

乳化炸药 (第2版)

EMULSION EXPLOSIVES

2nd Edition

● 汪旭光 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmip.com.cn>

A decorative background pattern consisting of nine circles arranged in a 3x3 grid. Each circle has a textured, concentric ring pattern.

EMULSION EXPLOSIVES

2nd Edition

ISBN 978-7-5024-3381-9



9 787502 433819 >

定价 150.00 元

销售分类建议：炸药 / 爆破

内 容 提 要

乳 化 炸 药

(第 2 版)

汪旭光 著

北 京

冶金工业出版社

2008

内 容 提 要

本书第1版曾荣获全国优秀科技图书奖一等奖和国家图书奖提名奖,其英文版销至世界98个国家及地区,得到广泛欢迎和好评。应国内外读者和同行的建议,在对原有内容进行调整、完善、删减的基础上,更好地补充了近年来关于乳化炸药的国内外最新研究成果,包括新理论、新工艺、新技术、新设备及其新应用,使其内容更加系统、连贯、丰富,更注重理论上的先进性和指导性,技术上的实用性和可操作性,篇幅也由原来的9章扩展至11章。主要内容包括乳化炸药理论基础、乳化炸药的组分及其作用、乳化炸药的配方与生产工艺、乳化炸药的品种及其应用实例、乳化炸药现场混制装填、乳化炸药的稳定性和乳化炸药测试技术等。

本书可供从事工业炸药和工程爆破的研究、设计、生产或施工的有关工程技术人员和工人参考,也可作为有关高等院校的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

乳化炸药/汪旭光著. —2版. —北京:冶金工业出版社,
2008.4

ISBN 978-7-5024-3381-9

I. 乳… II. 汪… III. 工业炸药 IV. TQ564.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第051583号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

策 划 曹胜利 责任编辑 张熙莹 谭学余 美术编辑 李 心

版式设计 张 青 责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-3381-9

北京盛通印刷股份有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1986年2月第1版,2008年4月第2版,2008年4月第3次印刷

787mm×1092mm 1/16;56.25印张;1366千字;881页;4921-9920册

150.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

第2版序言

乳化炸药在国内外的广泛应用与发展,有幸使得《乳化炸药》(冶金工业出版社,1986年;1993年重印)和英文版《Emulsion Explosives》(冶金工业出版社,1994年)受到国内外广大读者的好评和厚爱。《乳化炸药》曾获得了第四届全国优秀科技图书奖一等奖和首届国家图书奖提名奖;《Emulsion Explosives》已销售至世界98个国家和地区,引起了国内外同行的广泛关注。这两种书早已售罄。2000年以来,经常有读者写信、电话给著者或出版社询购本书,尤其是美国国际炸药工程师学会(International Society of Explosive Engineering, ISEE)希望重印《Emulsion Explosives》的建议和著者的俄罗斯同行维克多诺夫·斯·德(С. Д. Вичторов)教授和斯达尔升诺夫·阿(Сташчноъ Алексанэр)博士已将《Emulsion Explosives》译成俄文建议出版俄文版的动意,促使著者下决心再版《乳化炸药》和《Emulsion Explosives》,以将最新进展收录其中。

近30年来,乳化炸药在我国已经获得了很大的发展。在技术与装备方面,不仅有了连续化自动化生产工艺技术、设备和岩石、煤矿许用型乳化炸药,而且独创了国外没有的粉状乳化炸药;不仅有了露天型乳化炸药混装车,而且利用水环减阻技术,开发了地下和露天中小直径乳化炸药装药车。乳化炸药生产技术和装药车不仅满足了国内的需要,而且出口到瑞典、蒙古、俄罗斯、哈萨克斯坦、越南、缅甸和朝鲜等国。在应用与产量方面,乳化炸药产品不仅应用于露天与地下矿岩爆破、地下煤矿采掘爆破、水下爆破、拆除爆破、爆炸加工等各种爆破作业,而且2006年乳化炸药产量已达109.3万t,超过了铵梯炸药和铵油炸药,成为我国工业炸药产量最大的品种。毫无疑问,乳化炸药的广泛应用和深入发展,已经引起了我国工业炸药研究、生产和使用技术的巨大变化,甚至用户也发生了很大的变化。著者修订本书时做了很大努力,广泛搜集了国内外有关资料,以尽量把不断涌现的新理论、新技术、新设备和新的使用方法及时收入本书中,以飨读者。但由于著者水平和时间有限,可能会遗漏某些新进展。如果本书能为著者的同行们提供一些有益的借鉴和参考,著者就感

到十分欣慰了。

第2版《乳化炸药》的内容有了很大的扩充,全书共分11章。第1~3章分别是:概论、表面活性剂和乳化液的概述,本次修订时未做较大的补充,基本维持原貌;第4章乳化炸药的组分及其作用,着重对聚异丁烯丁二酰亚胺等高分子乳化剂做了较为完整的补充;第5章乳化炸药的配方与生产工艺,则以相当大的篇幅补充叙述了生产设备与生产线工程设计、生产安全性和微机测控系统等;第6章粉状乳化炸药、煤矿许用乳化炸药及其他品种,其内容是全新的;第7章乳化炸药现场混制装填机械化,也基本上是新增的;第8章乳化炸药的性能及其影响因素,则以较大篇幅增补了影响因素分析等相关内容;第9章乳化炸药的稳定性问题,对稳定性的影响因素和理论分析做了较多的补充;第10章乳化炸药的应用实例,尽量收录了乳化炸药实际应用的各种范例,旨在为爆破工程师和从事“一条龙服务”的工程师们提供更多的参考和借鉴;第11章乳化炸药的测试技术,比较全面地叙述了各种测试方法的技术与仪器设备,以使测试工程师和爆破工程师们了解乳化炸药测试技术的全貌。

各章均列出了参考文献,著者希望这些文献能为需要进一步了解和研究某些问题的读者提供有益的线索。在此,著者要特别感谢被引用文献的作者们,正是他们的研究成果,使著者获益匪浅!

著者再一次对于那些支持和帮助完成本书的专家们致以衷心的感谢!特别感谢王尹军博士协助收录、整理了大量的文献资料,并校阅了全书。

由于著者水平所限,书中不妥之处,敬请专家和读者批评指正。

著者

2007年12月18日

第 1 版序言

乳化技术在工业炸药中的应用与发展导致了油包水型乳化炸药的诞生。近二十年来，乳化炸药在工业炸药领域里已成为引人注目的炸药之一，受到了国内外工业炸药界的普遍重视。

1980 年以来，著者曾应云南省金属学会等有关单位的邀请，在云南、河北、四川等地举办的训练班上，以“矿用炸药的发展与新型炸药”为题，结合自己从事工业炸药，特别是乳化炸药的研究实践与体会，讲述了矿用炸药的技术进展、乳化炸药的基本理论、品种配方、性能特点及其生产使用和测试技术等。本书就是在上述讲稿的基础上，进一步补充著者和同事们从事乳化炸药研究的成果和实践经验，同时引入了国内外有关文献资料，扩充整理编写而成的。毫无疑问，在乳化炸药这样有深入开展研究前景的领域中将不断涌现出新的技术成果是可想而知的，要想将这些新成果都及时收入本书，是十分困难的。

乳化炸药在我国已取得了可喜的进展，20 世纪 70 年代以来，已有一批化工厂和矿山陆续开始了乳化炸药的生产、销售和使用。不难想象，乳化炸药的广泛应用，必将引起我国工业炸药生产和使用技术的变化，甚至用户也会有较大的变化。然而也应看到，在乳化炸药的广泛使用过程中，无论是乳化炸药本身的品种、性能，还是生产和使用技术都需要进一步完善。著者编写本书的目的之一，就是为了给同行们在进一步开展研究中提供一些线索。

全书共分九章。第一章综合叙述了工业炸药的主要技术进展，有利于读者了解全貌；第二、三章简要讨论了乳化炸药的基础理论——表面活性剂和乳化液；第四章阐述了乳化炸药的各种组分及其作用。这三章是作为认识乳化炸药本质的基础，也为后面的讨论提供了依据。第五、六、七章分别讨论了乳化炸药的配方与制备工艺、性能特点与影响因素以及稳定性问题。这些内容正是进

一步深入研究乳化炸药的规律,综合提高乳化炸药性能和稳定性应该知道的。第八章介绍了乳化炸药的使用技术和一些典型实例,它是影响和促进乳化炸药发展的另一个重要方面,无论是爆破工程师还是炸药工程师都需要掌握它。在第九章中,为了节省篇幅,只简要叙述了乳化炸药的一些理化性能和稳定性的测试技术,而远非是乳化炸药测试技术的全貌。

各章中列出了一些参考文献,对于需要进一步了解某些问题的读者,可能有所裨益。

由于著者学识浅薄,书中错误之处在所难免,请读者指正。

著者对于那些支持和帮助完成本书的领导和同志们,特别是袁经纬先生校阅了本书第二、三章,谨致衷心的感谢。

著 者

1985年5月10日

第 1 版重印说明

承蒙广大读者的厚爱,《乳化炸药》一书已销售一空。目前经常有读者写信给著者或出版社问购本书。为了满足广大读者的需要,现决定重印此书。

自本书 1986 年出版以来,乳化炸药技术又有了很大的发展,涌现了不少新品种、新技术、新设备。著者趁本书重印之机,搜集补充了如下内容:

- 乳化粉状炸药
- 石油勘探用乳化型震源药柱
- 煤矿许用乳化炸药
- 连续乳化工艺与设备
- 化学发泡调节密度新技术
- 聚异丁烯丁二酰亚胺乳化剂及使用技术
- 现场炮孔混制装药机械化
- 乳化炸药组分分析方法

毋庸置疑,如将这些内容分散到有关章节中,势必增加排版印刷的工作量。为使本书重版本尽早与读者见面,著者将补充的内容单立一章——第十章《重版续编》。

著 者
1993 年 2 月

目 录

1 概论	1
1.1 工业炸药的技术进展	1
1.2 乳化炸药的定义与品种	3
1.2.1 乳化炸药的定义	3
1.2.2 乳化炸药的品种	5
1.3 乳化炸药的发展	7
1.3.1 乳化炸药的主要发展历程	7
1.3.2 乳化炸药的优势	8
1.3.3 我国乳化炸药的发展现状	10
1.3.4 我国乳化炸药的成果与发展方向	11
1.4 就我国乳化炸药发展现状的讨论	13
1.4.1 生产技术方面	13
1.4.2 生产安全方面	14
1.4.3 产学研相结合的研发模式	14
参考文献	15
2 表面活性剂	17
2.1 表面活性与表面活性剂	17
2.1.1 表面活性	17
2.1.2 表面活性剂	21
2.1.3 非离子表面活性剂	27
2.2 表面活性剂的作用及原理	31
2.2.1 润湿与渗透作用	31
2.2.2 增溶作用	32
2.2.3 起泡作用	34
2.2.4 乳化与去污作用	35
2.3 表面活性剂的化学结构与性质的关系	36
2.3.1 关于 HLB 值	36
2.3.2 表面活性剂的分子结构、相对分子质量与其性质之间的关系	44
2.3.3 表面活性剂的疏水基团的种类与其性质间的关系	46

参考文献	47
3 乳化液的概述	49
3.1 乳化液的基本概念	49
3.1.1 定义	49
3.1.2 乳化液的种类	50
3.1.3 影响乳化液类型的因素	52
3.2 乳化液的物理化学性质	54
3.2.1 对温度的依赖关系	54
3.2.2 粒子大小及其分布	55
3.2.3 黏度	57
3.2.4 光学性质	59
3.2.5 电性质	60
3.3 微乳化液	60
3.3.1 微乳化液的基本概念	60
3.3.2 微乳化液的性质	61
3.3.3 微乳化液的形成机理	62
3.3.4 形成微乳化液所需乳化剂量	63
3.4 乳化技术	64
3.4.1 制备乳化液的技术	64
3.4.2 乳化设备	68
3.4.3 制备乳化液时应考虑的几个影响因素	71
参考文献	73
4 乳化炸药的组分及其作用	75
4.1 形成连续相的油相材料	75
4.1.1 油相材料的作用	75
4.1.2 油相材料的选择	76
4.1.3 常用油相材料的种类与技术性能	77
4.1.4 一种新型油相材料——WQJ 型无灰清净剂	86
4.2 形成分散相的氧化剂水溶液	87
4.2.1 氧化剂水溶液的作用	87
4.2.2 氧化剂水溶液的选择	88
4.2.3 几种常用氧化剂盐的性能	93
4.3 密度调整剂	100
4.3.1 概述	100
4.3.2 密度调整剂的类别	101

4.3.3 化学气泡调节乳化炸药密度的工业技术	113
4.4 油包水型乳化剂	127
4.4.1 概述	127
4.4.2 失水山梨糖醇单油酸酯	132
4.4.3 聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂	142
4.4.4 复合乳化剂	162
4.4.5 硬脂酸盐乳化剂	167
4.5 其他添加剂	168
4.5.1 晶型改性剂	168
4.5.2 乳化促进剂	169
4.5.3 乳胶稳定剂	171
参考文献	175
5 乳化炸药的配方与生产工艺	181
5.1 乳化炸药的配方设计	181
5.1.1 氧平衡及其计算	181
5.1.2 乳化炸药的配方设计原则和要点	184
5.1.3 乳化炸药配方设计的数学方法	185
5.1.4 各组分含量与爆热和比容的关系	189
5.1.5 乳化炸药配方举例	192
5.2 乳化炸药的生产工艺	195
5.2.1 概述	196
5.2.2 间断式生产工艺	198
5.2.3 连续乳化工艺流程	204
5.2.4 国内典型连续化乳化炸药生产线举例	216
5.2.5 国外乳化炸药生产工艺举例	226
5.3 微机测控系统	232
5.3.1 概述	232
5.3.2 系统的构成及工作原理	238
5.3.3 自控系统的硬件组成	244
5.3.4 控制器的工作原理与模糊控制器	246
5.3.5 系统的软件设计	249
5.4 生产设备与生产线工程的设计	251
5.4.1 水相溶解罐的搅拌器设计	251
5.4.2 乳化器的设计	252
5.4.3 冷却器的设计	258
5.4.4 混合机或敏化机的设计	268

· X ·	目 录	
5.4.5	连续化生产线的工艺和工程设计	271
5.5	乳化炸药生产的安全性	274
5.5.1	乳化炸药燃烧爆炸事故举例与原因分析	274
5.5.2	提高乳化炸药生产的安全性	287
5.5.3	乳化炸药连续生产设备及工艺技术危险性评价	298
	参考文献	303
6	粉状乳化炸药、煤矿许用乳化炸药及其他品种	309
6.1	粉状乳化炸药	309
6.1.1	粉状乳化炸药的特点和组分	309
6.1.2	粉状乳化炸药的制备技术	312
6.1.3	粉状乳化炸药产品及生产工艺举例	316
6.1.4	粉状乳化炸药的性能	323
6.1.5	粉状乳化炸药的生产与使用安全性	330
6.2	煤矿许用乳化炸药	345
6.2.1	煤矿许用炸药的特点、分级和主要品种	345
6.2.2	瓦斯煤尘的爆炸原理和煤矿许用炸药的安全作用	346
6.2.3	煤矿许用乳化炸药与煤矿许用铵梯炸药的可燃气安全度比较	350
6.2.4	煤矿许用乳化炸药的组分、配方及制备工艺	353
6.2.5	煤矿许用粉状乳化炸药	359
6.3	乳化型震源药柱	363
6.3.1	概述	363
6.3.2	耐低温乳化型震源药柱	365
6.3.3	低爆速乳化型震源药柱	370
6.3.4	高威力乳化型震源药柱	373
6.4	高威力乳化炸药	377
6.4.1	提高乳化炸药爆炸威力的基本原理	378
6.4.2	乳化炸药组分和工艺条件对其爆炸威力的影响	378
6.4.3	添加高能材料的高威力乳化炸药	381
6.4.4	不添加任何高能物质的高威力乳化炸药	384
6.5	其他品种乳化炸药	387
6.5.1	小直径乳化炸药	387
6.5.2	含退役火药的乳化炸药	392
6.5.3	硬态不粘手乳化炸药	395
6.5.4	耐低温乳化炸药	396
6.5.5	抗酸性水乳化炸药	398
	参考文献	401

7 乳化炸药现场混制装填机械化	405
7.1 概述	405
7.1.1 现场混装机械化技术的优点	405
7.1.2 现场混装车的发展历程	407
7.2 车制乳化炸药	408
7.2.1 可泵送的脂膏状乳化炸药	409
7.2.2 乳化粒状铵油炸药（重铵油炸药 ANFO）	415
7.2.3 车制乳化炸药举例	422
7.3 可泵送脂膏状乳化炸药混装车	428
7.3.1 乳化炸药混装车的主要构成部分及其工作原理	428
7.3.2 国外乳化炸药混装车举例	435
7.3.3 BCRH-15 型乳化炸药现场混装车	439
7.3.4 BCJ 系列中小直径乳化炸药混装车	447
7.4 乳化粒状铵油炸药现场混装车	452
7.4.1 国内外乳化粒状铵油炸药的混制生产工艺与混装车举例	452
7.4.2 BCZH-15 型乳化粒状铵油炸药现场混装车	456
7.4.3 BCZH-25 型乳化粒状铵油炸药混装车	458
7.5 乳化炸药现场混装机械化爆破技术	460
7.5.1 车制乳化炸药的起爆	460
7.5.2 车制乳化炸药的不耦合装药爆破技术	462
7.5.3 乳化炸药现场混装预装药爆破技术	463
7.5.4 乳化炸药混装车水孔爆破的优越性	465
参考文献	466
8 乳化炸药的性能及其影响因素	469
8.1 理化性能及影响因素	469
8.1.1 外观状态及其控制	469
8.1.2 密度及其影响因素	475
8.1.3 内相粒子的大小与分布	477
8.1.4 抗水性	494
8.1.5 耐低温性能	497
8.2 乳化炸药的爆炸性能及其影响因素	498
8.2.1 爆轰敏感度	498
8.2.2 殉爆距离	503
8.2.3 临界直径	505
8.2.4 爆速	506

8.2.5	猛度	517
8.2.6	做功能力	520
8.2.7	TNT 当量	525
8.2.8	热化学能	528
8.2.9	沟槽效应	531
8.2.10	压力减敏	534
8.2.11	乳化炸药爆炸性能的其他影响因素	544
8.3	乳化炸药的冲击起爆过程	551
8.3.1	乳化炸药冲击起爆的实验测试结果	551
8.3.2	乳化炸药冲击起爆过程的理论分析	552
8.3.3	热点的形成	555
8.4	安全性能	557
8.4.1	概述	557
8.4.2	机械感度	557
8.4.3	热安定性	559
8.4.4	乳胶基质的爆轰感度	569
8.4.5	危险感度的实例及影响因素	571
8.4.6	有毒气体	575
	参考文献	576
9	乳化炸药的稳定性问题	587
9.1	乳化液稳定性理论的概述	587
9.1.1	早期的乳化液稳定性理论	587
9.1.2	乳化液稳定性理论的近代发展	590
9.1.3	乳化液稳定性的电理论	593
9.1.4	固体粉末的稳定作用	595
9.1.5	乳化液的分层、变型与破乳	597
9.2	与乳化炸药稳定性相关的物理性能试验结果	599
9.2.1	基质粒子大小的观测结果	599
9.2.2	界面膜强度对稳定性影响的试验结果	601
9.2.3	乳胶粒子带电性质对稳定性影响的试验结果	603
9.2.4	油水界面张力的测定及其影响因素	606
9.2.5	外相黏度对稳定性影响的试验结果	609
9.3	乳化炸药稳定性的影响因素	610
9.3.1	概述	610
9.3.2	油相材料对稳定性影响的试验结果	611
9.3.3	乳化剂对稳定性影响的试验结果	614

9.3.4	内相对稳定性影响的试验结果	622
9.3.5	添加剂对稳定性影响的试验结果	624
9.3.6	工艺条件对稳定性影响的试验结果	627
9.3.7	敏化剂对稳定性影响的试验结果	633
9.4	乳化炸药稳定性的理论分析	635
9.4.1	乳化炸药稳定性的破坏过程	635
9.4.2	界面膜的破裂过程	637
9.4.3	配方设计的稳定性考虑	640
9.4.4	渗透压的定义和零渗透压规则的导出	641
9.4.5	零渗透压规则的验证	642
9.4.6	乳胶体系的电学稳定机理	643
9.4.7	乳化炸药渗透溶胀机理	647
9.4.8	表面活性剂分子在界面膜的几何排列	648
9.4.9	Span-80 在乳化炸药储存过程中可能发生的化学反应	650
9.5	提高稳定性的技术途径	651
9.5.1	降低氧化剂盐水溶液的析晶点抑制晶体的析出和增长	651
9.5.2	恰当选择油相材料控制外相的黏度	653
9.5.3	合适的乳化剂种类及其含量	653
9.5.4	选择适当的添加剂	655
9.5.5	利用高分子技术提高乳化炸药的稳定性	656
9.5.6	利用凝胶化技术提高乳化炸药的稳定性	659
9.5.7	稳定工艺条件	660
	参考文献	661
10	乳化炸药的应用实例	665
10.1	概述	665
10.1.1	炮孔中的爆炸作用	665
10.1.2	最优爆破	666
10.1.3	影响乳化炸药选择的技术要点	667
10.1.4	在井巷掘进掏槽爆破作业中反向起爆的优越性	669
10.2	在露天爆破作业中的应用	672
10.2.1	乳化炸药袋装品或散装品在龙烟铁矿等露天矿的应用	672
10.2.2	乳胶与粒状铵油炸药掺和产品在美国马丁·康蒂露天煤矿 (Martin County Coal Mine) 的应用	674
10.2.3	散装乳化炸药在德兴铜矿的应用	677
10.2.4	乳化粒状铵油炸药在唐钢矿业公司棒磨山铁矿的应用	679
10.2.5	乳化炸药在蒙古国额尔登特公司露天矿的应用	681

10.2.6	BCRH-15 型混装车及 TM 系列乳化炸药在金堆城露天矿的应用	682
10.2.7	BCZH-25 型混装炸药车在俄罗斯大型矿山的应用	684
10.3	在地下爆破作业中的应用	686
10.3.1	乳化炸药在庞家堡铁矿中的应用	686
10.3.2	地下现场混装技术的应用	689
10.3.3	乳化炸药在“引滦入津”工程输水隧洞掘进施工中的应用	692
10.3.4	粉状乳化炸药在遂昌金矿矿山开采中的应用	694
10.4	在 VCR 方法中的应用	697
10.4.1	概述	697
10.4.2	爆破漏斗系列试验	698
10.4.3	球形药包崩矿	700
10.4.4	联合崩矿	702
10.4.5	主要技术经济指标	704
10.5	在煤矿开采中的应用	705
10.5.1	乳化炸药在淮北矿务局海孜矿的应用	705
10.5.2	许用乳化炸药在开滦矿务局的应用	709
10.5.3	在峰峰矿务局羊渠河矿和通二矿的应用	712
10.5.4	在徐州矿务集团有限公司三河尖煤矿的应用	714
10.5.5	煤矿许用粉状乳化炸药在抚顺矿务局老虎台煤矿的应用	715
10.6	在水下与特种爆破中的应用	718
10.6.1	在长江道人矶水道炸礁拓道中的应用	718
10.6.2	在洋山港水下炸礁爆破中的应用	721
10.6.3	在岩塞爆破中的应用	726
10.6.4	在冰凌爆破中的应用	730
10.7	在水电建设中的应用	732
10.7.1	现场混装车在水利建设中的应用	732
10.7.2	在三峡永久船闸一期和二期工程中的应用	737
10.7.3	混装车技术在开采堆石坝级配料中的应用	744
10.7.4	在三峡工程围堰拆除中的应用	747
10.8	在光面爆破、预裂爆破和城市拆除爆破中的应用	754
10.8.1	在空气间隔装药光面爆破中的应用	754
10.8.2	在大孔径预裂爆破中的应用	757
10.8.3	在高烟囱折叠拆除爆破中的应用	760
10.8.4	在广州体育馆拆除中的应用	761
	参考文献	764

11 乳化炸药的测试技术	769
11.1 概述	769
11.2 乳化炸药组分的测定	770
11.2.1 简述	770
11.2.2 水溶性物质及水相析晶点的测定	771
11.2.3 油溶性物质的测定	777
11.2.4 水分含量的测定	779
11.2.5 煤矿许用乳化炸药中消焰剂的测定	782
11.2.6 乳化炸药组分的测试结果举例	783
11.3 密度的测定	786
11.3.1 散装成品乳化炸药密度的测定	786
11.3.2 药卷装成品乳化炸药密度的测定	787
11.3.3 炮孔装药密度的确定	789
11.4 黏度和流变性的测定	789
11.4.1 黏度测定方法的分类	789
11.4.2 旋转法	790
11.4.3 堕球法	791
11.4.4 流变性的测试	791
11.5 粒子大小及其分布的观测	794
11.5.1 试样的制备	794
11.5.2 显微镜观测法	795
11.5.3 TAS 自动图像分析仪测量法	796
11.5.4 离心浊度计测量法	796
11.5.5 扫描电子显微镜测量法	797
11.6 乳化炸药稳定性的观测	798
11.6.1 动态平衡法	799
11.6.2 高低温循环试验法	800
11.6.3 常温储存试验法	800
11.6.4 电导和电泳测定	801
11.6.5 水溶性测试	802
11.6.6 显微观察法	803
11.6.7 溶胀率测定	803
11.7 抗水性的测定	804
11.7.1 实验室测定法	804
11.7.2 现场实测法	805
11.8 冲击波感度的测试	805

• XVI • 目 录

11.8.1	简述	805
11.8.2	殉爆距离的测定	806
11.8.3	隔板试验法	808
11.8.4	激励器和轻气炮法	811
11.9	安全性测定	815
11.9.1	热感度测定	815
11.9.2	热安定性测量	817
11.9.3	撞击感度的测定	820
11.9.4	乳胶基质的雷管感度测定	822
11.9.5	有毒气体产物的测定	823
11.9.6	煤矿许用炸药的安全度测定	829
11.10	爆轰性能的测定	837
11.10.1	爆速的测定	837
11.10.2	爆轰压力的测量和计算	842
11.10.3	爆温的测定	847
11.10.4	猛度的测定	850
11.10.5	压力减敏的测定	852
11.11	做功能力的测定	856
11.11.1	简述	856
11.11.2	铅铸扩孔法	856
11.11.3	水下爆炸法	859
11.11.4	圆筒膨胀试验	865
11.11.5	弹道抛掷法	867
参考文献		871
附录		877

概 论

1.1 工业炸药的技术进展

炸药在爆炸瞬间释放出大量能量，对周围物体产生强烈的破坏作用，是人们经常利用的巨大能源之一。人们经常将炸药这一类含能材料用于军事和生产建设之中，用于前者称为军用炸药，后者称为工业炸药。工业炸药在国民经济中有着广泛的用途，它广泛应用于农业、水利、交通、采矿等多种基础工业领域，是一种威力大而价格便宜的能源，对于经济建设和社会进步起到了非常重要的推动作用。本书着重介绍现代工业炸药最重要的发展形式——乳化炸药，但著者认为，在介绍乳化炸药之前，根据时间顺序简要叙述工业炸药的发展历程，对于理解乳化炸药的特点和发展是必要而有益的。

黑火药的发明至今已有两千多年的历史，而现代工业炸药的发明和大量应用不过才一百多年，且最近四十多年来又是世界工业炸药发展史上变化最多、进展最快的时期。下面将按照年代顺序，列述工业炸药发展史上的一些具有里程碑意义的主要发现和发明。

(1) 黑火药。黑火药是我国劳动人民发明的，是举世公认的我国古代四大发明之一。这一发明开创了人类利用炸药的第一个纪元——黑火药纪元，对人类的文明进步做出了重要贡献。远在公元前 220 年，我国劳动人民就初具黑火药的知识。唐、宋时期，我国用黑火药制作进攻性武器，用于军事上。大约在 11~12 世纪时，黑火药才开始传入阿拉伯国家，14 世纪传入欧洲。黑火药在矿业上的应用约为 1627 年。与原来的火烧法破裂矿岩相比较，黑火药爆破矿岩的效果大为提高。因此，黑火药在采矿工业中的应用被认为是标志着中世纪的结束和工业革命的开始。黑火药作为独一无二的炸药，一直使用到 19 世纪 70 年代中期，延续了数百年之久。

(2) 雷酸汞。1803 年英国霍华德 (Howard) 合成了雷酸汞，为雷管的发明奠定了基础。

(3) 硝化甘油和硝化棉。1845 年意大利索贝罗 (Sobrero) 发现了硝化甘油，1846 年瑞士舍恩比 (Schoenbein) 发现了硝化棉，这些发现为现代工业炸药的发展和实际应用提供了物质基础。

(4) 梯恩梯 (TNT)。1863 年威尔布拉兰德 (Wilbrand) 发现了梯恩梯。

(5) 达纳迈特 (Dynamite)。1865 年瑞典艾尔弗雷德·诺贝尔 (Alfred Nobel) 发明了达纳迈特——75% 硝化甘油和 25% 硅藻土组成的硝甘炸药。1875 年诺贝尔又以硝化甘油和硝化棉制成了胶质达纳迈特。由于达纳迈特具有优良的爆炸性能，因而迅速取代了黑火药，并无可争辩地应用到 20 世纪 30 年代中期。无疑，这种长期使用性代表着工业炸药的一个发展纪元——达纳迈特纪元。应当充分肯定，诺贝尔先生在现代炸药发展中所建立的卓越功勋。

一百多年来,达纳迈特在工程爆破中发挥了巨大的作用。但该类炸药敏感度高,有毒易引发头痛,再者成本也较高,因此需要研究降低敏感度的技术途径,以提高其使用的安全性和可靠性。瑞典尼特罗诺贝尔公司(Nitro Nobel AB)研制成功的喷射硝化和全自动的生产线,以及相应的产品达纳迈克斯(Dynamex),则是这种研究进展的典型代表之一。达纳迈克斯基本上保持了达纳迈特的优点,而安全性能大为改善。例如,达纳迈特的摩擦和撞击感度比该产品高四倍。

(6) 硝酸铵混合炸药。从18世纪中期开始,先后合成了许多威力大、稳定性好的炸药。如梯恩梯(1863年)、特屈儿(1877年)、苦味酸(1883年)、黑索今(1898年),为硝酸铵配制成多种混合炸药创造了条件。差不多就在诺贝尔发明达纳迈特的时候,奥尔森(Olsson)和诺宾(Norrbein)于1867年发明了用硝酸铵和各种燃料制成的混合炸药,奠定了硝铵类炸药与硝甘类炸药相互竞争发展的基础。直到1947年前后,在法国布雷斯和美国得克萨斯城两起船装硝酸铵肥料的灾难性大爆炸事故,显示了硝酸铵的爆炸潜能,才使得工业炸药的研究开发向硝铵炸药倾斜,从19世纪50年代开始进入硝铵爆破剂时代。现代工业炸药以硝酸铵为主要原料(含量为70%~90%)混合而成的铵梯炸药、铵油炸药、浆状炸药、水胶炸药、乳化炸药和重铵油炸药已逐步取代危险性大的达纳迈特炸药。

(7) 尼特拉蒙(Nitramon)。1934年美国杜邦公司在1992216和1992217号美国专利中透露了一种非硝化甘油、高含量硝酸铵的尼特拉蒙炸药。这个专利是如此有效,以致在1934~1955年间尼特拉蒙成为露天矿山和采石场爆破中最流行的工业炸药品种。与此同时,苏联也使用过一种称为狄那蒙的硝铵炸药,其主要组分是硝酸铵和木粉或其他可燃物。

我国早在20世纪30年代的抗日战争时期就发明和使用过由硝酸铵和液体可燃物组成的炸药,是铵油炸药的雏型。

(8) 铵油炸药和浆状炸药。工业炸药从20世纪50年代中期开始的现代爆炸剂纪元(或称硝铵爆破剂时代),其主要标志是铵油炸药和浆状炸药的发明和推广应用,分别于1955年和1956年发明,并用机械混拌,现场装药。

1) 铵油炸药。1943年底加拿大的康索利德台多矿山冶炼公司(Consolidated Mining & Smelting Co.)研究生产了称为普里尔(Prill)的多孔粒状硝酸铵。这种多孔粒状硝酸铵在生产过程中通过添加少量的硅藻土作为包覆层以防止硬化结块,这为铵油炸药的制造和炮孔装药机械化提供了方便的条件。

铵油炸药是美国的一个矿山于1954年在炮孔中以3.8 L柴油和36 kg多孔粒状硝酸铵的配比第一次试验成功的,但直到1955年才将它作为一类工业炸药大规模地用于矿山爆破中。1955年美国克利夫兰-克利夫矿山公司(Cleveland-Cliff Mining Co.)在密萨比和密歇根(Mesabi and Michigan)铁矿区进行了第一批大规模的粒状铵油炸药现场爆破。随着硝酸铵的种类不同,有粒状铵油炸药和粉状铵油炸药之分。粒状铵油炸药是由94.5%多孔粒状硝酸铵和5.5%柴油组成的,粉状铵油炸药通常是由硝酸铵、柴油和木粉组成的。例如我国1号铵油炸药是由92%硝酸铵、4%木粉和4%柴油组成的,露天铵油炸药则是92%硝酸铵、3%柴油和5%木粉组成的。

1958年加拿大铁矿公司(IOCC)和加拿大工业有限公司(CIL)实现了多孔粒状铵油炸药的现场装药机械化,1960年美国又在这个基础上发展成混装车。由于铵油炸药具有原料来源广泛、成本低廉、容易制备和实现机械化装药、不含梯恩梯、毒性小、使用方便

与安全等一系列优点，受到各国的普遍重视，发展极为迅速，早已成为矿山爆破中的主要炸药，其使用比例大致占 70% 左右。但是也应指出，缺乏抗水性和低的体积威力则是铵油炸药的主要缺点。

2) 浆状炸药。1956 年 12 月美国犹他大学 M. A. 库克 (Cook) 教授和加拿大铁矿公司 H. E. 法南姆 (Farnam) 发明的浆状炸药克服了铵油炸药的两个缺点。其极好的抗水性是通过下述独特思想所获得的，即将水添加到铵油炸药混合物中，然后使体系胶凝，以防止水的侵入或氧化剂的沥滤，而且密度较高，易沉入有水的炮孔底部。无疑，它的出现集中了现代化学和物理学的精华，打破了炸药基本理论中“水火不相容”的传统观念，使人们对于炸药的认识有了一个新的飞跃，是继达纳迈特之后，工业炸药发展史上又一次重大革命。

20 世纪 50 年代库克和法南姆集中研究和开发了 TNT 和铝粉敏化的浆状炸药，并实现了浆状炸药现场混装系统 (SMS)。1969 年美国杜邦公司生产了用甲胺硝酸盐 (MMAN) 敏化的浆状炸药。70 年代初期，非炸药敏化的小直径雷管敏感的浆状炸药 (包括品种、相应的包装机械和使用技术) 和低成本的含燃料油的气泡敏化的浆状炸药在许多国家相继问世，促进了浆状炸药的推广应用。我国从 1959 年开始研制浆状炸药，60 年代中期在矿山爆破作业中获得应用，其代表性品种是 4 号浆状炸药。70 年代初期，我国浆状炸药发展十分迅速，首先是胶凝剂 (田菁胶、槐豆胶) 和交联技术获得重要突破，继而品种不断增加，其典型代表有田菁 10 号浆状炸药、槐 1 号无梯浆状炸药、5 号浆状炸药和聚 1 号浆状炸药等。浆状炸药装药车与可泵送浆状炸药的出现，更好地满足了露天爆破作业的需要。1988 年以后浆状炸药被淘汰。

(9) 乳化炸药。乳化炸药是国外 20 世纪 60 年代末发展起来的新型抗水工业炸药，也是一类含水硝铵类炸药。早在 1969 年 6 月 3 日，由 H. F. 布卢姆 (Bluhm) 于 3447978 号美国专利中首次透露。因其具有优良的爆炸性能、抗水性能，原料来源广，工艺较简单，生产与使用安全性好，生产成本较低，不含梯恩梯，环境污染小，以及爆破炮烟浓度低等一系列优点，而得到各国工业炸药界的重视并竞相研究，发展速度之快前所未有，在工程爆破中得到了广泛应用。其具体发展情况将在本章第 3 节中叙述。

1977 年克莱 B. 发明的重铵油炸药是将粒状铵油炸药与乳胶基质混拌而成，这种乳化铵油炸药具有铵油炸药和乳化炸药的优点。

近几年，我国又成功研制出粉状乳化炸药 (具有自主知识产权)，它兼具了粉状工业炸药和乳化炸药的优点，同时克服了它们的缺点，药卷不易变形、储存稳定。这部分内容将在第 6 章详细叙述。

1.2 乳化炸药的定义与品种

1.2.1 乳化炸药的定义

在乳化炸药发展之初，我国对这类炸药的命名并不统一，比较流行的叫法有：乳化炸药、乳化油炸药、乳胶炸药、逆相浆状炸药等。著者曾就这类炸药的名称与许多同行交换过意见，考虑到这类炸药的制备技术和主要特点，多数专家认为，本书以采用乳化炸药较宜。因此，著者在引用有关文献时，不管原文献中的名称如何，则一律统称为乳化炸药。

乳化炸药泛指一类用乳化技术制备的油包水 (W/O) 乳胶型抗水工业炸药, 要给这类炸药下一个言简意赅的定义确实是相当困难的。通常认为, 乳化炸药是以氧化剂水溶液的微细液滴为分散相, 悬浮在含有分散气泡或空心玻璃微球或其他多孔性材料的似油类物质构成的连续介质中, 形成一种油包水型的特殊乳化体系。显然, 这样的定义是不能包括不含水的乳化炸药的, 然而这种无水的乳化炸药又是实际存在的。

为进一步比较乳化炸药和浆状炸药 (水胶炸药), 表 1-1 列述了该两类炸药的组成。图 1-1 描绘了乳化炸药和浆状炸药的生产工艺流程。

表 1-1 乳化炸药和浆状炸药的组成

组分分类		乳 化 炸 药		浆 状 炸 药	
		可能添加的组分名称	含量(质量分数)/%	可能添加的组分名称	含量(质量分数)/%
氧化剂		AN、SN、CN、SP、AP、UN、HNO ₃	50 ~ 85	AN、SN、CN、SP、AP	50 ~ 80
可燃剂		非水溶性可燃物 (如石蜡、燃料油等)	2 ~ 7	液体或固体可燃物 (水溶性、非水溶性均可)	2 ~ 10
水			8 ~ 15		6 ~ 20
水溶性增稠剂		很少使用		古尔胶、田菁胶、淀粉等	0.5 ~ 4
表面活性剂		HLB 值为 3 ~ 7 的乳化剂、高分子乳化剂或复合乳化剂 (如 M-201, Span-80 等)	0.5 ~ 2.5	水溶性表面活性剂, 如十二烷基磺酸钠, 也可不加	0.1 ~ 1.0
敏化剂	水溶性的	不添加或加 MMAN、HN 等	0 ~ 30	MMAN、HN、MEAN、EGMN	5 ~ 30
	非水溶性的	铝粉、硝基化合物, 也可不加	0 ~ 15	铝粉、硝基化合物	0 ~ 25
敏化气泡		玻璃微球、膨胀珍珠岩、化学发泡剂	15 ~ 35 (体积分数/%)	玻璃微球、膨胀珍珠岩、化学发泡剂	15 ~ 35 (体积分数/%)
少量添加剂		稳定剂、乳化促进剂、晶型改性剂	0.05 ~ 1.0	通常不添加或添加稳定剂等	0.5 ~ 2.0

注: AN—硝酸铵; SN—硝酸钠; CN—硝酸钙; SP—高氯酸钠; AP—高氯酸铵; UN—硝酸脲; HN—硝酸; MMAN—硝酸甲铵。



图 1-1 乳化炸药 (a) 和浆状炸药 (b) 生产工艺流程图

表 1-1 和图 1-1 说明, 乳化炸药就其基本组成来说, 与浆状炸药等含水炸药相比, 没有本质上的区别, 但是各个组分在体系中所起的作用、体系的内部结构、外观形态和制备工艺等则是迥然不同的。浆状炸药是以硝酸铵等无机氧化剂盐的水溶液为连续相, 非水溶性的可燃剂、敏化剂 (固体或液体) 为分散相构成的凝胶体系, 属于水包油型 (O/W) 的范畴。也就是说, 浆状炸药是由氧化剂、敏化剂、水溶性胶体和非溶解的固体粒子的浓度以及水分含量所控制的, 通过固定水溶性组分的方法来防止固液分凝和液液分层。而乳化炸药是以氧化剂水溶液为分散相, 非水溶性组分为连续相构成的乳化体系, 属于油包水型。它是通过油包水的物理内部结构来获得良好的抗水性能和防止组分分离的。

由于乳化炸药的氧化剂水溶液呈微细液滴存在, 氧化剂与可燃剂接触紧密充分, 爆轰易于激发和传递, 因此乳化炸药通常是不添加敏化剂的, 只需要普通组分的巧妙结合就可以了。但是在乳化炸药的组分中, 油包水型乳化剂则是不可缺少的关键组分。必要时, 也需要向其中添加诸如乳化促进剂、晶型改性剂和乳胶稳定剂等少量添加剂, 以改进其性能。

概括地说, 乳化炸药包括四种主要组分, 形成三个乳化相, 即:

(1) 形成分散乳化相的无机氧化剂盐的水溶液组分。它是制备乳化炸药的基础, 基本上是由硝酸铵加热溶解于水中形成的。当然, 也可以包含其他水溶性的可与乳胶配伍相容的氧化剂, 如硝酸钠、硝酸钙、硝酸钾、硝酸钡、硝酸锌、高氯酸铵、高氯酸钠、高氯酸钙、硝酸甲胺、硝酸脲等。

(2) 形成连续乳化相的碳质燃料组分。一般地说, 任何黏度合适的石油产品均可选作乳化炸药的碳质燃料组分。其选择原则是, 既要形成稳定的油包水型乳胶, 又要使乳化体系在确定的温度下变得稠厚, 不能流动。这就要求碳质燃料组分具有随着温度的变化能提供不同黏稠度的能力。柴油、重油、机油、白油、凡士林、复合蜡、石蜡、微晶蜡、褐煤蜡、蜂蜡、鲸蜡或是它们的混合物等都是可供选择的燃料。无疑, 其他许多有机化合物, 如烯烃、芳烃、环烷烃、高级醇、饱和脂肪酸类等也是可用的。

(3) 形成分散乳化相的敏化气体组分。一般地说, 该组分是以第三相加人的, 既可以是呈包覆体形式的空气, 也可以通过添加某些化学物质 (如亚硝酸钠等) 发生分解反应产生的微小气泡, 还可以是封闭性夹带气体的固体微粒 (如, 空心玻璃微球、膨胀珍珠岩微粒、树脂空心微球等)。

(4) 油包水型乳化剂。经验表明, HLB (hydrophile lipophile balance——亲水亲油平衡) 值为 3~7 的乳化剂多数可以选作乳化炸药的乳化剂, 可以是一种乳化剂, 也可以是两种或两种以上的乳化剂组成的复合乳化剂, 例如, 失水山梨糖醇单油酸酯、木糖醇单油酸酯 (或混合酸酯) 等。聚异丁烯丁二酰亚胺类高分子乳化剂是一类非常有效的乳化炸药用乳化剂, 由于聚合度的不同和添加组分的变化, 可供选用的品种是相当多的, 也是相当灵活有效的。

