

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2012.06.009

无粉尘球状 DDNP 球形化工艺研究*

窦天全^① 曾光伟^① 李学平^① 钟 攀^① 高 欣^② 刘效标^③

①雅化集团绵阳实业有限公司(四川绵阳,621107)

②雅化集团股份公司(四川雅安,625000)

③长沙绿光环保技术开发有限公司(湖南长沙,410000)

[摘 要] 文章研究了无粉尘球状 DDNP 工艺的还原和重氮。还原采用硫化钠直接还原苦味酸,加上特殊的控制结晶技术使生产的氨基苦味酸钠颗粒均匀;重氮采用加入连苯三酚作为晶型控制剂, X_1 作为晶型引导剂,使 DDNP 成球状,无粉尘。文章还试验研究了球状 DDNP 的特性。与传统工艺相比,新工艺生产的球状 DDNP 的极限药量为 60 mg,略高于传统工艺;耐压性能在 53 MPa 以上,略高于传统工艺;撞击感度、摩擦感度低于传统工艺;静电火花感度与传统工艺相当。

[关键词] 无粉尘 球状 DDNP

[分类号] TQ563 TD235.2+2

引言

二硝基重氮酚(DDNP)于 1916 年用作起爆药^[1],为了避免耐压性差、流散性较差、粉尘多、废水量大等缺点,经过无数科技工作者的不懈努力,其工艺先后主要经历了 3 个阶段。

1)以碳酸钠中和苦味酸,再以硫化钠还原,最后采用盐酸和亚硝酸钠溶液平行加入进行重氮化的克拉克生产工艺。此法不易控制盐酸和亚硝酸钠溶液相互间流速,造成产品质量不稳定。

2)采用以焦性没食子酸为添加剂的盐酸单一加料重氮的盐酸单一加料生产工艺^[2]。此法盐酸流速不易控制、所得药剂粉尘较多。

3)采用以硫化钠直接还原苦味酸,再采取特殊工艺进行重氮的无粉尘球状 DDNP 生产工艺。

无粉尘球状 DDNP 生产工艺使重氮过程到一定阶段后新生产的 DDNP 完全以结晶的方式成长在聚晶体外围,形成一层坚固的外壳,在显微镜下观察成球形。球状 DDNP 生产工艺避免了原生产工艺耐压性差、粉尘多、废水量大、流散性较差等缺点。

1 无粉尘球状 DDNP 工艺

1.1 无粉尘球状 DDNP 制造原理

无粉尘球状 DDNP 工艺分还原和重氮。还原采用硫化钠直接还原苦味酸^[3],加上特殊的控制结晶技术使生产的氨基苦味酸钠颗粒均匀,无批次差异。重氮采用加入连苯三酚作为晶型控制剂, X_1 晶型引导剂使工艺控制简便,无需多次调整盐酸流速,加上

特殊晶型控制技术使生产的 DDNP 成球状、无粉尘,如图 1。

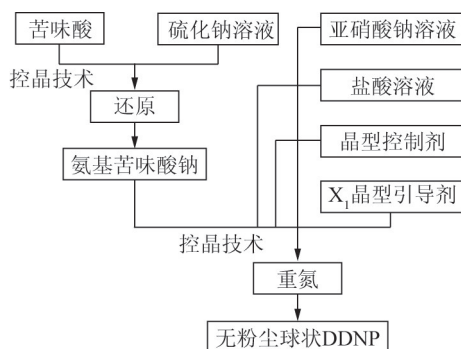
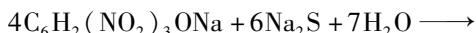
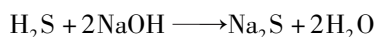
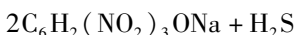


图 1 球状 DDNP 工艺流程

1.2 无粉尘球状 DDNP 制造工艺

1.2.1 直接还原反应

用硫化钠直接与苦味酸进行还原反应^[4-6]:



