

文章编号: 1006-9941(2015)07-0688-05

微纳米含能材料静电积累特性与危险性分析

周文韬, 何中其, 陈网桦

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了分析微纳米含能材料的静电危险性, 采用标准筛替代斜槽进行了摩擦起电静电积累实验。利用法拉第筒测试了黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)经不同孔径标准筛过筛后的静电积累, 分析了其静电危险性。研究了在 50 目标准筛孔径下炸药粉体质量、粒度对静电积累量的影响, 比较了不同标准筛孔径下纳米 RDX 的静电积累量。结果表明试样量越大, 积累的静电电荷量越大; 筛孔径与纳米 RDX 和 HMX 的静电积累量近似满足线性关系, 孔径越小, 静电积累量越大; 纳米 RDX(粒径 80 nm)和纳米 HMX 经 50 目标准筛(孔径为 0.355 mm)过筛后的平均质量电荷密度分别为 $-21.1 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $-8.1 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$, 纳米级 RDX、HMX 质量电荷密度约为工业级的 3.6 倍, 存在非常大的静电危险性; RDX 在工业级、纳米级状态下的质量电荷密度均约为同状态下 HMX 的 2.6 倍。

关键词: RDX; HMX; 微纳米含能材料; 静电积累量

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.015

1 引言

粉状含能材料如黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等, 电阻率一般可达到 $10^{10} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ ^[1], 属于高绝缘材料。这些物料在混药、造粒、输送、倒药、干燥等工艺过程中, 与各种机器设备、管道、操作工具等摩擦, 易积累大量的静电电荷^[2]。静电一旦产生就会在粉体中停留很长时间, 并形成很高的静电电位, 从而产生静电电场。当电场强度达到周围介质(一般为空气)的击穿场强时就会出现静电放电现象, 给生产过程带来极大的危险^[3-5]。据统计, 在雷管生产过程中发生的着火爆炸事故中约有 15% 是由于静电放电引起的^[4]。

检测不同粉状含能材料的静电积累量并分析其变化规律, 对于有效制定生产过程中的防静电措施、预防静电危害, 提高火炸药及制品的生产、输运、使用安全, 具有十分重要的意义。刘钧等^[6]采用斜槽法对 3 种不同粒度(0.167, 0.14, 0.108 mm)的钝化 RDX 进行静电积累量实验, 得出静电积累量随粒度减小而增大的结论。陆明等^[7]采用斜槽法验证了静电积累量与粉体质

量存在的线性关系, 并分析了铝粉对 RDX 的静电抑制作用。周铭锐等^[8]通过石英砂验证了环境温湿度对粉体静电积累量的影响, 并发现糊精和聚乙烯醇可以作为良好的抗静电剂使用。由于采用斜槽法对超细粉体进行静电积累量测试时, 材料本身的强附着性易造成下滑过程中出现团聚和吸附现象, 严重影响测试结果的准确性。为此, 陆明等^[7]在工业级 RDX 中加入 20% ~ 30% 的超细 RDX 进行斜槽法静电积累实验, 结果显示其静电积累量较纯工业级 RDX 有所减少, 与静电积累量随着粒径减小而增大的普遍规律不相符^[6,9], 不能准确反映超细含能材料的静电危险性大小。实际使用中发现, 超细含能材料较普通含能材料更容易出现静电吸附、逆射等粉体带电现象。因此, 本研究设计使用标准筛过筛替代斜槽法来模拟生产过程中粉体物料与设备之间的摩擦起电过程, 通过降低粉体团聚、吸附现象对静电积累量测试的干扰来达到准确测量超细含能材料静电积累特性的目的。采用控制变量的研究方法^[9], 对影响粉体物料摩擦起电静电积累量的几个因素进行研究, 得到微纳米状态下 RDX、HMX 的静电积累规律, 从而为相关的生产过程提供指导。

2 实验

2.1 实验装置

实验装置主要包括 4 个部分: 样品杯、标准筛、法

收稿日期: 2014-05-04; 修回日期: 2014-07-19

基金项目: 总装备部预先研究项目资助(00401010302)

