

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.01.001

乳化炸药乳化的爆炸危险性研究^{*}

唐秋明 张爱军 任卫东 吴应彪 王木申
石家庄成功机电有限公司(河北石家庄,051530)

[摘 要] 对乳化炸药乳化的动能(转动搅拌)、硬摩擦、压强能(微射流)3 种作用下的生成热的构成进行了归纳分析,并叙述了上述 3 种生成热的热升温试验测定及爆炸危害推导结果。结果表明:乳化搅拌线速度为 11.4、14.8 m/s 和 22.4 m/s 时,可能发生爆炸的干运转时间分别为 125、48 min 和 5 min;单螺杆泵以 1.0 m/s 的线速度输送胶体时的摩擦热升温相当于乳化线速度 15.1 m/s 时的热升温;压强能 2.3 MPa(射流流速 35 m/s)作用下的乳化受体几乎不升温。以上说明,中国相关法规标准关于乳化器线速度不大于 15 m/s、胶体螺杆泵转速不大于 100 r/min 的规定具有一定合理性;但就本质安全而言,上述指标下的动能(转动搅拌)、硬摩擦两种作用的爆炸危险性仍较大,而压强能较低时(压力 2.3 MPa)的原料射流乳化的爆炸危险性则较低。因此,在当前乳化炸药生产线、地面站与混装车生产产能状况和质量要求下,乳化器及胶体螺杆泵线速度不宜进一步降低,淘汰乳化器搅拌和胶体螺杆泵湍流的乳化方式,代之以原料射流的乳化方式(即全静态乳化),是提高乳化炸药安全生产水平的根本措施。

[关键词] 乳化炸药;爆炸危险性;生成热;动能;硬摩擦;压强能

[分类号] TJ510.5;TQ560;TD235.2⁺¹

Study on Explosion Hazard of Emulsification of Emulsion Explosive

TANG Qiuming, ZHANG Aijun, REN Weidong, WU Yingbiao, WANG Musheng
Shijiazhuang Successful Electro-mechanical Co., Ltd (Hebei Shijiazhuang, 051530)

[ABSTRACT] Heat of formation from kinetic energy caused by rotational mixing, dry friction and low pressure energy of micro jetin emulsification of emulsion explosive was summarized and analyzed. Results of temperature rising test and explosion hazard derivation of these three heats of formation were described. Test results indicate that when the linear velocity reaches 11.4, 14.8 m/s, and 22.4 m/s, the dry – running time of the explosion is 125, 48 min, and 5 min respectively. Friction heat of the mono pump with the linear velocity of 1.0 m/s is equivalent to the kinetic energy of the blender at 15.1 m/s. At the pressure energy of 2.3 MPa (flow velocity at 35m/s), the emulsion system barely heats up. Those results demonstrate rationality of the laws and regulations about linear speed of emulsifier no more than 15 m/s and speed of colloidal screw pump no more than 100 r/min. But, there is high risk of dry friction and the kinetic energy caused by rotational mixing. Explosion risk of jet emulsification of raw material is acceptable with lower pressure energy (pressure at 2.3 MPa). Under current requirement of production line of emulsion explosive, ground station, production capability and quality of mixed loading vehicle, linear speed of emulsifier and colloidal screw pump should not be reduced too low. Jet emulsification of raw material (full static emulsification) is the key method to improve the safety production level of emulsion explosive.

[KEYWORDS] emulsion explosives; explosion hazard; thermal formation; kinetic energy; dry friction; pressure energy

引言

据不完全统计(国外爆炸事故统计^[1]及 Safex 报告,仅限于 1995 年前及 2015 年后,缺失 1996 ~

2014 年爆炸事故统计资料),自 20 世纪 80 年代以来,国内外乳化炸药生产发生了 32 起爆炸事故,其中,国内乳化炸药事故率 0.50 a⁻¹,国际乳化炸药事故率 1.06 a⁻¹(表 1)。上述爆炸事故中,除 1 起属人为刑事引爆爆炸外,其余 31 起皆为热爆炸,这与

^{*} 收稿日期:2017-07-21
作者简介:唐秋明(1963 –),男,高级工程师,主要从事工业炸药的研究。E-mail:2298597614@qq.com

