

文章编号: 1006-9941(2001)03-0107-04

LAN系共沉淀起爆药的制备工艺与性能研究

杨永明, 张建国, 张同来, 邵兵
(北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 介绍了叠氮化铅和 NTO 铅组成的 LAN 系共沉淀起爆药的制备方法、感度和热分解性能, 探索了该类共沉淀物用作起爆药的可能性。

关键词: LAN; 共沉淀; 制备; 性能

中图分类号: O614.24

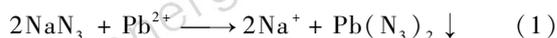
文献标识码: A

1 引言

LAN 系起爆药是由叠氮化铅(LA)和 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮铅盐(LNTO)按不同比例形成的共沉淀起爆药。LA 具有很强的起爆能力,而 LNTO 具有很强的爆轰输出威力,并且感度低,将二者以共沉淀的形式制备成混合均匀的组分,既可保留 LA 的起爆能力,又可降低其感度、增加其输出威力。LA 和 LNTO 可以在较大范围内以不同的比例形成共沉淀,故通过调节共沉淀物中 NTO 的比例和含量,可形成一系列具有不同机械感度的共沉淀起爆药;同时通过添加斯蒂酚酸铅、苦味酸铅、或二硝基间苯二酚铅组分,能制备出一系列具有不同火焰感度的共沉淀起爆药,因此能较好地解决起爆药的机械感度、火焰感度与起爆药能力间的矛盾,还有利于火工品的小型化。本文介绍了其制备工艺、爆炸性能和热分解性能的研究结果。

2 共沉淀反应原理

LA 和 LNTO 按不同比例形成的 LAN 系共沉淀起爆药是 NaN_3 、NTO 钠和可溶性铅盐在一定温度和搅拌条件下进行复分解反应制备的,反应方程式为:



3 工艺条件论证研究

3.1 滴加时间和加料方式的选择

加料时间和加料方式都会影响晶核的生成速率和

晶体的生长速率,进而影响起爆药的流散性能和使用性能。当加料速度太快,过量的 LA 晶体独立于共沉淀之外,以致出现包覆不全的现象;加料时间过长易产生严重的沾壁现象,产物颗粒均匀性变差^[1,2]。根据 LA 起爆药的生产工艺参数^[3]和该共沉淀起爆药的特点,确定加料时间为 35 ~ 55 min。因为 LA 的溶度积小于 NTO 铅的溶度积,故采用两次加料的方式,先将一半量的 NTO 钠溶液作提前液加入到反应体系中,在 NTO 铅达到沉淀所需要的条件时再滴加叠氮化钠和其余 NTO 钠的混合溶液,滴加速度控制在 $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜,使 NTO 铅与 LA 同时生成沉淀,通过控制结晶条件,使其生成致密的共沉淀结晶。

3.2 料液浓度的选择

可溶性铅盐的质量百分比浓度范围以 5% ~ 10% 为宜,叠氮化钠和 NTO 钠的最佳质量百分比浓度范围为 2% ~ 3%。

3.3 液 pH 值的选择

反应体系中酸度低时极易生成氢氧化铅沉淀,影响产物的纯度、晶形和爆炸性能;反应体系的酸度较高时,则叠氮化钠溶液加入后易生成有毒的叠氮酸气体^[4]。多次实验证明, NaN_3 水溶液和 NTO 钠水溶液的 pH 值控制在 $\text{pH} = 7 \sim 8$,可溶性铅盐的 pH 值控制在 4 ~ 6 之间为宜。

3.4 反应温度

根据晶体成长理论,反应温度高可使溶液的过饱和度相对变小,因而有利于得到大晶体,同时,较高的反应温度有利于晶体的成长和改善晶体颗粒均匀性^[5,6]。但是,反应温度太高,能源消耗大,生产周期长,而且增加生产过程中的危险性^[7]。由多次不同反应温度的制备实验结果表明,较佳反应温度应控制在

