

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.04.006

PBX 炸药声共振混合试验研究 I^{*}

马 宁 秦 能 蒋浩龙 张 哲 孙晓朋 陈 松

西安近代化学研究所氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室(陕西西安,710065)

[摘 要] 通过声共振混合试验样机对固体质量分数为 86% 的 PBX 炸药(高聚物黏结炸药)进行声共振混合的均匀性及工艺安全性试验研究,试验量级为 150 g。试验结果表明,PBX 炸药在声共振混合作用下进行内部的撕裂缠结,依次形成球状混合块和整场沸腾状混合浆,整个混合时间约为 1 000 s。成分分析表明,声共振能实现固体质量分数为 86% 的 PBX 炸药均匀混合;静电和温度测量表明,整个混合过程中,静电电压几乎维持在 0 kV 左右,物料内部摩擦生热速度远远低于物料对外的热散失速度,混合过程中静电安全和热安全在可控范围内。

[关键词] PBX 炸药;声共振;静电;热安全

[分类号] TQ560.6

引言

为同时提高火炸药的功效能和非功效能,需要在火炸药中添加各种助剂。如向火炸药配方中加入一定量的铝粉来提高其持续加速能力;向火炸药配方中添加功能助剂来提高其能量水平,并降低感度;使用微纳米材料使火炸药具有更优越的性能。随着火炸药配方中固体质量分数的增加以及各种功能助剂的添加,各种组分的分散均匀性成为影响火炸药产品性能的关键问题之一^[1]。目前最常用的分散手段是双螺杆混炼机及捏合机,但随着固体质量分数的不断增高,双螺杆和捏合机的使用局限性逐渐凸显。一方面是这种传统的混合方式并不能保证高固体质量分数体系中各种小组分助剂的均匀混合;另一方面,混合元件与机筒之间的摩擦碰撞及其过高的混合压力成为困扰双螺杆等混合设备顺利使用的危险因素。例如,浇注型复合 PBX(高聚物黏结炸药)装药工艺过程的关键环节是双螺杆连续混合,由于 PBX 组分中有 RDX(黑索今)、HMX(奥克托今)、AP(高氯酸氨)等多种含能材料,在混合过程中,螺杆之间的摩擦碰撞、螺杆与机筒的摩擦碰撞、金属异物的进入以及机筒内压都是造成含能材料燃爆的危险因素^[2]。一方面是火炸药性能提升的需求,另一方面是传统混合设备功能的局限,促使了科研工作者开始探索一种既高效又安全的新型混合方式。

美国于 2007 年基于火炸药高效安全混合的需

求提出声共振混合技术。该技术是整场的无浆混合,不但能够实现被混物料整场不留死角的均匀分散,而且能够避免桨叶的剪切或与壁面的摩擦碰撞对被混物料造成物理或化学破坏,且由于该混合方式使用低频声流,不会产生剧烈的热效应。2012 年,美国在某基地用声流混合进行高能炸药和推进剂的混合试验,发现较传统捏合机混合工艺,基于低频声流的混合均匀性更好,能够满足炸药和推进剂的性能要求^[3];同时,对基于低频声流混合工艺安全性进行研究,发现混合过程中物料内部产生的静电和热量均小于传统捏合工艺^[4-5],从测量数据和试验现象初步证明了低频高强声流用于混合的可行性。声共振混合技术不但能够用于火炸药的混合,还被证明在含能材料共晶(如 CL-20/RDX 共晶)方面具有安全性更高、工艺放大可行性更好的优势^[6-7]。

基于火炸药传统混合方式难以满足混合需求以及声共振新型混合方式在火炸药领域应用兴起的背景,进行了 PBX 炸药的声共振混合试验。

1 试验

1.1 材料及配方

RDX,2 类,国营 805 厂;铝粉,平均颗粒直径 13 μm ,河南远洋铝业有限公司;端羟基聚丁二烯(HT-PB),Ⅲ型,无锡瑞德凯化工科技有限公司;己二酸二辛酯(DOA),塑化剂,山东科兴化工有限责任公

* 收稿日期:2016-03-14

基金项目:国防科技工业基础产品创新计划火炸药科研重大专项,北化集团青年基金(QKCZ-jp-2015-07)

