

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.03.009

树脂微球敏化乳化炸药的安全性研究*

谢圣艳^① 何俊蓉^① 李斌^② 姜联成^① 马长远^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] 介绍了乳化炸药敏化技术的安全性现状,对比分析了具有封闭微孔、表面光滑、耐压强度高的树脂微球作为敏化剂的乳化炸药的安全性,并对树脂微球敏化的乳化炸药在常温(20℃)及高温(95℃)时的摩擦感度、撞击感度、热感度、热分解温度、真空安定性及乳胶基质同树脂微球的相容性进行检测。结果表明:树脂微球提高了乳化炸药的本质安全性及产品的爆炸性能和储存稳定性;树脂微球敏化的乳化炸药机械感度低,具有良好的热安全性及化学安定性。该敏化技术对高温敏化及中低温敏化乳化炸药生产线均适用。

[关键词] 树脂微球;乳化炸药;敏化;安全性

[分类号] TQ561;TJ55

Safety of Emulsion Explosives Sensitized by Resin Microspheres

XIE Shengyan^①, HE Junrong^①, LI Bin^②, JIANG Liancheng^①, MA Changyuan^①

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

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

[ABSTRACT] Safety analysis of an emulsion explosive sensitized by resin microspheres with various features of enclosed micropores, smooth surface and high compressive strength was conducted in comparison with those fabricated by current sensitization technology. Its friction sensitivity, impact sensitivity, thermal sensitivity, thermal decomposition temperature and vacuum stability, compatibility of emulsion matrix to resin microsphere and emulsion explosive safety were studied both at room temperature (20℃) and at high temperature (95℃). Results show that resin microsphere could improve intrinsic safety, blasting performance and storage stability of emulsion explosive. Emulsion explosive sensitized by resin microsphere has mechanical insensitivity, good thermal safety and chemical stability. Resin microsphere could be applied in sensitization either at high temperature or middle/low temperature on the production line of emulsion explosive.

[KEYWORDS] resin microsphere; emulsion explosive; sensitize; safety

引言

乳化炸药是目前国内应用最为广泛的工业炸药品种^[1]。在乳化炸药的生产过程中,安全性是应当首要考虑的问题。乳胶基质不具有雷管感度,需要加入密度调节剂以提高乳化炸药的起爆感度^[2]。密度调节剂(或分解产物)是一类能够向乳胶基质中引入均匀分布的微小气泡的物质,这个过程称为乳化炸药的敏化。敏化的过程是将热点引入到乳胶基质内,调节乳化炸药的密度和能量,将乳化炸药的

密度控制在合适的范围内。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绝热压缩、能量转换和传递,进而引起乳化炸药的爆炸^[3]。

就爆轰感度来说,在一定的密度范围内,密度越低,感度越高。但从乳化炸药应用的角度来说,密度低,导致炸药体积威力小,爆破效果不好,所以炸药的密度要控制在一个较佳的范围内。例如,小直径雷管感度的乳化炸药密度一般为 1.05 ~ 1.20 g/cm³。目前,乳化炸药的生产大多为连续化、大产能生产线,敏化器前端是螺杆泵,后面连着有较大阻力

* 收稿日期:2017-08-31

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

的装药机,敏化器一般具有高温、带压、高转速、密闭条件等特性,而且为了保证有足够量的有效均匀气泡,必须加大敏化器的混合作用,可见敏化对乳化炸药生产的安全性是至关重要的^[4]。

1 乳化炸药敏化技术安全性现状

近年来,国内乳化炸药生产技术有了较大的改进^[5],乳化炸药的敏化控制技术也取得了很大的进步,形成了高温化学敏化、中低温化学敏化、珍珠岩或玻璃微球物理敏化、复合敏化等多种敏化方式。

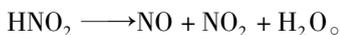
1.1 化学敏化

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,实现敏化。化学发泡很重要的问题是气泡的稳定性^[6]。从物理状态方面,要求气泡在受压时既不逃逸也不产生聚集,温度变化时,膨胀与收缩都应不明显;从化学反应上,要求气泡在炸药中不被溶解消失、不因析晶而破坏、不发生二次分解、不与炸药中其他成分发生化学反应。

利用亚硝酸钠加酸助剂的敏化机理是:



当酸助剂过量或敏化温度过高,除有上述反应外,还有以下反应(以磷酸为助剂):