1.2.2 乳化炸药的品种

1.2.2.1 品种分类

乳化炸药的分类方法有多种。一般地说, 按爆轰敏感度可分为雷管敏感的乳化炸药和非雷管敏感的乳化炸药; 按使用目的可分为岩石型乳化炸药和安全型乳化炸药; 按包装形式和产品形态可分为药卷品、袋装品、散装品、乳胶溶液产品和乳胶与铵油炸药的掺和产

品等五种。这里仅对这五种产品作些简要叙述:

(1) 药卷状的乳化炸药。药卷状的乳化炸药均是雷管敏感的,使用时不需要安装起爆药包。这种药卷品通常是在炸药厂生产的,其成品要求有较长的储存期。药卷品的包装材料有浸蜡纸、涂布塑料薄膜纸和聚乙烯等。药卷品主要是以小直径($\phi 25 \sim 50\text{mm}$)药卷直接装入炮孔中使用的,用1只8号工业雷管在孔底反向引爆或在孔口直接起爆。我国EL系列、RJ系列乳化炸药,美国阿特拉斯火药公司的波沃麦克斯(Powermex)系列乳化炸药等便是这种药卷品的典型代表。

(2) 袋装的乳化炸药。袋装的乳化炸药通常是大直径的,其包装材料通常是聚乙烯塑料袋或是涂布塑料薄膜的牛皮纸筒。这种袋装品多半是雷管不敏感的,爆破时需要使用起爆药包。它可以整袋(筒)直接装入炮孔,也可以在现场割开包装袋将其散装于炮孔中。我国EL-106和CLH系列乳化炸药即是这种袋装品。

(3) 散装的乳化炸药。散装乳化炸药多数是雷管不敏感的产品。通常是在爆破现场混合制备的,通过混装车或泵送车直接装入炮孔中。由于使用装药车的类型不同,其混合装药方式也有两种:其一是将原料运送到爆破现场附近,全部从原料开始在同一汽车上进行乳化混合,然后用泵将其直接泵入炮孔里,这种方法叫混装车方式。例如,加拿大工业有限公司的格玛斯特(gelmaster)系统和相应的BL系列乳化炸药;其二是将在固定工厂里已经乳化好的乳胶基质运送到现场,然后在卡车上混入敏化材料和其他固体物料,再用泵注入炮孔,这种方法叫泵送装药车方式。例如,美国杜邦公司(Du Pont)的EM182型泵装车 and 相应的托威克斯E(Tovex E)乳化炸药。

(4) 乳胶溶液产品。乳胶溶液实际上是一种半成品,它是一种不含爆炸组分的乳胶基质溶液。它具有低的配料成本和低的运输成本,在美国它可以作为普通氧化剂水溶液进行运输。乳胶溶液虽然也可以直接使用,但多数情况下是将它运送到现场再进行敏化混合制成成品使用的。美国杜邦公司的托米克斯E(Tomix E)就是一种乳胶溶液产品。

(5) 乳胶与铵油炸药的掺和产品。这种掺和产品是由高能量的乳胶与多孔粒状铵油炸药混制而成的,乳胶的含量可以是0%到100%。当散装时,这种产品的每米炮孔的能量比普通铵油炸药高40%。当包装时,它可以在潮湿炮孔中使用,具有一定的抗水性能。该掺和物是乳化炸药与铵油炸药互相渗透的产品,具有较强的生命力。我国北京矿冶研究总院研制的BME系列乳化粒状炸药、美国阿特拉斯公司的波沃AN(Power AN)都是这种掺和产品。

1.2.2.2 品种举例

乳化炸药的研究发展工作在我国和美国、瑞典、日本等许多国家都十分盛行,生产厂商(公司)就有数十个之多,品种不下百种,这里只以表格的形式列举一些品种实例(见表1-2)。

表 1-2 乳化炸药的品种实例

国 别	单位(公司)名称	牌 号			
		药卷品与袋装品	散装品	乳化 ANFO	乳胶溶液
中 国	北京矿冶研究总院	EL, CLH, SB 系列	CLHB 系列, EL-106	BME 系列	
	长沙矿山研究院	RJ 系列			
	武钢矿山研究所	WR-5			

续表 1-2

国 别	单位(公司)名称	牌 号			
		药卷品与袋装品	散装品	乳化 ANFO	乳胶溶液
中 国	南岭化工厂	RJ 系列		乳化 ANFO	
	抚顺煤炭研究所	安全型、岩石型			
	抚顺 11 厂		露天-111, 112 型		
美 国	阿特拉斯	波沃麦克斯 120, 140, 420, 440, 460, 840	艾皮克斯系列	波沃 AN	
	杜 邦	托威克斯 E, EA, 881	散装托威克斯 E	特种 ANFO 25, 50, 70	托米克斯 E
	埃列克	埃列迈特 22, 42, 62, 82 型, PX-2 型	埃列吉尔 312		
瑞 典	诺贝尔	埃马利特 A, B, K, M	埃马利特 W, X	埃马纳	
加拿大	工业有限公司		BL-838, 853, 854, 860, 862, 863, 866, 895		

1.3 乳化炸药的发展

众所周知,一个多世纪以来,在工业炸药的发展过程中,硝甘类炸药和硝铵类炸药各自循着两个不同的方向发展着,彼此竞争着。人们一直在努力寻求降低达纳迈特等硝甘类炸药的敏感度,就是说在保证炸药性能的前提下,设法提高其安全性能。而硝铵类炸药则是循着提高爆轰敏感度的方向向前发展,以达到使用的可靠性和有效性。就这个意义上讲,乳化炸药正是为了解决这些问题而研究发展起来的,它的出现使两类炸药逐渐趋于同一发展水平上。因为在乳化炸药体系中,由于硝酸铵等氧化剂水溶液与乳化剂、油相材料的接触面积大而紧密,氧化剂与还原剂间的距离与单质炸药分子中的氧化还原基团的距离相接近,其爆轰激发、传播及其他爆炸性能等方面具有理想的特征(例如,乳化炸药的爆速接近于理论值),显示出与一般混合炸药众多不同的特点。就是说,要使乳化炸药的性能综合达到达纳迈特的水平是非常可能的,安全性能则大大优于达纳迈特,与普通硝铵类炸药相类似,因此可以认为它兼顾了上述两类炸药的特点。正因如此,乳化炸药作为一类新型的抗水工业炸药,很快被人们普遍接受与重视。这是总的情况,下面将简单叙述一下乳化炸药发展的主要历程。

1.3.1 乳化炸药的主要发展历程

虽然最早出现的乳化炸药雏型是 1961 年美国工业溶剂公司(Commerical Solvents Co.)的 R. S. 埃格利(Egly)等将 W/O 型乳化液混合于普通含水浆状炸药中制成的,1963 年美国阿特拉斯化学工业有限公司(Atlas Chemical Ind Ltd.)的 N. E. 格里克(Gehrig)进一步设计了只有 W/O 型乳化液的乳化炸药,并且各自发表了专利,然而在乳化炸药的发展过程中,第一次比较全面地阐述乳化炸药技术的乃是美国阿特拉斯化学工业公司的

H. F. 布卢姆。因而人们普遍认为，油包水型乳化炸药是布卢姆于1969年6月3日首次透露的。布卢姆透露的乳化炸药是非雷管敏感的，使用时需要借助中继起爆药包来引爆。显然，这种大直径非雷管敏感的乳化炸药非但不能满足小直径炮孔爆破的需要，即使在大直径炮孔中使用也是不太方便的。此后，美国阿特拉斯火药公司、杜邦公司、帝国化学公司美国有限公司（ICI America Inc.）、埃列克化学公司（Ireco Chemicals）等都积极参与乳化炸药的新品种、新设备、新工艺和乳化剂等方面的研究工作，迅速取得了进展，并相继发表了不少专利。

1972年美国杜邦公司的G. R. 卡特莫尔（Cattermole）叙述了利用有机胺硝酸盐（如一甲胺硝酸盐）提高爆轰敏感度的配方与制备工艺，提供了一种能在小直径25~76mm（1~3in）炮孔内稳定传爆的乳化炸药。

1973年英国帝国化学公司美国有限公司的查尔斯·G. 韦德（Charles G. Wade）先后公布了含有吸留气体的乳化炸药和含有铈离子催爆剂的乳化炸药等两个专利，虽然改进了乳化炸药的爆轰敏感度，但需要添加爆炸性配料或催爆剂。

1973年11月杜邦公司的E. A. 托米克（Tomic）发表了以硬脂酸铵或碱金属硬脂酸盐作乳化剂制备不粘袋的油包水型乳化炸药的专利，其主要特点是使用硬脂酸盐作乳化剂，因为按照HLB值，硬脂酸盐是属于水包油型乳化剂，而托米克却用它制备油包水型乳化炸药。

1977年阿特拉斯火药公司的查尔斯·G. 韦德提出了不添加炸药类敏化剂及其他有机胺硝酸盐敏化剂，可用1只6号雷管可靠引爆的乳化炸药，并向美国、日本等国申请获准了专利，其主要特点是借助粒度适宜、质量良好的空心玻璃微球的敏化作用，使其具有雷管敏感度。

1978年韦德等又获准公布了关于油包水型乳化炸药的连续生产工艺与设备的美国专利。应该说，这个专利的发表和韦德关于“差别万岁”（Emulsions-Viva La Difference）一文在美国第四届炸药与爆破技术年会（1978年）上的发表，标志着乳化炸药进入了工业化生产和现场应用阶段，并作为一类新型抗水工业炸药引起人们的浓厚兴趣。尔后，关于乳化炸药的密度调整技术、复合乳化剂、乳化设备与工艺、乳化炸药现场混装车、无水乳化炸药、乳化凝胶炸药、乳化铵油炸药等新专利不断获准公布，可见乳化炸药技术发展迅速日趋完善。

最早使小直径雷管敏感的纸包装的乳化炸药实行商品化生产的公司是美国阿特拉斯火药公司。据称，该公司能提供不同规模的乳化炸药连续化生产技术和成套设备，露天爆破作业使用的乳化炸药混装车，生产、销售各种不同规格的乳化炸药成品。现在能出售乳化炸药技术专利，提供咨询服务或生产销售乳化炸药商品的公司（或研究单位）不断增多，主要有：美国阿特拉斯火药公司、杜邦公司、埃列克化学公司、瑞典尼特罗·诺贝尔公司、日本油脂、日本化药和我国的北京矿冶研究总院、长沙矿山研究院、抚顺煤炭研究所、龙烟铁矿201厂、红旗化工厂、南岭化工厂，等。其中诺贝尔公司在世界各地的活动最为积极。

1.3.2 乳化炸药的优势

我国乳化炸药的开发研制工作基本上与世界各国同时起步。实践证明，乳化炸药的生

产工艺和设备较简单,机械化、自动化程度高,生产效率高,且原料来源广,不含有毒成分,不污染环境,不怕水,成本低(比铵梯炸药成本低10%~15%),除爆轰感度外,其他感度都低于铵梯炸药。和传统的粉状铵梯炸药相比较,用于井下爆破时,无空气间隙效应,爆炸后生成的有毒气体少(大约少一半),可改善作业环境,炮孔利用率高,炸药单耗低,吨煤炸药消耗量低于铵梯炸药。通过检测,乳化炸药对瓦斯煤尘的安全性及其他安全性能均高于铵梯炸药,目前一、二、三级煤矿许用乳化炸药均已通过国家安全检测中心的技术鉴定,并已推广使用。而且生产过程中,用人少,比如我国年产4000t的乳化炸药工厂只需10~20人,而生产同样产量铵梯炸药至少需要80人。随着生产工艺连续化、自动化程度的进一步提高,乳化炸药在这方面的优势显得越发明显。另外,乳化炸药既可工厂化生产直径为25~100mm的药卷品,也可在混装车上就地配制、加工、装填,既可做成膏状,也可做成粉状的特点,使其使用范围更加宽广。

粉状乳化炸药是乳化炸药中的一个新品种,它突破了传统乳化炸药体系的概念,其最终产品外观不再是乳胶状,而是以极薄油膜包覆的硝酸铵等无机盐晶体形成的粉末。它保持了乳化炸药体系中氧化剂与可燃剂紧密充分接触的特点,在组分性能方面有新的突破,兼具粉状炸药和乳化炸药的优点,具有良好的抗水性和储存性。

乳化铵油炸药也称重铵油炸药,它是粒状铵油炸药和乳胶基质的混合物,因而它既保持了乳化炸药的优良性能,又有铵油炸药经济的特点,既能用于露天、水孔作业,又能用于井下装药。它的问世,标志着矿用炸药的发展跃上一个新台阶,为工业炸药开辟了新的、更大的市场。

图1-2为据不完全统计绘制的我国工业炸药从建国初期到20世纪90年代产量变化曲线。表1-3给出1988年至1997年煤炭行业炸药年产量,由表1-3可知,铵梯炸药产量逐步下降,乳化炸药和铵油炸药逐步提高。

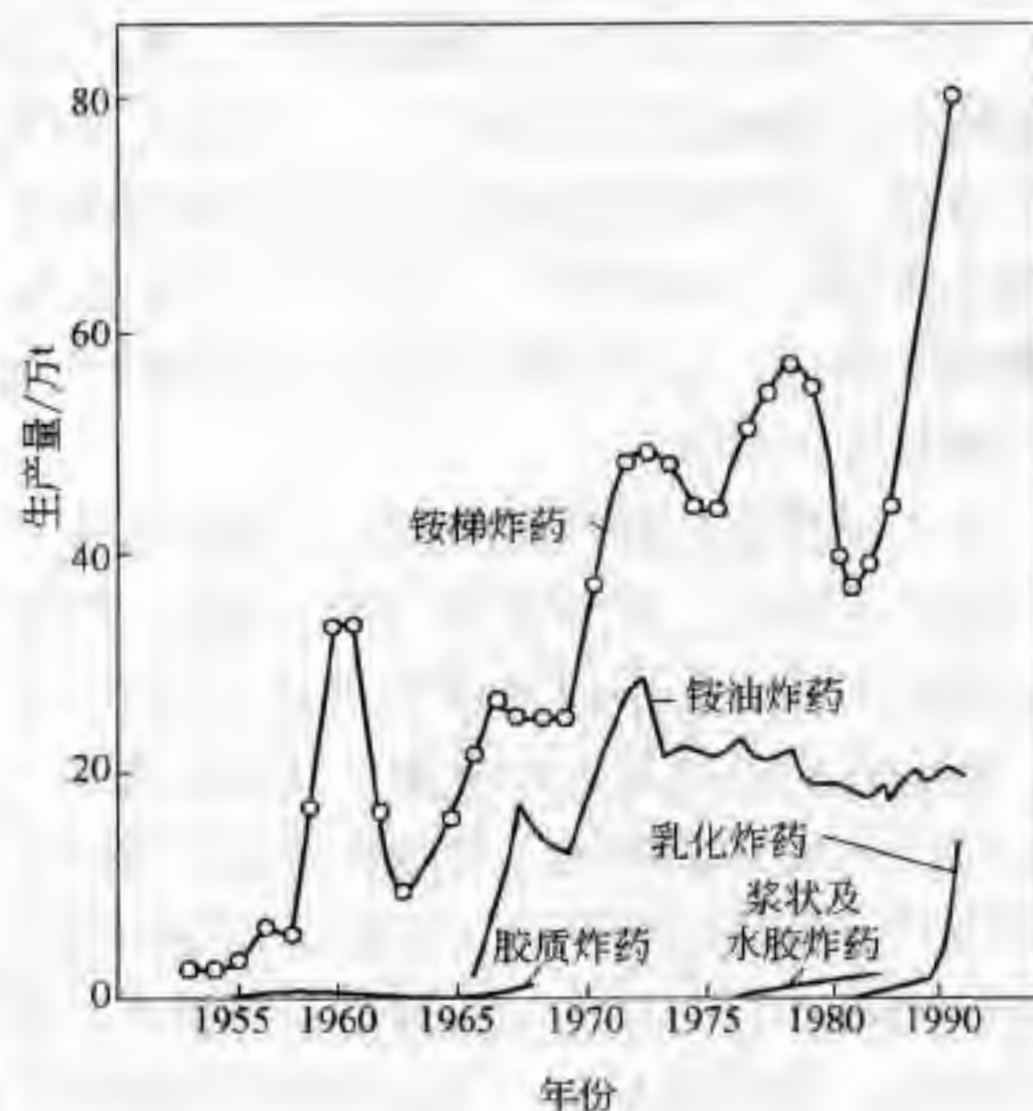


图1-2 我国工业炸药历年产量简况

表1-3 煤炭行业工业炸药产量统计

炸 药 名 称	年产量 / 万 t					
	1988 年	1993 年	1994 年	1995 年	1996 年	1997 年
铵梯炸药	2.0	18.7	19.5	19.2	20.0	17.0
乳化炸药	1.2	2.3	2.8	3.4	3.8	4.0
铵油炸药	2.9	2.7	2.8	2.5	3.1	3.3
水胶炸药	0.8	0.7	0.6	0.7	0.9	1.5
浆状炸药	0.02					

粉状铵梯炸药作为一代产品,在世界上经历了近一个世纪,我国也有半个世纪,对人类做出了贡献。但无论产品本身、生产条件和使用效果,都存在一定的先天不足。随着科技的进步,更新换代势在必行。硝化甘油类炸药和水胶炸药,虽有各自优势。但不适合我国资源情况和整个工业发展基础的国情,不会成为长远发展和适宜品种。乳化炸药因其具有的独特优势,成为我国大力推广的一类工业炸药,图 1-2 和表 1-3 所示仅是乳化炸药在我国发展的初期阶段。事实上,乳化炸药在我国的发展现状表明,目前乳化炸药已经发展成为我国工业炸药的主导品种。

1.3.3 我国乳化炸药的发展现状

我国的乳化炸药是 20 世纪 70 年代末开始研制的。表面活性剂能够改善浆状炸药性能的事实,启发我国科技人员努力探索改变浆状炸药内部结构的研究工作,北京矿冶研究总院引入乳化技术,首先发明了我国第一代乳化炸药——EL 系列乳化炸药,并在宣化龙烟铁矿完成工业试生产,于 1980 年 9 月通过冶金部组织的技术鉴定。它采用间断式工艺生产,年产 1500t,其产品在矿地下、露天的采掘(剥)爆破作业中和“引滦入津”工程的隧道掘进爆破作业中进行了广泛应用,取得了令人满意的效果。EL 系列乳化炸药的问世,对乳化炸药在我国冶金矿山的发展起到了积极的推动作用,开创了中国现代含水工业炸药技术和产品新时代。经过 20 多年的发展,炸药品种从单一到多样化,并形成了 BGRIMM 品牌——北京矿冶研究总院系列乳化炸药配方、生产工艺与设备统称为 BGRIMM 乳化炸药生产技术。

为了改变乳化炸药间断式生产线存在生产规模小、设备陈旧、技术含量不高、安全隐患比较多等缺陷,20 世纪 90 年代后期,我国各研究院(所)以及有研发实力的企业对乳化炸药技术和设备不断地进行改进和完善,使乳化炸药工艺和设备有了长足的发展和进步。随着炸药生产技术的发展,乳化炸药进入了一个以提高产品质量和降低成本、改进工艺为中心的发展新阶段,特别是在生产线的自动控制方面取得了很大的进步。PC 控制系统的应用,使乳化炸药生产自控过程趋向智能化,现在微机控制连续化生产工艺已经成为主流,包括应运而生的一些装备也日渐成熟和被生产企业所认同,如:各种乳化器、连续冷却装置、连续敏化机、自动装药机和连续中包技术等。近年来,从工艺设备、产品种类、技术水平、产品质量,到生产规模都有了长足的发展。

原始的间断式生产作业方式正被先进的连续化生产线所替代。国内已有不少单位,如北京矿冶研究总院、长沙矿山研究院等,均已设计制造出各具特色的连续化生产线,并在全国范围内进行广泛推广。同时,我国的乳化炸药产品与生产技术除向港、澳地区销售外,还已走向国际市场,向周边国家以及非洲国家等地出口,生产技术向国外转让。例如,由北京矿冶研究总院提供技术与设备,于 1994 年底在蒙古国建成一座年产 1 万 t 的乳化炸药厂,采用连续乳化和间断乳化相结合的工艺,可以生产两种不同雷管感度和不同适用条件的多品种炸药,并能与装药车配套完成有水炮孔的预装药,该生产线采用集中控制,对炸药生产的计量、温度、液位实现了微机监测和自动控制。

目前,我国乳化炸药生产厂家已遍及全国 24 个省、市和自治区,乳化炸药产品的生产企业约占全国民爆器材企业的一半,年生产量快速增长。表 1-4 列出了 1996 年至 2006 年我国乳化炸药生产量及其所占工业炸药总产量的比例。由表 1-4 可见,我国乳化炸药在

20 多年里得到了很大的发展,特别是近几年的生产规模保持稳步上升的趋势。

表 1-4 1996 年至 2006 年乳化炸药年生产量及其在工业炸药总产量中所占的比例

年 份	1996 年	1997 年	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	2006 年
乳化炸药年产量/万 t	18.5	19.4	21.9	23.6	24.8	31.2	39.3	52.5	69.7	88.58	109.30
占工业炸药总量的比例/%	14.4	15.5	17.0	18.8	19.4	22.7	25.16	28.36	32.27	36.8	41.9
比上年增加/%	4.0	4.9	12.9	7.8	5.1	25.8	26.0	33.6	32.8	27.1	23.4

我国乳化炸药的年生产量逐年增加,2005 年我国乳化炸药总产量第一次超过粉状铵梯炸药,2006 年突破 100 万 t (见表 1-4),2007 年度乳化炸药占工业炸药总产量的比重已达 47.4%。显然,乳化炸药已经成为我国工业炸药的主导产品,并已形成多品种和系列化,满足了国内各类工程爆破的需要。作为一个例子,图 1-3 给出 2007 年度我国各品种工业炸药的产量比重(摘自《中国爆破器材行业工作简报》2008 年第 2 期)。表 1-5 给出了我国 2007 年工业炸药生产总量构成。

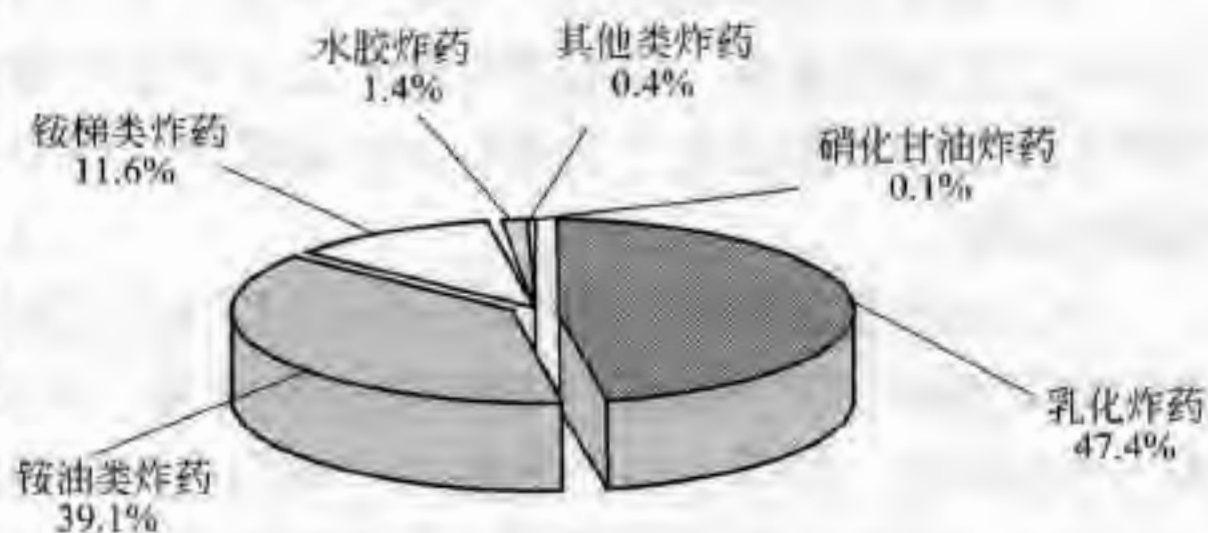


图 1-3 2007 年度工业炸药产量比例

表 1-5 2007 年度我国各种工业炸药的总产量

产品名称	硝化甘油炸药	铵梯炸药	铵油炸药	水胶炸药	乳化炸药	其他工业炸药	合 计
产量/t	2074	331843	1118640	41442	1359483	11424	2864906

为了适应大中型矿山和土石方工程机械化、自动化、规模化爆破作业,还开发研制了乳化炸药和乳化粒状铵油炸药现场混装车。现场混装车不仅提高了乳化炸药生产和使用的机械化、自动化水平,提高了装药效率和爆破效果,降低了炸药成本和采矿成本,更重要的是大大提高了炸药生产和使用的安全性。

随着研发实力和生产技术水平的提高,我国乳化炸药生产的某些技术已经处于国际先进水平,职业安全和卫生条件也有了明显的提高和改善。进入 21 世纪以来,新产品、新技术、新工艺、新装备不断涌现,取得了世人瞩目的成就。

1.3.4 我国乳化炸药的成果与发展方向

1.3.4.1 我国乳化炸药取得的主要成就

由于我国有关部门的领导和技术人员对乳化炸药技术给予了足够的重视,开展了卓有成效的工作,因此发展非常迅速,无论是在配方、性能、测试方面,还是在生产工艺、设备和自动控制等诸多方面均取得了显著的成绩。仅 BGRIMM 乳化炸药就发展为岩石型雷管敏感乳化炸药、露天乳化炸药、耐低温乳化炸药、粉状乳化炸药等 9 个系列 40 多个品种,可满足不同用途的使用要求。概括地讲,我国乳化炸药取得的成就主要表现为:

(1) 优化配方,提高乳化炸药的稳定性和爆轰感度,使小直径乳化炸药($\phi 20 \sim 30\text{mm}$)能可靠起爆并稳定爆轰,并使乳化炸药具有其他的特殊性能。例如:具有抗压死

性能、适应特殊爆破环境（如，在易与乳化炸药反应的硫黄铁矿中使用）、具有耐低温性能（即在低温条件下乳化炸药仍能可靠起爆），稳定性和爆轰性能均较好。

（2）能够满足各种不同矿岩地质条件、不同爆破作业要求的乳化炸药品种（见表1-2）不断涌现，产品性能日趋完善稳定，形成了独具我国特色的品种系列，基本上能满足各类工程爆破的需求，包括露天矿用、地下矿用、煤矿用、水下爆破用、石油震源弹用，以及特殊用途等多品种不同性能的乳化炸药。露天矿用乳化炸药主要用于台阶有水炮孔或洞室爆破，一般不具有雷管感度，采用中继加强药包起爆。地下矿用乳化炸药主要用于炮孔直径小于100mm的爆破作业或地面小直径炮孔中，具有稳定的雷管感度。

（3）根据我国具体情况，拟定了比较合理的生产工艺及其条件控制，既有间断生产工艺和与之配套的设备，也有连续生产工艺及相应的设备仪表。同时，比较深入地研究了乳化炸药特定体系的乳化工工艺条件和影响因素，提出了一些行之有效的提高乳化炸药稳定性的技术途径。

（4）通过选择不同品种和不同黏度的油相材料及其搭配，可使乳化炸药的外观状态从柔软的浆糊体变化到坚韧的不粘袋的胶状体。同时注意了乳化炸药与铵油炸药的相互渗透，互为补充，研究、生产和使用了粉状乳化炸药，收到了较好的技术经济效果。

（5）在寻求合适的油相材料、新型与复合乳化剂、密度调整技术等方面积累了比较丰富的实践经验，制订了一套切实可行的技术措施，大大降低了乳化炸药的成本。

（6）在矿山爆破作业的使用实践中，逐步摸索掌握了乳化炸药的性能特点和合理使用的规律性，可以根据不同矿岩的特性，比较恰当地选择不同的品种和确定搭配使用的比例，从而获得较佳的技术经济效果。

乳化炸药取得的进展和显示出的性能特点，已经确立了它在工业炸药中的竞争发展优势。由于发展迅速，我国乳化炸药经过20多年的发展，已经在国内形成了一个独立的、比较完整的抗水工业炸药体系，乳化炸药品种、工艺路线出现了百家争鸣的局面。

1.3.4.2 我国乳化炸药今后的发展方向

著者在综合分析国内外乳化炸药发展的基本动态后，就今后怎样向前发展，需要深入研究哪些问题等几个方面，提出如下看法：

（1）系统开展乳化炸药基础理论的研究。它应包括：1）影响乳化炸药稳定性的因素及其各种添加剂的研究；2）乳化剂的品种（包括复配品种）、质量及合理添加量的研究；3）乳化炸药基质流变特性的测定与研究；4）乳化炸药的爆炸性能特点及其影响因素的深入研究。

（2）工艺与设备的研究。它应包括：1）全连续化、全自动化生产新工艺、新设备和新技术的研究；2）高效乳化器和连续乳化工工艺及其相应冷却系统的研究；3）探索超声波乳化、静态乳化等无机械剪切乳化新技术；4）高效率包装机及其计量控制系统的研究；5）提高商品型乳化炸药、粉状乳化炸药生产能力的研究；6）可泵送乳化炸药现场制备、现场装填技术及其产品性能的提高与完善。

（3）自动控制的研究。主要包括：1）生产工艺合理参数及条件控制系统的操作可信度及动作执行可靠性的研究，以实现自动加料和完善精确计量；2）提高自动控制程度，最大限度地减少操作人员，逐步实现生产过程的遥控化研究；3）提高自动监测和控制的灵敏度的研究，当出现工艺参数异常时，保证自动调节的准确性及在线实时性；4）提高

连续式生产线对系列化乳化炸药产品生产的适应性研究。

(4) 安全性的研究。它应包括: 1) 提高乳化炸药生产工艺和设备的本质安全性和生产安全技术水平的研究; 2) 在线设备的适用性、可靠性、可操作性、安全性的完善和提高; 3) 减少乳化炸药工序级次, 降低设备转数的研究; 4) 减少物料输送系统压力的研究; 5) 降低水相、油相、乳化过程的温度指标的研究。

(5) 品种系列化的研究。它应包括: 1) 具有足够的爆炸威力、配方合理、各种性能优良、成本低廉、几乎没有污染、高安全的新品种研究; 2) 进一步提高乳化炸药的稳定性和储存期; 3) 廉价高效的原材料研究, 尤其是高效乳化剂和廉价油相材料的研究; 4) 成本低、工艺简单、安全性高、稳定性好、爆轰性能高的敏化方式研究; 5) 不同品种与矿岩特性匹配的研究; 6) 适应各种特殊要求的乳化炸药品种研究; 7) 进一步注意发挥乳化炸药、铵油炸药与粉状炸药的优点, 使其互相渗透, 互相补充, 互为一体。

(6) 使用技术的研究。它应包括: 1) 装药机械化(包括露天混装车与地下装药器)的研制与合理使用; 2) 不同种类炸药的组合装药。

(7) 分析测试技术的改进。稳定、可靠、精确、便捷的分析和测试技术与仪器, 能够为乳化炸药的快速发展提供保证, 而且是科研向高层次发展的必要的基础。尽管我国已经建立和健全了工业炸药分析测试技术统一的试验与检测方法, 但是分析检测水平依然比较落后。必须在以下几个方面加强研究: 1) 完善与建立与国际通用的测试方法、设备与标准; 2) 发展适用于生产过程质量监控的快速有效的测试方法; 3) 加强民爆产品分析检测在线技术的研究。

1.4 就我国乳化炸药发展现状的讨论

近年来, 主管部门对民爆器材行业进行了整体协调, 制订了工业炸药总体规划, 确定了乳化炸药生产技术发展方向, 有步骤地引导生产厂家进行了系统的技术改造。乳化炸药生产工艺, 尤其是连续化、自动化生产方式得到了迅速的发展。在此期间, 建立了超过 50 条乳化炸药连续化、自动化生产线, 其中大部分采取膏状与粉状乳化炸药产品可轮换生产的工艺布置方式。工艺设备除少数生产线采用传统的胶体磨外, 较多的则为自行研制的单级或双级乳化器、敏化器、冷却机、输送装置等。装药机除少数生产线采用进口塑膜装药机外, 多数生产线则选用国内目前尚属先进的 16 头气动纸管装药机。这样的生产线大多数为从水、油相至装药联建在同一工房中。

1.4.1 生产技术方面

就连续化生产线而言, 应注意乳化、敏化、冷却工序与后续的装药包装工序的节拍匹配。乳化炸药生产工艺由间断式发展到连续乳化阶段, 其乳胶基质冷却、敏化、装药工序及相互联机相接的机械化连续化技术急需研究解决, 以保证乳化炸药整体生产线连续化的正常实现。同时, 贯彻简捷、实用的原则, 尽可能减少不必要的冗余装置, 缩短管道长度, 减少接头, 避免折弯。在保证炸药性能的前提下, 在基本规范配方、制备工艺参数且安全的条件下, 深入研究提高设备的先进性, 运转的可靠性, 操作的安全性, 计量的准确性, 质量的均一性等, 使之连续化、大型化生产。

在实现连续化的基础上,逐步实现自动化、程控化。当然,也可在有条件的局部工艺先实现程控化,不断完善整体生产线的自动化程度。

制药工序和装药包装工序可以按“民用爆破器材工厂设计安全规范”的规定,建在同一工房内,并可考虑进行全日制连续生产。但应强调指出,对这种在同一工房内的联建应持慎重态度,切不可无视工厂技术条件、设备和设施可靠程度、安全防护水平而勉强凑合在一起。

1.4.2 生产安全方面

目前的连续化、自动化制药、装药包装联建生产线工房存药量一般不超过3t,人员15名左右,存药量和工作人员的数量大大减少了。应当说,这种连续化、自动化生产线的安全性确实得到了提高。但安全问题依然存在,在研究和建立连续化、自动化生产线时,还应该特别注意生产的安全性问题。

乳化炸药生产所用的关键设备如乳化器、胶体磨、螺杆泵等,不少是由民用化工行业移植过来。近年来国内曾几次力图规范这方面的工作,也取得一些进展,但总体上仍没有较系统完整的专门为乳化炸药生产制造设备的厂家相适应的标准。尤其是对移植过来的民用化工设备,对炸药这种特殊介质的适用性、安全性的理论研究和实践探讨还不充分。针对这一现实,应尽快调整力量,加强研制适合于民爆行业特点的关键设备,出台相关的设备安全标准。即使是对沿用已久的民用化工设备,也应该深化认识,充分论证,合理改造,保证安全,以便为我所用。

国外为消除和减少化工生产工艺中的危险性,提出了许多提高化工工艺本质安全性的原则,如:强化——减少库存原则;替换——采用安全材质原则;稀释——尽量在常温、常压、低转速下加工原则;影响限度——改变反应器设计及谨慎操作原则;简单化——避免多产品合成原则;避免间接影响——布置间隔距离、自动障碍停机、敞开式结构原则;禁止不正确装配——制定专用设备、阀门管道标准原则;状况清楚——避免信息过量和设备复杂原则;耐用性——设备耐用原则;控制轻松——减少手动控制、更多地系统控制原则;管理控制与操作——严格计划性原则等。

由上述原则可以看出,就工艺设备而言,采取安全材质,尽量在常温、常压、低转速下加工,制订专用标准,间隔距离布置,采用敞开式结构,自动故障停机,避免复杂设备及操作等,对提高我国乳化炸药生产的本质安全程度是有着指导意义的。

对科研产品进行设备选型,应该注意进行各项性能论证,尤其是安全性论证。也就是说,在科研产品研发阶段,进行设备选型时,应该认真论证其材质、转数、结构、温升、压力、性能等各项指标。当设备配置数量、型号一经确定后,在进行工业试验调试时,不应随意改变。更不能不经充分论证随机增减设备数量,改变型号。

事实证明,工房的隔墙能够起到很好的防护作用,因此不得擅自改拆或在隔墙上随意开洞。为了便于人员疏散,炸药生产线不宜全线布置在楼层上面。

1.4.3 产学研相结合的研发模式

建议今后加强全国范围内的产学研相结合的研发模式,集中力量联合攻关。在有针对性地加强乳化炸药基础研究和机理性研究的同时,开展工艺技术、工艺流程和高效、节

能、安全以及设备配套方面的研究,避免在低水平生产工艺的基础上片面追求对配方的调整。

鉴于多数研究院(所)地处城市地区,由于受到有关安全法律、法规的限制,不能真正完成诸如投加氧化剂、复合油相、敏化剂等物料的实际生产炸药的中试。为解决这一问题,采取厂院结合的办法,借助工厂的场地、技术力量及技术资源,走产学研相结合的道路,不失为一个良好的使科研成果尽快转化为商品的好办法。

由研究院(所)出技术,采取厂院结合办法,开展工业试验线工作,应该是厂院双方优势互补的过程。研究院(所)在合作中应当充分发挥理论指导、技术论证、运行控制、安全防护等方面的特长,这是厂院结合试验成功的前提。工厂则应当充分发挥多年积累的生产实践、工艺技术、设备使用等专长,以及厂院合作共同完成科研中试,进而顺利完成中试生产的全过程。

值得注意的是,作为危险品生产科研试验,由于工艺、设备等均有一个渐进成形的过程,难以确知的不安全因素客观存在,安全问题应更加重视。对人身、设备设施的防护应该慎重考虑。决不能把试验线等同于成熟的正式生产线看待,尤其对其安全防护的设计更是如此。

参 考 文 献

- 1 汪旭光. 国外金属矿采矿. 1981, 10: 15 ~ 23
- 2 Lex L Udy etc. A Preliminary Technical Proposal for the IRECO Site Mixed Slurry System. 1978
- 3 煤矿火工技术丛书编写组. 炸药爆炸理论基础. 北京: 煤炭工业出版社, 1977
- 4 云庆夏等. 国外矿用工业炸药. 北京: 冶金工业出版社, 1975, 2 ~ 7
- 5 汪旭光. 爆破器材. 1982, 11(3): 32 ~ 41
- 6 库克, M. A. (美). 工业炸药学. 陈正衡, 孙姣花, 译. 北京: 煤炭工业出版社, 1987
- 7 卢华, 万山红. 硝酸炸药. 北京: 国防工业出版社, 1970
- 8 汪旭光. 有色金属(矿山部分). 1979(5): 218
- 9 水村真. スラリー爆薬性能、使用法. 山海堂, 1975, 1 ~ 21
- 10 Cook M A. The Science of Industrial Explosives. Printed in the United States of America by Graphic Service & Supply, Inc. 1974, 1 ~ 26
- 11 汪旭光. 金属矿山. 1979(5): 3 ~ 79
- 12 U. S. P. 3447978
- 13 汪旭光. 金属矿山. 1980, 2: 24 ~ 27
- 14 Strachan G A. Tovex E Du Pont Emulsion Explosives. E. I. Du Pont de Nemours & Co., 1984
- 15 汪旭光. 矿山技术. 1983, 6: 10 ~ 17
- 16 Bampffield H A, Morrey W P. Emulsion Explosives, Explosives Division CIL INC., 1984
- 17 CIL. Explosives Information Report. 161
- 18 陈积松. 金属矿山. 1982, 8: 3 ~ 8
- 19 Atlas Powder Co. Blasting Data Sheet. 706 ~ 715
- 20 U. S. P. 4141767
- 21 竹内文雄等. 工业火药. 1982, 43(5): 285 ~ 293

- 22 U. S. P. 3674578
- 23 U. S. P. 3715247
- 24 U. S. P. 3765964
- 25 U. S. P. 3770522
- 26 U. S. P. 4149916
- 27 U. S. P. 4138281
- 28 Charles G Wade. Proceedings of the Fourth Conference on Explosives and Blasting Technique, 1978, 222 ~ 233
- 29 Wang Xuguang etc. Optimal Exploitation of Solid Mineral Resources, Vol. III. Round Table III, 304, 1 ~ 10, 12 World Mining Congress. 1984
- 30 赖应得, 刘德全, 高怀树. 煤炭行业工业炸药的现状与未来. 工程爆破. 1997, 3(4): 63 ~ 67
- 31 汪旭光. EL 系列乳化炸药的研制. 爆破器材. 1981, 10(3): 1 ~ 6
- 32 吕春绪. 我国工业炸药现状与发展. 爆破器材. 1995, 24(4): 5 ~ 9
- 33 刘春林. 工业炸药研究的新进展. 中国矿业. 2000, 9(49): 155 ~ 161
- 34 李建军. 国外乳化炸药的发展状况及趋势. 矿业快报. 2005(3): 6 ~ 9
- 35 汪旭光, 李国仲. BGRIMM 乳化炸药技术新进展. 矿业工程. 2003, 1(1): 10 ~ 15
- 36 何楠, 吴龙祥. 我国乳化炸药工艺及设备的现状与发展趋势. 爆破器材. 2006, 35(3): 17 ~ 21
- 37 陈荣义, 曹晓宏. 我国民用爆破器材的新发展. 采矿技术. 2001, 1(4): 38 ~ 40
- 38 陈积松. 我国乳化炸药的新进展. 金属矿山. 1996(1): 5 ~ 7
- 39 宋敬埔, 吴红梅. 我国乳化炸药的研究近况及发展建议. 爆破器材. 2003, 32(4): 5 ~ 10
- 40 杨桐. 从乳化炸药六起事故中吸取教训. 爆破器材. 1995, 24(4): 23 ~ 27
- 41 杨家福, 白春光, 王建国. 乳化炸药生产线生产和工程建设安全问题的思考与建议. 安全与环境学报. 2004, 4(增刊): 128 ~ 129
- 42 葛韬武. 我国工业炸药的现状与发展. 爆破器材. 1998, 27(3): 12 ~ 16
- 43 杨家福, 胡波, 王建国. 从乳化炸药工业试验线爆炸所引发的对安全技术问题的思考与建议. 爆破器材. 1999, 28(3): 35 ~ 37

表面活性剂

大家知道，乳化炸药是一种特殊的乳化液，而表面活性剂在乳化炸药中是必不可少的组分。无论是乳化炸药的制备技术，还是乳化炸药的稳定性问题，表面活性剂的作用都是非常重要的，因此有必要简要叙述一下表面活性剂。当今表面活性剂种类繁多，发展迅速，限于篇幅，这里只涉及其基础的东西。

2.1 表面活性与表面活性剂

2.1.1 表面活性

当一种物质（如油）以小液滴形态分散于另一种液体（如水）中，其界面面积就要大大增加，例如将 10mL 油分散在水中成为 $0.1\mu\text{m}$ 的小颗粒，界面面积约有 300m^2 ，即比原来界面增加了 100 万倍。这样，表面与界面的特征就上升到非常重要的地位，体系能量变化也很大。

2.1.1.1 表面自由能

如图 2-1 所示，物体表面分子和内部分子所处的境遇不同，因而能量也不同。对处在液体内部的分子 A 来说，四周分子对它的作用是相等的，彼此互相抵消，所以分子 A 在液体内部移动无需做功。而处在表面的分子 B 却不同，液体内部分子对它们吸引力大，而外部气体（通常是空气）对它们吸引力小，也即表面层分子受到向内拉力，因而液体表面都有自动缩小的趋势。如果我们将分子 A 由内部迁移到表面就需要对抗吸引力做功。也就是说，表面分子能量比内部分子要大。增加一个体积的表面需做功，也就增加了体系的总能量。表

