

粉状乳化炸药废药回收技术的研究^{*}

龙明喜^① 占必文^② 俞 蓉^① 罗亚军^①

① 贵州久联民爆器材发展股份有限公司九八五五生产分公司(贵州贵阳, 550028)

② 贵州久联民爆器材发展股份有限公司(贵州贵阳, 550002)

[摘 要] 文章分析了粉状乳化炸药不合格品几种常用返工方法存在的局限性和制约因素,提出了高温条件下,机械搅拌迫使粉状乳化炸药破乳的新技术,再运用分液的原理将密度不同、互不相溶的硝酸铵过饱和溶液与复合油相分离开来,最后将分离得到的硝酸铵过饱和溶液作为工业炸药原材料使用。试验表明,该技术安全可靠,且用分离的液态硝酸铵生产的产品性能符合产品标准。

[关键词] 粉状乳化炸药 不合格品 安全性 破乳 高温溶化

[分类号] TD235.2+1 TJ55

引言

粉状乳化炸药是一种新型粉状工业炸药,是以低含水量的氧化剂溶液或熔融的氧化剂微细液滴为分散相、特定低碳质燃料与乳化剂组成的油相溶液为连续相,在一定工艺条件下通过强力剪切形成油包水型乳胶基质,经热风干燥喷雾制粉,使胶体基质雾化脱水,形成有一定粒度分布、颗粒微观结构为W/O型的粉状乳化炸药^[1]。

目前国内对粉状乳化炸药不合格品的回收、处理方法大致有两种。第一种方法是掺入法,即将不合格品按一定比例掺入到合格产品中;第二种方法是销毁法,即将严重结块、吸潮及破乳不合格产品燃烧销毁。上述两种处理方法都存在一定的局限性或制约因素。第一种废药回收法要求回收待处理的不合格品不吸湿结块、破乳,药粉具有一定的流散性,物理状态良好,含水量一般不宜超过3.0%,且加入量受到诸多限制。同时,此加入方式有可能给产品质量带来潜在的不可靠性。第二种销毁法,不但污染环境,而且废药的处理成本高,大批量销毁还存在严重的安全隐患。因此,本文走出原有的思路,从废药的内在成分和药粉破乳的原理出发,寻找一种新的思路和方法,实现粉状乳化炸药不合格品的回收利用。

1 技术方案的选择

粉状乳化炸药是以低含水量的硝酸铵、氯化钾为分散相,复合蜡、松香等与乳化剂组成的油相溶液为连续相,形成具有一定粒度分布、颗粒微观结构为W/O型的乳胶体。根据 Stotes 提出的观点,粘性液

体的分层及破乳与分散相、分散介质的密度和粘度有密切的关系。当分散相与分散介质的密度差异越大,粘性液体的粘度越小,乳状液就越易分层破乳。乳胶液这种粘性液体中的复合油相与硝酸铵水溶液的密度和熔点二者相差较大,且互不相溶。因此,在高温条件下,采用机械搅拌迫使复合油相的粘度发生变化,从而对乳状液形变产生影响^[2],最终使得W/O乳化液破乳,再运用分液的原理将密度不同、互不相溶的硝酸铵过饱和溶液从体系中分离出来,这是从本质上解决粉状乳化炸药废药回收利用的新途径。

2 方案设计

2.1 方案的安全性

粉状乳化炸药的热感度相对较低,对热能敏感较差,这与粉状乳化炸药油包水的物理结构和复合油相中不含易挥发、易分解性油相材料有密切的关系。当药粉受热时,首先是药粉外层的复合油相包裹层吸收热量,产生剧烈的分子热运动;剧烈的分子热运动最终会造成复合油相包裹层的破裂(即破乳)。同时,热能还会通过复合油相包裹层传递给被其包覆的饱和硝酸铵溶液。由于硝酸铵溶液有较强的热传导能力,饱和的硝酸铵溶液吸收大量的热能熔化,同时很快将热能传递给周围的过饱和硝酸铵溶液。最终整个油包水体系吸收热量熔化,水、油相分层;并且蒸发体系中,水分蒸发消耗大量的热能,从而起到给油包水体系降温的作用。因此,要使不含汽油、柴油等易分解、易挥发复合油相材料及氧化能力很弱的硝酸铵溶液达到燃点和爆炸,还需要

^{*} 收稿日期:2011-10-01
作者简介:龙明喜(1984~),男,助理工程师,主要从事工业炸药生产工艺应用及研究。E-mail:guizhouxiaolong107@163.com

大量的热能;并且温度达 400℃ 以上才能使硝酸铵分解爆炸^[3]。根据 GB18095—2000 乳化炸药的热感度测定法及检测结果,进一步验证了粉状乳化炸药对热作用不敏感,具有良好的热稳定性。因此,采用高温溶化机械搅拌使粉状乳化炸药药粉完全破乳失去爆炸性能的方法,安全性可以得到充分保证。