收稿日期: 2001-04-16; 修回日期: 2001-07-09

作者简介: 杨永明(1975 -),男,在读硕士,从事新型含能配合物研究。

45 ~ 55 °C, 搅拌速度为 150 ~ 250 r · min⁻¹ 时得到的晶形较好。

4 制备方法

4.1 乙酸铅法制备 LAN 系起爆药工艺研究

1) 配制叠氮化钠溶液、NTO 钠溶液和乙酸铅溶液。

2) 以乙酸铅溶液作底液, 部分 NTO 钠溶液作为提前液, NaN₃ 溶液和剩余的 NTO 钠溶液作为滴加液均匀滴加到乙酸铅溶液中, 即刻生成桔红色结晶。

3) 加料结束后保温反应 10 min, 自然冷却至室温出料, 过滤分离出沉淀物, 用蒸馏水洗涤二次, 无水乙醇洗涤一次, 抽滤、烘干, 得到流散性良好的 LAN 系起爆药产品。

4) 调节叠氮化钠溶液和 NTO 钠溶液用量, 可制备出 LAN 系共沉淀起爆药系列产品。

所得实验结果如表 1 所示, 共沉淀物中 LNTO 组分由多到少变化, 共沉淀起爆药的颜色从淡黄色到桔红色变化, 共沉淀物的晶形基本上呈现椭球形状结晶, 具有较好的流散性。当 LA : LNTO 在 3 : 7 ~ 8 : 2 之间时, 用乙酸铅法制得的 LAN 系共沉淀起爆药多为桔红色球面形颗粒, 流散性较好, 假密度大。

表 1 乙酸铅法制备 LAN 系双组分共沉淀起爆药产物结果
Table 1 Result of bi-component LAN co-precipitate made from lead acetate

LA : LNTO	NTO 钠 提前量/ml	加料时间 /min	晶型描述	产率 /%	假密度 /g · cm ⁻³
9 : 1	14	44	桔红的颗粒	63	1.60
8 : 2	25	51	桔红色球形	56	1.90
7 : 3	30	45	桔红色椭球形	53	1.80
6 : 4	35	42	桔红色椭球形	54	1.70
5 : 5	40	39	桔红色颗粒	50	1.37
4 : 6	40	40	桔红色颗粒	48	1.35
3 : 7	40	45	桔红色颗粒	45	1.30
2 : 8	40	45	黄色松散土豆状	40	1.24
1 : 9	40	40	淡色松散土豆状	46	1.22

4.2 硝酸铅法制备 LAN 起爆药工艺研究

在其它条件不变的情况下用硝酸铅代替上法中的醋酸铅作原料制备出 LAN 系起爆药系列产品如表 2 所示。由表中结果可以看出, 硝酸铅法制得的产物晶体细小, 流散性不及乙酸铅法的好, 假密度较小, 而产物的颜色多为棕红色、均匀一致, 产率大多保持在 60% 以上。

表 2 硝酸铅法制取 LAN 系双组分共沉淀起爆药产物结果
Table 2 Result of bi-component LAN co-precipitate made from lead nitrate

LA : LNTO	加料时间 /min	晶型特征	产率 /%	假密度 /g · cm ⁻³
9 : 1	35	棕红色细碎无定型	69.1	0.66
8 : 2	35	淡棕红色棒针状聚晶	66.7	0.62
7 : 3	30	棕红色锯齿状	66.6	0.63
6 : 4	45	棕红色长方棒状	68.7	0.59
5 : 5	45	棕红色无定型	68.2	0.57
4 : 6	35	棕红色带棱的圆形	67.7	0.65
3 : 7	30	棕红色圆形	60.5	0.58
2 : 8	35	棕红色细碎无定型	74.0	0.45
1 : 9	35	鲜黄色颗粒	59.9	0.71
0 : 10	40	黄色颗粒	66.2	0.48

5 感度性质及 DSC 热分析

5.1 摩擦感度测试

利用 MGY-1 摆式摩擦感度仪对 LAN 共沉淀起爆药进行摩擦感度测试。LAN 系共沉淀起爆药摩擦感度测试结果如表 3 所示。硝酸铅法制备的 LAN 系共沉淀起爆药的摩擦感度发火百分数分布比较接近, 而乙酸铅法制备的 LAN 系共沉淀起爆药的发火百分数分布跨度较大, 多数配比的 LAN 摩擦感度都高于 LA, 尤其是配比为 5 : 5 的 LAN 起爆药的发火百分数为 100%, 而配比为 1 : 9 时, 发火百分数却为零。