在生产过程中,减少了用水量,不仅减少了废水,而且便于温度控制。通过控制硫化钠流速、加入量和反应时间,使钠盐的得率高、颗粒均匀,如图 2。

1.2.2 球形化重氮反应

在重氮过程中加入适量亚硝酸钠,使整个反应

* 收稿日期:2012-05-15

作者简介:窦天全(1985~),男,助理工程师,主要从事起爆器材研究。E-mail:dtqcool@163.com

通信作者:李学平(1974~),男,工程师,主要从事起爆器材研究制造。E-mail:lxp@163.com

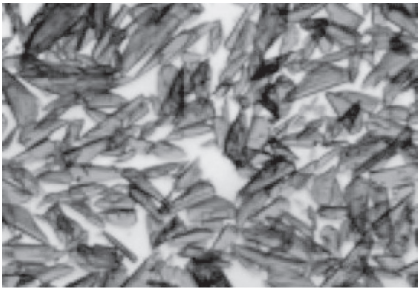


图2 钠盐晶型图

过程 pH 值变化为最适合常温下重氮^[5]。

$$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)\text{ONa} + \text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{O} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$$

无粉尘球状 DDNP 生产工艺能够达到生产的 DDNP 无粉尘,且结晶呈球状,主要在重氮过程控制了以下几个因素:

- 1)反应温度的控制:试验发现 DDNP 重氮在 20℃ 以上就能进行,但 32℃ 为该工艺反应的最佳温度,温度过低产生副产物较多,温度过高影响 DDNP 起爆性能;
- 2)反应过程的 pH 值控制:通过精确控制加入盐酸的速度,使反应过程中 pH 值(图 3)保持在 6.0 ~6.5 之间;

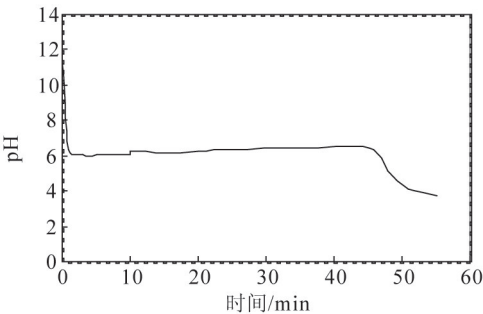


图3 反应过程 pH 变化曲线

3)晶型控制剂加入量及搅拌速度:晶型控制剂加入量过少起不到控晶效果,加入量过多影响 DDNP 起爆性能,加入量为 0.3% 时效果最好。最佳搅拌速度为 110r/min,过快或者过慢都会影响结晶。

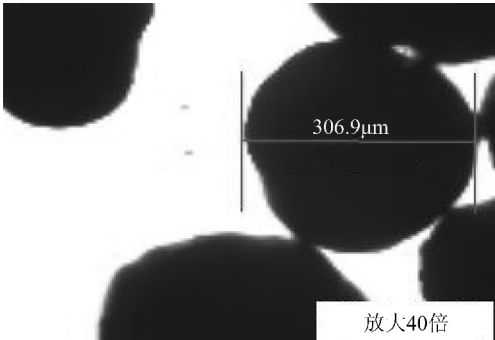
在重氮过程中加入连苯三酚碱溶液作为晶型控制剂,借助多元酚与 DDNP 发生偶联反应,生成偶合衍生物,在酸性条件下析出。以此作为晶核,以达到控制晶型目的。加入特制 X₁ 晶型引导剂,采用特殊的控晶技术,使生产的 DDNP 不仅成球状,而且晶体表面形成“抗水膜”,保证了无粉尘球状 DDNP 的特性。

2 无粉尘球状 DDNP 的特性^[7-8]

