

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.05.009

模拟 W/O 法测乳化炸药水相析晶点的研究^{*}

汪宏祥^① 曲桂梅^② 黄文尧^① 吴红波^① 刘文杰^①^①安徽理工大学化工工程学院(安徽淮南,232001)^②抚顺矿业集团有限责任公司十一厂(辽宁抚顺,113000)

[摘 要] 为准确测出乳化炸药水相析晶点,分析比较了析晶点测试主要方法的优缺点,设计一种模拟 W/O 法乳化炸药水相析晶点测试装置,对乳化炸药的水相析晶点进行了测试,并与烧杯自然降温法和橡胶塞密闭试管法测得的析晶点进行对比。结果表明,模拟 W/O 法测得的析晶点误差小于 1℃,测试结果准确,测试方法简单,值得推广应用。

[关键词] 乳化炸药;水相析晶点;模拟 W/O 法

[分类号] TD235.2+1

引言

乳化炸药是我国工业炸药的主要品种。根据乳化炸药使用场合不同,乳胶基质的水相除了硝酸铵外,还可能含有硝酸钠、氯化钾等,这种溶液浓度高,温度系数大。若水相的析晶点过高,将严重影响炸药的抗水性能和储存稳定性^[1]。目前,工厂测乳化炸药水相析晶点采用烧杯在空中自然降温的方法,此方法易受外界环境、检测人员素质等因素的影响,导致测试结果偏差较大,无法准确验证乳化炸药水相配料量是否准确^[2-4]。

因此,改进目前测定乳化炸药水相析晶点的方法,提高乳化炸药水相析晶点测定的准确性,对乳化炸药的配方设计和提高乳化炸药稳定性有着重要的意义。

1 析晶点测试的主要方法

1.1 烧杯自然降温法

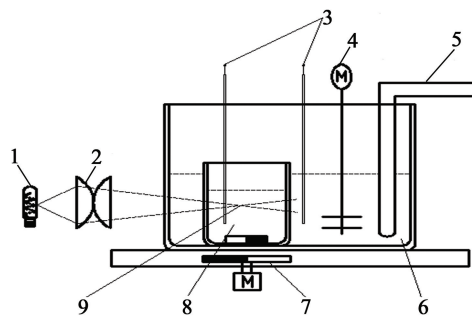
按一定比例称量硝酸铵、硝酸钠、水等倒入烧杯中,再将烧杯置于电炉上加热,溶解后将烧杯悬空固定在铁架台上,插入温度计,自然降温冷却,直至溶液出现细小结晶时,记录此时的温度,即为析晶点。此操作方法简便易行,但该测试方法粗糙,测试的结果不准确。硝酸铵、硝酸钠等与水在加热溶解的过程中,会有水汽溢出。在溶液降温的过程中,溶液表面与外界环境直接接触,如受空气流的影响,导致结晶从溶液表面或烧杯壁面开始,这些晶核会诱使整个溶液结晶,所测析晶点偏高。

1.2 橡胶塞密闭试管法

按一定比例称量硝酸铵、硝酸钠、水等,倒入平底试管中,然后用带温度计的橡胶塞塞住试管口,放在恒温水浴槽中加热溶解,然后取出悬空固定在铁架台上,自然冷却降温,测析晶点^[5]。此方法有着许多可取之处,这种橡胶塞密封的方式减少了空气流对其影响。但试管内外温差的存在,会出现试管壁挂水的现象,且管壁的降温速率快于内部溶液,出现管壁先析晶、再诱导整个溶液析晶的现象。

1.3 Tyndall 法

张茂煜等采用了 Tyndall 法测定硝酸铵水溶液的析晶点^[6],装置见图 1。



1 - 强光源;2 - 聚光镜;3 - 温度计;4 - 搅拌机;
5 - 冷却剂;6 - 恒温水浴槽;7 - 磁力搅拌器;
8 - 水相析晶点测试溶液;9 - 微晶闪光区域。

图 1 Tyndall 法测析晶点的装置

Fig. 1 Test device for crystallization point
by Tyndall method

* 收稿日期:2016-03-31

基金项目:安徽省高等学校省级自然科学基金资助项目(KJ2013A102)