表 3 LAN 起爆药的摩擦感度

Table 3 Friction sensitivity of bi-component LAN co-precipitate											%
LA : LNTO	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	1:9		
硝酸铅法	60	88	72	44	84	88	76	36	12		
乙酸铅法	84	72	76	84	100	84	60	10	0		

5.2 撞击感度测试

利用 CGY-1 型机械撞击感度仪、落锤质量为 600 g, 测试 LAN 系起爆药 50% 发火高度, 乙酸铅法得到的 LAN 系起爆药组分比例与其撞击感度的关系如图 1 所示。测试结果表明: LAN 共沉淀起爆药的撞击感度要比糊精 LA、D · S 和 LTNR 的撞击感度低得多 (糊精 LA、D · S 和 LTNR 的 H_{50} 分别为 21.6, 19.2, 18.4 cm), 随着 NTO 铅组分含量的增加而增高, 当 LA : LNTO 为 4 : 6 时, 其撞击感度升至最高, 其 H_{50} 为

20.8 cm, 此后, 随着 NTO 铅组分比例的增加而降低。LAN 系双组分共沉淀起爆药的高感度区在 LA : LNTO 为 5 : 5 至 4 : 6 附近的区间内, 而除此之外的 LA 高含量区和 NTO 铅高含量区, 其撞击感度都比较低。由此可见通过调整氮化铅和 NTO 铅的比例, 达到实现调整 LAN 起爆药机械感度的目的, 可制备出具有一定感度序列的起爆药, 以满足不同的使用要求。

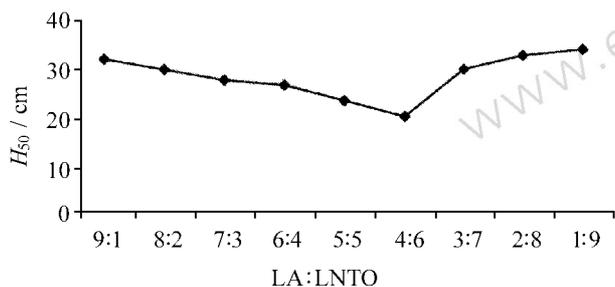


图1 乙酸铅法制备的 LAN 系共沉淀起爆药双组分比例与撞击感度的关系曲线

Fig. 1 Impact sensitivity curve of bi-component LAN co-precipitate obtained by $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ method

5.3 火焰感度测试

利用 HGY-1 型火焰感度仪、标准黑药柱点火, 对 LAN 共沉淀起爆药进行火焰感度测试, 测试 50% 发火高度。LAN 系起爆药的火焰感度与其组分比例的关系如图 2 所示。

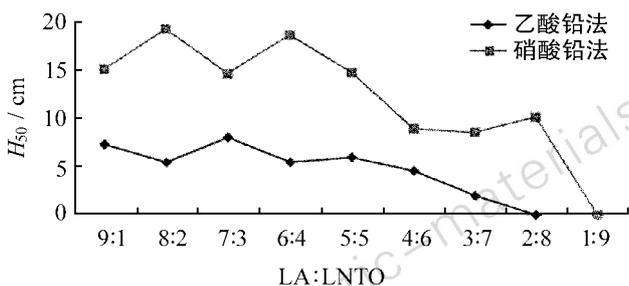


图2 LAN 系双组分共沉淀起爆药的火焰感度曲线

Fig. 2 Flame sensitivity curves of bi-component LAN co-precipitate

试验结果表明, 乙酸铅法制得的 LAN 系双组分共沉淀起爆药的火焰感度与纯 LA 相当(相同条件下测得纯 LA 的火焰感度的 H_{50} 为 6.8 cm), 并且当 NTO 铅含量达到 80% 以上时, 共沉淀物都不能被标准黑药柱点燃, 而硝酸铅法制得的 LAN 系双组分共沉淀起爆药的火焰感度约为纯 LA 的火焰感度的二倍, 为改善 LAN 系共沉淀起爆药的火焰感度, 可在其中加入火焰

