

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.06.008

基于 SPSS 软件优化耐低温乳化炸药配方研究*

张 续^① 吴红波^① 朱可可^② 高郁凯^①

①安徽理工大学化学工程学院(安徽淮南,232001)

②中国人民解放军 31620 部队(福建福州,350300)

[摘 要] 对耐低温乳化炸药的配方进行优化,选择油相材料、乳化剂、添加剂、敏化方式为考察因素,通过正交试验方法设计试验配方,利用高低温循环箱冷冻处理乳化炸药,以经低温冷冻后的乳化炸药析晶率为指标,运用 SPSS 26.0(statistical product and service solutions 26.0)软件对各因素试验结果进行数据处理,得出组合为机油、高分子乳化剂、乙二醇、化学敏化为最佳配方;同时,验证了理论分析的正确性。

[关键词] 乳化炸药;SPSS;正交试验;析晶率;耐低温

[分类号] TD235.2⁺1; TQ564

Optimization of Low Temperature Resistant Emulsion Explosive by Software SPSS

ZHANG Xu^①, WU Hongbo^①, ZHU Keke^②, GAO Yukai^①

①School of Chemical Engineering, Anhui Univeristy of Science and Technology (Anhui Huainan, 232001)

②Unit 31620, PLA (Fujian Fuzhou, 350300)

[ABSTRACT] Orthogonal experimental method was applied in optimizing the formula of low temperature resistant emulsion explosive under the essential factors of oil phase materials, emulsifiers, additives, and sensitizing methods. High and low temperature circulation box was used to freeze emulsion explosives. Crystallization rate of emulsion explosive after cryo-preservation was selected as the index. Software SPSS 26.0 was used to process the experimental results of various factors. The combination of oil, polymeric emulsifiers, ethylene glycol and chemical sensitization was confirmed the optimal solution, which verified the truthfulness of the theoretical analysis.

[KEYWORDS] emulsion explosive; SPSS; orthogonal test; crystallization rate; low temperature resistance

引言

乳化炸药是 20 世纪 60 年代末发展起来的新型抗水工业炸药,也是一类含水硝酸铵炸药^[1]。以氧化剂水溶液作为分散相,似油类物质构成连续相,形成一种油包水型(W/O)的乳化体系,这种油包水体系在低温情况下会发生明显的析晶现象,导致油包水结构失稳^[2-3]。尤其在高寒地区,乳化炸药经常出现不能正常爆轰的现象^[4]。吴红波等^[5]研究了敏化方式对乳化炸药耐低温性能的影响,采用化学敏化和物理敏化的方式制备乳化炸药,通过显微观测法

和水溶法分别观察了油包水微观结构和测定了储存一定时间后乳化炸药的析晶量,试验最终表明,化学敏化的方式优于物理敏化。朱可可等^[6]通过甲醛法测定不同油相材料制成的乳化炸药在低温保存后的析晶量,并运用 MIVNT 图像分析系统测定试样的粒径,得出 5[#]蜡和华粤蜡制得的乳化炸药耐低温性能最好。

本文中,运用正交试验的方法优化耐低温乳化炸药的配方。以油相材料、乳化剂种类、添加剂、敏化方式为影响因素,以乳化炸药的析晶率为考察指标,利用 SPSS 统计学软件对各因素水平进行主效应和交互效应分析,为耐低温乳化炸药配方提供参考。

* 收稿日期:2020-08-13
基金项目:2019 年度安徽高校自然科学研究项目(KJ2019A0121);安徽理工大学 2019 年创新基金项目(2019CX2059)
第一作者:张续(1995-),男,硕士研究生,从事工业炸药性能研究。E-mail:909769504@qq.com
通信作者:吴红波(1975-),男,副教授,硕导,从事爆炸安全、炸药及爆炸测试技术研究。E-mail:hbwu@aust.edu.cn

1 试验

1.1 试验材料与仪器

硝酸铵、0#柴油、液体石蜡、机油、乙二醇(EG)、甲酰胺、硫脲、Span80、高分子乳化剂 T-152、复合乳化剂(主要成分是 Span80 和高分子乳化剂 T-152),AM300S-H 数显电动乳化器,程式高低温循环箱。