与此同时,部分亚硝酸钠还与乳胶基质中的游离硝酸铵或破乳后暴露出的硝酸铵发生式(1)、式(2)的反应。

亚硝酸钠在乳胶基质内发生化学反应,产生气泡,使乳胶基质具有起爆感度。由于酸助剂存在酸性,会对乳化结构产生一定的破坏作用,对生产过程的安全性产生影响。有人将乳胶基质及经敏化后的乳化炸药分别浸入水中,每间隔一段时间检测水中硝酸铵的溶出率^[2],结果见表1。

表1 水中硝酸铵的溶出率

Tab.1 Dissolution rate of ammonium

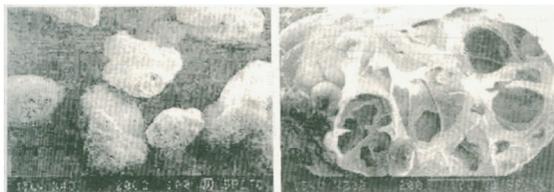
	nitrate from water					%
时间/h	24	48	72	96	144	168
未加亚硝酸钠	0.075	0.110	0.140	0.160	0.210	0.230
加入亚硝酸钠	0.099	0.130	0.160	0.180	0.230	0.240

显然,敏化后的乳化炸药在水中硝酸铵的溶出率偏高,即乳胶基质受到了亚硝酸钠的轻度破坏。

1.2 物理敏化

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^[7]。我国主要采用膨胀珍珠岩作为物理敏化剂,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。

膨胀珍珠岩是一种白色多孔性的松散颗粒状物料,粒径以200~300 μm为主。膨胀珍珠岩表面粗糙有棱角,抗压性差,易破碎。棱角对乳化界面膜存在一定的破坏作用,尤其在机械作用下,破坏作用更加明显;在装药时,膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药容易对装药机输送螺旋杆及泵带来损坏,因此,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生产线装药机装药。膨胀珍珠岩的亲油性较强^[8],孔隙大且为开放型(如图1所示),在乳化炸药生产过程中,尤其是高温敏化生产过程中,孔隙内会吸入一定量的乳胶基质,造成孔隙的堵塞,使乳化炸药内部敏化气体减少,从而降低乳化炸药的爆轰感度。



(a) 外形结构 (b) 微孔结构

图1 膨胀珍珠岩的SEM照片

Fig.1 SEM photos of expanded perlites

空心玻璃微球是由硅酸盐材料经特殊工艺制成的薄壁、封闭的微小球体,球体内部包裹一定量的气体,如图2所示,粒径以10~50 μm为主。空心玻璃微球是封闭的球体,表面经过特殊处理,在乳胶基质中能保持一定的气体。空心玻璃微球与油相牢固结合且不吸油,受外界作用影响小,但空心玻璃微球成本较高,影响其在国内的推广应用。



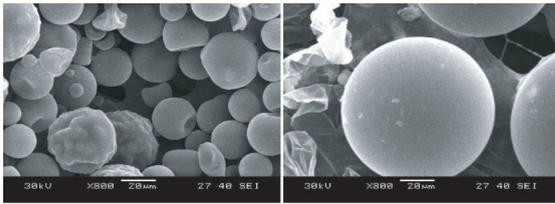
(a) 外形结构 (b) 微孔结构

图2 空心玻璃微球结构

Fig.2 Structure of hollow glass microsphere

2 树脂微球敏化乳化炸药

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^[9],用于乳化炸药生产的树脂微球的直径一般为 20 ~ 60 μm。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,树脂微球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,密度降低,从 1.00 g/cm³ 降低到 0.02 g/cm³。树脂微球受热膨胀前、后的电镜照片如图 3 所示。



