

井下装药器散装乳化炸药低温敏化工艺试验研究^{*}

郑 磊^① 罗卫国^② 刘宇星^① 潘方河^①

①湖南长斧众和科技有限公司(湖南长沙,410012)
②向红机械化工有限责任公司(湖南岳阳,414100)

[摘 要] 文章对井下装药器散装乳化炸药低温敏化工艺进行研究,通过优化乳胶基质配方,选择多功能复合敏化剂,采用管式混合器进行化学敏化,用光学显微镜观察敏化后乳化炸药微观形态及气泡分布情况,并测试乳化炸药的爆炸性能。研究结果显示:配方中加入 0.5% 的凡士林能显著提高乳胶基质的贮存期稳定性,且满足快速发泡要求,乳化炸药密度为 1.0 ~ 1.2g/cm³,气泡密度在 10⁷ ~ 10⁹ 个/cm³ 之间,气泡分布及大小均匀;炸药具有雷管感度,爆炸性能优良,达到或超过 GB18095—2000 中露天乳化炸药要求。

[关键词] 装药器 散装乳化炸药 低温敏化 管式混合器

[分类号] TJ55 TD235.2⁺1

引言

上世纪 90 年代中期以来,西方国家发展了地面集中制备乳胶基质分散装药体系^[1]。乳胶基质作为一种原料储存在装药车罐内,经输送、敏化装填于炮孔中成为炸药,既消除了商品炸药生产、运输、储存及装药过程中的不安全因素,还无需使用包装材料、减少了环境污染。在欧美等国,散装炸药用量达到市场份额的 80% 以上^[2]。我国散装炸药用量较少,但正在持续增长,特别是移动式地面站及装药车的研制成功^[3,4],加速了散装乳化炸药的推广和应用,并出现了适用于井下中深孔的装药器。

因装药车/装药器机械化装药的需要,乳胶基质低温下应具有一定的流动性,从而含过多的水,导致炸药没有雷管感度、储存期短、做功能力低、输送压力大以及返药率高等,严重影响散装炸药装药质量和性能^[5-6]。

针对以上问题,课题组优化设计乳胶基质配方,试验研究了新型多功能复合敏化剂在低温条件(60℃ 以下)下的敏化工艺参数,测试炸药具有良好的爆炸性能。

1 实验

1.1 乳胶基质配方

乳化炸药的主要成分是氧化剂、可燃剂和敏化剂,另有一定量的水。氧化剂和可燃剂是炸药能量释放者,其配比直接影响乳化炸药作功能力的大小。实验在装药车/移动式地面站制乳胶基质的基础上,减少水和硝酸钠含量,增加硝酸铵和油相高黏度组分,选用高分子复合乳化剂制备乳胶基质,其配方见

表 1。

表 1 乳胶基质配方		%
成 分	配 比	
硝酸铵	74 ~ 78	
硝酸钠	3 ~ 5	
水	9 ~ 12	
柴油	1 ~ 2	
机油	2 ~ 3	
凡士林	0.3 ~ 1.0	
乳化剂	1.5 ~ 2.0	
改性剂	0.01 ~ 0.10	

根据“杂质”^[7]作用机理,在水相中加入由乙二醇、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠等组成的复合改性剂^[8],能有效降低氧化剂水溶液析晶点,使水相温度在 85 ~ 95℃、油相温度在 75 ~ 85℃ 范围内进行乳化,确保生产过程安全并顺利实现基质低温敏化。

表 1 中乳胶基质配方的水相析晶点为 70 ~ 75℃,制得的乳胶基质为乳黄色半透明膏体,常温下黏稠柔软,室温条件下储存 90 d 不渗油、不破乳、不变硬。25℃ 时 $\rho = 1.32\text{g/cm}^3$,用 L—90 流变仪测得乳胶基质的表观黏度 $\mu = 23 \times 10^4\text{MPa} \cdot \text{s}$ 。

