

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.05.008

化学发泡条件对乳化炸药性能的影响*

李文艺 任流润 袁治雷 杨亚军 候万晶 赵建平
山西江阳兴安民爆器材有限公司(山西太原,030041)

[摘要] 通过试验,对比不同敏化温度、水相 pH 值、发泡剂用量、促进剂选择与用量以及应该注意的关联因素等对乳化炸药的密度、储存期的影响。结果表明,每生产 1kg 乳化炸药,NaNO₂ 的加入量在 1.1 ~ 1.5g 为宜。在要求的工艺条件下,适当加入 46# 机油既可增加乳化炸药产率,又不会影响储存期;控制在 40 ~ 50℃ 的敏化温度可以满足生产、使用的要求;水相溶液 pH 值应控制在 4.0 ~ 5.4 之间;使用盐类与有机酸复合配置的促进剂,可以延长产品的储存期;选择适当的装药方式,可使炸药密度达到 1.00 ~ 1.20g/cm³ 的理想值。

[关键词] 乳化炸药 化学发泡 炸药密度 爆炸性能 储存期

[分类号] TD235.2⁺1

引言

乳化炸药泛指一类用乳化技术制备的油包水型工业炸药,具有优良的爆炸性能和抗水性能,工艺较简单,环境污染小;但是又存在稳定性、安定性差和储存期短等缺点^[1]。近年来人们对影响乳化炸药稳定性的因素进行了很多研究,发现乳化炸药的储存稳定性与炸药本身组分、结构和制造工艺密切相关。敏化技术在乳化炸药生产中可调整炸药密度。在化学敏化中,正确掌握发泡剂的添加方式、添加时机与数量,可有效控制与发泡有关的影响因素对乳化炸药性能所产生的影响。本文通过在实际生产中调整化学发泡时温度、pH 值等关联因素,研究对乳化炸药储存期、炸药密度、猛度和爆速等的影响,从而探索一条提高乳化炸药性能的有效途径。

1 化学发泡剂的用量

化学发泡剂^[2-3]是指那些在乳化炸药体系中能够发生化学反应,产生许多微小气泡,并均匀分布在炸药各处的物质。它分为无机(如亚硝酸钠)和有机(如 H 发泡剂)两大类。

应用下式来计算化学发泡剂用量^[4]:

$$K = (1000 - \rho_B V_R) / \rho_B V_C \quad (1)$$

式中:K 为发泡剂用量,g; ρ_B 为设计的乳化炸药密度,g/cm³;V_R 为每 kg 乳胶基质的体积,cm³;V_C 为发泡剂产气量,cm³/g。

以亚硝酸钠为例,在水相溶液的酸碱度、捏合机出口药的温度确定的条件下,假设亚硝酸钠与硝酸铵的反应速率以及气泡的大小恒定,此时近似用乳

胶基质敏化前后的密度差来计算气体体积。产生 1mol 的气体(N₂)需要 1mol 的亚硝酸钠,在标准条件下,1g 亚硝酸钠产生 324.6cm³(V_C)的气体;乳胶基质体积为 719cm³(V_R); ρ_B 为 1.10g/cm³ 时,需要亚硝酸钠为 (1000 - 1.1 × 719) / (1.1 × 324.6) = 0.586g。根据我厂的实际情况,发泡剂用量应适当提高 2.0 ~ 2.5 倍,因此每生产 1kg 乳化炸药,亚硝酸钠的加入量在 1.1 ~ 1.5g,是相对合理的。

2 化学发泡条件下各因素对炸药性能的影响

2.1 乳化剂和油相的影响

在相同生产工艺条件(水相 pH 值 4.5,敏化温度 47℃,发泡剂用量为 80mL/min,促进剂用量为 40mL/min,产能 2.8t/h)下,使用 A(Span80)、B(T152)、A+B(质量比 7:3)化学发泡敏化,试验数据见表 1。