(a) 膨胀前 (b) 膨胀后

图 3 树脂微球膨胀前、后的电镜照片

Fig. 3 SEM photos of resin microspheres before and after sensitization

树脂微球具有较小的平均粒径、封闭的微孔、高强度的塑壳,对乳胶基质可以起到比较强的稳定作用^[10],这种稳定作用是树脂微球敏化的乳化炸药储存期较长的原因所在。通过对硝酸铵溶液^[11]和油相相关参数的测定发现,乳化炸药水、油相密度相差很大,不利于乳胶结构的稳定^[12]。膨胀后的树脂微球直径大多在 20 ~ 60 μm 之间,而乳胶基质内相粒子的直径为 1 ~ 5 μm,外相其他油膜厚度为 10⁻³ ~ 10⁻² μm,加入树脂微球后,基质表面近 1/3 的空间被树脂微球所占据,每个树脂微球表面都与周围许多油滴紧密结合,起到了稳定剂的作用。树脂微球这种封闭的球体结构,在乳胶基质中能稳固地保留住其固有的气泡,与油相结合牢固且不吸油,不受乳胶基质及其外界因素的影响,且易于均匀分散,因而能保持乳化炸药整体的均匀稳定,并保证了乳化炸药爆轰所需的有效热点数量及分布,使其储存期大于 12 个月,且储存期(180 d)内的性能优于化学敏化及其他物理敏化的乳化炸药,具体性能指标见表 2。

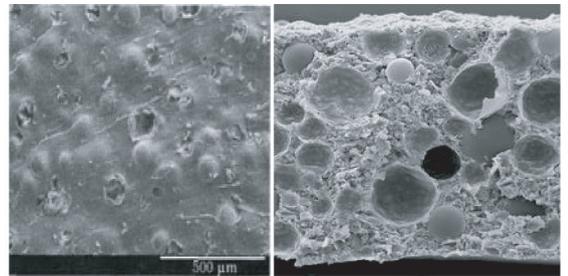
树脂微球适用于高温敏化及中低温敏化生产线,大幅降低了药体同乳化炸药输送装置如螺杆泵、

叶片泵间的摩擦强度,可以延长输送装置 30% 的使用寿命,而且提高了生产过程的本质安全性。树脂微球敏化的乳化炸药显微图如图 4 所示。

表 2 储存期内乳化炸药的爆炸性能指标

Tab. 2 Explosion performance index during storage period

敏化方式	密度/ (g · cm ⁻³)	爆速/ (m · s ⁻¹)	殉爆距离/ cm	猛度/ mm
树脂微球敏化	1.12	5 150	4	14.3
化学敏化	1.13	4 680	3	11.2
其他物理敏化	1.12	4 960	3	12.3



(a) 表面扫描 (b) 剖面扫描

图 4 树脂微球敏化的乳化炸药电镜图

Fig. 4 SEM photos of emulsion explosive sensitized by resin microspheres

3 树脂微球敏化乳化炸药的性能

本质安全性是乳化炸药安全生产的前提,对树脂微球敏化的乳化炸药,除了测定 GB28286—2012 工业炸药通用技术条件规定的摩擦感度、撞击感度、热感度、DSC 安全指标外,由于乳化炸药的生产过程是在高温、高剪切搅拌的条件下制成的,乳化过程温度一般是 85 ~ 95 ℃,因此还需要进行高温(95 ℃)状态下摩擦感度、撞击感度以及 GJB772A—1997 规定的炸药真空安定性、乳胶基质与新型敏化剂的相容性测定,以考察其安全性能,为安全生产、运输及使用提供依据。

3.1 机械感度

1) 撞击感度。采用南京理工大学生产的 MBZ-1HGZ-1 型撞击感度仪。落锤质量 10 kg,落高 50 cm。乳化炸药质量 50 mg,观察是否发生爆炸。

样品在常温(20 ℃)及高温(95 ℃)状态时,分别测量 25 次,爆炸概率 $P = 0\%$,50 发置信区间:(0%,7%),说明样品的撞击感度很低,撞击本质安全性好。

2) 摩擦感度。采用西安 213 所生产的 MGY-1 型摩擦感度仪。落锤质量 1.500 kg, 摆角 96° , 压力 4.90 MPa, 乳化炸药质量 30 mg, 观察炸药是否发生了爆炸。

样品在常温 (20 $^\circ\text{C}$) 及高温 (95 $^\circ\text{C}$) 时, 分别测量 25 次, 爆炸概率 $P = 0\%$, 50 置信区间: (0%, 7%), 说明样品的摩擦感度很低, 摩擦本质安全性很好。

3) 热感度。将 1 g 乳化炸药分成 4 份, 分别放置在铁板上的 4 个孔中, 加热到 200 $^\circ\text{C}$, 保温 20 min, 观察是否发生燃烧、爆炸。