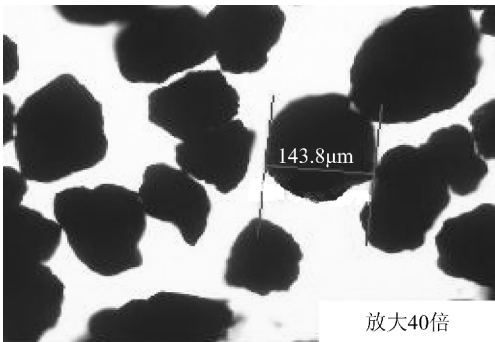
2.1 DDNP 粉尘对比

起爆药中可以在空气中飘浮的粉尘是安全生产的大害,防不胜防,无论何种起爆药,只要粉尘多、流散性差,就会影响其大批量生产应用。

新工艺生产的 DDNP 颗粒粗大,直径在 300 ~ 500μm 之间,这意味着其体积是老工艺 DDNP 的 6 倍以上,老工艺 DDNP 生产过程容易产生细小结晶体,其直径小于 10μm,能在空气中飘浮(图 4);新工艺在化合结束后,几乎没有细小结晶,并且结晶结实,不易在后续干燥、筛分、装配过程中破碎。



(a)



(b)

(a)新工艺 DDNP;(b)老工艺 DDNP

图4 DDNP 显微镜

试验采用粘附法,测量细结晶及粉尘量,观察流散性。选用假密度均为 0.65 g/cm³,含水量小于 0.2% 的新老工艺 DDNP,各称取 1 g 置于标准定性滤纸中央,然后同时将滤纸一端抬起(由水平抬到垂直),将 DDNP 倒出,称滤纸增加质量,即为 1 g DDNP 含有的细结晶及粉尘量(表 1)。

表1 粉尘量对比

试样	滤纸质量 /g	试验后滤纸质量 /g	粉尘量 /%
老工艺 DDNP	1.37	1.44	7
新工艺 DDNP	1.36	1.37	1

试验发现,新工艺 DDNP 的细结晶及粉尘量仅为 1%,比老工艺 DDNP 好。

2.2 DDNP 性能对比

2.2.1 DDNP 的极限药量

试验采用假密度为 0.65g/cm³、含水量小于 0.2% 的新、老工艺 DDNP,起爆钝化黑索今药柱(装药量 700mg,压力 10MPa),做极限药量对比,试验压力为 8.98MPa、装填 8[#]工业雷管(管壳材质为发蓝钢壳,加强帽材质为纯铜)做起爆试验,试验 25 发,试验结果见表 2。

表 2 DDNP 的极限药量对比

序号	老工艺 DDNP		新工艺 DDNP	
	药量/mg	起爆分数	药量/mg	起爆分数
1	65	25/25	70	25/25
2	60	25/25	65	25/25
3	55	25/25	60	25/25
4	50	20/25	55	23/25

由表 2 可以看出,无粉尘球状 DDNP 的极限药量为 60mg,比老工艺略高,保持了 DDNP 较低的极限药量,其极限药量仅次于氮化铅,而比雷汞高一倍多^[1]。生产采用极限药量 3 倍以上装药量,保证了起爆的可靠性。

2.2.2 DDNP 的耐压性能

试验采用假密度为 0.65g/cm³、含水量小于 0.2% 的新、老工艺 DDNP,起爆钝化黑索今药柱(装药量 700 mg,压力 10 MPa),装填 8[#]工业雷管(管壳材质为发蓝钢壳,加强帽材质为纯铜)做起爆试验,试验 25 发,试验结果见表 3。

表 3 DDNP 的耐压性能对比

序号	老工艺 DDNP		新工艺 DDNP	
	压力/MPa	起爆分数	压力/MPa	起爆分数
1	37	25/25	44	25/25
2	40	25/25	52	25/25
3	44	21/25	56	24/25

试验表明,无粉尘球状 DDNP 耐压性在 52MPa 以上,比老工艺生产的 DDNP 高 12MPa 以上。有效地改善了其耐压性能,提高了其起爆可靠性。

2.2.3 DDNP 的感度

分别根据 WJ/T9038.1—2004 工业火工药剂试验方法第 1 部分:撞击感度试验方法,WJ/T9038.2—2004 工业火工药剂试验方法第 2 部分:摩擦感度试验方法及 WJ/T9042—2004 工业电雷管静电感度试验方法对新、老工艺生产 DDNP 进行对比试验。试验采用假密度均为 0.65 g/cm³、含水量小于 0.2% DDNP,环境温度为 25℃,相对湿度为 60%。结果见表 4。

