

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.06.007

工业炸药有毒气体含量测定的影响因素*

高 贫^{①②} 潘 峰^{①②}

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 文章探讨了工业炸药爆炸后有毒气体测定过程中多种因素对测定结果的影响。试验表明,钢炮扩孔对有毒气体测定结果影响明显,随钢炮扩孔增大,有毒气体含量显著增大。当扩孔率为 37% 和 95% 时,有毒气体总量比新钢炮分别增大了 24.5% 和 29.2%。起爆用雷管对低感度炸药有毒气体测定结果影响较显著,而对高感度炸药影响较小;用军用雷管起爆产生的有毒气体最少,而用煤矿许用瞬发电雷管起爆产生的有毒气体最多,并且膨化硝铵炸药有毒气体的增加(23.0%)大于粉状乳化炸药(10.8%)。石英砂用量对有毒气体测定结果也有明显影响。当石英砂完全覆盖药卷时,在一定范围内,增加石英砂用量导致有毒气体含量增大;当钢炮扩孔相当大时,增大石英砂用量使钢炮口全部覆盖严实,有毒气体含量减少。

[关键词] 工业炸药;有毒气体;钢炮扩孔;石英砂;雷管

[分类号] TD235.2⁺1

引言

工业炸药在煤矿井下爆炸后产生的有毒气体,不仅危害煤矿工人的身体健康,而且对井下的瓦斯和煤尘起催化作用,影响煤矿的安全生产,因此炮烟中的有毒气体含量是煤矿炸药的一项重要安全性指标^[1-2]。前人对有毒气体产生的原因、药卷外壳、真空度、不同稀释液对氮氧化物的影响以及爆炸后有毒气体含量影响因素都做过研究^[3-10],但测定过程中爆炸弹筒内钢炮扩孔程度、石英砂用量大小以及起爆用雷管类型等因素对有毒气体含量测定结果的影响未见有研究报道。

目前,我国工业炸药爆炸后有毒气体含量的测定,采用 GB 18098—2000《工业炸药爆炸后有毒气体含量的测定》规定的方法^[11]。其基本过程是将定量的待测炸药置于密闭的爆炸弹筒中用雷管引爆,再对气体产物的生成总量及一氧化碳(CO)和氮氧化物(NO_x)的含量进行测定,最终给出单位质量炸药所生成的有毒气体总量。在试验过程中,由于炸药爆炸产物的膨胀与冲击,钢炮炮孔的容积不断扩大,而标准中对钢炮扩孔率没有作具体规定。当炮孔容积扩到一定程度时,标准规定的石英砂用量已不能覆盖药卷,会导致有毒气体测定结果有偏差。同样,对起爆用电雷管,标准只规定使用 8# 金属壳瞬发电雷管,但没有指明是普通瞬发电雷管还是煤

矿许用瞬发电雷管,而在煤矿井下起爆炸药时只能使用煤矿许用电雷管。不同电雷管起爆能力不同,对有毒气体测定结果也可能产生影响。

为此,本文研究了钢炮扩孔、石英砂用量以及起爆用雷管等因素对工业炸药爆炸后有毒气体含量测定结果的影响。

1 试验部分

1.1 试验方法

称取(110±0.5)g 原装药卷,按照 GB 18098—2000《工业炸药爆炸后有毒气体含量的测定》规定的方法,制取气体试样。分别测定气体试样中的一氧化碳和氮氧化物,其中一氧化碳用红外线气体分析仪测定,氮氧化物用分光光度计测定。最后计算出每千克炸药爆炸后生成的有毒气体总量(按标准状况下折算成一氧化碳计),计算公式如下:

$$V_t = V(\text{CO}) + 6.5V(\text{NO}_x) \quad (1)$$

式中: V_t 为每千克炸药爆炸后生成的有毒气体总量, L/kg; $V(\text{CO})$ 为每千克炸药爆炸后生成的一氧化碳体积, L/kg; 6.5 为将氮氧化物折算成一氧化碳时的毒性系数; $V(\text{NO}_x)$ 为每千克炸药爆炸后生成的氮氧化物体积, L/kg。