1.2 乳胶基质配方

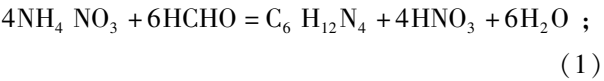
耐低温乳化炸药基质配方如表 1 所示。

表 1 乳胶基质配方

Tab. 1 Emulsion matrix formula					%
组分	硝酸铵	油	水	乳化剂	添加剂
质量分数	78.0	7.0	12.0	1.5	1.5

1.3 硝酸铵含量的测定

乳化炸药经低温冷冻后会出现析晶现象,析晶量的大小可以表征乳化炸药油包水结构的稳定性,反映乳化炸药的稳定性。通过甲醛法^[7]检测乳化炸药中的析晶量,计算析晶率。基本原理如下:析出的硝酸铵与甲醛反应生成一定量的硝酸,再用已知浓度的碱滴定溶液,通过消耗碱溶液的体积,即可计算出析出硝酸铵的含量。反应方程式为:



硝酸铵的析晶率为

$$w(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{0.080\ 04cV}{\frac{25m}{250}} \times 100\%。$$

(3)

式中: c 为氢氧化钠标准溶液的物质的量浓度, mol/L;

V 为滴定时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL; 0.080 04为硝酸铵的毫克当量, g/mg; m 为乳化炸药试样质量, g。

1.4 试验设计

析因设计是在试验因素不同水平之间进行组合的基础上,探究试验因素的主效应和各因素不同水平间的交互作用^[8]。主效应是指某因素各单独效应的平均效应,即一个因素下不同水平间的比较;若某因素单独效应随着另一因素的水平变化而变化,那么称这两个因素存在交互作用^[9]。但设计为各因素各水平的全面组合,很浪费样本及试验资源;所以采用正交设计法,用较少的试验次数,取得准确、可靠的优选结论。

利用四因素三水平的试验要求设计 L9(3⁴) 正交表,因素水平如表 2 所示。其中,因素 A 表示油相、因素 B 表示乳化剂、因素 C 表示添加剂、因素 D 表示敏化方式。

表 2 正交试验的因素和水平

Tab. 2 Factors and levels of orthogonal experiments				
水平	因素			
	油相 (A)	乳化剂 (B)	添加剂 (C)	敏化方式 (D)
1	柴油	Span80	乙二醇	化学敏化
2	液体石蜡	高分子 乳化剂	甲酰胺	树脂微球
3	机油	复合 乳化剂	硫脲	膨胀 珍珠岩

正交试验设计表中,硫脲和尿素具有类似的作用,能够降低析晶点,对乳液具有良好的防冻效果;甲酰胺和乙二醇作为多用途抗冻添加剂,且都具备良好的流动性。

正交试验设计见表 3。

表 3 正交试验设计

Tab. 3 The designed orthogonal experiments

组号	A	B	C	D
Z-1	1(柴油)	1(Span80)	1(乙二醇)	1(化学敏化)
Z-2	1(柴油)	2(高分子乳化剂)	2(甲酰胺)	2(树脂微球)
Z-3	1(柴油)	3(复合乳化剂)	3(硫脲)	3(膨胀珍珠岩)
Z-4	2(液体石蜡)	1(Span80)	2(甲酰胺)	3(膨胀珍珠岩)
Z-5	2(液体石蜡)	2(高分子乳化剂)	3(硫脲)	1(化学敏化)
Z-6	2(液体石蜡)	3(复合乳化剂)	1(乙二醇)	2(树脂微球)
Z-7	3(机油)	1(Span80)	3(硫脲)	2(树脂微球)
Z-8	3(机油)	2(高分子乳化剂)	1(乙二醇)	3(膨胀珍珠岩)
Z-9	3(机油)	3(复合乳化剂)	2(甲酰胺)	1(化学敏化)

2 正交设计方差分析

2.1 正交设计试验结果

将乳化炸药试样置于 -20 ℃ 下冷冻 1 周后,通过甲醛法测量硝酸铵的析晶量,然后计算析晶率的大小。为了保证试验数据的准确性,每 1 组试验均进行 3 次平行重复试验。得出的正交试验结果如表 4 所示。

