

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.06.005

提高粉状乳化炸药储存稳定性的方法研究^{*}

吕兆坤^① 张凯铭^① 倪欧琪^{①②} 俞珍权^② 唐淑娟^② 范 敏^①

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 文章探讨了不同添加剂对提高粉状乳化炸药储存稳定性的作用。试验发现,滑石粉可以有效地减少粉状乳化炸药的结块现象,提高储存稳定性。当粉状乳化炸药水分质量分数较低时,作为硝酸铵晶型抑制剂的硝酸钾能有效地抑制粉状乳化炸药的结块现象。采用聚异丁烯醇胺型乳化剂(PIBSA-TEA)能提高粉状乳化炸药的储存稳定性,如果将其和聚异丁烯丁二酰亚胺乳化剂(T152)复配使用效果更佳。在油相添加一定质量的松香能延长炸药储存期,但加入量太高,生产过程中脱水困难,效果下降。

[关键词] 粉状乳化炸药 滑石粉 硝酸铵 硝酸钾 PIBSA-TEA T152 松香

[分类号] TQ564.4+2 TD235.2+1

引言

粉状乳化炸药(PEE)是一类兼具传统粉状炸药和乳化炸药优点的工业炸药,其结构是以极薄油膜包覆的硝酸铵(AN)等无机盐晶体形状的粉末^[1]。PEE的生产过程分为两部分,首先通过机械搅拌将油相、水相乳化形成乳胶基质;然后将乳胶基质经喷雾干燥形成 PEE 药粉^[2]。PEE 在储存过程中会出现结块现象,在湿度高、昼夜温差大的夏季尤为严重。这种缺陷影响了 PEE 的储存性、爆炸性能和安全性^[3]。

PEE 的结块现象由多种因素造成,主要是 AN 的吸湿性和晶型变化。由于 AN 颗粒表面是极性高能表面,且晶体表面结构为多孔空隙结构,故 AN 具有较强的吸湿性,这导致了 AN 颗粒强烈地吸收空气中的水分,并通过静电作用以及氢键和水分子相结合^[3-5]。常压下固体 AN 在 -16.9~169.6℃温度范围内存在 5 种热力学稳定的晶体:立方晶体(I)、四方晶体(II)、α斜方晶体(III)、β斜方晶体(IV)、正方晶体(V)。AN 在 5 种晶型转化的过程中,晶型的结构、密度及其它物理性质亦随之发生变化(表1)。这种经过晶型转化形成新的晶型的过程,很容易使晶体破碎粉化,再加上吸湿效应,使晶体更易聚结成块。发生于32.3℃的相变,由于与工业炸药的储存温度比较接近,影响最为严重^[1,6-8]。此外,PEE颗粒微观结构保持着油包水型(W/O)的结构^[9-10],所以油相的组成、油膜强度的

表 1 硝酸铵晶体的相变参数变化

Tab.1 Changes of ammonium nitrate crystal phase change parameters

相变类型	相变温度/℃	体积变化/%	相变热/(J·g ⁻¹)
I ~ II	125.2	-2.1	-52.7
II ~ III	84.2	1.3	-16.7
III ~ IV	32.2	-3.6	-19.2
IV ~ V	-18.0	2.9	-6.7

大小、乳化剂的乳化能力以及界面膜强度都对 PEE 的储存稳定性有较大的影响。

本文对 PEE 的储存稳定性进行了系统的研究,探讨了不同添加剂提高 PEE 储存稳定性的作用。

1 试验部分

1.1 试验仪器和药品

PEE 样品均来自生产企业。含不同质量分数滑石粉的 PEE 是按比例将滑石粉加入到 PEE 药粉中混合均匀后制得。含不同硝酸钾(KN)的 AN 通过将 KN 和 AN 共同熔化后制得。聚异丁烯醇胺乳化剂(PIBSA-TEA)按文献[11]的方法制得。

EXCAL5423-H 环境实验箱,法国 Climates 公司;DSC-7 分析仪,美国 Perkin-Elmer 公司;CTM2050 万能材料试验机,上海协强仪器制造有限公司;Brookfield DV-II 黏度仪,美国博勒飞公司。