作者简介:马宁(1987-),男,硕士,工程师,主要从事火炸药特种工艺设备的研究。E-mail:marknumber1@sina.com

通信作者:秦能(1970-),男,博士,研究员,主要从事火炸药配方及工艺的研究。E-mail:qinmeng@126.com

司。配方为 $m(\text{RDX}) : m(\text{Al}) : m(\text{HTPB}) : m(\text{DOA}) = 66 : 20 : x : y$, 上述材料总质量为 150 g, 按一定质量分数进行混合, 其中 RDX、Al 质量分数之和为 86%。

1.2 仪器设备

声共振混合系统第一代试验样机, 西安近代化学研究所; 摄像机, 索尼; 热电偶, K 型; 静电传感器; ICP-AES 电感耦合等离子发射光谱仪, 725 ES, 美国安捷伦公司。

1.3 试验方法

混合筒为内径 90 mm、内高 100 mm 的铝质圆筒。在室温条件下, 称取 RDX、铝粉、HTPB、DOA, 依次加入混合容器中。为了避免 HTPB、DOA 粘连在容器壁面, 加入 RDX 和铝粉后, 在固料上方人为处理一个凹陷区域, 将 HTPB 加入该凹陷区域, 然后在 HTPB 上方滴加 DOA。加料完成后将整个混合筒置于声共振混合试验机上方, 并进行固定。然后在物料内部固定两个热电偶传感器; 在物料上方固定两个静电传感器; 在混合筒外侧加装加热夹套; 并在混合筒外壁面粘贴热电偶传感器。整个试验是在爆炸塔内部完成的, 传感器加装完成后, 关闭爆炸塔, 通过摄像头进行远程控制。首先启动加热夹套, 设定加热温度为 60 ℃; 待升温到 60 ℃后, 启动声共振混合系统, 振动频率为 60 Hz; 混合初期, 为防止粉尘飞扬, 振动幅度为 0.5 mm; 待固液充分接触后, 振动幅度调节为 1.0 mm。待混合结束后, 取混合筒中心区域样品 12 份, 采用滴定法进行成分分析。

2 结果与讨论

2.1 工艺过程混合效果

图 1 为混合过程中不同时刻 PBX 炸药声共振混合状态图。从图 1(a) ~ 图 1(b) 可以看出, 混合初期, RDX 粉末和铝粉逐渐混匀, RDX 的白色逐渐消失, 整体呈浅灰色; 同时, HTPB 和 DOA 逐渐被固体粉末包裹。随着混合的进行, HTPB 和 DOA 不断发生撕裂, 并重新包裹 RDX 和铝粉, 形成颗粒状黏结块, 图 1(c) ~ 图 1(e)。随着球状黏结块不断增多, HTPB 和 DOA 与 RDX 粉末和铝粉的接触面积不断增大, 同时由于混合过程中的剪切作用, 整个物料发生稀化, 图 1(c) ~ 图 1(e) 中混合物料颜色逐渐变深。随着混合时间的增加, 整个混合物料的接触越来越充分, 形成了如图 1(g) 和图 1(h) 所示的沸腾翻滚状。此时, 混合区域内部物料在振动宏观混合和内部声流传播的微观剪切下发生撕扯拉裂, 进行着剧烈的质量交换。尤其从图 1(g) 可以看出, 混合是在整个被混区域内同时进行的。

图 2 为美国在某基地进行的声共振高固体质量分数炸药混合试验研究的不同阶段混合效果图。混合过程中, 被混物料工艺温度约为 52 ℃。通过图 1 与图 2 的对比可以看出, 我们所进行的 PBX 声共振混合试验效果与美国声共振混合试验效果类似。

进行了两次平行试验。每次试验取样 12 份, 进行铝粉质量分数的滴定试验, 分析成分, 以对混合的均匀性进行评价, 滴定所需样品量每次不超过 1 g, 所得铝粉质量分数分布如图 3 所示。

