

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.01.006

# 硫化矿防自燃现场混装乳化炸药的研究\*

杜华善<sup>①</sup> 徐秀焕<sup>①</sup> 杨敏会<sup>①</sup> 朱海波<sup>②</sup> 代泽军<sup>②</sup><sup>①</sup>葛洲坝易普力股份有限公司(重庆,401121)<sup>②</sup>葛洲坝易普力股份有限公司呼伦贝尔分公司(内蒙古呼伦贝尔,021499)

[摘 要] 根据硫化矿爆破中孔内炸药自燃机理,采用在水相中添加化学抑制剂、油相中添加高韧性材料、增加乳胶粒子油膜强度、提高隔离效果的化学物理方法,研制了防自燃混装乳化炸药。质量分数为 1.5%~3.5% 添加剂 1<sup>#</sup> 和 0~1.5% 矿物油的防自燃混装乳化炸药在 95℃ 下与硫化矿粉接触而不发生反应,表现出了良好的相容性。提高了混装乳化炸药在硫化矿爆破应用中的安全性。

[关键词] 硫化矿;自燃自爆;现场混装乳化炸药;油膜强度;化学抑制剂

[分类号] TQ564.4;TD235.2<sup>+1</sup>

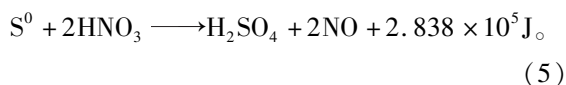
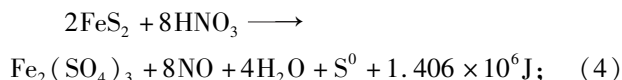
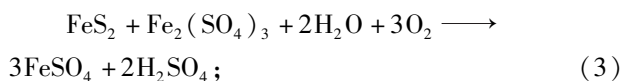
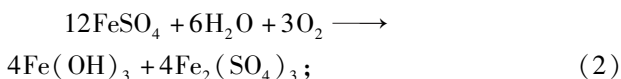
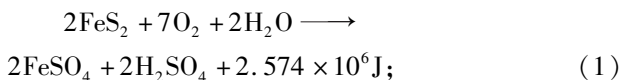
## 引言

混装乳化炸药在含硫金属矿深孔爆破作业中,有时会发生自燃,对温度较高的车上制乳混装乳化炸药而言这一危险性更大。公司在新疆富蕴蒙库铁矿及内蒙古乌努格土山铜钼矿爆破作业中曾出现过个别装药孔冒汽、冒烟现象。

在炸药配方中添加碱性抑制剂一定程度上可以抑制这一现象的发生<sup>[1]</sup>,但适用的抑制剂多为负氧有机物,过多的添加会导致炸药氧平衡偏负,降低炸药的爆破效果。为实现既能抑制炸药自燃,又不显著降低炸药爆破效果,2012 年公司立项进行了“硫化矿防自燃混装乳化炸药的研制”的工作。通过提高炸药的稳定性,降低了抑制剂的加入量,达到了研究预期目的。

## 1 炸药自燃自爆机理

硫化矿炮孔中硝铵类炸药发生自燃自爆的条件及机理<sup>[2]</sup>,比较一致的观点认为:在潮湿的环境中,硫化矿被氧化,其生成物又与硫化矿作用,生成的硫酸与炸药中的硝酸铵反应,生成的硝酸再与硫化矿反应。此系列反应过程产生大量的热,若热量大量积累,就使得炸药自燃甚至爆炸。其化学反应的历程可简单描述为:



## 2 研制途径

硫化矿防自燃炸药国内外已有研究<sup>[3-4]</sup>,早期主要采用隔离炸药组分硝酸铵与硫化矿或其它活性物接触的物理方式;随着研究的深入,也采用了在炸药中添加抑制放热反应的组分的化学方式。就混装乳化炸药粒子微观结构而言,研制途径可以采用物理隔离与化学抑制相结合的方法,即采用成膜更韧的油相材料提高乳化炸药粒子油膜强度,加强隔离效果;又在水相材料中添加高效抑制剂阻断炸药与矿石成分的放热反应。

## 3 试验部分<sup>[5-7]</sup>

### 3.1 接触试验

称取适量硫化矿粉(乌努格土山铜钼矿)、乳化炸药于试管中,加少量水混合均匀。将热电阻(WZPK1-000FG)插入试管的试样中,联接数据记录系统(WP-R80A-01-004-0081A)后,将试管放入已达设定温度的恒温水浴。记录系统记录试管中试样的时间—温度值,观察试样的状态及温度变化情况,适时终止试验。接触试验示意如图 1 所示。