1.2 DSC 测试条件

^{*} 收稿日期:2013-07-25

作者简介:吕兆坤(1990~),男,硕士研究生,主要从事应用化学专业的研究。E-mail:lvzhaokun1990@163.com

通信作者:倪欧琪(1953~),男,教授,主要从事工业炸药相关研究。E-mail:niouqimm@163.com

1.2.1 测试 PEE 中 AN 相变的 DSC 条件

DSC 测试温度范围:10 ~ 170 ℃;升温速率:2 ℃/min;样品质量:1 ~ 2 mg。

1.2.2 测试 PEE 热分解性的 DSC 条件

DSC 测试起始温度:50 ℃;升温速率:5 ℃/min;样品质量:1 ~ 2 mg。

1.3 抗压强度测试

首先将不同 PEE 样品制成直径 12 mm、长 25 mm、质量 10 g 的药柱,然后将经过高低温循环(50 ℃储存 1 h,1 h 降至 10 ℃后储存 1 h,1 h 升温至 50 ℃为一次高低温循环)的药柱在相对湿度 80% 的条件下吸湿 10 h,再经 60 ℃下烘 6 h 后放入保干器中,凉至室温,在万能材料试验机上测试其抗压强度。

1.4 PEE 的储存试验

PEE 的储存试验是将 PEE 按 25 kg/袋装袋密封,每 10 袋相同质量的 PPE 堆起摆放,每隔一段时间观察压在最底下袋中 PEE 的结块现象。

1.5 硝酸铵的吸湿性试验

将不同硝酸铵样品(初始样品的水分质量分数均在 0.02% 以下)研磨后过筛(取过完 60 目的样品),称取相同质量的样品于称量皿中,在温度 30 ℃、湿度 80% 的情况下,每隔一段时间称量样品质量的变化,计算硝酸铵的吸湿率。

1.6 黏度测试条件

测试温度:100 ℃ 以下;转速:1 r/min;转子型号:96#。

2 PEE 储存稳定性研究

2.1 惰性添加剂提高 PEE 储存稳定性的作用

在 PEE 中,由 AN 自身性质决定,其吸湿后颗粒表面形成一层饱和水溶液膜,由于表面张力的作用,相邻颗粒间形成“液桥”。当外界温度降低时,“液桥”AN 晶体析出形成“盐桥”而导致 PEE 的结块。当在 PEE 中加入一定量的惰性添加剂滑石粉,有利于增强药粉颗粒的流散性,减少颗粒间的连接与摩擦,对于“盐桥”的生成产生一定的阻碍作用,防止由药粉颗粒中裸露的 AN 引起的结块。本文研究惰性添加剂滑石粉提高 PEE 储存稳定性的作用。不同质量分数滑石粉的 PEE 药柱经高低温后抗压强度如表 2 所示。

由表2可知,加入滑石粉后PEE药柱的抗压强度有所下降,滑石粉质量分数越高,药柱抗压强度下降越明显,说明加入滑石粉后PEE不易结块。但是,如果加入滑石粉,炸药的爆炸性能或安全性能会下降严重,将影响它的应用,所以需对其是否影响

表 2 高低温循环后 PEE 药柱的抗压强度变化

Tab.2 Changes of compressive strength in the PEE medicine column after high and low temperature circulations

样品	高低温循环后次数/次				kN
	0	3	6	10	
不含滑石粉的药柱	0.127	0.127	0.148	0.155	
含 5% 滑石粉的药柱	0.125	0.132	0.140	0.152	
含 10% 滑石粉的药柱	0.116	0.114	0.122	0.131	
含 15% 滑石粉的药柱	0.098	0.114	0.115	0.119	