表 1 乳化炸药生产爆炸事故统计

Tab. 1 Explosion accidents during production of emulsion explosives

序号	地点	日期	爆炸情况	死伤
1	加拿大	1988	泵送乳化炸药爆炸	4 死
2	中国吉林	1988-01-05	乳化罐加热燃烧爆炸	0
3	中国广东	1988	敏化罐自燃爆炸	0
4	加拿大	1990-04-18	泵送混装车乳胶基质爆炸	0
5	南非	1990	泵送乳化炸药爆炸	0
6	俄罗斯	1990-11-01	乳化炸药爆炸	6 死 22 伤
7	南非	1990	泵送乳化炸药爆炸	0
8	中国福建	1991-05-07	乳化器爆炸,殉爆敏化	7 死 17 伤
9	中国湖南	1993-11-26	人为引爆皮带炸药	55 死 23 伤
10	巴布亚新几内亚	1994-08-02	螺杆泵爆炸	11 死 2 伤
11	中国河北	1994-09	胶体螺杆泵爆炸	0
12	中国河南	1995-02	胶体螺杆泵爆炸	1 死
13	瑞典	1995	泵送乳化炸药爆炸	0
14	中国河北	1997-05-26	胶体磨爆炸	2 死 2 伤
15	中国山东	1998-07-02	粗乳器爆炸	3 死 13 伤
16	越南	1999	精乳器爆炸	3 伤
17	中国浙江	2002-06-24	胶体磨爆炸	0
18	中国河北	2004-02-02	乳化器爆炸	13 死 1 伤
19	赞比亚	2005-04-20	敏化器爆炸	46 死 1 伤
20	中国重庆	2005-04-21	球雷雷击爆炸	19 死 4 伤
21	中国吉林	2005-09-14	敏化器爆炸	3 死 3 伤
22	中国山东	2006-05-20	螺旋爆炸	33 死 19 伤
23	中国安徽	2006-06-16	螺杆泵爆炸,传殉爆车间	16 死 24 伤
24	南非	2011-03-01	胶体螺杆泵敏化器工位爆炸	3 死 6 伤
25	中国云南	2013-03-11	乳化器冷却器爆炸	3 死
26	中国江西	2013-03-21	混装车胶体螺杆泵爆炸	4 死 9 伤
27	中国山东	2013-05-20	叶片泵爆炸	33 死 19 伤
28	中国河北	2014-03-07	叶片泵爆炸	13 死
29	南非 AEL	2015-07-01	基质(地面站)螺杆泵爆炸	0
30	巴西	2015-10-07	基质(地面站)螺杆泵爆炸	0
31	智利 ORICA	2016-07-16	炸药齿轮装药泵爆炸	0
32	智利 ORICA	2016-09-10	设备加热时爆炸	2 死

工业炸药热爆炸机理^[2]是吻合的。统计数据中,27 起(占总事故率的 84%)为工艺设备因素热升温导致的生产爆炸。当前,国内外乳化炸药生产线乳化工序仍沿用上述爆炸事故设备。因此,研究乳化工艺设备的热生成爆炸危险性、合理选择乳化工艺设备及科学设置和管控乳化工艺参数,对于提高乳化工艺设备本质安全性、减少甚至遏止乳化炸药生产爆炸事故具有重大意义。

当前乳化炸药的乳化有 3 种模式:

1) 中高速搅拌模式,以下简称“搅拌模式”。我国相关标准明确规定,乳化器线速度不大于 15 m/s。为区分复合模式的线速度,将线速度 20 m/s

以上定义为高速,线速度 15 m/s 定义为中高速,线速度 7 m/s 定义为中低速。

2) 中低速(线速度不大于 7 m/s)搅拌加胶体泵静态混合器压强能的复合模式,以下简称“复合模式”。该模式的粗乳罐转速不大于 600 r/min,精乳采用静态混合器,精乳的外在能量由单螺杆泵提供,胶体泵的压力一般为 1.2 MPa 左右。该螺杆泵的介质为乳胶基质,爆炸属性随介质用途不同有高低之分。复合模式应用于乳化有两种用途:一是广泛用于混装车的地面站,制备满足联合国 UN 3375 要求的基础乳液,此时螺杆泵输送的基质是氧化剂,爆炸属性相对较低;二是用于包装炸药的生产,所输送的

基质含水量低,黏度大,爆炸危险属性更高些。

3)较弱的微射流(压力不大于3.0 MPa)低压强能模式,以下简称“低压强能模式”。微射流乳化是当今世界最先进的乳化技术^[3],压力在3.6~310.0 MPa之间(通常微射流一般为120.0 MPa左右^[3],高微射流可达310.0 MPa^[4])。微射流乳化应用于乳化炸药的报道见文献[5-7],其中文献[5-6]未报道应用于工业炸药,文献[7]的乳化压力为1.0~1.8 MPa。显然,乳化炸药压强能乳化的压力远低于常规微射流乳化,为低压强能模式。低压强能模式不同于搅拌模式和复合模式,它的外来能量由油相泵和水相泵提供,能量作用受体分别为没有爆炸属性的油相、很低爆炸属性的水相等原料。

工业炸药业界广泛认为,工业炸药的爆炸为热爆炸。统计归纳上述3种乳化模式的生成热来源为3种:动能(机械转动搅拌)、压强能(微射流)、硬摩擦。因此,分析乳化炸药乳化设备爆炸危险性的本质原因,须研究上述3种乳化因素的热生成行为。

文献[8-10]对受热后的乳化炸药基质和炸药的热分解动力学进行了研究,试验测得基质临界发火温度约为235℃。文献[11]叙述了基质螺杆泵破坏性爆炸试验,2起爆炸案例中的设备腔内爆炸温度分别为139、140℃。文献[12]利用摩擦升温公式,对乳化器及螺杆泵的爆炸危险性进行了探讨。文献[13-14]对螺杆泵的安全性展开了分析和研究。然而,关于当前乳化与爆炸相关联的3个作用因素:中高速动能、低压强能(压力3 MPa以下弱微射流撞击)、硬摩擦,它们对热爆炸影响的全面分析和试验研究却未见报道。笔者谨对此进行探讨。

1 乳化介质的热分解温度和爆炸危险性

1.1 纯硝酸铵的热分解温度和反应特性

硝酸铵在185、200、280℃3个温度阶段自加速热分解,其中在第3个温度点发生爆炸^[15]。

温度185℃时:
$$\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 36.8\text{ kJ}; \quad (1)$$

温度200℃时:
$$2\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 238.5\text{ kJ}; \quad (2)$$

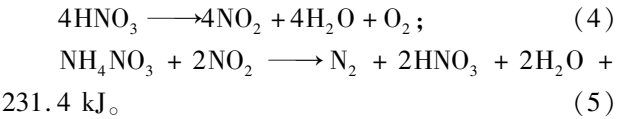
温度280℃时:
$$8\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow 2\text{NO}_2 + 4\text{NO} + 5\text{N}_2 + 16\text{H}_2\text{O} + 238.5\text{ kJ}. \quad (3)$$