作者简介:汪宏祥(1991-),男,硕士研究生,主要从事乳化炸药的性能研究。E-mail: 281685437@qq.com

该装置通过搅拌机和冷却剂使溶液以缓慢的冷却速度(10 ℃/h)降温,聚光的强光源通过恒温槽照射到硝酸铵水溶液中,当硝酸铵溶液中刚出现微小的结晶闪光时,记录此时的温度。随着结晶的出现,放出一定的相变热;即使恒温槽内温度下降,此温度仍能保持一段时间,然后再缓慢地升温至晶粒闪光消失。重复上述试验步骤,记录析晶温度,求其平均值,即为析晶点。该方法避免了烧杯四周环境温度和气流变化对析晶点的影响,通过加入冷却剂并搅拌控制降温速率,能观察晶体析出的具体过程,但烧杯的上端开口,反复受热会使水分蒸发,测试的结果仍比水相所固有的析晶点高,且此方法对测试人员的素质要求也较高。

2 模拟 W/O 法析晶点测试原理及装置

2.1 模拟 W/O 法析晶点测试原理

由于乳化炸药水相中的主要成分是硝酸铵, NH_4^+ 和 NO_3^- 离子缔合为 $(\text{NH}_4^+ \text{NO}_3^-)$ 离子对,该离子对继续与 NH_4^+ 和 NO_3^- 结合形成离子群,当离子群成长到足够大时,就成为晶核,而晶核的形成对整个析晶过程起着诱导作用,即晶种作用^[7-8]。

为避免敞开容器中的溶液四周降温不均匀,防止在低温处溶液先形成晶核,诱导整个溶液结晶,设计模拟 W/O 法乳化炸药水相析晶点测试装置。该装置是基于乳胶基质本身的 W/O 结构,将这种结构进行宏观放大,模拟水相被油相所包覆,即将乳化炸药水相四周被石蜡油所包围,隔绝了水相与外界环境的直接接触,以此保证水相整体降温的一致性。

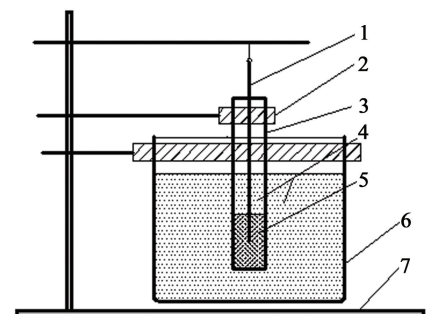
2.2 模拟 W/O 法析晶点测试装置

模拟 W/O 法乳化炸药水相析晶点测试装置的主要仪器有: $\varnothing 30\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ 平底试管 1 只, 200 mL 烧杯 1 只, 温度计 1 只, 铁架台 1 套, 电炉 1 台。

模拟 W/O 法测析晶点的具体装置如图 2 所示,方法是:将硝酸铵、硝酸钠、水等按一定比例称量,倒入平底试管中,水相总质量为 20 g,再倒入 10 mL 左

右的液体石蜡;然后,将试管放入盛有一定量液体石蜡的烧杯中;最后,将烧杯放在电炉上加热溶解。

当水相完全溶解后,将烧杯固定于铁架台上,烧杯底部悬空离台面不小于 1 cm,再将平底试管安放在烧杯中央,要求试管的液体石蜡液面和烧杯的液体石蜡液面平齐,且试管平底离烧杯底部距离不小于 2 cm,以确保水相在烧杯的中心。最后把温度计悬挂于水相中。具体装置如图 3 所示。



1 - 温度计;2 - 试管夹;3 - 试管;4 - 液体石蜡;
5 - 水相;6 - 烧杯;7 - 铁架台。

图 3 模拟 W/O 法析晶点测试装置

Fig. 3 Test device for crystallization
point by simulating W/O method

3 模拟 W/O 法析晶点测试装置在乳化炸药水相中的应用

3.1 试剂

试剂:硝酸铵,分析纯,西陇化工股份有限公司;硝酸钠,化学纯,天津化学试剂三厂;氯化铵,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;氯化钾,分析纯,蚌埠电化试剂厂;液体石蜡,天津市福晨化学试剂厂。