PEE 的爆炸性能以及安全性能进行研究。不同质量分数滑石粉的 PEE 爆炸性能和安全性能分别如表 3 和表 4 所示。

表 3 不同质量分数滑石粉 PEE 的爆炸性能

Tab.3 Explosion properties of PEE with different talcum powder contents

滑石粉质量 分数/%	作功能力/ mL	爆速/ (m · s ⁻¹)	猛度/ mm	殉爆距离/ cm
0	360	3860	17.2	21
5	345	3846	16.5	16
10	322	3623	15.3	15
15	308	3400	14.8	10

表 4 不同质量分数滑石粉 PEE 的安全性能

Tab.4 Safety of PEE with different talcum powder contents

滑石粉 质量分数/ %	撞击 感度/ %	摩擦 感度/ %	热感度	静电火花 感度	分解 温度/ ℃
0	8	2	未燃 未爆	未冒烟、燃 烧和爆炸	260.8
5	4	2	未燃 未爆	未冒烟、燃 烧和爆炸	267.3
10	4	1	未燃 未爆	未冒烟、燃 烧和爆炸	269.8
15	4	0	未燃 未爆	未冒烟、燃 烧和爆炸	284.6

由表 3 和表 4 可知,随着滑石粉质量分数的增加,PEE 的性能呈下降的趋势,加入量在 15% 以内,PEE 的性能均在标准要求的范围之内。此外,加入滑石粉并未降低 PEE 的安全性,相反,在一定程度上有所提高。说明添加一定质量的滑石粉于 PEE 中是可行的。

2.2 AN 晶型改进剂提高 PEE 储存稳定性的作用

AN 的晶型变化是引起 PEE 结块的重要原因,

以往的研究发现^[12],硝酸钾(KN)能有效地抑制 ANⅢ~Ⅳ晶型变化,从而有效地改善 PEE 的结块现象。但在夏季,加入 KN(2%)后的 PEE 依然出现结块现象,原因在于,在 AN 中加入 KN 后,由 AN 和 KN 形成的复盐吸湿性增强(表 5)。此外,当 AN 和 KN 体系中水的质量分数较多,KN(2%)抑制 ANⅢ~Ⅳ晶型变化的效果下降,当水的质量分数 2.3% 时,ANⅢ~Ⅳ晶型变化再次出现(图 1 和图 2)。故采用 KN 提高 PEE 储存稳定性,首先应将 PEE 水分控制在较低水平。

表 5 硝酸铵中加入硝酸钾后样品质量的增率

Tab.5 Quality increase rate after the addition of potassium nitrate in ammonium nitrate

KN 质量 分数/%	不同时间/min					
	30	90	150	180	210	240
0	0.021	0.036	0.051	0.053	0.061	0.065
1.5	0.025	0.052	0.054	0.061	0.067	0.070
1.8	0.023	0.059	0.070	0.069	0.710	0.078
2.0	0.023	0.090	0.100	0.114	0.130	0.120