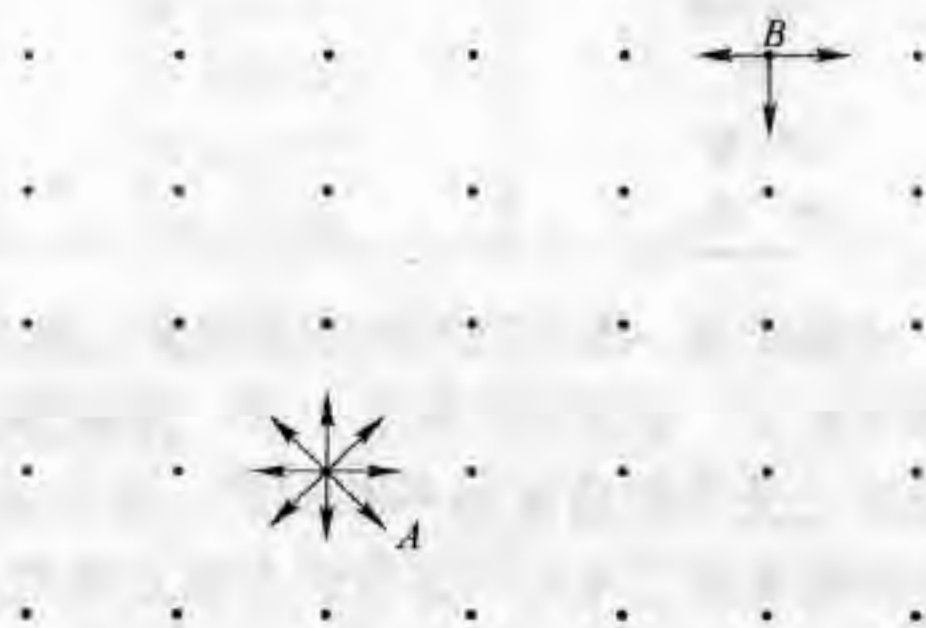


图 2-1 流体内部与表面分子受力状况示意图

2-1 是将 1cm^3 立方体分割成不同大小的立方体粒子时，表面大小改变的情况和表面自由能的计算值。

由表 2-1 中数据可见，粒子被分割得越小，则表面积越大，表面自由能越大，体系从热力学上讲也就越不稳定。表面自由能 (γ) 的物理意义是，在指定的条件下将体系表面积增加一个单位时，体系能量的增加。其单位一般选用 N/m 。

表 2-1 立方体形粒子分割时表面大小和自由能的改变

立方体边长 /cm	分割后立方体 的个数	总表面积 /cm ²	总表面自由能 /J	立方体边长 /cm	分割后立方体 的个数	总表面积 /cm ²	总表面自由能 /J
1	1	6	4.37×10^{-5}	1×10^{-4}	10^{12}	6×10^6	0.437
1×10^{-1}	10^3	60	4.37×10^{-4}	1×10^{-5}	10^{15}	6×10^7	4.37
1×10^{-2}	10^6	600	4.37×10^{-3}	1×10^{-6}	10^{18}	6×10^8	43.7
1×10^{-3}	10^9	6000	4.37×10^{-2}	1×10^{-7}	10^{21}	6×10^9	437

以上从能量的观点来比较液体表面层分子与内部分子的差异,从而引出了表面自由能的概念。如果从受力分析来看,又可以引出表面张力的概念,其单位是 N/m,可以理解为沿着液体表面的单位长度上所施之力。表面自由能与表面张力只是引入的角度不同,其本质是一样的,即都是由物体表面层分子受力不均所引起的,数值相同,量纲也是一致的。因此,在研究液体表面特性时,二者可以随意选用。表 2-2 是一些常见的液体与油类的表面张力。

表 2-2 一些常见液体与油类的表面张力 (20℃)

项 目	表面张力/N · m ⁻¹	项 目	表面张力/N · m ⁻¹
汞	485.0×10^{-3}	正辛醇	27.53×10^{-3}
水	72.8×10^{-3}	氯仿	27.13×10^{-3}
四溴乙烷	49.67×10^{-3}	四氯化碳	26.66×10^{-3}
硝基苯	43.38×10^{-3}	甲基-丙烯基甲酮	24.15×10^{-3}
硝基甲苯	36.82×10^{-3}	二异戊酮	24.24×10^{-3}
溴苯	36.26×10^{-3}	正辛烷	21.77×10^{-3}
一氯丙酮	35.27×10^{-3}	正己烷	18.43×10^{-3}
油酸	32.50×10^{-3}	乙醚	17.10×10^{-3}
二硫化碳	31.38×10^{-3}	蓖麻油	39.0×10^{-3}
苯	28.86×10^{-3}	橄榄油	35.8×10^{-3}
辛酸	28.82×10^{-3}	棉子油	35.4×10^{-3}
甲苯	28.40×10^{-3}	液体石蜡	33.1×10^{-3}

必须指出,表 2-2 所列的表面张力值是指液面呈平面时的数值,因为表面张力与液滴的曲率有关。如图 2-2 所示,同一种液体在平面或在曲面上受力的情况是不相同的。在平面情况下,处于界面的分子左右两旁吸引力相互抵消。而在曲面情况下,却为合力。显而易见,曲率愈小,合力值愈大。也即曲率半径 R 愈小的液滴,表面张力或表面自由能愈大。

我们知道,水的蒸气压是指在两相平衡下,气相压力的值。水滴的表面曲率愈大表面张力就愈大,那么表面层分子受到内部引力就愈大,为此与其平衡的蒸气压一定也需愈大。下面数字是在 20℃ 时,水的蒸气压是 2.333kPa,当液滴 R 变化时,

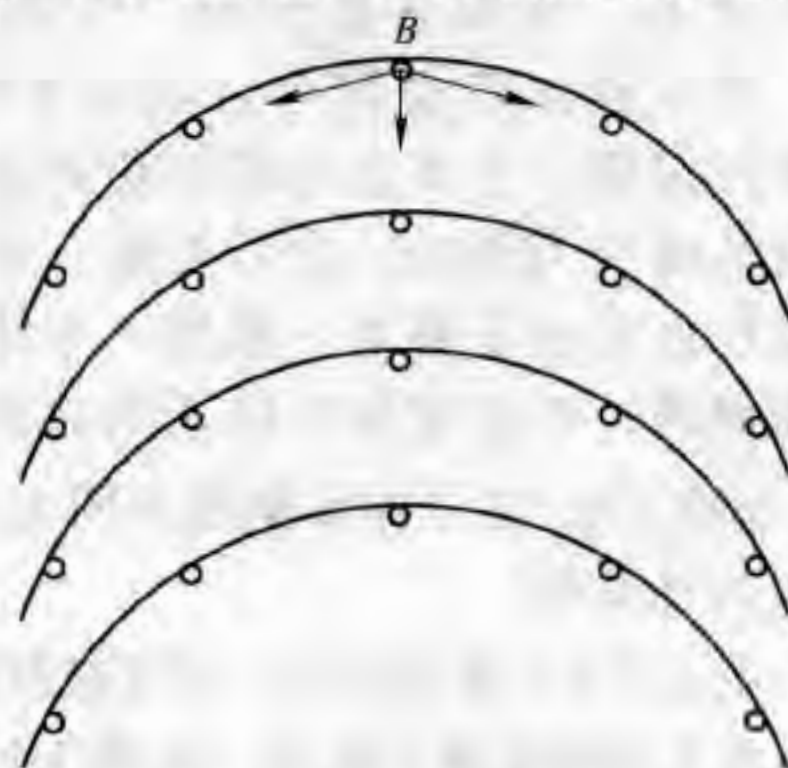


图 2-2 曲面的分子受力情况

列出对应的 p_R/p 值。其中 p_R 是对应于半径为 R 某一液滴蒸气压值, p 为平面液滴的平衡蒸气压, 即为 2.333kPa。

R	p_R/p
10^{-4}	1.001
10^{-5}	1.011
10^{-6}	1.111
10^{-7}	2.950

由以上数据可见, 液滴半径对于蒸气压的影响是相当可观的。这种影响可从热力学上予以证明, p_R 与 p 的关系可用下式表示:

$$\frac{p_R - p}{p} = \frac{2\gamma M}{R'TDR} \quad (2-1)$$

式中 γ ——表面张力;
 M ——相对分子质量;
 D ——密度;
 R' ——常数;
 T ——绝对温度;
 R ——液滴半径。

表面自由能与温度也有关系。大多数液体的表面张力皆因温度升高而降低。例如, 20℃时水的表面张力为 0.0728N/m, 56℃时为 0.06618N/m。这从分子的动能理论讲也是易于理解的, 因为温度升高, 表面分子的动能必然增加, 这样有利于它们挣脱大块液体的吸引。当液体温度趋近于临界温度时, 分子间的内聚力趋于零, 此时表面张力也将趋于零。拉姆齐 (Ramsay) 和希尔斯 (Shields) 曾提出如下关系式:

$$\gamma(M\nu)^{2/3} = k(T_c - T - d) \quad (2-2)$$

式中 M ——相对分子质量;
 ν ——比容;
 T_c ——液体的临界温度;
 T ——液体实际温度;
 k ——普遍常数, 对于非极性液体 k 值约等于 2.2;
 d ——常数, 其值约为 6.0。

式 (2-2) 表明, 当实际温度 T 比临界温度低 6℃时, 液体的表面张力值就已经等于零了。

物质的表面张力大小取决于物质分子本身特性。一般地说, 如果分子极性大、相对分子质量又大, 则表面层分子受到内部分子吸力就大, 表面张力值也大。在相对分子质量相近的物质中, 分子极性大, 表面张力就大。例如, 水的相对分子质量只有 18, 而表面张力值有 72.8×10^{-3} N/m, 这是由水分子中的永久偶极所引起的, 即永久偶极加强了内部分子对表面层水分子的吸引力。比较表 2-2 中正辛醇、正辛烷和正己烷的表面张力值可见, 它们是依次递减的, 这与分子极性减弱的方向是一致的。在同系物中, 随着相对分子质量的增加, 表面张力也是增长的。

2.1.1.2 界面张力

不同的物体接触即产生界面。上面讨论了液-气界面间的情况，在乳化炸药中更为重要的是不同液体（如水和油）间的界面张力，下面将讨论一下处于界面层中分子受力的情况。通常，表面张力是指液-气界面，此时表面层分子受到它的力可以说是单方向的，指向液体内部的，因为气体分子对它的吸引力很小，可忽略不计。但在液-液界面却不然，处于界面层的分子同时受到两种液体的作用力，由于两面力的不平衡性，矢量相加的值就是界面张力的来源。表 2-3 列述了 20℃ 时一些液体对水的界面张力值。

表 2-3 20℃ 时一些液体对水的界面张力

项 目	界面张力/ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	项 目	界面张力/ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
汞	375.0×10^{-3}	硝基苯	25.66×10^{-3}
正己烷	51.10×10^{-3}	己酸乙酯	19.80×10^{-3}
正辛烷	50.81×10^{-3}	油 酸	15.59×10^{-3}
二硫化碳	48.36×10^{-3}	乙 醚	10.70×10^{-3}
四氯化碳	45.0×10^{-3}	硝基甲醇	9.66×10^{-3}
溴 苯	39.82×10^{-3}	正辛醇	8.52×10^{-3}
四溴乙烷	38.82×10^{-3}	正辛酸	8.22×10^{-3}
甲 苯	96.10×10^{-3}	一氯乙酮	7.11×10^{-3}
苯	35.0×10^{-3}	甲基-丙烯基甲酮	6.28×10^{-3}
氯 仿	32.8×10^{-3}	橄榄油	22.90×10^{-3}

比较表 2-2 和表 2-3 中的数据不难看出，其中一些物质（如汞、油酸、乙醚、正辛酸、正辛醇等）与水的界面张力小于其表面张力，而另一些物质（如正己烷、正辛烷、苯、二甲苯、二硫化碳等）与水的界面张力又大于表面张力。也就是说，极性物质与水的界面张力小于其表面张力，而非极性物质与水的界面张力又大于其表面张力。前者由于界面分子受到两边液体的引力，所以抵消了一部分，使界面张力变小，而后者表面层分子一边受到斥力一边受到引力，所以界面张力值加大了。

为了定量地说明表面张力与界面张力间的关系，在这里介绍附着和内聚两个概念。

如图 2-3a 所示，如果将纯液体柱从 S 处扯断，即产生了两个新表面。此时所做的功是 2γ ，这个功叫做该液体的内聚功，以 W_c 表示。如图 2-3b 所示，当两个不同的液柱接触，其界面面积为 1cm^2 ，界面张力是 γ_{12} 。如果将这两个不同液柱从 S 处扯断，也产生两个新表面，其表面张力分别为 γ_1 和 γ_2 。此时，所做的功 W_A 叫做两表面间的附着功，可写成如下关系式：

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2-3)$$

式 (2-3) 严格地讲只适用于完全不相溶的

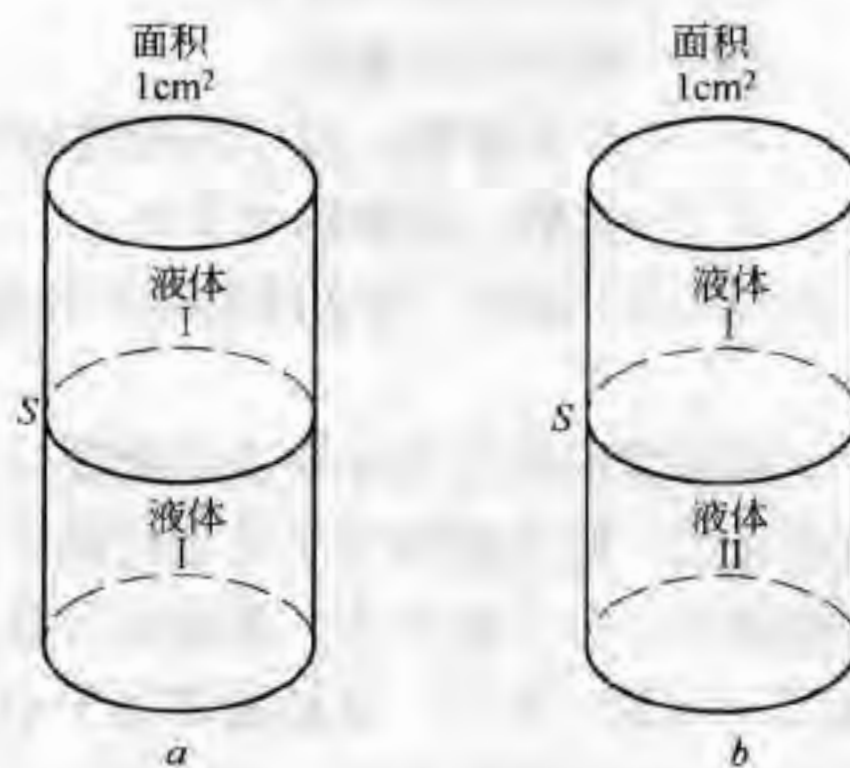


图 2-3 液柱分割扯断做功的情况
a—纯液柱的扯断；b—不同液柱的扯断

液体，但是实际上完全不相溶的液体是不存在的。对于混合性不可忽视的体系，安东诺夫 (Antonoff) 提出一个规则，即界面张力与两表面张力间的关系是：

$$\gamma_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 \quad (2-4)$$

式中， γ_1 、 γ_2 不是纯液体的表面张力值，而是为另外一种液体所饱和的液体表面张力。对于众多的体系，这个体系与事实相符，但也有例外情况。

少量不溶于水的物质能在水面上展开，产生一种特别的界面，其展开的程度取决于两液相间的附着功 (W_A) 和内聚功 (W_C) 的相对值。当 $W_A > W_C$ 时，能展开；当 $W_A < W_C$ 时，不能展开。如果我们令 $s = W_A - W_C$ ，则有 $s > 1$ 时能展开； $s < 1$ 时不能展开，其中 s 称为展开系数。表 2-4 列出了几种物质在水面上的展开系数值。

表 2-4 20℃时一些液体在水面上的展开系数 s

项 目	展开系数 s	项 目	展开系数 s
乙 醚	45.0	苯	8.94
甲基-丙烯基甲酮	42.37	二异戊烷	3.76
正辛醇	36.75	硝基苯	3.76
辛 酸	35.76	正己烷	3.27
一氯丙酮	30.42	四氯化碳	1.14
己酸乙酯	27.19	正辛烷	0.22
硝基甲烷	36.32	溴 苯	-3.28
油 酸	24.71	二硫化碳	-6.99
橄榄油	14.10	四溴乙烷	-15.74
氯 仿	12.87	汞	-787.0

2.1.2 表面活性剂

2.1.2.1 溶液的表面性质

在水中引入溶质后，溶液的表面性质会有什么改变，溶质浓度和溶液的表面张力又有什么关系，人们从对许多溶液的表面张力的研究结果得知，表面张力随溶质浓度而变化，规律大致有如图 2-4 所示的三种情况。一般地说，该图中曲线是等温条件下测试绘制的，所以又称为等温曲线。

由图 2-4 不难看出，第一种情形是水的表面张力随溶质浓度增加而升高，且近于直线上升 (A 线)；第二种情形是表面张力随溶质浓度增加而降低 (B 线)；第三种情形是表面张力在开始急剧下降 (浓度很稀时)，到一定浓度后，表面张力的变化不大 (C 线)。从大量的试验资料获知，可以将溶质按上述情况对应分成三类，兹举出一些实例如下：

(1) 属于 A 类的溶质有：NaCl、Na₂SO₄、

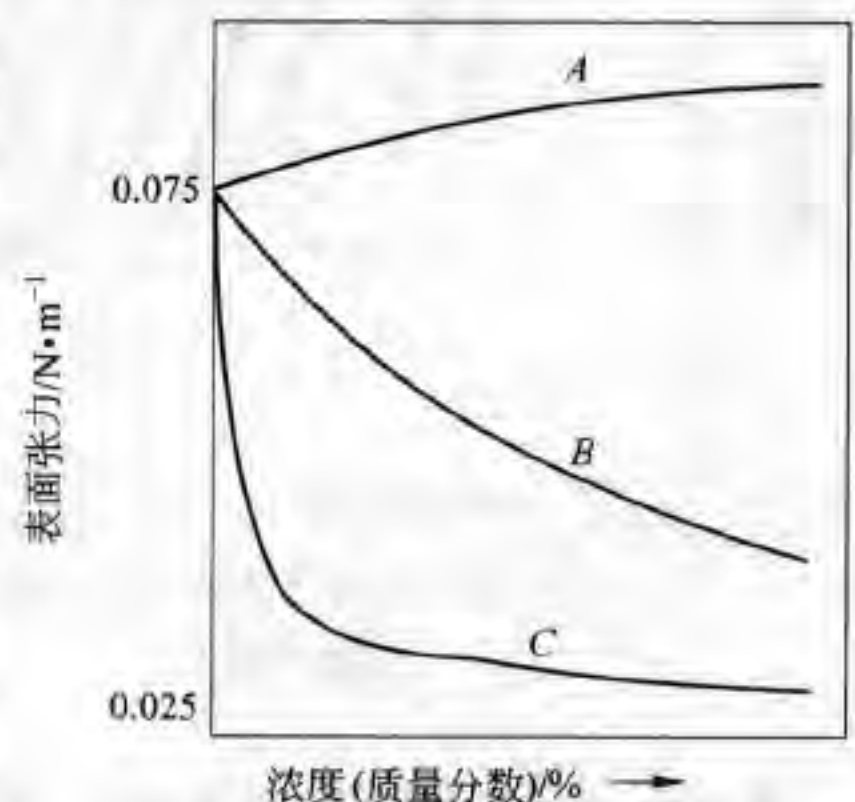


图 2-4 表面张力-溶质浓度曲线的主要类型示意图

KOH、 NH_4Cl 、 KNO_3 等无机盐类，以及蔗糖、甘露醇等多羟基的有机物等；

(2) 属于 *B* 类的溶质有：醇、醛、酸、酯等绝大部分有机化合物；

(3) 属于 *C* 类的溶质有：肥皂、 C_8 以上的直链有机酸碱金属皂、高碳直链烷基硫酸盐或磺酸盐以及苯磺酸盐等。

通常把能显著降低水的表面张力的物质叫做表面活性剂；相反，使水的表面张力升高或略为降低的物质，称为非表面活性剂。

当然，从广义上讲，如果某甲物能降低乙物的表面张力，则对乙物而言，甲物就是表面活性剂。不过，一般所说的表面活性剂都是对水而言的，无需作什么说明。如果是别的液体，就要指明是对什么液体而言的。

一般地说，凡是能显著降低水的表面张力的物质，都能表现出一定的乳化、去污、起泡、润湿等作用。而低相对分子质量的物质，如果不能显著降低水的表面张力，那么这些物质就没有乳化、润湿、去污、起泡等能力，当然也就没有多大实际应用价值。例如， CH_3OH ， HCOOH ， CH_3NH_2 等也能降低水的表面张力，但不显著，因而很少有上述作用。图 2-5 表述了低相对分子质量同系物脂肪酸的浓度对于水的表面张力的影响。

由图 2-5 可见，在同系的稀溶液中，欲使表面张力降低的一样多，所需要的溶液浓度因分子中每增加一个 $-\text{CH}_2$ 而减少 $1/3$ 。这是因为表面活性剂分子是定向吸附在水-气界面上的，同系物中极性基团向水，由于脂肪酸的极性基团都是 $-\text{COOH}$ ，而碳链长短不一，随着 $-\text{CH}_2$ 增长疏水性增强，从而使其受到内部极性水分子的吸引力减少，即表面张力降低。

至于表面活性剂分子在水面上是以单分子膜形式而存在的，则是为大量实践所证实的。例如，用一种叫亲水平仪可将硬脂酸分子沿着水-气界面压缩。图 2-6 是膜的面积与压缩力的关系曲线。最初当面积很大时，只需稍加压力即可将面积压缩（图中 *ab* 部分）。此后突然需将压力增加很多才能将膜的面积压缩一点点（图中 *bc* 部分）。最后一段

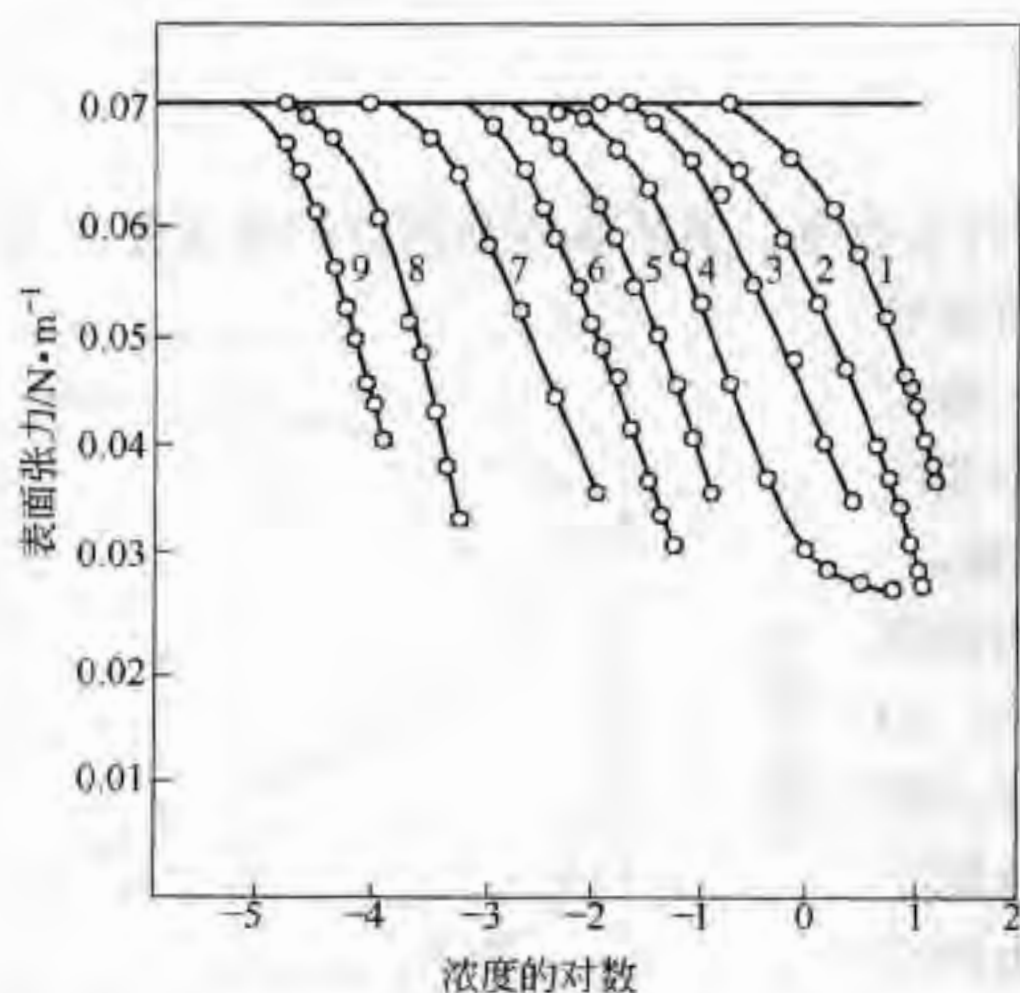


图 2-5 低脂肪酸溶液的表面张力—浓度曲线
1—甲酸；2—乙酸；3—丙酸；4—丁酸；5—戊酸；
6—己酸；7—庚酸；8—壬酸；9—癸酸

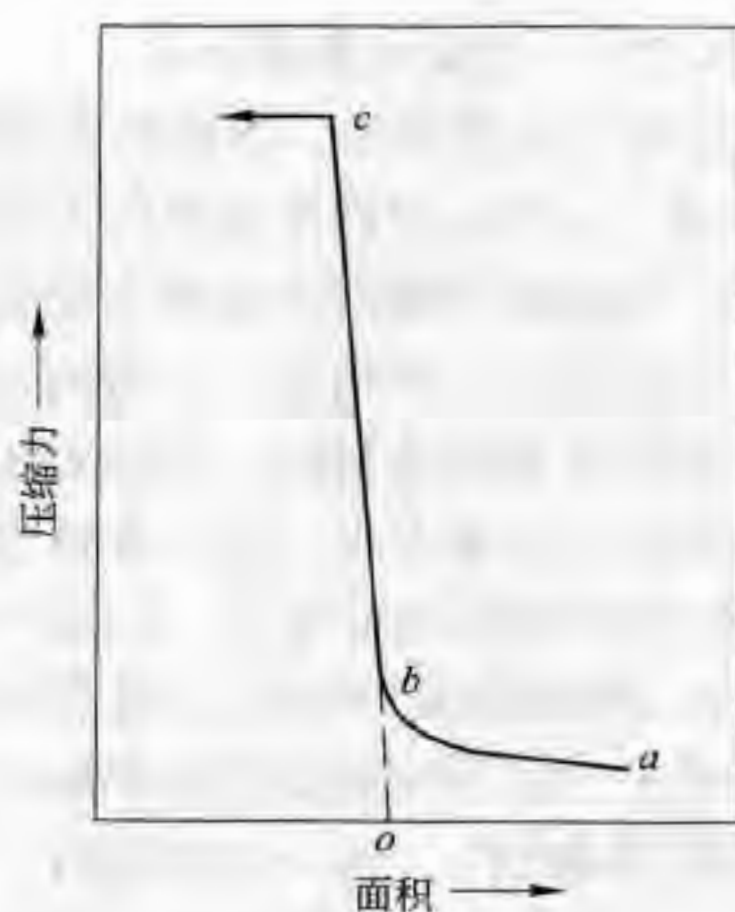


图 2-6 单分子膜（如饱和脂肪酸的膜）的典型压缩力—面积曲线

是平的，表示再将面积压缩时并不需要增加多大的压力。对于上述实验结果可用分子排列作出如下解释：在 ab 部分的表面膜中硬脂酸被挤得逐步靠近，到 b 点时就已经被挤得很近，因此再加很大压力才能将其压缩一点点。最后膜被挤得翘曲以至瓦解，因此也就无法对之再加压力。在刚刚成膜被挤裂之前，可以看出膜上皱皮纹。

将 cb 部分延长至 o 点，可得出单分子膜吸附得最密时的面积。对于纯物质我们可以求得膜中的分子数目。设膜中物质的质量为 W ，其相对分子质量为 M ，则其分子数 $n = (W/M)N$ ， N 是阿伏加德罗常数为 6.023×10^{23} 。由此即可知道每个分子所占的面积，也即可以算出每个分子的横截面积。

表 2-5 列举了许多长链化合物的单分子横截面积。这些化合物的结构都是 $C_nH_{2n+1}X$ ，所不同的是 X 。对于这类化合物，其中 n 须超过一定数目（10~17）才能测得。

表 2-5 $C_nH_{2n+1}X$ 化合物在凝聚膜中每个分子的面积

化 合 物 种 类	X	分子面积/ m^2
脂肪酸	$-\text{COOH}$	20.5×10^{-20}
二元酯类	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	20.5×10^{-20}
酰胺类	$-\text{CONH}_2$	20.5×10^{-20}
甲基酮类	$-\text{COCH}_3$	20.5×10^{-20}
甘油三酸酯类（每链面积）	$-\text{COOCH}_2$	20.5×10^{-20}
饱和酸的酯类	$-\text{COOR}$	22.0×10^{-20}
醇 类	$-\text{CH}_2\text{OH}$	21.6×10^{-20}
酚类及简单对位置换的苯衍生物		24.0×10^{-20}

由上表的数据可见，同一系列的许多不同化合物的横截面积都是非常一致的。不少化合物之横截面积皆为 0.205nm^2 ，而苯的对位衍生物之面积皆为 0.24nm^2 。这些分子的共同特点之一是：结构中皆有极性、非极性两部分。其极性部分皆易溶于水为亲水基团，而非极性部分为 $C-H$ 链皆不溶于水称为憎水基团。图 2-7 形象地表明了这种结构应用于硬脂酸的情形。

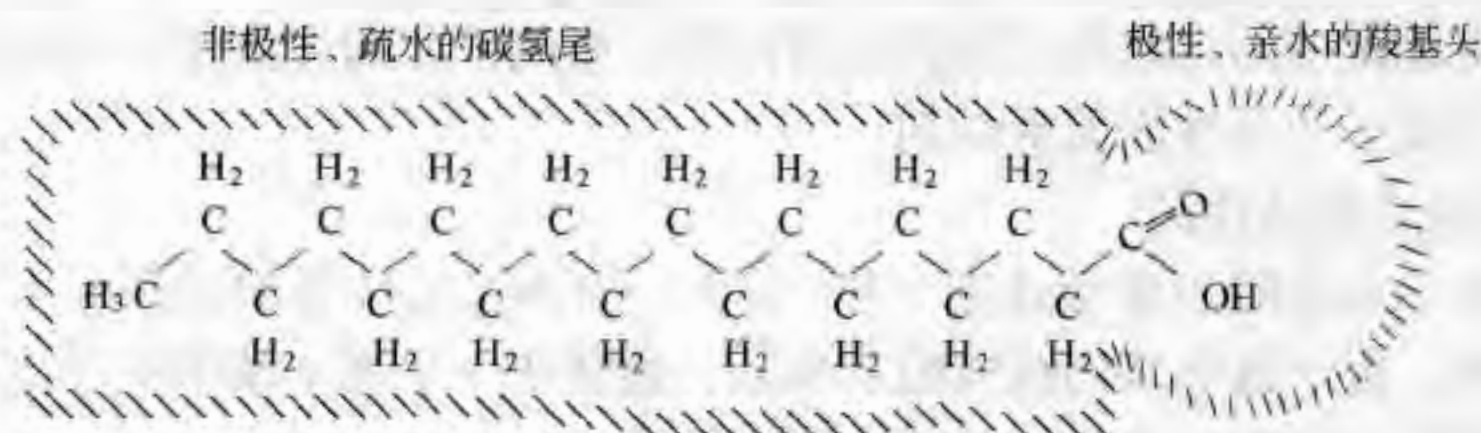


图 2-7 两亲分子（硬脂酸）结构示意图

现在我们利用图 2-7 所示的这个符号可以比较直观地说明图 2-6 各部分的情况。如图 2-8 所示，此时硬脂酸的膜是完全铺张开的，在水面上的硬脂酸分子是东倒西歪的，但却

有取向的趋势。就是说，多数的羧基头是“溶”入水中的，而其非极性的碳氢尾则翘出或斜倚在水面上（即图 2-6 中的 a 点的情况）。当膜被压缩时，表面积自然受到了限制，因其极性头溶于水，故可以占据的面积皆为极性基团所占，最后各分子被挤得整齐挨上（即图 2-6 中的 b 点），水面上的情形如图 2-9 所示。此时两亲分子的排列方式是将极性头全部埋在水下，而碳氢链尾直翘起。由此不难理解，表 2-5 中的 0.205nm^2 实际上是碳氢链的横截面积。同样，苯衍生物的 0.24nm^2 乃是苯环的横截面积。醇类及酯类的面积大于 0.204nm^2 ，可能是因为生成氢键的缘故。



图 2-8 充分展开的硬脂酸单分子膜

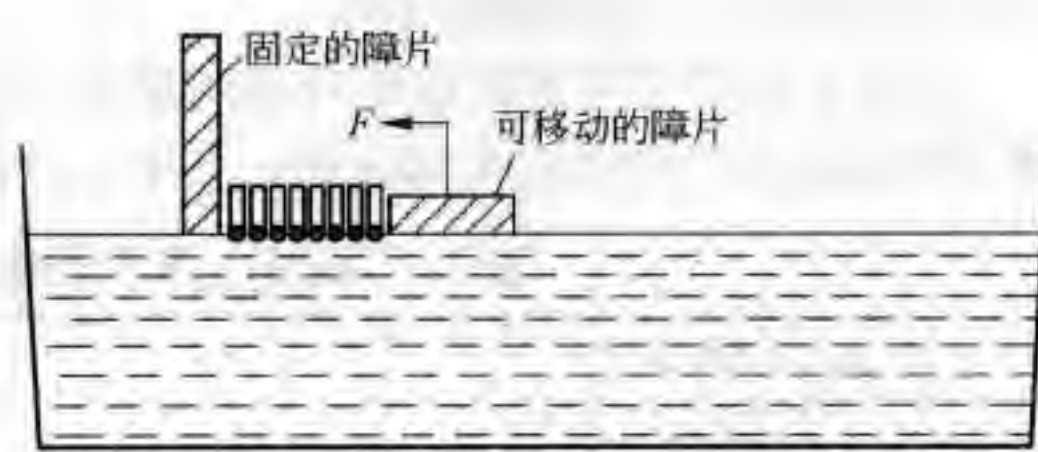


图 2-9 充分压缩的硬脂酸单分子膜

由于膜的总体积通常是已知的，其面积又是可以精确测量的，因而不难计算其厚度。例如，自此算出硬脂酸碳氢链的长度是 2.75nm ，这个数值与自饱和碳氢化合物中已知的 C—C 距离所算得的硬脂酸碳氢链长度值相一致。

2.1.2.2 表面活性剂的分类

前已述及，通常把添加少量就能显著改变水的表面张力的物质，叫做表面活性剂。诚然，这一定义对低相对分子质量的表面活性剂都是恰当的，但是对高分子表面活性剂却出现了矛盾。因为许多高分子物质尽管不太能降低水的表面张力，却明显地表现有乳化、润湿、起泡、增溶等能力，是很好的表面活性剂。于是佐佐木恒孝建议采用如下的定义：凡是添加少量能显著改变水的表面诸性质的物质，叫做表面活性剂。

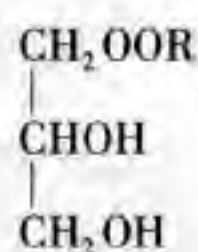
表面活性剂的分类有很多种方法，这里只叙述比较常用和比较方便的方法，即按照离子的类型和相对分子质量的大小来分类。至于更详细的表面活性剂的分类及其特点，请参阅有关专著。

A 按离子类型分类

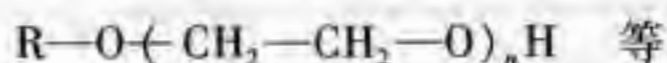
这种分类方法系指表面活性剂溶于水时，凡能电离生成离子的叫离子型表面活性剂，凡不能电离不生成离子的叫非离子型表面活性剂。而离子型的还要按生成的离子种类再细分为阴离子、阳离子和两性表面活性剂。

a 非离子型表面活性剂

是指在水中不电离的表面活性剂。将 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 等加成到疏水基中而形成的物质，属于此类。由于这些基团是弱的亲水基，通常在一个疏水基中要加成几个这样的基团才能获得表面活性能力。例如，甘油脂肪酸单酯



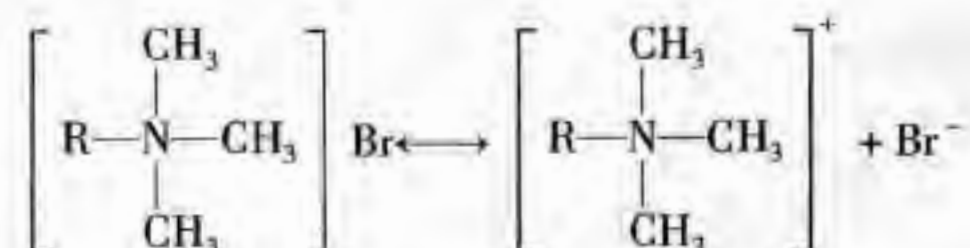
高级醇聚氧己烯醚



非离子表面活性乳化剂是目前品种最多，发展最快的一类乳化剂，也是国内外乳化炸药中应用最广的一类乳化剂。著者将在后面对该类乳化剂作专门叙述。

b 离子型表面活性剂

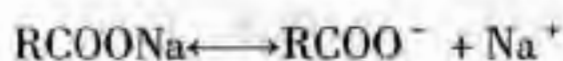
(1) 阳离子表面活性剂。该类表面活性剂溶于水时，离解出的活性基团是疏水基阳离子。在分子结构上，可理解为氨中的氢被适当的疏水基所置换了的形式。例如，三甲基烷基胺溴化物就是这类表面活性剂的典型例子之一，其离解式如下：



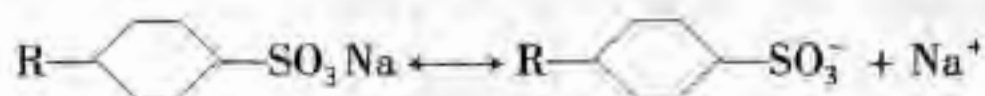
阳离子表面活性剂主要用于杀虫剂，虽然也有利用它来作为乳化、增溶的，但目前在乳化炸药中的应用尚不普遍。

(2) 阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂溶于水时，在水中离解生成的与疏水基相连接的亲水基是阴离子，脂肪酸钠和烷基苯磺酸钠等是这类表面活性剂的典型代表：

脂肪酸钠



烷基苯磺酸钠



在这类表面活性剂中，作为洗涤剂、乳化剂和增溶剂应用的有很多。在乳化炸药中，阴离子表面活性剂主要用作晶型改性剂和复合乳化剂。例如，十二烷基硫酸钠等在我国乳化炸药中使用较广，效果也是显著的。

(3) 两性表面活性剂。广义地说，在同一分子中同时具有阴离子、阳离子或同时具有非离子和阳离子或非离子和阴离子的，即有两种离子性质的表面活性剂总称为两性表面活性剂。但习惯上所说的两性表面活性剂系指第一类，即由阴、阳两种离子所组成的表面活性剂。在这种两性表面活性剂的分子结构中，同时存在性质相反的离子。

一般地说，表面活性剂按离子类型分类具有很多优点，因为每种离子表面活性剂，都有其特性，所以只要弄清楚表面活性剂是哪种类型就可以推测其应用范围。从应用的实际情况看，作为乳化、洗涤使用的大多是阴离子和非离子型的。事实上，在乳化炸药中使用的乳化剂几乎全部是非离子型的。

各类型的表面活性剂的亲水基的种类并不多，现将其重要的列于表2-6中。

应该指出，表中所列的亲水基虽不很完全，但工业上所用的一般不超出这个范围。疏水基包括的种类就更简单了，概括地说，只有脂肪烃和芳香烃两种。再细分，也无非是分子链含碳原子数的多少和亲水基在疏水基上的位置，即是在分子链的末端还是在中间的问题。

表 2-6 表面活性剂按亲水基种类分类

表面活性剂	阴离子表面活性剂	$R-COONa$	羧酸盐
		$R-OSO_3Na$	硫酸酯盐
		$R-SO_3Na$	磺酸盐
		$R-OPO_3Na$	磷酸酯盐
	阳离子表面活性剂	$R-NH_2 \cdot HCl$	伯胺盐
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N-HCl \\ \\ CH_3 \end{array}$	叔胺盐
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N-CH_3 \cdot HCl \\ \\ CH_3 \end{array}$	季胺盐
	两性表面活性剂	$R-NHCH_2-CH_2COOH$	氨基酸型
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-CH_2COO^- \\ \\ CH_3 \end{array}$	甜菜碱型
	非离子表面活性剂	$R-O-(CH_2CH_2O)_nH$	聚氧乙烯型
		$\begin{array}{c} CH_2OH \\ \\ R-COOCH_2-C-CH_2OH \\ \\ CH_2OH \end{array}$	多元醇型
$R-CON-(CH_2CH_2OH)_2$		烷基醇酰胺	
按离子类型分类		按亲水基的种类分类	

