

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.05.008

东非地区中低温敏化技术生产乳化炸药的 组分与性能分析*

孙永江 江利民

中国万宝工程有限公司(北京,100052)

[摘要] 利用东非地区某乳化炸药生产线实际运行的经验,研究了在东非地区用中低温敏化技术生产乳化炸药时,水相、油相和敏化剂3个主要组分及种类对乳化炸药性能的影响。调整各组分分配比,对比分析炸药的性能,从而得出最优配方。结果表明,乳化炸药的最佳配方:水、油相质量比为93.5:6.5,水的质量分数控制在10.0%~10.5%之间,水相体系中硝酸钠质量分数控制在8.0%~8.5%之间,敏化体系中亚硝酸钠占总质量的0.09%,体积分数为85%的磷酸占总质量的0.0475%。通过技术控制手段,在东非地区利用中低温敏化技术可以生产出性能优良的乳化炸药。

[关键词] 乳化炸药;东非地区;中低温敏化;组分;性能影响

[分类号] TD235.3;TQ560

Composition and Properties of Emulsion Explosives Produced by Mid-low Temperature Sensitization Technology in East Africa

SUN Yongjiang, JIANG Limin

China Wanbao Engineering Co., Ltd. (Beijing, 100052)

[ABSTRACT] Based on the actual operation experience of the production line of emulsion explosives in East Africa, the effects of three main components and types of water phase, oil phase and sensitizer on the properties of emulsion explosives produced by medium and low temperature sensitization technology in East Africa were studied. By adjusting the distribution ratio of each group to compare and analyze its performance, the ratio of components was optimized. Results show that the water-oil phase ratio is 93.5:6.5. The water content is controlled to 10.0%-10.5%, sodium nitrate in the aqueous phase system is controlled at 8.0%-8.5%, the sensitized system sodium nitrite is controlled to 0.09% of the total weight, and the concentration of 85% phosphoric acid is controlled to 0.0475% of the total weight. By means of technical control, emulsified explosives with high performance can be produced in East Africa by using medium and low temperature sensitization technology.

[KEYWORDS] emulsion explosive; East Africa; low temperature sensitization; component; effect of performance

引言

乳化炸药是一种油包水(W/O)乳胶型的抗水工业炸药。它是由硝酸铵水溶液和油相物质在乳化剂机械作用下经敏化剂敏化而形成。生产中的原材料、生产的工艺过程和环境等方面都对乳化炸药的稳定性具有重要的影响。

众所周知,近几年,随着国家一带一路的不断拓

展,大量中资企业投资或参与海外基础设施建设,这些项目包括道路、矿山、桥梁、建筑等等。基础设施的建设离不开民用炸药及爆破器材。因此,某公司在乌干达纳卡松格拉地区(东经32°32'3.60"、北纬1°25'51.30")建设了东非地区第一条产量为6000 t/a的中低温敏化卷装乳化炸药生产线。

乌干达平均海拔为1500 m以上,属于热带草原气候,全年分为雨季和旱季。雨季集中在3至5月、9至11月,雨量充沛,相对湿度达79.7%;旱季

* 收稿日期:2020-06-01

第一作者:孙永江(1979-),男,硕士研究生,工程师,研究方向为炸药的合成工艺。E-mail: syj326@163.com

空气干燥,雨水稀少。极端最低气温 11.4 ℃,极端最高气温 37.1 ℃。赤道线横穿乌干达,其日照时间长,紫外线强度大。在东非地区生产乳化炸药,有其气候条件、材料来源及生产工艺等与国内不同的特殊性。在国内,并没有与其相类似的气候环境条件。而且,在东非地区生产乳化炸药,所有原材料(包括硝酸铵、硝酸钠、油相、乳化剂、敏化剂等)都需要从国内或其他国家进口,原材料从海运(高温、高湿运输)及陆运的时间长达一、两个月。在这样的东非气候条件及原材料来源等特殊条件下生产乳化炸药,产品质量有一定波动,从而会对乳化炸药性能有一定的影响。对于东非地区生产乳化炸药的组分及性能,国内外在这方面的研究几乎是空白。

本文中,从实际生产经验分析了东非地区特定环境下 2[#]岩石乳化炸药的组成对产品性能的影响。利用东非中低温敏化乳化炸药生产线进行了 2[#]岩石乳化炸药组分及性能的研究,主要包括水相、油相和敏化剂 3 个主要组分及种类对乳化炸药性能的影响。为国内一带一路走出去的相关民爆生产企业及在非洲地区的基础设施建设单位提供借鉴。