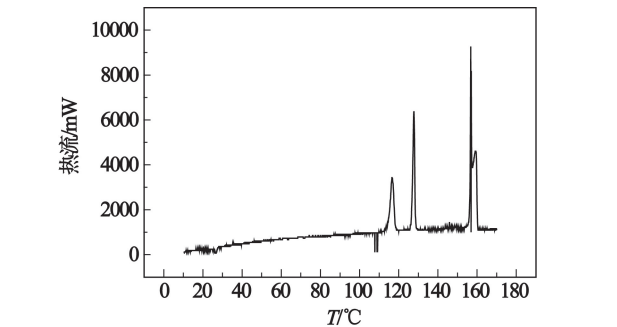


图 1 水分质量分数 1.8% 时 PEE 的 DSC 图

Fig.1 DSC of PEE with moisture content of 1.8%

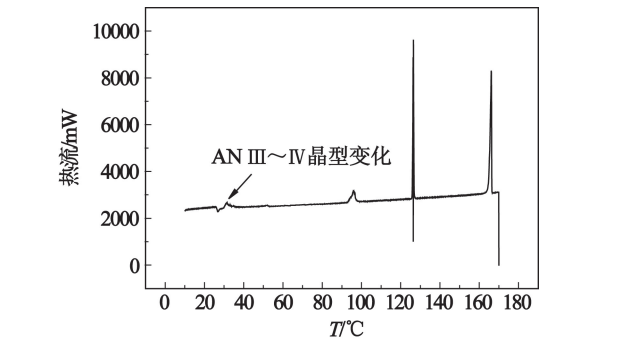


图 2 水分质量分数 2.3% 时 PEE 的 DSC 图

Fig.2 DSC of PEE with moisture content of 2.3%

2.3 乳化剂提高 PEE 储存稳定性的作用

PEE 的微观结构是 W/O 的结构,乳化剂紧密排列于过饱和 AN 溶液和油相的界面上,在炸药储存中起着关键的作用。PEE 所用的乳化剂主要是聚

异丁烯丁二酰亚胺乳化剂(TI52),尾链较长,和油相具有较好的亲和性,能在一定程度上延长炸药储存期。但是,此类乳化剂也有成乳能力较差的缺点。目前国内 PEE 生产所用乳化器大部分已更换成大间隙、低转速的单级乳化器,乳化器在乳化时的剪切效应较以往使用的两级乳化下降较多,在此情况下,该乳化剂往往不能产生良好的乳化效果而影响了炸药的储存期。聚异丁烯醇胺型乳化剂(PIBSA-TEA)是近年来国内外研究较多的乳化剂^[13-14],具有较强的乳化能力和稳定性,本文将合成的 PIBSA-TEA 乳化剂应用于 PEE 生产,并将其和 TI52 进行对比(表 6、表 7)。

表 6 采用不同乳化剂的 PEE 基质黏度的测试

Tab.6 Test results of viscosity of PEE matrix with different emulsifiers

乳化剂类型	加入量/ %	黏度/ (Pa·s)
TI52	1.5	6500
PIBSA-TEA	1.5	6650
PIBSA-TEA(20%),TI52(80%)	1.5	6800

表 7 采用不同乳化剂的 PEE 药柱抗压强度变化

Tab.7 Changes of compressive strength in PEE medicine column with different emulsifiers

乳化剂类型	加入量/ %	高低温循环次数/次			
		0	3	6	9
TI52	1.5	0.127	0.127	0.148	0.155
PIBSA-TEA	1.5	0.102	0.119	0.139	0.149
PIBSA-TEA(20%), TI52(80%)	1.5	0.116	0.124	0.123	0.128

当连续相材料确定的情况下,乳化液的黏度主要取决于分散相粒径。乳化液的黏度越大,则粒径越小,乳化效果越好。由表 6 可以看出,在相同的加入量情况下,PIBSA-TEA 制备的 PEE 乳化基质黏度较 TI52 稍大,而 PIBSA-TEA 与 TI52 混合使用后,制备的 PEE 乳胶基质黏度最大。

在使用量相同的情况下,采用 PIBSA-TEA 的 PEE 药柱高低温循环后抗压强度较 TI52 稍有下降,尤其在高低温循环前,由于 PIBSA-TEA 乳化效果好,油膜包覆较完整,所制备的 PEE 抗压强度和 TI52 相比降低较明显。将 PIBSA-TEA 和 TI52 混合后应用于 PEE,PEE 在高低温后抗压强度最小,储存稳定性最好。这可能是由于两种乳化剂协同作用,在

表 8 不同质量分数松香的 PEE 的结块情况
Tab.8 Agglomeration of PEE with different resin contents

油相各组分	含量基质黏度/ (mPa·s)	水分质量 分数/%	PEE 结块情况			
			1 个月	3 个月	6 个月	9 个月
复合蜡(100%)	37.0	1.4	不结块	不结块	轻微结块	结块
复合蜡(95%),松香(5%)	39.0	1.4	不结块	不结块	不结块	结块
复合蜡(90%),松香(10%)	40.8	1.3	不结块	不结块	不结块	不结块
复合蜡(85%),松香(15%)	43.6	1.8	不结块	不结块	不结块	不结块
复合蜡(80%),松香(20%)	43.8	2.4	不结块	不结块	轻微结块	结块

