

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.01.005

树脂微球敏化乳化炸药技术研究*

谢圣艳^① 何俊蓉^① 肖景龙^② 李 杨^① 罗大武^① 罗杨伟^①

①雅化集团三台化工有限公司(四川绵阳,621000)

②深圳市金奥博科技股份有限公司(广东深圳,518057)

[摘 要] 对比了乳化炸药敏化技术的现状,提出了树脂微球可作为乳化炸药的物理敏化剂,并通过试验数据分析了采用树脂微球敏化的乳化炸药密度、爆炸性能、黏度、泵送稳定性、储存稳定性,来评价树脂微球作为乳化炸药敏化剂的敏化效果。结果表明:树脂微球的质量占乳胶基质质量的0.35%~0.45%时,制备的乳化炸药密度为1.09~1.15 g/cm³,爆速为5 200~5 400 m/s,殉爆距离为6~9 cm;高温80℃左右时,树脂微球敏化的乳化炸药黏度略高于化学敏化的乳化炸药,远小于膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药;树脂微球敏化的乳化炸药泵送稳定性优于化学敏化及膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药。

[关键词] 树脂微球;乳化炸药;敏化

[分类号] TQ561;TD235.2⁺1

Study on Sensitizing Technology of Emulsion Explosive
Sensitized by Resin Microspheres

XIE Shengyan^①, HE Junrong^①, XIAO Jinglong^②, LI Yang^①, LUO Dawu^①, LUO Yangwei^①

①Santai Chemical Co., Ltd., Yahua Group (Sichuan Mianyang, 621000)

②Shengzhen King Explorer Science and Technology Co., Ltd. (Guangdong Shenzhen, 518057)

[ABSTRACT] Status of sensitizing technology of emulsion explosives was compared. Resin microspheres were proposed to be used as a good physical sensitizer in preparation of emulsion explosive. Sensitizing performance of emulsion explosive sensitized by resin micro spheres was evaluated in terms of density, blasting performance, viscosity, pumping stability and storage stability in test. The results show that when the mass fraction of the resin microsphere is 0.35%-0.45%, the density of the emulsion explosive prepared is 1.09-1.15 g/cm³, the detonation velocity is 5 200-5 400m/s and the gap distance is 6-9 cm; at high temperature of 80℃, the viscosity of emulsion explosive sensitized by resin microsphere is slightly higher than that of the emulsion explosive sensitized chemically, and it is far less than that of emulsion explosive sensitized by expanded perlite; the pumping stability of the emulsion explosive sensitized by resin microsphere is superior to the emulsion explosive sensitized by chemical method and expanded perlite.

[KEYWORDS] resin microsphere; emulsion explosive; sensitization

引言

乳化炸药是目前国内应用最为广泛的工业炸药^[1]。在乳化炸药的连续化、自动化生产过程中,除了水相的析晶点、pH 值^[2]和乳化等工艺参数外,敏化方式是乳化炸药生产过程中的质量控制点和关键技术^[3],也是保证乳化炸药储存期的重要影响因素。目前,乳化炸药行业内一般使用化学敏化、物理

敏化、复合敏化等3种敏化方法^[4],对乳胶基质进行敏化,以提高乳化炸药的起爆感度。

敏化的目的是通过各种方式往乳胶基质里引进微小气泡^[5],使气泡按一定的大小和数量均匀分布,在一定的时间周期内保持稳定,防止气泡的聚集和逃逸^[6]。根据炸药爆炸的热点理论,外界起爆能量对乳化炸药里的微小气泡(热点)绝热压缩、能量转换和传递,进而引起乳化炸药爆炸。乳化炸药爆轰的稳定传播取决于气泡的分布状况;乳化炸药

