

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.01.006

一级乳化工艺制备长储存期乳化炸药的试验研究^{*}

铁继红^① 王丽琼^② 翟艳军^① 赵 旭^① 赵 杰^③ 李 双^①

①天津宏泰华凯科技有限公司(天津,301900)

②北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室(北京,100081)

③天津市民用爆破器材与技术企业重点实验室(天津,301900)

[摘 要] 研究了一级乳化工艺条件下,乳化剂种类、油相配方及不同乳化器对乳化炸药爆炸性能和储存稳定性的影响,采用高低温循环试验考察制备乳化炸药的储存稳定性。试验研究表明:一级乳化(CYJ型乳化器)时,LZ27011乳化剂制备的乳化炸药储存稳定性、爆炸性能和微观结构均优于S/T乳化剂制备的乳化炸药;乳化剂为LZ27011时,CYJ型乳化器较JWL-YR乳化器的乳化效果更好;乳化剂(Span80和LZ27011的质量比为0.5:1.5)和乳化器确定时,油相比配对乳化炸药的储存稳定性有显著的影响,当油相组成复合蜡和150SN的质量比为3.2:1.0时,所制得的乳化炸药经34个高低温循环后,爆炸性能仍符合标准要求。

[关键词] 乳化炸药;乳化器;乳化剂;一级乳化;高低温循环;储存稳定性

[分类号] TD235.2⁺1;TQ560

Experimental Study on Preparation of Explosive with Long Time Storage Emulsion by One-step Emulsification

TIE Jihong^①, WANG Liqiong^②, ZHAI Yanjun^①, ZHAO Xu^①, ZHAO Jie^③, LI Shuang^①

①Tianjin Hongtai Huakai Technology Co., Ltd. (Tianjin, 301900)

②State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology (Beijing, 100081)

③Key Laboratory of Tianjin Civil Blasting Equipment and Technology Enterprises (Tianjin, 301900)

[ABSTRACT] Influence of emulsifying agent, oil phase formula and different emulsifiers on explosive performance and storage stability of emulsion explosive by one-step emulsification were studied. High-low temperature cycling test was used to evaluate storage stability of emulsion explosives prepared in this study. The experimental results show that storage stability, explosion property and microstructure of the emulsion explosive prepared by one-step emulsification (LZ27011 emulsifying agent) is better than that prepared with Span80/T152. Using emulsifying agent LZ27011, The emulsion explosive made by CYJ emulsifier is more sustainable and stable than that by JWL-YR emulsifier. When $m(\text{Span80}) : m(\text{LZ27011})$ is 0.5 : 1.5 and the emulsifier are determined, oil phase has a significant effect on the storage stability of emulsion explosives. In the oil phase, when $m(\text{compound wax}) : m(150\text{SN})$ is 3.2 : 1.0, explosion performance of the emulsion explosive prepared here is still conforms to the standard GB18095—2000 after 34 cycles of high and low temperature test.

[KEYWORDS] emulsion explosives; emulsifier; emulsifying agent; one-step emulsification; high-low temperature cycling; storage stability

引言

乳化炸药具有原材料来源广泛、生产成本低、相对钝感、使用安全性较高、爆炸性能优良等特点,在

世界范围内得到广泛的应用。随着全球经济一体化的发展,打开乳化炸药国际市场对提升乳化炸药生产企业的竞争力具有重要的作用。而乳化炸药的储存稳定性一直是制约乳化炸药走向国际市场的重要因素。

^{*} 收稿日期:2017-06-30
作者简介:铁继红(1967-),男,总工程师,研究方向为民爆技术与器材。E-mail:bj_tiejh1967@163.com
通信作者:李双(1987-),女,本科,助理工程师,研究方向为民爆技术与器材。E-mail:573863575@qq.com

国家关于 GB 28263—2012 民用爆炸物品生产、销售企业安全管理规程^[1],对乳化炸药的关键生产设备——乳化器的转速和线速度提出了限制要求,即转速不大于 1 500 r/min,线速度不大于 15 m/s。乳化过程中,乳化强度^[2-4]直接影响到乳化效果和乳化基质的质量,并进而影响乳化炸药的储存稳定性。