1.2 多功能复合敏化剂

实验选用亚硝酸钠和发泡助剂双相联合化学敏化,发泡速度快且无后效。为防止产气速度过快以至微小气泡聚结变大或逸出,并解决乳胶基质黏度高、输送阻力大等问题,对敏化剂进行改进:在

^{*} 收稿日期:2012-01-12
作者简介:郑磊(1987 ~),男,助理工程师,主要从事民用爆破器材生产工艺与技术研究。E-mail:zhengleif17@163.com

NaNO_2 溶液中加入高分子聚合物,如 PAM,提高其滞留气泡能力;在发泡助剂中添加一种或多种表面活性成分,降低其表面张力,以助于固泡并提供润滑效果。

表 2 给出多功能复合敏化剂及其参数,其中,阴离子表面活性剂为 K12、SLS 和脂肪酸钠按一定配比组成的混合物。研究发现:改性后敏化剂的物理性质和表观形态发生了变化,如 PAM 增加了 NaNO_2 溶液的黏稠度,阴离子表面活性剂增强了 B 剂的起泡能力、使 pH 升高 0.01 ~ 0.05,但改性剂不参与化学反应,对敏化机理没有影响;改性后的敏化剂更容易跟乳胶基质混合均匀,反应速度适中,尤其在 40 ~ 60℃ 能控制气泡产生速度和大小。

表 2 多功能复合敏化剂参数

名称	敏化剂 A (NaNO_2 溶液)	名称	敏化剂 B (发泡助剂)
质量分数/%	12 ~ 20	pH	1.5 ~ 3.0
添加剂	0.001% ~ 0.010% PAM	添加剂	0.01% ~ 0.20% 阴离子表面活性剂

1.3 散装乳化炸药低温敏化工艺

如图 1 所示,乳胶基质、敏化剂分别贮存在胶体罐和发泡剂罐中,装药时同步按比例泵入输药管路。螺杆泵出口端设有特殊结构的环形分布装置^[9](预混器),如图 2,管内充满乳胶基质,管壁上有两加料口:前一个用于添加敏化剂 A,通过注射管喷入乳胶基质内部;后一个联通管壁夹层,用于添加发泡助剂 B。

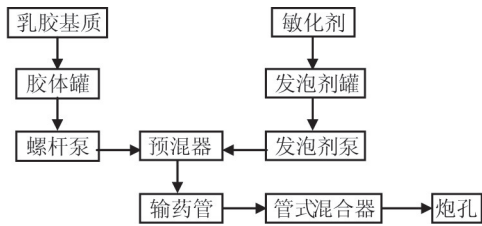


图 1 低温敏化工艺流程图

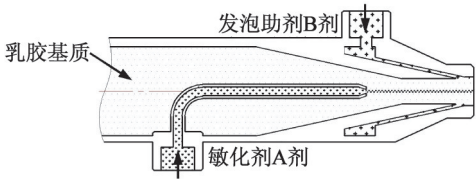


图 2 预混器结构图

经预混器分布的乳胶基质与敏化剂在输药管路中呈同轴环状输送,乳胶基质将亚硝酸钠和发泡剂隔开,发泡剂在胶体与管壁间形成环,起润滑降阻作用,见图 3。

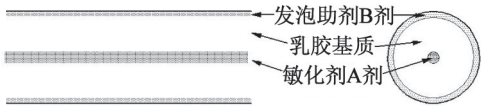


图 3 环形分布输送图

在输药管路出口,乳胶基质和敏化剂经由 SK 型和 SX 型静态混合器元件^[10-11]组成的管式装置(图 4)快速混合后,直接装入炮孔,约 10 min 后敏化成炸药。

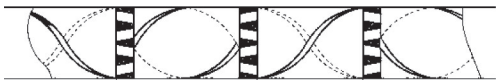


图 4 管式混合装置图

实验测定不同条件下乳胶基质输送压力与发泡速度,并测试炸药爆炸性能。其中输药管为 $\varnothing 19\text{mm}$ 、长 50m 的液压橡胶管,装药速度 50kg/min。实验结果如表 3。