* 收稿日期:2017-08-23

基金项目:2016 年中国制造 2025 四川行动与创新驱动发展资金资助项目

作者简介:谢圣艳(1983-),男,高级工程师,主要从事民爆器材行业技术研发和管理工作。E-mail:xiesy@scyahua.net

的产品质量和储存稳定性取决于敏化的好坏。

化学敏化是将亚硝酸钠等化学发泡剂加入到乳胶基质中,利用乳胶基质的酸性与亚硝酸钠反应,产生气体,气体在乳胶基质中均匀分布,形成气泡,实现乳化炸药的敏化。因化学敏化工艺具有敏化剂使用量较小、成本低廉和操作简单方便等优点^[7],很快得到了推广应用。尤其是高温化学敏化,已经成为乳化炸药生产线所采取的主要敏化方法,推动了乳化炸药生产线的自动化水平。在高温敏化下,因产生的气泡过大容易破损,导致乳化炸药的产品质量波动很大,气泡一旦破损,产品储存期也难以得到保证;化学敏化在中低温下虽亦较易进行,但存在较大的敏化后效的副作用^[8]。

物理敏化是将大量挟带气体的物质加入到乳胶基质中,利用物质所自带的气泡实现乳化炸药的敏化。美国、瑞典、日本等国家的有关公司基本上都采用空心玻璃微球作为物理敏化剂;我国则主要采用膨胀珍珠岩^[9]。物理敏化适用于不同的生产工艺,产品成型也较好。空心玻璃微球易碎,使用过程中存在无效微球,空心玻璃微球无法现场发泡,需采购发泡后的玻璃微球,且主要由美国供应,价格昂贵,来源受到限制,成本较高;使用膨胀珍珠岩敏化时,乳胶基质在高温时易堵塞孔隙,导致感度下降,膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药不适用于螺杆泵输送及大产能装药机装药。

因兼具化学敏化和物理敏化的优点,国内部分乳化炸药生产线还采取复合敏化技术,主要利用膨胀珍珠岩或空心玻璃微球与化学发泡剂共同作用,对乳胶基质进行敏化。所生产的乳化炸药产品除具有较好的爆炸性能外,还具有药体硬度大、抗压性好等优点。复合敏化制备的乳化炸药由于敏化方式所需设备较复杂,投资较高,不便于自动化、连续化的生产线使用。

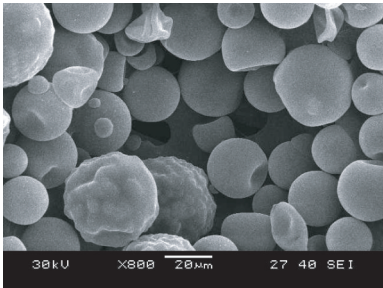
针对现有敏化方式和敏化材料存在的问题,必须研发乳化炸药新型敏化材料,并加大对乳化炸药敏化理论的研究,以适应现阶段我国乳化炸药生产技术和装备的发展,满足自动化、连续化、智能化、大产能乳化炸药生产线敏化^[10]的需要,提高乳化炸药生产的本质安全水平和质量水平。

本研究中,根据乳化炸药敏化机理及热点理论,在吸收了国内外常用物理敏化技术的基础上,选择了一种新型的敏化材料——树脂微球。树脂微球可将高温乳胶基质敏化后装药、冷却,也可对冷却后的乳胶基质敏化、装药,达到连续生产的工艺目的,树脂微球用量及时间可根据需要进行调节,对乳化炸

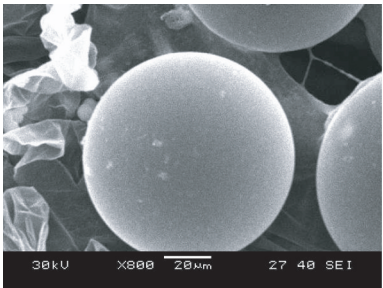
药配方没有依赖性,对敏化剂亦无特殊要求,且敏化成本相对较低。

1 树脂微球的性能

树脂微球是一种具有核壳结构的热膨胀微胶囊,其外壳为热塑性聚合物,内部通常为低沸点的烷烃^[11],根据用途不同,其直径一般为 5 ~ 500 μm 不等。当树脂微球受热时,内部烃类物质汽化产生内压力,同时囊壁软化。在内压力的作用下囊壁膨胀,气体仍在球内,冷却后壳体变硬,微球强度增大,且形态稳定。一般来说,膨胀后其直径增大到原来的数倍,体积可增大到原来的 20 ~ 100 倍。膨胀后的树脂微球冷却后不回缩,树脂微球膨胀后密度降低,从 1 000 kg/m³ 降低到 20 kg/m³。树脂微球受热膨胀前后的电镜照片见图 1。