表 1 相同工艺不同乳化剂发泡敏化的乳化炸药性能

Tab.1 Properties of emulsion explosive foaming and sensitization with the same process and different emulsifiers

| 乳化剂 | 初始密度/ (g · cm ⁻³) | 3d 后密度/ (g · cm ⁻³) | 最长储存期/ d |
|-----|----------------------------------|------------------------------------|-------------|
| A | 1.15 ~ 1.20 | 0.98 ~ 1.02 | 90 ~ 120 |
| B | 1.23 ~ 1.26 | 1.12 ~ 1.16 | 240 ~ 360 |
| A+B | 1.18 ~ 1.21 | 1.08 ~ 1.11 | 120 ~ 210 |

注:水相与油相质量比为 93.5 : 6.5,乳化剂占基质质量的 2.5%。

* 收稿日期:2013-03-13

作者简介:李文艺(1965~),男,工程师,主要从事乳化炸药生产技术管理。E-mail:772955166@qq.com

通过试验可以看出,单独使用 A,化学发泡易于完成,但产品的储存期相对较短;单独使用 B,产品的储存期较使用 A 时提高 2~3 倍,但化学发泡产生气泡的速度变慢,产品密度不能在短时间内达到雷管爆轰密度要求,特别在低温季节,问题更突出;采用 A+B 组合的乳化剂化学发泡比较理想,产品的储存期也相对满足生产和使用的要求。

选择黏度较高、分子链较大、在常温下为固态的油相材料有助于提高气泡的稳定性。以 a(2#复合蜡)、b(2#复合蜡加 46# 机油,机油占炸药质量的 2%)、c(2#复合蜡加 46# 机油,机油占炸药质量的 0.5%) 为油相的乳化炸药的发泡敏化效果见表 2。

表 2 相同工艺不同油相材料发泡敏化的乳化炸药性能

Tab. 2 Properties of emulsion explosive foaming and sensitization with the same process and different

oil phase materials

| 油相 | 初始密度/ ($g \cdot cm^{-3}$) | 3d 后密度/ ($g \cdot cm^{-3}$) | 最长储存期/ d |
|----|--------------------------------|----------------------------------|-------------|
| a | 1.11 ~ 1.15 | 1.05 ~ 1.12 | 240 ~ 280 |
| b | 1.15 ~ 1.18 | 1.12 ~ 1.16 | 60 ~ 90 |
| c | 1.10 ~ 1.15 | 1.06 ~ 1.12 | 240 ~ 280 |

加入机油可优化工艺,建议适量加入机油,不单独使用复合蜡。2#复合蜡与 46# 机油在不同温度情况下黏度会变化。随着机油量的增大,油相黏度会变小,气泡的稳定性也相应减弱。通过表 2 发现,当机油使用量不超过炸药质量的 0.5% 时效果较好。

2.2 温度的影响

温度变低时,乳胶体黏度^[4]变大,发泡反应速率变慢,气泡的产生数量变少,对炸药的爆炸储存性能产生影响;当温度变高时,乳胶体的黏度变低,提高了敏化及气泡的分散传质和发泡反应速率,但产气速度加快,在温度超过 52℃ 时,在反应中生成不稳定的大气泡。

每吨乳胶基质加入 5250gNaNO₂ 水溶液(水与 NaNO₂ 质量比为 2:1),促进剂为 900g(水与 85% 的 H₃PO₄ 质量比 2:1),在不同温度条件下发泡,水溶液 pH 为 4.5,从捏合机出口处接药,结果如图 1。

因此,敏化温度控制在 40~50℃ 的范围内可以满足生产、使用的要求^[1,5]。

2.3 pH 值的影响^[6-7]