由表 3 可见,随着乳胶基质温度降低,敏化剂所需的加入量增大,发泡速度变慢。分析原因:低温时胶体黏度大,游离的 NH_4^+ 与 NO_2^- 接触机会减少、反应速率小;较高温度时炸药密度先降低再增大,是由于此时化学反应速率大、产气速度快,小气泡容易聚集长成大气泡而逸出;不同温度条件下乳胶基质都能够在 1 h 内实现发泡,炸药密度 1.0 ~ 1.2 g/cm^3 。

表 3 不同温度乳胶基质敏化工艺参数

序号	温度/℃	A 剂量/%	B 剂量/%	输送压力/MPa	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)				
					10min	30min	60min	90min	120min
1	50	0.4 ~ 0.6	1.0 ~ 1.3	0.8 ~ 1.0	0.98	1.05	1.12	1.15	1.17
2	40	0.5 ~ 0.7	1.3 ~ 1.6	0.6 ~ 0.8	1.03	1.05	1.07	1.10	1.13
3	30	0.6 ~ 0.9	1.5 ~ 1.8	0.5 ~ 0.7	1.13	1.10	1.05	1.08	1.10
4	20	0.7 ~ 1.1	1.6 ~ 2.0	0.5 ~ 0.8	1.20	1.15	1.11	1.08	1.05
5	10	0.9 ~ 1.3	1.8 ~ 2.2	0.6 ~ 1.0	1.23	1.18	1.14	1.11	1.07
6	0	1.2 ~ 1.5	2.0 ~ 2.5	0.8 ~ 1.2	1.25	1.20	1.16	1.12	1.10

1.4 性能测试

1.4.1 爆炸性能

将敏化后不同密度的炸药装入 Ø32mm 纸筒药卷,均用雷管起爆,测试其爆炸性能,结果如表 4。

表 4 爆炸性能

密度/ (g·cm ⁻³)	爆速/ (m·s ⁻¹)	殉爆距离/ cm	猛度/ mm
1.20	4132	7	15.0
1.15	4310	6	15.0
1.12	4545	6	15.3
1.08	4730	6	15.5
1.05	4673	5	15.3
1.00	4505	5	15.1

数据显示:在区间密度内,爆速随密度的增大先升高,在 $\rho=1.08\text{ g/cm}^3$ 左右达最高值 4730 m/s,其后有所降低;殉爆距离随密度呈线性递增关系,在 $\rho=1.2\text{ g/cm}^3$ 时达最高 7 cm;猛度变化不大,稳定在 15.0~15.5 mm;不同敏化温度的炸药都具有良好的爆轰感和爆炸性能,超过 GB18095—2000^[12] 中露天乳化炸药要求。

1.4.2 输送性能

对比装药车混装乳化炸药,井下装药器散装乳化炸药低温敏化工艺不仅具有宽的敏化温度区间,还有优异的低阻力管路输送性能,因采用复合减阻敏化剂及先进的添加技术,降低管路输送阻力 60% 以上,如表 5。

表 5 输送性能对比

参数	基质温度/ ℃	输送速率/ (kg·min ⁻¹)	输送管路	输送阻力/ MPa
低温敏化	30	50	50m, Ø19mm	0.5~1.2
装药车	30	50	50m, Ø19mm	1.6~2.4

1.5 显微观测

根据炸药起爆的热点理论^[13],形成良好的热点必须具有一定的尺寸和密度,尺寸小则比表面积大,有利于爆轰的激发和传递,并提高乳化炸药的爆轰感度,体系的高密度与连续性也在一定范围内使乳化炸药的爆速、猛度、殉爆距离等性能增强。

乳化炸药敏化气泡包括气泡尺寸、气泡密度等特征^[14]。气泡尺寸是指敏化过程所引入的气泡的平均大小,从显微照片中测取各种气泡的直径,概率统计其平均值,则数均气泡直径计算可用式(1)表达:

$$d_n = \frac{\sum d_i n_i}{\sum n_i}$$

(1)