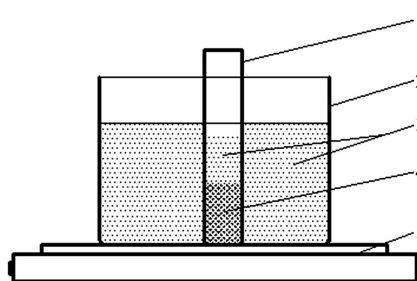
3.2 乳化炸药水相析晶点的测定

按上述模拟 W/O 法析晶点测试装置和方法,分别对 2[#]岩石乳化炸药、二级煤矿许用乳化炸药、三级煤矿许用乳化炸药的水相析晶点进行测试。该 3 种乳化炸药的水相比(质量分数)见表 1。平行做 3 次试验,求其平均值和极差,测试结果见表 2。具体测试装置见图 4。

表 1 乳化炸药水相的配方

Tab. 1 Formula of aqueous phase of
emulsion explosives

	/%				
炸药品种	硝酸铵	硝酸钠	氯化钾	氯化铵	水
2 [#] 岩石 乳化炸药	80	9	0	0	11
二级煤矿许用 乳化炸药	77	9	0	4	10
三级煤矿许用 乳化炸药	73	9	3	4	11



1 - 平底试管;2 - 烧杯;3 - 液体石蜡;
4 - 水相;5 - 电炉。

图 2 水相溶液溶解装置

Fig. 2 Dissolving device of aqueous solution

表 2 模拟 W/O 法乳化炸药水相析晶点测试结果
Tab.2 Test results of crystallization point of emulsion explosive by simulating W/O method

炸药品种	析晶点/℃				极差/℃
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	平均值	
2#岩石乳化炸药	76.1	75.5	76.4	76.0	0.9
二级煤矿许用乳化炸药	69.9	70.3	70.7	70.3	0.8
三级煤矿许用乳化炸药	64.1	64.3	63.5	64.3	0.4

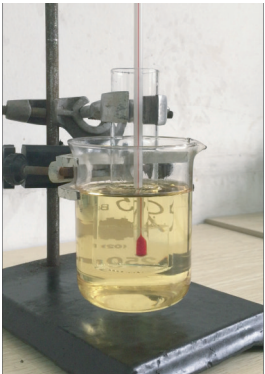


图 4 模拟 W/O 法析晶点测试装置实物图
Fig.4 Practicality map of testing device for crystallization point by simulating W/O method

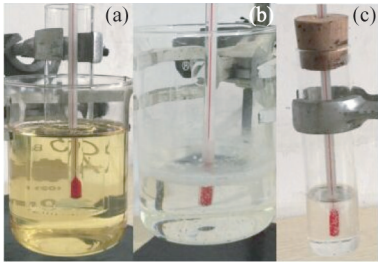
此外,对 2#岩石乳化炸药的水相析晶点分别用烧杯自然降温法和橡胶塞密闭试管法进行了测定,测定结果与模拟 W/O 法测得的析晶点进行了对比,其结果见表 3,3 种方法的初始析晶位置见图 5。

表 3 不同方法对 2#岩石乳化炸药水相析晶点的测试结果

测试方法	析晶点/℃				极差/℃
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	平均值	
模拟 W/O 法	76.1	75.5	76.4	76.0	0.9
烧杯自然降温法	86.7	85.3	84.9	85.6	1.8
橡胶塞密闭试管法	78.2	76.3	78.9	77.8	2.6

3.3 结果与讨论

从表2可以看出,用模拟W/O法测3种乳化炸药水相析晶点所测得的结果重复性好,极差最大0.9℃。从表3可以看出,烧杯自然降温法测得析晶点极差为1.8℃,橡胶塞密闭试管法测得析晶点极差



(a)模拟 W/O 法;(b)烧杯自然降温法;
(c)橡胶塞密闭试管法

图 5 3 种方法的初始析晶位置图

Fig.5 Initial crystallization location by the three methods

为2.6℃,相对于模拟W/O法,这两种方法重复性差,测试结果偏高。这是由于烧杯自然降温法水相加热溶解时有水汽溢出,溶液浓度增大;而橡胶塞密闭试管法在水相加热溶解时,水汽虽不会溢出,但会在试管壁上凝结成液滴,且试管内的压力增大。这两种方法在降温析晶时溶液各向降温不均匀,导致测试结果误差较大。

从乳化炸药水相初始析晶位置来看,模拟 W/O 法水相初始析晶是从溶液内部的一个点开始,然后晶体慢速成长,直至溶液全部析晶。而橡胶塞密闭试管法和烧杯自然降温法的水相初始析晶是从溶液的表面开始,快速从上往下诱导整个溶液全部析晶。