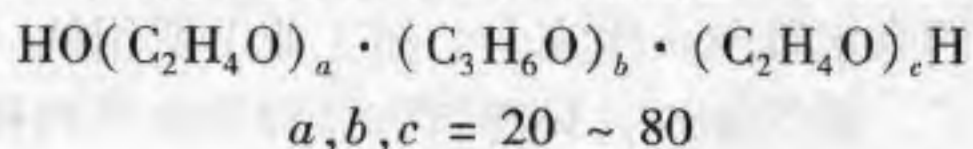
B 按照相对分子质量大小分类

a 低分子表面活性剂

这类表面活性剂的相对分子质量约为 200 ~ 1000，目前在工业上广泛应用的表面活性剂都属于这一类。例如，失水山梨糖醇单油酸酯、甘油单酸酯、十二醇硫酸钠等。

b 中分子表面活性剂

这类表面活性剂的相对分子质量约为 1000 ~ 10000，如接枝共聚物。它们都具有低分子表面活性剂的一般性质，但是某些相对分子质量较大者也多少带一些高分子表面活性剂的特性。例如，聚氧丙烯·聚氧乙烯醚是其典型代表之一，分子式如下：



c 高分子表面活性剂

该类表面活性剂是相对分子质量大于 10000 的巨大分子，一般不具有显著降低水的表

面张力的性能，但在乳化、增溶等方面显示了独特的性能，是今后期待发展的领域。

此外，也可以从实用的观点将表面活性剂分为乳化剂、增溶剂、起泡剂、消泡剂、洗涤剂、静电防止剂、杀菌剂、渗透剂、润湿剂等许多种类。

2.1.3 非离子表面活性剂

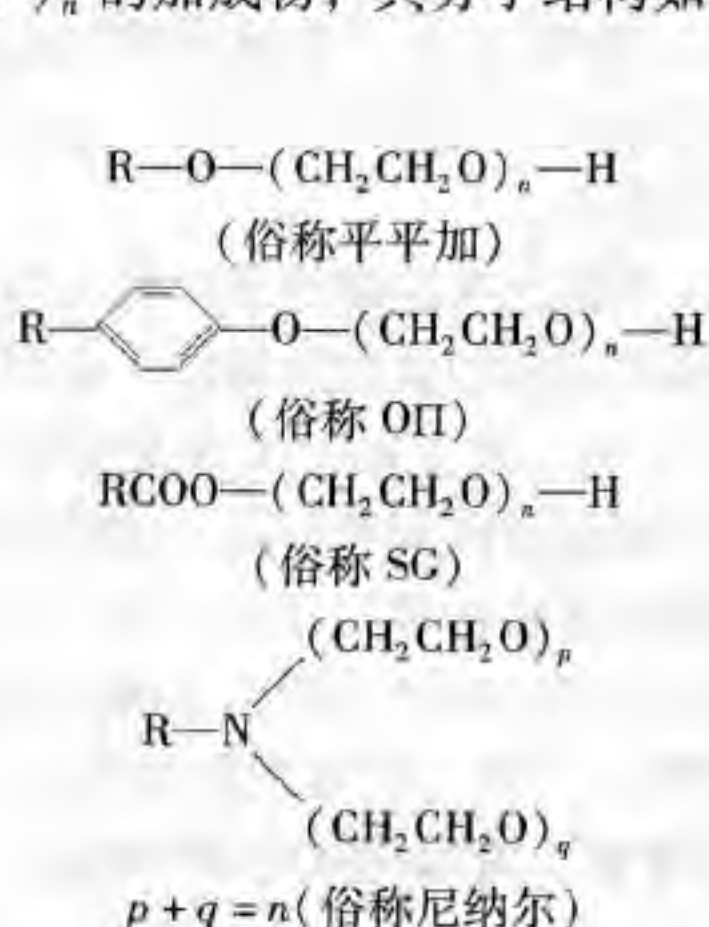
非离子表面活性剂的主要用途之一一是用作乳化剂，它是现时最多的也是发展最快的一类乳化剂。因其无离子性，不怕硬水也不受 pH 值的限制。不但如此，这些分子中的亲水及疏水部分的效能常常可以用化学方法改变，这样人们就可以为某种用途而特别制备最合适的乳化剂。众所周知，乳化炸药的关键组分之一是乳化剂。在目前乳化炸药中应用最广、数量最大的乳化剂就是各种非离子表面活性剂。为便于选择适于作乳化炸药组分的乳化剂，有必要对非离子表面活性剂作进一步叙述。实践表明，叙述这些表面活性剂时，最方便的是根据亲水基团将其分成聚乙二醇型和多元醇型两类。

2.1.3.1 聚乙二醇型

聚乙二醇型也称聚氧乙烯型，就是由含羟基（—OH）的疏水化合物（如醇或酚）与环氧乙烷或环氧丙烷反应而制得的，这是一个聚合反应。我们可以加入任意数量环氧乙烷或丙烷。十分显然，对于某一疏水基团，产物的溶解度与表面活性都要受加入的环氧乙烷数目的影响。例如，高级醇的聚乙二醇醚 $R-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ ，其中亲水基是由醚键和羟基两者相组成的，但是由于靠近分子一端的羟基（—OH）只有一个，其亲水性有限。因此，主要靠醚键（—O—）结合来发挥其亲水性，这样疏水基上所加成的环氧乙烷分子数愈大，即 n 愈大醚键结合数就愈多，亲水性也就愈大，就容易溶于水。

由于这类表面活性剂是一聚合产物，因此一种名义上是 n 个环氧乙烷对一个疏水基团的化合物，实际上可以有一系列的环氧乙烷数目，不过其分配的高峰是在 n 而已。此分配的形式为制备的方式所控制。不同工厂生产的产品，虽然名称相同，标签上的 n 也相同，其性质可能很不一样，即使是同一工厂的不同批次的产品也可能不同，因此在使用这类表面活性剂时需加以注意。

目前我国这一类型的产品不少，大都属于聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯和聚氧乙烯烷基胺，它们分别是高级脂肪醇、烷基酚、高级脂肪酸和高级脂肪胺和聚氧乙烯（ CH_2-CH_2 ） $_n$ 的加成物，其分子结构如下：



平平加类型的乳化剂多属聚氧乙烯脂肪醇醚类，油醇与6~8个环氧乙烷反应可得有用的化合物，例如与15mol聚氧乙烯的加成物为平平加O，是国外生产得较早的一种非离子型表面活性剂，其结构是 $C_{17}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_{15}-H$ 。除了油醇以外，常用的还有月桂醇、十六醇和鲸蜡醇等。这类表面活性剂的缺点是碱性过强会分解，加热至180℃以上时也会分解。

OP类型的乳化剂为聚氧乙烯烷基酚类，如壬基酚与聚氧乙烯的加成物，即 $C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ 。其中， $n=4$ 的为OP-4， $n=7$ 的为OP-7， $n=10$ 的为OP-10。OP-4亲油性较强，在水中难溶，而OP-10，OP-7则亲水，并且有良好的渗透力和去污力，也常作为乳化剂用。

脂肪酸也可聚氧乙烯化，生成聚氧乙烯脂肪酸酯，如硬脂酸的聚氧乙烯酯，即为 $C_{17}H_{35}COO-(CH_2CH_2O)_n-H$ ，其中 n 一般为15~20。由于酯键容易水解，所以该类化合物在强碱性介质中，会水解生成皂类。

聚乙二醇链，其化学式可写成一直线形状，但其分子的实际形状却不然，它在水状态时为锯齿型，溶于水时主要为曲折型，如图2-10所示。

聚乙二醇链之所以具有亲水性，是因为醚键结合中氧原子与水结合能力较松弛。分子中醚键的氧原子与水中的氢以微弱的化学力结合，形成氢键，因而增大了在水中的溶解度。因此，当它在水中时，由于水分子氢键的作用，使氧原子被置于链的外侧，疏水性 $-CH_2-$ 基位于里面，从而由锯齿型变为曲折型溶解在水中。然而这种氢键结合是松弛的，当温度升高或加入电解质时，氢键便遭到破坏，在醚键 $-O-$ 位置上结合的水就会脱离，因此亲水性也急剧下降，透明的水溶液变为白色的混浊液。这样，慢慢加热聚氧乙烯型非离子表面活性剂的透明水溶液，当表面活性剂析出，溶液呈现混浊时的温度，称之为“浊点”。聚乙二醇型非离子表面活性剂在浊点以下是溶于水的，而在浊点以上是不溶于水的，所以选用非离子表面活性剂时，应注意使用温度应在浊点以下。而阴离子表面活性剂就不受温度的影响。

一般地说，浊点的高低取决于疏水基的碳原子链的长短及结构，也取决于聚氧乙烯的加成数。同样的疏水基，随着聚氧乙烯加成数的增加，也即醚键数目的增加浊点上升，但也不是无止境升高，在100℃以上时，浊点的上升率是非常缓慢的。而聚氧乙烯的加成数相同、疏水基团不同时，非离子表面活性剂的浊点，随着疏水基的碳原子数目增加，浊点降低。换句话说，碳原子数目愈多的疏水基，如要它有一定的浊点，则需要的聚氧乙烯分子数就要愈多。这就说明，浊点可以反映出在聚乙二醇型表面活性剂分子中疏水基与亲水基的相对强度比值。图2-11是聚乙二醇壬烷基酚醚的浊点与分子中聚氧乙烯加成摩尔数的关系图。壬烷基酚与9mol的聚氧乙烯加成物的2%溶液，浊点约为50℃；与10mol的聚

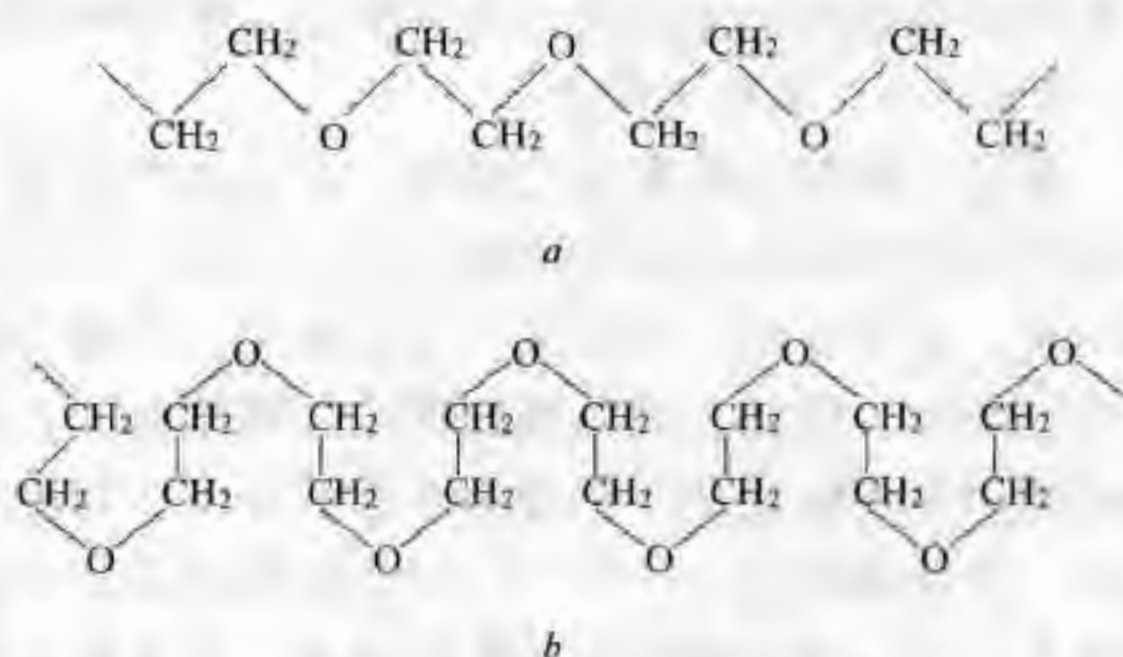


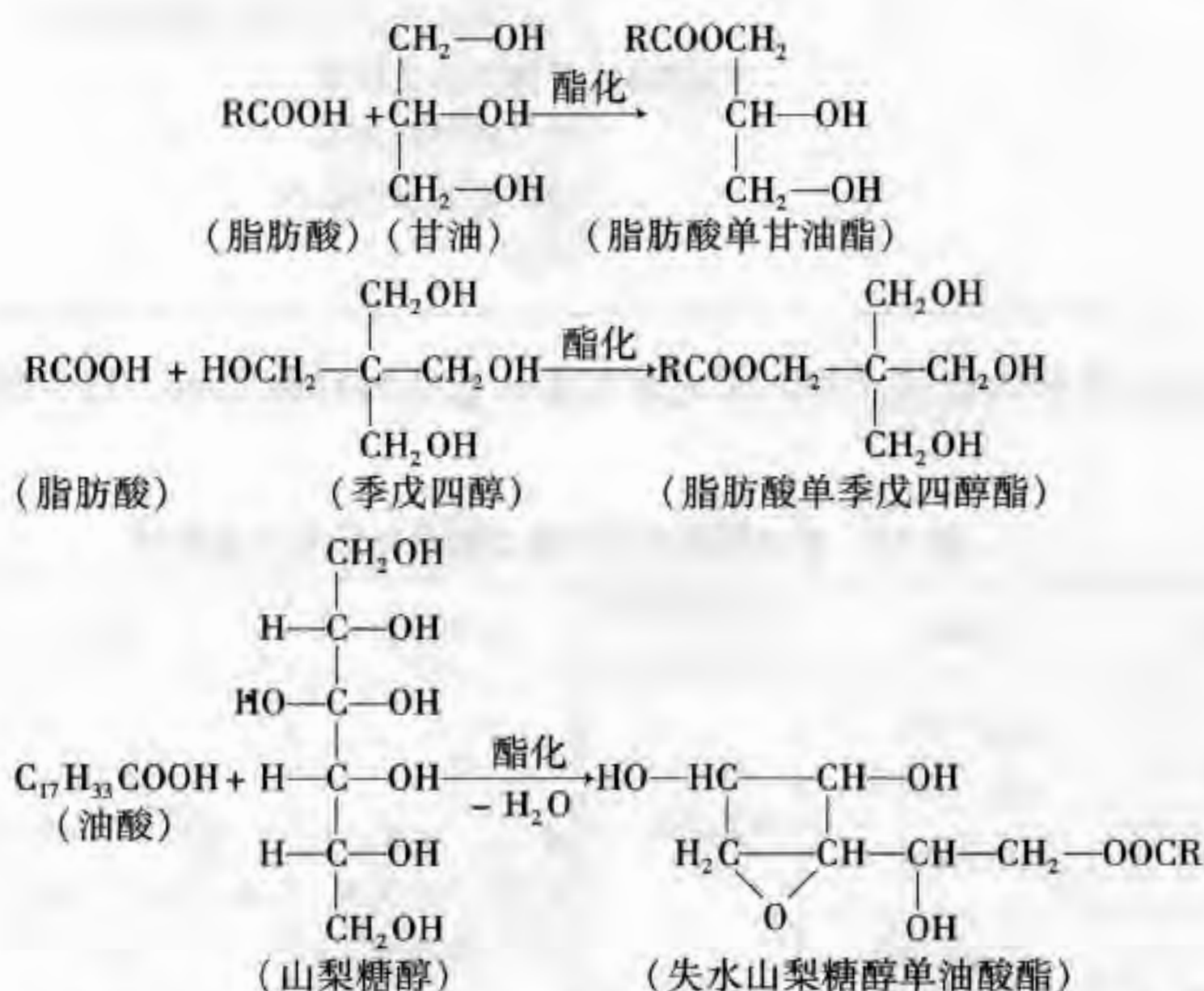
图 2-10 聚乙二醇型表面活性剂形态变化
a—锯齿型（无水状态）；b—曲折型（在水溶液中）

氧乙烯加成物的浊点约为 65℃；而与 12mol 的加成物的浊点约为 75℃。

对于某些亲水性很小、浊点低于室温的，一般用“水数”来衡量。所谓“水数”，是指将 1g 表面活性剂溶于 20mL 的无水乙醇中，在搅拌下用蒸馏水滴定至混浊时所消耗的蒸馏水的毫升数。“水数”值越大，表面活性剂的亲水性就越大。由于“水数”受温度的影响，所以应规定或注明温度。

2.1.3.2 多元醇型

多元醇型非离子表面活性剂是指在甘油、季戊四醇、木糖醇、山梨糖醇等多元醇分子上附有高级脂肪酸类的疏水基，借以形成在疏水基上有多个羟基的结构。如下列的实例：



多元醇型非离子表面活性剂，溶于水时呈透明状的很少。但在疏水基上有多个—OH 的蔗糖脂肪酸单酯时，却能溶于水呈透明溶液。

所谓多元醇是指在同一分子中含有三个或三个以上羟基的醇。由于这类醇含有多个羟基，所以易溶于水。它们同脂肪酸那样的疏水基相结合，则可得到数目繁多的多元醇型非离子表面活性剂。

除—OH 基外，还有带—NH₂或—NH 基的氨基醇类（如二乙醇胺），以及带—CHO 基的糖类（如葡萄糖）等，也是易溶于水的，它们与疏水基作用所制得的非离子表面活性剂，均统称为多元醇型非离子表面活性剂。

表 2-7 是非离子表面活性剂的分类表。由该表可见，它们首先被分为聚乙二醇型和多

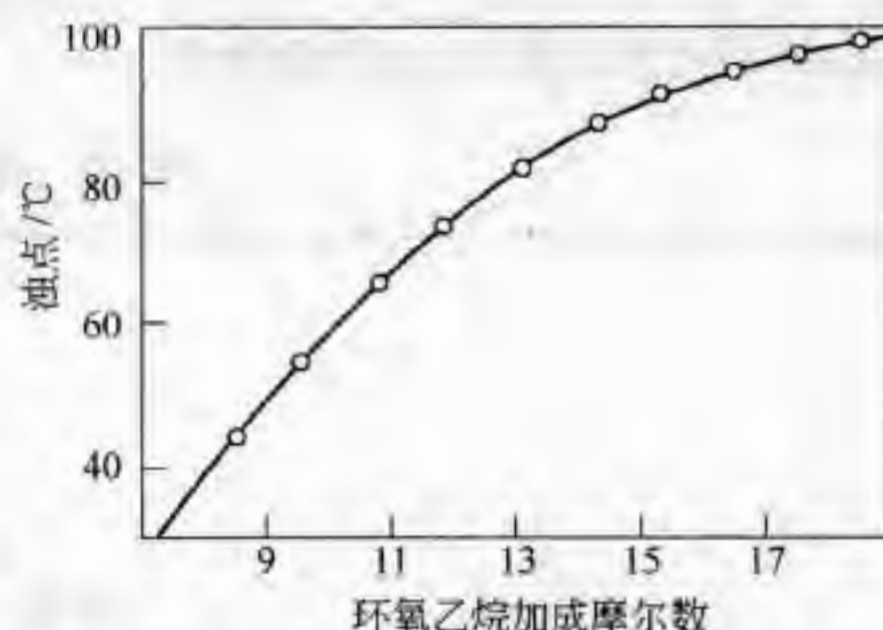


图 2-11 聚乙二醇壬烷基酚醚的浊点与分子中聚氧乙烯加成摩尔数的关系图

元醇型两大类，而聚乙二醇型的可按疏水基的种类再分成九类，多元醇型的则要根据亲水基即按多元醇的种类来详细分类。

表 2-7 非离子表面活性剂的分类

非离子表面活性剂	聚乙二醇型	高级醇环氧乙烷加成物 烷基酚环氧乙烷加成物 脂肪酸环氧乙烷加成物 多元醇脂肪酸酯环氧乙烷加成物 高级脂肪胺环氧乙烷加成物 脂肪酰胺环氧乙烷加成物 油脂的环氧乙烷加成物 聚丙二醇的环氧乙烷加成物 其他
	多元醇型	甘油的脂肪酸酯 季戊四醇的脂肪酸酯 山梨醇及失水山梨醇的脂肪酸酯 蔗糖的脂肪酸酯 多元醇的烷基醚 醇胺类的脂肪酰胺 其他

用来制备非离子表面活性剂的多元醇等亲水基原料是很多的，其主要亲水基原料列于表 2-8。

表 2-8 多元醇型非离子表面活性剂的亲水基原料

原料名称			化学式	脂肪酸酯或酰胺的水溶性	原料名称			化学式	脂肪酸酯或酰胺的水溶性
多元醇种类	多元醇种类	甘油 (羟基数 = 3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$	不溶，有自乳化性	多元醇种类	失水山梨糖醇 (羟基数 = 4)		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH—CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{HO—CH} \quad \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	不溶，有自乳化性
		季戊四醇 (羟基数 = 4)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2\text{—C—CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	不溶，有自乳化性					
		山梨糖醇 (羟基数 = 6)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{HO—CH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array}$	不溶—难溶，有自乳化性					
	氨基醇类	一乙醇胺	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	不溶	氨基醇类	二乙醇胺		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1:2 摩尔比可溶 1:1 摩尔比难溶

2.2 表面活性剂的作用及原理

一般地说,表面活性剂有润湿、乳化、起泡、增溶等作用。虽然在乳化炸药中主要利用表面活性剂的乳化作用,但是润湿、起泡、增溶等作用与乳化冷却也有关。因此,在乳化炸药的配方和制备工艺的研究工作中,首先需要熟知表面活性剂的几项重要作用及原理,然后才能恰当地选用某种表面活性剂或几种表面活性剂的复合。

2.2.1 润湿与渗透作用

润湿通常发生在液体与固体的界面上,把用特定的液体置换固体表面空气的现象,叫做润湿。就是说,凡是液体与固体两相接触后,若体系自由能降低即可润湿,自由能降低程度即表示润湿程度的大小。例如,以金属和油的界面来代替金属和空气的界面,可以叫做用油润湿金属。把液体浸入到毛细管性的多孔体中的现象,叫做渗透。如,纤维组织内部都生成了纤维与水的界面,就称为水渗透了纤维。

一般地说,表面张力低的液体对于其他物质的润湿、渗透力强。但是对于特定的物质来说,由于其表面的物理、化学性质及状态的不同,其润湿、渗透的速度是不相同的,要以普通的物理常数来表示这种力是相当困难的。设有面积均为 1cm^2 的固体、液体,在未接触前,总表面自由能为 γ_{SA} 和 γ_{LA} , 接触后生成固、液界面,其自由能为 γ_{LS} , 所以体系自由能改变为:

$$W = \gamma_{\text{SA}} + \gamma_{\text{LA}} - \gamma_{\text{LS}} \quad (2-5)$$

将液体置于固体表面上可有三个界面:即液-气、固-气和固-液界面,其张力是 γ_{L} 、 γ_{S} 和 γ_{LS} 。这三个界面交于一点,使液相与固相之间产生一个接触角 θ (图 2-12)。 θ 角的大小取决于 γ_{L} 、 γ_{S} 和 γ_{LS} 三者的关系,三者达到平衡时,其液-固间的附着功 W_{A} 有如下表达式:

$$W_{\text{A}} = \gamma_{\text{L}}(1 + \cos\theta) \quad (2-6)$$

经验表明,接触角 θ 的大小可以用来估计液-固接触后的润湿程度。当 $\theta > 90^\circ$, 如水滴在石蜡上称为不润湿;当 $\theta < 90^\circ$, 如水滴在固体硝酸铵上称为润湿;当 $\theta = 180^\circ$ 、 $\theta = 0^\circ$, 则分别代表完全不润湿。习惯上,将能被液体所润湿的固体称为亲液固体,反之称为憎液固体。最常遇到的液体是水,所以极性固体皆为亲水性的,而非极性固体大多为憎水性的,从固体结构讲,前者多半是离子型晶格构成或是分子间作用力很强的固体,如硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐、金属氧化物等。后者属于极性很小的硫化物、石墨、有机物等。表 2-9 和表 2-10 列述了水对各种物质接触角的实例。

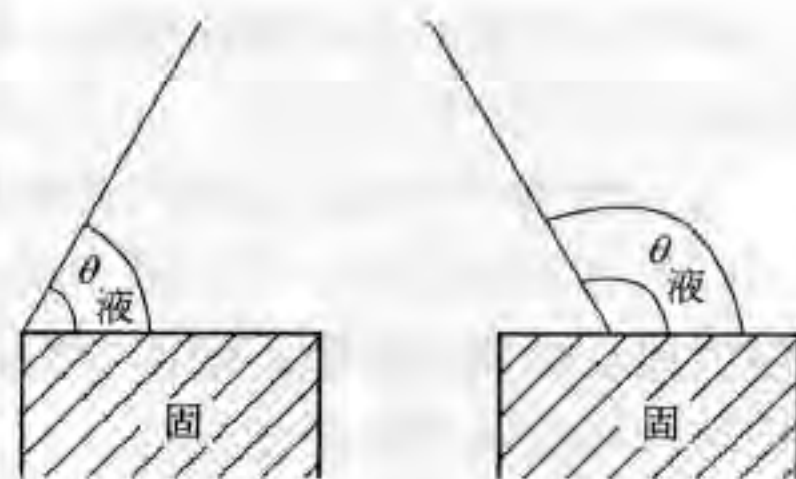


图 2-12 接触角 θ 示意图

表 2-9 纯水对各种物质表面的接触角

物质名称	接触角 / (°)	物质名称	接触角 / (°)	物质名称	接触角/ (°)	
					前进角	后退角
石 蜡	108	偶氮苯	64	银	7~10	0
苯	105	软脂酸	111	金	6~7	0
萘	60	硬脂酸	106	铂	56	25
蒽	92	安息香酸	65	二氧化硅	0~10	0
三苯甲烷染料	45	甘油三硬脂酸酯	110	方解石	0~10	0
四苯甲烷染料	15	硬脂酸锌	135	方铅矿	47	0
二苯醚	88	聚醋酸乙烯	68	滑 石	69~77	52
十四烷基醇	60	聚苯乙烯	107	石 墨	55~60	59
十六烷基醇	46	聚氯乙烯	65	玻 璃	0~5	0
苯乙酮	65	聚乙烯醇	37	黄铜矿	47	42
二苯甲酮	65	聚四氟乙烯	98			
β -苯酚	35	酚醛树脂	60			
二苯胺	80	尿素树脂	70			
乙酰胺	15	聚乙烯	88			

表 2-10 水对纤维、线的表现接触角

物质名称	存在形态	前进角/ (°)	后退角/ (°)	物质名称	存在形态	前进角/ (°)	后退角/ (°)
聚乙烯	纤维	86	49	聚酯纤维	纤维	79	74
	线	25	16		线	49	20
酰胺纤维	纤维	83	60	羊 毛	纤维	85	34
	线	55	33		线	108	21

利用表面活性剂的两性基团，在固体表面吸附或者生成表面化合物能改变固体表面性质，从而改变其润湿性。若非极性一端吸附在憎水表面，可使憎水表面转为亲水表面，反之其极性一端吸附在亲水表面又可使亲水表面变为憎水表面。

2.2.2 增溶作用

像肥皂之类的表面活性剂都有将苯、油等非极性碳氢化合物溶解在水中的能力，这就是表面活性剂的增溶作用。一般地说，增溶作用有以下几个特点：

(1) 增溶作用可以使被溶物的化学位能大大降低，从而使整个体系更加稳定。

(2) 增溶作用是一个可逆平衡。增溶时一种物质在肥皂溶液中的饱和溶液可以从过饱和溶液或从物质的逐渐溶解两方面得到。实验证明，两种途径所得的结果完全相同。这说明增溶作用是可逆的平衡过程。

(3) 增溶作用与真正的溶解作用不同。真正的溶解过程会使溶剂的依数性质（如冰点降低、渗透压降低等）有很大的改变，但碳氢化合物增溶后，例如异辛烷溶于油酸钠溶液，对其依数性质很少有影响。这说明增溶过程中溶质并未离解成分子或离子，而是整团溶解在肥皂溶液中，也即溶解在表面活性剂的胶团中。

肥皂之类的表面活性剂分子是两亲分子。它的溶液既具有电解质溶液性质，如导电性

能,也具有高分子溶液的某些性质,如高黏度、保护作用等。X射线的研究结果表明,当肥皂溶液浓度增至一定值后,有胶团生成,溶液中的大离子或大分子缔合成为相当大的基团,碳氢基相互吸引而集合在内部,极性部分则侧向水。从肥皂溶液的依数性质来看,也证明有胶团生成。

关于增溶作用的机理,许多实验结果都证明增溶作用是由胶团生成所导致的,在胶团大量生成后才开始发生增溶作用。

有人认为,肥皂溶液中只有一种球状胶团,如图2-13所示。碳氢基指向球心,极性基形成球表面。因此,可以把这些球看作是液体碳氢化合物的球,被溶解的物质溶解在球内,就产生增溶作用。又有人认为,胶团是层状结构,如图2-14所示。根据X射线对长链肥皂及长链盐类的衍射结果,说明在比较浓的溶液里显出两种晶格,短的约为0.42nm,它不随油酸钠浓度和肥皂链的长度而改变,这是平行而紧密排列着的分子间的距离。长晶格的数值不一定,随着油酸钠的浓度增加而直线下降(5~15nm),并且延长所得和固体肥皂有同样的数值。根据表面自由能考虑,它们的排列必然是平行的,而且碳氢链与碳氢链相邻,极性基与极性基相邻。当在肥皂溶液中加入碳氢化合物时使长晶格增加,其增加值与增溶量是成正比的,对短晶格则无影响。这说明被增溶的碳氢化合物只钻到碳氢基的夹缝里。无论是球状胶团,还是层状胶团,就保持能量最低来讲都是有一定矛盾的。

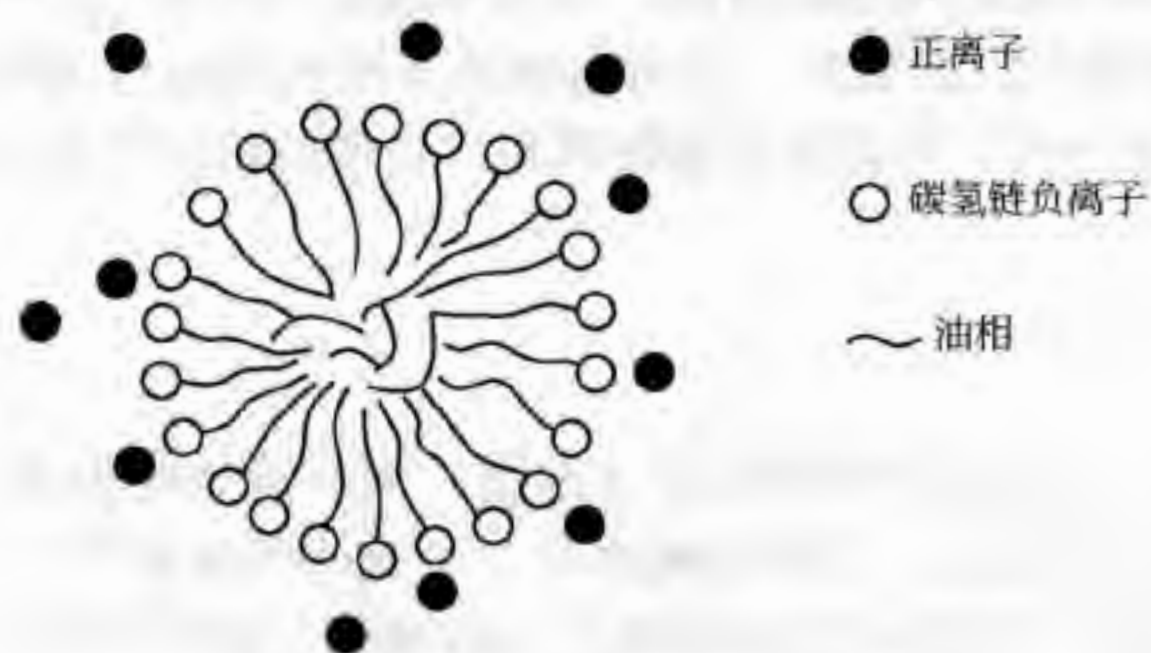


图 2-13 球状胶团

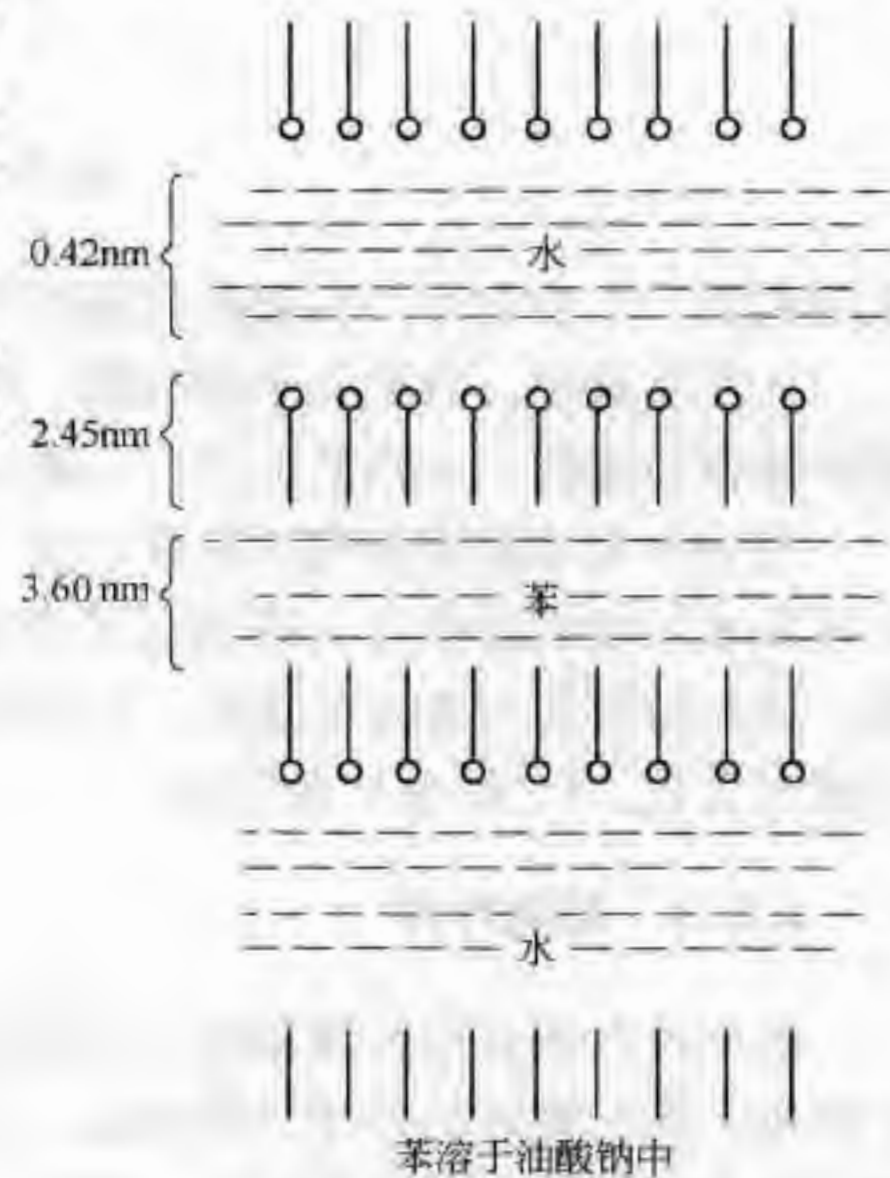


图 2-14 层状胶团

图2-15表示各相之间的转化情况, $S_1(A、B)$ 代表油被溶在内部,水是外相; $S_2(C、D)$ 则相反,表示水是内相,而油在外相; $E、G$ 是一种特殊相,代表凝胶。它似乎统一了上述两种看法。

表面活性剂的结构特点是两亲分子,它与水及油间作用能量可由 A_{cw} 和 A_{co} 表示。发生增溶作用的条件是两者相差不能太大。若 $A_{cw} > A_{co}$,则绝大部分胶体电解质留在水中,油、水两相仍不相溶。用 $R = \frac{A_{co}}{A_{cw}}$ 表示两者比值,当 $R < 1$ 时,表示亲水性强,亲油性弱,油就溶于水中,呈 S_1 型胶团;当 $R > 1$ 时,构成 S_2 型胶团; $R = 1$ 代表两种作用能量相等,这时胶团呈平板层状,即胶体电解质分子既不凸向水相,也不凸向油相,也即 G 型胶团。它具有液体晶体构造,呈凝胶状,显然 R 值的大小与溶液的各组成的性质、相对浓度及温

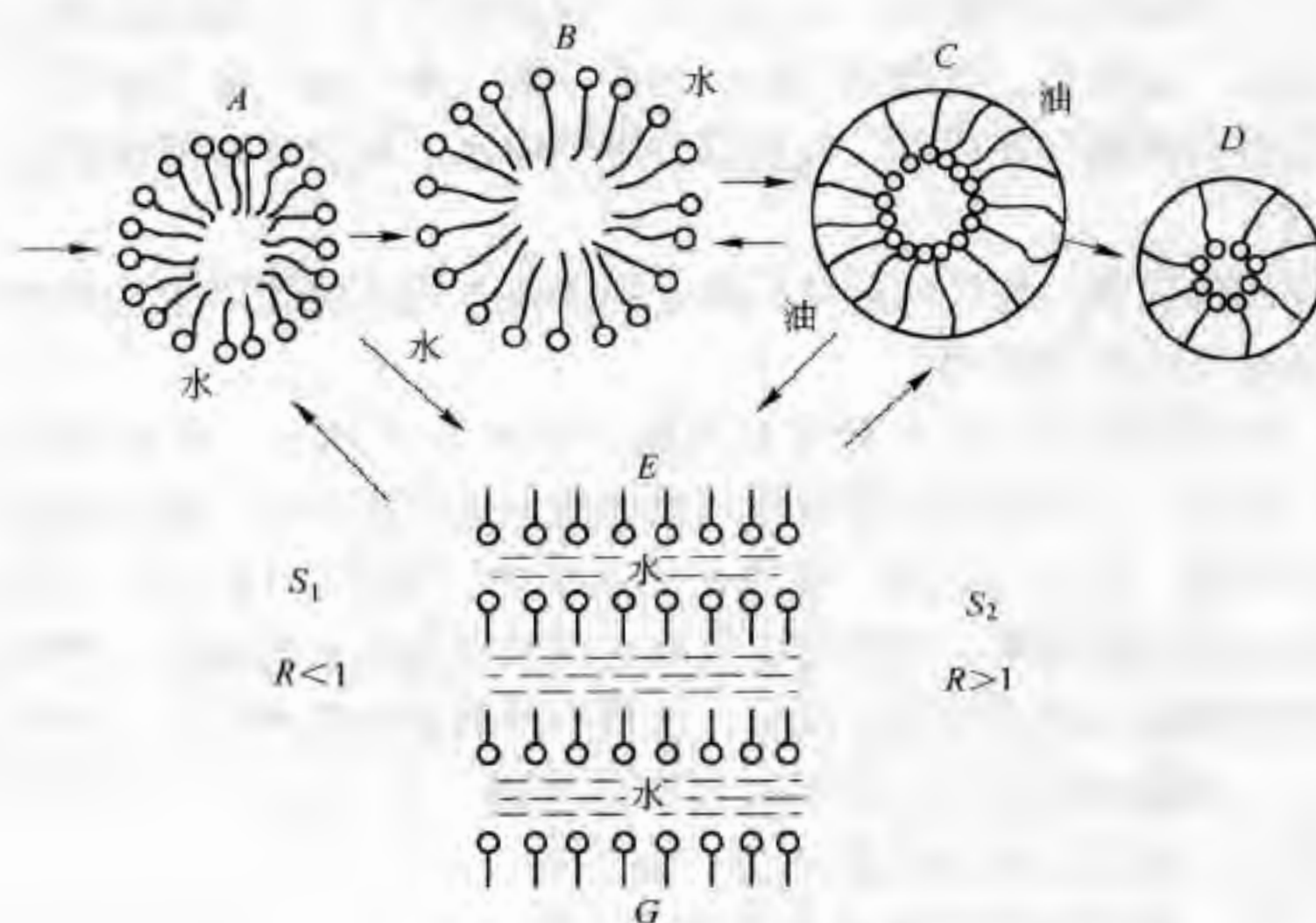


图 2-15 R 值与胶团的转化

度等有关， R 改变时，不同形式胶团可以相互转变。

在乳化液中，有些是半透明状，它们具有良好的防止液-液分层，液-固分离的作用及耐热储存稳定性。从性质上讲，也是一种增溶作用的分散体系。例如，乳化炸药的基质。

增溶作用是乳化分散的极限阶段，此时形成透明状的溶液。当相对量较小的苯与矿物油等非水溶性的物质进入表面活性剂水溶液中的胶束时，达到完全溶解时的现象称为增溶。这时溶液的外观近于透明，好像真溶液一样。但再继续增加苯和矿物油的量就可逐渐过渡至乳化（O/W 型）的程度。

2.2.3 起泡作用

泡沫是气相分散在液相中的分散体系。气泡之间隔有液膜（泡壁）而不能彼此相通，并且也不能与相邻的连续气相相通。经验告诉我们，当搅动纯水时，形成的气泡非常少，而且气泡停留的时间也非常短；相反，当搅动肥皂水或其他洗涤剂水溶液时，泡沫能较长时期地存在。这就是说，纯液体不能形成稳定泡沫。要达到稳定的泡沫，必须加入另一种物质，即起泡剂。多数起泡剂是表面活性剂。形成泡沫时，体系面积必须增加，体系的自由能也随之增加。无疑，从热力学的观点上讲，这样的体系是不稳定的，泡沫要破裂。要使体系稳定，液-气界面应有低的表面自由能。加入特定的表面活性剂——起泡剂即能达到这一目的。

如图 2-16 所示，泡就是由液体薄膜包围着的气体。表面活性剂吸附于气-液界面上，就形成了比较牢固的液膜并使其表面张力下降，从而增加了液体与空气的接触面。再加上被吸附的表面活性剂对液膜的保护作用，这个液膜比较牢固，这就叫做

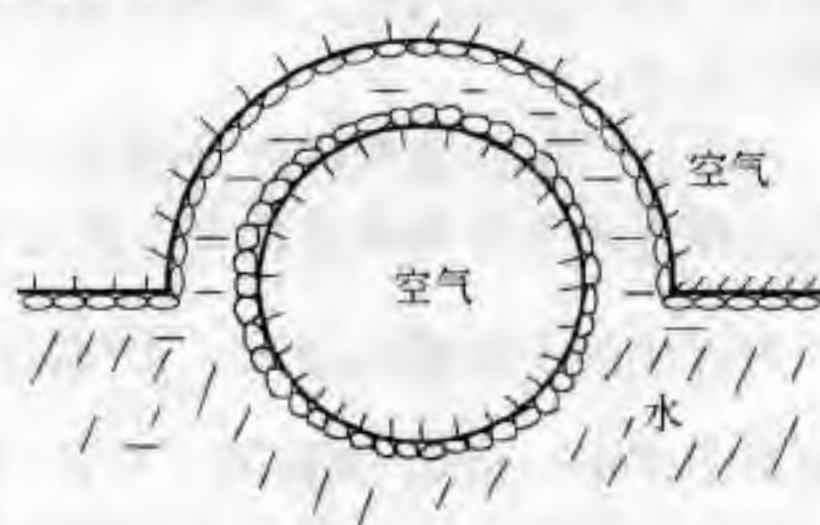


图 2-16 表面活性剂的起泡作用

表面活性剂的起泡作用。

仅仅降低体系的表面自由能尚不足以使泡沫稳定,泡沫常受环境外力的影响。因此要使泡沫稳定,在气-液相界面上应该有一层坚固的薄膜,并具有一定的机械强度,这是泡沫稳定的重要因素。有些物质的表面活性不大,但能形成坚固的保护膜,因此是良好的起泡剂,如磺化油、蓖麻油钠皂等。从膜要有良好的机械强度这一因素出发,起泡剂分子应是长链形的,其碳氢链愈长,链间的范德华吸引力也愈大,膜的机械强度也愈高。蛋白质分子间除范德华力外,在 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 与 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$ 基间尚有氢键力,所以形成的膜很坚固,泡沫非常稳定。

气泡间液膜受到两种力作用,即地心引力与曲面压力。其结果使气泡随液体流走,液壁愈来愈薄,易使气泡破裂。倘若液体有较大的黏度,液体不易流走,但会阻止气泡升至液面。表面黏度大,也会使机械强度增加,但太大则膜易变脆,膜中起泡分子不能自由移动,膜层局部受损时,不能迅速补伤口,反而使泡沫易破。

用离子型表面活性剂作起泡剂时,膜将带电。表面电势 φ 高则对稳定性有利,电荷间的斥力使气泡不易联结。

在乳化炸药体系中通常利用微小气泡来形成绝热压缩的灼热点,以提高炸药的爆轰感度。在这种情况下,我们就要利用表面活性剂的特性,增大气泡液膜的强度,同时增大外相黏度,防止气泡聚结,从而提高气泡的稳定性。然而在制备高密度乳化炸药的情况下,泡沫则是人们所不希望的,就是说要严格控制使之少起泡或者泡很快消失。破坏泡沫的方法有两大类,即物理方法和化学方法。物理方法有搅拌、改变温度或压力等。化学方法则有下列三种:

(1) 加少量碳链不长不短的醇或醚(如 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$),因为它们的表面活性大,能顶走起泡物质,而本身又不能形成坚固膜,因此泡沫被破坏;

(2) 加入另一种起泡剂,两种联用后就不再起泡,如肥皂加皂素;

(3) 选用消泡剂。例如,在许多乳化液中加入甲基硅油能加快消泡速度。若在硅油中加入二氧化硅、乙醇、苯二甲酸二丁酯效果更好。

2.2.4 乳化与去污作用

显然,表面活性剂的乳化作用是叙述乳化炸药时必需着重讨论的问题,本书拟在第3章作专门讨论。由于去污作用是表面活性剂降低界面张力而产生的润湿、渗透、乳化和分散等多种作用的综合结果,故这里仍对乳化作用与去污作用作一略述。

(1) 一种液体中有另一种液体的微小粒子均匀地分散于其中(例如水中油),且这两种液体是互不相溶的,此体系就叫做乳化液。此微小粒子的直径大小约在 $0.1\mu\text{m}$ 至几十个微米左右。由前述可知,油变成这样的微小粒子,就扩大了它与水的接触面积,于是体系的能量和油水间的斥力也随之增大。如果加入一些表面活性剂(乳化剂)就可以降低油与水的界面张力,乳化或分散作用就变得容易了。此外,由于表面活性剂的存在,油滴带有电荷,在其表面形成保护膜。因此,对于电分散或机械分散的粒子起到稳定作用。

(2) 在日常生活中,人们主要是利用表面活性剂的去污作用。从肥皂到洗涤剂,都是以表面活性剂为主体的产品。去污作用,就是由于表面活性剂降低界面张力而产生的润

湿、渗透、乳化和分散等多种作用的综合结果。

“污垢”是由矿物质（尘土）和有机物质（油类）所组成。被沾污的纺织品放入表面活性剂溶液中，先充分润湿、渗透，使溶液进入纤维，这样污垢便容易脱落。然后再用表面活性剂把洗脱下来的污垢进行乳化，分散于溶液中。

表面活性剂的去污作用和其他作用不同，是一种复杂的综合作用，与表面活性剂的所有性能有关。但是这不等于说，去污性能好的表面活性剂，其各种性能如润湿、乳化等必然都好，只能说它是上述各种性能同时配合的结果。应该特别注意的是，降低表面张力的作用是表面活性剂的基本作用，是产生其他各种作用的主要因素。例如，表面活性剂的种类、分子结构、相对分子质量等的影响，以及表面活性剂的复合产生的协同效应，还有加入其他非表面活性剂物质在性能上引起的急剧变化等都是错综复杂的。因此，单凭测定表面张力或界面张力来判定表面活性剂的全部性能是不全面的。

2.3 表面活性剂的化学结构与性质的关系

表面活性剂都是由疏水基团和亲水基团两部分所组成的。由于亲水基团有阴离子的、阳离子的以及两性的等不同种类，所以其性质就各有不同。如果进一步从疏水基团的种类、表面活性剂分子的亲水亲油平衡、形状和相对分子质量来考虑的话，则表面活性剂的性质就有更多的差异。因此，从各种不同的角度来考察、掌握表面活性剂的化学结构与其性质的关系是非常重要的，也会给正确评价、选择、使用表面活性剂提供依据。

2.3.1 关于 HLB 值

2.3.1.1 概念

表面活性剂的许多作用通常是由亲水基团和亲油基团的相对强度所决定的。经验表明，这种关系可用一个数量来加以表示，即为 HLB（hydrophilic lipophilic balance，亲水亲油平衡）。1949 年格里芬（Griffin）首先提出了非离子表面活性剂的 HLB 概念。设表面活性剂的亲水部分的相对分子质量为 M_w ，而疏水部分的相对分子质量为 M_o ，那么 HLB 有如下关系式：

$$HLB = 7 + 11.7 \lg \frac{M_w}{M_o} \quad (2-7)$$

由式（2-7）可见，表面活性剂分子中，极性基团愈强，其 HLB 值就愈大，亲水性愈强；非极性基团愈长，其 HLB 值就愈小。亲油性最强的表面活性剂的 $HLB = 1$ ，而亲水性最强的表面活性剂的 $HLB = 20$ 。如表 2-11 所示，具有不同 HLB 值的表面活性剂有其各种不同的用途。

表 2-11 表面活性剂的 HLB 值范围及其应用

HLB 范围	应 用	HLB 范围	应 用
1.5 ~ 3	消泡剂	8 ~ 18	O/W 型乳化剂
3 ~ 6	W/O 型乳化剂	13 ~ 15	洗净剂
7 ~ 9	润湿剂	15 ~ 18	增溶剂

由上表可见,只有 HLB 值为 3~6 或 8~18 的表面活性剂才能选作乳化剂,HLB 在其他范围内的表面活性剂不宜作乳化剂用。由于乳化炸药是 W/O 型乳化体系,所以只有 HLB 为 3~6 的表面活性剂才对该体系有实际意义。

由于 HLB 与介电常数的对数呈直线关系,所以 HLB 就与分子的极性呈平行关系。基于这点,我们可以从表面活性剂在水中的溶解情况对 HLB 值作出概略判断,具体见表 2-12。

表 2-12 表面活性剂的水溶性与 HLB 值的大概对应情况

加入水后的性质	HLB 范围	加入水后的性质	HLB 范围
在水中不分散	1~4	稳定乳色分散体	8~10
少量分散	3~6	从半透明至透明分散体	10~13
强烈搅拌后成乳色分散体	6~8	透明溶液	>13

上表所列的与水溶性对应的 HLB 范围,对某些表面活性剂来说,虽然有例外,但它确是一种估计 HLB 范围的快速方法。

2.3.1.2 HLB 值的计算

每一种表面活性剂的 HLB 值计算、测定是比较麻烦的,现在介绍几种常用的方法。

A 阿特拉斯法

把 HLB 数值化的实验是阿特拉斯火药公司 (Atlas Powder Co.) 的格里芬首先开始进行的。他针对某些非离子型表面活性剂,特别是脂肪醇的聚氧乙烯衍生物及多元醇 (包括聚二醇) 的脂肪酸酯,曾导出计算 HLB 数值的公式。用这些公式和组分数据计算 HLB 值。对多数多元醇的脂肪酸酯,可用下式计算 HLB 的近似值:

$$\text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad (2-8)$$

式中 S ——酯的皂化数;

A ——脂肪酸的酸价。

从式 (2-8) 可见,HLB 值的上限和下限分别为 20 和 0。例如,对于一个 $S = 161$, $A = 198$ 的甘油硬脂酸一酯的 HLB 值计算如下:

$$\text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{161}{198} \right) = 3.8$$

对于那些皂化数不易准确测定的脂肪酸酯,如松浆油、松香、蜂蜡、羊毛脂等,格里芬又提出了如下计算 HLB 的公式:

$$\text{HLB} = \frac{E + P}{5} \quad (2-9)$$

式中 E ——($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) 的质量分数;

P ——多元醇基的质量分数。

若对于只用聚氧乙烯基作为亲水部分的产品和脂肪醇与 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的聚合体来说,式 (2-9) 又可简化为:

$$\text{HLB} = \frac{E}{5} \quad (2-10)$$

通过上述计算便可获得 HLB 值, 这样便能极简单明确地表示表面活性剂分子的亲油基团和亲水基团的平衡。然而, 这种计算方法还有如下问题: (1) 该计算方法只适用于非离子型表面活性剂; (2) 没有注意到作为计算基础的各种亲油基和亲水基本身的特性。于是又提出了许多别的计算方法, 以改进阿特拉斯方法。

B 川上法

这种方法采用了类似处理电解质溶液 pH 值的方法, 分别设亲油基和亲水基的相对分子质量为 M_o 和 M_w (表面活性剂的总相对分子质量为 $M_o + M_w$), 于是可用关系式 (2-7) 来确定 HLB 值, 即

$$HLB = 7 + 11.7 \lg \frac{M_w}{M_o}$$

当 $M_w/M_o = 1, 4, \frac{1}{4}$ 时, HLB 值相应为 7, 14, 0。

此外, 也可通过临界胶束浓度 cmc 来求算 HLB 值, 即

$$HLB = 7 + 4.02 \lg \frac{1}{cmc} \quad (2-11)$$

通过该式计算得出的 HLB 值与阿特拉斯法的计算值相当近似。

C 戴维斯 (Davies) 算法

戴维斯将 HLB 数值作为结构因子的总和来处理。由此观点出发, 他试图把表面活性剂的结构分解为一些基团, 每一基团皆对 HLB 值有贡献 (负或正)。

自一些有一定 HLB 的已知结构得来的基团数目列于表 2-13。将基团数目代入下式即可算出该结构的 HLB 值:

$$HLB = 7 + \Sigma(\text{亲水的基团数目}) - \Sigma(\text{亲油的基团数目}) \quad (2-12)$$

式 (2-12) 中右边最后一项通常为 $0.475n$, n 为亲油部分中 $-\text{CH}_2-$ 基的个数。但应注意, 聚氧乙烯链中的 $-\text{CH}_2-$ 不包括在内, 聚氧乙烯是作为一个单元来计算的。

表 2-13 HLB 基团数目

亲水的基团数目		亲油的基团数目	
$-\text{SO}_4\text{Na}$	38.7	$-\text{CH}_2-$	} -0.475 ^①
$-\text{COOK}$	21.1	$-\text{CH}-$	
$-\text{COONa}$	19.1	$-\text{CH}_3$	
$-\text{N}$ (叔胺)	9.4	$=\text{CH}-$	
酯 (失水山梨醇环)	6.8		
		亲水的基团数目	亲油的基团数目
		酯 (自由)	2.4
		$-\text{COOH}$	2.1
		$-\text{OH}$ (自由)	1.9
		$-\text{O}-$	1.3
		$-\text{OH}$ (失水山梨醇环)	0.5
		衍生的基团数目:	
		$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$	0.33
		$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})-$	-0.15 ^①

①负值表示基团为亲油性, 用式 (2-12) 计算时, 应以此数的正值代入才能得正确结果。

自上表的基团数目计算出的一些表面活性剂的 HLB 值列于表 2-14, 结果是相当满意的, 但对于其他类型的表面活性剂, 此法并不十分适用。例如, 对于聚氧乙烯化的醇类, 自式 (2-12) 算出的 HLB 值太低。

表 2-14 利用戴维斯方法计算的 HLB 值

表面活性剂名称或代号	文献值	计算值	表面活性剂名称或代号	文献值	计算值
吐温-80 (Tween80)	15	15.8	Span-60	4.7	5.7
吐温-81	10	10.9	Span-80	4.3	5.0
Span-20	8.6	8.5	甘油单硬脂酸酯	3.8	3.7
Span-40	6.7	7.0	Span-65	2.1	2.1

D 有机、无机性基团法

表面活性剂都是由有机性（亲油）基团和无机性（亲水）基团组成的。日本学者小田等人从有机化合物的概念图出发，认为物质在概念图上的位置，可以反映其亲水、亲油性能的大小，从而可以找出概念图与 HLB 值的比较单纯的线性关系。

表面活性剂的有机性和无机性如下所示：

表面活性剂的性状 = 有机性 + 无机性

有机性 = 基本碳氢化合物的性质倾向

无机性 = 置换基及变态部（双、三键结合）的影响所表现的性质倾向

有机性基值 = 定一个碳原子的值为 20

无机性基值 = 表 2-15 中所示的各数值

人们在大量实验基础上，得到的一些基团的无机、有机性基值如表 2-15 所示。

表 2-15 各基团的无机、有机性基值

无机性基	值	无机性基	值	
轻金属盐	>500	—COOR	60	
重金属盐，胺、铵盐	>400	>C=NH	50	
—A ₅ O ₃ H—A ₅ O ₂ H	300	—N=N—	30	
—SO ₂ NHCO—, —N=NH—NH ₂	260	>O	20	
—SO ₃ H	250	苯 环	10	
—SO ₂ NH—	240	非芳香环	10	
—CONHCO—	230	三 键	3	
=NOH	220	双 键	2	
=N—NH—	210	有机兼无机性基	有机性值	无机性值
—CONH	200	>SO ₂	40	110
—CSSH—	180	—SCN	70	80
—CSOH, —COSH	160	—NCS	70	75
萸 菲	155	—NO ₂	70	70
—COOH	150	—CN	40	70
内 酯	120	—NO	50	50
—CO—O—CO—	110	—ONO ₂	60	40
—OH	100	—NC	40	40
—Hg (有机)	95	—NCO	30	30
萘	85	—I	60	20
—NH—NH—, —O—CO—O—	80	—Br, —SH, —S—	40	20
—NH ₂ , —NHR, —NR ₂	70	—Cl, —P	20	20
>CO	65			

这样表面活性剂的 HLB 值可按下式粗略地计算出：

$$HLB \approx \frac{\text{无机性}}{\text{有机性}} \times K \quad (2-13)$$

式中 K ——常数，一般等于 10；

无机性——表面活性剂分子中每一个基团无机性基值的总和；

有机性——表面活性剂分子中每一个基团有机性基值的总和。

下面以辛基苯基酚醚为例，说明一下该法的计算过程：

C_8H_{17}  $O-(C_2H_4O)_{10}-H$	无机性基值	有机性基值
C_8H_{17}	—	$20 \times 8 = 160$
	15	$20 \times 6 = 120$
$-O-$	20	—
$-(C_2H_4O)_{10}-H$	$35 \times 10 = 350$	—
合 计	385	280

所以 $HLB = 385/280 \times 10 = 13.7$

上面已经列述了四种计算 HLB 值的方法，还可举出几种方法，但它们对同一种表面活性剂都只能表示出近似的数值。图 2-17 是阿特拉斯法与川上法的计算结果之比较。表 2-16 则是阿特拉斯火药公司实验求得值与戴维斯法计算值之比较。其结果都是相近的，因此一般是通过简便的阿特拉斯法来求算 HLB 值，并加以利用。

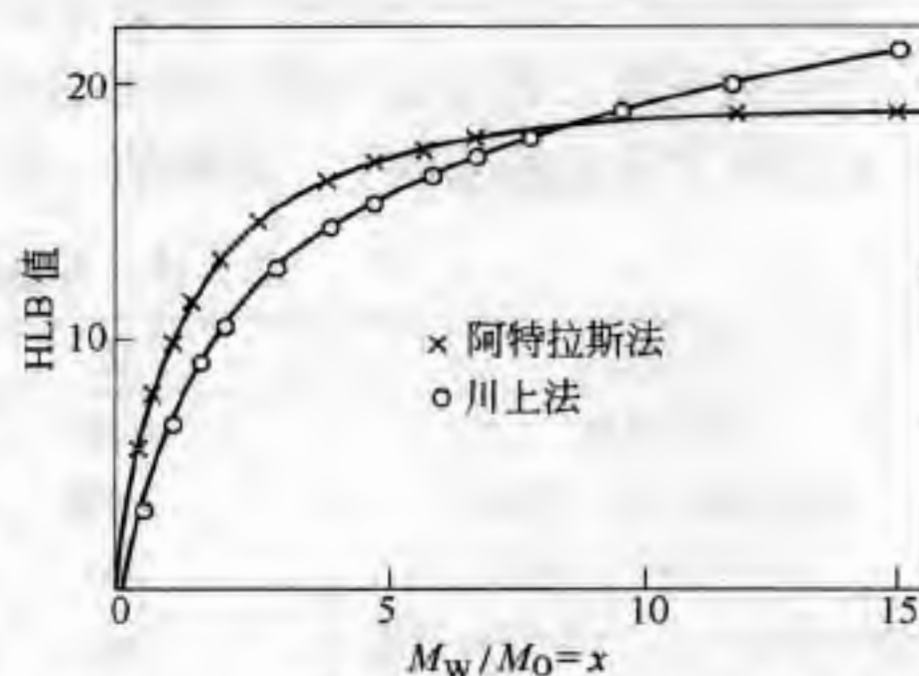


图 2-17 不同方法求算的 HLB 值的比较

表 2-16 用阿特拉斯法计算的 HLB 值

表 面 活 性 剂	实验得出的 HLB 值	计算求得的 HLB 值	表 面 活 性 剂	实验得出的 HLB 值	计算求得的 HLB 值
十二烷基醇硫酸酯钠盐	40	(40)	正丁醇	7	7.0
油酸钾	20	(20)	Span-40	6.7	6.6
油酸钠	18	(18)	Span-62	5.9	5.7
吐温-80	15	15.8	Span-80	4.3	5.0
山梨糖醇酐单油酸酯 + 10 (C_2H_4O)	约 13.5	12.5	丙烯乙二醇单十二烷基酯	4.5	4.6
吐温-81	10	10.9	山梨糖醇硬脂酸锌	约 3.5	3.9
$C_{15}H_{37}N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)(C_2H_4OH)$	10	(10)	甘油单硬脂酸盐	3.8	3.7
Span-20	8.6	8.5	丙烯乙二醇硬脂酸盐	3.4	1.8
甲 醇		8.4	Span-65	2.1	2.1
乙 醇		7.9	十六醇	1	1.3
Span-80 + 2 (C_2H_4O)	约 7	7.0	油 酸	1	(1)
n -丙醇		7.4	山梨糖醇酐四硬脂酸盐	约 0.5	0.5

实践表明，表面活性剂的 HLB 值具有加和性。因此，对于两种以上的表面活性剂并用时，混合表面活性剂的 HLB 值可根据下式计算：

$$HLB_{AB} = \frac{(HLB_A)W_A + (HLB_B)W_B}{W_A + W_B} \quad (2-14)$$

式中 W_A ——A 种表面活性剂的质量；

W_B ——B 种表面活性剂的质量；

HLB_A ——A 种表面活性剂的 HLB 值；

HLB_B ——B 种表面活性剂的 HLB 值；

HLB_{AB} ——A、B 两种表面活性剂混合后的 HLB 值。

现以 30% 的 Span-80 与 70% 的吐温-80 的掺和物为例说明这种加和性，其有效 HLB 值为：

$$\frac{0.30 \times 4.3 + 0.70 \times 15.0}{0.30 + 0.70} = 11.8$$

应该指出，由于 HLB 没有很好地考虑分子结构的特异性，不能确切地表示表面活性剂的性质，因此在需要认真选择最合适的表面活性剂时，单靠 HLB 值是很不够的。

2.3.1.3 HLB 值的应用

HLB 值的应用有：

(1) 表面活性剂的 HLB 值。经常应用的阿特拉斯体系的表面活性剂的 HLB 值和壬基苯酚聚氧乙烯醚的 HLB 值分别列于表 2-17 和表 2-18 中。图 2-18 是各种不同类别的表面活性剂的 HLB 值比较图。表 2-19 将各种常用的表面活性剂的 HLB 值按顺序排列。

表 2-17 阿特拉斯体系表面活性剂的 HLB 值

名 称	化 学 名	HLB 值
Span-20	山梨糖醇酐单十二烷基酸酯	8.6
Span-40	山梨糖醇酐单十六烷基酸酯	6.7
Span-60	山梨糖醇酐单十七烷基酸酯	4.7
Span-65	山梨糖醇酐单三十七烷基酸酯	2.1
Span-80	山梨糖醇酐单油酸酯	4.3
Span-85	山梨糖醇酐三油酸酯	1.8
吐温-20	山梨糖醇酐单十二烷基酸酯聚氧乙烯醚 (EO: 20mol)	16.7
吐温-21	山梨糖醇酐单十二烷基酸酯聚氧乙烯醚 (EO: 4mol)	13.3
吐温-40	山梨糖醇酐单十六烷基酸酯聚氧乙烯醚 (EO: 20mol)	15.6
吐温-60	山梨糖醇酐单十七烷基酸酯聚氧乙烯醚 (EO: 20mol)	14.9
吐温-61	山梨糖醇酐单十七烷基酸酯聚氧乙烯醚 (EO: 4mol)	9.6
吐温-65	山梨糖醇酐单三十七烷基酸酯聚氧乙烯醚 (EO: 20mol)	10.5
吐温-80	山梨糖醇酐单油酸酯聚氧乙烯醚 (EO: 20mol)	15.0
吐温-81	山梨糖醇酐单油酸酯聚氧乙烯醚 (EO: 5mol)	10.0
吐温-85	山梨糖醇酐三油酸酯聚氧乙烯醚 (EO: 20mol)	11.0

表 2-18 壬基苯酚聚氧乙烯醚的 HLB 值

加成的氧化乙烯摩尔数（EO 摩尔数）	HLB 值	加成的氧化乙烯摩尔数（EO 摩尔数）	HLB 值
2	5.7	10	13.3
4	8.9	12	14.1
6	10.9	14	14.7
8	12.3	16	15.2

	油 酸 肥 皂	聚乙 烯 乙 二 醇 脂 肪 酸 酯			聚 氧 乙 烯 烷 基 酚 醚		聚 氧 乙 烯 烷 基 醚		山 梨 糖 醇 酐 脂 肪 酸 酯	聚 氧 乙 烯 山 梨 糖 醇 脂 肪 酸 单 酯
HLB		(月 桂 酸 单 酯)	(月 桂 酸 酯)	(脂 肪 酸 单 酯)	(辛 基 苯 酚)	(烷 基 苯 酸)	(月 桂 醇)	(烷 基 醚)	(十 八 烷 基 酸)	(十 八 烷 基 酸)
20	-K									
18	-N				(30)		(30)			
16		(1000)			(20)		(20)			(30)
14		(800)			(15)		(15)			(20)
12	三乙醇胺	(600)			(10)	辛基苯酚	(10)	月桂醚		(15)
10		(400)		月桂酸 单酯	(8)	壬基苯酚	(10)	(10)		(10)
8		(200)	单酯	(200)	(6)		(8)	油酸醚		(8)
6				十八烷基 酸单酯	(4)		(6)			(6)
4				(200)	(2)		(4)		单酯	(4)
2		双酯 (200)	括号内 数字是 聚乙二 醇的相 对分子 质量	(1)	括号内 数字是 加成的 EO的摩 尔数		(2)			(2)
0							(1)		双酯	(1)
									三酯	(0)
									四酯	

图 2-18 各种表面活性剂的 HLB 值的比较图

表 2-19 各种常用表面活性剂的 HLB 值的顺序

序号	物 质 名 称	HLB 值	序号	物 质 名 称	HLB 值
1	山梨糖醇酐三油酸酯	1.8	11	一缩二乙二醇单十二烷基酯	6.1
2	山梨糖醇酐三硬脂酸酯	2.1	12	山梨糖醇酐单十六烷基酯	6.7
3	丙烯乙二醇单硬脂酸酯	3.4	13	山梨糖醇酐单十二烷基酯	8.6
4	山梨糖醇酐倍半油酸酯	3.7	14	聚氧乙烯（4）十二烷基醚	9.5
5	乙二醇单硬脂酸酯（非自己乳化性）	3.8	15	聚氧乙烯（4）山梨糖醇酐单硬脂酸酯	9.6
6	山梨糖醇酐单油酸酯	4.3	16	聚氧乙烯（5）山梨糖醇酐单油酸酯	10.0
7	丙烯乙二醇单十二烷基酯	4.5	17	聚氧乙烯（4）山梨糖醇酐三硬脂酸酯	10.5
8	山梨糖醇酐单硬脂酸酯	4.7	18	聚氧乙烯（4）山梨糖醇酐三油酸酯	11.0
9	一缩二乙二醇单硬脂酸酯	4.7	19	聚氧乙烯乙二醇 400 单油酸酯	11.4
10	乙二醇单硬脂酸酯（自己乳化性）	5.5	20	聚氧乙烯乙二醇 400 单硬脂酸酯	11.6

续表 2-19

序号	物 质 名 称	HLB 值	序号	物 质 名 称	HLB 值
21	三乙醇胺油酸酯	12.0	30	聚氧乙烯(20)十六烷基醚	15.7
22	聚氧乙烯(9)壬基苯酚	13.0	31	聚氧乙烯(30)硬脂酸酯	16.0
23	聚乙撑二醇 400 单十二烷基酯	13.1	32	聚氧乙烯(40)硬脂酸酯	16.9
24	聚氧乙烯(4)山梨糖醇酐单十二烷基酯	13.3	33	油酸钠	18.0
25	聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单硬脂酸酯	14.9	34	聚氧乙烯(100)硬脂酸酯	18.8
26	聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单油酸酯	15.0	35	油酸钾	20.0
27	聚氧乙烯(20)十八烷酰醚	15.3	36	十六烷基乙基吗啉乙基硫酸盐	25~30
28	聚氧乙烯(20)油酸醚	15.4	37	十二烷基硫酸钠	约 40
29	聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单十六烷基酯	15.6			

(2) HLB 值的实际应用与钟形曲线。根据其 HLB 值,各种表面活性剂的大致使用范围已见表 2-11。由于在乳化炸药体系中主要涉及乳化液,因此将为特殊乳化液专用的 HLB 值分别列于表 2-20 和表 2-21 中。

表 2-20 用于各种乳化液的 HLB 值

乳 化 液	类 型	HLB 范围	乳 化 液	类 型	HLB 范围
雪花膏(多种用途)	O/W	6~8	植物油	O/W	7~12
雪花膏(防汗)	O/W	14~17	维生素油	O/W	5~10
雪花膏(冷霜)	O/W	7~15	软膏基:		
雪花膏(硬脂酸)	O/W	6~15	吸收型	W/O	2~4
雪花膏及洗剂	W/O	4~6	可洗型	O/W	10~12
洗 剂	O/W	6~18	软膏(润肤)	O/W	8~14
香 水	O/W	9~16	擦亮剂	O/W	8~12
矿物油	O/W	9~12	乳化炸药基质	W/O	3~6

表 2-21 乳化各种油相所需的 HLB 值

油 相	W/O 乳化液	O/W 乳化液	油 相	W/O 乳化液	O/W 乳化液
苯甲酮		14	煤 油		14
酸(二聚体)		14	羊毛脂(无水)	8	12
月桂酸		16	油:		
亚油酸		16	芳烃矿物油	4	12
蓖麻醇酸		16	烷烃矿物油	4	10
油 酸		17	矿油精		14
硬脂酸		17	矿 脂	4	7~8
十六醇		15	松 油		16
十 醇		14	蜡:		
十二醇		14	蜂 蜡	5	9
十三醇		14	小烛树蜡		14~15
苯		15	巴西棕榈蜡		12
四氯化碳		16	微晶蜡		10
蓖麻油		14	石 蜡	4	10
氯化石蜡		8			

由于 HLB 值具有加和性，因此在实际使用时可以根据乳化对象的不同，采用两种或两种以上表面活性剂复配，适当调整其 HLB 值。例如，30% Span-80 和 70% 吐温-80 的混合物，HLB 值为 11.8，适于制备无水羊毛脂为油相的乳化液。但是也应指出，这种混合物并非唯一可得此 HLB 的配方，而且用这个混合物也未必能得到最稳定的乳化液。

格里芬从一系列的乳化试验数据出发，绘制了反映乳化效率和乳化剂混合物的关系曲线，如图 2-19 所示，这种曲线通常叫钟形曲线。图中纵坐标是乳化效率，实际上是乳化剂用量的反坐标。也即乳化剂效率高，则是乳化剂用量小的含义。我们在实际工作中，可以针对特定的乳化液来绘制钟形曲线。利用一对乳化剂，其中一个 HLB 值比较小，另一个较大，用不同的比例混合，可配制一系列混合物，并一一算出相应的 HLB 值，从每一混合物的乳化情况就能定性地绘制出钟形曲线。

从图 2-19 中的曲线可看出，其中有一个顶点，此点的含义是：当混合乳化剂的 HLB 值在这一点时，乳化效率最高，也即乳化剂的用量最小，即可乳化。实践表明，混合乳化剂不同，钟形曲线的形状可能会有所变化，但对同一被乳化物而言，其最高点都在一个横坐标值上，也即在同一 HLB 值上，乳化效率最高。不同的乳化剂，乳化效率是有所不同的，也即纵坐标值会有所不同，如图中实心点所示。但横坐标的 HLB 值却不变。

钟形曲线所包围的面积，代表可乳化区，而外部为不乳化区。较理想的乳化剂应有较宽的乳化区。从曲线上看，也即希望顶点高一些，曲线两边宽一些。为此，我们可以用实验先作出钟形曲线来，从其顶点和形状定性地判断这对乳化剂的性质。

乳化剂的 HLB 值和被乳化物质所需的 HLB 值可以利用钟形曲线顶点来相互推算。这一点在配制乳化炸药时是非常有利的，可以用来初步确定乳化剂的加入量。

2.3.2 表面活性剂的分子结构、相对分子质量与其性质之间的关系

表面活性剂的分子结构和相对分子质量，对其性质有很大的影响，现简述如下：

(1) 亲水基位置在疏水基末端，比靠近中间的乳化增溶作用好，宜作乳化、洗涤剂。亲水基位置在靠近疏水基中间的，比在末端的润湿、渗透性能要好；

(2) 带支链的疏水基比不带支链的润湿、渗透性能要好；

(3) 相对分子质量较大的表面活性剂作为洗涤剂和乳化分散剂较好。相对分子质量较小的表面活性剂用作润湿剂和渗透剂比较适宜。

为便于进一步理解上述影响关系，下面列举实例说明。

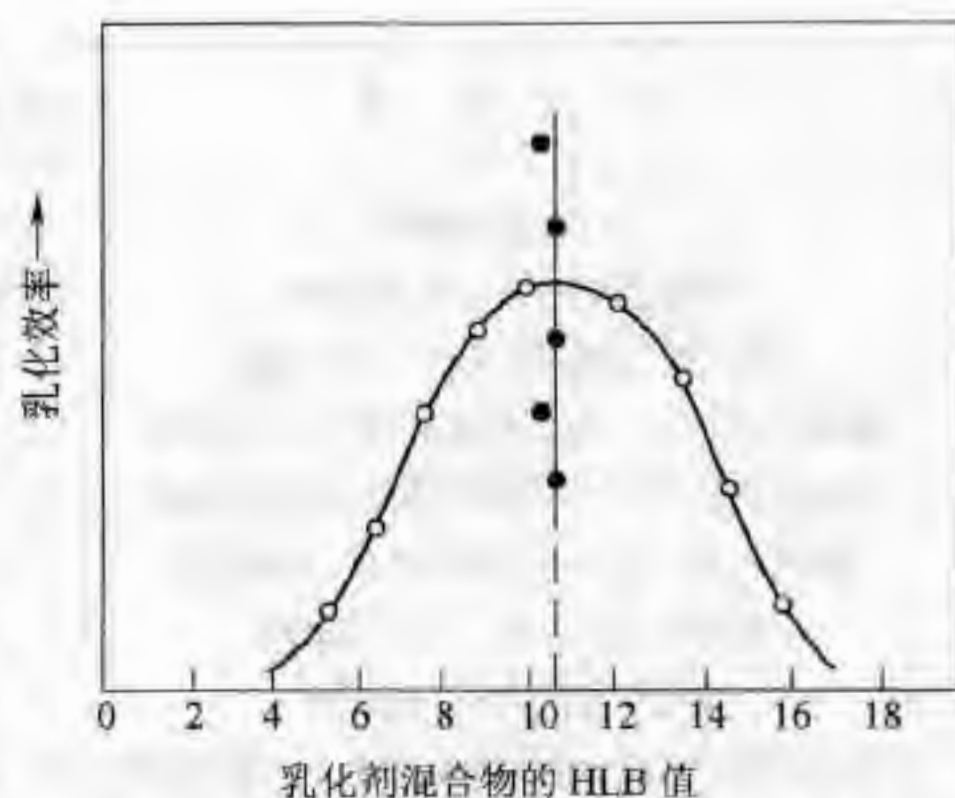
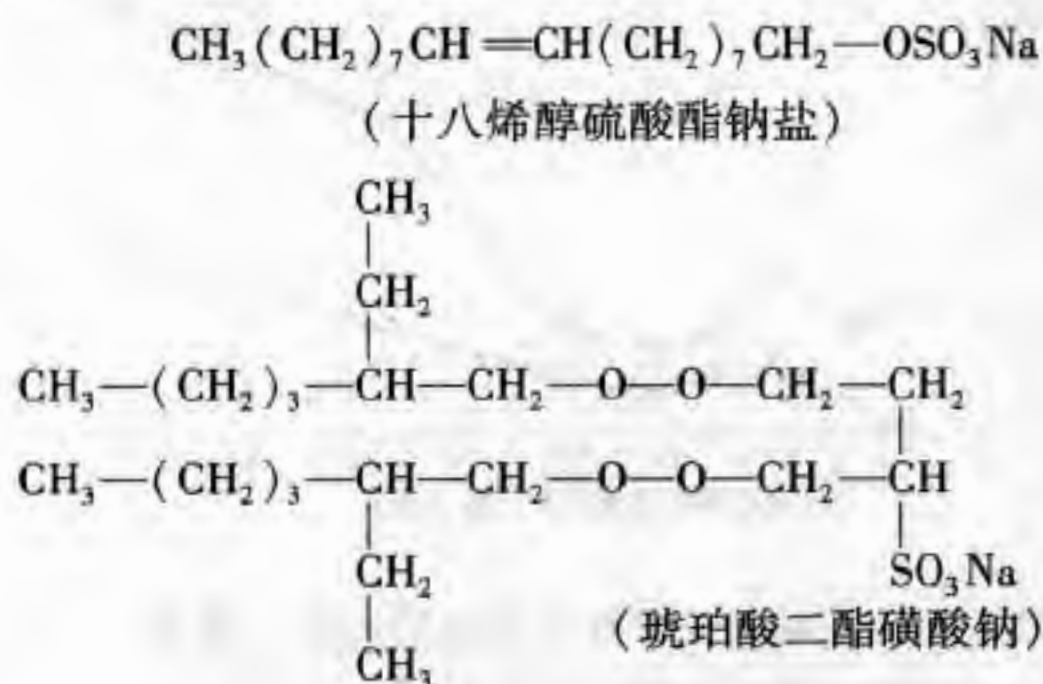


图 2-19 乳化剂的 HLB 与乳化效率关系图（钟形曲线）

2.3.2.1 亲水基位置的影响

十八烯醇硫酸酯钠盐和琥珀酸二酯（ α -乙基乙醇）磺酸钠的分子式如下：

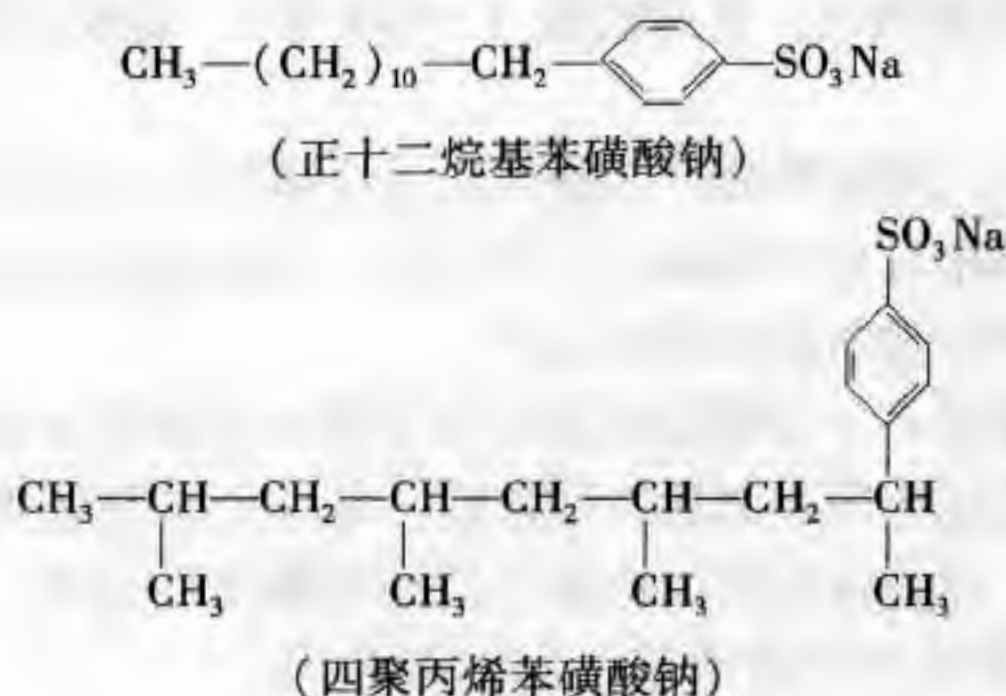


将两者相比较，后者在疏水基中间有亲水基，渗透力极好，而去污力很差。前者由于亲水基靠近一端，故其性质恰好与后者相反。

2.3.2.2 支链的影响

在烷基苯磺酸钠的同系物中，具有最高润湿性能者要比具有最高洗涤性能者的碳链短，且碳氢链的末端具有的一 CH_3 基越多者，润湿性能越强。

将正十二烷基苯磺酸钠和四聚丙烯苯磺酸钠相比，后者碳原子数虽与前者相同，但由于有支链，故渗透性能强而去污力小。



2.3.2.3 相对分子质量的影响

当 HLB 值相同时，疏水基和亲水基种类也相同时，则相对分子质量就成为影响其性质的重要因素。一般地说，阴离子、阳离子表面活性剂，当固定了其疏水基与亲水基后，HLB 值就比较固定，就不可能随意改变其相对分子质量了。但是非离子表面活性剂，通过加亲水基分子数则比较容易变更其相对分子质量。例如，使月桂醇、十六醇、油醇、十八醇等与环氧乙烷加成反应，先使它们的 HLB 相同，然后再按顺序逐步增大其相对分子质量，由此比较其性质便可以发现，相对分子质量小的渗透力好；相对分子质量大的乳化分散性能好。

图 2-20 是壬基苯酚聚氧乙烯醚的润湿、渗透性能与聚氧乙烯的加成摩尔数的关系曲线。

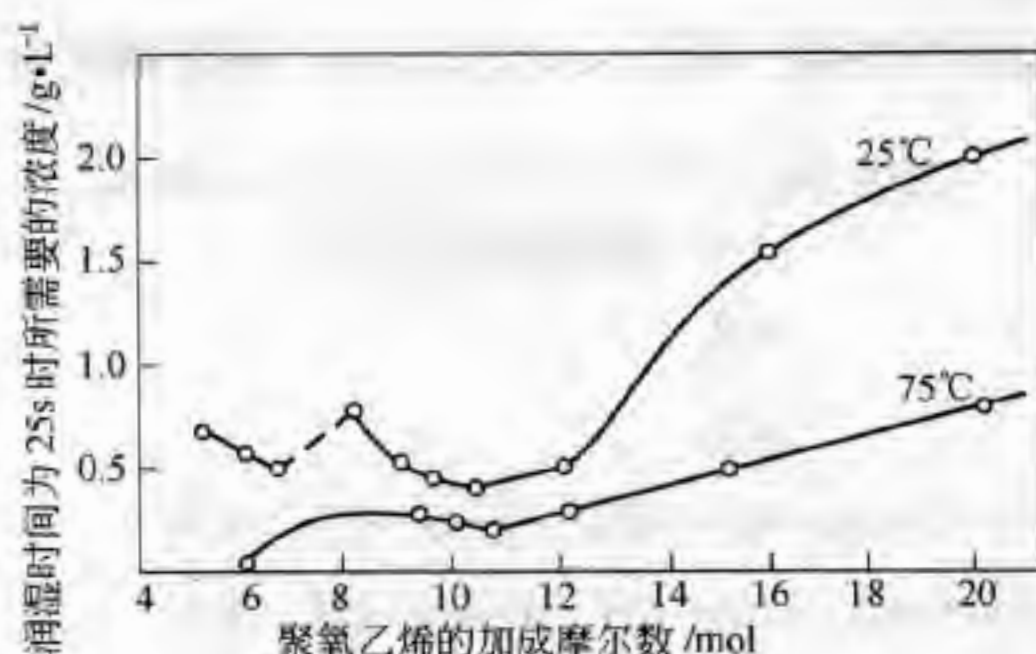


图 2-20 壬基苯酚聚氧乙烯醚的润湿、渗透性能与聚氧乙烯加成摩尔数的关系

2.3.3 表面活性剂的疏水基团的种类与其性质间的关系

对表面活性剂的性质来说,亲水基团和疏水基团的种类是仅次于 HLB 的重要因素。疏水基团的主体虽为烃类,但按实际应用可以分成以下四种:

- (1) 脂肪族烃基:十二烷基、十八烷基等;
- (2) 芳香族烃基:萘、苯基、苯酚等;
- (3) 在脂肪烃支链上有芳烃:十二烷基苯、壬烷基酚等;
- (4) 疏水基中有弱亲水基的:蓖麻油酸(—OH 基)、油酸丁酯(—COO—基)、聚丙二醇(—O—等)。

这种分类应注意的是,同种类的疏水基其疏水性却有大小不同之分。最典型的例子是聚丙二醇这个疏水基,其相对分子质量小于 800 时,具有可溶于水的亲水性。

经验表明,可将疏水性强弱顺序排列如下:

脂肪族(石蜡烃>烯烃)>带脂肪族链的芳香族>芳香族>带弱亲水基的。

疏水基的种类,对实际应用表面活性剂来说,是一个非常重要的因素。例如,在进行乳化等操作时就是如此。在为被乳化物选择合适的表面活性剂时,首先应考虑其 HLB 值,其次考虑被乳化物与表面活性剂疏水基之间的亲和力(见图 2-21)。如果两者间的亲和力不强,则表面活性剂就会脱离乳化粒子,自己形成胶束而溶于水中,使被乳化物分离出来。一般地说,两者分子结构愈相近似,其亲和力就愈强。因此,可以想象乳化矿物油时,以带有脂肪族的或带有脂肪烃的芳香族的疏水基为适宜。对于染料或颜料的乳化分散,是以带芳香族的疏水基为适宜。

去污作用主要是乳化,分散污垢并把它除去。由于污垢中的油成分大多属于脂肪族的,所以使用与其结构相似的表面活性剂较好。用只带有芳香族疏水基表面活性剂作洗涤剂,效果则很差,不能使

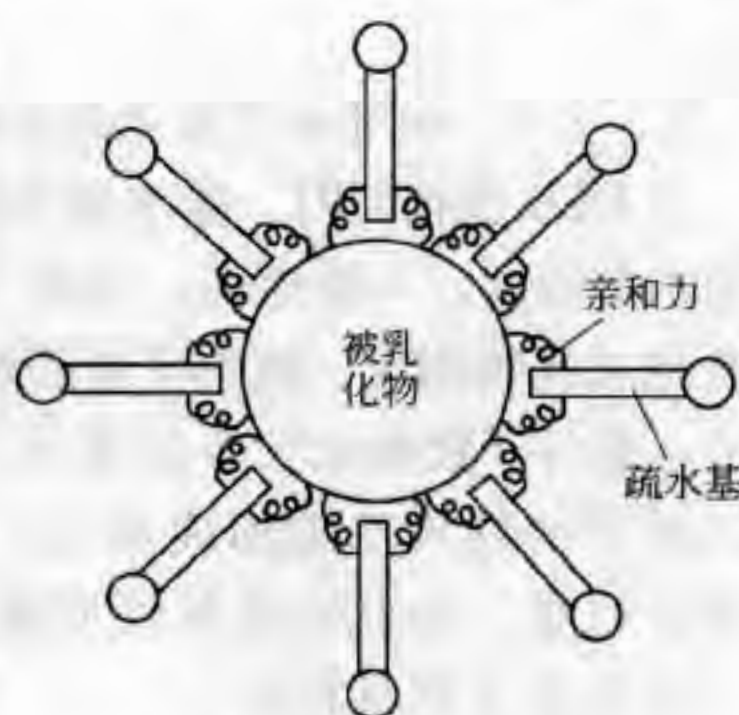


图 2-21 疏水基与被乳化物间的亲和性

用。再有，带有弱亲水基的疏水基，其最大特征是发泡性能低，这对工业应用乃是十分重要的。

综上所述可知，化学结构对表面活性剂的性质的影响较为复杂。为清楚起见，有必要将能够影响表面活性剂性质的有关化学结构方面的因素小结一下：

- (1) 亲水性——可用 HLB 等数值来表达；
- (2) 亲水基种类——目前还不能用数字表达；
- (3) 分子结构——目前尚不能用数字表达；
- (4) 分子大小——可用相对分子质量等作数字表达。