SPSS 全称为社会科学统计软件包,具有易操作、计算方法准确完整、可视化程度高等优点^[10]。将正交试验结果用 SPSS 26.0 软件中的一般线性模型进行分析,检验各因素对试验指标的影响是否显著,若显著性 P 小于 0.05,则该因素对结果有影响,如表 5 所示。为探索不同因素间的交互效应,在计算过程中平方和求算采用 III 类计算模式;自由度是指以样本的统计量来估计总体的参数时,样本中独立或能自由变化的自变量的个数;均方等于平方和与自由度之比,起到消除计算过程中误差的作用; F 值是 F 检验的统计量,经该软件模块计算得出。

由表 5 可见,因素 A 、 B 、 C 、 D 的主效应均显著, P 分别是 0、0、0.001, A 、 B 因素对析晶率的影响相当,均大于 C 因素的影响。

2.2 单因素统计分析

利用SPSS 26.0软件中一般线性模型下的单因素

分析,由表6可见, A_3 的析晶率平均值最小(8.421), A 因素 3 个水平的析晶率由小到大顺序为 A_3 、 A_1 、 A_2 。由表 7 可见, A_3 与 A_1 、 A_2 的平均值差值具有显著差异。综上可得, A_3 在 A 因素中水平最优。

根据表 8 可知, B_2 的析晶率平均值最小(10.858), B 因素 3 个水平的析晶率由小到大的顺序为 B_2 、 B_3 、 B_1 。由表 9 可见, B_2 与 B_1 、 B_3 的平均值差值具有显著差异。综上可得, B 因素中 B_2 为最优。

根据表 10 可知, C_1 的析晶率平均值最小(10.489), C 因素 3 个水平的析晶率由小到大的顺序为 C_1 、 C_2 、 C_3 。由表 11 可见, C_1 与 C_2 、 C_3 的平均值差值具有显著差异。综上可见, C 因素中 C_1 为最优。

表 12 中, D_1 的析晶率平均值最小(11.118), D 因素中 3 个水平的析晶率由小到大的顺序为 D_1 、 D_2 、 D_3 。由表 13 可见, D_1 与 D_2 、 D_3 的平均值差值具有显著差异。综上可得, D 因素中 D_1 最优。

表 6 单因素 A 下的析晶率

A	平均值/%	标准误差	95% 置信区间/%	
			下限	上限
A1	12.645	0.249	12.123	13.168
A2	15.165	0.249	14.643	15.688
A3	8.421	0.249	7.898	8.943

表 4 正交设计试验结果

Tab.4 Experimental results of orthogonal design experiments

组号	A	B	C	D	析晶率/%
Z-1	柴油	Span80	乙二醇	化学敏化	11.53
Z-2	柴油	高分子乳化剂	甲酰胺	树脂微球	10.59
Z-3	柴油	复合乳化剂	硫脲	膨胀珍珠岩	15.82
Z-4	液体石蜡	Span80	甲酰胺	膨胀珍珠岩	15.76
Z-5	液体石蜡	高分子乳化剂	硫脲	化学敏化	15.89
Z-6	液体石蜡	复合乳化剂	乙二醇	树脂微球	13.84
Z-7	机油	Span80	硫脲	树脂微球	12.23
Z-8	机油	高分子乳化剂	乙二醇	膨胀珍珠岩	6.10
Z-9	机油	复合乳化剂	甲酰胺	化学敏化	5.94

表 5 主体间效应检验

Tab.5 Intersubjective effect test

因素	III 类平方和	自由度	均方	F	显著性 P
A	209.052	2	104.526	187.707	0.000
B	32.137	2	16.069	28.856	0.000
C	113.882	2	56.941	102.254	0.000
D	12.431	2	6.216	11.162	0.001

表 7 单因素 A 下各水平析晶率多重比较

Tab. 7 Pairwise comparison of crystallization rate with factor A

A(i)	A(j)	平均值 差值/ %	标准 误差	显著 性 P	差值的 95% 置信区间/%	
					下限	上限
A1	A2	-2.520 *	0.352	0.000	-3.259	-1.781
	A3	4.225 *	0.352	0.000	3.486	4.964
A2	A1	2.520 *	0.352	0.000	1.781	3.259
	A3	6.744 *	0.352	0.000	6.005	7.483
A3	A1	-4.225 *	0.352	0.000	-4.964	-3.486
	A2	-6.744 *	0.352	0.000	-7.483	-6.005