界面上形成更致密的界面膜,增强了乳化结构的稳定性,从而提高了炸药的储存稳定性。

从 T152、PIBSA-TEA 以及两者的复配使用看,不同乳化剂对 PEE 乳胶基质的乳化情况不同,而且对 PEE 药柱抗压强度的影响也很明显,乳化剂在 PEE 中的复配使用往往比单一使用效果更佳。

2.4 松香提高 PEE 储存稳定性的作用

I 型 PEE 采用石蜡、地蜡和松香作为油相材料,经工艺、配方的改进,II 型 PEE 采用单一复合蜡作为油相材料,可以降低成本,也方便工人操作。复合蜡主要是由石油产品炼制过程中产生的“下脚料”再加工而成,成分比较复杂,质量难以控制,虽能基本满足 PEE 生产和储存期的要求,但在潮湿的雨季,所生产的 PEE 常常出现结块现象。

AN 的吸湿和结块是影响 PEE 储存稳定性的重要因素,对于 AN 来说,吸湿是结块的根本原因之一,所以改善 AN 物理性能的根本途径是防止 AN 吸湿,松香作为有机疏水基可以在 AN 表面形成一层均匀的憎水层,大大降低了 AN 的抗水性能。同时松香和复合蜡的复配使用可以显著地增强油膜强度,提高油膜韧性,对于 AN 的析出起到有效的阻碍作用。在复合蜡中添加一定比例的松香可以延长炸药的储存期,而且松香还具有一定的敏化作用。如表 8 所示,加入 10% 松香,PEE 储存 9 个月无结块现象。

此外,由于复合蜡本身黏度较高,加入松香后黏度进一步增大,增加了喷雾干燥工序脱水的难度,使得药粉的水质量分数提高,当松香质量分数增加到 20%,PEE 再次出现结块现象。所以,选用松香提高 PEE 的储存稳定性,松香添加比例控制在 10% ~ 15% 比较合适。

3 结论

通过对 PEE 储存稳定性研究可以得到以下结论:

1)滑石粉可以有效地降低 PEE 的结块现象,提

高炸药的储存稳定性,同时也能提高炸药的安全性。

2)在 PEE 水分质量分数较低时,KN 能在一定程度上提高炸药的储存稳定性,但炸药含水量较高,KN 抑制 ANⅢ~Ⅳ晶型变化的效果降低,PEE 结块现象再次出现。

3)PIBSA-TEA 乳化剂具有较强的乳化能力,制备的 PEE 抗压强度稍有降低。将 PIBSA-TEA 和 T152 复配使用,防止 PEE 结块的效果最佳。

4)在复合蜡中添加一定质量的松香有利于延长 PEE 储存期,但添加质量较大,在喷雾干燥过程中水分难以除去,反而不利于炸药的长期存放。

参 考 文 献

[1] 吕春绪,等.工业炸药理论[M].北京:兵器工业出版社,2003.

[2] 倪欧琪,张兴明,孔德让,等.岩石粉状乳化炸药及其制造方法:中国,031318657[P].2005-01-19.

[3] 史志强.提高粉状乳化炸药贮存稳定性性能研究[D].太原:中北大学,2007.

[4] 马平,王尹军,康廷璋,等.机械制粉工艺粉状乳化炸药防结块研究[J].爆破器材,2009,38(1):1-4.

Ma Ping, Wang Yinjun, Kang Tingzhang, et al. Research on the anti-caking capadty of powdery emulsion explosive by mechanical pulverization technics [J]. Explosive Materials,2009,38(1):1-4.

[5] 陈天云,吕春绪,蔡敏敏.抗结块硝酸铵的制备及性能测试[J].化学通报,2000,63(7):34-36.

Chen Tianyun, Lü Chunxu, Cai Minmin. Preparation and property-testing of anticaking ammonium nitrate [J]. Chemistry, 2000, 63 (7):34-36.