1 水相组分

水相为乳化炸药生产体系中的分散相,由硝酸铵、硝酸钠、水等成分组成,是乳化炸药的关键组分。各成分的配比直接影响着乳化炸药的生产性能和性能。

1.1 水的质量分数

水是氧化剂的主要溶剂,是造成分散相均匀溶液的唯一介质,含水量对乳化炸药的稳定性、爆炸性能有显著影响,如表 1 所示。

表 1 试验结果表明:一定范围内,随着水的质量分数增加,水相体系和乳胶基质密度降低,而乳化炸药爆速和殉爆距离在达到峰值后出现下降。因为在一定范围内,水的质量分数增加,必定导致其他成分比例的降低,爆炸瞬间水的吸热和本身能量的减少,导致爆热逐渐下降,爆炸性能下降,水相的析晶点下

降,不易析晶,稳定性提高^[1]。当水的质量分数低于 10.0% 时,水相的析晶点上升,新产品爆炸性能好;但是,析晶点过高,造成储存期内在乳化剂作用下形成的油包水乳胶体系中的分散性水相更容易从油相的包裹中析晶出来,稳定性下降。当水的质量分数在 10.0% 时,270 d 储存时间产品的爆轰距离为 4 cm;当水的质量分数为 9.5% 时,270 d 储存时间产品的爆轰距离仅为 3 cm。因此,东非特定的环境条件下,2[#]岩石乳化炸药中水的质量分数控制在 10.0% ~ 10.5% 之间,乳化炸药稳定性和爆轰性能较好。

1.2 硝酸铵和硝酸钠的配比

中低温敏化技术生产的乳化炸药体系中的氧化剂为硝酸铵和硝酸钠。硝酸铵作为乳化炸药的分散相,不仅是乳化炸药爆轰过程中的主要能量来源,也是维持炸药爆轰过程中自供氧体系的氧化剂。硝酸铵是制备乳化炸药的主要成分,硝酸铵纯度的不同,使硝酸铵析晶点不一样,造成晶变状态不同,影响油膜包覆效果,进而影响产品储存期的各项性能^[2-3]。纯度高的硝酸铵生产的乳化炸药产品性能更加优良。硝酸钠作为辅助氧化剂,可以降低硝酸铵在分散相中的析晶温度,提高分散相的运动黏度,使分散相晶粒在较低温度时仍保持可靠的结晶聚集状态。但硝酸钠中含有金属元素钠并参与爆炸反应,在参与爆炸反应的过程中要夺取体系中的一部分氧而生成氧化钠,而凝聚态的氧化钠不利于炸药的爆炸做功^[4-5]。

所以,硝酸铵和硝酸钠的比例影响着水相的析晶点,直接影响着乳化炸药的爆轰性能和储存性能。调整水相体系中硝酸铵和硝酸钠的比例(水的质量分数保持 11% 不变),对比分析了水相体系中硝酸钠对析晶点和性能的影响,见表 2 和表 3。表 2 中,水相添加剂为乳化改良剂,按水相总质量外加。

从表 2 和表 3 可以看出,因硝酸铵溶解温度系数较大,水相体系中硝酸铵、硝酸钠的质量比过大,造成水相析晶点偏高,不利于生产和安全的控制;同

表 1 水的质量分数对 2[#]岩石乳化炸药性能的影响(∅32 mm × 300 g)

Tab. 1 Influence of water content on performance of No. 2 rock emulsion explosive (∅32 mm × 300 g)

序号	水的质量分数/%	水相密度/(g · cm ⁻³)	基质密度/(g · cm ⁻³)	析晶点/℃	0 d		180 d		270 d	
					爆速/(m · s ⁻¹)	殉爆距离/cm	爆速/(m · s ⁻¹)	殉爆距离/cm	爆速/(m · s ⁻¹)	殉爆距离/cm
1 [#]	9.5	1.450	1.407	86.8	5 208	7	4 677	5	4 187	3
2 [#]	10.0	1.438	1.399	85.0	5 147	7	4 569	5	4 295	4
3 [#]	10.5	1.433	1.368	83.6	5 018	7	4 495	5	3 967	4

表 2 水相体系中组分配比对析晶点的影响

Tab. 2 Influence of component proportion on crystallizing point in aqueous phase system

试样样品	$w(\text{水})/\%$	$w(\text{硝酸铵})/\%$	$w(\text{硝酸钠})/\%$	$w(\text{水相添加剂,外加})/\%$	析晶点/ $^{\circ}\text{C}$
A	11.0	78.8	10.2	0.3	81.4
B	11.0	80.8	8.2	0.3	84.5
C	11.0	82.8	6.2	0.3	89.5