在配方不变的前提下,乳化炸药工艺由原来的二级乳化(初乳、精乳)简化为一级乳化,对乳化效果和质量产生一定的影响。因此,保证和提高一级乳化工艺条件下乳化基质质量和储存稳定性成为乳化炸药研究的重点。本文中,通过改变乳化剂种类和油相的配方,采用不同乳化器研究它们对乳化炸药爆炸性能和储存稳定性的影响,通过高低温循环、显微观察等手段评价与分析乳化炸药的爆炸性能与储存稳定性,从而为一级乳化工艺条件提供一种性能优异、储存周期长(1 a)的乳化炸药用的复合乳化剂最佳组成与配方及适宜的乳化器。

1 试验

1.1 原材料与乳化设备

水相材料:硝酸铵,天脊煤化工集团股份有限公司;硝酸钠,石家庄风山化工公司。

油相材料:复合蜡,广东新华粤集团特种蜡厂;150SN,湖北爱国石化有限公司;机油,北京金鸿岭化工经销中心。其中,150SN 为石蜡基中性油,运动黏度为 30 mm²/s(40 ℃),密度为 839 kg/m³,低温流动性好。

乳化剂:Span80,永济宏远化工有限公司;LZ27011,路博润公司;混合乳化剂 *m*(Span80):*m*(T152)=6:4,简称 S/T,永济宏远化工有限公司。几种乳化剂的部分性能参数如表 1 所示。

敏化剂:玻璃微珠,东莞市玻特贸易有限公司。
选用《工业炸药生产专用设备目录》中的 CYJ 型和 JWLYR 型乳化器(表 2),分别制备乳化基质。CYJ 型乳化器为立式结构,具有敞开式、无机械密封、间隙大、结构简单、转速低、乳化效果好等特点。油、水两相进入 CYJ 型乳化器后进行搅拌、混合和剪切,形成初级乳化,而后在油、水相输送泵的双重作用下,物料被强烈地搅拌、混合和剪切,达到高级乳化目的。JWLYR 型乳化器以静态、低速、无机械转动、耗能低、升温小、无需冷却和大产能为特点,分预混和乳化两步,水相和油相按配比连续进入预混器预混,预混后的乳胶基质经过基质泵加压后进入静态混合器(立式)进行乳化。

高低温加速老化性能测试仪器为 GDW 型高低温循环(交变)试验箱,常州国立实验设备研究所生产;57XC 型电子显微镜,用于观察微观结构,上海光学仪器六厂生产;BC-1B 型多功能爆速仪,开封市精工电子仪器厂。

1.2 乳化炸药制备工艺

乳化炸药由水相(硝酸铵、硝酸钠、水)、油相(复合蜡、机油或基础油)、单一乳化剂或复合乳化剂按一定比例配制而成,分别采用不同的乳化器进行乳化,经冷却、敏化制备出规格为 Ø32 mm、300 g 的乳化炸药样品若干,备用。

表 1 几种乳化剂部分性能参数

Tab. 1 Some performance parameters of several emulsifying agents

乳化剂	分子量	分子式	运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	密度/(kg·m ⁻³)
Span80 ^[5]	428.6	C ₂₄ H ₄₄ O ₆	160~230(20 ℃)	994(20.0 ℃)
T152	2 257.0~2 458.6	C _{152.0~166.4} H _{297.0~325.8} O ₄ N ₅	260~350(100 ℃)	890~930(20.0 ℃)
LZ27011*	650.0~850.0	C _{39.0~51.9} H _{81.5~86.8} O _{3.8~5.2} N _{1.1~1.9}	80(100 ℃)	920(15.6 ℃)

注:* LZ27011 数据由路博润公司提供。

表 2 乳化器部分性能参数

Tab. 2 Some performance parameters of the emulsifier

乳化器型号	生产厂家	转速/(r·min ⁻¹)	线速度/(m·s ⁻¹)	间隙或孔径/mm	乳化方式
CYJ	石家庄成功机电有限公司	970	14.7	径向间隙 5, 轴向间隙 6	搅拌、混合和剪切
JWL-YR	深圳市金奥博科技有限公司	100~600	7.7	孔径 25	预混、静态乳化

1.3 测试条件

储存试验分别采用高低温循环加速老化储存试验和自然储存试验两种方式进行。高低温循环试验是将制备出的乳化炸药样品(Ø32 mm,300 g)在库房放置 24 h 后,平铺在高低温试验箱内,试验箱温度程序设置为高温 50 ℃ (17 h)、低温 - 30 ℃ (7 h),24 h 作为一个循环周期,每隔数个周期,观察样品的析晶、硬化等情况,同时进行爆炸性能测试;直到性能参数不符合要求时停止试验。自然储存试验是将样品置于自然环境中,定期观察样品的析晶、硬化情况并进行爆炸性能测试。试验中,乳化炸药的密度采用排水法测得。按国标 GB/T 13228—2015^[6]方法测定炸药的爆速、殉爆距离与猛度。