注：* 表示平均差值的显著性水平为 0.05。

表 8 单因素 B 下的析晶率

Tab. 8 Crystallization rate with factor B

B	平均值/%	标准误差	95% 置信区间/%	
			下限	上限
B1	13.506	0.249	12.983	14.028
B2	10.858	0.249	10.336	11.381
B3	11.867	0.249	11.345	12.390

表 9 单因素 B 下各水平析晶率多重比较

Tab. 9 Pairwise comparison of crystallization rate with factor B

B(i)	B(j)	平均值 差值/ %	标准 误差	显著 性 P	差值的 95% 置信区间/%	
					下限	上限
B1	B2	2.648 *	0.352	0.00	1.909	3.387
	B3	1.638 *	0.352	0.00	0.899	2.377
B2	B1	-2.648 *	0.352	0.00	-3.387	-1.909
	B3	-1.009 *	0.352	0.01	-1.748	-0.270
B3	B1	-1.638 *	0.352	0.00	-2.377	-0.899
	B2	1.009 *	0.352	0.01	0.270	1.748

注：* 表示平均差值的显著性水平为 0.05。

表 10 单因素 C 下的析晶率

Tab. 10 Crystallization rate with factor C

C	平均值/%	标准误差	95% 置信区间/%	
			下限	上限
C1	10.489	0.249	9.967	11.012
C2	10.765	0.249	10.242	11.287
C3	14.977	0.249	14.455	15.500

2.3 交互效应比较分析

在一个多因素试验中,常常需要估价因素的不同水平之间的复杂关系^[11]。当一个因素的水平在另一个因素的不同水平上变化趋势不一致时,称两个因素之间存在交互作用^[12]。交互作用轮廓图中有交点的,在一定误差范围内即代表两因素间存在

表 11 单因素 C 下各水平析晶率多重比较

Tab. 11 Pairwise comparison of crystallization rate factor C

C(i)	C(j)	平均值 差值/ %	标准 误差	显著 性 P	差值的 95% 置信区间/%	
					下限	上限
C1	C2	-0.275	0.352	0.444	-1.014	0.464
	C3	-4.488 *	0.352	0.000	-5.227	-3.749
C2	C1	0.275	0.352	0.444	-0.464	1.014
	C3	-4.213 *	0.352	0.000	-4.952	-3.473
C3	C1	4.488 *	0.352	0.000	3.749	5.227
	C2	4.213 *	0.352	0.000	3.473	4.952

注：* 表示平均差值的显著性水平为 0.05。

表 12 单因素 D 下的析晶率

Tab. 12 Crystallization rate with factor D

D	平均值/%	标准误差	95% 置信区间/%	
			下限	上限
D1	11.118	0.249	10.595	11.640
D2	12.553	0.249	12.030	13.075
D3	12.561	0.249	12.039	13.084

表 13 单因素 D 下各水平析晶率多重比较

Tab. 13 Pairwise comparison of crystallization rate with factor D

D(i)	D(j)	平均值 差值/ %	标准 误差	显著 性 P	差值的 95% 置信区间/%	
					下限	上限
D1	D2	-1.435 *	0.352	0.001	-2.174	-0.696
	D3	-1.444 *	0.352	0.001	-2.183	-0.705
D2	D1	1.435 *	0.352	0.001	0.696	2.174
	D3	-0.009	0.352	0.981	-0.748	0.730
D3	D1	1.444 *	0.352	0.001	0.705	2.183
	D2	0.009	0.352	0.981	-0.730	0.748