\* 收稿日期:2013-06-04

作者简介:杜华善(1959~),男,研究员,研究方向:工业炸药生产。E-mail:dyyjs2007@sohu.com

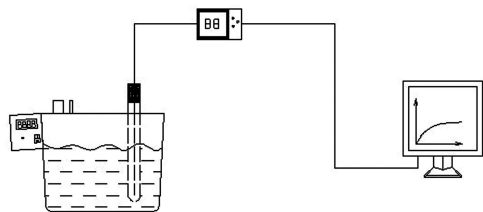
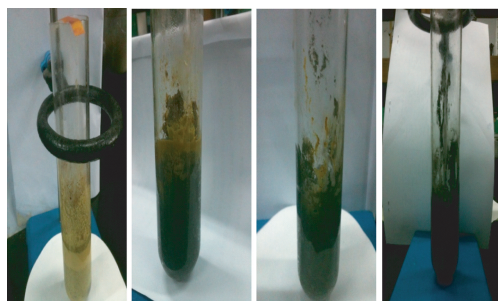


图 1 接触试验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the contact test

### 3.2 判定条件<sup>[8-9]</sup>

不同试样结束接触试验时其状态各不相同(图 2),试样温度随时间的变化也各异(图 3),根据试样状态及温度变化,结合观察现象判断试样与硫化矿的反应程度,判定条件见表 1。

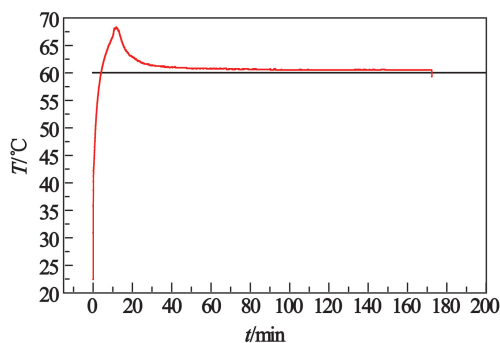


(a) (b) (c) (d)

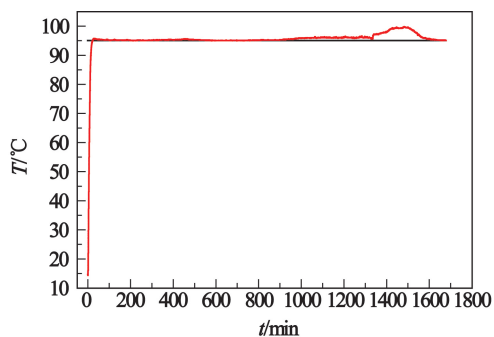
(a)激烈反应;(b)反应;(c)轻微反应;(d)不反应

图 2 接触试验样品状态

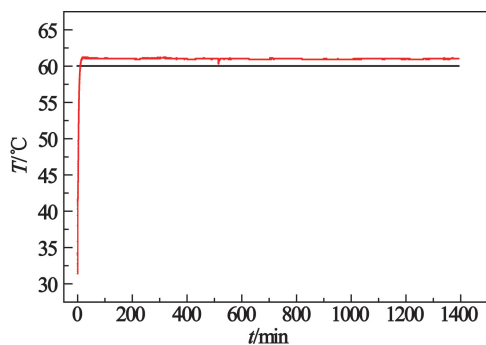
Fig. 2 State of the samples in contact test



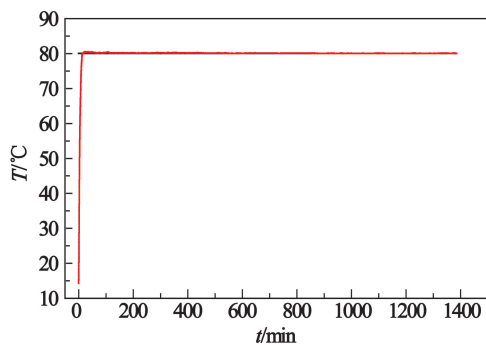
(a)



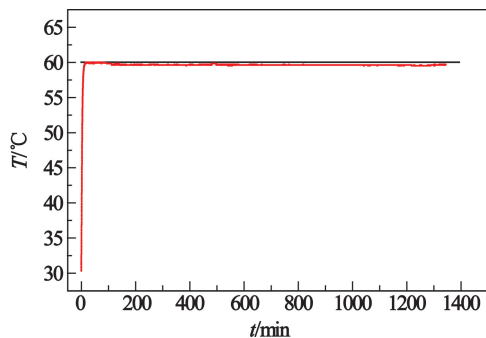
(b)