表 3 硝酸铵和硝酸钠配比和析晶点对 2[#] 岩石乳化炸药 ($\varnothing 32 \text{ mm} \times 300 \text{ g}$) 性能的影响Tab. 3 Influence of the ratio of ammonium nitrate and sodium nitrate in water phase system and crystallizing point on performance of No. 2 rock emulsion explosive ($\varnothing 32 \text{ mm} \times 300 \text{ g}$)

试样样品	初始性能			180 d 储存期性能			270 d 储存期性能		
	殉爆距离/ cm	爆速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	硬化 情况	殉爆距离/ cm	爆速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	硬化 情况	殉爆距离/ cm	爆速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	硬化 情况
A	7	5 147	软	5	4 295	软	5	3 855	较软
B	7	5 236	软	5	4 455	软	5	4 182	较软
C	7	5 282	软	4	4 386	稍软	2	4 195	较硬

时,水相材料在炸药储存期中更易析晶,从而影响储存性能。硝酸钠溶解温度系数相对较小,故加入适量的辅助氧化剂硝酸钠可以显著降低水相溶液的析晶点,有利于炸药生产工艺的控制和储存稳定性的提高。但是过多的硝酸钠对炸药的爆轰性能有一定的影响,同时也增加了制造成本。当水相体系中硝酸钠质量分数为 8.0% ~ 8.5% 时,水相析晶点适中,乳化炸药爆轰性能好,产品储存稳定,储存期可达 270 d,药卷状态良好,爆轰感度和爆速均佳。

2 复合油相

复合油相包括油相材料和乳化剂。其中,油相材料在乳化炸药体系中起还原剂作用。油相材料的含油量、HLB 值、黏度等性能直接影响乳化炸药的形态、爆炸性能和稳定性^[6-7]。乳化剂为乳化炸药生产中非常关键的原材料,通过降低乳状液的表面张力,使水相的微小液滴均匀分散于油相连续介质中,形成稳定的油包水结构的乳化基质^[8]。目前,大部分为复合乳化剂,由 Span80 乳化剂和高分子乳化剂混合而成。复合油相材料各生产厂家配方各异,组分相差较多,直接影响乳化炸药的产品质量和生产安全性。乳化炸药生产中水、油相的配比关系着炸药的氧平衡,影响着乳化炸药的爆轰性能和储存性能,也直接决定着爆炸后有毒气体的含量。通过调整炸药体系中复合油相的含量,研究其对炸药性能的影响,数据见表 4(运动黏度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时测得)。

表 4 结果证明,将 Span80、高分子乳化剂按一

定比例直接加入复合油相后,海、陆运到厂,复合油相与混合乳化剂有着良好的乳化叠加效果,形成稳定的胶体,而且随着乳化剂用量的增加,乳化效果必然会有所提高^[6],储存期增长。采用复合油相(含乳化剂),炸药的初始性能及储存稳定性均较理想,且药体的外观状态及弹塑性较好。按技术转让方的炸药中油相质量分数 6.5% 的配方设计,接近零氧平衡(偏负氧),试验可见,微调复合油相(含乳化剂)对炸药的初始性能影响不大;但是到 180 d 或 270 d 的储存期后,当复合油相(含乳化剂)的含量增加时,炸药的稳定性有所增加,但是生产成本会有所增加,这就需要工厂根据销售情况和客户需求酌情调整。

3 敏化剂

3.1 化学敏化剂对乳化炸药性能的影响

敏化是乳化炸药生产中非常关键的工序。在乳化基质中混入均匀、分散的微小气泡,使其在受到外界起爆能的作用时形成热点,激发炸药的爆轰性能^[9]。化学敏化因敏化效果好、生产成本低,被广泛采用。化学敏化剂一般由发泡剂和促进剂组成。发泡剂一般选用易发生水解反应而产生气泡的盐类物质,促进剂则为发泡剂提供特定的环境,提高发泡剂的化学反应速度。工厂地处非洲,气候较为炎热,故选用亚硝酸钠(国内发运)、发泡剂 B 和水按一定质量比(2:4:4)配制成的复合发泡剂。亚硝酸钠起主要发泡作用,发泡剂 B 为辅助作用。因原料易

得,效果明显,使用体积分数为85%的磷酸(当地购买)和水按一定的质量比(1:7)配制成促进剂。通过敏化机构(美国专利)在中低温的条件下完成化学发泡。此种敏化方式安全,敏化效果好,敏化速度适中且易于控制。化学敏化剂加入量对乳化炸药初始性能和储存期影响如表5所示。表5中,亚硝酸钠和85%磷酸的加入量按复合发泡剂和促进剂的配制比例计算。