(a) 发泡前



(b) 发泡后

图 1 树脂微球膨胀前后的电镜照片

Fig.1 SEM photos of resin microspheres before and after sensitizing

树脂微球具有如下优异性能^[12]:

1) 良好的热机械性。不同型号的微球有不同的热机械性能,温度范围从 70 ~ 180 ℃,可根据加工工艺和应用要求,选择最合适的微球产品。

2) 优良的弹性和抗压性。发泡后形成空腔体的树脂微球,球壁较硬,其球内压力在 0.2 ~ 0.3 MPa,承压较好。良好的回弹性可以承受多次循环加压和循环卸压而不破裂;所有的微球发泡剂都有

很高的弹性,发泡后的微球都极易压缩,当外界压力消失,它们又立即回复原来的形状;得益于这种可以经受多次压缩的特性,弹性微球在反弹的过程中不会破裂。

3) 降低密度。降低密度,减少用量,从而降低成本,同时具有更好的抗冲击性能。

4) 耐化学性。它不与很多化学物质作用,包括溶剂,不会产生其他反应。

5) 优异的发泡性能。可具有达到原来 20 ~ 100 倍的独立发泡效果,发泡后仍是完整的密闭体,具有传统化学发泡剂无法比拟的发泡效果。

6) 环保性能。无毒无污染,可作为环保型发泡剂在高端产品中应用。

用于乳化炸药上,它还具有以下特点:

1) 爆炸时参与炸药的化学反应。作为有机物,在爆轰中起到还原剂的作用;

2) 长期储存时具有良好的稳定性。用树脂微球生产的乳化炸药其储存稳定性好,在各种气候条件下化学性能稳定,能大大提高炸药的储存期;

3) 提高了炸药的抗压强度。

用于乳化炸药敏化的树脂微球部分性质指标见表 1。

表 1 树脂微球的部分性质指标

Tab. 1 Some properties of resin microspheres	
性质	指标
外观	白色粉末,在显微镜下观察无破损
发泡前粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$	8 ~ 15
发泡体积倍数	20 ~ 100
发泡后质量密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	≤ 20
起发温度/ $^{\circ}\text{C}$	110 ~ 150
发泡峰值温度/ $^{\circ}\text{C}$	140 ~ 175

由以上分析可知,树脂微球可作为乳化炸药良好的物理敏化剂。

2 树脂微球对乳化炸药敏化效果的研究

乳化炸药的质量和密度与敏化剂的分散程度、发泡程度密不可分,评价乳化炸药质量的主要技术指标有密度、爆炸性能和储存性能等。敏化效果的好坏可以通过密度进行直观的反映,敏化后的乳化炸药密度一般为 $1.05 \sim 1.20 \text{ g/cm}^3$ 。爆速、殉爆距离等爆炸性能是敏化效果的量化指标,敏化的目的就是获得了较好的爆炸性能。储存性能表现了乳化炸药的稳定性,可以通过黏度、泵送稳定性、储存稳定性等来评价树脂微球作为乳化炸药敏化剂的敏化效果。

2.1 乳胶基质的制备

乳胶基质制备的操作过程和工艺条件是:将硝酸铵、硝酸钠加入水中,加热溶解,形成水相,温度控制在 $85 \sim 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$;复合油相加热熔化,温度同样控制在 $85 \sim 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$;将油相置于乳化器中,控制搅拌转速为 $1\,000 \sim 1\,200 \text{ r/min}$;边搅拌边向油相中加入水相,乳化 3 min;停机出料,即为乳胶基质。

试验配方见表 2。

表 2 乳胶基质试验配方

Tab. 2 Testing formula of emulsion matrix %					
成分	硝酸铵	硝酸钠	水	乳化剂	油相
质量分数	78.0	4.8	11.0	22.0	4.0