(c)



(d)



(e)

(a)、(b)激烈反应;(c)反应;(d)轻微反应;(e)不反应

图 3 接触试验温度—时间曲线

Fig. 3 Curves of temperature and time in contact test

表 1 判定条件

Tab. 1 Determination conditions

反应程度	激烈反应	反应	轻微反应	不反应
颜色特征	试样全部呈黄色	试样部分呈黄色	试管壁显黄色	试样颜色无变化
烟雾	很浓褐黄色烟雾	较少褐黄色烟雾	很少黄色烟雾	无烟雾
气味	很刺鼻气味	有刺鼻气味	有气味	无气味
曲线特征	有明显放热峰	一段时间接近或超过恒温温度	接近恒温温度	在恒温线以下

### 3.3 炸药组成调整及试验结果分析

按研制途径设计路线,以现有混装乳化炸药配

方为基础,根据油相材料的黏度特性及与乳化剂的配伍性,调整种类及用量,加强隔离防护效果;以在水中可溶且不与其它组分发生反应为原则,选择添加剂作为化学反应抑制剂,并遵从炸药零氧平衡的原则设计炸药配方。采用配方设计—乳化—敏化—接触试验程序进行试验,不同品种、不同质量分数水相添加剂及不同油相材料对接触试验的影响情况如表 2、表 3、表 4 所示,按零氧平衡原则优化后的配方接触性试验情况如表 5 所示。

从试验结果看,通过改变油相组成加强了油膜强度,对炸药与硫化矿的反应产生了一定的抑制作用

表 2 添加剂 1<sup>#</sup>的质量分数对接触试验的影响

Tab. 2 Effect of the mass fraction of additive 1 <sup>#</sup> to contact test						
编号	组 成					接触试验结果
	硝酸铵/g	水/g	添加剂 1 <sup>#</sup> /g	柴油/g	Span 80/g	
1	787	158	0	40	15	60℃ 激烈反应
2	775	160	5	45	15	60℃ 激烈反应
3	770	160	10	45	15	60℃ 反应
4	760	160	20	45	15	60℃ 不反应
5	760	160	30	35	15	60℃ 不反应
	760	160	30	35	15	80℃ 不反应
	760	160	30	35	15	95℃ 激烈反应

表 4 油相组成调整及接触试验判定

Tab. 4 Adjustment of the compositions of oil phase and judgment of contact test

编号	组 成						接触试验结果
	硝酸铵/g	水/g	添加剂 1 <sup>#</sup> /g	柴油/g	矿物油 A/g	Span80/g	
8	770	160	20	35	-	15	60℃ 反应
9	770	160	20	38	-	12	60℃ 反应
10	770	160	20	30	5	15	60℃ 轻微反应
11	770	160	20	25	10	15	85℃ 轻微反应

表 5 组成氧平衡调整及接触试验判定

Tab. 5 Adjustment of oxygen balance of compositions and judgment of contact test

编号	组 成						接触试验判定
	硝酸铵/g	水/g	硝酸钠/g	添加剂 1 <sup>#</sup> /g	柴油/g	Span80/g	
12	728	151	47	19	44	11	60℃ 不反应
13	718	151	47	29	44	11	95℃ 不反应

表 6 防自燃现场混装乳化炸药基本配方

Tab. 6 Basic formula of the anti-spontaneous combustion site mixed emulsion explosive

组分	硝酸铵	硝酸钠	添加剂 1 <sup>#</sup>	水	柴油	矿物油	乳化剂
质量分数	70 ~ 74	3.5 ~ 5.5	1.5 ~ 3.5	15 ~ 17	3.5 ~ 4.5	0 ~ 1.5	1.0 ~ 1.5

表 3 添加剂 2<sup>#</sup>质量分数对接触试验的影响

Tab. 3 Effect of the mass fraction of additive 2<sup>#</sup> to contact test

编号	组 成					接触试验结果
	硝酸铵/g	水/g	添加剂 2 <sup>#</sup> /g	柴油/g	Span 80/g	
6	760	160	20	45	15	60℃ 反应
7	750	160	30	45	15	60℃ 反应

