒子表面状态、特性和晶体形状最直观反映。

由自敏化硝酸铵^[1]制备的膨化硝酸铵炸药在发展过程中, 出现了某些需要改进的问题, 如改善炸药的流散性。导致膨化硝酸铵炸药流散性下降的根本原因是由膨化硝酸铵及其炸药的本质所决定的。膨化硝酸铵晶体多孔隙、粗糙、歧形化、质轻等不规整、蓬松的外形结构, 导致颗粒间的接触面较大, 摩擦较大, 相互作用较强; 硝酸铵是一种极性物质, 颗粒间存在

着较强的静电引力; 另外, 膨化硝酸铵炸药含有4%的可燃油相, 粘度较大的油相在硝酸铵内外表面渗透、吸附和黏结, 导致流散性较差, 因此在产品装药及炮孔装药时, 易形成“架桥”现象, 影响装药质量、生产效率和爆破效果。

通过对膨化硝酸铵炸药流散性研究可知, 添加一定量硬度和密度较大、流散性好的流散性添加剂(如工业炸药常用的非金属还原剂、非爆炸性的敏化剂及其它燃料)来代替柴油, 虽然可以明显改善炸药的流散性, 但会降低炸药的爆炸性能。因此, 必须综合考虑炸药的爆炸性能、流散性与添加剂含量之间的关系。在保证爆炸性能的前提下, 本文选择燃热值相对较高的固体可燃剂与石蜡和柴油合理搭配, 部分

收稿日期: 2004-04-06

作者简介: 周新利(1973-), 男, 讲师, 博士, 主要从事工业炸药的研究。

或全部代替柴油, 以达到改进炸药流散性的目的。

1 实验

1.1 实验原料与设备

硝酸铵, 木粉, 石蜡, 柴油, 苯甲酸, 柠檬酸, 球磨机, 振动筛。

在工业炸药爆热测定^[2]中常用燃热值较高的苯甲酸作为标准物质来标定爆热弹系统的热容^[2]。文献^[3]曾报道了用柠檬酸作为改性剂来调节铵油炸药的流散性。本文用苯甲酸和柠檬酸代替柴油。两者的性质如下^[4,5], 苯甲酸的燃烧热 C_p 为 3 241. 14 kJ、 C_v 为 3 251. 22 kJ, 氧平衡为 - 196. 7%, 主要用作防腐剂等。柠檬酸的燃烧热 C_p 为 1 993. 32 kJ, C_v 为 1 997. 94 kJ, 氧平衡为 - 75%, 用于糖果、饮料、输血抗凝剂、碱性中毒解毒剂、涂料、无毒电镀等。

1.2 实验结果

膨化硝酸铵的制造见文献^[6], 按照基本配方 (92% AN、4% 油、4% 木粉) 将定量的硝酸铵、干燥木粉、固体可燃剂和油相材料 (80~ 90 °C) 在预热过的球磨机中混合 25 min 后出料、装药, 测定爆速、殉爆距离和 24 h 吸湿率 (恒温、恒湿的过饱和 NaCl 水溶液条件下测试的平均值) 等性能, 典型的实验结果见表 1 和表 2。

表 1 苯甲酸对膨化硝酸炸药性能的影响

Table 1 Influences of benzoic acid on properties of expanded ammonium nitrate explosives

配方/%			平均爆速 /(m · s ⁻¹)	殉爆 距离/cm	24 h 吸湿 率/%
柴油	石蜡	苯甲酸			
1.6	2.4	0	3 515	5	3.31
0	2.0	2.0	2 475	4	1.65
1.2	1.2	1.6	3 650	6	0.81
1.6	1.6	0.8	3 521	6	0.15
1.6	1.6	0.8	3 378	7	0.96
1.4	1.6	1.0	3 472	8	1.08
1.3	1.6	1.1	3 425	6	1.29
1.2	1.6	1.2	3 356	6	0.94
1.1	1.6	1.3	3 333	6	2.70
1.0	1.6	1.4	3 205	5	0.87
0.9	1.6	1.5	3 425	7	3.56
1.3	1.3	1.4	3 546	6	2.75
1.2	1.4	1.4	3 049	8	5.27
1.4	1.4	1.2	3 496	6	3.03