2 乳化炸药性能及储存稳定性的影响因素

2.1 乳化剂对乳化炸药储存稳定性的影响

在配方相同的情况下,选用 S/T 和 LZ27011 两种乳化剂,采用 CYJ 乳化器制备乳化炸药,研究不同乳化剂对乳化炸药高低温循环后爆炸性能指标的影响,结果见表 3。

表 3 不同乳化剂制备的乳化炸药的
高低温循环试验

Tab. 3 Test of emulsion explosives
containing different emulsifying agents after
high-low temperature cycling

乳化剂	高低温 循环 次数	爆炸性能			
		密度/ (kg · m ⁻³)	殉爆距 离/cm	爆速/ (m · s ⁻¹)	猛度/ mm
S/T	0	1 100	6	4 945	18. 60
LZ27011		1 120	6	5 376	17. 90
S/T	13	1 160	4	3 968	9. 96
LZ27011		1 140	5	4 887	16. 25
S/T	22	1 190	2	—	—
LZ27011		1 170	5	4 184	16. 20
S/T	38	—	—	—	—
LZ27011		1 200	2	4 219	10. 40

由表 3 可以看出,由 S/T 制备的乳化炸药在第 13 次循环时猛度明显下降,只有 9. 96 mm,低于标准 GB18095—2000^[7]要求;第 22 次循环时发生拒爆现象。而由 LZ27011 乳化剂制备的乳化炸药在第 38 次循环时,殉爆距离仍有 2 cm,猛度为 10. 4 mm。结果表明,由 LZ27011 乳化剂制备的乳化炸药储存稳定性明显优于 S/T 制备的乳化炸药。由表 1

分析认为,LZ27011 乳化剂的分子量在 650 ~ 850 之间,分子量适中,且常温黏度低,有利于乳化基质乳化且常温状态稳定性好^[8]。S/T 乳化剂中,Span80 分子量低,非常易于乳化,但稳定性差,T152 的分子量较大而相对难以乳化,这可能是 S/T 乳化剂制备的乳化炸药高低温性能差的主要原因。自然储存试验结果(表 4)与高低温试验结果具有很好的一致性,为上述结论提供了佐证。

表 4 不同乳化剂制备的乳化炸药自然储存性能
Tab. 4 Storage performances of emulsion
explosives containing different emulsifying
agents at room temperature

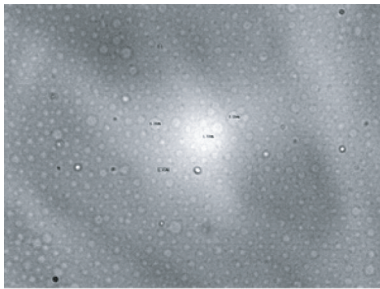
乳化剂	自然 储存时 间/d	爆炸性能			
		密度/ (kg · m ⁻³)	殉爆距 离/cm	爆速/ (m · s ⁻¹)	猛度/ mm
S/T	0	1 100	6	4 945	18. 6
LZ27011		1 120	6	5 376	17. 9
S/T	120	1 160	4	4 717	14. 8
LZ27011		1 160	5	5 181	16. 6
S/T	180	1 170	3	4 684	11. 4
LZ27011		1 150	4	5 194	16. 4
S/T	240	—	—	—	—
LZ27011		1 160	5	5 263	13. 6

由表 4 可知,S/T 制备的乳化炸药在自然储存 180 d 时,猛度值为 11. 4mm,低于标准 GB18095—2000 要求。LZ27011 制备的乳化炸药储存 240 d 后殉爆距离和猛度值仍符合 GB18095—2000 要求,爆炸性能稳定。图 1 所示为两种乳化剂制备的新鲜乳化基质微观结构照片,两种乳化剂粒径大小和颗粒分布均无明显差异,但图 1(a)中有明显的硝酸铵析晶,而图 1(b)中乳化基质无硝酸铵析晶现象,说明含 LZ27011 的乳化基质质量更好。