式(1)阶段的反应速率较低,约为 5.1×10^{-6}

mol/s,放热量较小,加速自反应较弱;式(2)阶段的反应速率大为提高,其放热量较式(1)增大6倍,加速自反应较剧烈;一旦进展到280℃左右,即式(3)阶段,则发生热爆炸。因此,从热爆炸角度分析,纯硝酸铵构成的炸药需避免的3个温度阈值为185、200、280℃。

1.2 非纯硝酸铵的热分解加速性

纯硝酸铵在温度低于160℃时发生热分解存在着能量障碍(热障),硝酸铵的自行热分解不可能发生。但研究表明:在含有不同杂质的情况下,硝酸铵的热分解往往低于理论温度,其硝酸分解产物与硝酸铵剧烈反应,导致发生热爆炸的温度降低。其热分解机理如式(4)、式(5):



比较式(1)和式(5),非纯硝酸铵热分解反应热为纯硝酸铵的6倍左右。

当硝酸铵体系含有下述材料时,热分解加速,燃烧、热爆炸温度降低:

- 1)某些金属物质,如铋、镉、铜、镁、铅、镍和锌等。这些金属物质与硝酸铵生成了极易爆炸的亚硝酸盐,亚硝酸盐继续分解,增大了硝酸铵爆炸的可能性。
- 2)硫化物。不完全统计,在我国含硫矿山中发生工业炸药自燃的事故超过5起以上。
- 3)亚硝酸盐等还原剂。
- 4)有机物。

前苏联学者在硝酸铵与常用包装材料的接触加热试验中,发生2500多次硝酸铵的燃烧(100~150℃)^[2]。其中,硝酸铵与木粉的混合物140℃加热,自燃延滞期为45 min。当木粉加入量为9%(质量分数)时,硝酸铵的自燃温度则降至85℃。煤粉、凡士林、焦油、石蜡、润滑油等物质能在很大程度上降低硝酸铵的热稳定性。纯硝酸铵160℃加热,完全分解时间23 min;加入煤粉后,140℃加热,完全分解时间降为15 min。纯硝酸铵280℃热爆炸;加入油相乳化后,密闭设备内的基质爆炸温度为140℃^[11]。

综上所述,纯硝酸铵溶液和乳化物(含有机物等物质)的爆炸危险属性是不同的:前者的热分解温度较高,爆炸危险属性较低;后者的热分解温度较低,爆炸危险属性较高。以上也是乳化炸药微射流乳化,将机械作用受体由乳化物转移至水相的本质安全的理论基石。

2 乳化过程热生成的分析与试验方法

2.1 乳化过程热生成的分析

2.1.1 乳化过程热生成的组成

2.1.1.1 机械能阻力生成热 q_u

机械能作用下的黏性流体运动,由于流体剪切应力,导致下述 3 种热生成^[16]:流体分子随机运动内摩擦生成热、流体质点的高频脉动与宏观混合摩擦阻力生成热、局部倒流和尾涡以及压力分布不均等形阻阻力生成热。

流动系统的柏努利方程为^[17]

$$g\Delta z + \Delta \frac{u^2}{2} + \frac{\Delta p}{\rho} = w_e - \Sigma h_f. \quad (6)$$

式中: $g\Delta z$ 为位能; $\Delta(u^2/2)$ 为搅拌动能; $\Delta p/\rho$ 为静压能; w_e 是外界提供的能量(即 $1/2mv^2$, m 是转子质量, v 是转子线速度); Σh_f 是体系克服剪切应力所生成的热,本文中简称 q_u 。

2.1.1.2 湍流耗散热 q_e

依据涡运动理论,乳化是通过湍流中的拟序涡将机械能传递过来的。伴随能量的交换,产生能量从大涡到小涡再到更小的涡直至黏性耗散成热的输运过程,形成湍流场的一个显著特征——级串现象^[18],该耗散的能量称之为湍流耗散热 q_e 。显然, q_e 构成了上述 Σh_f 中的一部分,是乳化物料微团湍流运动生成热。

2.1.1.3 乳化热 q_r

所谓乳化,即胶体粒子不断被粉碎的过程(乳化深入)。相应乳化能随体系表面积的变化而增大^[19],该能量由上述湍流场中的小旋涡传递而来。

$$W = \Delta F = \gamma \Delta A + q_r. \quad (7)$$

式中: ΔF 为体系自由能的增量; $\gamma \Delta A$ 为界面间自由能, γ 为界面间张力, ΔA 为表面积的变化; q_r 是产生的热量,本文中称为乳化热 q_r 。

结合式(6)、式(7),体系内能增加了 $\gamma \Delta A$,体系生成热增加了 q_r 。

2.1.1.4 硬摩擦热 q_m

固体表面的硬摩擦过程是非线性的、远离平衡态的热力学过程。当两个表面做相对运动时,引起运动改变的力叫做功,这个功有 85% ~ 95% 转化为热能,其余部分转化为表面能、声能和光能等能量^[20]。因此,在接触峰点产生很高的表面瞬现温度,即闪温。

耶格固体表面的硬摩擦闪温公式为^[21]

$$t - t_0 = \frac{x_1^{\frac{1}{2}} \mu W g v}{3.76 L J [1.125 k_2 x_1^{\frac{1}{2}} + k_1 (Lv)^{\frac{1}{2}}]}. \quad (8)$$

式中: t 为表面温度,℃; t_0 为环境温度,℃; W 为法向载荷,kg; v 为滑动速度,cm/s; μ 为摩擦系数; L 为 1/2 结点宽度,cm; J 为热功当量; g 为引力常数; k_1 、 k_2 为常数; $x_1 = k_1/(\rho_1 c_1)$, ρ_1 为物体密度, c_1 为物质比热, kJ/(kg · °C)。