测量 4 次, 不燃不爆。说明样品的热感度很低, 本质安全性好。

3.2 热安定性

将树脂微球敏化的乳化炸药同化学敏化、膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药进行差示扫描量热 (DSC) 分析, 进一步考察其热安定性。差示扫描量热分析仪测定时记录的热谱图称为 DSC 曲线, 纵坐标是试样与参比物的功率差 dH/dt , 也称作热流, mW; 横坐标为温度或时间。一般在 DSC 曲线, 吸热效应用凹起的峰值来表征, 放热效应用反向的峰值表征。

3 种乳化炸药的 DSC 曲线如图 5。

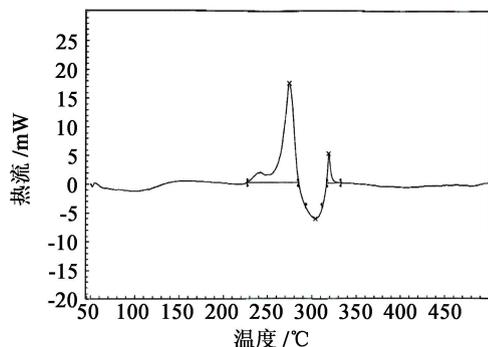
比较图 5 中的 3 个图发现, 膨胀珍珠岩敏化乳化炸药的 DSC 曲线中无 80 ~ 170 $^\circ\text{C}$ 和 250 ~ 320 $^\circ\text{C}$ 的吸热峰, 这是由于膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药样品在测试前已破乳, 硝酸铵发生了晶变, 说明了膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药稳定性相对较差。由图 5 可知, 乳化炸药并不是一开始就发生迅速分解反应, 而是在分解初期有一个缓慢的吸热过程 (一是晶变吸热, 二是温度累计吸热)。在此过程中, 放热速率会不断增大, 热量不断累积, 温度不断升高, 当反应温度高于其自燃或爆炸临界温度时, 将发生剧烈的自燃或爆炸反应。

3 种乳化炸药的初始分解温度分别为 275 $^\circ\text{C}$ (膨胀珍珠岩敏化)、314 $^\circ\text{C}$ (化学敏化) 和 321 $^\circ\text{C}$ (树脂微球敏化), 均远高于其乳化温度和敏化温度, 更高于其使用温度。因此, 这 3 种炸药均具有良好的热安全性, 在正常的生产和使用过程中是安全的。同时, 树脂微球敏化乳化炸药的分解温度最高, 而膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药的分解温度最低, 也说明了树脂微球敏化的乳化炸药热稳定性最好。

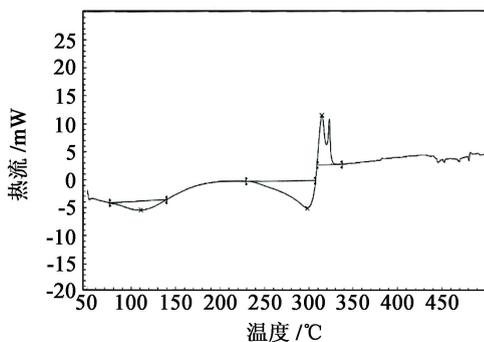
综上所述, 树脂微球敏化乳化炸药不仅具有较低的机械感度, 而且具有较高的热安定性。

3.3 化学安定性评估

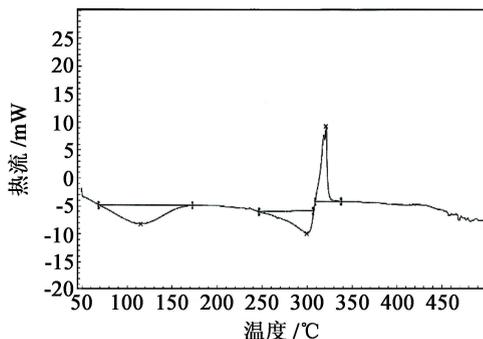
由于树脂微球敏化乳化炸药是新近出现的, 需



(a) 膨胀珍珠岩敏化乳化炸药



(b) 化学敏化乳化炸药



(c) 树脂微球敏化乳化炸药

图 5 3 种乳化炸药的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of three kinds of emulsion explosives

要对其安定性以及乳胶基质同树脂微球的相容性进行研究、评估。真空安定性 (VST)、相容性 (R) 测试和 DSC 分析, 已成为当今评价炸药长期储存安定性与使用可靠性的重要手段。