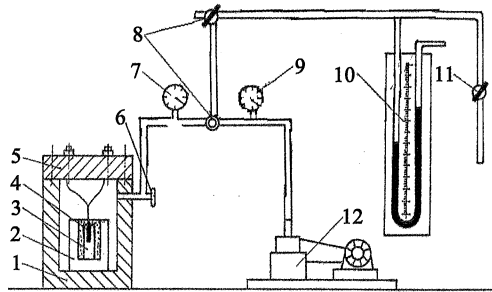
1.2 试验样品及仪器

试验样品:煤矿许用膨化硝铵炸药;粉状乳化炸药。

* 收稿日期:2014-03-14

作者简介:高贫(1969~),女,副研究员,主要从事含能材料分析测试和理论研究。E-mail:gaop1969@sina.com

试验仪器:有毒气体试样制备装置(自制),见图 1;QGS-08B 红外线气体分析仪,北分麦哈克分析仪器有限公司;UNCO 分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司。



1 - 爆炸弹筒;2 - 钢炮;3 - 药卷;4 - 雷管;5 - 爆炸弹筒盖;6 - 总阀;7 - 压力表;8 - 三通阀;9 - 真空表;10 - U 型水银压力计;11 - 采样阀;12 - 真空泵

图 1 气体试样制备装置示意图^[11]

Fig. 1 A schematic diagram of equipment for gas preparation

2 结果与讨论

2.1 钢炮扩孔对有毒气体测定结果的影响

准确称取 110 g 试验样品、300 g 石英砂分别放入新钢炮、扩孔率为 95% 的旧钢炮和扩孔率为 37% 的中等旧钢炮中,用 8# 普通瞬发电雷管起爆,测定不同钢炮状况下煤矿许用膨化硝酸铵炸药爆炸后有毒气体的含量,试验结果见表 1。

表 1 中 V_0 为标准状况下,每千克炸药爆炸后产生的气体体积; $\Delta V_i/V_i$ 为与新钢炮相比,使用扩孔率为 37% 和 95% 的钢炮时产生的有毒气体总量的变化率; $6.5 \Delta V(\text{NO}_x)/\Delta V_i$ 为与新钢炮相比,使用扩孔率为 37% 和 95% 的钢炮时产生的 $V(\text{NO}_x)$ 变化量占有毒气体总量 V_i 变化量的比率; $\Delta V(\text{CO})/\Delta V_i$ 为与新钢炮相比,使用扩孔率为 37% 和 95% 的钢炮时产生的 $V(\text{CO})$ 变化量占有毒气体总量变化量的比率。

从表 1 可以看出,使用新钢炮时,产生的有毒气体含量最小,随着钢炮扩孔的增大,有毒气体含量明

显增大。当旧钢炮扩孔率为 37% 时,有毒气体总量比新钢炮增大了 12.6 L/kg (24.5%),而扩孔率为 95% 时,有毒气体含量比新钢炮增大了 15.0 L/kg (29.2%)。

另外还可以发现,当钢炮扩孔增大时,有毒气体总量 (V_i)、CO 量 [$V(\text{CO})$] 和氮氧化物量 [$V(\text{NO}_x)$] 均有不同程度的增大。在增大的有毒气体含量中,氮氧化物含量增大明显,分别占有毒气体含量增量的 73.8% 和 71.5%,远大于 CO 含量的增大幅度 (26.2% 和 28.7%)。由于随着钢炮扩孔不断变大,钢炮对炸药的约束越来越弱,导致炸药爆炸不完全,从而使有毒气体含量增大。同时还发现,钢炮扩孔从 37% 增大到 95% 时,有毒气体含量增幅不大 (仅增大了 2.4 L/kg, 3.75%),这表明当钢炮扩孔到一定程度时,钢炮进一步扩孔对有毒气体含量影响不大。