用。但就现有混装乳化炸药制备系统来说,适当控制黏度较大的油相材料加入量,避免乳化基质黏度过大给制药及输送系统增加负荷是有必要的;在水相中加入添加剂,对炸药与硫化矿的反应有较好的抑制作用,需注意的是添加剂为碱性有机物,虽能很好溶于水且与其它组分相容,但此类物质多为负氧平衡化合物,添加量过大会使炸药整体的氧平衡偏负,影响炸药的爆炸性能。试验中通过适当添加硝酸钠调节炸药的氧平衡,既可降低水相溶液析晶点,也有利于提高炸药的稳定性。综合各种影响因素,初步确定硫化矿防自燃现场混装乳化炸药配方如表 6 所示,测试参数见表 7。

4 工业爆破试验

4.1 爆破现场简介

工业爆破试验分别在内蒙古乌努格吐山铜钼矿

表 7 防自燃现场混装乳化炸药的测试参数

Tab. 7 Testing parameters of the anti-spontaneous combustion site mixed emulsion explosive				
油相密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	水相密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	水相析晶点/℃	水相 pH 值	基质黏度(62℃)/(Pa·s)
0.85~0.87	1.38~1.40	55~57	4.6~5.0	20~30

和新疆富蕴蒙库铁矿进行。乌努格吐山铜钼矿由于矿区中不均匀地分布有含硫矿体,局部矿样硫质量分数可达 15% 甚至更高,在 825 m 平台开采过程中曾发生过炸药装入炮孔后,孔口冒出黄烟现象。富蕴蒙库铁矿西段由 33 条规模不等的磁铁矿矿体组成,含硫量较高的部位主要分布在矿石与岩石的结合部位,曾连续发生炮孔内炸药冒烟(燃烧)现象。

4.2 制药装药起爆

爆破试验场所作业方式为:按照表 6 的配方,地面站制备水相溶液、油相溶液、敏化剂溶液储存;计

量、泵送至混装车相应的料仓;混装车制乳、敏化、装药;按设计堵塞炮孔、联网起爆。水相、油相及制药过程生产参数如表 8 所示,爆破现场数据采集如表 9 所示。

4.3 爆破效果

在爆破现场,已知较高含硫量的炮孔或测得矿石水溶液 pH 值较小的炮孔最后装药。试验中从开始装药到起爆过程中炮区没有发现冒黄烟、自燃等异常现象。炮区爆破效果(图 4)良好,沉降沟明显,爆堆规整,块度均匀,大块率较低。图5为▽2#1058

表 8 油相、水相制备与炸药装填试验检测数据

Tab. 8 Data of preparation of oil phase and water phase and explosive loaded test							
油相密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	水相密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	水相析晶点/℃	水相 pH 值	炸药密度/(g·cm <sup>-3</sup> )			爆速/(m·s <sup>-1</sup> )
				1 min	5 min	10 min	
0.87	1.39	55.0	5.0	1.37	1.25	1.20	4500
0.88	1.40	54.5	5.1	1.35	1.24	1.18	4500
0.87	1.40	54.5	5.0	1.35	1.25	1.19	4500
0.89	1.39	57.0	4.6	1.32	1.20	1.15	4500
0.89	1.39	63.0	4.2	1.28	1.16	(原配方)	4600

表 9 爆破现场采集数据

Tab. 9 Data collected from blasting site						
爆破区	炮孔/个	测孔/个	含硫质量分数/%	矿样 pH 值	装药量/t	装药至起爆/h
▽ 825 平台	120	15	15.00	3.0~4.6	32.0	6.0
▽ 810-0583 平台	42	2	3.42	4.2~5.4	29.0	2.5
▽ 810-0569 平台	43	19	5.61	4.1~5.2	30.0	2.5
▽ 2#1058 平台	60	-	3.00	3.0	15.7	5.0(试验配方)
▽ 2#1058 平台	60	-	3.00	3.0	15.7	5.0(原配方)



图 4 ▽ 825 平台爆破效果  
Fig. 4 Blasting effect of ▽ 825 platform



图 5 ▽ 2#1058 平台爆破效果(左原配方,右试验配方)  
Fig. 5 Blasting effect of ▽ 2#1058 platform  
(the original recipe on left, the test recipe on right)