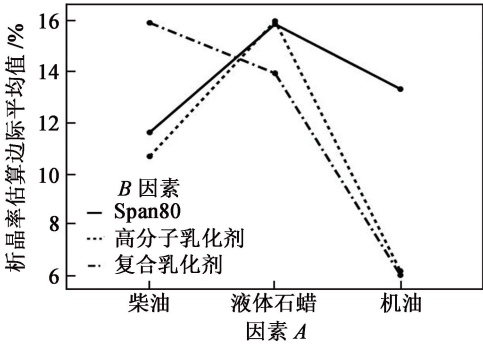
注：* 表示平均差值的显著性水平为 0.05。

交互作用,本文中,研究交互作用只针对所有二阶交互作用,高于二阶交互作用对试验结果影响较小,不予考虑。各因素之间交互作用轮廓图见图 1 ~ 图 3。

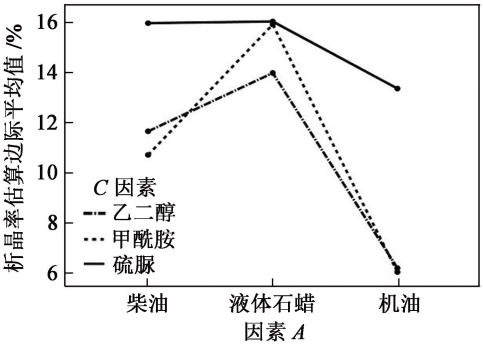
从各因素交互作用轮廓图中发现,两因素之间存在着复杂的交互作用。从图 1 发现,机油与其他 3 种因素的交互作用的析晶率均为最低,故机油为油相材料中的最佳选项。同理,从图 1(a)、图 2 发现高分子乳化剂为最佳;从图 2(a)、图 3 发现乙二醇为最佳;从图 1(c)、图 2(b)、图 3 中综合考虑,发现化学敏化为最佳敏化方式。

综上所述,得出耐低温乳化炸药的配方如表 14 所示。

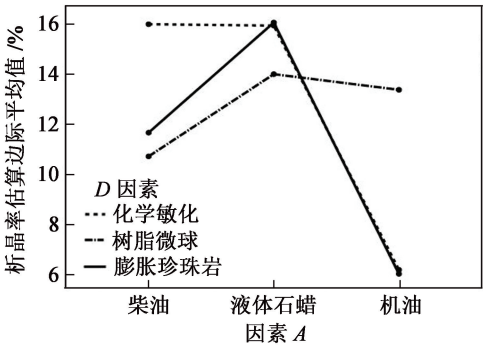
按照表 14 中配方制备乳胶基质,使用化学敏化



(a) 因素 A 与因素 B



(b) 因素 A 与因素 C



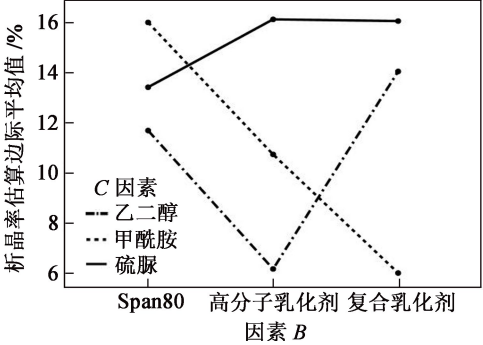
(c) 因素 A 与因素 D

图 1 因素 A 与各因素交互作用轮廓图
Fig.1 Contour diagram of the interaction between factor A and other factors

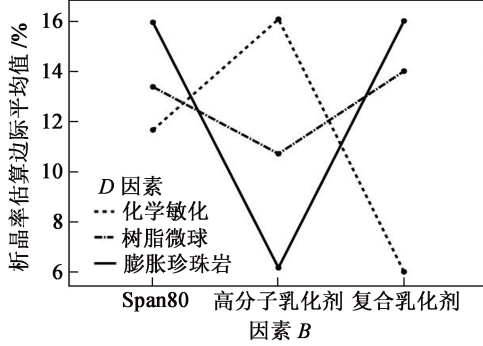
的方式敏化乳胶基质,将制备的乳化炸药放置于-20℃条件下冷冻1周,观察其物理状态,相比常温下乳化炸药,其仍能保持柔软且富有弹性,在低温环境下不结块,析晶率为5.2%左右;相比冷冻前密度略有增加,且其析晶量相对较低。

3 结论

1) 正交法和SPSS软件相结合,具有减少试验次数、获取准确且可靠的优选结论的优点。在油相材料、乳化剂、添加剂、敏化方式四因素三水平的正



(a) 因素 B 与因素 C



(b) 因素 B 与因素 D

图 2 因素 B 与因素 C、因素 D 交互作用轮廓图
Fig.2 Contour diagram of the interaction between factor B and factor C or factor D

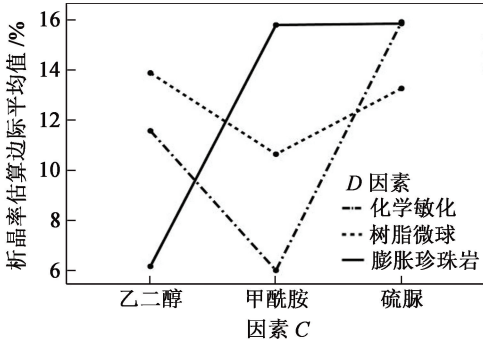


图 3 因素 C 与因素 D 交互作用轮廓图
Fig.3 Contour diagram of the interaction between factor C and factor D