由表 4 可见,新工艺比老工艺生产的 DDNP 撞

表 4 DDNP 感度对比

试样	老工艺 DDNP	新工艺 DDNP	试验条件
撞击感度	24/25	21/25	落锤 2 kg,落高 10 cm,药量 30 mg
摩擦感度	22/25	17/25	摆角 60°,压力 0.88 MPa,药量 20mg
静电感度	0/20	0/20	充电电压为(8.0 ~ 8.5)kV

击感度、摩擦感度都要低,静电感度与老工艺相当,均较低。完全能保证装药过程的安全性,降低装配过程的爆炸概率。

新工艺生产的 DDNP 的火焰感度 17cm,压药压力为 40MPa^[4],与雷汞基本相近,优良的火焰感度保证了雷管装配的可靠性。

3 球状 DDNP 生产工艺的优势

3.1 原材料消耗降低且产率提高

球状 DDNP 生产工艺避免了碳酸钠的使用,减少了副产物。同时在重氮方式上采用新工艺,减少了副产物及小结晶,从而提高了产率(表 5)。

表 5 DDNP 的得率对比

序号	试样	得率/%	试验条件
1	老工艺 DDNP	65.3	各统计 100 批得率结果
2	新工艺 DDNP	60.2	(每批投苦味酸 50kg)

3.2 生产废水量降低

废水量均按投料 50kg 苦味酸统计,每千克 DDNP 废水新工艺产率以 65% 计,老工艺产率以 60% 计,统计结果见表 6。新工艺每生产 1000 g DDNP 需 38kg 工艺废水,较迭氮化铅略低。

表 6 DDNP 工艺废水量对比

类型	还原废水 /kg	重氮废水 /kg	总量 /kg	每千克 DDNP 废水 /kg
新工艺	455	790	1245	38
老工艺	935	1680	2615	87

由于各厂家采用的洗涤方式不同,洗涤废水量也就不同。表 7 洗涤废水为统计 100 批的统计结果。由于采用无粉尘球状 DDNP 生产工艺,生产的 DDNP 细结晶少,减少了漂洗用水及地面清洁用水。

表 7 DDNP 洗涤废水量对比

类型	还原废水 /kg	重氮废水 /kg	总量 /kg	每千克 DDNP 废水 /kg
新工艺	30	300	330	10
老工艺	30	1200	1230	41

一定程度上解决了 DDNP 废水量大的问题。

4 结论

无粉尘球状 DDNP 具有粒度均匀、流散性好、无粉尘等优点,能提高雷管制造过程中的本质安全性,减少生产废水量。DDNP 球形化工艺的完善为生产的自动化及无废水排放的实现提供了可能。

参 考 文 献

- [1] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京:北京理工大学出版社,2004.
- [2] 蒋荣光,刘自镛. 起爆药[M]. 北京:兵器工业出版社,2006.
- [3] Evans R. N. Development of Composite Motor Technolo-

gy for the Advanced Kinetic Energy Missile [R]//28th Joint Propulsion Conference and Exhibit. 1992.

- [4] 赵杰,郭俊国,刘建新,等. 一种 DDNP 制造新技术[J]. 爆破器材,2008,37(1):29-30.
- [5] 劳允亮,盛涤沧. 火工药剂学[M]. 北京:北京理工大学出版社,2011.
- [6] 刘登程,杨宗伟,刘玉存,等. 球形 DDNP 制备技术研究[J]. 含能材料,2009,17(5):619-623.
- [7] 陈淮银,王代钧,梁立达. DDNP 生产及其污水处理新工艺[J]. 爆破器材,1993,22(1):14-16.
- [8] 孙德强,李月明. 对提高 DDNP 得率及控制产品质量因素的分析[J]. 爆破器材,2003,32(2):14-16.