由表5可见,对化学敏化剂加入量进行一定范围的调整,炸药的初始检测性能都非常的好,仅仅是药卷硬度差别大,影响生产过程中装药和包装操作。但是,化学敏化剂的加入量对炸药的储存性能影响较大。发泡剂加入量过大,质量分数达到0.60%时,药卷硬度大,不利于装药包装;同时,乳化基质产生的气泡粒径较大,气泡固泡性能差,易聚集逃逸,从而使炸药的感度下降比较明显。储存期到270 d时,炸药感度已经很低,殉爆距离为3 cm。发泡剂加入量太少时,发泡时间长,药卷状态差,影响爆破装药,不利于客户使用;并且,炸药在储存期内感度下降也很明显。根据实践得出组分使用量(质量分数):发泡剂为0.45%(亚硝酸钠0.09%)、促进剂为0.38%(磷酸0.0475%)。此时,敏化效果好,发泡均匀,气泡大小合适,药卷状态好,储存期稳定。

3.2 敏化发泡速度和后效

敏化速度和后效问题不仅影响着乳化炸药的性

能和储存期稳定性,还关系着生产过程中的安全和生产效率管理。亚硝酸钠化学发泡敏化机理为:亚硝酸钠在酸性环境中发生水解反应,产生微小气泡,通过敏化机构来敏化乳化基质。促进剂磷酸为亚硝酸钠提供酸性环境,提高其化学反应速度,通过调整磷酸和水的配比来控制酸值大小,从而控制敏化速度。酸值大小和敏化温度影响着敏化的速度和敏化后效^[10]。试验结果如表6所示。表6中, t_1 为装药机固定转速工况下,药卷打完卡后到发泡至药卷最大硬度的时间; L_1 为2 h后药卷的长度变化; L_2 为12 h后药卷的长度变化。

采用亚硝酸钠复合发泡剂,以磷酸为促进剂进行混合发泡。敏化温度和促进剂的酸值大小影响着敏化速度,其中敏化温度的影响较大。64~66℃为东非地区中低温敏化技术乳化炸药生产线的最佳敏化温度。敏化温度过低时,发泡时间长,影响后续包装工序的操作。敏化温度过高,达到70℃时,发泡速度过快,对装药的质量和安全性存在不利的影。从试验对比的情况来看,这种敏化方式后效非常小,有利于生产工艺控制和产品质量管理。

4 结论

在东非地区特定的气候条件下,利用中低温敏化技术生产2#岩石乳化炸药,水相、油相、敏化剂组

表4 复合油相(含乳化剂)质量分数对2#岩石乳化炸药($\varnothing 32$ mm \times 300g)性能的影响

Tab.4 Influence of composite oil phase content (containing emulsifier) on performance of No.2 rock emulsion explosive ($\varnothing 32$ mm \times 300g)

序号	运动黏度/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	滴熔点/ ℃	乳化剂 种类	复合油相 质量分数/%	0 d		180 d		270 d	
					爆速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	殉爆距 离/cm	爆速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	殉爆距 离/cm	爆速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	殉爆距 离/cm
1#	13.86	62	复合	6.30	5 170	7	4 395	5	3 955	3
2#	13.86	62	复合	6.50	5 195	7	4 455	5	4 235	4
3#	13.86	62	复合	6.70	5 250	7	4 386	5	4 095	5

表5 化学敏化剂质量分数对2#岩石乳化炸药($\varnothing 32$ mm \times 300g)性能的影响

Tab.5 Influence of chemical sensitizer content on performance of No.2 rock emulsion explosive ($\varnothing 32$ mm \times 300g)

序号	发泡剂质量 分数%	促进剂质量 分数%	0 d		180 d		270 d	
			爆速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	殉爆距离/ cm	爆速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	殉爆距离/ cm	爆速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	殉爆距离/ cm
1#	0.60	0.42	5 144	7	4 395	4	4 098	3
2#	0.45	0.38	5 236	7	4 464	5	4 145	5
3#	0.35	0.35	5 025	7	4 110	4	3 848	3

表 6 敏化温度和促进剂配比对 2[#] 岩石乳化炸药敏化速度和后效的影响 (Ø70 mm × 1 500 g)

Tab. 6 Influence of sensitization temperature and ratio of promoter on sensitizing speed and aftereffect of No. 2 rock emulsion explosive (Ø70 mm × 1 500 g)