VST、相容性试验依据 GJB772A—1997 方法 501.1 汞压力计法规定进行, DSC 分析依据 GB28286—2012 工业炸药通用技术条件热安定性规定进行。用 VST、相容性和 DSC 曲线来评估树脂微球敏化乳化炸药的化学安定性, 三者试验结论是一致的; DSC 试验记录了样品体系发生伴有热效应的物理化学变化而引起样品体系与惰性参照物间的温度差; 而 VST 试验和相容性试验则记录样品体系发生物理化学变化所生成气体的压力, 属于一个化学

过程的两个方面,是从两个不同角度反映样品体系的反应性。DSC 曲线会出现峰的重叠或受其他峰的淹没,而 VST 试验和相容性试验有时会出现气体凝结而带来结果误差。因此,同时进行 VST、相容性和 DSC 试验可以克服这方面的不足,委托国家民爆质量监督检验中心测试,结果见表 3。

表 3 树脂微球乳化炸药的热安定性

Tab.3 Thermal stability of emulsion explosive sensitized by resin microsphere

试验项目	结果	结论
DSC 放热峰初温/K	491.7	正常
VST 产气量/(mL · g ⁻¹)	0.17(<2)	合格
相容性 R/mL	-1.59(<3)	相容

由表 3 结果可见,树脂微球敏化的乳化炸药具有较高的化学安定性。

4 结论

1) 相对于其他敏化方式,树脂微球敏化的乳化炸药生产工艺特点在于采用具有封闭微孔、表面光滑、耐压强度高的树脂微球作为乳化炸药的物理敏化剂,提高了乳化炸药的本质安全性及产品的爆炸性能、储存稳定性。

2) 对树脂微球敏化的乳化炸药在常温(20℃)及高温(95℃)时的摩擦感度、撞击感度、热感度、热分解温度、真空安定性及乳胶基质同树脂微球的相容性检测及安全性研究发现,树脂微球敏化的乳化炸药机械感度低,具有良好的热安全性及化学安定性。该技术对高温敏化生产线及中低温敏化生产线均适用。

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] 黄文尧,颜事龙. 炸药化学与制造[M]. 北京:冶金工业出版社, 2009.
HUANG W Y, YAN S L. Explosive chemistry and manufacturing [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.

[3] 刘宇星. 乳化炸药敏化方式探讨[J]. 采矿技术, 2012, 12(1): 95-97.
LIU Y X. Discussion on sensitization of emulsified explo-

sives[J]. Mining Technology, 2012,12(1): 95-97.

[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, 99(4): 1-2.
SUN D W, WANG Y P, CUI G, et al. The development of emulsion explosives sensitized technology [J]. Coal Mine Blasting, 2012, 99(4): 1-2.

[5] 谢圣艳,何俊蓉,肖景龙,等. 树脂微球敏化乳化炸药技术研究[J]. 爆破器材, 2018, 47(1): 26-31.
XIE S Y, HE J R, XIAO J L, et al. Study on sensitizing technology of emulsion explosive by resin microsphere [J]. Explosive Materials, 2018, 47(1): 26-31.

[6] 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.
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.

[7] 何楠. 一种新型乳化炸物理敏化材料的研究[J]. 现代矿业, 2011(8): 26-28.
HE N. Research on physical sensitization materials of a new type of emulsion explosive [J]. Express Information of Modern Mining, 2011(8): 26-28.

[8] 冯建林,许传华,刘亚辉. 高性能空心玻璃微珠填充乳化炸药的研究[J]. 现代矿业, 2011(6): 37-39.
FENG J L, XU C H, LIU Y H. Study on the high-performance hollow glass microspheres filled the emulsion explosives [J]. Express Information of Modern Mining, 2011(6): 37-39.

[9] 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): 96-97.
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): 96-97.

[10] 谢圣艳,何俊荣,李杨,等. 一种制备乳化炸物理敏化用发泡树脂微球的装置及其方法: CN104325593 A [P]. 2015-02-04.

[11] 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.

[12] 谢守冬. 复合乳化剂对乳化炸药稳定性的影响研究[J]. 科技与创新, 2015(16): 60-61.
XIE S D. Study on the influence of compound emulsifier on the stability of emulsion explosive [J]. Science and Technology & Innovation, 2015(16): 60-61.