2.2 方案的可行性

在通常情况下,粉状乳化炸药药粉是相对稳定的。但是在一定温度和机械搅拌条件下熔融状态的药粉会发生絮凝和聚结现象。药粉在熔融状态下,分散相的液珠集聚成团,形成絮凝现象。絮凝现象的产生进一步促使聚结现象的形成,使得这些聚团汇合成一个大液滴,而液滴与界面之间"接触"面的周围界上的界面膜最薄,在这条界线上由于振动和热效应作用,"接触"面最易形成洞孔,连续相会从液滴与界面之间排泄出来,致使洞孔不断扩大,最终导致界面膜完全破裂,乳化液完全破乳^[4]。高温溶化废药破乳的方法即采用这种原理。粉状乳化炸药由硝酸铵、氯化钾和复合油相组成。通过实测可知,复合油相的密度为 0.80~0.87g/cm³,熔点为 60~70℃,硝酸铵水溶液的密度为 1.40~1.45 g/cm³,析晶点为 105~125℃。熔融状态复合油相与硝酸铵水相溶液是两种互不相容、熔点不同的两种物质,可以采用分液的原理将熔融状态的硝酸铵水溶液和复合油相分离开来。

2.3 不合格品回收利用安全性、可行性试验

分别称取合格品、粘壁药粉和贮存期产生的严重结块、吸潮及破乳的药粉试样各一份,每份各 50 g,放入 100 ml 的烧杯中,在防爆室内由常温缓慢升温,在升温熔化过程中同时伴随机械搅拌,转速为 30~50 r/min,试验见表 1、表 2 和表 3。表 1 中 170℃ 恒温时间为 30 min。

表 1 安全性试验			
样品	熔化温度 /℃	完全熔化温度 /℃	试验结果
合格品	65	125	未发生燃烧和爆炸
粘壁药粉	67	115	未发生燃烧和爆炸
严重破乳药	65	105	未发生燃烧和爆炸

由表 1 可以看出,乳状液的破乳(即复合油相界面膜的洞孔扩张速度)与含水量、复合油相熔点和体系温度有密切关系。随着体系温度的升高,复合油相和硝酸铵水相分子热运动加剧,复合油相油膜厚度和粘度降低,体系界面张力也随着下降,界面膜的洞孔扩张速度加快^[5]。

当样品温度 65℃ 左右时,药粉开始熔化。温度继续升高到 120℃ 左右,药粉能够完全熔化,且水、油相开始分层。熔融状态乳胶悬浮液继续升温至 170℃,保温静置 30 min,未出现沸腾、燃烧或爆炸等异常现象。因此,采用高温条件下,机械搅拌破乳的方法是安全、可靠的。

表 2 为不合格品回收利用的可行性试验。其中样品量为 50g,恒温时间为 15~25 min。

表 2 可行性试验			
样品	加水量/ g	分层温度/℃	试验现象
合格品	5	125~135	融溶状态,水油相分层、油相挥发
粘壁药粉	5	125~135	融溶状态,水油相分层、油相挥发
严重破乳药粉	5	105~125	融溶状态,水油相分层、油相挥发

表 2 试验数据表明,药粉分层、完全破乳的温度与药粉水分含量(即硝酸铵析晶点)有关,水分含量越高,乳状液分层、破乳要求温度越低。当外加水 5.0% 的药粉温度升高至 125℃ 左右,药粉完全破乳,且完全破乳时间约 40min,保温并静置 15~25min,水、油相出现分层,上层是密度较小的复合油相,下层是密度相对较大的硝酸铵水相溶液,运用分液的原理回收下层熔融状态过饱和的硝酸铵溶液。试验回收的液态硝酸铵各项指标见表 3。

表 3 试验回收液态硝酸铵各组分质量分数			
	%		
样品	AN	水分	杂质
粘壁药粉	93.0~95.0	5.0~7.0	0~0.5
严重破乳药粉	91.0~95.0	5.0~9.0	0.1~1.0

因此,试验表明,不合格品在高温条件下,机械搅拌破乳,水、油相分离回收液态硝酸铵饱和溶液是安全、可行的,且分离的液态硝酸铵质量指标合格。

2.4 不合格品批量回收试验

称取约 950 kg 粉状乳化炸药不合格产品投入废药回收设备中,经检测,不合格产品水分含量一般在 2.0%~6.0% 范围,设备示意图如图 1,同时加约 50 kg 水,通过蒸汽夹套加热熔化不合格产品,熔化温度控制在 120~135℃ 的范围内,约 40 min 后,不合格产品完全破乳,保温并静置 15~25 min 后,水、油相分层,运用分液原理依次将液态硝酸铵和复合油相从废药回收罐底部放出。经检测,液态硝酸铵过饱和溶液分析结果如表 4。