序号	敏化温度/ ℃	促进剂质量比 [$m(85\% \text{H}_3\text{PO}_4) : m(\text{H}_2\text{O})$]	t_1/s	L_1/mm	L_2/mm
1 [#]	60	1 : 5	154, 162, 157	2, 2, 1	1, 2, -2
		1 : 7	170, 175, 185	3, 3, 1	2, 1, 1
2 [#]	65	1 : 5	75, 77, 82	1, 2, 2	0, 0, -1
		1 : 7	89, 86, 91	2, 2, 3	1, 2, 1
3 [#]	70	1 : 5	35, 40, 36	1, 2, 2	0, 0, -1
		1 : 7	37, 42, 45	0, 1, 1	-2, 0, -1

分对炸药的性能影响如下:

1) 水的质量分数控制在 10.0% ~ 10.5% 时, 生产的 2[#] 岩石乳化炸药的稳定性、爆炸性能较好。

2) 水相析晶点影响着炸药生产过程中的安全工艺控制和产品性能。水相体系中, 硝酸钠质量分数为 8.0% ~ 8.5% 时, 可以获得合适的水相析晶点, 生产出爆轰性能良好和储存期稳定的乳化炸药。

3) 油相材料的质量和性能直接影响乳化炸药的形态、爆炸性能和稳定性。乳化剂 Span80 和高分子乳化剂加入油相中形成复合油相。当水、油相质量比为 93.5 : 6.5 时, 生产出的 2[#] 岩石乳化炸药爆轰性能良好且储存稳定。

4) 敏化剂的使用量对乳化炸药的殉爆距离有很大的影响, 对储存期内的炸药感度影响很大。根据东非地区气候, 采用亚硝酸钠复合发泡剂和磷酸促进剂的化学发泡方式, 在合适的温度下, 能够很好地控制发泡速度, 获得好的敏化效果, 解决了敏化后效问题。

5) 东非气候条件下利用中低温敏化技术生产 2[#] 岩石乳化炸药, 在一定的原料和组分配比及合适的工艺条件下, 乳化炸药储存期可达 270 d 以上。

参 考 文 献

- [1] 汪旭光. 乳化炸药 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
WANG X G. Emulsion explosive [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993.
- [2] 张德全. 影响乳化炸药产品质量的主要因素探讨 [J]. 煤, 2008, 17(8): 36-37.
ZHANG D Q. The major factor of affect emulsion's quality [J]. Coal, 2008, 17(8): 36-37.
- [3] 马耀川. 全连续化乳化生产线影响炸药爆炸性能的几个因素 [J]. 爆破器材, 2010, 39(5): 20-21.

MA Y C. Several factors affecting the performance of emulsion explosive in continuous production line [J]. Explosive Materials, 2010, 39(5): 20-21.

- [4] 陈丽花. 浅谈如何提高乳化炸药稳定性 [J]. 能源与环境, 2012(4): 135-136.

CHEN L H. On how to improve the stability of emulsion explosives [J]. Energy and Environment, 2012(4): 135-136.

- [5] 宋锦泉, 汪旭光. 乳化炸药基质组分选择浅析 [J]. 铜业工程, 2001(2): 4-6, 3.

SONG J Q, WANG X G. Analysis on emulsion basic composite selection [J]. Copper Engineering, 2001(2): 4-6, 3.

- [6] 罗子勇, 龙厚基, 孙斌. 复合油相材料对低温快速化学敏化乳化炸药的影响 [J]. 云南化工, 2016, 43(3): 19-22.

LUO Z Y, LONG H J, SUN B. Impact of composite oil phase material on low-temperature fast chemical sensitization emulsion explosives [J]. Yunnan Chemical Industry, 2016, 43(3): 19-22.

- [7] 李永信. 油相材料对乳化炸药稳定性的影响 [J]. 科技创新, 2017(8): 169-170.

- [8] 刘杰, 徐志祥, 孔煜. 乳化炸药稳定性及其破乳机理研究 [J]. 爆破器材, 2015, 44(6): 38-42.

LIU J, XU Z X, KONG Y. Storage stability and demulsion mechanism of emulsion explosives [J]. Explosive Materials, 2015, 44(6): 38-42.

- [9] 杨秀斌, 黄胜松, 杨昌淮. 乳化炸药低温化学敏化技术的应用研究 [J]. 化工管理, 2020(12): 144-145.

- [10] 刘震宇, 谢强, 刘威, 等. 乳化炸药中硝酸铵-亚硝酸钠的发泡动力学研究 [J]. 爆破器材, 2020, 49(3): 10-15.

LIU Z Y, XIE Q, LIU W, et al. Study on foaming kinetics of ammonium nitrate-sodium nitrite in emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2020, 49(3): 10-15.