可见,闪温随法向载荷 W 和滑动速度 v 的增大而增大。

2.1.2 乳化热爆炸的 3 个机械因素

2.1.2.1 动能(机械转动搅拌)

现行乳化搅拌模式及复合模式的情况下,位能 $g\Delta z$ 、静压能变化几乎为 0,系统的柏努利方程可以简化为

$$\Delta \frac{u^2}{2} = \frac{1}{2} m v^2 - q_u. \quad (9)$$

可见,这两种乳化模式情况下的搅拌动能,仅体现在流体湍流流动动能和能量消耗 q_u 上。结合式(7)、式(9),乳化搅拌动能机械因素的总生成热 q_j 为 q_u 和 q_r 之和。

$$q_j = \frac{1}{2} m v^2 - \Delta \frac{u^2}{2} + q_r. \quad (10)$$

2.1.2.2 低压强能(弱微射流)

现行乳化压强能模式及复合模式的情况下,依据柏努利方程,压强能通过流体流速形式,形成湍流场并做功。

据上述湍流能量探讨,压强能作用下的生成热为湍流耗散热 q_e 。显然,压强能生成热可表示为

$$q_y = q_e + q_r. \quad (11)$$

2.1.2.3 硬摩擦

3 种乳化方式中,压强能模式由于不存在固体间的相对运动,所以是没有硬摩擦的。

动能模式的硬摩擦有两类:显性硬摩擦、潜在硬摩擦。前者如密封;后者如轴弯曲、叶片脱落等意外情况下的定转子硬摩擦,或设备内进入机械硬物发生转子与机械硬物的摩擦,或水相硝酸铵结晶出现所谓转子与硝酸铵结晶体间的活动摩擦等。两类硬摩擦都发生过多起爆炸。

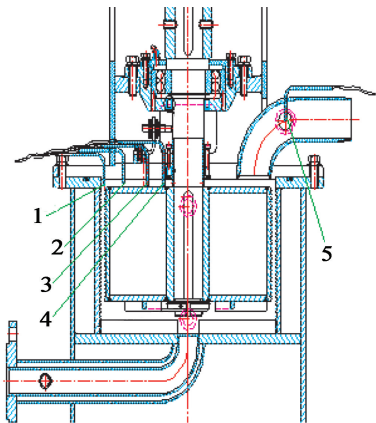
乳化的复合模式的硬摩擦则比较复杂。其静态混合器虽然原理上没有硬摩擦,但给静态混合器提供压强能的胶体单螺杆泵存在显性硬摩擦。由于胶体螺杆泵的介质具有较强的爆炸属性,胶体螺杆泵虽大幅减弱了搅拌乳化的风险,但自身却带来了新的摩擦热爆炸风险,历史上因胶体螺杆泵的原因发生了 10 余起爆炸事故(见表 1)。

2.2 试验方法

2.2.1 动能(转动搅拌)的热升温

在不冷却情况下,使锂基脂在相对密闭条件下连续循环进入乳化腔,当设备为空运转,即可测得转子不同位置的物料温度变化,相应计算出的生成热即是转子转动的生成热。测温点依次位于转子中上部密封处、转子径向 1/2 处、转子径向 2/3 处、定转子间、乳化腔出口。

采用 CYJ 型乳化设备 1 台,QGB100.2 基质循环螺杆泵 1 台,100 L 保温料仓 1 个,操作台 1 台(含工控机、组态软件),如图 1。



1,2,3,4 - 中心温度;5 - 出口温度。

图 1 动能热升温试验装置

Fig.1 Kinetic energy thermal temperature test device

采用螺杆泵循环输送锂基脂(50 L)至乳化设备。乳化电机转速由变频器调节,乳化转速依次为 750、970 r/min 和 1 470 r/min,不通冷却水循环运转,相应乳化线速度分别为 11.4、14.8 m/s 和 22.4 m/s。每 30 s 在乳化器各监测点检测记录 1 次温度,在工控机中形成实时温度曲线图。再通过计算,得出不同线速度下转子转动的生成热。

2.2.2 压强能(弱微射流撞击)的热升温

设计纯弱微射流乳化装置(见图 2 红色椭圆内装置),通过对射流乳化流速的改变,来考察射流所产生的升温、压力、流速之间的变化关系。测定乳化



图 2 压强能升温试验装置

Fig.2 Pressure energy thermal temperature test device

装置后端、前端物料温度差,即为物料射流撞击,即压强能之极限升温。

采用 CJFQ 型全静态乳化设备 1 台,水相罐 1 台,油相罐 1 台,TGB300.4 水相螺杆泵 1 台,E4H375 油相螺杆泵 1 台,快速温度传感器 4 支,压力变送器 1 个,操作台 1 台(含工控机、组态软件)。

试验水相采用硝酸钠水溶液(温度 86 ℃,析晶点 75 ℃,密度 1.40 g/cm³,pH 值 4.5),试验油相采用一体复合油相(温度 86 ℃),水油相质量比 94 : 6。配置水相溶液和油相合格后,启动油相泵、水相泵,在乳化流速为 15 m/s 条件下,各监测点每 30 s 检测记录 1 次温度,在工控机中形成实时温度曲线图。然后,乳化流速依次增大至 20、25、30 m/s 和 35 m/s,重复上述试验。