作者简介: 周文韬(1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事火炸药性能及安全防护研究。e-mail: 858079525@qq.com

通信联系人: 何中其(1978-), 男, 博士, 讲师, 主要从事火炸药性能及安全防护研究。e-mail: hzq555@163.com

法拉第筒、数字电荷仪,组成如图1所示。

样品杯用于称取一定量的实验样品,为100 mL 玻璃烧杯。标准筛直径100 mm,筛网材料为304号不锈钢,孔径大小为0.6 mm(30目)、0.355 mm(50目)、0.22 mm(70目)、0.16 mm(90目),上虞市道墟张兴纱筛厂生产。法拉第筒是一种依靠静电感应原理设计的专门用以检测高绝缘材料静电积累量的设备。本实验设计为开盖状态下的类法拉第筒,被测样品高度小于内筒容积高度30%。数字电荷仪的型号为EST111型,北京劳保所科技发展公司生产,测试范围为 $\pm 10 \text{ pC} \sim \pm 20 \text{ } \mu\text{C}$,准确度为 $\pm(0.5\% \text{ 读数} + 2 \text{ 数位})$,环境温度要求在 $-10 \sim 45 \text{ } ^\circ\text{C}$,湿度要求小于80%RH。

为了消除设备表面吸附水及落尘对摩擦起电过程产生的影响,实验前对样品杯、标准筛、法拉第筒用清水进行擦拭或冲洗,并用电热吹风机干燥,冷却后实验。

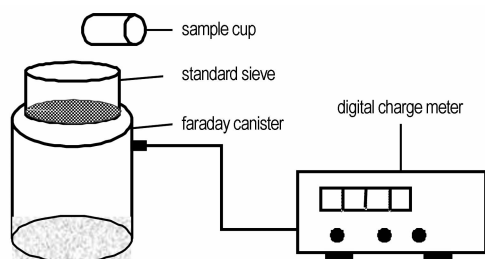


图1 过筛法静电积累量测试装置图

Fig.1 Diagram of electrostatic accumulation test with sieving method

2.2 实验样品

样品: RDX、HMX, 平均粒度, 工业级约为 $100 \text{ } \mu\text{m}$, 纳米级为 80 nm , 实验样品均由南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心提供^[10]。为消除粉体的水分含量对静电积累量的影响, 测试前采用水浴烘箱干燥样品, 保证其在 $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中3 h前后的质量变化不大于0.1%。过筛前的干燥样品放入干燥器内冷却后待用。

2.3 实验原理

粉体摩擦起电过程符合固体接触分离起电原理^[11-13]。该原理认为, 当两种不同性质的材料之间接触距离小于 $25 \times 10^{-10} \text{ m}$, 原子核外电子就会由逸出功小的一边向大的一边转移, 最终在接触面两边形成偶电层, 偶电层两边的电位差称为接触电位差。当两种材料发生分离时, 转移的电子经过再分配, 形成带有一定电荷量、一正一负的两个带电体。

实验根据固体接触分离起电原理, 利用标准筛过

筛过程模拟粉体物料在生产、输运过程中与设备壁面之间的摩擦与接触起电。过筛中, 被测样品粉体试样经筛孔下落, 与筛网间发生有效接触, 产生静电积累。粉体静电积累量大小主要受到粉体和筛网间接触电位大小(由粉体物料与筛网材料特性决定)、粉体与筛网间有效接触(接触距离小于 $25 \times 10^{-10} \text{ m}$)次数、粉体的电导能力(电阻率)性质3方面因素的影响^[12-13]:

(1) 火炸药的种类、筛网的材料决定了接触电位的高低;

(2) 筛孔的孔径、火炸药的物理性质决定了发生有效接触的几率;