2.2 石英砂用量对有毒气体含量测定结果的影响

准确称取 110 g 试验样品,石英砂用量 A 为标准规定值 300 g; B 为药卷被石英砂覆盖,仅露出雷管管帽时用量; C 为石英砂盖住钢炮口时用量。试验时石英砂用量分别见图 2 ~ 图 4。用 8# 普通瞬发电雷管起爆,测定在不同用量的石英砂约束下以及不同钢炮状况下煤矿许用膨化硝酸铵炸药爆炸后有毒气体的含量,试验结果见表 2。

根据表 2 数据,石英砂用量对测定结果的影响比较复杂。对扩孔率 95% 的旧钢炮,石英砂用量达到 410 g 时才能覆盖药卷而仅露出雷管帽,达到 482 g 时才能盖住钢炮口;而对于新钢炮和扩孔率 37% 的中等旧钢炮,标准规定的石英砂用量 300 g 足以盖住钢炮口,因此导致对不同扩孔情况的钢炮当石英砂用量不同时,测得的有毒气体含量差别较大。

对扩孔率为 95% 的旧钢炮,测得的有毒气体含量为 46.8 ~ 71.4 L/kg,变化幅度超过 50%。当石英砂盖住钢炮口时,有毒气体含量最小,这是因为这时装填最密实,爆炸反应完全。采用标准规定用量时,有毒气体含量增加近 20 L/kg,而当石英砂盖住

表 1 钢炮扩孔对有毒气体测定结果的影响

Tab. 1 Effects of the cannon expanding degree on test results of toxic gases contents

钢炮 状况	扩孔率/ %	V_0 / (L · kg ⁻¹)	$V(\text{CO})$ / (L · kg ⁻¹)	$V(\text{NO}_x)$ / (L · kg ⁻¹)	V_i / (L · kg ⁻¹)	$\frac{\Delta V_i}{V_i}/\%$	$\frac{6.5 \Delta V(\text{NO}_x)}{\Delta V_i}/\%$	$\frac{\Delta V(\text{CO})}{\Delta V_i}/\%$
新	—	346	22.2	4.49	51.4	—	—	—
中等旧	37	359	25.5	5.92	64.0	24.5	73.8	26.2
旧	95	364	26.5	6.14	66.4	29.2	71.5	28.7

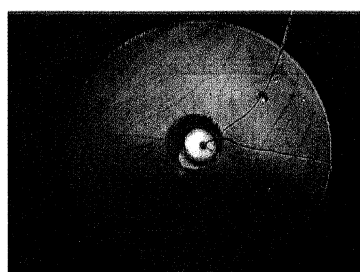
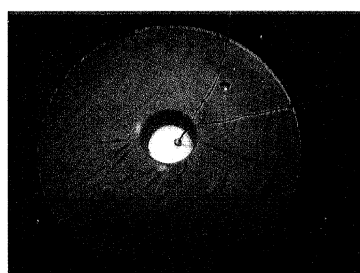
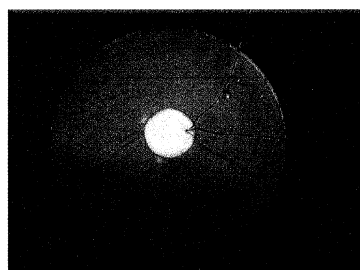
(a) $A = 300$ g(b) $B = 410$ g(c) $C = 482$ g

图 2 旧钢炮时石英砂用量

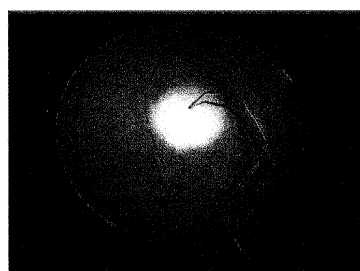
Fig. 2 Mass of quartz sand for the cannon
with an expanding degree of 95%(a) $A = 300$ g(b) $B = 203$ g