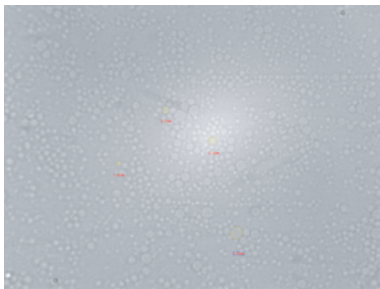
2.2 乳化器种类对乳化炸药储存稳定性的影响

由于乳化炸药由原来的二级乳化(初乳、精乳)变为一级乳化工艺制备,因此对乳化器的转速和线速度也有一定的限制。选用同种乳化剂 LZ27011,采用 CYJ 型和 JWL-YR 型两种乳化器制备乳化炸药,其高低温循环及爆炸性能是否有差别,值得进一步试验研究,结果如表 5 所示。

由表 5 可知,两种乳化器新制备出的乳化炸药性能无明显差别,但随着高低温循环次数的增加,其殉爆距离、爆速和猛度的差别明显增大。CYJ 乳化器制备的乳化炸药经 16 次循环后,爆速仍符合标准 GB18095—2000 要求,而由 JWL-YR 乳化器制备的乳化基质性能下降明显,殉爆距离和猛度值均低于标准要求。分析认为,一方面可能是两种乳化器的



(a)S/T 乳化剂



(b) LZ27011 乳化剂

图 1 不同乳化剂制备的乳化基质微观结构

Fig.1 Microstructure of emulsified matrix prepared with different emulsifying agents

表 5 不同乳化器制备的乳化炸药的
高低温循环试验

Tab.5 Test of emulsion explosives prepared
in different emulsifiers after high-low
temperature cycling

乳化器	高低温 循环 次数	爆炸性能			
		密度/ (kg·m ⁻³)	殉爆距 离/cm	爆速/ (m·s ⁻¹)	猛度/ mm
JWL-YR	0	1 090	6	5 131	18.55
CYJ		1 120	6	5 376	17.90
JWL-YR	16	1 150	2	3 442	9.60
CYJ		1 160	6	4 405	15.85
JWL-YR	38	—	—	—	—
CYJ		1 200	2	4 219	10.4

内部结构及乳化能力的差异,CYJ 乳化器的转速、线速度均较 JWL-YR 乳化器的高,间隙小于后者,说明高剪切对于获得乳化效果好、储存期长的乳化基质是有利的;另一方面与采用的乳化剂有一定关系,即不同乳化剂对乳化器的要求也不同。

经过自然储存后,乳化炸药的爆炸性能如表 6 所示。由表 6 可知,自然储存到第 240 d 时,由 CYJ

表 6 不同乳化器制备的乳化炸药自然储存试验
Tab.6 Storage performances of emulsion explosives
prepared in different emulsifiers at room temperature

乳化器	自然 储存时 间/d	爆炸性能			
		密度/ (kg·m ⁻³)	殉爆距 离/cm	爆速/ (m·s ⁻¹)	猛度/ mm
JWL-YR	0	1 090	6	5 131	18.55
CYJ		1 120	6	5 376	17.90
JWL-YR	60	1 140	5	5 050	15.30
CYJ		1 160	5	5 181	16.60
JWL-YR	180	1 140	5	5 181	15.90
CYJ		1 150	4	5 194	16.40
JWL-YR	240	—	—	—	—
CYJ		1 160	5	5 263	13.60

型乳化器制备的乳化炸药样品的爆炸性能均符合 GB18095—2000 要求,而由 JWL-YR 型乳化器制备的乳化炸药样品已经失去了爆炸性能。说明在相同储存条件下,LZ27011 作乳化剂时,CYJ 乳化器制备的乳化炸药储存稳定性更好,即本配方条件下,制备储存期长的乳化炸药产品更适合采用 CYJ 型乳化器。

2.3 油相对比对乳化炸药储存稳定性的影响

采用 Span80/LZ27011 (质量比为 0.5 : 1.5) 复合乳化剂时,调整油相复合蜡与 150SN 的配比 (表 7),采用 CYJ 乳化器制备乳化炸药,并通过高低温循环试验对比乳化炸药的储存稳定性,结果见表 8。