(3) 火炸药的电导能力决定了接触表面分离时, 偶电层电荷的再分布规律和静电得到积累的程度。

为此, 本研究结合控制变量的研究方法, 改变标准筛孔径、被测试样种类、粉体粒径大小等因素, 研究它们对整体静电积累量的影响。实验过程中, 除研究样品质量、标准筛孔径对静电积累量影响的部分外, 其余默认的测试条件均为: 样品量 5 g , 标准筛孔径 0.355 mm (50目)。

3 结果与讨论

3.1 质量对RDX过筛过程静电积累的影响

采用50目标标准筛对5组不同质量的工业级RDX样品过筛, 测量其静电积累量, 结果见表1。静电积累量与样品质量的关系见图2。

表1 不同质量工业级RDX的静电积累量

Table 1 Electrostatic accumulation of industrial RDX with different mass

| RDX /g | Q/nC | | | \bar{Q} | q | \bar{q} |
|-----------|-------|-------|-------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | /nC | $/\mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$ | $/\mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$ |
| 5 | -29.0 | -29.3 | -26.7 | -28.33 | -5.67 | |
| 8 | -44.7 | -46.2 | -48.3 | -46.40 | -5.80 | |
| 10 | -57.2 | -62.5 | -57.5 | -59.07 | -5.91 | -5.84 |
| 12 | -67.3 | -70.2 | -74.0 | -70.50 | -5.88 | |
| 15 | -88.2 | -91.5 | -86.6 | -88.77 | -5.92 | |

Note: 1) Q , measure value of electrostatic accumulation; 2) q , mass charge density; 3) \bar{Q} , average of electrostatic accumulation; 4) \bar{q} , average of mass charge density.

由表1、图2可知, (1) RDX经筛网过筛后所携带的静电电荷为负电荷, 说明RDX与不锈钢材料相接触时, 一部分电子由不锈钢向RDX发生了转移, RDX的电子逸出功高于不锈钢; (2) 工业级RDX经50目标标准筛过筛后的静电积累量大小与质量较好地满足线性

关系,其质量电荷密度 q 基本保持不变,该结果与文献[8]结果一致,表明在过筛过程中质量的改变对于 RDX 粉体与不锈钢筛网之间产生有效接触的几率影响不大;(3)Glor 等^[14]实验表明,当质量电荷密度为 $0.1 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的粉料,堆积成半径为 1 m 的粉堆时就开始出现锥形放电。日本《静电安全导则》标准中将物料质量电荷密度达到 $0.01 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的状态即定义为“有可能产生静电放电危险”^[15]。据此,工业级 RDX 经 50 目标准筛过筛后的质量电荷密度达到 $-5.84 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$,存在较大的静电放电危险性。

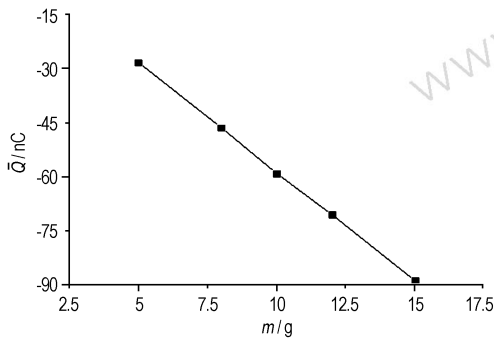


图2 质量对 RDX 静电积累量的影响

Fig.2 Effects of RDX mass on its electrostatic accumulation

3.2 筛孔径对过筛过程静电积累量的影响

对 5 g 纳米 RDX 经 30、50、70、90 目标准筛过筛后的静电积累量进行测量,结果如表 2 所示,静电积累量与标准筛孔径的关系见图 3。

表 2 纳米 RDX 经不同孔径标准筛过筛后的静电积累量

Table 2 Electrostatic accumulation of nano-RDX sieved by different mesh standard sieves

| mesh | 30 | 50 | 70 | 90 |
|------|-------|--------|--------|------|
| Q/nC | -23.1 | -105.5 | -178.2 | -236 |