2.2.3 硬摩擦的热升温

将某含转子设备的定子和转子间插入一不平整衬板,衬板某些位置凸起;如此,在转子与衬板间不同位置的接触紧密度不同,凸起处呈紧密的机械摩擦(运转时发出碰撞声音)。泵送物料一定时间后,停机观察衬板表面颜色变化,比色得出机械摩擦的升温情况。硬摩擦热升温试验装置见图 3。



图 3 硬摩擦热升温试验装置

Fig.3 Hard friction thermal temperature test device

采用水相罐 1 台(配制用于泵送的 80 ℃硝酸钠水相溶液)、转子泵 1 台(不平整衬板置入转子与定子间)。试验时,开动转子泵,设备转速 150 r/min,转子线速度 1.3 m/s,4 min 后停机,拆除衬板,观察颜色,对比温度。

3 试验结果与讨论

3.1 乳化湍流场升温与弱压强能的升温

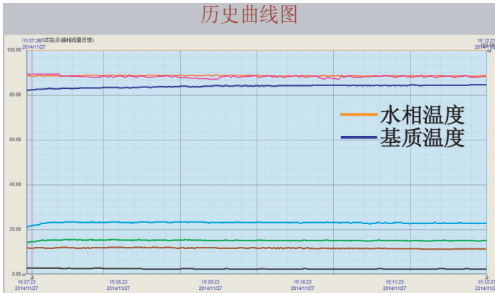
乳化流速分别为 15、20、25、30 m/s 和 35 m/s 时的压强能升温数据见表 2、图 4(室温 11 ℃)。

从图 4 可以看出,物料流速分别为 15、20、25、30 m/s 和 35 m/s 时的压强能升温曲线为水平曲线。流速较低(15、20 m/s)时,胶体的温度低于水相温

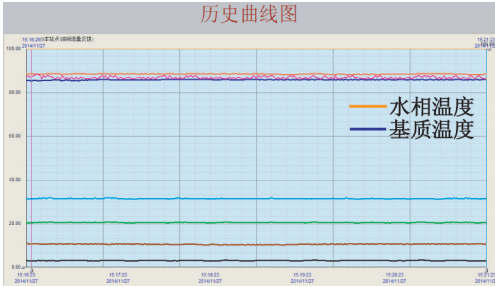
表 2 不同流速、极限流速压强能热升温数值

Tab.2 Thermal temperature rise of pressure energy at different jet flow rates or the limit flow rate

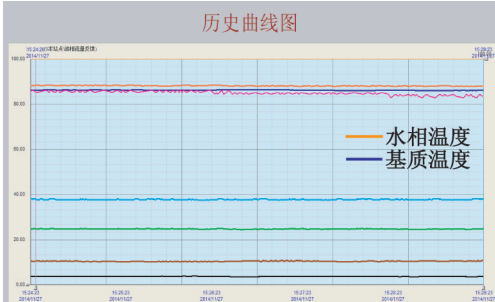
静压力/ MPa	射流速度/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	系统压力/ MPa	水相温度/ $^{\circ}\text{C}$	油相温度/ $^{\circ}\text{C}$	基质温度/ $^{\circ}\text{C}$	环境温度/ $^{\circ}\text{C}$	油相流量/ ($\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$)	水相流量/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)
0.6	15	0.56	88.8	88.0	84.6	11.2	2.34	23.1
1.0	20	0.99	88.6	87.1	85.8	10.4	3.10	31.5
1.4	25	1.40	88.4	86.3	86.4	10.4	3.66	38.1
2.0	30	2.01	84.4	81.2	83.2	10.4	4.40	46.0
2.3	35	2.32	84.0	79.0	83.4	11.0	2.70	53.1



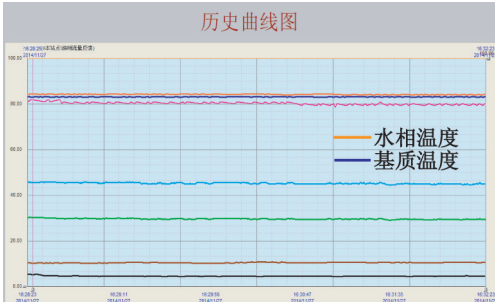
(a) 15 m/s



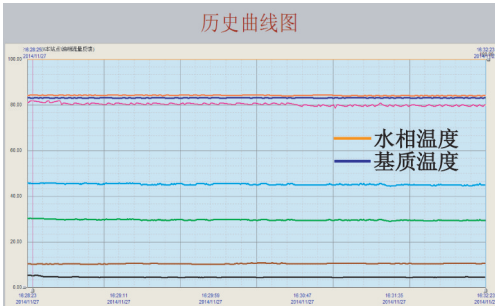
(b) 20 m/s



(c) 25 m/s



(d) 30 m/s



(e) 35 m/s

图 4 乳化射流不同流速时的
压强能升温曲线

Fig. 4 Thermal temperature curves of pressure
energy at different jet flow rates

度 3 ~ 4 $^{\circ}\text{C}$, 当物料流速达到设备极限流速时, 胶体温度仍低于水相温度 0.6 $^{\circ}\text{C}$ 。

低压强能几乎不升温的试验结果说明: 压强能生成热 q_y 较小。由于乳化管道外空气的自然降温作用, 该热量 q_y 可被外界空气自然平衡掉。

假设忽略外界空气自然消散的热, 则上述试验说明式 (11) 可表示为:

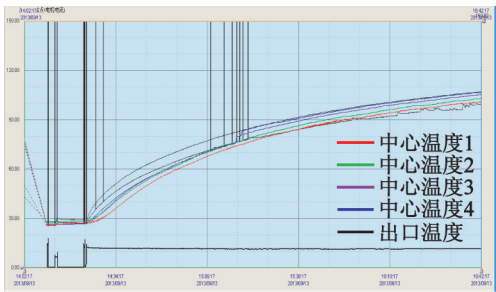
$$\begin{cases} q_y = q_{\varepsilon} + q_r \approx 0; \\ q_{\varepsilon} \approx 0; \\ q_r \approx 0. \end{cases} \quad (12)$$

q_y 、 q_{ε} 近似为 0 的结果说明: 1) 低压强能生成热几乎为 0, 且提供微弱射流的泵介质为非爆炸物, 所以纯微弱射流乳化几乎没有热积累, 因此没有爆炸安全风险; 2) 湍流场能量耗散几乎为 0, 表明当前乳化炸药乳化所需的湍流强度较弱; 3) q_r 近似为 0 的结果说明, 当前乳化炸药乳化 (破碎) 过程的乳化生成热很小, 可以忽略。这为乳化炸药乳化动力学和热力学“抛弃”乳化搅拌模式和复合模式, 提高乳化设备的本质安全度, 提供了理论与试验依据。

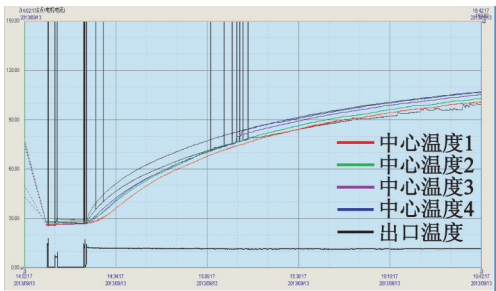
3.2 机械转动动能的升温

乳化设备线速度分别为 11.4、14.8 m/s 时的转动升温曲线见图 5; 不同线速度时乳胶基质的温度

变化见图6。从图6可以看出,当线速度11.4、14.8 m/s和22.4m/s时,胶体螺杆泵干运转16 min后热升温幅度分别为5、13℃和130℃。继续干运转3 h后,前二者热升温幅度分别为70、110℃,说明转动中高速以下升温不迅速。但随线速度增加,升温幅度加大,当线速度达22.4m/s时,升温幅度十分显著。对于乳化炸药乳化生产而言,此时胶体温度已达到爆炸温度。



(a) 11.4 m/s



(b) 14.8 m/s

图5 不同线速度条件下乳化器干运转各点温度

Fig.5 Thermal temperature curves at different positions and different line speeds

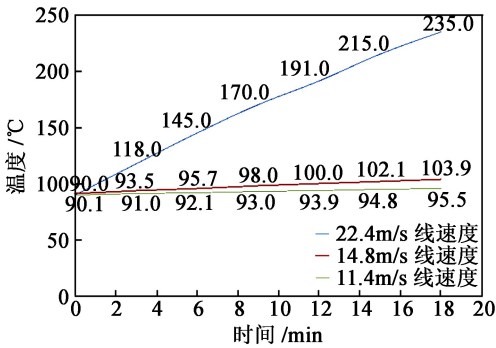


图6 不同线速度条件下乳胶基质的温度

Fig.6 Thermal temperature curves at different line speeds

假设锂基脂在循环过程中对外散失的热量为0,则锂基脂升温所吸收的热量即为乳化设备做功所转换的热能,即

$$q_j = cm \Delta t_o. \tag{13}$$

式中: q_j 为锂基脂吸收的热量,J; c 为锂基脂比热容,取值 $2.52 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$; m 为锂基脂质量,kg,密度按 $0.82 \text{ g}/\text{cm}^3$ 计算; Δt 为温度的变化, $^\circ\text{C}$ 。

计算得知,11.4 m/s 线速度下,单位线速度的生成热(以下简称为比生成热)为 $12.6 \text{ kJ} \cdot \text{s}/\text{m}$; 14.8 m/s 线速度下,比生成热为 $28.7 \text{ kJ} \cdot \text{s}/\text{m}$; 22.4 m/s 线速度下,比生成热为 $839.5 \text{ kJ} \cdot \text{s}/\text{m}$ 。

可见,线速度分别自 11.4 m/s 提升至 14.8、22.4 m/s 时,比生成热分别增大 1 倍、66.6 倍。上述所得比生成热与线速度折线图见图7。图7可见,线速度越高,其升温越显著,转动动能爆炸风险越大;线速度越低,转动动能爆炸风险越小。

假定水相温度 100°C ,参考文献[8]的密闭腔的爆炸温度为 139°C 。据上述试验所得比生成热变化(图7),近似计算线速度 11.4、14.8 m/s 和 22.4 m/s 可能发生爆炸的干运转时间分别为 125、48 min 和 5 min。

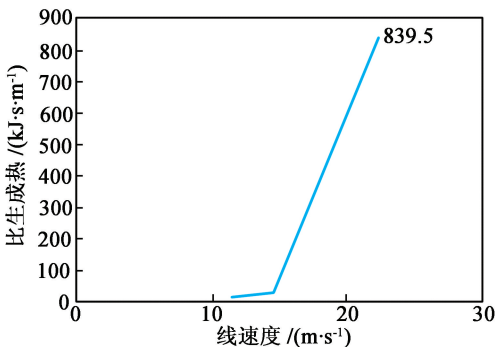


图7 线速度对转动升温的影响

Fig.7 Influence of line speed on thermal temperature

据上述 q_r 近似为0的结果,式(10)变为

$$q_j = w_e - \Delta \frac{u^2}{2}. \tag{14}$$

式(14)说明,随着乳化的深入,体系雷诺数变大,胶团流速越来越小,机械能有逐步全部转化为热能的趋势。

并且,在搅拌模式的精乳阶段,胶体体系黏度增大,导致体系胶团已经停止流动,此时 u 渐趋于0,式(14)演变为

$$q_j \approx w_e. \tag{15}$$

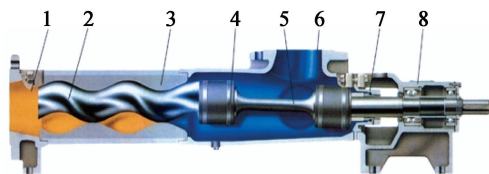
式(14)、式(15)与热升温、机械转动线速度影响关系的描述是吻合的:线速度越高,单位线速度的生成热越大。乳化完成后,机械能全部转换为热能消耗掉了。