乳胶基质制备过程如图 2;制得的乳胶基质样品及微观结构的扫描电镜照片如图 3。

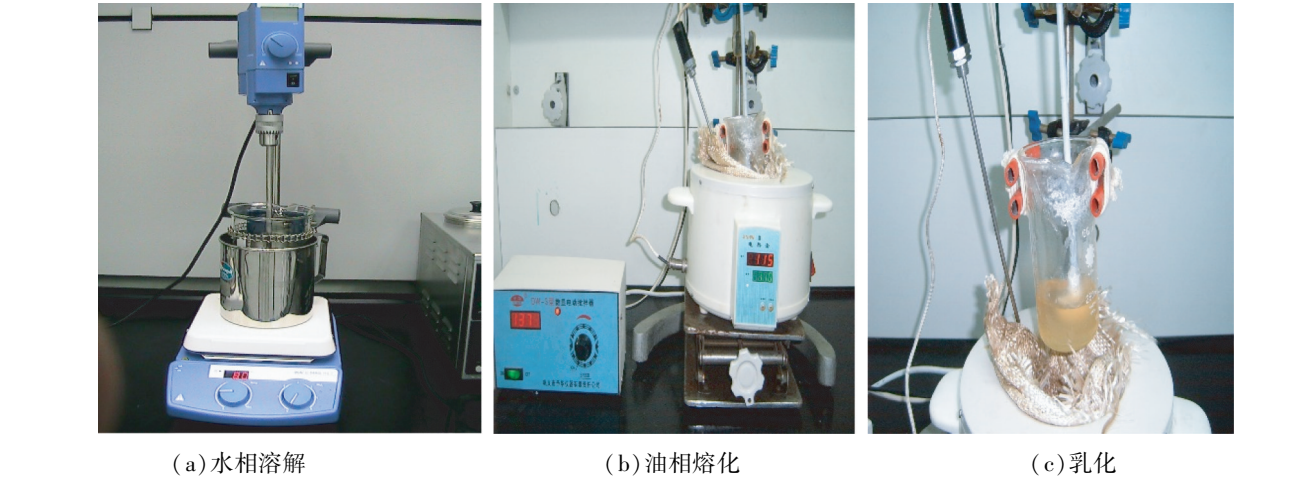


图 2 乳胶基质制备过程

Fig. 2 Preparation of emulsion matrix



图3 乳胶基质及其扫描电镜照片
Fig.3 Emulsion matrix and its SEM photos

从扫描电镜图可知,制得的乳胶基质在扫描电子显微镜下为细小的 W/O 球型粒子,颗粒分布均匀,基本符合正态分布,粒径在 2.0~4.0 μm。由于在乳胶基质中,无机氧化剂盐水溶液(分散相)液滴越小,表面积急剧增大,界面自由能也必然增加,从而影响氧化剂(硝酸铵)的析晶与溶解平衡,阻止结晶的形成。因为当粒子变小时,表面积与粒子体积比,即界面能与结晶核内能的比增大,溶解状态稳定,从而使乳胶基质稳定,说明制备的乳胶基质具有良好的储存稳定性。

2.2 树脂微球敏化的乳化炸药密度及爆炸性能

树脂微球作为乳化炸药的物理敏化剂,使用量是影响乳化炸药敏化效果的重要因素。表3为不同使用量的树脂微球(树脂微球为湿法发泡,敏化温度为 90 ℃,发泡峰值温度为 150 ℃)对乳化炸药密度及爆炸性能的影响结果。

表3 树脂微球使用量对乳化炸药密度及爆炸性能的影响

Tab.3 Effect of resin microsphere amount on density and blasting performances of emulsion explosive

使用量 (质量分数)/%	密度/ (g·cm ⁻³)	爆速/ (m·s ⁻¹)	殉爆距 离/cm
0.20	1.28	半爆	半爆
0.25	1.24	4 660	3~5
0.30	1.19	4 820	5~8
0.35	1.15	5 260	6~9
0.40	1.10	5 350	6~9
0.45	1.09	5 350	6~9
0.50	1.07	5 310	6~9
0.55	1.04	5 230	6~9