图 3 中等旧钢炮时石英砂用量

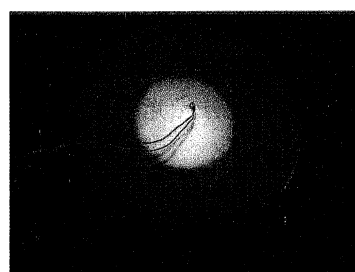
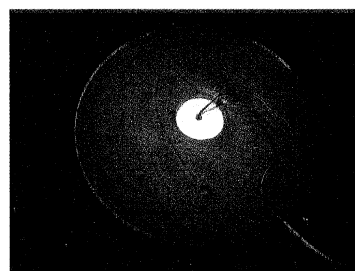
Fig. 3 Mass of quartz sand for the cannon with
an expanding degree of 37%(a) $A = 300$ g(b) $B = 152$ g

图 4 新钢炮时石英砂用量

Fig. 4 Mass of quartz sand for the new cannon

表 2 约束条件对有毒气体测定结果的影响

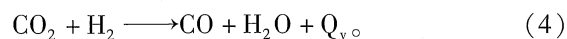
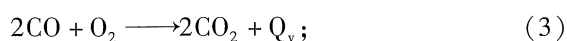
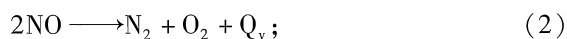
Tab. 2 Effects of the mass of quartz sand on
test results of toxic gases contents

钢炮 状况	石英砂 质量/g	$V_0/$ ($L \cdot kg^{-1}$)	$V(CO)/$ ($L \cdot kg^{-1}$)	$V(NO_x)/$ ($L \cdot kg^{-1}$)	$V_i/$ ($L \cdot kg^{-1}$)
旧	A(300)	364	26.5	6.14	66.4
	B(410)	353	23.0	7.44	71.4
	C(482)	346	19.8	4.16	46.8
中等旧	A(300)	359	25.5	5.92	64.0
	B(203)	361	23.1	4.11	49.8
新	A(300)	346	22.2	4.49	51.4
	B(152)	366	25.0	2.52	41.4

药卷露出雷管帽时,有毒气体含量最大。

对新钢炮和扩孔率为 37% 的中等旧钢炮,采用标准规定质量的石英砂时就能盖住钢炮口,但此时测得的结果均大于石英砂盖住药卷而露出雷管帽(所用石英砂的量均小于 300 g)时的结果。这说明在一定范围内,石英砂越多,有毒气体量越多,这与文献报道相符^[2,12]。

出现这种现象的原因,主要是因为炸药爆炸产生的几种有毒气体之间存在如下几个反应平衡:



由于石英砂是惰性物质,不参与反应而只起“冷却剂”作用^[1],当药卷周围及顶部的石英砂覆盖量增加时,会导致爆炸产物的温度急剧下降,从而使反应(2)和反应(3)很快达到平衡,不再向右移动,

表 3 不同雷管对有毒气体测定结果的影响

Tab. 3 Effects of various kinds of detonators on test results of toxic gases contents

样品	雷管 类型	$V_0/$ ($L \cdot kg^{-1}$)	$V(CO)/$ ($L \cdot kg^{-1}$)	$V(NO_x)/$ ($L \cdot kg^{-1}$)	$V_i/$ ($L \cdot kg^{-1}$)	$\frac{\Delta V_i}{V_i}/\%$
膨化硝铵炸药	标准雷管	409	27.4	3.5	50	— 23.0
	普通瞬发电雷管	405	20.7	6.15	61	
	煤矿许用瞬发电雷管	394	19.0	8.68	75	
粉状乳化炸药	标准雷管	418	31.6	0.3	34	— 10.8
	普通瞬发电雷管	411	30.3	1.1	37	
	煤矿许用瞬发电雷管	406	24.8	2.5	41	

抑制了二次反应的进行,使爆炸产物中的 NO_x 和CO不再转变为 N_2 和 CO_2 ,因此,爆炸产物中 NO_x 和CO含量升高;但另一方面,爆炸产物温度下降也使反应(4)很快达到平衡,不再继续向右移动,从而由 CO_2 转变为CO的量也减少。