3.3 硬摩擦升温

单螺杆泵的硬摩擦属于显性摩擦:转子正常运行时,即产生硬摩擦。显然,这种显性摩擦在正常生

产时即发生机械摩擦,并生成摩擦热,见图 8。

依据 Nobel 公司试验^[8],试验单螺杆泵型号 Netzsch Nemo 2NE40,泵运行转速 385 r/min,采用 SMO 乳化剂,25 min 后爆炸;采用 POL4 乳化剂,35 min 后爆炸,此时测得泵腔内温度 140 ℃。即在 35 min 内泵腔内温升为 110 ℃。



1 - 排出室;2 - 转子;3 - 定子;4 - 万向节;
5 - 中间轴;6 - 吸入室;7 - 轴密封;8 - 轴承座。

图 8 单螺杆泵结构图

Fig. 8 Structure of mono screw pump

螺杆泵的线速度约为 1.0 m/s。显然,据 2.2.1 转动动能升温分析,线速度 1.0 m/s 时是不会发生转动动能引起的升温的,即 $q_j \approx 0$ 。因此,泵腔内所产生的 110 ℃ 升温将全部由定子和转子的硬摩擦贡献。

由 2.2.1 转动动能升温计算得,该 1.0 m/s 线速度时的摩擦热相当于 15.1 m/s 的转动线速度时的动能发热。可见,在螺杆泵未采用外壳冷却水冷却,而一级乳化器(线速度小于 15.0 m/s)采用外壳冷却水冷却的现实情况下,硬摩擦的发热升温更加显著。基质螺杆泵的热风险和爆炸风险高于机械转动乳化。这也是历史上乳化炸药生产设备中,基质单螺杆泵爆炸次数最多(约 13 次)的原因。

由耶格固体表面的硬摩擦闪温公式^[18],热升温与法向载荷成正比。体系压力大、产能高时,则所选择单螺杆泵转子长、直径大,相应转子重、摩擦点多(单螺杆泵的转子采用软连接单端固定方式),造成发热大,升温更快。

图 9 为转动线速度 1.3 m/s (150 r/min) 下定子和转子机械摩擦 4 min,表面升温变色的情况。从图 9 可以看出,尽管转子线速度仅为 1.3 m/s,但发生机械摩擦的设备运行 4 min 停机后,观察摩擦面,发现定子摩擦点升温非常剧烈。而且升温随摩擦紧密度加深(泵运行时明显可闻摩擦声音),温度从 200 ℃ 以上(浅黄色处),到 520 ℃ (暗褐色处)。该温度为表面瞬现温度,与体积平均温度的关系需要进一步试验。但如果发生干运转,且热量无法及时消散,则上述 520 ℃ 表面瞬现温度即是体积平均温度。此时,爆炸必然发生了。所以,关于摩擦,有几点认识:

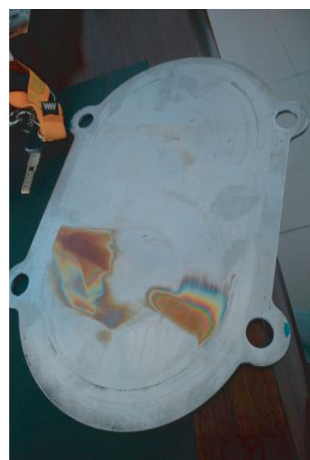


图 9 硬摩擦升温测试图

Fig. 9 Thermal temperature rise of hard friction

1) 机械硬摩擦的热生成非常显著,在乳化过程中的风险大。

2) 基质螺杆泵由于显性摩擦的固有缺陷,干运行过程中有大量热生成。

3) 对于基质螺杆泵而言,由于存在定子散热性差的固有缺陷,通冷却水降温排热对于消除爆炸热积累是必要的。

4) 在当前没有通冷却水的情况下,单螺杆泵爆炸风险大。

5) 对于胶体螺杆泵而言,要防止压力过大;因为压力施加于载荷上,增大了摩擦载荷,相应摩擦发热量和升温增加,爆炸风险加大。

6) 动态乳化器应注意到密封等显性摩擦,特别应高度关注机械密封等间隙小、载荷大、摩擦面多的显性或隐性摩擦危害。笔者曾遭遇到 2 起机械密封 2 min 内摩擦生热,乳化器出口出现硝烟的事件。

7) 乳化器运转时,还应防止定子和转子间水相硝酸铵结晶,出现所谓转子与硝酸铵结晶体间的隐形摩擦现象。笔者发现,转子与含油硝酸铵以线速度 1.0 m/s 摩擦,出现燃烧起火。某厂 311 乳化器生产爆炸可能由于上述隐形摩擦造成。

4 结论

1) 线速度 11.4、14.8 m/s 和 22.4 m/s 时,胶体螺杆泵干运转 16 min,热升温幅度分别为 5、13 ℃ 和 130 ℃,3 种线速度可能发生爆炸的干运转时间分别为 125、48 min 和 5 min;