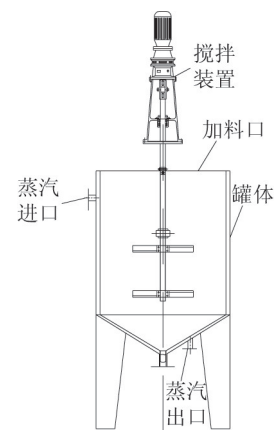


图1 粉状乳化炸药废药回收示意图

生产,其产品性能指标见表5。

表4 液态硝酸铵过饱和溶液各组分质量分数

样品	AN	水分	杂质
粘壁药粉	91.0~95.0	4.0~9.0	0.5~1.0
严重破乳药粉	91.0~95.0	4.0~9.0	0.5~1.0

由表5可以看出,在一定的比例范围内,回收硝酸铵溶液的加入比例基本不影响炸药的爆炸性能。

4 结论

- 1) 不合格品在高温机械搅拌条件下完全破乳是安全、可行的。
- 2) 试验表明,采用高温机械搅拌破乳水、油相分离的技术回收废药对不合格品的物理状态没有任何要求,对严重破乳结块的废药一样可以回收处理。
- 3) 高温机械搅拌药粉破乳分离的液态硝酸铵

由表4可以看出,用上述方法回收液态过饱和硝酸铵效果非常理想,且此方法液态硝酸铵水分含量能够控制在4.0%到9.0%的范围,杂质及复合油相含量几乎为零。

3 回收硝酸铵溶液の利用

回收硝酸铵溶液经过滤进一步清除杂质后可直接用于工业炸药的生产,其产品性能指标见表5。

表5 加入比例与性能指标

回收硝酸铵加入比例/%		10.0	20.0	30.0	40.0
粉状 乳化 炸药	殉爆距离/cm	12	11	13	10
	爆速/(m·s ⁻¹)	3923	4020	3860	3950
	猛度/mm	16.3	15.9	17.1	16.5
改性 铵油 炸药	殉爆距离/cm	4	4	5	4
	爆速/(m·s ⁻¹)	3400	3400	3400	3400
	猛度/mm	14.0	14.0	14.0	14.0
乳化 炸药	殉爆距离/cm	4	5	4	4
	爆速/(m·s ⁻¹)	4900	4950	5020	4870
	猛度/mm	19.0	18.0	20.0	19.6

生产的炸药产品性能稳定、可靠,达到国标要求。
4) 该技术投入资金少,工装设备简单,不仅有利于环境保护,而且可以减少废品损失,给企业带来良好的经济效益和社会效益。

参 考 文 献

[1] 吕春绪. 工业炸药理论 [M]. 北京:兵器工业出版社, 2003:305,308-309.

[2] Davies J T. A Quantitative Kinetic Theory of Emulsion Type II:Hydrodynamic Factors[C]. Proceedings of the 3rd International Congress surface Activity,1960,2:585-594.

[3] 叶毓鹏,奚美红,张利洪,等. 炸药用原材料化学与工艺学[M]. 北京:兵器工业出版社,1997:217-218 .

[4] 陆明. 表面活性剂及其应用技术 [M]. 北京:兵器工业出版社,2007:178-179 .

[5] Charles G. E., Mason S G. The Coalescence of Liquid Drops with Flat Liquid/Liquid Interfaces[J]. Journal of Colloid Science,1960,15(3):236-267.

Research on Waste – propellant Recovery Technology of Powdery Emulsion Explosive

LONG Mingxi^①, ZHAN Biwen^②, YU Rong^①, LUO Yajun^①

①9855 Production Company, Guizhou Jiulian Industrial Explosive Materials Development Co., Ltd. (Guizhou Guiyang, 550028)

②Guizhou Jiulian Industrial Explosive Materials Development Co., Ltd. (Guizhou Guiyang, 550002)

[ABSTRACT] This paper analyzed the several common imitations and constraints of the powdery emulsion explosive re-work nonconforming methods, and proposed a new technology of mechanical agitation for the emulsion breakdown of powdery emulsion explosive at high temperature. According to the principle of the sub-liquid, different proportion and immiscible saturated solution of ammonium nitrate was separated from the oil phase, and the isolated supersaturated solution of ammonium nitrate was used as raw materials for industrial explosives. Experimental results show that the technology is safe and reliable, and the performance of products produced by separated liquid NH₄NO₃ can conform to the related standards.

[KEY WORDS] powdery emulsion explosive, defective goods, safety, emulsion breakdown, high – temperature dissolution