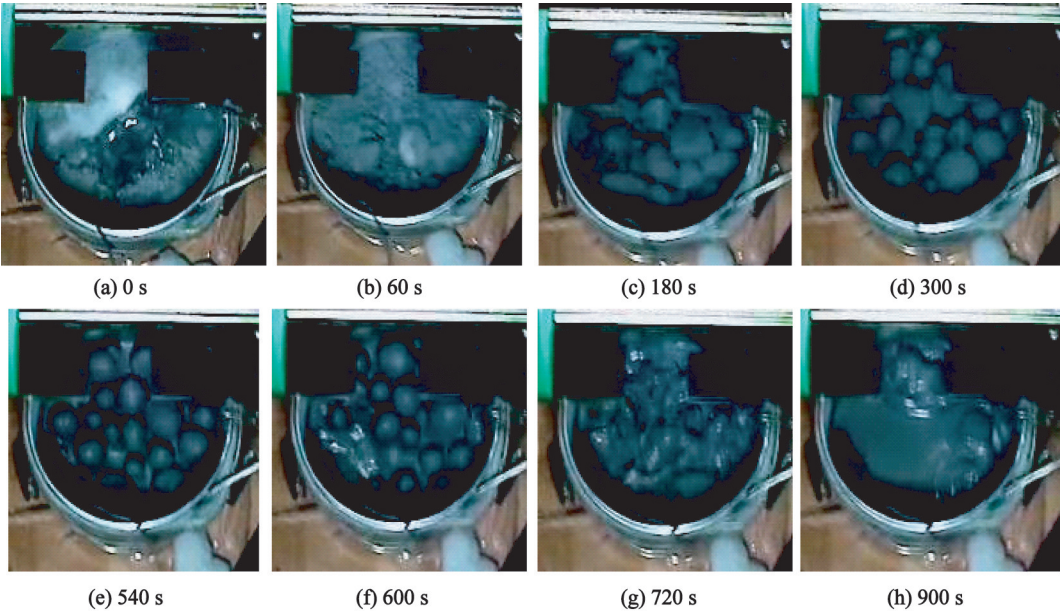


图 1 86% 固体质量分数 PBX 炸药混合效果随时间的变化

Fig. 1 Mixing effects changing with time for PBX explosive with 86% solid mass fraction

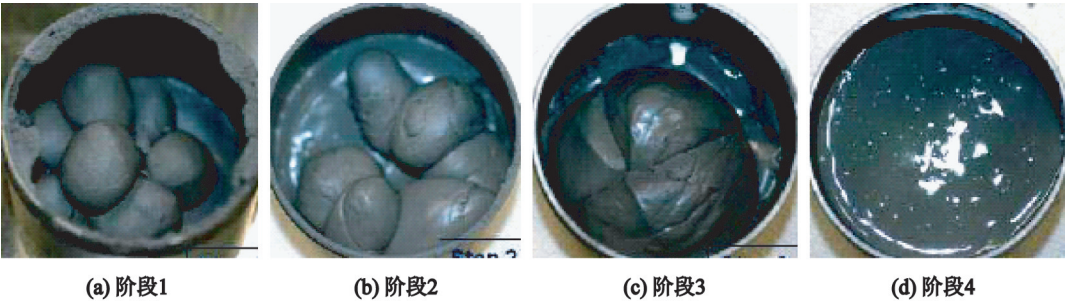


图 2 基于聚丁二烯黏合剂体系的高固体质量分数炸药声共振混合效果^[3]
Fig. 2 Mixing effects of explosive matrix with high solids content based on HTPB under RAM

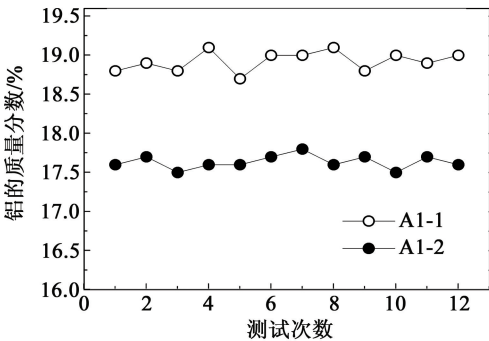


图 3 86% 固体质量分数 PBX 炸药混合物中铝的质量分数
Fig. 3 Mass fraction of Al in the mixture of PBX explosive with 86% solid mass fraction