水相溶液酸碱度对化学发泡速率和炸药爆速与猛度等性能均有重要的影响。对不同 pH 值下的产品的爆速和猛度进行测试,结果如表 3。

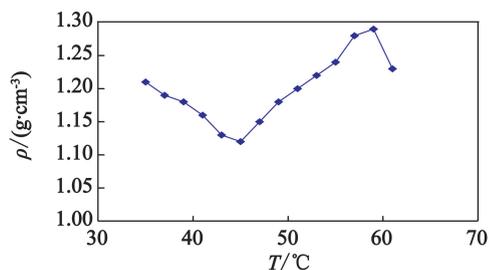


图 1 冷却温度不同时捏合机出口处炸药密度测试

Fig. 1 Explosive density at the outlet of kneader at different cooling temperature

表 3 不同水相 pH 值时乳化炸药的爆速和猛度

Tab. 3 Detonation velocity and brisance of emulsion explosive with different aqueous phase pH values

| 序号 | 水相 pH 值 | 爆速/($m \cdot s^{-1}$) | 猛度/mm |
|----|---------|-------------------------|-------|
| 1 | 3.5 | 4137 | 13.7 |
| 2 | 3.8 | 4371 | 15.3 |
| 3 | 4.1 | 4649 | 16.6 |
| 4 | 4.4 | 4834 | 16.4 |
| 5 | 4.7 | 4837 | 16.9 |
| 6 | 5.1 | 5024 | 17.5 |
| 7 | 5.4 | 4957 | 17.6 |
| 8 | 6.0 | 4762 | 17.2 |

pH 值较高时,化学发泡相对较慢,后续发泡时间较长。表 3 中,pH 值应控制在 4.0~5.4 之间较为理想。当水相 pH 值小于 4.1 时,乳化基质酸性过强,亚硝酸钠敏化时的速度过快,产生的微气泡在基质中重叠形成稳定性较差的大气泡。微气泡的减少,导致炸药的爆速与猛度下降。

2.4 发泡促进剂的影响

促进剂使用柠檬酸、磷酸的水溶液,硝酸铵、促进剂比例不同,发泡情况也不同。

工艺条件同第 2.1 节,对 3 种不同促进剂进行试验(以质量分数计),A₁(质量分数为 85% 的磷酸 35%、水 65%)、B₁(柠檬酸 25%、水 75%)、C₁(硝酸铵 25%、柠檬酸 5%、水 70%)。结果见表 4。

表 4 相同工艺不同促进剂发泡敏化的乳化炸药性能

Tab. 4 Properties of emulsion explosive foaming and sensitization with the same process and different accelerants

| 促进剂 | 初始密度/ ($g \cdot cm^{-3}$) | 1d 后密度/ ($g \cdot cm^{-3}$) | 最长储存期/ d |
|----------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------|
| A ₁ | 1.13 ~ 1.18 | 1.05 ~ 1.12 | 30 ~ 60 |
| B ₁ | 1.23 ~ 1.26 | 1.02 ~ 1.06 | 120 ~ 180 |
| C ₁ | 1.25 ~ 1.28 | 1.04 ~ 1.10 | 150 ~ 210 |

无机酸 A 促进作用大,酸性强,发泡速率快,但有效气泡相对较少;有机酸 B 作用较小,发泡较慢,发泡效果较易控制;使用盐类与有机酸复合配置的促进剂 C,可以延长产品的储存期。

2.5 装药方式的影响

部分化学气泡在装药过程中会被破坏,对3种不同装药机装药前后密度进行对比: A_2 为萍乡12头装药机(活塞挤压式), B_2 为KP装药机(齿轮计量泵), C_2 为晓进装药机(抽吸挤压式)。

结果表明,3种装药方式,乳化炸药密度增加值分别约为 $0.020 \sim 0.042 \text{ g/cm}^3$ 、 $0.015 \sim 0.083 \text{ g/cm}^3$ 、 $0.044 \sim 0.128 \text{ g/cm}^3$ 。说明不同的装药方式对炸药的密度产生影响,使炸药性能参数受到影响。

3 结论

化学发泡速率的控制与发泡效果的好坏已成为乳化炸药生产过程关注的核心内容。合理调整化学发泡的关联因素,可确保产品密度达到 $1.00 \sim 1.20 \text{ g/cm}^3$,使其具有较好的储存性能。