式中: d_n 为数均气泡直径; n_i 为当量直径为 d_i 的气泡数。

气泡分布密度是指乳胶基质单位体积的气泡数量。气泡分布密度与气泡尺寸的函数关系式如式(2):

$$N_c = 6 \frac{1 - \rho/\rho_0}{\pi d_n^3}$$

(2)

式中: N_c 为气泡密度,个/cm³; ρ 为敏化后乳化炸药的密度,g/cm³; ρ_0 为乳胶基质密度,1.32 g/cm³。

针对乳化炸药膏状特点,实验用白油稀释制片(稀释倍数约为 10~20 倍)、用 XSP—500 型生物光学显微镜观察其微观结构,通过自动照相系统得透光照片,借助 TAS 二维图像测量软件测试分散相粒子与敏化气泡大小及分布情况,见图 5 和表 6。

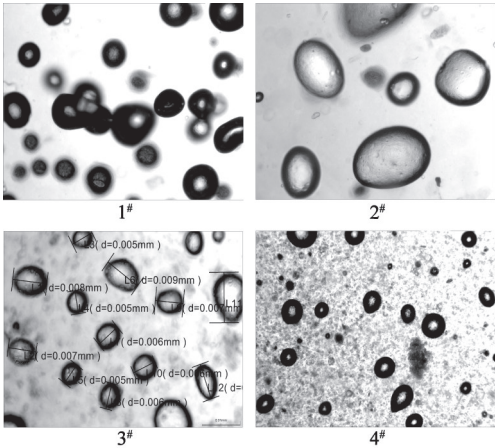


图 5 乳化炸药显微照片(100 倍)

表 6 敏化温度、炸药密度与气泡大小及分布关系

序号	敏化温度/ ℃	炸药密度/ (g·cm ⁻³)	d_n / μm	N_c / (个·cm ⁻³)
1	50	1.00	5.5	2.8×10^9
2	50	1.12	15.9	7.2×10^7
3	30	1.08	6.8	1.2×10^9
4	0	1.20	3.7	3.4×10^8

图 5 中 1#、2# 分别为敏化温度为 50℃,炸药发泡 10 min 和 1 h 后的显微观测图像,开始气泡很小很致密,随后迅速聚结变大、数量骤减,炸药密度也随之升高;3# 为敏化温度 30℃,30min 后的炸药,其密度为 1.08 g/cm³,气泡分布及大小都很均匀;4# 为 0℃ 敏化,此时产气速度慢,敏化气泡尺寸偏小,部分气泡不能成为有效热点。

表 6 为显微观测统计结果,数据显示:不同温度下敏化,炸药密度为 1.0~1.2g/cm³,气泡直径范围

1 ~ 20μm, 气泡密度在 10⁷ ~ 10⁹ 个/cm³ 范围内。

2 结论

1) 优化后的乳胶基质配方中含水量 11%、硝酸铵 75%, 硝酸钠和乳化剂用量降低, 增加了工业凡士林, 使得胶体能满足流动性和黏度要求, 乳胶基质稳定储存期达 90 d, 炸药爆炸性能也有所提高;

2) 复合敏化剂制备方法简单、加入量少、添加技术先进, 有显著的润滑降阻效果, 气泡稳固性好;

3) 敏化后炸药具有良好的爆炸性能, 具有雷管感度, 不需添加起爆装药, 使用简便。

该技术适用于井下、水下、露天等多种条件下爆破作业, 对改善我国散装乳化炸药使用现状和提高其生产水平有积极的推动作用。

参 考 文 献

[1] Wang X. G. , Zhuo J. H. , Wang Z. Q. , et al. Development of blasting technique in China[C] //The Proceedings of the 7'th Rock Fragmentation by Blasting. Beijing China, 2002: 3-9.