敏化剂: 例如加入三硝基间苯二酚铅(LTNR)形成的 LANT(注: 其质量比是 LA : LNTO : LTNR = 13 : 6 : 1, 下同)的 H_{50} 为 30.7 cm, 与纯的 LTNR 相当, 加入二硝基间苯二酚铅(LDNR)形成的 LAND(LA : LNTO : LTNR = 5 : 4 : 1)的 H_{50} 为 27.1 cm。由此可见, LAN 系起爆药中加入火焰感度高的组分后其火焰感度都有了明显的提高, 通过调节火焰敏化剂的量, 还能形成系列火焰感度的 LAN 系共沉淀起爆药。

5.4 DSC 热分析

采用 CDR-1 型差示扫描量热分析仪, 线性升温(升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)对 LAN 系共沉淀起爆药进行 DSC 测试。LA : LNTO 为 6 : 4 的 LAN 系药剂的典型 DSC 曲线如图 3 所示。该曲线由三个放热峰组成, 它们的峰值温度与纯的 LA 和纯的 NTO 铅都不同。其热分解行为主要由两部分组成: 第一部分为 LNTO 在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 分解形成的热效应, 第二部分为 LA 及其新生成组分在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $470\text{ }^\circ\text{C}$ 的放热分解过程。与纯 LA 起爆药相比, LAN 系共沉淀起爆药热分解温度更高, 耐热性更好。

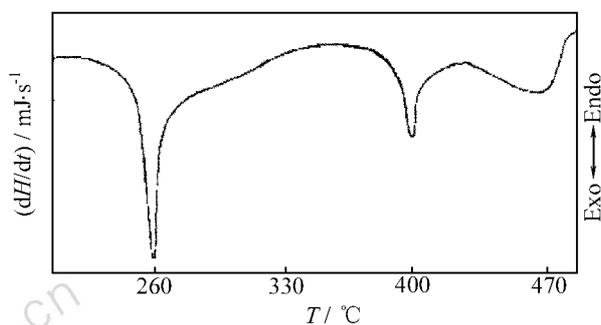


图3 LAN 共沉淀起爆药的典型 DSC 曲线

Fig. 3 Typical DSC curve of bi-component LAN co-precipitate

6 结论

(1) LAN 系起爆药的最佳工艺条件为: NaN_3 浓度和 NTO 钠浓度为 2% ~ 3%, $\text{pH} = 7 \sim 8$, 二分之一量的 NTO 钠溶液作提前液; 铅盐浓度 5% ~ 10%, $\text{pH} = 4 \sim 6$; 搅拌速度为 $150 \sim 250\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 化合温度控制在 $45 \sim 55\text{ }^\circ\text{C}$, 加料时间控制在 $35 \sim 55\text{ min}$ 。

(2) 在 LAN 系共沉淀起爆药中, 通过调节 NTO 铅含量在 10% 至 90% 范围内变化, 能够形成一系列具有不同机械感度的流散性能良好的共沉淀起爆药; 通过调节加入的火焰敏化剂含量能够形成一系列具有不同火焰感度的流散性能良好的共沉淀起爆药; 通过优化各组分的配比, 能够得到比纯 LA 起爆药耐热性更

好的 LAN 系共沉淀起爆药。

(3) 研究表明 LAN 系起爆药性能良好,是具有一定的应用前景的新型共沉淀起爆药。

参考文献:

- [1] 吴幼成,朱顺官,宋敬埔. 两种在工业雷管中有应用前景的起爆药剂[J]. 爆破器材,1996,25(2): 18.
- [2] 宋玉琴,褚永贤. D·E 共沉淀起爆药的性能及应用[J]. 火工品,1997,(3): 26.
- [3] 劳永亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1997. 7.
- [4] 刘自汤,劳永亮. 起爆药实验[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1995. 7.
- [5] 张克从. 晶体生长科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [6] 姚连增. 晶体生长基础[M]. 北京: 中国科学技术大学出版社,1995.
- [7] Sindiskii V P, Vernidub T Ya, Fogelzang A E. Metal azide complexes with carbohydrazide[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1990, 35(3): 685 - 688.

Preparation Techniques and Explosive Properties of LAN Series Primary Explosives

YANG Yong-ming, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, SHAO Bing

(Department of Mechano-electric Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In this paper, a series of LAN co-precipitate primary explosives made from lead azide and lead 3-nitro-1,2,4-triazolo-5-one (LNTO) were carefully studied on their preparation methods, friction sensitivity, impact sensitivity, flame sensitivity and DSC thermal analysis.

Key words: LAN; co-precipitate; preparation; property