1)改变油相材料的黏度,当油相中机油使用量不超过炸药总量的0.5%时,既能降低操作难度,又能保证产品的储存性能不受影响。

2)促化剂的使用以及类型需结合产品储存期要求而定。对于油相配制使用复合乳化剂的工艺,化学发泡建议使用A+B发泡剂。A剂为亚硝酸钠溶液,B剂为硝酸铵与柠檬酸的水溶液的促进剂。

3)水相pH值控制在4.0~5.4之间时,爆速和猛度值较为理想;温度控制在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 时,可以得到密度较好的产品。

4)不同的装药方式对炸药密度产生影响,使炸药的性能参数受到不同形式的影响,建议结合本身实际情况,对机械设备的生产参数进行调整,使得到的产品密度达到要求,以满足使用的要求。

参考文献

- [1] 薛艳,刘吉平,欧育湘,等. 乳化炸药储存稳定性研究[J]. 火炸药学报,1999(3):42-44.
Xue Yan, Liu Jiping, Ou Yuxiang, et al. A study of storage stability of emulsion explosive [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1999(3):42-44.
- [2] 唐秋明. 乳化炸药化学发泡的研究(I): NaNO_2 发泡反应的机理[J]. 长沙矿山研究院季刊,1993(1):12.
- [3] 付启先,李悟初. 乳化炸药化学发泡技术及其改进[J]. 矿业研究与开发,1997,17(4):61-63.
Fu Qixian, Li Wuchu. Chemical blistering technology for emulsion explosive and its improvement [J]. Mining Research and Development, 1997, 17(4):61-63.
- [4] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 2版. 北京:冶金工业出版社,2008:101-127.
Wang Xuguang. Emulsion explosives [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008:101-127.
- [5] 宋锦泉,汪旭光. 乳化炸药的稳定性探讨[J]. 火炸药学报,2002(1):36-40.
Song Jinquan, Wang Xuguang. Discussion on stability of emulsion explosive [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2002(1):36-40.
- [6] 戴佑林. 水相pH值对一号岩石炸药乳化炸药爆速和猛度的影响[J]. 爆破器材,2006,35(1):8-10.
Dai Youlin. Effect of the pH value of water phase on the detonation rate and brisance of rock emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2006, 35(1):8-10.
- [7] 韩学军,刘延义,陈静,等. 乳化炸药用硝酸铵溶液原料系统设计[J]. 荆门职业技术学院学报,2008,23(12):10-13.
Huan Xuejun, Liu Yanyi, Chen Jing, et al. Design on ammonium nitrate solution raw material system used for making emulsion explosive [J]. Journal of Jingmen Technical College, 2008, 23(12):10-13.

Research on Impact Factors of Chemical Foaming of Emulsion Explosive

LI Wenyi, REN Liurun, YUAN Zhilei, YANG Yajun, HOU Wanjing, ZHAO Jianping
Shanxi Jiangyang Xing'an Explosive Materials Co., Ltd. (Shanxi Taiyuan, 030041)

[ABSTRACT] The effects of different sensitizing temperature, pH value of aqueous phase, blowing agent, accelerator selection and dosage period, as well as associated factors to the density and storage of emulsion explosives were examined. Results show that the best addition of NaNO_2 was 1.1-1.2g to produce 1kg emulsion explosive. Under required process conditions, adding 46# oil could increase the yield of emulsion explosive without compromising the storage period. Sensitizing temperature at $40\text{-}50^\circ\text{C}$ meets the production sensitization, use requirements. pH value of aqueous solutions should be controlled between 4.0 to 5.4; Through configuring compounds containing salts and an organic acid as accelerator, the storage period of the product can be extended; Selecting the appropriate charge way could make explosive density reach $1.00\text{-}1.20 \text{ g/cm}^3$.

[KEY WORDS] emulsion explosive, chemical foaming, explosive density, explosive property, shelf life