由于亲水性和分子大小可用数字表达，因此可以利用以上两点绘制如聚醚那样的其他种类表面活性剂的坐标图。例如，以纵轴表示高级醇的碳原子数，横坐标表示 HLB，这样高级醇环氧乙烷加成物的性质可用图 2-22 加以形象地说明。

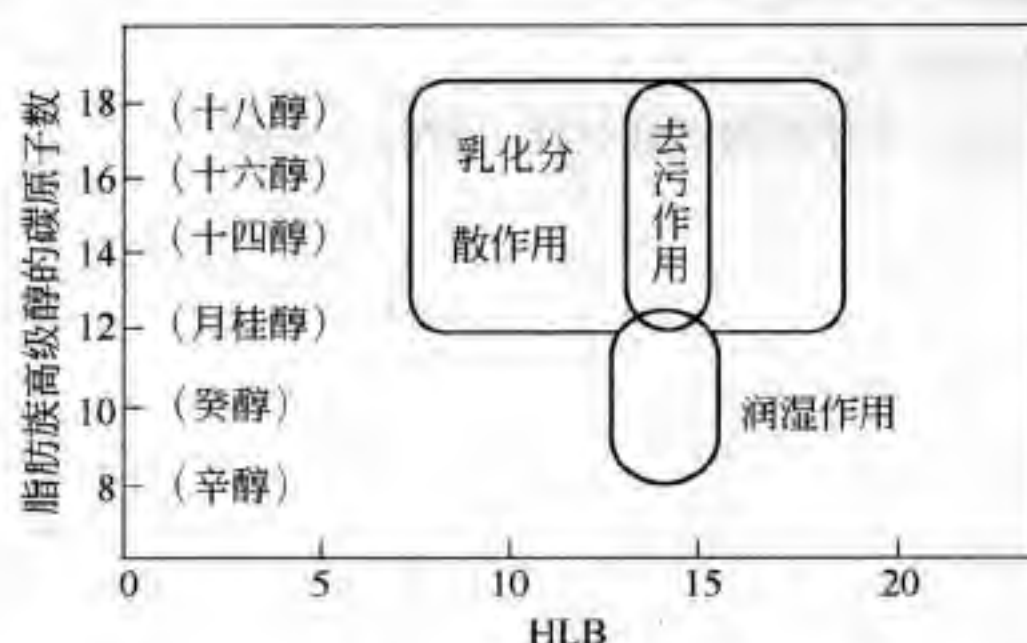


图 2-22 高级醇环氧乙烷加成物的化学结构和性质

参考文献

- 1 Becher P. 乳状液理论与实践. 傅鹰译. 北京: 科学出版社, 1964
- 2 Ramsey R, Shields J. Trans. Roy. Soc. (London) A 184, 647, 1893
- 3 Dupré A. Theorie Mechanique de la Chaleur. 1869, 393
- 4 Antonoff G, Chim J. Phys. 1907(5): 372
- 5 Adam N K. op. cit. 214
- 6 Mebain J W, Ford T F, Wilson D A. Kolloid-Z. 1937(1): 78
- 7 佐佐木恒孝. 油化学. 1968, 17(3): 116 ~ 124
- 8 Traube I. Ann. , 265, 27, 1891
- 9 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984. 5
- 10 堀口博. 合成界面活性剂. 三共出版株式会社. 1957: 9 ~ 20
- 11 Schwartz A M, Perry J W, Berch J. Surface Active Agents. Vol. 2, Interscience. New York, 1958
- 12 Sisley J P. Encyclopedia of Surface-Active Agents. Chemical Publ. 1952(1)
- 13 Moilliet J L, Collie B, Black W. Surface Activity. E. and F. N. Spon. London, 961
- 14 辻薦. 乳化・可溶化の技術. 工学図書株式会社. 1976: 5 ~ 8
- 15 岩間勇. 化学工業. 1963, 14(5): 434 ~ 454
- 16 Partington J R. op. cit. 163

- 17 Mcbain M E L, Hutchinson E. op. cit. 1 ~ 13
- 18 Mcbain J W. Colloid Science. Boston, D. C. Heath & Co. 1950, 59
- 19 Hartley G S. Nature. 1949: 163, 767
- 20 Brown A G, Thuman W C, Mcbain J W. J. Colloid Sci. 1953. 8, 491, 508
- 21 Bikermann J J. Foams. Springer Verlag. New York, 1973
- 22 Adam N K, Stevenson D G. Edeavour. 1953, 12: 25
- 23 Kling W. Kolloid-Z. 1949, 37: 115
- 24 Griffin W C. J. Soc. Cosmetic Chemists. 1949, 1: 311
- 25 Griffin W C. J. Soc. Cosmetic Chemists. 1954, 5: 249
- 26 Griffin W C. Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs. 1956, 28: 466
- 27 川上八十太. 科学. 1953, 23
- 28 Davies. Znd Inter. Congress of Surface Activity. 1957, 1
- 29 小田, 帝んタイムス. 1952, (9): 22
- 30 藤田, 化学実験学. 河出書房. 255
- 31 辻薦. 乳化・可溶化の技術. 工学図書株式会社. 1976: 1 ~ 14

乳化液的概述

乳化液及其制备技术是乳化炸药发展的基础，乳化炸药的各种性能（如理化性能、爆炸性能、稳定性等）及影响因素均与此有关。因此，对乳化液的基本概念、物理化学性质和制备技术等作一概述乃是非常必要的。

3.1 乳化液的基本概念

3.1.1 定义

乳化液通常是指两种互不相溶的液体（如油与水），当其中的一种液体成为细微液滴，并均匀地分散于另一种液体中所形成的分散体系。由于这种分散体系的外观往往呈现乳状，所以人们将它称为乳化液或乳状液。成为小液滴的一相称为分散相或内相，而另一相则称为连续相或外相。

在乳化液的漫长发展过程中，许多学者曾赋予乳化液这个名词以很多不同的含意。因此有必要再将 P. 比彻（Becher）搜集的各种对乳化液的定义叙述如下：

- （1）乳化液是一个含有两个液相的体系，其中的一相是以球状分散于另一相之中。
- （2）乳化液是一种液体在另一种和它不相混溶的液体中的极细的分散体。
- （3）乳化液是一个两相的体系，其中有一种液体在另一液体中成粗分散体，这两种液体不相混。
- （4）乳化液是两种不相混溶的液体掺和得极均匀的混合物，其中之一以极细的液珠形式分散于另一液体之中。
- （5）乳化液是在显微镜下可以看见的一种液体的小滴悬于另一液体之中。
- （6）乳化液是油和水所成的稳定而且均匀的混合物。
- （7）乳化液是一种液体在另一种液体中的稳定分散体。

上述各定义叙述中，有的提到了稳定与不稳定，有的则提及了分散相大小的界限。应该说，这些定义都有些价值，但又不太完整。现在我们综合上面所述，对乳化液的定义作出比较明确的叙述：

乳化液是一个多相体系，其中至少有一种液体以液珠的形式均匀地分散于另一种不和它混溶的液体之中。液珠的直径一般很小。此种体系都有一个最低的稳定度：这个稳定度可因有表面活性剂或固体粉末的存在而大大增加。

在工业上或日常生活中，广泛应用着乳化液，其要求也不相同。有时我们必须强调稳定性，例如乳化炸药、柴油机防锈乳化冷却液、香脂、雪花膏等都应该是十分稳定的。但有时又

希望乳化液是不稳定的,例如原油中的乳化液应该是不稳定的。不过,在工业中我们主要考虑的还是要提高稳定性的。同时要清楚地区别乳化和增溶作用时,颗粒大小的界限也是重要的。

还应指出,我们所说的乳化液一般是指通过表面活性剂的乳化作用把分散相的液滴比较稳定地保持在连续介质中所形成的乳化分散体系。通常把这种起乳化作用的表面活性剂叫做乳化剂。在这里乳化剂的作用是非常重要的,因为在乳化液的形成中,分散相被切割成数量庞大的细小微粒,表面积大为增加,于是体系的表面自由能也急剧增加(详见第2章的表2-1)。因此,所形成的乳化液要使自由能变得最小,就要缩小界面,这样就促使液滴凝聚、合一和分离,以致最终分为初始的油、水两相。如果添加适当的乳化剂,分布于油和水的界面上,使其表面张力明显地下降,这样就能使体系的表面自由能增加得很少或几乎不增加。无疑,体系的稳定性便得到显著提高。

此外,在乳化炸药或其他工业上利用乳化液时,一般都要求有较长时间的稳定性,因此除使用乳化剂外,还使用稳定剂,适当控制外相黏度和辅助添加剂等措施,以半永久地保持良好的乳化液状态。关于这些后面还要作比较详细的叙述。

3.1.2 乳化液的种类

乳化液既可按照来源将其分为天然乳化液和人工乳化液,又可根据形成乳化液内外相物质的种类,将其分为 W/O 型乳化液和 O/W 型乳化液。

3.1.2.1 天然乳化液与人工乳化液

A 天然乳化液

在自然界存在的乳化液中,牛乳是最有代表性的,它是典型的 O/W 型乳化液。表3-1列述了牛乳的组成。在这种乳化体系中脂肪以微细的小球分散于水中,其外部被蛋白质薄膜所包覆,在其周围还吸附着磷脂体、酵素、酪素粒子,这有利于乳化。对于天然牛乳来说,脂球的大小未必均匀,大部分分布在 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 之间(平均约 $3\mu\text{m}$)。显然,随着时间的推移,大的脂肪就有分离的倾向。在市售的牛乳中,已经用均化器将粗大粒子变细,使其均匀化。乳脂肪的密度为 $0.93\text{g}/\text{cm}^3$,牛乳的密度为 $1.034 \sim 1.036\text{g}/\text{cm}^3$ 。利用这种密度差,通过离心分离,能将脂肪层分离出来。这种脂肪通常叫奶油。

黄油是使奶油发酵,并经过添加食盐等物料,制成 W/O 型乳化液,其组成也见表3-1。这就是说从牛乳制备黄油的过程,乳化液从 O/W 型转变为 W/O 型了。当我们以天然产物为基点时,在加工过程中会有各种乳化物形成。例如,从原油中提炼各种石油制品中,就产生多种 O/W 型或 W/O 型石油乳化液。在金属工业中的脱脂净洗及其他乳化液的形成与分离等。

表 3-1 牛乳与黄油的组成举例(质量分数)

牛乳的组成/%		黄油的组成/%	
水分	88.05	水分	15.9
蛋白质	3.40	蛋白质	0.6
脂肪	3.05	脂肪	81.2
糖	4.75	糖	0.2
灰分	0.75	纤维	0
维生素	微量	灰分	2.1
其他	微量	维生素	微量
100.00		100.0	

B 人工乳化液

所谓人工乳化液就是通过机械的搅拌作用或乳化剂的乳化作用所获得的乳化液。这类乳化液在工业上获得了广泛的应用，如乳化炸药、乳化切削油、柴油机防锈乳化冷却液、香脂、雪花膏等。一般地说，通过乳化可得到如下各种效果：

(1) 稀释效果。采用乳化的方法使一种液体被稀释。例如，通过在水中乳化疏水性的合成农药，就是这种应用的一个实例。

(2) 分散效果。这是乳化液的最基本的应用效果。例如，在净洗时，将附着在物体的液状疏水性污垢乳化分散在水中而使其除去。

(3) 两相性质同时利用。例如，通过利用 O/W 型乳化液可以同时将水溶性污垢和油溶性污垢溶解或分散。

(4) 利用乳化液的物理化学性质。乳化液与构成它的各种组分单独存在时具有明显的不同性质，在许多情况下就可利用这一特性。例如，用 Span-80 将低黏度的油蜡与硝酸铵等水溶液乳化为 W/O 型时，能生成脂膏状的乳化炸药。

(5) 利用乳化液滴的性质。在乳化液中，分散液滴细而均匀，使其体系性质有明显的变化。例如，固态的燃料油与硝酸铵混合物爆炸性能不佳，但当制成 W/O 型乳化液后，由于氧化剂水溶液分散细而均匀，与油相接触紧密而充分，因而爆炸性能明显提高。

应当指出，人们在制备乳化液时，总是希望将上述各项效果综合起来利用。一种乳化液只利用一种效果的情况是少数。

3.1.2.2 O/W 型与 W/O 型乳化液

A O/W 型、W/O 型、多重型乳化液

乳化液的基本类型是 O/W 型和 W/O 型两大类。在 O/W 型乳化液中，水是连续相，油是分散相。反之，便是 W/O 型乳化液。图 3-1 是这两种乳化液的乳化模型图。

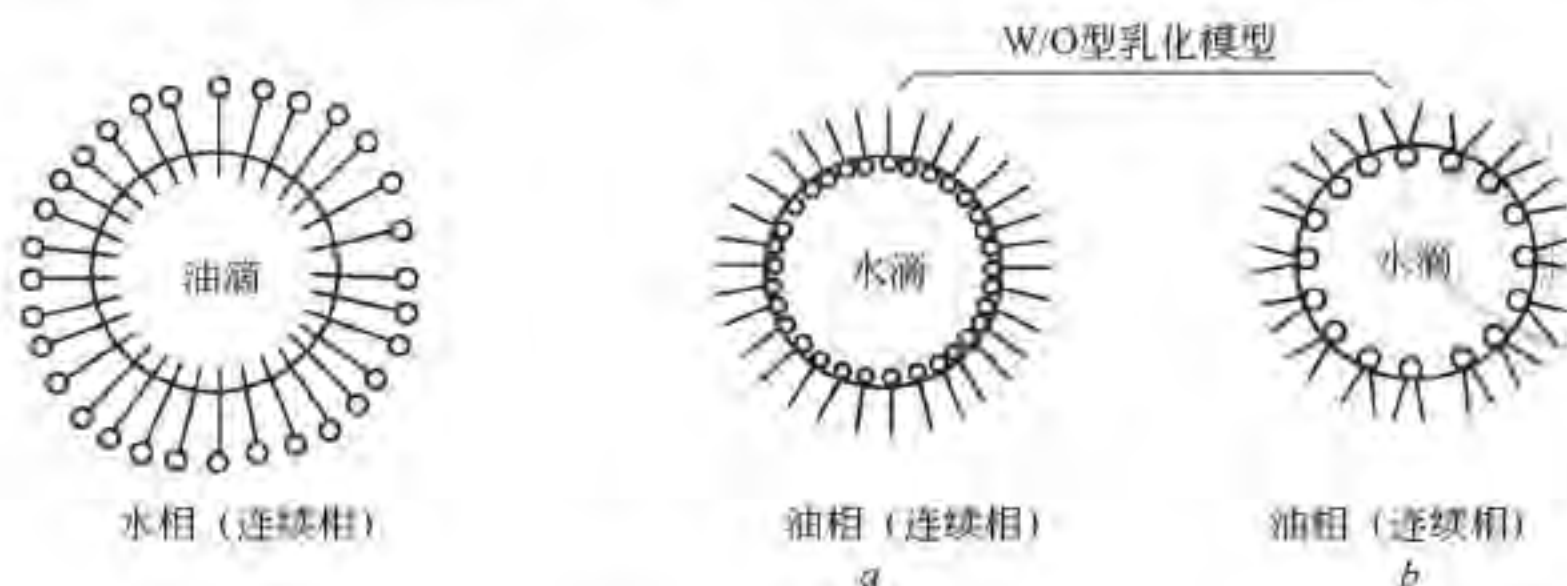


图 3-1 乳化模型图

a—是由油酸钠作用形成的乳化模型；*b*—是由油酸钙作用形成的乳化模型

由图 3-1 可见，在乳化液中，表面活性剂的亲水基和亲油基分别伸入油水界面的两侧，依次整齐排列。此时，表面活性剂的分子一端伸入分散相液滴的内部，另一端则插入连续相中，这样就像一把钳子使油水界面固定。无疑，这种构造对乳化液的稳定是有利的，由此也可看出乳化剂的重要作用。

多重性乳化液实际上是上述两种类型乳化液同时存在的复合形式。这就是说，水相中可以有一个油珠，而此油珠中又有一个或多个水珠。通常用 W/O/W 来表示此种类型。我

们没有任何理由可以断定此过程不能再继续下去。实际上赛弗里茨 (Seifriz) 曾公布过五重乳化液的照片。图 3-2 是一个多重的 O/W 型乳化液的显微照片, 在油珠中有些水珠。

B O/W 型、W/O 型乳化液的鉴别方法

不论是研究, 还是生产, 乳化液类型的测定鉴别都是非常重要的。现简要介绍几种方法:

(1) 染色法。加微量只溶于一组分 A 而不溶于另一组分 B 的染料于乳化液中, 将其轻轻摇动。如果整个乳化液皆是染料的颜色, 则 A 组分是外相; 若只有液珠呈染料之色, 则 A 是内相。通常采用“亮蓝 FGF”为水溶性染料, 以“油红 XO”为油溶性染料。

(2) 稀释法。此法的根据是乳化液易于为其外相液体所稀释。将两滴乳化液放在一玻片上。于一滴中加入一滴水, 另一滴中加入一滴似油类物质, 轻轻搅拌之, 易于和乳化液掺和者即是外相。否则即是内相。

(3) 电导法。此法基于多数的油皆是不良导体, 而水相则常是良导体, 所以测定电导可以指示哪个组分是外相。图 3-3 是这种实验的一种简单装置。水若是外相, 则将电极插入乳化液后灯泡即发光; 油若是外相, 灯泡即不发光。

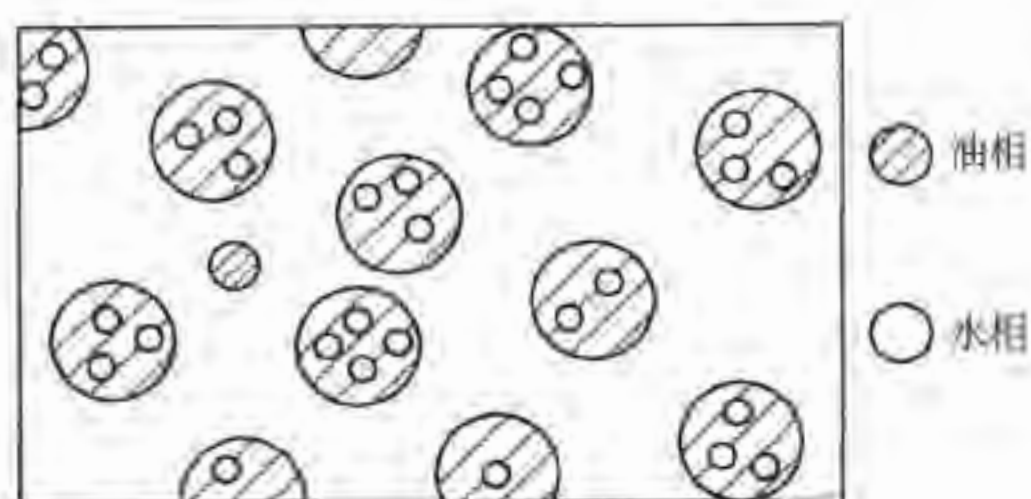


图 3-2 多重型乳化液的模型图
(油珠中包着连续相(水)的小珠)

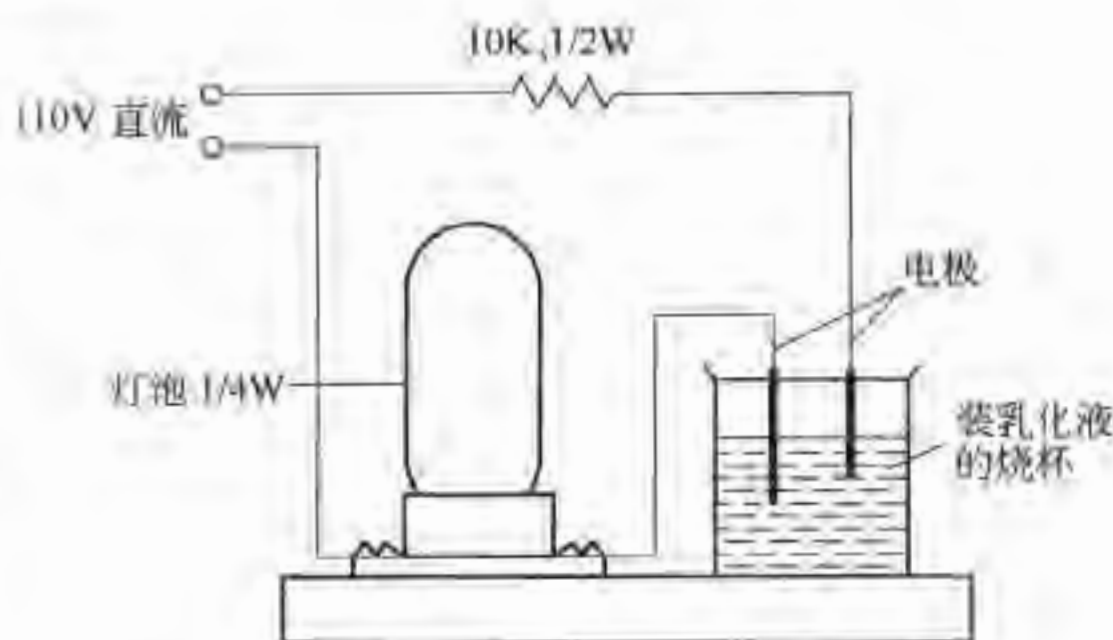


图 3-3 测定乳化液类型用的简单电导装置

(4) 荧光法。此法利用许多有机物在紫外光下会产生荧光的现象, 在荧光显微镜下观察一滴乳化液一般可使我们鉴别乳化液的类型。倘若整个乳化液都发荧光, 它就是 W/O 型的; 若只有一些点发荧光, 就是 O/W 型的。

(5) 润湿滤纸法。该法适用于鉴别内外相对滤纸的润湿性不同的乳化液, 例如重油和水形成的乳化液等。将一滴乳化液放在滤纸上, 若液体很快展开, 它就是 O/W 型的; 若不展开, 就是 W/O 型的。

除了上述方法外, 还有黏度法、折射率法等其他方法。这里不再一一叙述, 请读者参阅有关文献。

3.1.3 影响乳化液类型的因素

乳化液是一不稳定的体系, 即使是对不变的两液相来说, 随着乳化方法的不同, 有可能 W/O 型和 O/W 型都生成, 这就涉及到影响因素及其控制的问题。在一般的工业制法中, 决定乳化液类型的主要影响因素如下:

(1) 乳化剂的分子结构。

1) 乳化剂的 HLB 值。HLB 值的影响对非离子表面活性剂尤为明显。一般地说,要想以最小量的乳化剂来获得良好的乳化液时,乳化剂的 HLB 值便成为决定乳化液类型的重要因素。由第 2 章的表 2-11 可知,HLB 值为 3~6 的乳化剂形成 W/O 型乳化液,HLB 值为 8~18 者形成 O/W 型乳化液。对于那些不属于非离子型表面活性剂来说,也存在如下的倾向:即在同系物中,亲油性强的乳化剂容易形成 W/O 型乳化液,而亲水性强的乳化剂容易形成 O/W 型乳化液。

这种影响对于选择或复配用于乳化炸药的乳化剂来说,是相当重要的。

但是,在许多情况下,最佳 HLB 值的观点又不是绝对的。就是说,对乳化液和相应的乳化方法特点要进行各种选择。含有聚氧乙烯基的非离子表面活性剂,一般在低温下形成 O/W 型乳化液,一旦温度升高,有转变为 W/O 型的倾向。例如,油酸聚氧乙烯酯的 HLB 值为 8,在室温条件下,形成 O/W 型乳化液;当温度升至 30℃ 以上时,转变为 W/O 型乳化液;在更高的温度下,油水就分离成两相了。这是由于温度的上升,水的自由能也随之增加,以致聚氧乙烯链的亲水性减小的缘故。

2) 乳化剂的立体配位特性。实践表明,乳化剂的亲水基和亲油基在界面上所占的立体空间的大小也影响着 W/O 型和 O/W 型。现以油酸钠和油酸钙为例说明。

油酸钠盐作为乳化剂一般形成 O/W 型乳化液,而油酸钙盐则形成 W/O 型乳化液。这是因为与钙结合的两个油酸分子所占的立体空间较大,油酸钙盐的亲油性增强,因此形成 W/O 型乳化液的倾向就增大。图 3-4 的乳化模型比较形象地说明了这点。在油酸镁盐和锌盐中也可以看到与上述同样的情况。

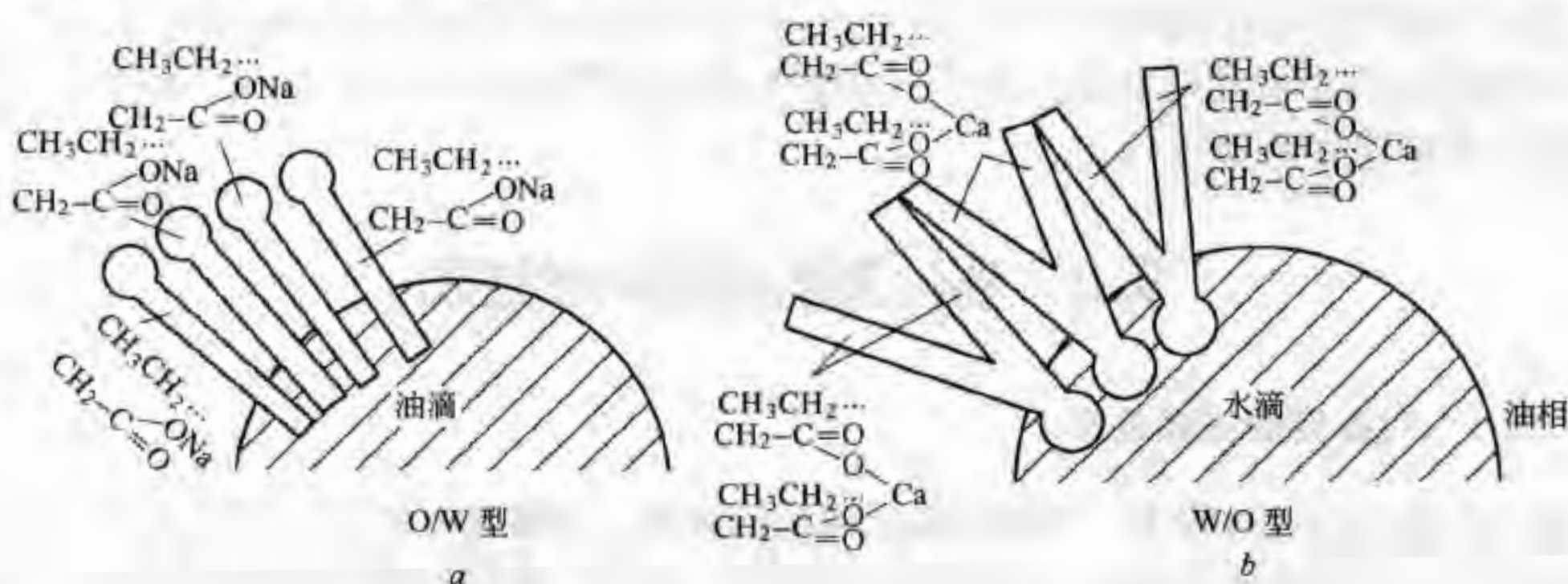


图 3-4 油酸钠 (a) 与油酸钙 (b) 的乳化模型

(2) 界面张力差。大家知道,在乳化液体系中,乳化剂分布于油水界面上,形成一层乳化剂膜,包覆着分散相的粒子,这样乳化剂和油水又形成了两个新的界面。假设油和乳化剂膜间的界面张力为 A ,而水和乳化剂膜间的界面张力为 B ,那么 $A > B$ 时,形成 O/W 型乳化液, $A < B$ 时形成 W/O 型乳化液。当 $A \approx B$ 接近于 0 时,可以认为水油间的界面张力也接近于 0,这样油水就变得极易乳化,即使用极小的力,也能乳化。另外, $A \approx B$ 接近于 0,还意味着如果从 HLB 值来判断的话,形成 W/O 型乳化液的最适合的 HLB 值是 3~6,形成 O/W 型乳化液的最佳 HLB 值是 8~18。

尚应指出，将乳化剂膜视为一定厚度的相是基于乳化剂的亲油基是由很多—CH₂—连接起来的，因而即便是单分子膜也具有相当的厚度。

(3) 乳化的机械条件。即使是同一种乳化剂，由于乳化的机械条件不同，也能生成不同类型的乳化物。例如，本来是 O/W 型的乳化液，把水机械地分散在油中，如果再加入适量的乳化剂作为稳定剂，就会形成 W/O 型乳化液。伊勢村等人的实验证实了这种影响的存在。他们以油酸钠作为乳化剂乳化苯水时，采用不同的振动方法，则形成不同类型的乳化液。

(4) 容器器壁的性质。一般地说，在像玻璃之类的亲水性容器中进行乳化，水易于成为连续相，而在像塑料之类的亲油性容器中进行乳化，油易于成为连续相。表 3-2 列述了用磺酸钠皂乳化煤油等和水时器壁影响的情况。

表 3-2 容器壁对乳化液类型的影响

磺酸钠皂水溶液的浓度 (质量分数)	煤 油		反导航弹头油		磺酸钠皂水溶液的浓度 (质量分数)	煤 油		反导航弹头油	
	塑料	玻璃	塑料	玻璃		塑料	玻璃	塑料	玻璃
0.1	W/O	O/W	W/O	O/W	0.5	W/O	O/W	W/O	O/W
0.2	W/O	O/W	W/O	O/W	2.0	O/W	O/W	W/O	O/W

(5) 外部条件的变化。试验表明，即便是用相同的乳化剂，由于外部条件（如温度、添加物等）的变化，往往会影响乳化液的类型。例如，用钠皂乳化稳定的水在苯中（W/O）的乳化液体系，如果使其升高温度并轻轻摇荡，就会变为 O/W 型的乳化液。

(6) 相体积比。在两种液体形成的乳化液中，通常以大量存在的液相为分散相。例如，当以油酸钾作为乳化剂时，在 1 份水中可乳化 99 份石蜡油，制成浓厚的乳化液。在 W/O 型乳化炸药中也同样如此，因为作为连续相的油蜡组分只占 4% 左右，而作为分散相的氧化剂水溶液高达 85% 以上。

3.2 乳化液的物理化学性质

3.2.1 对温度的依赖关系

在乳化液的制备过程中，常常以降低两相的黏度，提高其流动性，使乳化容易进行且生成物均匀。但当温度升高时，分散液滴的聚集、合并、排液的倾向都同时增强，因此高温下乳化液的稳定性一般不好。

当使用乳化剂时，乳化剂的热化学性质便成为突出的问题。由于乳化剂的 HLB 值实际上是温度的函数，因此就要考虑到在乳化液的制备和储存温度下，使 HLB 值都能充分发挥作用。

例如，在乳化炸药制备工艺中，先加热升温分别制备氧化剂盐水溶液和油蜡混合液，就是为了在保持两相充分低的黏度和良好的流动性的温度下，添加乳化剂进行乳化，然后在强烈机械搅拌下，逐渐使温度降低。当然，乳化剂在高温下未必能充分发挥其作用，但随着温度的降低逐渐地发挥其必要的活性。原则上总是希望在乳化液的保存温度下，选择能保持最佳乳化性能和稳定性的乳化剂。但实际上许多乳化剂，不是二者都能得兼的。就

是说,在高温下能保证充分发挥乳化特性者,而随着温度的下降乳化能力则渐减,或者相反。对于前者,一般通过增强机械剪切强度和添加高温稳定剂来予以补偿;对于后者,则通过增加黏度和添加稳定剂、固体粉末等使其获得改善。

艾塞穆拉(Isemura)和基穆拉(Kimura)注意到在用新生的油酸或硬脂酸钠皂所乳化稳定的苯-水体系中,所得乳化液的类型与振荡方式、水相中NaOH的原始浓度及温度皆有关系。例如,用浓度小于0.002mol/L的NaOH和0.0025~0.01mol/L的酸在10~20℃直上直下的摇荡,可得W/O型乳化液,但是NaOH的浓度若大于0.2mol/L,温度在28~30℃,则得O/W型。

3.2.2 粒子大小及其分布

一般地说,在乳化液中分散相是直径大于0.1 μm 的液滴,而在比较稳定的乳化液中,其分散相的粒子直径为0.2~5 μm 。比这更小的粒子,由于布朗运动增加,有易合一变大和消失的倾向。但是用大量乳化剂进行适当乳化时,粒径为0.01 μm 的粒子也能存在,实际上为工业上所应用,这样的乳化液几乎是透明的。表3-3是乳化液分散液滴的大小与其他天然及人造体系的比较。

表 3-3 粒子大小的比较

粒子大小 范围/cm	可见性	状态名称	天然实例		乳化液及油漆的实例	
			粒子名称	粒子大小/ μm	名 称	粒子大小/ μm
10^{-1}	可目睹	粗分散系	蛙 卵 细 砂	1000 500		
10^{-2}	目睹极限 (约50 μm)		阿米巴 土豆淀粉 玉蜀黍淀粉	100 45~110 15.20	325 筛孔 粗色料 粗乳化液	44 30 5~25
10^{-3}	显微镜下可见	细分散体系	红血球 米淀粉	7.5~8.5 3~7	1250 筛孔 乳中油滴 最细矿物色料	10 5~10 2~3
10^{-4}	显微镜极限 (约0.25 μm)	乳化液	普通细菌(斑疹伤寒菌) 可见光波长 胶状金 最小细菌	1 0.4~0.65 0.2 0.1	均化乳中油滴 上等乳胶漆中油滴 沉淀色料 最细乳化液 灯 黑	1~2 0.5~1.5 0.3~0.8 0.25 0.1
10^{-5}		胶状分散系	过滤性病毒	30nm		
10^{-6}	超显微镜极限 (5~10nm) 电子显微镜范围	分 子	最大的分子(蛋白质) 十六烷酸链长	6nm 2.4nm	胶状炭黑	10~30nm
10^{-7}	任何方法都不可见		CH ₃	0.14nm		
10^{-8}		原 子	H ₂	0.1nm		

显微观测结果表明,在任何乳化液中液滴都不是一样大的。在其他条件相同时,若是一乳化液的分布曲线指示微小半径的液滴最多,而且这个高峰很窄,这就代表稳定性最大的情况。因此倘若分布曲线随着时间的延长,最高峰向大半径移动,而且越来越宽,就表示乳化液不稳定。图3-5是乳化液的粒子分布随时间变化的结果。

由上述可见,乳化液分散相粒子大小及其分布是乳化液稳定性的重要标志。实践表明,粒子越细,越均匀,乳化液就越稳定,储存性能则越好。一般地说,粒子大小受乳化液的制备方式与乳化剂添加量所制约。在乳化操作不变时,添加少量适宜的乳化剂比不添加的所得到的乳化液的粒子最小直径小得多,而且粒子分布也远为整齐。这是因为添加乳化剂使油水界面张力显著降低,进行了细粒化的缘故。

施瓦茨 (Schwarz) 和贝策默尔 (Bezemer) 对于乳化液的粒子大小分布作了仔细的研究。他们发现粒子数目分布,即各种尺寸的液滴的百分数为:

$$\frac{dn}{dx} \frac{100}{N} = \frac{100}{6} \frac{e^{\alpha/X}}{1 + \frac{\alpha}{x} + \frac{\alpha^2}{2x^2} + \frac{\alpha^3}{6x^3}} \frac{\alpha^4}{x^5} e^{-\alpha/X} \quad (3-1)$$

式中 n ——直径为 x 的液滴数;

N ——液滴总数;

X ——乳化液中最大液滴的直径,是一常数;

α ——常数。

若 α/X 小于1,式(3-1)可以使误差很小并简化成

$$\frac{dn}{dx} \frac{100}{N} = \frac{100}{6} \frac{\alpha^4}{x^5} e^{-\alpha/X} \quad (3-2)$$

由式(3-2)可以看出,对于每一液滴大小的分布来说,多数液滴的直径是 α 的函数,对式(3-1), $\frac{dn}{dx} \frac{100}{N}$ 等于 $\alpha/5$ 。而 X 及 α 可自实验数据作图求出。

业已发现,凡是用机械方法(如均化器、摇动法等)制备的乳化液,上述公式都是适用的。根据上述公式我们不难求算出如图3-6所示的高斯分布曲线。它表述了粒子大小的分布规律。

格里芬研究过液滴大小对乳化液外观的影响,其结果列于表3-4。

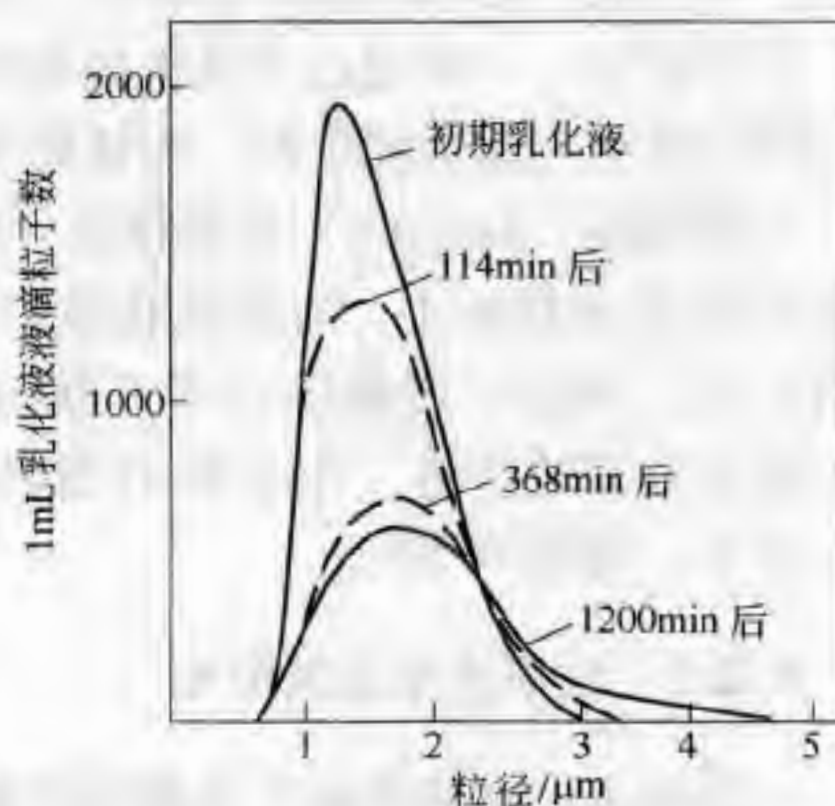


图 3-5 粒子分布与时间的关系

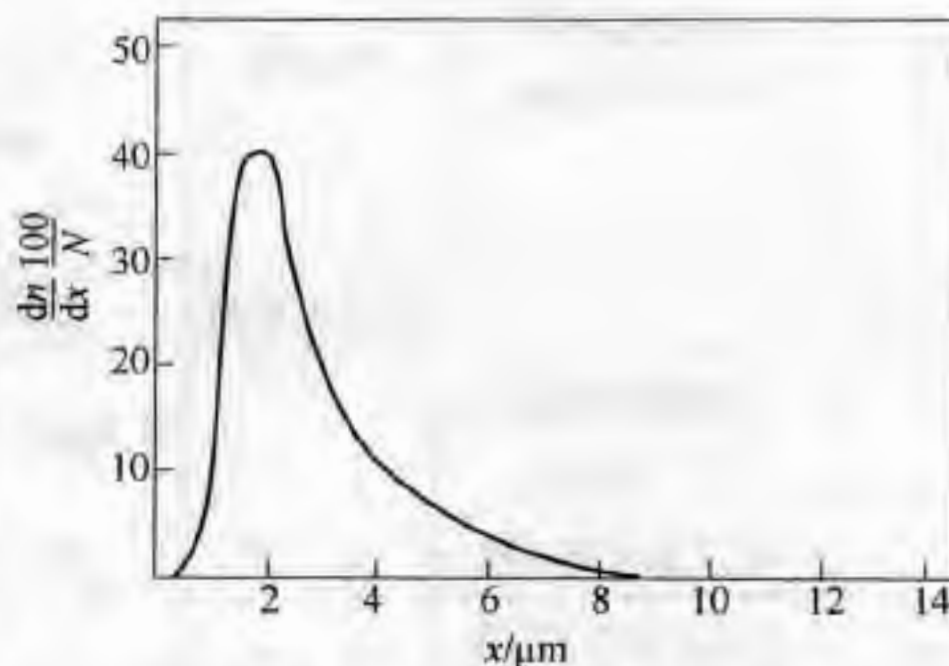


图 3-6 粒子大小的分布曲线

表 3-4 液滴大小对乳化液外观的影响

液 滴 大 小	外 观	液 滴 大 小	外 观
大液滴	可分辨两相存在	0.1 至 0.05 μm	灰色半透明
大于 1 μm	乳白色乳化液	0.05 μm 以下	透 明
1 至 0.1 μm	蓝白色乳化液		

3.2.3 黏度

根据实用和理论观点可知,液体流动的阻力是乳化液的最重要宏观性质之一。在实用中须考虑这种性质是因为有些商品只有合乎一定的黏度规格才适用。通常,黏度测定加上流体力学理论可以提供很多关于乳化液结构的知识。

设在液体中有两个平行的平面,其距离为 y 。将一个平面固定,而对另一平面加以切向力使之向 x 方向以 u (cm/s) 的速度移动。平行平面的液体也将随着移动,但各层的速度不同,因而产生速度梯度 $\frac{du}{dy} = D$ 。基本假设是所加之力 F 与速度梯度及平面面积成正比:

$$F \propto A \frac{du}{dy} = \eta A \frac{du}{dy} = \eta A v \quad (3-3)$$

对于单位面积 A , 上式即成

$$F/A \equiv \tau = \eta v \quad (3-4)$$

式 (3-4) 中的比例常数 η 叫作黏度系数,一般将其不严格地叫作黏度。

流体剪切应力 τ 与剪切速率 v 的关系称为流变特性。流体有牛顿流体和非牛顿流体之分,非牛顿流体又可细分为塑性流体、假塑性流体和膨胀流体。主要流体的流变特性如图3-7所示。由图3-7可见,牛顿流体的流变特性是一条通过原点的直线,非牛顿流体则是曲线或不通过原点。黏度值只能反映牛顿流体的性能,流变特性曲线则可反映非牛顿流体的性能。

通常,将非牛顿流体的流变特性曲线上特定点的黏度值称为该点的表观黏度。多数乳化液皆是典型的非牛顿流体,其表观黏度是剪切速率 D 的函数。实践表明,乳化液的表观黏度受下列因素所影响:

(1) 外相的黏度 η_0 。一般地说,外相的黏度 η_0 是决定乳化液最终黏度的最重要数量。许多研究者提出的公式都指示乳化液黏度与 η_0 成正比,可用式 (3-5) 表示:

$$\eta = \eta_0(x) \quad (3-5)$$

式中 x ——一切能影响黏度的性质的总和。

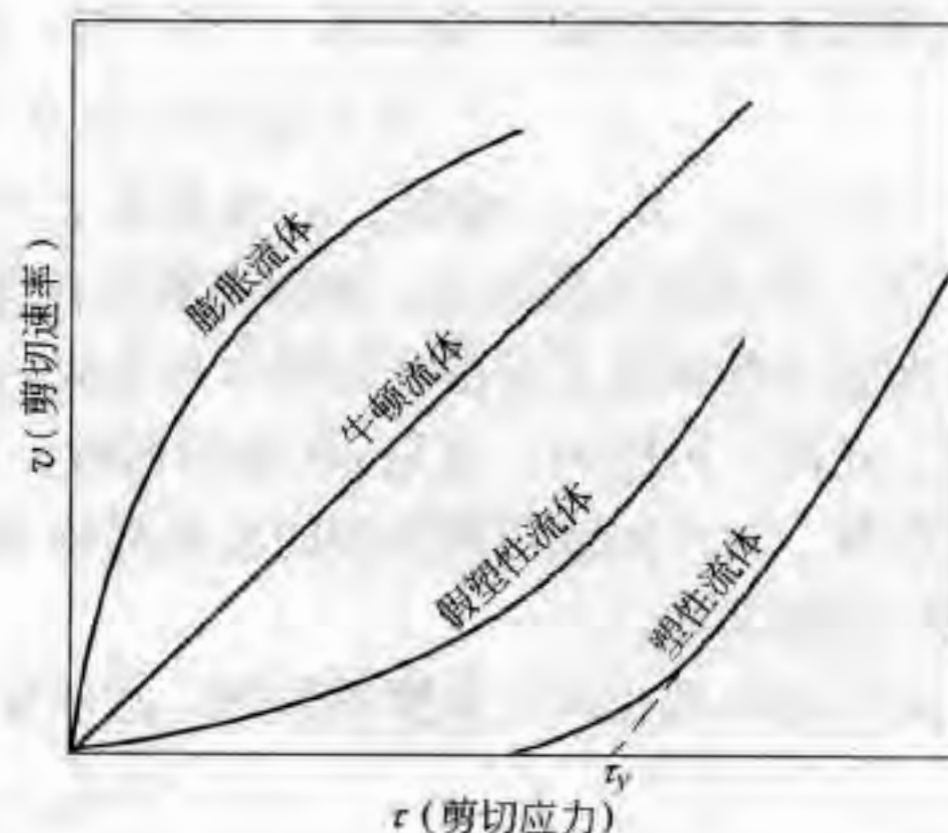


图 3-7 流体的流变特性曲线图

值得注意，在许多乳化液中乳化剂溶于外相之内，因此 η_0 应当是此溶液的黏度，而不是纯液体的黏度。谢尔曼 (Sherman) 指出这点是很重要的，特别是选用胶体稳定剂时，因为它们对于黏度有显著的影响。

(2) 内相的黏度 η_i 。关于内相黏度的影响尚未经过很多认真考虑。泰勒 (Taylor) 由切向应力的传递原理出发，得到：

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + 2.5\phi \left(\frac{\eta_i + \frac{2}{5}\eta_0}{\eta_i + \eta_0} \right) \right\} \quad (3-6)$$

式中 ϕ ——内相体积分数；

η_i ——内相黏度；

η_0 ——外相黏度。

莱维托恩 (Leviton) 和莱顿 (Leighton) 在研究奶脂去油奶中的乳化液的黏度时，引进了 ϕ 的幂级数，以使式 (3-6) 可用于高浓度，即：

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = 2.5 \left(\frac{\eta_i + \frac{2}{5}\eta_0}{\eta_i + \eta_0} \right) (\phi + \phi^{5/3} + \phi^{11/3}) \quad (3-7)$$

显然， ϕ 值低时，式 (3-7) 变化成式 (3-6)。

谢尔曼对 W/O 型乳化液的黏度作了研究后指出， η_i 不重要，但内相的化学成分却极其重要。

(3) 内相体积浓度。关于内相体积浓度的影响，可自流体力学理论导出如下关系式：

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi) \quad (3-8)$$

当用 ϕ 的幂级数来修正式 (3-8) 时，即有如下通式：

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha_0\phi + \alpha_1\phi^2 + \alpha_2\phi^3 + \cdots) \quad (3-9)$$

式中 α_0 、 α_1 、 α_2 ——常数， α_0 常取作 2.5，和式 (3-8) 相同。

(4) 界面膜与乳化剂。界面膜的存在会影响液滴内的环流，因而影响乳化液的黏度。而界面膜及其性质又是由乳化剂本身造成的，这样乳化液的黏度就是乳化剂类型及浓度的函数。在同一范围内，也是 pH 值的函数，这是因为只有在相当窄的 pH 值范围内乳化剂才能生效。对于阳或阴离子型的乳化剂特别是如此；对于在强碱性的酯类非离子型的乳化剂也可能是如此。

为了表示乳化剂对黏度的影响，谢尔曼自经验导出下述关系式：

$$\ln \eta_r = ac\phi + b \quad (3-10)$$

式中 η_r —— η/η_0 ；

c ——乳化剂浓度；

a 、 b ——常数。

(5) 液滴大小及其分布。一个粗乳化液经过均化之后，其颗粒大小分布大大地改变了，黏度也常常显著地增加，这是众所周知的实验事实。这可能是因为质点变小后，界面面积及液滴间的相互作用皆增加所致。

谢尔曼仔细地研究了液滴大小对 W/O 型和 O/W 型乳化液黏度的影响。他从众多的实

验数据分析比较中得出：粒子大小对黏度有强烈影响，而且对于两类乳化液的影响完全不同。对于所有的 W/O 型乳化液，不管 ϕ 多大，都遵守以下关系：

$$\eta = x \frac{1}{d_m} + c \quad (3-11)$$

式中 d_m ——平均液滴直径；

x 、 c ——常数。

对于大多数浓的 O/W 型乳化液，则不管 d_m 多大， ηd_m 之积为一常数。谢尔曼认为 O/W 型与 W/O 型乳化液的这种不同是由于它们各自的乳化剂形成的界面稳定膜的结构不同。W/O 型液化液中的液滴像是不能变形的球，而 O/W 型乳化液中的液滴可产生大小由外加剪速决定的形变。

(6) 电黏度效应。斯莫卢乔斯基 (Смолуцовский) 第一个从理论研究疏水胶的电黏度效应。其研究结果指出，疏水胶若带电荷，它的黏度就比同样但不带电荷的体系大。考虑了这种效应，斯莫卢乔斯基将 Einstein 公式修改成：

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2.5\phi \left[1 + \frac{1}{\eta_0 \sigma \alpha^2} \left(\frac{\epsilon \zeta}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (3-12)$$

式中 α ——质点的半径；

σ ——体系的电导率；

ϵ ——外相的介电常数；

ζ ——质点的电动电势。

由式 (3-12) 可知，电荷的效应总是使黏度增加，因为无论其为正为负， $\left(\frac{\epsilon \zeta}{2\pi} \right)^2$ 总是正的。当无限稀释时，式 (3-12) 即归化成 Einstein 公式，即 $\left(\frac{\epsilon \zeta}{2\pi} \right)^2$ 趋近于零时， $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ 趋近于 2.5ϕ 。这是易于理解的。因为电黏度效应起源于邻近液滴上面的电荷互相影响。稀释后，液滴间的距离增加，电荷间的作用自然随着降低，因为吸引力与距离的平方成反比。因此在无限稀释时，电黏度效应等于零。

3.2.4 光学性质

由表 3-4 可知，普通的乳化液是不透明的乳色液体，粒子极细的乳化液则可以是透明的。用 X-射线研究这类乳化液对于界面相的结构提供了有价值的知识。倘若分散相的折射率与连续相的相同，乳化液也可以是透明的。若是两种液体的折射率相同，但其色散率不同，则乳化液不透明而是五颜六色的。此即所谓彩色乳化液。在经过障碍的透过光中，这种乳化液呈鲜艳的彩色。此色在障碍处出现，与乳化液的温度及组成都有关系。所表现的一系列颜色与虹色互补，包括浅红、紫色，但无绿色。这个现象可以用来观察液体在其正常沸点以上的折射率。

用光学方法可以测定乳化液的界面面积。兰格洛伊丝 (Langlois) 等人将一个光学试探测器插入乳化液中，用光电方法比较透明液体和乳化液对光的透射性。相对的光透射与界面面积的关系可用下式表示：

$$I_0/I = 1 + \beta A \quad (3-13)$$

式中 I_0/I ——自透明液体透过的与自乳化液透过的光的强度比例；

A ——界面面积；

β ——与内相及外相折射率比例有关的常数。

还应指出，在此乳化液中原透明液体是外相。

3.2.5 电性质

在乳化液中，连续相是水时，比连续相为油时具有大的电导率，是不含水分的石油的 2~3 倍。也可利用这种性质来判别是 O/W 型或 W/O 型。在液体和液体、液体和固体等界面上有界面静电现象，这是人所共知的。由于乳化分散体系的界面总面积比分散相的量远远大得多，因而这种静电现象对乳化液来说，有着特别重要的意义。

通常，水溶液中的疏水性分散液滴带负电荷的多，有时也有相反的情况。解离性的阴、阳离子表面活性剂被吸附着在分散液滴上。随着分散液滴静电现象的强化，在这些液滴的周围形成了所谓双电层。图 3-8 表示了这种概念。

如图 3-8 所示，由于阴离子表面活性剂被吸附，液滴的（-）电荷被强化了，受此影响，在接近液滴处浓厚地分布着水离解的（+）离子。在这种液滴静电影响范围内，所产生的静电电位差与离液滴的距离成反比。此种现象即是双电层。在双电层中，在液滴表面极其接近部分的（+）离子，以固着形态存在于液滴上，而其外部的离子层能够移动，前者被称为固着层，后者被称为扩散层。如果把这种乳化物放入电场中，带电的液滴移向电荷相反的电极，这种移动叫做电泳。其相应的移动电势叫做 E 电势。

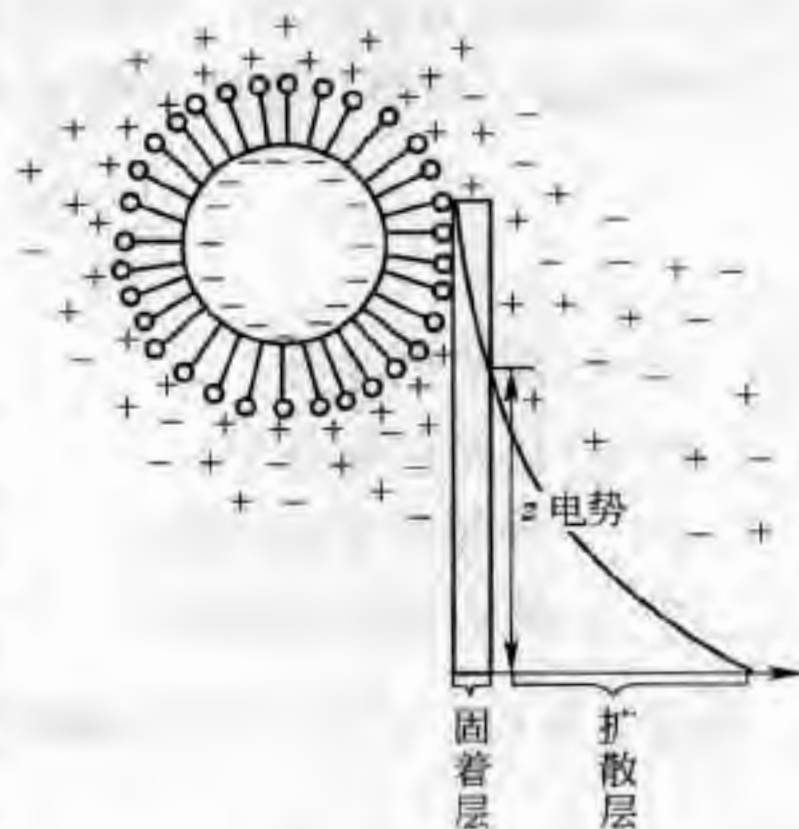


图 3-8 双电层概念图

一般地说，乳化液的破坏是由于分散液滴和连续相的密度差而引起的聚集、粒子间相互吸引力或范德华力等引起的合并造成的。当分散液滴具有强电荷时，能增强相互间的电排斥力，抵消了合并的诸因素，这样乳化液就能稳定地保存了。

同样的理由，当用阳离子表面活性剂乳化时，疏水性液滴带正电，也产生电位差，形成双电层。用非离子表面活性剂乳化时，碱性基和酸性基都各自吸着 H^+ 或 OH^- ，这样就增加了正电荷或负电荷，提高了稳定性。

3.3 微 乳 化 液

3.3.1 微乳化液的基本概念

微乳化液一词，是由舒尔曼（Schulman）等人首先提出来的。所谓微乳化液是指一种与传统乳化液截然不同的一种物质状态，处于这种状态的微乳化液具有无限的热动力稳定

性,并且具有在低剪切速率条件下可取得的极好混合亲和性。前节已述,乳化液的一个显著特点是,分散相质点的大小一般都在 $0.1\mu\text{m}$ 以上,所以乳化液通常都是乳白色、不透明的分散体系。在 20 世纪 40 年代,舒尔曼等人研究浓乳化液时,发现当乳化剂的用量较大,并有相当大量的极性有机物(如醇类)存在时,可以得到外观为透明的(或近于透明的)“乳化液”。进一步的研究工作确认,这种透明状的“乳化液”的分散相质点是如此之小,全部质点均为 $0.1\mu\text{m}$ 以下,甚至小到几纳米,故将其称为微乳化液。事实上,微乳化液早已在生产中获得应用,如地板抛光蜡液、机械切削油等,均为微乳化液。近几十年来,微乳化液在乳化炸药中也获得了应用,对于提高乳化炸药的稳定性尤为明显。

经验表明,在苯或十六烷中加入相当量的油酸(约 10%),再以氢氧化钾水溶液中中和、搅拌均匀,则获得浑浊的乳化液。然后再于搅拌下逐渐加入正己醇,至一定量后可得透明液体。该液体的稳定性极高,分散质点的大小在一般显微镜下不可分辨,这便是一微乳化液体系。就乳化炸药而言,同样的硝酸铵等无机氧化剂盐水溶液和油、蜡混合液,用 Span-80 等普通乳化剂乳化,就获得普通的乳化液体系;当用一种两性合成聚合乳化剂和一种普通的油包水型乳化剂组成的混合乳化剂乳化时,就得到一种具有无限热动力稳定性的微乳化液。此外,将石油、戊醇、石油磺酸盐等与水一起混合搅拌也可得到微乳化液。

综合上述实例可以看出,微乳化液的形成通常有一个比较普遍的规律,即除内相、外相物质和乳化剂外,还须加入相当量的辅助表面活性剂。也就是说,微乳化液就是由似油类物质、水、乳化剂和辅助乳化剂所组成的。

3.3.2 微乳化液的性质

已如前述,微乳化液为一透明的分散体系,多数有乳光,在显微镜下观测不到质点。根据光散射、超离心沉降及电子显微镜等方法对一些微乳化液的研究,发现内相质点都很小(小于 $0.1\mu\text{m}$),而且大小比较均匀。例如,用电子显微镜观察醇酸树脂的微乳化液时,发现分散度越大(即质点越小)时,质点大小的分布越均匀;质点大小为 $0.03\mu\text{m}$ 时,所观察到的质点均为同样大小的圆球。而普通的乳化液则为分散度很不均匀的体系,质点大小相差非常悬殊。

微乳化液的导电性能与普通的乳化液相似。水为分散介质(连续相)的微乳化液,其导电性较好;似油类物质为分散介质者,其导电性则较差。

微乳化液的储存稳定性极高,具有无限的热动力稳定性。也就是说,经长时间放置,微乳化液不分层、不破乳,用普通离心机也不能使之分层,因此一般可用离心机以鉴定、区分乳化液与微乳化液。微乳化液的这种高度稳定性对于改善乳化炸药的储存稳定性有十分重要的意义。

测量表明,在微乳化液体系中,内外相(油和水)界面张力往往低至不可测量。无疑,这是导致体系高度稳定的重要原因。例如,前述的用混合乳化剂(合成聚合物乳化剂:普通油包水型乳化剂 = 1:5 ~ 1:1,添加量为 0.6% ~ 1.0%)形成的乳化炸药基质是微乳化液;用普通油包水型乳化剂(如 Span-80)形成的则是乳化液。用微量量热法可观测这两个体系混合自由能的变化,其结果表明,前一种体系在微乳化液形成过程中有一大

负值的混合自由能的变化（油相为 $-5 \sim -7\text{J/g}$ ）；后一种体系在乳化液形成中具有极小的接近于零的混合自由能变化（油相： $-0.5 \sim 0.9\text{J/g}$ ）。又如，在图 3-9 中所示的水和苯的体系中，当水中的油酸钠浓度为 0.01mol/L ，氯化钾浓度为 0.5mol/L 时，在苯中加入正己醇，则界面张力自未加正己醇时大于 0.004N/m 降至不可测量的数值；当正己醇的物质的量（在苯中）接近于 0.1 时，微乳化液形成，混合体系的外观变为透明，此时的苯-水界面张力已无物理意义。

表 3-5 综合列述了乳化液、微乳化液和胶团溶液的一些性质，它会帮助我们理解微乳化液的本质及其差别。

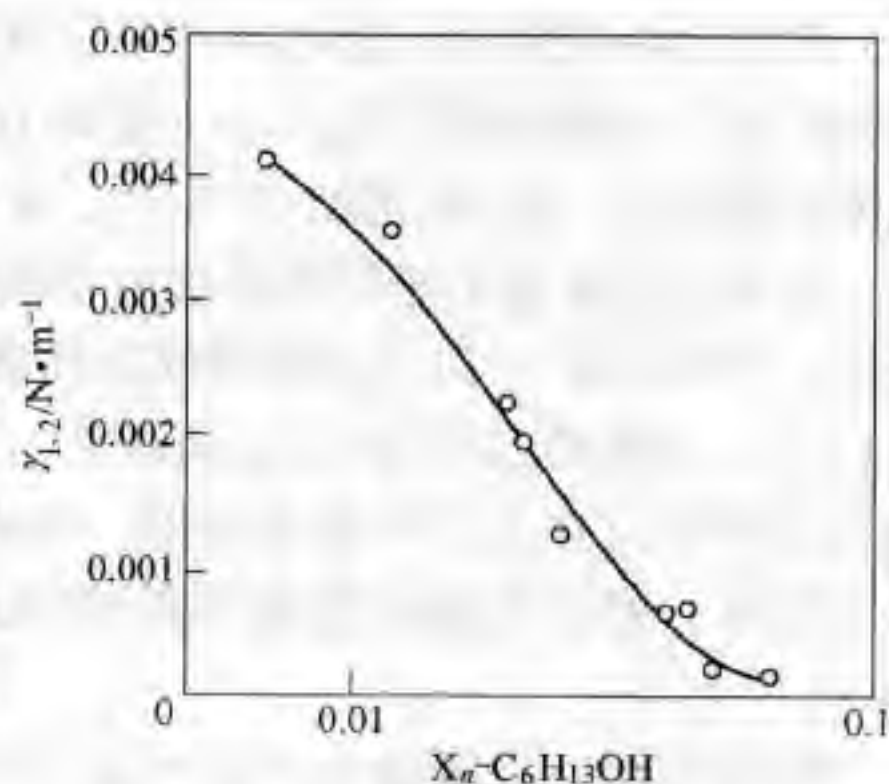


图 3-9 正己醇的苯溶液对 0.01mol/L 油酸钾溶液的界面张力（水相中有 0.5mol/L KCl ）

表 3-5 乳化液、微乳化液和胶团溶液的性质

性 质	体 系 名 称		
	乳 化 液	微乳化液	胶团溶液
分散度	粗分散体系，质点大小大于 $0.1\mu\text{m}$ ，显微镜可见，有的甚至肉眼可见。一般质点大小不均匀	质点大小大致在 $0.01 \sim 0.1\mu\text{m}$ 之间，显微镜不可见，一般质点大小均匀	胶团大小一般小于 $0.01\mu\text{m}$ ，显微镜不可见
质点形状	一般为球状	球 状	溶液稀时为球状，浓时可呈各种形状。一般透明
透光性	不透明	半透明至透明	一般透明
稳定性	不稳定，用离心机可使其分层	稳定，用离心机不能使其分层	稳定，不能分层
表面活性剂用量	可少用；也不一定要加辅助表面活性剂	用量较多；需加辅助表面活性剂	超过临界胶束所需量即可，但加溶油或水的量多时需多加
与油、水的混溶性	O/W 型与油不混溶，W/O 型与水不混溶	与油、水在一定范围内可混溶	未达到加溶饱和量时，可溶解油或水

概括起来说，微乳化液是一种介于普通乳化液与胶团溶液之间的分散体系。乳化液中，如乳化剂的量增加到某一浓度，并加入一定量的辅助表面活性剂，则形成微乳化液。在浓胶团溶液中，常可溶解相当量的油（或水）而形成微乳化液。所以，微乳化液兼有乳化液和胶团溶液的性质，可以认为是一种过渡中间体系。

3.3.3 微乳化液的形成机理

正如本章前两节所述，普通乳化液的形成，主要是由于乳化剂在油-水界面的吸附，形成坚韧的保护膜，同时降低界面张力，使油（或水）较易分散。众所周知，不同液相间界面的形成，必然导致界面张力的存在，所以从热力学角度看，普通乳化液体系是不稳定的，总是力图使界面积减少，最后的结果是“油、水不相容”——发生分层现象。

微量量热法的观测结果表明,在微乳化液的形成过程中,混合自由能的变化结果出现负值。也就是说,在这种条件下产生了负界面张力,从而使液滴的分散过程自发地进行,故形成非常稳定的油、水分散体系。

在没有表面活性剂存在时,一般油-水界面张力是 $3 \sim 5 \text{ N/cm}$ 。添加有表面活性剂时,界面张力下降;若再加入一定量极性有机物质,可将界面张力降到不可测量的程度;此后,即开始形成稳定的乳化液。由此可见,当乳化剂及辅助表面活性剂之量足够时,油水体系的界面张力可能暂时小于零(为负值),但负界面张力不可能稳定存在,整个体系要趋于平衡,则必扩大界面,使液滴的分散度加大,最终形成微乳化液。此时,界面张力自负值变为零。一般认为,上述过程是微乳化液的形成机理。

普通乳化液的形成通常是一强制过程。与此相反,微乳化液的形成是一自发过程。质点的热运动使质点易于聚集,一旦质点变大,则又形成暂时的负界面张力,从而又必须使质点分散,以扩大界面积,使负界面张力消除,而体系达到平衡状态。因此微乳化液是稳定体系,分散质点不会发生聚集、分层。

此种大质点自动分散为小质点的情形,在实验中也曾发现与证实。例如,30%苯酚、3%油酸钠及67%二甲苯的混合物以水冲稀后,在放置过程中发现质点的分散度增加。乳化炸药基质的微乳化液,35000倍重力加速度的条件下经过30min的超离心分离,没有留下任何不溶解的任意添加剂,显然保持不变。

另一种微乳化液的形成机理是:微乳化液的形成,实际上就是在一定条件下,表面活性剂胶团溶液对油或水的加溶结果——形成了膨胀(加溶)的胶团溶液,也即形成了微乳化液。

就一般的规律而言,有关乳化液类型的规律也可适用于微乳化液,即乳化剂较易溶于油者一般形成W/O型,较易溶于水者形成O/W型;油多者易形成油“外相”,而水多的则往往形成水“外相”的微乳化液。

3.3.4 形成微乳化液所需乳化剂量

如图3-10所示,如果把油-水相间的中间相的厚度 T 考虑为 $25 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的话(对于在油-水界面上定向排列的乳化剂分子而言,这是合理的),则可估计达到微乳化液分散度时所需乳化剂的量。

图中的 R 为球状分散质点的半径, T 为中间相的厚度,于是中间相层与整个分散质点的体积比可用下式表示:

$$\left[\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi(R-T)^3 \right] / \frac{4}{3}\pi R^3 = 1 - \left(\frac{R-T}{R} \right)^3 \quad (3-14)$$

由式(3-14)可见,若质点大小($2R$)为 $0.1 \mu\text{m}$ 时,此比值则为0.14;若 $2R = 0.05 \mu\text{m}$ 时,则比值为0.27。据此可得出,形成微乳化液所需乳化剂的量是相当大的,而且分散质点越小,乳化剂用量也越多。当然,这只是粗略的估计,尚且是最大量的估计。实际上,中间相层不可能完全被乳化剂分子充满,还会有不少油分子和水分子参加于其中。

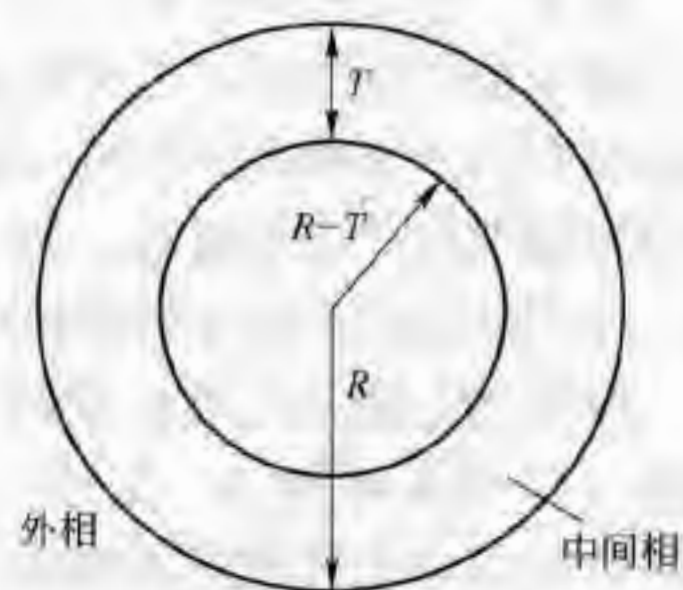


图 3-10 微乳化液液滴的放大模型

3.4 乳 化 技 术

3.4.1 制备乳化液的技术

3.4.1.1 加入乳化剂的方式

大家熟知,乳化剂对乳化液的质量和稳定性十分重要,因此需要了解制备乳化液时加入乳化剂的方式。概括起来,有如下四种方式:

(1) 乳化剂在水中法。在此法中将乳化剂直接溶于水中,在激烈搅拌下将油加入。该法可直接产生 O/W 型乳化液。若欲得 W/O 型乳化液,则继续加油直至发生变型。

(2) 乳化剂在油中法。将乳化剂溶于油相,有两种方法可得乳化液。

1) 将混合物直接加入水中,则 O/W 型乳化液即自发地形成。

2) 将水直接加入混合物中,即得 W/O 型乳化液。如欲得 O/W 型的,则须继续加水直到变型。

(3) 初生皂法。用皂稳定的 O/W 型或 W/O 型乳化液都可用此法制备。将脂肪酸溶于油中,将碱溶于水中。两相接触,在界面即有皂生成,因而得到稳定的乳化液。

(4) 轮流加液法。将水和油轮流加入乳化剂,每次只加少量。对于制备食品乳化液如蛋黄酱或其他含菜油的乳化液,该法尤其适宜。

通常,用乳化剂在水中法所得的乳化液比较粗,粒子大小也很不均匀。显然,这样的乳化液是很不稳定的。为克服这种缺点,可于混合后用均化器或胶体磨来处理。相反,用乳化剂在油中法所得的产品一般都相当均匀,其平均直径约为 $0.5\mu\text{m}$ 。这可能是乳化液的最稳定的类型。应当指出,在实际工作中,究竟采用乳化剂在水中法,还是乳化剂在油中法,要根据乳化剂与水的亲和特性适当选择。

制备用皂稳定的乳化液时,初生皂法是最好的方法。多雷(Dorey)用不同的方法制备了含 10% 橄榄油、0.5% 皂及 89.5% 水的四种乳化液(见表 3-6)。I 是用剂在水中法以简单的高速搅拌器制备的;II 与 I 同,但混合后再加以均化;III 是用初生皂法及简单搅拌得来的;IV 是 III 加均化的产品。由表 3-6 的数据可见,简单的初生皂法的乳化液 III 与均化后的剂在水中法产品 II 差不多,而初生皂法再加均化可得最均匀因而也就最稳定的产品。

表 3-6 不同制备方法获得的橄榄油乳化液的粒子分布

粒子大小 范围/ μm	粒子大小分布百分数				粒子大小 范围/ μm	粒子大小分布百分数			
	乳化液 I	乳化液 II	乳化液 III	乳化液 IV		乳化液 I	乳化液 II	乳化液 III	乳化液 IV
0~1	47.5	71.8	68.5	80.7	6~7	0.1			
1~2	41.1	26.4	28.4	17.1	7~8	0.6		0.1	
2~3	7.4	1.4	2.0	2.0	8~9	0.1			
3~4	2.1	0.3	0.5	0.2	9~10	0.2			
4~5	0.1		0.2		10~11				
5~6	0.7	0.1	0.3		11~12	0.1			

以上是一些基本的方法，在工业上实际应用时，往往要进行必要的组合和变化，同时还要借助于强烈的机械搅拌和添加适量的促进剂、稳定剂等。表 3-7 是罗姆和哈斯（Rohm & Haas）公司通过使用乳化剂制备乳化液的方法。

表 3-7 乳化液制备方法举例

乳化剂（Triton） 的溶解度	乳化剂（Triton） 添加后第 1 相的黏度	第 2 相的 黏度	乳 化 方 法
在水、酸性液、碱性液中可溶解的情况	黏 稠	不黏稠	低速搅拌水相，把油相慢慢加入水相，生成 O/W 型乳化液。若制造 W/O 型乳化液，再接着加入油相，搅拌使其转相
		黏 稠	低速搅拌黏度大的相，慢慢加入黏度小的相，形成以黏度大者为外相的乳化液。制备相反型乳化液时，再加入黏度低的相，使其转相
	不黏稠	不黏稠	把两相以最初所定的比例混合，高速搅拌，或者高速搅拌水相，徐徐加入部分油相，形成黏稠的 O/W 型乳化液。制造 W/O 型时，低速搅拌，加入剩下的油相，接着再高速搅拌
		黏 稠	低速搅拌油相，徐徐加入水相，生成 W/O 型乳化液。而制造 O/W 型时，再继续加入水；制造 W/O 型时，再加油
在油中可溶解的情况	黏 稠	不黏稠	低速搅拌油相，徐徐加入水相，生成 W/O 型乳化液。制造 O/W 型乳化液时，再接着加入水，使其转相
		黏 稠	低速搅拌黏度大的相，徐徐加入黏度小的相，逆型乳化液制造时接着大量加入黏度小的相，使其转相
	不黏稠	不黏稠	以最初所定的比例将两相混合，高速搅拌，或者高速搅拌油相，徐徐加入部分水相，生成稠的 W/O 型乳化液。制造 O/W 型乳化液时，低速搅拌其余部分水，使其转相，接着再高速搅拌
		黏 稠	低速搅拌水相，把油相徐徐加入，生成 O/W 型乳化液。制造 W/O 型时，继续加入油相；制造 O/W 型时，再继续加入水使其转相

3.4.1.2 混合技术及其影响因素

一般地说，有三种混合技术可以达到制备乳化液的目的：简单的机械搅拌、均匀化与胶体磨。这三种混合技术所用的设备拟在后面叙述，这里只简单讨论一下这些混合技术的作用。

实践表明，对于乳化液的粒子大小分布，混合技术与加料方法同等重要。多雷以相同组分（橄榄油：皂：水 = 10：0.5：89.5）的乳化液用不同混合技术所作的试验结果列于表 3-8。表中的数据清楚地说明了这点。乳化液 V 的制备是用剂在水中法，将两相分别导入均化器；VI 是将 V 再均化一次；VII 是用初生皂法，也是将两相分别导入均化器；VIII 是 VII 再经一次均化的产品。

格里芬也发表过多种 O/W 型乳化液的结果以说明不同的混合技术与不同浓度的乳化剂对粒子分布的影响（见表 3-9）。应该说，这些结果与多雷的试验结果相一致。

表 3-8 不同混合技术制备橄榄油乳化液的粒子分布

粒子大小的 范围/ μm	粒子分布的百分数				粒子大小的 范围/ μm	粒子分布的百分数			
	V	VI	VII	VIII		V	VI	VII	VIII
0~1	80.8	87.7	88.6	97.3	3~4	0.2		0.1	
1~2	18.1	11.6	10.7	2.5	4~5	0.1			
2~3	0.8	0.7	0.5	0.2					

表 3-9 粒子分布与混合的关系^①

搅拌混合 类型	粒子大小/ μm			搅拌混合 类型	粒子大小/ μm		
	1% 乳化剂	5% 乳化剂	10% 乳化剂		1% 乳化剂	5% 乳化剂	10% 乳化剂
推进式	不乳化	3~8	2~5 (0.1~0.5) ^②	胶体磨	6~9	4~7	3~5
涡轮式	2~9	2~4	2~4	均化器	1~3	1~3	1~3

①50% 油，非离子型乳化剂；②选择合适的乳化剂及采用严格的技术。

许蒂格 (Hütig) 和斯塔德勒 (Stadler) 研究了搅拌混合对 1-甲基萘在水中的不稳定分散体系的影响。在搅拌混合 30~60min 以后，对每个混合速度得出颗粒大小的特征分布。将高速度搅拌得到的细分散体系，再在较低速度下搅拌一小时即恢复成粗分散体系，由此可见导致这个分布的过程是可逆的。

不少学者针对不同的组成的乳化液，采用各自不同的技术、设备以及乳化剂就此进行比较仔细的研究，报道了相当多的试验数据，得到了一些类同的结果。限于篇幅，这里不再赘述，有兴趣的读者请参阅有关专业文献。

3.4.1.3 超声波乳化与自然乳化

A 超声波乳化

早在 1927 年，伍德 (Wood) 和卢米斯 (Loomis) 就利用超声波来制备乳化液，他们所用的频率是 200000 周/s。通常有四种产生超声波的方法：

(1) 压电效应。有些晶体在电场中会收缩，晶体皆有天然的振动频率，若使与此频率相同的交流电流通过晶面，即可得极强的振动。

(2) 电磁效应。其原理与利用动线圈扬声器产生声波的原理相同。

(3) 磁致伸缩效应。有些铁磁性金属，特别是镍，在磁场中能改变其长短。若将一根金属棒放在交流电场之中，其频率与金属的天然频率一样，即可得大振幅的振动。

(4) 机械效应。此法的原理和管风琴的一样。波尔曼 (Pohlman) 据此发明了液体哨子，使该方法获得了实际应用。

这四种方法所产生的能量都是足够高的，对乳化液的形成是有利的。有人用空化概念来解释形成液—液乳化液现象。声波经过液体时，能将液体压缩或伸长。若伸长不多，液体中又无气体，即无任何现象发生；但液体若为气体所饱和，即有气泡出现，实际的情况是在振动的影响下液体破溃了，这个破溃使液体中产生空穴。

也应指出，超声波所引起的激烈搅动是非常有利于液滴分散的，这是一个方面；但是另一方面，激烈搅动又能增加分散的液滴互相碰撞的次数，从而增加聚集的可能性。就是说，在超声波乳化过程中，分散与聚集是同时发生的，彼此激烈竞争。只有选择合适的操作条件与频率，才能使分散作用为主，从而形成乳化液。否则，就会发生破乳。克里施南 (Krishnan) 等对此作了研究，并提出了如下计算公式：

乳化总速度可表示成

$$d(VC)/dt = A\alpha - \beta VC^n \quad (3-15)$$

式中 V ——乳化液体积；

t ——乳化时间；

C ——内相浓度；

A ——界面面积；

α 、 β ——常数。

$n=1$ 或 2，根据聚集步骤是单分子的还是双分子的决定。

如果乳化液很稀， V 可当作是常数，若 $n=1$ 则

$$C = C_x[1 - \exp(-\alpha t)]; \quad C_x = A\alpha/V\beta; \quad \alpha = \beta \quad (3-16)$$

若 $n=2$ 则

$$C = C_x \tanh bt; \quad C_x = (A\alpha/V\beta)^{1/2}; \quad b = (A\alpha\beta/V)^{1/2} \quad (3-17)$$

他们考虑了这些参数随超声波能量的变化，发现有一临界能存在，超过此临界能时，只有分散作用。

B 自然乳化

自然乳化现象是在 1878 年发现的，是指在没有机械功能作用下获得乳化液的过程。例如，在十分有效的乳化剂的存在下，把油和水进行平静的接触所得到的乳化液。在这种情况下，乳化剂的作用非常灵敏，也是很重要的。把油酸钠溶解于水后再接触油不产生乳化液，但把油酸溶解于油中，然后加入 NaOH 水溶液时油进入水中就产生乳化液。这是由于此时局部地产生了油酸钠降低了界面张力以及界面上产生的扰动把部分油包起来，使粒子变得稳定。

溶解环烷酸的石油在碱性水溶液中能够产生自然乳化，是由于环烷酸伴随石油产生横切界面的扩散作用所引起的。

把甲苯和酒精混合物平静地接触水时产生乳化液是由于酒精伴随甲苯往水中扩散所引起的。

将二甲苯放在不很稀的十二烷基胺盐酸盐溶液上面，可以观察到二甲苯纯液体在十二烷基胺盐酸盐溶液上面很激烈地分裂成许多小液滴，并迅速被乳化，即发生了自然乳化，形成乳化液。这些乳化了液滴是为了一层乳化剂所包围的纯液体。一般认为，自然乳化所需要的能量来自表面活性剂（乳化剂）在界面上的吸附作用和有机液体在活性剂的水溶液中的增溶作用。另外，苯、甲苯、菜和环己烷在 0.2mol/L 十二烷基胺盐酸盐水溶液上均会发生自然乳化。乳化的速度和乳化层的厚薄均按照下列次序递减：环己烷，苯，甲苯，二甲苯，菜。这也是溶度与增溶作用的递减次序。这就是说，自然乳化与溶度、增溶作用是平行的。

总之，液—液界面上产生的扰动、扩散及负的界面张力等是产生自然乳化的主要参数。局部成为负界面张力时界面就会自然掺和，而界面掺和时界面张力成为更低的负值，因吸着膜的表面压降低就产生如图 3-11 所示的自然乳化现象。

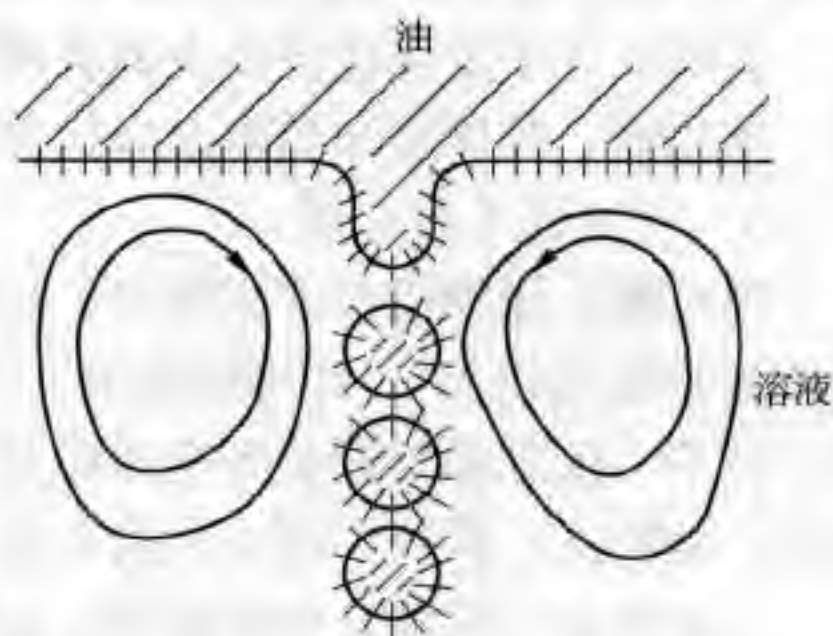


图 3-11 自然乳化示意图

3.4.2 乳化设备

3.4.2.1 乳化设备的选用

在工业上制备乳化液时，除选用乳化剂外，还要采用结构合适的乳化设备，以获得好的乳化分散效果，因此乳化设备的结构和性能是非常重要的。对此应该考虑如下几点：

(1) 机械作用的效果。显而易见，如果加到溶液中的机械作用不均匀的话，形成的乳化液的粒子大小分布范围变宽，对稳定性不利。因此，如何给予乳化对象以均匀而充分的机械作用，是乳化设备的最基本的问题。

另外，机械分散作用一般被认为是单纯的搅拌作用和高速剪切作用的综合结果。在近似于自然乳化的乳化体系中，前者发挥充分的效果；在大多数的乳化体系中，主要是借助于后者（指剪切力）。就搅拌作用来说，黏度低的乳化体系的效果较好。但是为了分散相的细粒化和均匀整齐，在高黏度时施以强有力的剪切作用，尤为重要。

于尔根-洛曼（Jürgen-Lohman）研制了实验室用的将分散相从细孔中喷出的机构，并兼作搅拌的装置。此时从细孔喷出的分散相，当速度低时，主要受两种液体表面张力的支配，成为均匀的微液滴；当喷出速度大时，喷出的液滴的惯性和两液体的相对黏度成为主要影响因素，液滴直径变大。

(2) 搅拌速度。正如“超声波乳化”中所叙述的那样，在借助于乳化机械设备的乳化分散时，分散相也同样存在着分散与聚结的竞争问题。十分明显，只有分散速度超过聚结速度时才能有效进行乳化。因此，应该慎重选择搅拌速度。

(3) 搅拌方式。众所周知，空气气泡的混入对乳化液的稳定性是不利的。由于使用乳化剂，不仅能降低油、水的界面张力，而且也降低了空气和水的表面张力，使气泡成为极其容易混入的状态。混入的气泡吸着乳化剂在界面上，不仅消耗乳化剂，而且由于密度小，聚结、上升分离的倾向就强，同时也吸着乳化液滴上升，使乳化液的稳定性变得极差。在一般的情况下，这是应当尽量避免的。

使用乳化设备进行搅拌时，由于液面搅拌能混入气泡，所以要注意选择在液面以下进行搅拌。

基于上述考虑，便可设计、选择乳化设备，即当使用足量的乳化剂时，采用带有简单的回转叶片或复合式搅拌机，就能得到好的乳化液；当以机械分散作用为主时，一般宜选用胶体磨和均化器。

3.4.2.2 乳化设备的类型

实际生产中的乳化设备主要有四种类型：简单混合搅拌机、均化器、胶体磨和超声波乳化器。

A 简单混合搅拌机

简单混合搅拌机有许多类型，从很简单的在桶中使用的高速螺旋桨到包括一系列螺旋桨、刮刀、混合叶片、固定子、转子、保温套等设备齐全的单元。通常可以概括为：推进式、涡轮式、桨式、帚式以及复合式等。