Spheroidization Technology Study of Dustless Spheroidal DDNP

DOU Tianquan^①, ZENG Guangwei^①, LI Xueping^①, ZHONG Pan^①, GAO Xin^②, LIU Xiaobiao^③

①Mianyang Industrial Co., Ltd. of Sichuan Yahua Group (Sichuan Mianyang, 621107)

②Sichuan Yahua Industrial Group Co., Ltd. (Sichuan Ya'an, 625000)

③Changsha Lvguang Environmental Technology Development Co., Ltd. (Hu'nan Changsha, 410000)

[ABSTRACT] The reduction and diazotization of dustless spheroidal DDNP were studied in this paper. Sodium sulfide is used to reduce picric acid to achieve even granules of amino sodium picrate under controlled crystallization. Pyrogallol is introduced as crystal controller together with X_1 as crystal inducer during dizzotization to spherize DDNP without dust. In comparison with conventional technology, the performance of spheroidal DDNP was evaluated as slightly increased limiting charge of 60 mg, pressure-resistant of above 53 MPa, lower impact sensitivity and friction sensitivity, and equivalent electrostatic spark sensitivity.

[KEY WORDS] without dust, spheroidal, DDNP

先进民用爆破材料与安全技术协同创新中心揭牌

2012 年 11 月 10 日,“先进民用爆破材料与安全技术协同创新中心”在南京理工大学举行揭牌仪式。该中心由南京理工大学发起,联合解放军理工大学、中国科学技术大学、安徽理工大学、中国工程物理研究院、北京矿冶研究总院、长沙矿冶研究院等高校及科研院所和北方特种能源集团有限公司、贵州久联民爆器材发展股份有限公司、安徽江南化工股份有限公司、四川雅化实业集团股份有限公司、广东宏大爆破股份有限公司、新疆雪峰科技集团股份有限公司、深圳市金奥博科技有限公司、青海海西化工有限公司、大赛璐安全系统(江苏)有限公司等多家大型企业协同组建而成。

工业和信息化部安全生产司司长吴风来,公安部治安局处长亓希国,工业和信息化部安全生产司处长张远刚,江苏省教育厅科技处副处长储宪国,江苏省经信委副主任、江苏省国防科工办主任秦雁,江苏省国防科工办处长张利军等国家、省相关部门领导,各协同单位的专家、学者;南京理工大学校长王晓锋、校长助理韦志辉以及学校各部门负责人,化工学院院长刘大斌、书记袁浩明等领导和相关学科教授参加了揭牌仪式。仪式由王连军副校长主持。

王晓锋校长致欢迎词,对各位领导和嘉宾的到来表示诚挚欢迎。王校长表示,先进民用爆破材料与安全技术协同创新中心势必可以打破各研究单位的体制壁垒,突破民爆行业的关键技术,大力提升我国民爆行业的实力和水平,成为人才培养、知识创新的重要基地。

南理工化工学院院长刘大斌汇报了协同创新中心建设情况。随后,吴风来司长与王晓锋校长共同为“先进民用爆破材料与安全技术协同创新中心”揭牌。解放军理工大学副校长张小宁少将作为协同单位代表在大会上致辞。接着,江苏省经信委副主任、省国防科工办主任秦雁、公安部处长亓希国、工业和信息化部司长吴风来分别发表了热情洋溢的讲话。其中,吴司长说,探索建立“校校协同”、“校企协同”、“校地协同”、“国际协同”等“开放、集成、高效”的民用爆破材料研发、成果转化、人才培养和体制机制创新为一体的“校企地”协同创新组织的良性运行,产出一批具有自主知识产权的民用爆破材料技术、产品和装备,将推动我国民爆行业创新的发展,为建设创新型国家做出积极贡献。

下午,还举办了先进民用爆破材料与安全技术协同创新中心研讨会。各协同单位专家代表就创新中心的运行体制与机制、待共同攻关的关键技术问题以及下一步工作进行了深入研讨。

(姚 薇)