通过表3可以看出,树脂微球使用量太低时,乳化炸药密度较大,乳胶基质中有效气泡较少,乳化炸药的爆炸性能无法满足要求;在树脂微球质量分数为 0.35%~0.45%时,乳化炸药密度为 1.09~1.15 g/cm³,爆炸性能较好;继续增加使用量,乳化炸药密

度过低,爆炸性能有所降低。

2.3 树脂微球敏化的乳化炸药黏度

乳化炸药的外观状态是一种介于固体和流体之间的特殊的黏弹体,物理性质表现为流变性。乳化炸药的流变性影响剪切强度、乳化温度以及泵送、敏化、装药等单元操作,对储存稳定性亦有影响。实践表明,配方组成、原材料种类、制备工艺等均可影响乳化炸药的流变性,其中,敏化剂种类对其黏度影响也较大。对于大产能、全自动装药的乳化炸药生产线,由于存在着螺杆泵、叶片泵等乳化炸药输送设备,要求乳化炸药具备较好的流动性,黏度不能过高,以保证输送泵的压力不致过高;而冷却后的乳化炸药又需要保持一定的黏度,使乳化炸药具有良好的外观形态,具备一定的抗压能力。

应用 Brookfield DV-I 型黏度仪(Brookfield RVT,5 轴,10 r/min)测定了 3 种乳化炸药:高温化学敏化乳化炸药(80~90 ℃之间敏化,敏化剂质量分数 0.33%)、珍珠岩敏化乳化炸药(45~55 ℃之间敏化,珍珠岩质量分数 4.0%)、树脂微球敏化乳化炸药(80~90 ℃之间敏化,树脂微球质量分数 0.4%)的黏度随温度变化趋势,结果如表4所示。

表4 3 种乳化炸药在不同温度下的黏度

Tab.4 Viscosity of three kinds of emulsion explosives at different temperatures

乳化 炸药	温度/℃					
	30	40	50	60	70	80
珍珠岩	44.57	43.53	42.08	40.85	39.40	38.90
树脂微球	43.65	40.39	38.80	36.89	33.68	29.96
化学敏化	38.79	37.55	35.12	34.36	32.15	29.51

从表4结果可知,在高温 80 ℃左右时,树脂微球乳化炸药黏度略高于化学敏化乳化炸药,却远小

于珍珠岩型乳化炸药;随着温度的降低,3 种乳化炸药黏度有不同程度的增高,当乳化炸药冷却至 30 ℃ 时,树脂微球敏化乳化炸药黏度略小于珍珠岩敏化乳化炸药,但均远高于化学敏化乳化炸药。此现象说明树脂微球乳化炸药在高温时同化学敏化乳化炸药一样具有良好的流动性,有利于生产线输送及装药效率的提高;在常温时,同珍珠岩型乳化炸药一样具备黏稠、较硬的物理性能,有利于提升药卷成品良好的外观形态。

2.4 树脂微球敏化的乳化炸药泵送稳定性

乳化炸药泵送稳定性是一个表征其生产动态稳定的参数。将 2.3 中的 3 种乳化炸药分别反复泵送 8 次,显微观察其胶体变化情况,图 4~图 6 为 3 种乳化炸药分别泵送 8 次的变化情况。从图 4 中可见,4 次泵送后,珍珠岩敏化乳化炸药就有微量晶体析出,而化学敏化、树脂微球敏化乳化炸药无晶体析出,之后泵送,各有不同程度的晶体析出,直至第 8 次泵送后,珍珠岩敏化乳化炸药完全破乳,显微观察有大尺寸晶体析出;化学敏化乳化炸药变稠、变硬,显微观察亦有少量大尺寸晶体析出;而树脂微球乳化炸药仅有少量小尺寸晶体析出,药态仍然较为柔软,说明树脂微球乳化炸药泵送稳定性较好。

树脂微球敏化乳化炸药的泵送稳定性高,说明

其耐剪切、耐压性强,生产线的螺杆泵、叶片泵等输送装置不易破坏其稳定结构,有利于乳化炸药可泵送性及储存稳定性的提高。

2.5 树脂微球敏化的乳化炸药体系稳定性

取出 3 种敏化方式的乳化炸药各 50 g 置于表面皿中存放,经过一年四季不同温度(-12 ~ 38 ℃)与不同湿度(35% ~ 90%)的考验,将不同试样用电导率仪每月测一次电阻,观察状态变化,试验结果列于表 5 中。