[2] 龚兵, 史良文, 李国仲, 等. MEF 移动式乳胶基质制备站的应用[J]. 矿冶, 2009, 18(2): 1-4.

[3] 叶图强, 郑旭炳, 汪旭光, 等. 装药车制乳化炸药的试验研究[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 262-266.

[4] 熊代余, 李国仲, 史良文, 等. BCJ 系列乳化炸药现场

混装车的研制与应用[J]. 爆破器材, 2004, 33(6): 12-16.

[5] 王肇中, 汪旭光. 工业炸药作功能力试验方法的探讨[J]. 有色金属, 2005, 57(6): 35-36.

[6] 宋锦泉. 乳化炸药爆轰特性研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2000.

[7] 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): 4-8.

[8] 刘宇星. 降低析晶点对工业炸药用液态硝酸铵储运的影响[J]. 矿业研究与开发, 2012(1): 114-116.

[9] 刘宇星, 李柱良, 潘方河, 等. 降阻发泡剂的添加方法及其添加装置: 中国, CN102372530A[P]. 2012-03-14.

[10] 查正清, 史良文, 钟荫庭, 等. 静态混合器在乳化炸药连续生产工艺中的应用[J]. 矿冶, 1998, 7(3): 5-9.

[11] 李宝彦, 姜汝, 李芳, 等. 高黏度介质静态混合器的研发和应用[J]. 化工机械, 2010, 37(2): 211-213.

[12] 国营云南安宁化工厂. GB18095—2000 乳化炸药[S]. 北京: 中国国家质量监督检验检疫总局, 2000-05-09.

[13] 吕春绪, 刘祖亮. 膨化硝酸铵自敏化理论基础与实验研究[J]. 爆破器材, 2000, 29(4): 1-8.

[14] 刘宇星. 乳化炸药敏化方式探讨[J]. 采矿技术, 2012, 12(1): 95-97.

Research on Low-temperature Sensitization Technology of Bulk Emulsion Explosive Used for Underground Loading Vessel

ZHENG Lei^①, LUO Weiguo^②, LIU Yuxing^①, PAN Fanghe^①

①Hu'nan Changfuzhonghe Technology Co. , Ltd. (Hu'nan Changsha, 410012)

②Xianghong Mechanical and Chemical Industry Co. , Ltd. (Hu'nan Yueyang, 414100)

[ABSTRACT] It researched the low-temperature sensitization technology of bulk emulsion explosive used for underground loading vessel. By optimizing the formula of emulsion matrix, a multifunctional compound sensitizer was selected. The tubular static mixer was used for chemical sensitization. The micro-morphology and distribution of air bubbles of sensitized emulsion explosive were observed by an optical microscope. The explosion properties were also measured. The results show that the addition of 0.5% Vaseline could significantly improve the storage stability of the emulsion matrix and meet the rapid foaming requirements. The explosive exhibits a desired density of 1.0 ~ 1.2g/cm³ and a uniform air bubbles distribution in density of 10⁷ ~ 10⁹/cm³. Its excellent explosive performances with detonators sensitivity meet or surpass the requirements of open-air emulsion explosives in GB18095—2000.

[KEY WORDS] loading vessel, bulk emulsion explosive, low-temperature sensitization, tubular static mixer

民爆专利信息

专利名称:延期药水混生产方法

专利申请号:CN200610089153.3 公开号:CN1907923

申请日:2006.08.07 公开日:2007.02.07

申请人:北京京煤集团有限责任公司化工厂

本发明涉及一种延期药混合生产方法,其混料工艺为湿

混,以水为介质和溶剂,并在水中添加所用原料,所述延期药原料中包括氧化剂、燃烧剂、缓燃剂、粘合剂和稳定剂。本发明混料工艺危险性小,不易出现火灾和爆炸事故,并且生产方便,成本低。主要可用于雷管延期药的生产,特别是硅系延期药的生产,也可以用于其他类似场合。

(王元荪)