由表 8 可知,随着高低温循环次数的增加,配方 1[#]最先失去爆炸性,而配方 2[#]和配方 3[#]的殉爆距离、爆速和猛度均有所降低。第 34 个循环时,唯有配方 2[#]的爆炸性能仍能满足标准 GB18095—2000 的要求。说明油相配比不同,会显著影响乳化炸药的储存稳定性,复合乳化剂 Span80/LZ27011 (质量比为 0.5 : 1.5) 比例确定时,可适当增加复合蜡的比例,降低基础油的加入量,有利于提高炸药的储存稳定性,但存在一最佳复合蜡与 150SN 的配比,即表 7 中的配方 2[#],m(复合蜡) : m(150 SN) 为 3.2 : 1.0 时乳化效果及高低温循环性能最好,制备的乳化炸药储存期更长。

表 7 油相及乳化剂配比

Tab.7 Ratio of oil phase and emulsifying agent

油相材料 或乳化剂	配方		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
m(复合蜡) : m(150 SN)	2.0 : 2.2	3.2 : 1.0	3.8 : 0.4
m(Span80) : m(LZ27011)	0.5 : 1.5	0.5 : 1.5	0.5 : 1.5

表 8 不同油相配比制备乳化炸药的
高低温循环试验结果

Tab. 8 Test results of emulsion explosives with
different oil phase ratio after high-low
temperature cycling

配 方	高低温 循环 次数	爆炸性能			
		密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	殉爆距 离/cm	爆速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	猛度/ mm
1 [#]	0	1 160	5	4 878	15.35
2 [#]		1 120	6	5 376	17.90
3 [#]		1 130	6	5 494	18.80
1 [#]	32	拒爆	—	—	—
2 [#]		1 160	5	3 778	13.30
3 [#]		1 230	3	3 205	11.20
1 [#]	34	—	—	—	—
2 [#]		1 180	3	3 766	12.55
3 [#]		1 200	2	3 125	11.70
1 [#]	38	—	—	—	—
2 [#]		1 200	2	4 219	10.40
3 [#]		—	—	—	—

3 结 论

通过试验研究和对比分析,得出以下结论:

1) 一级乳化工艺 (CYJ 型乳化器) 条件下, LZ27011 乳化剂制备的乳化炸药储存稳定性、爆炸性能和微观结构均优于 S/T 混合乳化剂制备的乳化炸药。

2) 乳化剂为 LZ27011 时, CYJ 型乳化器较 JWL-YR 乳化器的乳化效果更好, 说明高剪切有利于获得乳化效果好、储存期长的乳化炸药, 即乳化剂对乳化器有一定的要求。

3) 在乳化剂和乳化器确定的条件下, 油相对比对乳化炸药的储存稳定性有显著的影响。Span80 与 LZ27011 质量比为 0.5 : 1.5 的复合乳化剂, 油相组成复合蜡与 150SN 质量比为 3.2 : 1.0 时, 一级乳化 (CYJ 型乳化器) 工艺制备的乳化炸药经 34 个高低温循环后爆炸性能仍符合标准要求。

4) 通过选择不同的乳化剂, 可解决一级乳化工工艺制备乳化基质时因乳化器转速和线速度下降限制带来的储存稳定性下降的问题。

参 考 文 献

[1] 民用爆炸物品生产、销售企业安全管理规程: GB 28263—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
Regulations of safety management for the manufacturing and marketing enterprise of civil explosives materials; GB 28263—2012 [S]. Beijing: China Standard Press, 2012.

[2] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
WANG X G. Emulsion explosives [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.

[3] WANG L Q, WANG N F, FANG J. Rheology of typical emulsifiers and effects on stability of emulsion explosives [J]. Journal of Beijing Institute of Technology (English Edition), 2011, 20(3): 295-300.

[4] WANG L Q, FANG J. Rheological properties and water-in-oil structural stability of emulsion matrixes [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2013, 10(1): 87-102.

[5] 朱领地, 莒晓艳. 化工产品手册[M]. 6 版. 北京: 化学工业出版社, 2016.

[6] 工业炸药爆速测定方法: GB/T 13228—2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
Test method of detonation velocity for industrial explosive; GB/T 13228—2015 [S]: Beijing: China Standard Press, 2016.

[7] 乳化炸药: GB 18095—2000 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
Emulsion explosive; GB 18095—2000 [S]: Beijing: China Standard Press, 2000.

[8] 武海英. 高分子乳化剂对现场混装乳化炸药稳定性的影响[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
WU H Y. Effects of polymer emulsifiers on stability of site-mixed emulsion explosives [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.