[6] Vargeese A A, Joshi S S, Krishnamurthy V N. Effect of method of crystallization on the IV-III and IV-II polymorphic transitions of ammonium nitrate [J]. Journal of Hazardous Materials. ,2009, 161(1): 373-379.

[7] Wu Hongbo, Chan C K. Effects of potassium nitrate on the solid phase transition of ammonium nitrate particles [J]. Atmospheric Environment,2008, 42(2): 313-322.

[8] Sorescu D C, Thompson D L. Classical and quantum mechanical studies of crystalline ammonium nitrate[J]. The

- Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(4): 720-733.
- [9] 张兴明,倪欧琪. 岩石粉状乳化炸药的微观结构与其安全性的关系[J]. 爆破器材, 2003, 32(1): 8-11.
Zhang Xingming, Ni Ouqi. The relationship between the microstructure of rock powdery emulsion explosive and its safety[J]. Explosive Materials, 2003, 32(1): 8-11.
- [10] 倪欧琪. 粉状工业炸药微观结构与性能关系的探讨[J]. 爆破器材, 2010, 39(1): 1-3.
Ni Ouqi. Study of the relationship between microstructure and macroeffect of powdery industrial explosive[J]. Explosive Materials, 2010, 39(1): 1-3.
- [11] 谢丽,郭晓晶,李斌栋,等. 聚异丁烯丁二酸三乙醇胺酯的合成及应用研究[J]. 爆破器材, 2012, 41(2): 1-4.
Xie Li, Guo Xiaojing, Li Bindong, et al. Synthesis and application of the polyisobutylene succinic esters based on triethanolamine [J]. Explosive Materials, 2012, 41(2): 1-4.
- [12] 张凯铭,倪欧琪,俞珍权. 硝酸钾抑制硝酸铵 ANⅣ ~ ANⅢ相变的效应及其在粉状乳化炸药中的应用[J]. 爆破器材, 2012, 41(3): 4-7.
Zhang Kaiming, Ni Ouqi, Yu Zhenquan. The effect of potassium nitrate on inhabiting ANⅣ ~ ANⅢ phase transition of ammonium nitrate and its application in powdery emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2012, 41(3): 4-7.
- [13] 郭晓晶,谢丽,李斌栋,等. 新型高分子乳化剂的合成及其乳化性能研究[J]. 化工时刊, 2011, 25(11): 1-4.
Guo Xiaojing, Xie Li, Li Bindong, et al. Synthesis and emulsion characteristics of the polyisobutylene succinic esters based on sorbitol [J]. Chemical Industry Times, 2011, 25(11): 1-4.
- [14] 张少明,罗大慧. 聚异丁烯丁二酸季戊四醇酯无灰分散剂的研制[J]. 润滑油, 1996, 11(2): 28-32, 12.
Zhang Shaoming, Luo Dahui. Development of ashless dispersant — polyisobutylene butaue diacid pentaerythritol ester [J]. Lubricating Oil, 1996, 11(2): 28-32, 12.

Study on Storage Stability of Powdery Emulsion Explosive

LÜ Zhaokun^①, ZHANG Kaiming^①, NI Ouqi^{①②}, YU Zhenquan^②, TANG Shujuan^{①②}, FAN Min^①

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] This paper discusses the effect of different additives in the role of improving the storage stability of powdery emulsion explosives. In experiments, it was found that talcum powder could improve the storage stability by effectively reducing the agglomerate. At lower water contents, potassium nitrate, as the ammonium nitrate crystal type inhibitor, could effectively inhibit agglomeration in powdery emulsion explosive. Using polyisobutene alcohol amine (PIBSA-TEA) emulsifier can also improve the storage stability of powdery emulsion explosive, and the effect is better when it was used compound with polyisobutylene succinic imide (T152) emulsifier. Addition of a certain amount of rosin in the oil phase can prolong the storage time of explosives. But when the rosin addition is too high, the dehydration will become difficult in production process and the effect will decline.

[KEY WORDS] powdery emulsion explosive, talcum powder, ammonium nitrate, potassium nitrate, PIBSA-TEA, T152, rosin

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部