由此可以看出,石英砂用量对有毒气体的影响比较复杂,没有简单的规律可寻。但有两点可以肯定:一是当药卷被完全覆盖时,在一定范围内,增加石英砂用量会引起有毒气体含量增大;二是当钢炮扩孔相当大时,增大石英砂用量使钢炮口全部盖严实,会减少有毒气体含量。增大石英砂用量使钢炮口全部盖严实时,测试值与采用新钢炮(300 g 石英砂)测试时相差较小。

2.3 不同雷管对有毒气体含量测定结果的影响

准确称取 110 g 膨化硝铵炸药和粉状乳化炸药,石英砂 300 g 放入新钢炮中,分别用标准雷管^[13]、普通电雷管和煤矿许用电雷管^[14]起爆,测定这两种炸药爆炸后有毒气体的含量,试验结果见表 3。表 3 中 $\Delta V_i/V_i$ 为相对于用普通瞬发电雷管起爆时,用煤矿许用瞬发电雷管起爆时工业炸药爆炸后有毒气体的变化率。

由表 3 可以发现,对同一工业炸药,无论是膨化硝铵炸药还是粉状乳化炸药,标准雷管起爆时产生的有毒气体最少,煤矿许用瞬发电雷管起爆时产生的有毒气体最多,普通瞬发电雷管起爆时产生的有毒气体量介于两者之间。这是因为标准雷管比现行的 8# 工业电雷管具有较大的输出威力^[13],而煤矿许用瞬发电雷管由于加入了消焰剂(质量分数为 15% 的 KCl),客观上提高了煤矿许用电雷管的可燃气安全度,但正是由于钝感剂(KCl)的加入,使得煤矿许用电雷管起爆力大大减弱^[14]。因此,雷管起爆力越强,炸药爆炸越完全,产生的有毒气体含量越少。反之,雷管起爆力弱,炸药爆炸不完全,产生的有毒气体含量就大。而增加的有毒气体主要是 NO_x ,CO 含量则反而有所减少。

相对于用普通瞬发电雷管起爆,用煤矿许用瞬发电雷管起爆时,粉状乳化炸药有毒气体含量的增大(4.0 L/kg,体积分数为 10.8%)少于膨化硝铵炸药(14.0 L/kg,体积分数为 23.0%),在标准规定的误差范围内。这可能是由炸药的感度差异所致,粉状乳化炸药的起爆感度比膨化硝铵炸药强,容易爆炸完全,因此,不同起爆能力的雷管对粉状乳化炸药爆炸后有毒气体含量影响较小,对膨化硝铵炸药爆炸后有毒气体含量影响较大。

3 结论

1) 钢炮扩孔对工业炸药爆炸后有毒气体测定结果影响显著,建议修订有毒气体含量测定标准时应规定钢炮的扩孔率,以减少钢炮扩孔对测定结果的影响;或者规定石英砂用量应完全覆盖钢炮口,以符合实际爆破情况。

2) 由于起爆用雷管的类型对有毒气体含量测定结果有影响,建议在有毒气体含量测定标准修订中,规定在测定时要根据不同类型炸药的使用场合使用相应的起爆用雷管。例如,煤矿许用炸药主要在井下使用,爆破时只能用煤矿许用电雷管,因此,在测定有毒气体时采用煤矿许用电雷管起爆更符合实际使用情况。

参 考 文 献

- [1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京:冶金工业出版社,1986.
- [2] 炸药理论编写组. 炸药理论[M]. 北京:国防工业出版社,1989.
- [3] 徐龙. 测量因素对炸药有毒气体测定结果的影响[J]. 煤矿爆破,2001(3):1-4.
- [4] 赵晓莉,王继峰. 炸药爆炸产生有毒气体的原因及其防治[J]. 煤矿爆破,2007(2):23-26.
Zhao Xiaoli, Wang Jifeng. The reason for shaping toxic gas during the blasting of explosive and its preventive measures[J]. Coal Mine Blasting, 2007(2):23-26.
- [5] Ignac-Nowicka J, Pustelny T. Monitoring methods of nitrogen dioxide[J]. Molecular and Quantum Acoustics,2001,22:171-182.