表 14 耐低温乳化炸药配方
Tab.14 Formula of low temperature resistant emulsion explosive %

组分	硝酸铵	机油	水	高分子乳化剂	乙二醇
质量分数	78.0	7.0	12.0	1.5	1.5

交试验中,得出耐低温乳化炸药最优配方为A3B2C1D1(油相材料:机油;乳化剂:高分子乳化剂;添加剂:乙二醇;敏化方式:化学敏化)。

2)作为添加剂的乙二醇,含有双羟基且黏度低,通过与乳化剂和油相材料相互作用,可改变界面活性,并增强界面膜强度;与水分子和铵根离子形成氢键,从而减弱水分子与铵根离子间的作用,达到降低析晶点的作用,使其成为抗冻性研究中的良好添加剂。

3)设计耐低温乳化炸药配方时,采用 SPSS 软件进行正交设计方差分析,基于分析各因素对析晶率的影响,确定不同因素对试验结果影响的重要性,为后续的优化配方提供借鉴。

当然,影响乳化炸药稳定性的因素非常复杂,除了需要合理的配方外,还与乳化炸药生产过程中的搅拌速度、乳胶粒子的大小、油水界面的状态等因素有关。这些问题需要在今后作更深入的研究。

参 考 文 献

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

[2] 朱可可. 降凝剂对乳化炸药耐低温性能影响的研究[D]. 淮南:安徽理工大学,2019.
ZHU K K. Study on the effect of pour depressant on low temperature resistance of emulsion explosives[D]. Huainan:Anhui Univeristy of Science and Technology,2019.

[3] 顾毅成,冯叔瑜. 高原冻土地区路堑爆破开挖施工的基本原则[J]. 中国铁道科学,2001,22(6):95-99.
GU Y C, FENG S Y. Basic principles of railway-trench excavation by blasting in plateau frost soil zone[J]. China Railway Science, 2001,22(6):95-99.

[4] 吴红波,申夏夏,王道阳,等. 敏化方式对乳化炸药耐低温性能的影响[J]. 火炸药学报,2014,37(6):58-61.

WU H B,SHEN X X,WANG D Y, et al. Effects of sensitizing methods on low temperature resistance of emulsion explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2014,37(6):59-61.

[5] 朱可可,吴红波,夏曼曼,等. 油相材料对乳化炸药耐低温性能的影响[J]. 火工品,2018(2):48-51.
ZHU K K,WU H B,XIA M M, et al. Effect of oil phase on low temperature resistance of emulsion explosive[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2018(2):48-51.

[6] 邓振伟,于萍,陈玲. SPSS 软件在正交试验设计、结果分析中的应用[J]. 电脑学习,2009(5):15-17.
DENG Z W,YU P,CHEN L. Application of SPSS software in orthogonal design and result analysis[J]. Computer Study,2009(5):15-17.

[7] 杨仁树,胡坤伦. 几种表征乳化炸药稳定性方法的实验研究[J]. 煤矿爆破,2007(2):1-4.
YANG R S,HU K L. Experimental research on several methods of characterizing the stability of emulsion explosive[J]. Coal Mine Blasting, 2007(2):1-4.

[8] 武松,潘发明. SPSS 统计分析大全[M]. 北京:清华大学出版社,2014.

[9] 郭梦霞. SPSS 软件在定性数据分析中的技术处理[J]. 电子测试,2014(8):106-108.
GUO M X. SPSS software technology deal with qualitative data analysis[J]. Electronic Test, 2014(8):106-108.

[10] 郝黎仁,樊云,郝哲欧,等. SPSS 实用统计分析[M]. 北京:中国水利水电出版社,2003.

[11] 孙影,贾卫国. 利用 SPSS 13.0 软件实现化学实验数据的方差分析[J]. 化学数学, 2006(8):47-49.

[12] 舒华. 心理与教育研究中的多因素实验设计[M]. 北京:北京师范大学出版社,1994.
SHU H. Factorial experimental design in psychology and education [M]. Beijing: Beijing Normal University Press,1994.