2) 线速度 1.0 m/s 时的(滚动)摩擦热相当于 15.1 m/s 的转动线速度时的动能发热,硬摩擦的生成热是非常显著的。鉴于胶体螺杆泵的爆炸属性较

高,且胶体螺杆泵不通冷却水及没有胶体流量计,不能准确有效防止胶体螺杆泵干运转的实际现状,因此,基质螺杆泵的爆炸危险性较大。

3)全静态乳化压强能较小时,生成热较小,且可被外界空气自然平衡掉,乳化体系几乎没有升温。因此,较弱的原料微射流乳化方式,不仅水相爆炸属性低,原料泵送爆炸危险性较低,且易设置流量计连锁监控系统,能准确有效防止干运转。因此,原料微射流乳化方式具有本质安全的特点,是乳化的发展方向。

致谢:乳化器课题组、混装车课题组、311 事故试验组的同事参与了本文的试验和总结,谨以致谢!

参 考 文 献

[1] TRAUTMAN I W. Investigation on the danger and maneuverability of emulsion explosive plants[C]//Translations of Selected Papers and Accident Reports at the 13th Session of SAFEX. 2001:46-49.

[2] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 北京:兵器工业出版社, 2003.

LÜ C X. Industrial explosive theory[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 2003.

[3] 徐永北,梁国珠. 微射流乳化技术[J]. 日用化学工业, 1990(3):42-43.

[4] ATS Industrial (HK) Co., Ltd. AMH-3 ultra-high pressure micro jet homogenizer[Z/OL]. [2017-11-28]. <http://www.gmdu.net/corp-225790.html/>.

[5] ELLIS D, SMITH J G B, HALLIDAY, P S J. Method and means for making an explosive in the form of an emulsion:US4491489[P]1985-01-01.

[6] POWER H H. Static line mixer:US4441823A[P]. 1984-04-10.

[7] 石家庄成功机电有限公司. 一种静态乳化敏化无装药泵的乳化炸药连续生产方法:CN104109057A[P]. 2014-10-22.

[8] 李建军,汪旭光,欧育湘,等. 乳化炸药热分解动力学研究[J]. 北京理工大学学报,1996(6):636-642.

[9] 周新利,刘祖亮,吕春绪. 岩石乳化炸药绝热分解安全性的加速量热法分析[J]. 火炸药学报,2003,26(2):62-65.

ZHOU X L, LIU Z L, LÜ C X. Analysis on adiabatic decomposition safety of rock emulsion explosives using accelerating rate calorimeter[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2003, 26(2):62-65.

[10] 颜事龙,陈峰,马志刚. 乳化炸药基质燃烧机理的研究[J]. 爆破器材,2006,35(6):7-10.

YAN S L, CHEN F, MA Z G. Research on the burning

mechanism of emulsion matrix[J]. Explosive Materials, 2006, 35(6):7-10.

[11] PERLID H, NILIMAA F. Safety testing of a mono bump with emulsions by DYNOL NOBEL CO. and JIMIT CO. [C]//Translations of Selected Papers and Accident Reports at the 13th Session of SAFEX. 2001:50-69.

[12] 谈选民,唐秋明. 乳化器和螺杆泵爆炸原因分析及其防范对策[J]. 爆破器材, 2007, 36(3):31-33.

TAN X M, TANG Q M. Cause analysis and prevention measure of explosion accidents of emulsifier and screw pump[J]. Explosive Materials, 2007, 36(3):31-33.

[13] 杨民刚. 螺杆泵输送乳化炸药基质安全性探讨[J]. 含能材料, 2004(增刊2):648-650.

YANG M G. Inquire into the conveying security of base substance of EE with screw pump[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2004(suppl. 2):648-650.

[14] 徐志祥,叶志文,胡毅亭,等. 基于有限元分析的泵送过程螺杆泵受热研究[J]. 爆破器材, 2009, 38(6):9-13.

XU Z X, YE Z W, HU Y T, et al. Study of screw pump heated in pumping process based on finite element method[J]. Explosive Materials, 2009, 38(6):9-13.

[15] 孙荣康. 猛炸药的化学与工艺学:下册[M]. 北京:国防工业出版社, 1981:35-36.

[16] 郑旭煦,杜长海. 化工原理[M]. 2 版. 武汉:华中科技大学出版社, 2016.

ZHENG X X, DU C H. Principles of chemical engineering[M]. 2nd ed. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 2016.

[17] 童秉纲,尹协远,朱克勤. 涡运动理论[M]. 2 版. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2009.

[18] 章梓雄,董曾南. 粘性流体力学[M]. 2 版. 北京:清华大学出版社, 2011.

ZHANG Z X, DONG Z N. Viscous fluid mechanics[M]. 2nd ed. Beijing:Tsinghua University Press, 2011.

[19] 特伦斯·科斯格雷夫. 胶体科学原理、方法与应用[M]. 李牛,李姝,译. 北京:化学工业出版社, 2009.

COSGROVE T. Colloid science: principles, methods and applications[M]. LI N, LI S, Translated. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.

[20] 温诗铸,黄平. 摩擦学原理[M]. 3 版. 北京:清华大学出版社, 2008.

WEN S Z, HUANG P. Principles of tribology[M]. 3rd ed. Beijing:Tsinghua University Press, 2008.

[21] 鲍登 F P, 泰伯 D. 固体的摩擦与润滑[M]. 陈绍澧,译. 北京:机械工业出版社, 1982.

BOWDEN F P, TABOR D. The friction and lubrication of solids[M]. CHEN S L, Franslated. Beijing: Machinery Industry Press, 1982.