从表 5 结果可知,在自然储存条件下,树脂微球敏化的乳化炸药的自然储存期最长,可达 360 d,物理状态无变化,而珍珠岩、化学敏化的乳化炸药储存期分别为 180 d 及 240 d。

3 结 论

1) 通过对化学敏化、树脂微球敏化、膨胀珍珠岩敏化等国内乳化炸药敏化技术及敏化剂应用情况的分析得出,树脂微球可作为乳化炸药良好的物理敏化剂。树脂微球敏化技术适应现阶段我国乳化炸药生产技术和装备的发展,满足自动化、连续化、智能化、大产能乳化炸药生产线敏化的需要。

2) 通过试验数据分析,树脂微球的质量占乳

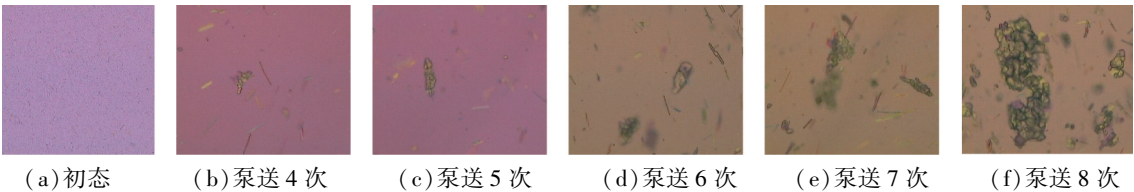


图 4 珍珠岩敏化乳化炸药泵送后的晶体变化

Fig. 4 Crystal changes of the emulsion explosive sensitized by perlite after pumping

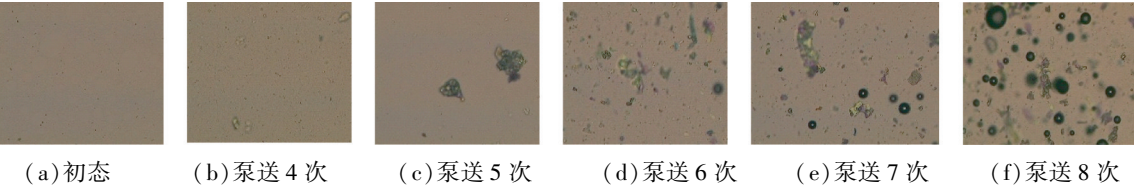


图 5 化学敏化乳化炸药泵送后的晶体变化

Fig. 5 Crystal changes of the emulsion explosive sensitized by chemical method after pumping

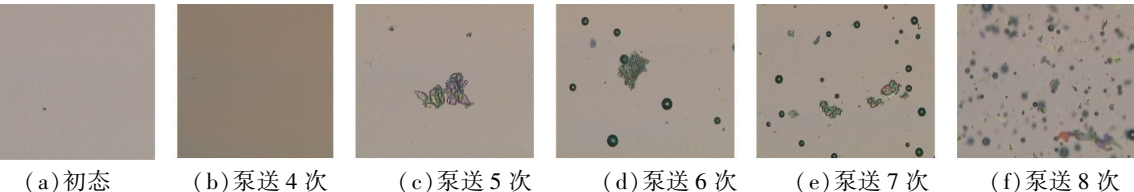


图 6 树脂微球敏化乳化炸药泵送后的晶体变化

Fig. 6 Crystal changes of the emulsion explosive sensitized by resin microspheres after pumping

表5 3种敏化状态下的乳化炸药自然储存稳定性
Tab.5 Storage stability of three kinds of emulsion explosives