注: 苯甲酸以颗粒状加入膨化硝酸铵和木粉的混合物中。

由表 1~ 2 可知, 用苯甲酸和柠檬酸完全代替柴油导致炸药的爆炸性能大幅度降低, 但可用苯甲酸和柠檬酸部分代替柴油, 调节其含量和工艺条件, 爆

炸性能可以达到或超过现有岩石膨化硝酸炸药。随着苯甲酸和柠檬酸含量的增加 (柴油的含量相应减少), 炸药的爆炸性能略有降低。实验结果表明, 降低柴油含量, 增加石蜡的含量时, 石蜡的钝化作用得到加强; 适当降低石蜡含量可以提高炸药的爆炸性能。对比实验发现, 用柠檬酸部分替代柴油的效果低于苯甲酸, 爆炸性能也差。特别是从吸湿率来看, 与苯甲酸相比, 柠檬酸增加了炸药的吸湿性, 从而限制了它的工业化应用。而用苯甲酸部分代替柴油后, 炸药具有较低的吸湿性。

表 2 柠檬酸对膨化硝酸炸药性能的影响

Table 2 Influences of citric acid on properties of expanded ammonium nitrate explosives

配方/%			平均爆速 /(m · s ⁻¹)	殉爆 距离/cm	24 h 吸湿 率/%
柴油	石蜡	柠檬酸			
0	2.0	2.0	2 747	4	2.69
1.2	1.2	1.6	3 546	6	2.14
1.2	1.6	1.2	3 205	5	3.01
1.4	1.6	1.0	3 205	6	3.59
1.0	1.6	1.4	3 496	7	4.78
1.3	1.6	1.1	3 425	6	4.71
1.2	1.5	1.3	3 247	6	6.83
1.4	1.4	1.2	3 145	6	6.54
1.3	1.4	1.3	3 205	6	6.39
1.6	1.6	0.8	3 571	5	3.18

注: 柠檬酸以颗粒状加入膨化硝酸铵和木粉的混合物中。

2 流散性测试

长期以来, 对膨化硝酸炸药流散性的评价只有定性的描述, 没有定量的指标, 常采用简易装置来判断流散性, 即漏斗实验^[7], 在文献^[8]中都有类似的报道。

漏斗实验表明, 普通岩石膨化硝酸炸药和改性膨化硝酸炸药不能从漏斗中自由流下, 只能从实验过程的表现现象判别炸药的流散性。在炸药的混制过程中, 改性膨化硝酸炸药没有出现普通岩石膨化硝酸炸药在混合过程中粘结球磨罐和瓷球的现象, 而且出料容易, 不需要用刷子对球磨罐和瓷球进行数次清理, 从宏观上表现流散性得到明显的改进。

针对漏斗法的缺点, 采用动态测试判定方法^[7], 即将定量样品放置于一定规格的漏斗中, 在恒定振动频率的振动筛上进行振动实验, 测定样品完全流下的时间, 比较不同样品流散性的相对优劣。每次实验取炸药 200 g, 在 ZBSX92 型震击式标准振动筛上进行流散性测试实验 (振动筛的主要性能指标为: 摆动行程 25 mm, 左右摆动次数 218 次/min, 震击

次数 109 次/m in, 上下震幅行程 6 mm)。该法的实施可以减少很多偶然误差, 使实验具有可比性。

将普通膨化硝酸铵炸药以及表 1、2 中添加固体可燃剂的炸药分别进行 3 组流散性测试, 取每组实验所有时间的平均值作为最终实验结果, 具体测试结果见表 3。从表 3 可知, 普通膨化硝酸铵炸药的流散性较差, 两种含固体可燃剂的膨化硝酸铵炸药在改进流散性方面相差不大, 柠檬酸略好于苯甲酸, 这是由于前者的颗粒更为规整、密实, 密度略大于后者。