前后两次取样测试所得铝粉质量分数存在差别,并且比混合前铝粉的质量分数计算值 20% 小,这是因为铝粉表面存在一定的氧化层以及部分铝粉粘连在混合筒的壁面所致。混合均匀性采用混合度进行评价^[8-9],公式为

$$M = (N_a / N_b) \times 100\% .$$

(1)

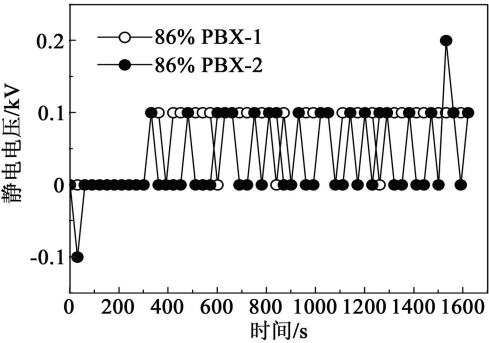
式中: M 为样品的混合度; N_a 为所取样品中标志物的最小质量分数; N_b 为所取样品中标志物的最大质量分数。

根据取样测试结果,可得第一组样品的混合度 $M_1 = 18.7 \div 19 \times 100\% = 98.4\%$;第二组样品的混合度 $M_2 = 17.4 \div 17.7 \times 100\% = 98.3\%$ (取样均匀度为 4 级)。黏弹态火炸药的混合度目前无可靠的数据借鉴,文献中 V 型混合器和三维运动混合器对粉体的混合度分别约为 90% 和 98% (取样均匀度为 4 级),间接地反映了本混合试验的混合度较好。

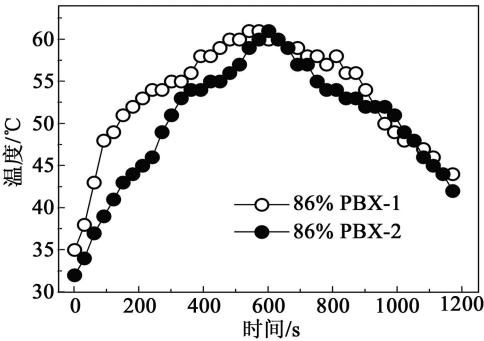
2.2 工艺安全性

图 4 是固体质量分数为 86% 的 PBX 炸药声共振混合过程中物料内部的静电电压和温度随混合时间的变化图。从图 4(a)可以看出,对于高固体质量分数的 PBX 炸药,混合过程中,由于液相 HTPB 和 DOA 的存在以及混合容器的接地,整个工艺时间范围内静电电压非常小,在 0~0.2 kV 之间波动,考虑

到静电电压测试的不准确性,可以认为混合过程中的静电电压接近 0 kV;图 4(b)为声共振混合过程中物料内部的温度变化图。混合试验中,工艺温度保持在铝质混合筒外壁温度为 60 ℃。混合工艺中,综合工艺温度的热传递、混合过程中的摩擦生热以及向空气内的散热共同决定着被混物料内部的温度分布。为了保证试验的安全性,当物料内部温度升至 60 ℃ 左右时,停止工艺加热。从图 4(b)可以看出,当停止加热后,物料内部的温度迅速降低,可见混合过程中的摩擦生热所产生的热量远远小于被混物料对外的热量散失。



(a) 静电电压



(b) 温度

图 4 86% 固体质量分数的 PBX 炸药声共振工艺安全参数
Fig. 4 Safety parameters in RAM process of PBX explosive with 86% solid mass fraction

在炸药的生产 and 加工过程中,产生摩擦是难以避免的,如粉碎、混药、压药、装药、输送和干燥等工

艺过程都有可能发生炸药颗粒之间的摩擦以及炸药与其他物质之间的摩擦,从而产生静电,其电压可以达到数千伏或上万伏。例如,8321炸药在过筛时静电电压达到数万伏,粒径为120~150目的TNT过筛时,带电电位为1.8 kV。因此,高固体质量分数PBX炸药的声共振混合所产生的静电属于工艺安全可以接受的范围。同时,由于声共振混合过程中物料内部的生热速度远远低于物料对外的热量散失,因此,高固体质量分数PBX炸药声共振混合工艺的热安全性也在接受范围内。