时间/d	乳化炸药		
	珍珠岩敏化	化学敏化	树脂微球敏化
0	软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$,透亮
30	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$
90	稠软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$
120	较软,部分导电	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$
180	药卷两端稀,表皮析晶, $\Omega = 0$	柔软, $\Omega = \infty$	柔软, $\Omega = \infty$
240	药卷表皮发软,内硬, $\Omega = 0$	稠软,胶体微导电	柔软, $\Omega = \infty$
300	药卷结硬, $\Omega = 0$	稠软,胶体部分导电	柔软, $\Omega = \infty$
360	药卷结硬, $\Omega = 0$	略硬,胶体部分导电	柔软, $\Omega = \infty$

胶基质质量的0.35%~0.45%时,制备的乳化炸药密度为1.09~1.15 g/cm³,爆速为5 200~5 400 m/s,殉爆距离为6~9 cm;高温80℃左右时,树脂微球敏化的乳化炸药黏度略高于化学敏化乳化炸药,远小于膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药;树脂微球敏化的乳化炸药泵送稳定性优于化学敏化及膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药。

参 考 文 献

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

[2] 谢圣艳,谭勇,唐佳华,等. 用于工业炸药的硝酸铵溶液相关参数的测定与调节技术[J]. 爆破器材, 2016, 45 (2) :56-59.
XIE S Y, TAN Y, TANG J H, et al. Measurement and adjusting technology for the related parameters of ammonium nitrate solution used in industrial explosives[J]. Explosive Materials, 2016, 45 (2) :56-59.

[3] 叶志文,苏明阳. NL有机微球对乳化炸药的敏化研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(2) :23-25, 29.
YE Z W, SU M Y. Study on sensitization of NL organic microspheres to emulsion explosive[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(2) :23-25, 29.

[4] 孙大为,王艳平,崔岗,等. 乳化炸药敏化工艺技术发展综述[J]. 煤矿爆破, 2012(4) :1-2, 29.
SUN D W, WANG Y P, CUI G, et al. The development of emulsion explosivessensitized technology [J]. Coal Mine Blasting, 2012(4) :1-2, 29.

[5] 杨卫东. 乳化炸药敏化方法及应用研究[J]. 煤矿爆破, 2009(2) :6-9.
YANG W D. Study on the sensitization methods of emul-

sion explosive and its application [J]. Coal Mine Blasting, 2009(2) :6-9.

[6] 刘宇星. 乳化炸药敏化方式探讨[J]. 采矿技术, 2012, 12(1) : 95-97, 99.

[7] 蔡敬国. 乳化炸药化学敏化效果的影响因素分析[J]. 煤矿爆破, 2008(2) :11-13.
CAI J G. Analysis for impact factors of chemical sensitization effect of emulsion explosive[J]. Coal Mine Blasting, 2008(2) :11-13.

[8] 李莉. 正交试验法在影响乳化炸药性能因素分析中的应用[J]. 煤矿爆破, 2010(2) :26-28.
LI L. Application of orthogonal experiment in the analysis of the factors influencing the properties of emulsion explosive[J]. Coal Mine Blasting, 2010(2) :26-28.

[9] 谢圣艳,高欣,张洪文. 浅谈木粉在膨化硝酸铵炸药中的物理敏化作用[J]. 爆破器材, 2010, 39(5) :15-17, 19.
XIE S Y, GAO X, ZHANG H W. Discussion on the manufacturing technology of modified ANFO explosive [J]. Explosive Materials, 2010, 39 (5) :15-17, 19.

[10] 陈建国,邓纯青. 乳化炸药气泡敏化技术[J]. 江西煤炭科技, 2009(4) :75-76.
CHEN J G, DENG C Q. Bubbles sensitization technology of emulsion explosives [J]. Jiangxi Coal Science & Technology, 2009(4) :75-76.

[11] 何思阳,齐会民,刘峰,等. 丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚低温热膨胀微胶囊的制备与性能[J]. 塑料工业, 2013, 41(5) :96-100.
HE S Y, QI H M, LIU F, et al. Preparation and property of low temperature expandable microspheres with acrylonitrile and acrylates [J]. China Plastics Industry, 2013, 41(5) :96-100.

[12] 谢圣艳,何俊荣,李杨,等. 一种制备乳化炸药物理敏化用发泡树脂微球的装置及其方法: ZL201410574149.0[P]. 2016-06-29.