表 3 流散性测试结果

Table 3 Fluidity measurement results

序号	平均测试时间/s		
	普通膨化硝酸铵炸药	添加苯甲酸	添加柠檬酸
1	20.6	10.8	9.6
2	23.6	11.0	10.2
3	24.6	11.7	10.5

3 结论

(1) 用具有较高燃热值的固体可燃剂部分代替柴油充当还原性物质是可行的, 不会导致炸药的爆炸性能大幅度下降。在综合考虑价格、爆炸性能、流散性、吸湿性等因素的情况下, 控制固体可燃剂的用量, 爆炸性能可达到或超过现有岩石膨化硝酸铵炸药的性能。固体可燃剂的用量在 1.1% ~ 1.4% 时为宜。

(2) 适当提高石蜡的含量(最高可达 1.6%), 可以保证炸药具有足够好的防潮性能。

(3) 苯甲酸的效果好于柠檬酸, 不仅具有高的燃热值, 而且可以改善膨化硝酸铵炸药的物理性能、流散性, 减小炸药的吸湿性和结块性, 也不影响炸药的爆炸性能和使用效果, 减少污染, 其价格与炸药用精制石蜡相当, 符合工业炸药价廉的特点。

(4) 苯甲酸容易粉碎, 可以固体的形式和硝酸铵、木粉直接加入混药设备混合, 不需要增加粉碎设备和生产工人, 生产工艺简单, 节约成本。

参考文献

- [1] 吕春绪, 刘祖亮, 惠君明. 膨化硝酸铵自敏化理论形成与发展[J]. 火炸药学报, 2000, 23(4): 1-4
- [2] WJ 9004-92 工业炸药爆热测定法[S]
- [3] Engsbraaten, Bjoen. Manufacture and use of improved explosive composition[P]. US: 5 578 788, 1996
- [4] 中国科学院自然科学名词编订室. 汉译海氏有机化合物词典(Vol 1). 北京: 科学出版社, 1966
- [5] 段长强, 孟庆芳, 张泰, 等. 现代化学试剂手册(第一分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988
- [6] 陈天云, 吕春绪, 叶志文. 改性硝酸铵性能研究[J]. 含能材料, 1996, (4): 169-174
- [7] 周新利. 膨化硝酸铵自敏化理论及其炸药的物理性能和改性研究[D]. 南京理工大学, 2003
- [8] 吴颐伦. 国内外磷酸铵盐干粉灭火剂技术标准评述[J]. 消防技术与产品信息, 1999, (10): 19-22
- [9] 盛涤伦, 徐厚宝, 马凤娥. 起爆药流散性的研究[J]. 火工品, 2003, (2): 25-28

(上接第 53 页)

经溴化、叠氮化、硝化三步反应合成出 PDADN, 该合成路线反应步骤少, 收率高(总收率 63.05%)。

(2) 产品经红外、核磁、元素分析确定为目标化合物, 产品纯度 98.55% (GC)。

参考文献

- [1] 施明达. 一种新型含能材料——叠氮有机化合物[J]. 火炸药学报(原火炸药), 1992, (4): 24

- [2] 王进, 李疏芬, 阴翠梅, 等. 含能增塑剂 PDADN 合成及性能研究[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(3): 41-43
- [3] Frankel M B, Wilson E R. A zido derivatives of pentaerythritol[P]. US: 46 83 086, 1987
- [4] 姚成, 张骥红, 徐丽娜, 等. 2,2-(溴甲基)-1,3-丙二醇的合成[J]. 精细化工, 1998, 15(4): 36-38
- [5] Zhang Lijie, Guo Shao-jun, Su Tian-duo, et al. A method for preparation of pentaerythritol diazido dinitrate (PDADN) [A]. 32nd International Annual Conference of ICT[C]. 2001: 53-54