3 结论

通过对固体质量分数86%的PBX炸药进行声共振混合试验研究,得到以下结论:

1) 声共振混合工艺适用于86%固体质量分数PBX炸药的混合,所得被混物料的均匀性较好,混合速度较快,可在1000 s内实现150 g量级PBX炸药的均匀混合。

2) 对于PBX炸药,声共振混合的工艺安全性较好,混合过程中静电电压几乎为0;物料摩擦生热速度远远低于物料向外部的热散失。

3) 虽然声共振对高固体质量分数PBX炸药的混合机理,特别是声流混合的机理和表征尚不清楚;但通过相关的试验现象、均匀性检测以及安全性表征,证明了声共振混合工艺用于中等固体质量分数火炸药整场混合的可行性,为进一步进行工艺原理的探索提供试验支撑。

参考文献

- [1] 魏学涛,刘毅,袁忍让,等. ETPE发射药表观黏度的实验研究[J]. 火炸药学报,2011,34(3):61-64.
WEI X T, LIU Y, YUAN R R, et al. Experiment study on the apparent viscosity of ETPE propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2011, 34(3):61-64.
- [2] 陈新民,高丰. 双螺杆挤出机连续混合加工浇注PBX

的安全性分析[J]. 兵工自动化,2013,32(1):64-67.

CHEN X M, GAO F. Safety analysis on continuous mixing processing for PBX by twin-screw extruder[J]. Ordnance Industry Automation, 2013, 32(1):64-67.

- [3] NELSON A, CROSS T. Processing benefits of resonance acoustic mixing on high performance propellants and explosives[C]//Proceedings of the 37th Meeting: WPN Group Conventional Weapons, Technology Technical Panel, WPN TP-4, Energetic Materials and Propulsion Technology. DTSO Edinburgh, 2012, 2:190-206.
- [4] MARTINEAU Z R, COGUILL S L. Temperature control for resonant acoustic mixing processes[C]//38th International Pyrotechnics Seminar (IPS), 2012, 11:1-5.
- [5] LUCON P A, COGUILL S L, MARTINEAU Z R. Electrostatic generation and methods to mitigate electrostatic discharge while using the resonant acoustic mixer[C]//38th International Pyrotechnics Seminar (IPS), 2012, 38:1-5.
- [6] AM ENDE D J, ANDERSON S R, SALAN J S. Development and scale-up of cocrystals using resonant acoustic mixing[J]. Organic Process Research & Development, 2014, 18(2):331-341.
- [7] ANDERSON S R, AM ENDE D J, SALAN J S, et al. Preparation of an energetic-energetic cocrystal using resonant acoustic mixing[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39(5):637-640.
- [8] 邓颖. 三维运动混合机的性能及其影响因素[J]. 绍兴文理学院学报,2003,23(10):55-58.
DENG Y. The property of the mixer for three-dimensional movement and its affecting factors[J]. Journal of Shaoxing University, 2003, 23(10):55-58.
- [9] 陆明. 工业炸药生产中的混合理论及其技术[J]. 爆破器材,2005,34(6):7-10.
LU M. Study on the theory and technology of mixing in the production of industrial explosive [J]. Explosive Materials, 2005, 34(6):7-10.

Experimental Study on Resonance Acoustic Mixing of PBX Explosive I

MA Ning, QING Neng, JIANG Haolong, ZHANG Zhe, SUN Xiaopeng, CHEN Song

State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] An experimental study on the mixing uniformity and process safety of resonance acoustic mixing (RAM) of PBX explosive with 86% solid mass fraction was carried out by RAM experimental prototype, and the sample scale was 150 g. Experimental results show that the PBX explosive is involved in tanglement and tear in the mixture, followed by the formation of a spherical mixed block and blended pastes in turn, and the total mixing time is about 1 000 s. Component analysis of mixture shows that the RAM could realize uniformly mixing of PBX explosive. Electrostatic and temperature measurements show that the electrostatic voltage is almost 0 through the mixing process, and friction heating rate is slower than heat dissipation rate. Electrostatic and thermal risk is within a controllable range.

[KEYWORDS] PBX explosive; resonance acoustic mixing (RAM); electrostatic; thermal safety