就装置而言,液体石蜡油的沸点在 180~250℃ 之间,沸点高,可测析晶点的范围广,试验装置简单,操作简便。在此装置中,所测乳化炸药水相的量较少,并被液体石蜡油浴全部包围,由于液体石蜡的热容量较大,降温速率低,又隔绝了空气,避免了外界环境因素对内部水相析晶点的影响,从根本上避免了水相因整体降温不均匀,局部产生的晶核诱导整个溶液析晶的现象,因此,测试结果准确,重现性较好。

4 结论

1)模拟 W/O 法测乳化炸药水相析晶点所采用的仪器均为实验室常用仪器,试验装置安装简单、操作简便。

2)模拟 W/O 法测试析晶点与以往析晶点的测试方法不同,该方法模拟 W/O 型的结构,将乳化炸药水相密闭在液体石蜡油浴内,减少了外部环境对水相析晶点测定结果的影响,并通过油浴降温,控制了降温速率,使析晶点的测试结果准确,误差可控制在 1℃ 以内,值得推广应用。

参 考 文 献

[1] 黄文尧,颜事龙. 炸药化学与制造[M]. 北京:冶金工业出版社,2009.
HUANG W Y,YAN S L. Explosive chemistry and fabrica-

tion[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,2009.

[2] 黄丽芹. 测试乳化炸药水相溶液析晶点的几点建议[J]. 鸡西大学学报(综合版),2007,7(1):42-43.

HUANG L Q. Several advices on how to test emulsion explosive's crystalline temperature of the solution of the aqueous phase[J]. Journal of Jixi University, 2007, 7(1):42-43.

[3] 石葱岭. 硝酸铵水溶液析晶点测试误差分析及对策[J]. 煤矿爆破,2014(3):32-33.

SHI C L. Measurement error analysis of ammonium nitrate solution crystallization and solutions[J]. Coal Mine Blasting,2014(3):32-33.

[4] 马耀川. 全连续化乳化炸药生产线影响炸药爆炸性能的几个因素[J]. 爆破器材,2010,39(5):20-21.

MA Y C. Several factors affecting the performance of emulsion explosive in continuous production line[J]. Explosive Materials,2010,39(5):20-21.

[5] 程秀莲,王树涛,霸书红,等. 添加剂对乳化炸药水相析晶点影响的研究[J]. 粘接,2013(6):58-61.

CHENG X L, WANG S T, BA S H, et al. Influence of additives on crystallizing point of water-phase in emulsion explosive[J]. Adhesion,2013(6):58-61.

[6] 张茂煜. 水相析晶点对乳化炸药稳定性的影响[J]. 爆破器材,2003,32(6):14-15.

ZHANG M Y. The influence of crystallization point of water phase on the stability of emulsion explosives[J]. Explosive Materials,2003,32(6):14-15.

[7] 姚连增. 结晶化学[M]. 合肥:中国科技大学出版社,1995:258.

YAO L Z. Crystalline chemistry[M]. Hefei:University of Science and Technology of China Press,1995:258.

[8] 成新法,王丽琼,冯长根. 降低乳化炸药水相-硝酸铵溶液析晶点的研究[J]. 火炸药学报,1999,22(4):15-19.

CHENG X F, WANG L Q, FENG C G. Study on reducing the crystallizing point of water-phase in emulsion explosive[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1999, 22(4):15-19.

Study on the Crystallization Point of Water Phase of Emulsion Explosive
by Simulating W/O Method

WANG Hongxiang^①, QU Guimei^②, HUANG Wenyao^①, WU Hongbo^①, LIU Wenjie^①

①School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)

②The 11th Factory, Fushun Mining Group (Liaoning Fushun, 113000)

[ABSTRACT] In order to accurately measure crystallization point of aqueous phase of the emulsion explosive, the advantages and disadvantages of the main measurement methods for crystallizing point were identified and compared. Measuring device for crystallization point of liquid phase was designed by simulating W/O method, and test results of this method is compared with those of natural cooling method of beaker and the rubber plug closed test tube method. Results show that the error of crystallization point measured by simulating W/O method is less than 1 ℃, and the test results are accurate. This test method is simple, so it is worth to be widely applied.

[KEYWORDS] emulsion explosive; crystallization point of water phase; simulating W/O method

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