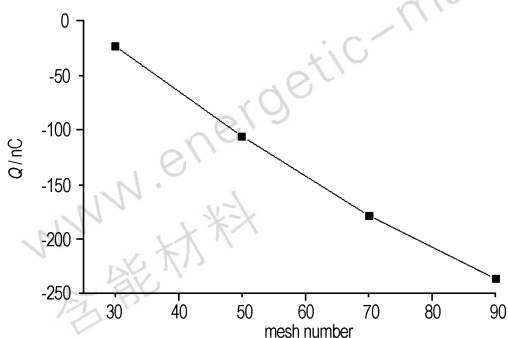


图3 标准筛孔径对纳米 RDX 静电积累量的影响

Fig.3 Effects of standard sieve aperture on electrostatic accumulation of nano RDX

对于同种粉体,当设备更换或工艺参数做出调整时,其静电危险性也可能发生显著的变化。由表 2 可以看出,纳米 RDX 经不同孔径的标准筛过筛后的静电积累量存在明显不同。经 90 目标准筛过筛后的静电积累量与经 30 目标准筛过筛后的静电积累量相差近 8 倍。由图 3 可以看出,静电积累量与标准筛孔径之间近似地满足一定的线性关系。静电积累量随标准筛孔径的减小而增大。在影响粉体静电积累量大小的 3 方面因素中,当粉体和筛网材质均未变化时,引起静电积累量差异的原因主要是粉体与筛网间接接触几率发生了变化。形状为正方的标准筛筛孔,随着孔径的减小,周长面积比增大。在过筛量一定时,较大周长面积比的筛孔与粉体之间的接触次数更多。

3.3 工业级与纳米级 RDX、HMX 的静电积累情况对比

对工业级与纳米级 RDX、HMX 经 50 目标准筛过筛后进行静电积累量测试,5 次平行实验的测试结果见表 3。

表 3 经 50 目标准筛过筛后 RDX、HMX 的质量电荷密度

Table 3 Mass charge density of RDX, HMX sieved by 50 mesh standard sieve $\mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$

| sample | Industrial RDX | Industrial HMX | Nano RDX | Nano HMX |
|---------|----------------|----------------|----------|----------|
| 1 | -5.4 | -2.2 | -21.6 | -8.6 |
| 2 | -5.8 | -2.1 | -22 | -8.2 |
| 3 | -5.7 | -2.4 | -20.2 | -7.8 |
| 4 | -5.9 | -2.1 | -21.1 | -8.3 |
| 5 | -6.1 | -2.0 | -20.5 | -7.7 |
| average | -5.8 | -2.2 | -21.1 | -8.1 |

由表 3 可以看出,RDX 的质量电荷密度明显高于 HMX,相同粒径条件下,RDX 的质量电荷密度平均值约为 HMX 的 2.6 倍。RDX 与 HMX 的质量电荷密度存有差异原因是:(1)RDX、HMX 得失电子能力的差异是造成质量电荷密度不同;(2)RDX、HMX 电阻率的不同,产生静电后短时间内消散的速率存在差异;(3)RDX、HMX 的密度、流散性、颗粒形状等物理性质不同使得其过筛过程中与筛网发生有效接触的几率不同。具体要确定每个因素产生作用的程度,还需要进一步研究。

由表 3 可以看出,纳米 RDX 与纳米 HMX 经标准筛过筛后的质量电荷密度均各自为其工业级状态下的 3.6 倍左右。这主要是因为火炸药的超细化处理改变其物理性质的结果。对装有 100 mL 工业级 RDX 和纳米级 RDX 的烧杯分别进行称重,计算其密度得到,

工业级 RDX 的密度约为 $0.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 纳米级 RDX 的密度约为 $0.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。超细化处理后 RDX 的疏松度明显增大, 其自然堆积状态下的密度与工业级相差约 5 倍。若不考虑粉体物料的颗粒性质而将其近似地当成均匀分布的流体, 在过筛过程中, 物料与一定孔径的筛网间发生接触的总面积与其体积成正比。也就是说对于相同质量粉体, 密度越小与筛网发生接触的机会将越大。另外, 费歇尔^[16]指出, 随着颗粒半径的减小, 附着力与重力的比值会增大。经超细化处理后 RDX、HMX 的附着性表现更为明显。较大的附着性使粉体在过筛过程中与筛网的接触更加紧密, 增加了粉体与筛网的接触几率。