平台爆破效果,在此试验区域,原有混装乳化炸药和试验混装乳化炸药同时进行爆破试验,试验配方装药区域爆破大块率更低,破碎的效果更好。

## 5 结论

从工业化生产及爆破效果看,本课题研究的混装乳化炸药的配方及工艺适用于现有地面站制备和混装车生产,乳化条件及输送压力没有改变,无需额外改动设备即可生产。爆破效果与现有混装乳化炸药相当,解决了含硫采矿现场混装炸药的爆破安全问题。但试验也存在炸药敏化速度较原配方稍慢,堵塞炮孔时间需作适当延时的不足,尚有待今后进一步完善解决。

## 参考文献

- [1] 余习敏. 高硫高温矿用防自爆炸药的研制[J]. 爆破器材, 1995, 24(6): 11-14.  
Yu Ximin. A research of anti-autoignition explosive for high-sulfur and high-temperature ore mining[J]. Explosive Materials, 1995, 24(6): 11-14.
- [2] 聂森林, 周叔良. 硫化矿条件下硝酸铵基炸药的自燃自爆及其化学抑制[J]. 长沙矿山研究院季刊, 1983, 3(2): 45-51, 78.  
Nie Senlin, Zhou Shuliang. The spontaneous combustion and explosion of an-based explosives under sulphidic mineral conditions and the method inhibiting it chemically[J]. Quarterly of CIMR, 1983, 3(2): 45-51, 78.
- [3] Cranney D H, Maxfield B T. Emulsion that is compatible with reactive sulfide/pyrite ores; US, 5159153 A [P]. 1992-10-27.
- [4] 王国利, 汪旭光, 贯荔, 等. BDS 系列安全乳化炸药的

研制及其应用[J]. 有色金属: 矿山部分, 1997(6): 27-30.

- [5] 聂辉成. 硫化矿物与炸药反应的抑制[J]. 长沙矿山研究院季刊, 1990, 10(4): 13-16.  
Nie Huicheng. Inhibiting reactions between sulfide minerals and explosives[J]. Quarterly of CIMR, 1990, 10(4): 13-16.
- [6] 袁昌明. 硫化矿炸药自爆机理分析与实验研究[J]. 爆破器材, 2004, 33(3): 16-20.  
Yuan Changming. Mechanism analysis and experimentation research of the self-exploded of the pyrites and dynamite contact[J]. Explosive Materials, 2004, 33(3): 16-20.
- [7] 叶晓晖, 吴超, 李孜军, 等. 硫化矿床开采中炸药自爆危险性的实验研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(3): 13-17.  
Ye Xiaohui, Wu Chao, Li Zijun, et al. Experimental study on risk of spontaneous explosion of explosive in mining sulfide deposit[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011, 31(3): 13-17.
- [8] 李孜军. 炸药自爆的危险性实验评价[J]. 铜业工程, 2002(1): 24-27.  
Li Zijun. Evaluation of explosive self-explosive danger test[J]. Copper Engineering, 2002(1): 24-27.
- [9] 陈寿如, 谢圣权. 硫化矿炸药自爆新判据和治理措施研究[J]. 工程爆破, 2005, 11(3): 19-22.  
Chen Shouru, Xie Shengquan. Study on a new criteria and treatment methods of auto-ignition explosive in sulphide ore blasting[J]. Engineering Blasting, 2005, 11(3): 19-22.

## Study on Anti-Spontaneous Combustion Site Mixed Emulsion Explosives Used in Sulphide Ore

DU Huashan<sup>①</sup>, XU Xiuhuan<sup>①</sup>, YANG Minhui<sup>①</sup>, ZHU Haibo<sup>②</sup>, DAI Zejun<sup>②</sup>

<sup>①</sup>Gezhouba Explosive Co., Ltd. (Chongqing, 401121)

<sup>②</sup>Hulun Buir Branch, Gezhouba Explosive Co., Ltd. (Inner Mongolia Hulun Buir, 021499)

[ABSTRACT] According to the spontaneous combustion mechanism of explosive used in sulphide ore, chemical and physical methods were developed such as the addition of the chemical inhibitor in aqueous phase solution and the high toughness material in oil phase. The oil film strength of latex particles and the isolation effects between the mixed emulsion explosive and the sulfide minerals were improved. Results show that anti-spontaneous combustion mixed emulsion explosive containing 1.5%-3.5% additive 1<sup>#</sup> and 0-1.5% mineral oil does not react when it contact with sulphide ore at 95℃, which exhibits better compatibility. The security has been improved when the mixed emulsion explosive is used in the explosion of sulphide ore.

[KEY WORDS] sulphide ore; spontaneous combustion and explosion; site mixed emulsion explosives; oil film strength; chemical inhibitor