- [6] 彭云昆. 浅析影响工业炸药爆炸后有毒气体含量的因素[J]. 爆破器材, 2010, 39(4): 35-38.
Peng Yunkun. Analysis of factors influencing the content of toxic gases after industrial explosive explosion [J]. Explosive Materials, 2010, 39(4): 35-38.
- [7] 胡洋勇, 颜事龙, 郭子如, 等. 工业炸药爆炸后有毒气体含量的测定及结果分析[J]. 火工品, 2013(2): 25-28.
Hu Yangyong, Yan Shilong, Guo Ziru, et al. Analysis and determination of poisonous gas volume generated from industrial explosive detonation [J]. Initiator & Pyrotechnics, 2013(2): 25-28.
- [8] 唐淑娟, 倪欧琪, 高贫, 等. 不同稀释液对有毒气体中氮氧化物测定的影响[J]. 爆破器材, 2005, 34(6): 10-12.
Tang Shujuan, Ni Ouqi, Gao Pin, et al. The effect of different dilution solution on the test result of NO_x in the toxic gas [J]. Explosive Materials, 2005, 34(6): 10-12.
- [9] 高贫, 刘大斌. 多孔粒状铵油炸药爆炸后有毒气体含量测定[J]. 爆破器材, 2008, 37(6): 8-10.
Gao Pin, Liu Dabin. Measurement of the toxic gases produced by ANFO [J]. Explosive Materials, 2008, 37(6): 8-10.
- [10] 庄金钊, 关军, 李双群, 等. 切缝药包爆破炮烟的有毒气体分析[J]. 煤, 2001(1): 16-18.
Zhuang Jinzhao, Guan Jun, Li Shuangqun, et al. Analysis of noxious gas after cut-crack explosive package demditing [J]. Coal, 2001(1): 16-18.
- [11] 吴维勤, 李建湘, 倪欧琪, 等. GB18098—2000 工业炸药爆炸后有毒气体含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [12] 黄寅生. 炸药理论[M]. 南京: 南京理工大学, 2001.
- [13] 章文义, 朱顺官, 王志敏, 等. 防爆硝酸铵抗爆性能检测用标准雷管研究[J]. 爆炸与冲击, 2007, 27(4): 375-379.
Zhang Wenyi, Zhu Shunguan, Wang Zhimin, et al. Research on standard detonator for testing of non-explosive AN [J]. Explosion and Shock Waves, 2007, 27(4): 375-379.
- [14] 刘自飏, 蒋荣光. 工业火工品[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2003.

Factors Affecting the Measurement of Toxic Gases Produced by Industrial Explosives

GAO Pin^{①②}, PAN Feng^{①②}

^①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

^②National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] This paper discusses the effects of various factors on the measured contents of toxic gases produced from the explosion of industrial explosives. In experiments, it was observed that the cannon expanding degree has obvious effect on the measured results. With the increase of the expanding degree, the contents of toxic gases increase obviously. When the expanding degrees are 37% and 95%, the increments in the toxic gases in comparison with that of the new cannon are 24.5% and 29.2%, respectively. Different kinds of detonators do not have visible effects on the results of high sensitive explosives, while do significantly affect the results of the low sensitive explosives. The toxic gases produced by the military detonators are the least, and that produced by the mining detonator are the most, and in addition, the increments for the expanded nitramine explosive (23.0%) are bigger than that for the powdery emulsion explosive (10.8%). The mass of quartz sand also has obvious effects on the test results. When the contents of the quartz sand are enough to cover the explosive roll completely, increasing the mass of quartz sand within certain limits leads to the increase in the contents of toxic gases. When the expanding degree of the cannon is very big, increase in the mass of quartz sand to cover the gun muzzle tightly will lead to the decrease in toxic gases.

[KEY WORDS] industrial explosive; toxic gas; cannon expanding; quartz sand; detonator