表 3 可以看出, 纳米 RDX 的质量电荷密度为 $-21.1 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$, 纳米 HMX 的质量电荷密度为 $-8.1 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$, 较工业级状态的质量电荷密度有了明显提升, 依据日本《静电安全导则》标准—— $0.01 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$ 即为“有可能产生静电放电危险”的状态判断, 本研究所测得质量电荷密度与其相差近 3 个数量级, 存在很大的静电放电危险。按 Glor 等实验所得的 $0.1 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$ 粉料堆, 在半径达到 1 m 时开始出现锥形放电的结论, 推测纳米材料经 50 目标准筛过筛后的质量电荷密度与其相比超出近 2 个数量级, 出现静电放电的临界粉体堆积直径将减小。生产使用过程中应时刻关注, 避免大量带电物料堆积。

4 结 论

(1) 含能材料经过纳米化处理之后的静电危险性明显增大, 平均粒度约为 80 nm 的 RDX、HMX 质量电荷密度均约为工业级状态下的 3.6 倍。其中, 纳米 RDX 经 50 目标准筛(孔径为 0.355 mm)过筛后的平均质量电荷密度为 $-21.1 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$, 纳米 HMX 为 $-8.1 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$, 存在非常大的静电危险性, 生产使用过程中应严格控制物料堆积。

(2) 工业级 RDX 经 50 目标准筛过筛后的静电积累量与质量呈较好的线性关系, 质量越多, 静电积累量越大, 质量电荷密度在实验测试范围内基本保持不变, 与传统斜槽法所得结果一致, 说明使用标准筛进行摩擦起电静电积累实验具有较好的可行性。

(3) RDX、HMX 两种猛炸药粉体经不锈钢筛网过筛后携带的静电电荷均为负电荷。在相同测试条件下, RDX 在工业级、纳米级状态下的质量电荷密度均约为同状态下 HMX 的 2.6 倍。

参考文献:

- [1] 马峰. 火炸药生产中的静电危害及其防护[J]. 安防科技, 2004, (5): 44-45.
MA Feng. Electrostatic hazard and its protection of the explosive production[J]. *Security and Safety Technology Magazine*, 2004, (5): 44-45.
- [2] Mehrani P, Hsiaotao T Bi, Grace J. Electrostatic charge generation in gas-solid fluidized beds[J]. *Journal of Electrostatics*, 2002, 63: 165-173.
- [3] Tsutomu Kodama, Teruo Suzuki, Tomohumi Mogami, et al. A new passive-type electrostatic eliminator used in a powder storage silo[J]. *Powder Technology*. 2003: 209-215.
- [4] 孙德强, 高明, 郝新明, 等. 对火工生产静电的危害及对策措施的研究与探讨[J]. 爆破器材, 2009, 38(3): 22-24.
SUN De-jiang, GAO Ming, HAO Xin-ming, et al. Study on the hazard and countermeasures of static electricity in the initiating explosive device production[J]. *Explosive Materials*, 2009, 38(3): 22-24.
- [5] Bobrov Y K. On electrical discharges and ignitions of combustible mixtures[J]. *Journal of Electrostatics*, 1998, 47(2): 49-56.
- [6] 刘钧, 张立, 费颖. RDX 炸药摩擦静电带电量测试研究[J]. 煤矿爆破, 2006, 74(3): 1-4.
LIU Jun, ZHANG Li, FEI Ying. Study on testing the quantity of frictional static electricity of RDX[J]. *Coal Mine Blasting*, 2006, 74(3): 1-4.
- [7] 陆明, 赵省向, 陈晶. RDX 混合炸药的摩擦静电起电性能测定与分析[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 708-711.
LU Ming, ZHAO Sheng-xiang, CHEN Jing. Measurement and analysis of the frictional static electricity characteristics of composite RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 708-711.
- [8] 周铭锐, 李志敏, 张同来, 等. 火工药剂静电积累量的测试[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 244-248.
ZHOU Ming-rui, LI Zhi-min, ZHANG Tong-lai, et al. Electrostatic accumulation test of initiating explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 244-248.
- [9] 费正顺, 胡斌, 叶鲁彬, 等. 带路径约束的聚烯烃牌号切换操作优化方法[J]. 化工学报, 2010, 61(4): 893-900.
FEI Zheng-shun, HU Bing, YE Lu-bing, et al. Optimal grade transition of polymerization process with path constraints[J]. *CI-ESC Journal*, 2010, 61(4): 893-900.
- [10] LIU Jie, JIANG Wei, YANG Qing, et al. Study of nano-nitramine explosives: preparation, sensitivity and application[J]. *Defence Technology*, 2014: 1-6.
- [11] 郎永强. 静电安全防护要诀[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 27-28.
LANG Yong-qiang. Electrostatic safety tips[M]. Beijing: China Machine Press, 2007: 27-28.
- [12] 鲍重光. 静电技术原理[M]. 北京理工大学出版社, 1993: 77-82.
BAO Zhong-guang. Principle of electrostatic technology[M]. Beijing Institute of Technology Press, 1993: 77-82.
- [13] 吴宗汉. 基础静电学[M]. 北京大学出版社, 2010: 30-53.
WU Zong-han. Basic electrostatics[M]. Peking University Press, 2010: 30-53.
- [14] Glor M, Schwenzfeuer K. Occurrence of cone discharges in production silos[J]. *Journal of Electrostatics*, 1997, 40: 511-516.

- [15] 党君祥, 李刚, 邓煦帆. 粉体静电起电的试验研究[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(2): 11-13.
DANG Jun-xiang, LI Gang, DENG Xu-fan. Experimental study on electrostatic electrification for powders in vibration sieve[J]. *China Powder Science and Technology*, 2001, 7(2): 11-13.
- [16] 周仕学, 张鸣林. 粉体工程导论[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 53-56.
ZHOU Shi-xue, ZHANG Ming-lin. An introduction to powder engineering[M]. Beijing: Science Press, 2010: 53-56.

Electrostatic Accumulation Characteristic and Hazard Analysis of Micro-nano Energetic Materials

ZHOU Wen-tao, HE Zhong-qi, CHENG Wang-hua

(School of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

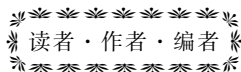
Abstract: In order to analyse the electrostatic hazard of micro-nano energetic materials, the electrostatic accumulation experiments were carried out with industry and nano RDX, HMX explosive using different standard sieve instead of the chute. The electrostatic accumulation of RDX and HMX were obtained by Faraday cylinder, and their electrostatic hazards were analyzed. The influences of explosive powder quantity and particle size on the electrostatic accumulation under condition of the 50 aperture standard sieve were studied. The electrostatic hazards of nano RDX sieved with different aperture standard sieves were compared. Results show that the more the amount of explosive is, the greater the electrostatic accumulation is. There is certain linear relationship between the standard sieve aperture and the electrostatic accumulation. The average mass charge density of nano RDX and HMX with the particle size of 80 nm are -21.1 and $-8.1 \mu\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively, and are about 3.6 times of those of industrial RDX and HMX respectively, indicating a high electrostatic hazard. The electrostatic accumulation of RDX is about 2.6 times of those of HMX in the same particle condition.

Key words: RDX; HMX; micro-nano energetic materials; electrostatic accumulation

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.015



《含能材料》固体推进剂专栏征稿

高能量、低特征信号、低易损、低成本、低污染、灵活能量管理和高可靠性成为当前固体推进剂面临的紧迫课题,为促进其研究,本刊将于2015年开设推进剂研究专栏,以专题报道固体推进剂研究的最新研究进展。欢迎广大学者投稿,来稿时请选择对应的专栏。

《含能材料》编辑部