一般地说，搅拌黏度低乳化性能好的液体时，使用具有短旋转叶片的轴式搅拌机就可以了，图 3-12 表示了其搅拌

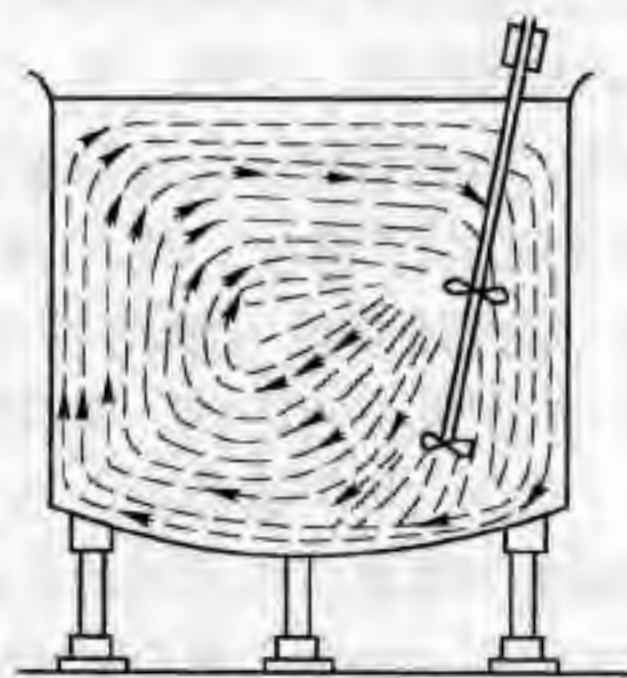


图 3-12 搅拌低黏度液体的旋转叶片搅拌模型

状态。但乳化搅拌高黏度液体时,使用这样简单的装置不能达到均匀充分搅拌的效果。此时可采用如图 3-13 所示的带有偏心安装的旋转叶片的轴式搅拌机。对于要求有更强有力的乳化搅拌来说,宜采用多轴式搅拌机。如图 3-14 所示,这种搅拌机具有中心轴和偏心轴等两个以上的搅拌部分。中心轴比较缓慢地旋转,而偏心轴具有快速旋转的叶片,同时偏心轴本身还绕中心轴旋转。通过这些搅拌的合成,不仅具有分散力,而且有强有力的剪切力,其乳化分散效果很好。

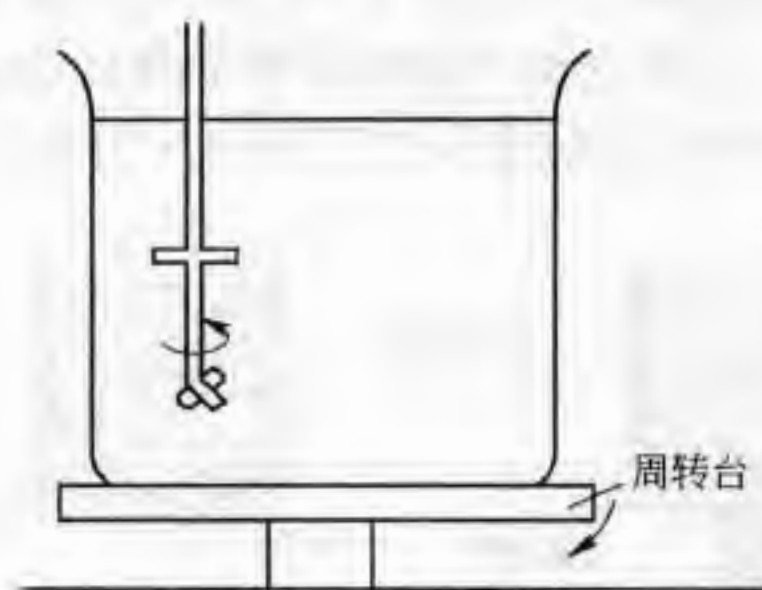


图 3-13 带有偏心轴的搅拌模型

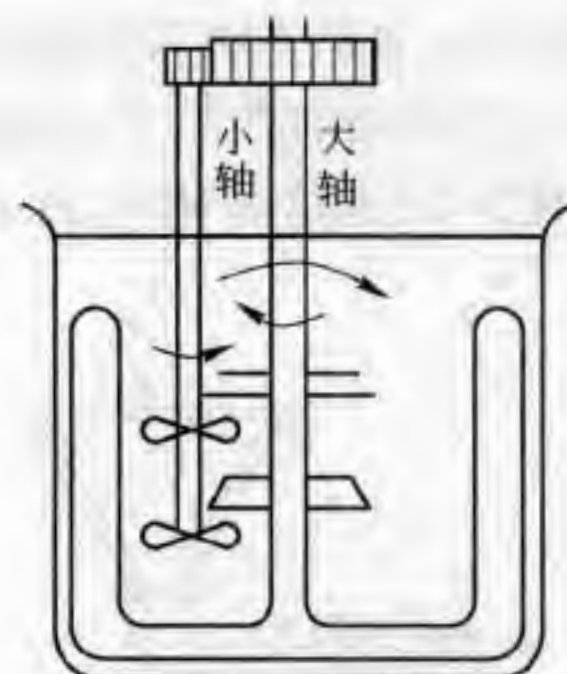


图 3-14 多轴式搅拌模型

B 胶体磨

普通胶体磨的主要部分是固定子和转子。转子和固定子间有一可调节的微小狭缝,有时可小至 0.02mm 。转子的转速一般为 $2000 \sim 8000\text{r/min}$ 。工作时,将待混(通常是两种)液体强制性地通过转子和固定子间的狭缝,高速旋转产生的离心力和剪切力使分散相达到磨碎微粒化。它是一种连续乳化的装置。图 3-15 是我国 JTM-E 型立式胶体研磨机的照片,图 3-16 是这种胶体磨工作部分的剖视图,它说明乳化操作的过程。其工作效率为 $500 \sim 1000\text{kg/h}$ 。



图 3-15 JTM-E 型立式胶体研磨机

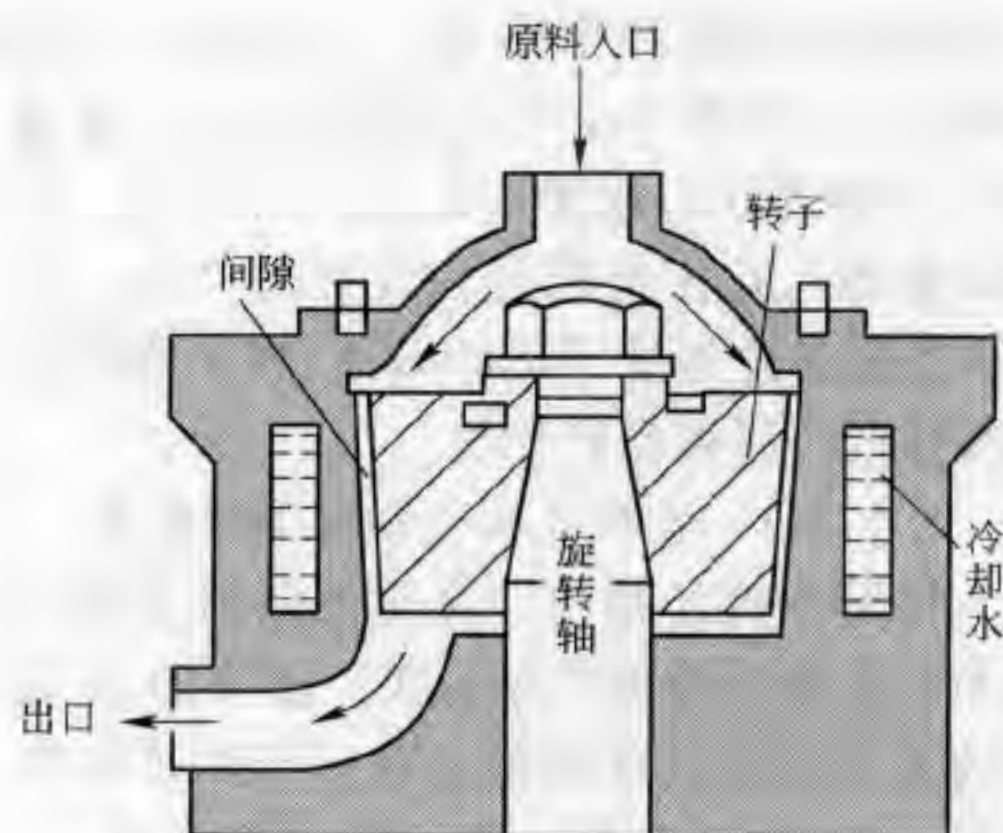


图 3-16 JTM-E 型剖视图（工作部分）

C 均化器

均化器的工作原理是将欲乳化的液体混合物在很高压力下自一小孔挤出，经突然失压而膨胀和高速下冲击碰撞的双重作用，将混合物料粉碎成微粒，并使其分散乳化和均匀化。图 3-17 是常用的均化器的构造原理图。均化器在食品、医药等工业中应用相当广泛。一般用来处理经搅拌机或胶体磨乳化好的乳化液，使分散相液滴大小均匀化。

D 超声波乳化器

图 3-18 的 *a* 和 *b* 分别说明磁致伸缩及压电乳化器的操作原理。这两类乳化器虽有实际应用，但是它们的换能器皆不易将超声能传给液体。波尔曼发明的液体哨子巧妙地解决了这种困难。图 3-19 是这种哨子的示意图。一注液体自小孔喷出射在刀刃上，刀刃即被激

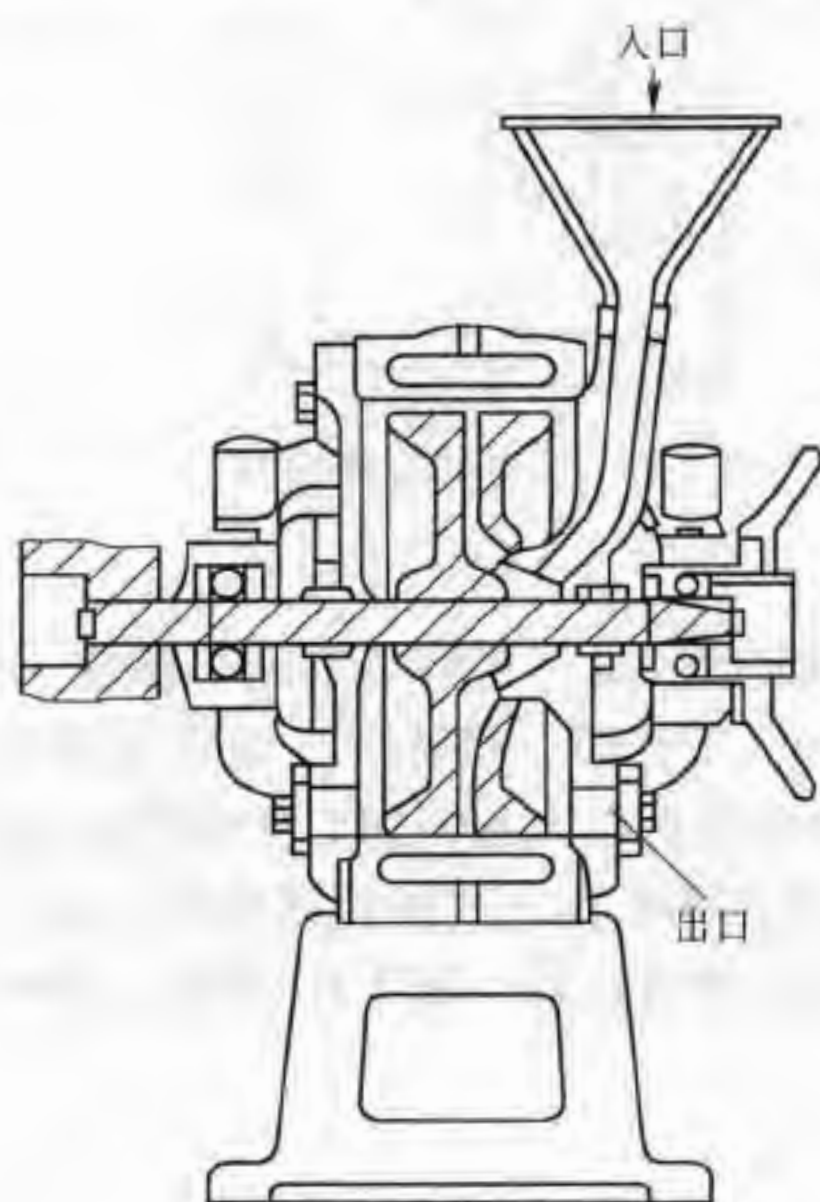


图 3-17 常用的均化器的构造

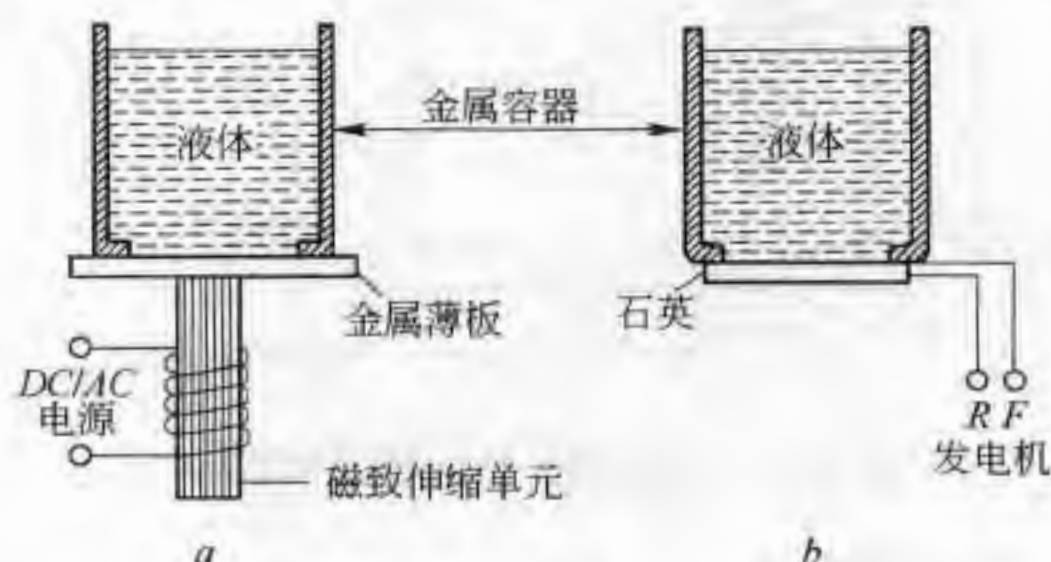


图 3-18 超声波乳化器示意图

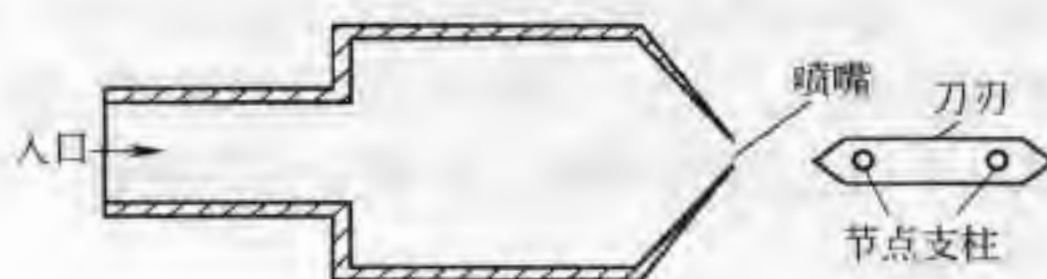


图 3-19 波尔曼哨子示意图
(节点支柱间的距离等于特性振动波长的一半)

发而按照其共振频率振动。刀刃振动，液流也被激动而一上一下地振动。若频率足够高（取决于刀刃的大小及其物理性质），则液体中有极激烈的振动。在刀刃的附近，振动最激烈，乳化也就是在此区域产生。图 3-20 是根据波尔曼（Pohlman）哨子原理设计制成的一种商品乳化器。

3.4.2.3 各型乳化设备需要的能量

格里芬曾经指出，乳化液的粒子大小分布与乳化设备的类型有关。图 3-21 所表示的各类乳化设备的额定功率与生产率的关系也是格里芬提出的。按照他的意见，各型设备所需的功率按下列次序递增：推



图 3-20 据波尔曼原理生产的商品乳化器

进式搅拌机, 涡轮式搅拌机、均化器、胶体磨。

在均化器中将液体压出注口的压力对于乳化液的最后形式有很大影响, 因此它可以是一个控制因子。图 3-22 (根据一个厂家的数据而绘制的) 表示均化器所需的功率与生产率及压力的关系。

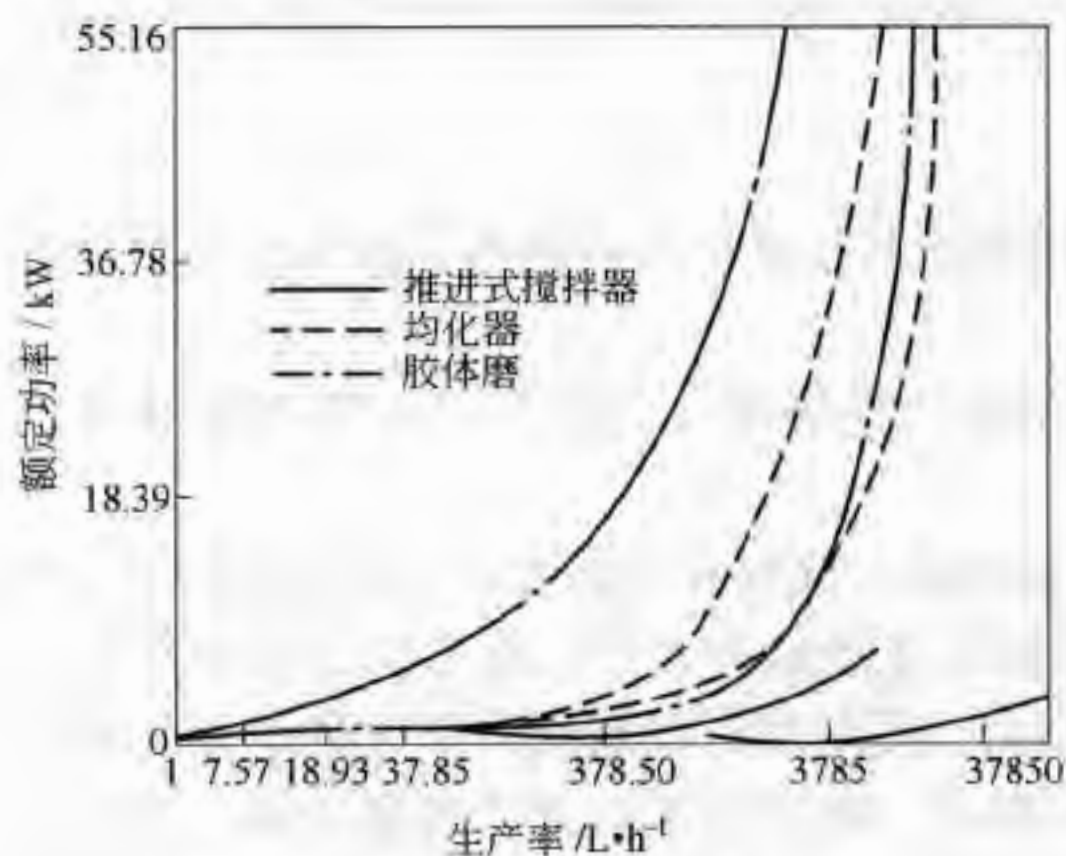


图 3-21 不同类型乳化设备的额定功率与生产率的关系

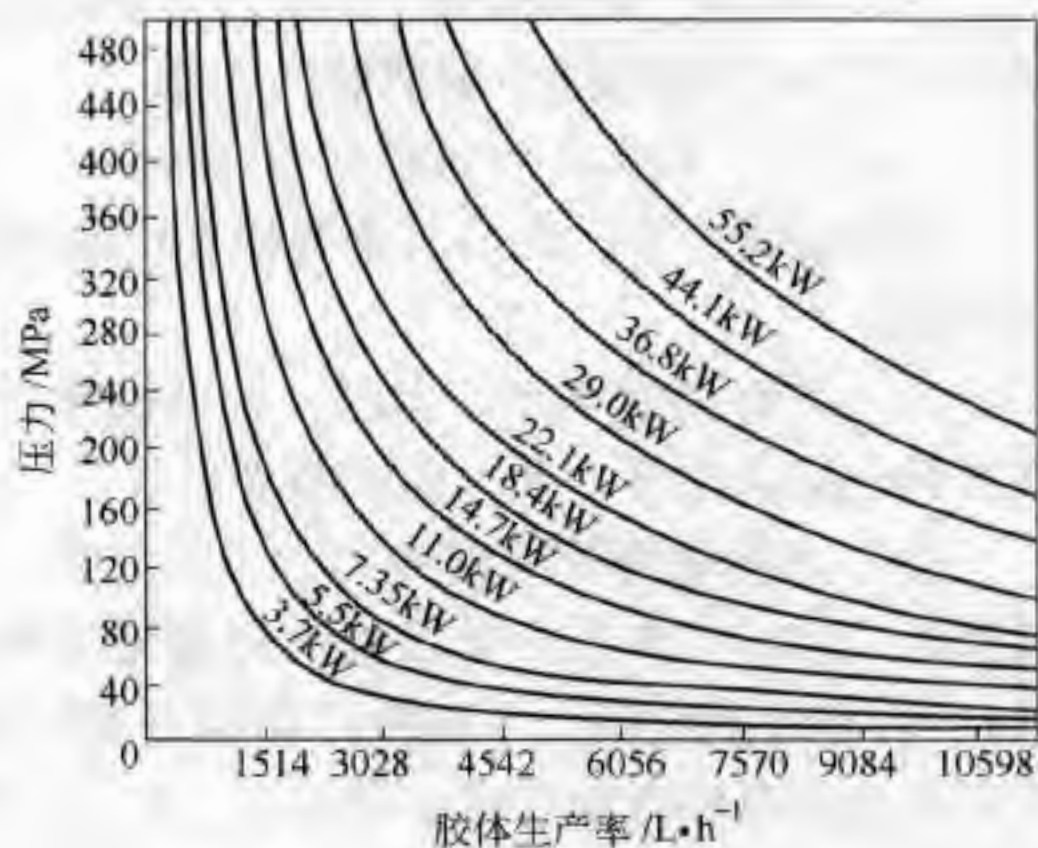


图 3-22 不同压力下所需功率与生产率的关系

对于胶体磨也是如此, 不过控制因子是固定子与转子间的狭缝。在固定速度减小狭缝时, 即降低所需的功率, 同时也降低产率。不动狭缝而增加黏度, 有同样的效果。因此一个均化器的净效率可以大于一个功率定额相同的胶体磨。

3.4.3 制备乳化液时应考虑的几个影响因素

制备乳化液时, 应综合考虑以下各点, 以获得比较好的质量。

3.4.3.1 乳化液各组分的性质

乳化液各组分的性质有:

(1) 化学特性。必须充分了解分散相、连续相的各自化学特性, 特别是 pH 值, 在很大程度上限制了能够使用的乳化剂的种类。

(2) 物理特性。分散相、连续相的许多物理特性, 如熔点、软化点等都是很重要的。熔点、软化点高者, 应加热到其熔点、软化点温度之上, 才能乳化; 再者还必须能够相当容易地变为低黏度的液体。对于那些虽经加热仍不能充分液化的被乳化对象, 应考虑适当添加使其容易液化的溶剂。

(3) 表面化学特性。当分散相为表面活性物质时, 乳化剂的最佳 HLB 值就会受到影响。例如, 固体石蜡的 O/W 型乳化液的最佳 HLB 值为 10~13, 而十八烷基酸则为 17。这种差别是由于十八烷基酸分子链上有一个—COOH 这样的弱亲水基所引起的。

另外, 分散相为非极性化合物和表面活性物质的混合物时, 表面活性物质被浓厚地吸附在它们的界面上。在这种情况下, 通过选用易和这种活性物质生成配位络合物的乳化剂, 就能使乳化容易进行, 生成的乳化液能保持稳定。

一般地说,利用乳化剂的疏水基和分散相组分之间的化学亲和力,往往能得到良好的乳化液。例如,在吐温-60 和 Span-60 混合物中,将硬脂酸作为疏水基的物质时,适合于链状石蜡油等乳化;而在吐温-80 和 Span-80 混合体系中,将油酸作为疏水基的物质,适合于植物油等乳化。

(4) 分散相和连续相的体积比。分散相和连续相的体积比要影响到乳化剂的使用量,同时对于 HLB 值也能引起微妙的变化。

3.4.3.2 乳化液的使用目的和条件

在许多情况下,人们总希望将乳化液的使用量控制在最小的范围内。这样就必须注意以下各点:

(1) 乳化液的类型。当以大量水稀释少量的疏水性物质时,能使用 O/W 型乳化液或自然乳化型乳化液,尤以后者最为有效。

(2) 乳化液分散液滴的大小与均匀度。一般地说,分散液滴越微小,乳化液的稳定性就越好,但在工作中,要根据实际需要来控制乳化液液滴的大小。通常综合考虑下列三点:1) 节省乳化剂。不仅从经济观点看应该如此,就是从产品使用方面来说,乳化剂的使用量也需要被限制在最小数量上;2) 白度的保持。液滴过于微细化的乳化液,其白度就降低,因此要保持一定的白度也要控制适当的粒子大小;3) 使用的目的。一方面要想用最少的乳化剂获得稳定性好的乳化液,其全部液滴大小必须整齐,另一方面某些用途则不需要太细的液滴。例如,作农药使用的乳化液,液滴太小会降低药效。

(3) 产品的稳定性。最终产品的稳定性也对乳化液的使用和保存条件等提出不同的要求。

3.4.3.3 乳化剂和稳定剂

试验表明,某一物质被乳化分散时,一般都要求一定的最佳 HLB 值,因此需要据此选用 HLB 值与之匹配的乳化剂。

如果已知被乳化物所需的最佳 HLB 值,与其使用与之适应的一种乳化剂,不如选用由两种或两种以上物质构成的复合乳化剂。无疑,具有同一 HLB 值的乳化剂的组合是很多的,但为了得到好的乳化液,不同的乳化剂组合其用量也是不相同的。一般地说,符合最佳经济效果和使用目的的某一特定的乳化剂组合,应该通过实验来确定。

为了改善乳化条件,要考虑选择易与分散相组分形成络合物的乳化剂,或者是在分散相组分中添加少量易与乳化剂形成络合物的物质。必要时,添加少量稳定剂。

使用非离子型乳化剂和阴离子型乳化剂时,乳化液的物理形状是不同的,所以使用它们的适当混合物,综合地利用其离子特性也是经常使用的方法。

3.4.3.4 乳化方法

乳化中要注意:

(1) 两组分的均匀混合。乳化形成乳化液时,通常是把全部组分分成为分散相组分和连续相组分两部分,但是各相组分必须均匀地混合。乳化剂的添加以充分溶解为原则,在亲油性乳化剂和亲水性乳化剂并用时,预先将前者加入油相中,将后者加入水相中。

稳定剂一般是能溶解于水相的物质。但有时开始添加时乳化液的黏度显著增加,使乳化困难。在此情况下,以待乳化液生成后,将稳定剂加到连续相中使其均匀地分散为好。一旦乳化液生成后,再追加乳化剂和分散相组分,不利于均匀化,应尽量避免。

(2) 温度。通常乳化时希望分散相、连续相的黏度低。当组分黏度高时，一般加热升温使黏度降低，以利于乳化。在加热两相中的一相使其黏度降低时，要注意在两相混合时不应引起温度的急剧下降，而且另一相具有相同或稍高一点的温度。例如，生产乳化炸药时，先将油蜡加热使其液化，降低黏度，同时加热制备氧化剂水溶液，在水相的温度等于油相的情况下，使两者混合乳化形成乳化液。对于乳化剂来说，每一种乳化剂都有发挥最佳效果的适宜温度。最理想的情况是，这一温度与乳化液的生成和保存的温度相一致（或接近）。但是往往乳化开始的温度未必就是乳化剂的最适温度，遇到这种情况仍可在高温下混合，以强有力的机械搅拌作用使其产生强烈的分散力，而随着温度的降低，乳化剂的乳化效果增强起来。

(3) 乳化搅拌的时间。用普通的机械搅拌方法乳化时，即使是相同的分散相组分，由于分散相和连续相的体积比不同，所需要的乳化时间也有显著差别。布里格（Brigg）用1%的油酸钠水溶液，将苯乳化为O/W型时，试验研究了不同的体积比对乳化时间的影响，其结果列于表3-10。

表 3-10 乳化体系的体积比与乳化时间的关系

苯的体积 分数/%	完全乳化所需 的时间/min	试验条件	苯的体积 分数/%	完全乳化所需 的时间/min	试验条件
99	8h 后仍不完全	容器容量：125mL	70	10	容器容量：125mL
96	125	乳化液：50mL	60	7	乳化液：50mL
95	40	搅拌方式：水平式	50	3	搅拌方式：水平式
90	23 (22)	振动，400r/min	40	2	振动，400r/min
80	17 (11)		30	1	

由表列数据可见，机械搅拌的时间有很大的差异。当然，对于组成固定的某一乳化体系来说，搅拌的时间越长，不一定都得到好的乳化液。但是一定的乳化时间又是必须的，以保证充分乳化分散。机械搅拌强度达到某一界限时，粒子分散与聚结达到平衡状态，即使再进行搅拌，分散也不再进行了。强度太大，随着其他因素（如温度）的变化，聚结也可能占上风。显然，过度搅拌也不一定对乳化就有利。总之，搅拌强度和时间都应选择恰当。

(4) 防止氧化和腐蚀。应当防止乳化液中混入气泡，但许多乳化方法多少都会混入一些气泡，所以一般都往乳化液中添加一定量的氧化防止剂。此外，微生物的入侵与繁殖会破坏乳化液体系，因此也要防止乳化液被腐蚀。

参 考 文 献

- 1 Sutheim G M. Emulsion Technology. 2nd Ed., Brooklyn: Chemical Publishing Co., 1946, 285 ~ 286
- 2 Becher P 著. 乳状液理论与实践. 傅鹰译. 北京: 科学出版社, 1964, 1 ~ 2
- 3 辻薦. 乳化・可溶化の技術. 工学図書株式会社, 1976, 61 ~ 65
- 4 和田正義. 日本鉱業会誌. 59, 681, 1948

- 5 Davies J T. Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity. Butterworth, London, 1957(1): 426
- 6 伊勢村寿三. 木村雄三. 日化. 1952, 73: 405
- 7 Davies J T. E. K. Rideal. Interfacial Phenomena, Chapter 8, 2nd Ed. New York: Academic Press, 1963
- 8 Дворецкая L M. Коллоид. Ж. 1951, 13: 432
- 9 Isemura T, Kimura Y. Mem. Inst. Sci. Ind. Research Osaka Univ. 1948(6): 104
- 10 Sutheim G M, Matiello J J. Protective and Decorative Coatings 4. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1944, 282
- 11 Fisher E K, Halkins W D. J. Phys. Chem. 1932, 36: 98
- 12 Schwarz N, Bezemer C. Kolloid-Z. 1956, 146: 139
- 13 Griffin W C. In Kirk-Othmer Encyclopedic of Chemical Technology. New York, Interscience Encyclopedia, Inc. 1950, 5: 695
- 14 Sherman P. Research. London. 1955, 8: 396
- 15 Taylor G I. Proc. Roy. Soc. London. 1932, A138: 41
- 16 Leviton A, Leighton A. J. Phys. Chem. 1936, 40: 71
- 17 Sherman P. Mfg. Chemist. 1955, 26: 306
- 18 Einstein A. Ann Physik. 1906, 19: 289
- 19 Sherman P. J. Soc. Chem. Ind. London. 1950, Suppl, 2: 70
- 20 Smoluchowski M V. Bull. acad. Sci. Cracovie. 1903, 182
- 21 Langlois G E, Gullberg J E, Vermeulen T. Rev. Sci. Instruments. 1954, 25: 360
- 22 Prince L M. Microemulsion, Theory and Practice. New York: Academic Press. 1977
- 23 Rosoff M. In Progress in Surface and Membrane Science. New York: Academic Press. 1978, 12: 405
- 24 Weiser H B C. Colloid Chemistry. New York: John Wiley & Sons. 1953, 202
- 25 Baker H C. Trans. Inst. Rubber Ind. 1937, 13: 70
- 26 Hütig G F, Stadler H. Monatsh. Chem. 1957, 88: 150
- 27 Howland L H, Nisonoff A. Ind. Eng. Chem. 1954, 46: 2580
- 28 Cockbain E G. Trans. Faraday Soc. 1952, 48: 185
- 29 Alsop W G, Percy J H. Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc. 1945, (4): 24
- 30 Clowes G H A. J. Phys. Chem. . 1916, 20: 407
- 31 Sutheim G M. Introduction to Emulsion. Brooklyn Chemical Publishing Co. 1946, 132
- 32 Müller H. Kolloidchem. Beih. 1928, 26: 257
- 33 Wiley R M. J. Colloid Sci. 1954, 9: 427
- 34 Krishnan R S, Venkatasubramanian V S, Rajagopal E S. Brit. J. Appl. Phys. 1959, 10: 250
- 35 Stackelberg M, Klockner E, Mohlhauer P. Kolloid-Z. 1949, 115: 53
- 36 Jürgen Lohmann. Kolloid Z. 1951, 124: 41
- 37 Janovsky W, Pohlman Z R. Angew. Phys. 1948, 1: 222
- 38 Brigg. Schmidt. J. Phys. Chem. 1951, 19

乳化炸药的组分及其作用

为满足乳化体系稳定性的要求和保证良好的爆炸性能与安全性能，乳化炸药的组分中含有无机氧化剂盐水溶液、油、蜡、乳化剂、密度调整剂、少量添加剂等多种原料，可以归结为氧化剂、燃烧剂、乳化剂和密度调整剂（敏化剂）四个主要部分，呈现为一个连续相（油相）、两个分散相（水相、敏化气泡或颗粒）。这些原料组分在乳化炸药中具有各不相同的作用。因此，有必要叙述一下乳化炸药的主要组分及其作用，这样对恰当选择原材料的种类，确定其合理的含量，拟定合适的制备工艺和使用技术都是有好处的。

4.1 形成连续相的油相材料

4.1.1 油相材料的作用

乳化炸药的油相材料可以广义地理解为一类不溶于水的有机化合物，其主要作用是形成包覆内相粒子的油膜。当乳化剂存在时，它与氧化剂盐水溶液一起形成 W/O 型乳化液。十分明显，它是该类炸药的关键组分之一。因为如果没有构成连续相的这些油相材料，油包水型的乳化体系就不复存在。其主要作用可归纳成如下几点：

（1）构成连续相。在乳化炸药体系中，油相材料构成乳化液的连续相，是油相材料的最基本的作用。

众所周知，浆状（水胶）炸药是由敏化剂、氧化剂水溶液、水溶性胶凝剂和非溶解的固体粒子等形成的凝胶体系。在这里水是连续相，属于 O/W 型范畴。与此相反，乳化炸药是以氧化剂水溶液为分散相，非水溶性的油相材料为连续相构成的乳化体系，属于 W/O 型体系。在乳化炸药体系中，由于氧平衡的限制和爆炸性能的要求，油相材料的含量不及分散相的 1/10，这样油相材料的黏度、链长、分子结构和与乳化剂的匹配耦合就显得非常重要，以保证连续相的油膜有足够的强度，从而防止硝酸铵等无机氧化剂盐析晶时油膜变形或破裂。

（2）既是燃烧剂又是敏化剂。乳化炸药是一种典型的多组分混合炸药。为了获得体系所需要的氧平衡状态和提高其爆炸性能，添加一种或数种燃烧剂或者敏化剂是非常必要的。由于油相材料选自油、蜡和聚合物等碳氢化合物，显然它就是体系中良好的燃烧剂。在爆炸反应中，燃烧剂能迅速参与反应，产生大量的气体和热量，膨胀做功。再者，氧化剂水溶液的液滴分散得细而均匀，与连续相——油相材料的油膜彼此接触紧密而充分，有利于爆轰的激发和传递。虽然油相材料都是一些普通的碳氢化合物，在这种特定的条件下，它们又承担敏化剂的作用。因此乳化炸药通常无需添加特殊的敏化剂，只需要将这些

普通组分恰当结合起来就可以了。

应当指出,在乳化炸药体系中,氧化剂与燃烧剂(油相材料)的分子接触距离与单质炸药分子中的氧化还原基团的距离相接近,因而乳化炸药在爆炸性能方面表现出许多与单质炸药颇为相似的特性。

(3) 良好的抗水性能。乳化炸药的优良抗水性能是与油相材料密切相关的。因为在W/O型乳化炸药中,连续相——油相材料将水溶性氧化剂盐包于其中,这样既防止了液-液分层,又阻止了外部水的侵蚀和沥滤作用,因而具有良好的抗水性能。

(4) 适宜的外观状态。通常乳化炸药的最终稠度取决于油相材料的黏稠度。在乳化炸药的发展初期,一般只选用普通的油、蜡作外相材料,由此制得的乳化炸药多呈软脂膏状,黏附容器壁,给使用,特别是散装使用带来某些不便。由于研究工作的不断深入,各种高分子聚合物相继引入油相材料中。随着连续相的不断稠化和高分子物质的吸附交联作用,一方面使乳化炸药的稳定性获得显著提高;另一方面炸药外观状态很容易按照需要获得变化,例如可泵唧的流体、软脂膏体、可塑体以及不粘手不粘袋的胶质产品。

另外,在乳化炸药的生产和储存过程中,适宜的黏稠度对于固定敏化气泡(或夹带气体的固体微粒)使炸药保持适当的爆轰敏感度也是非常重要的。

(5) 良好的安全性能。实践表明,乳化炸药的摩擦、撞击和枪击感度是相当低的,这与油包水型乳化液体系中,粒子间的滑动接触,韧性增大,阻力减小有关。

4.1.2 油相材料的选择

作为乳化炸药油相材料的有机化合物的种类很多,可供选择的范围相当宽广。一般地说,油相材料的选择与这些材料在乳化炸药中所起的作用密切相关。著者认为,下列原则可供实际工作时借鉴:

(1) 随温度的变化能提供不同的黏稠度。尽管乳化炸药的最终产品可以有一个固态或接近固态的外观,但是初始配制的乳化体系其外相必须是液体或具有足够的流动性,以便于在乳化混合的温度下形成乳化液。这就是说,油相材料组分应具有随着温度的变化而提供不同黏稠度的能力。例如,柴油、机油、石蜡和蜡状聚合物等都是乳化炸药中常用的油相材料,尽管它们在常温下外观状态各异,但是在加热升温的情况下,均很容易形成流体状态,便于与乳化剂、氧化剂水溶液混合乳化。

(2) 便于乳化。在乳化剂选定的情况下,首先要考虑选用的油相材料的HLB值与乳化剂的HLB值相匹配,以保证使用最少量的乳化剂获得最佳的乳化效果。例如,Span-80的HLB值为4.3,乳化矿物油为W/O型乳化液所需的HLB值为4.0,因此两者搭配是恰当的。其次要尽量选择那些易与乳化剂形成络合物的有机物质作为油相材料,从而得到稳定性良好的乳化炸药。

(3) 合适的黏稠度。作为乳化炸药外相的油相材料组分,其稠度通常对于保持微小的敏化气泡是很重要的,而这些气体对于使乳化炸药产品具有合乎要求的敏感度来说是必需的。如果产品在生产、储存和使用时黏度太小的话,那么敏化气泡将有聚结和逸出的趋势,对于乳化炸药的爆轰敏感度显然是不利的。另外,黏度太大,形成的乳化体系易于“老化”,对储存稳定性又不利。通常认为,油相材料的黏度以 $3.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 为宜。

某些高分子聚合物,如丁二烯-苯乙烯的共聚物、异丁烯-乙烯的共聚物、无规聚丙烯

等,可以有效地用于改进油相材料组分。因为它们既可以调节油相材料的黏稠度,又在体系中形成高分子框架,使乳化炸药的储存稳定性得到显著的改善。

(4) 使用方便,来源广泛,成本低廉。应当指出,任何一种油相材料要同时满足上述各项要求是比较困难的。在实际工作中,一般都是通过选用不同种类的非水溶性的有机化合物按不同比例构成的混合物作为油相材料,以充分利用每一组分的特点。例如,要求成品具有弹塑性、不粘手的外观状态时,宜选用蜡与合成聚合物或蜡、油、合成聚合物的混合物作油相材料;要求产品是可泵唧的或呈脂膏状的外观状态时,一般宜选用油与石蜡或油、石蜡、地蜡的混合物作为油相材料。

选用油相材料时也应考虑到来源广泛和成本低廉。

4.1.3 常用油相材料的种类与技术性能

4.1.3.1 种类

一般地说,凡是黏度合适的碳氢化合物都可选作乳化炸药的油相材料,因此它可以包括全部的蜡、油和各种聚合物。

蜡类的加入可增大油膜的稠度,提高乳化炸药的稳定性,防止内相与外界发生水分交换(硝酸铵中加入其质量0.2%的蜡所形成的单分子保护膜,可使硝酸铵吸水速度降低为原来的1/3~1/5)。可以用作油相材料组分的蜡类,包括从石油中提取的蜡,如凡士林蜡、微晶蜡和石蜡;矿蜡如地蜡和褐煤蜡;动物蜡如鲸蜡;虫蜡如蜂蜡和中国蜡等。

任何黏度合适的液体石油产品都可以作油相材料使用,它可以包括在常温下是稀薄的流体到不能流动的黏度不等的各种油,如各种品牌的柴油、机油和白油等。通常情况下,将几种不同黏度的油相材料混合使用,以发挥各自的优点。各自的使用量由乳化炸药的配方决定,在使用Span-80为乳化剂的情况下,蜡:油:凡士林比例一般为2:1:2。

聚合物常用来增稠油相材料,改进成品的外观状态,包括的种类也是相当多的。例如,构成天然橡胶、合成橡胶或聚异丁烯族的不挥发的、非水溶性的聚合物,丁二烯-苯乙烯的共聚物,异戊间二烯-异丁烯或异丁烯-乙烯的共聚物,无规聚丙烯,聚乙烯等。

此外,链长大于6个碳原子的饱和脂肪酸、高级醇以及某些植物油也适用于用作油相材料。例如,饱和脂肪酸包括:辛酸、癸酸、月桂酸、棕榈酸、山萘酸和硬脂酸等。高级醇包括:己醇、壬醇、月桂醇、鲸蜡醇和十八醇等。植物油包括:玉米油、棉籽油、豆油和花生油等。

4.1.3.2 几种常用油相材料的技术性能

几种常用油相材料的技术性能如下:

(1) 石蜡。石蜡是从石油中提炼出来的固体结晶的产品。它主要由正构烷烃所组成,此外还含有一些固体异构烷烃、环烷烃以及少量的芳烃。商品石蜡的碳原子数一般为22~36,相对分子质量范围为360~540,沸点范围为300~550℃。随着石蜡的相对分子质量、沸点和熔点增高,组成中的正构烷烃减少而异构烷烃和固体环烷烃增多。不同原油的石蜡化学组成也有所差异。

从石油中制取石蜡的过程,一般是将蒸馏石油得到的润滑油馏分,经脱蜡、脱油工艺所得的石蜡,再经精制、成形即得包装产品(见图4-1)。

我国的石蜡产品系列按加工深度和熔点的不同,分别列为精白蜡、白石蜡、黄石蜡三

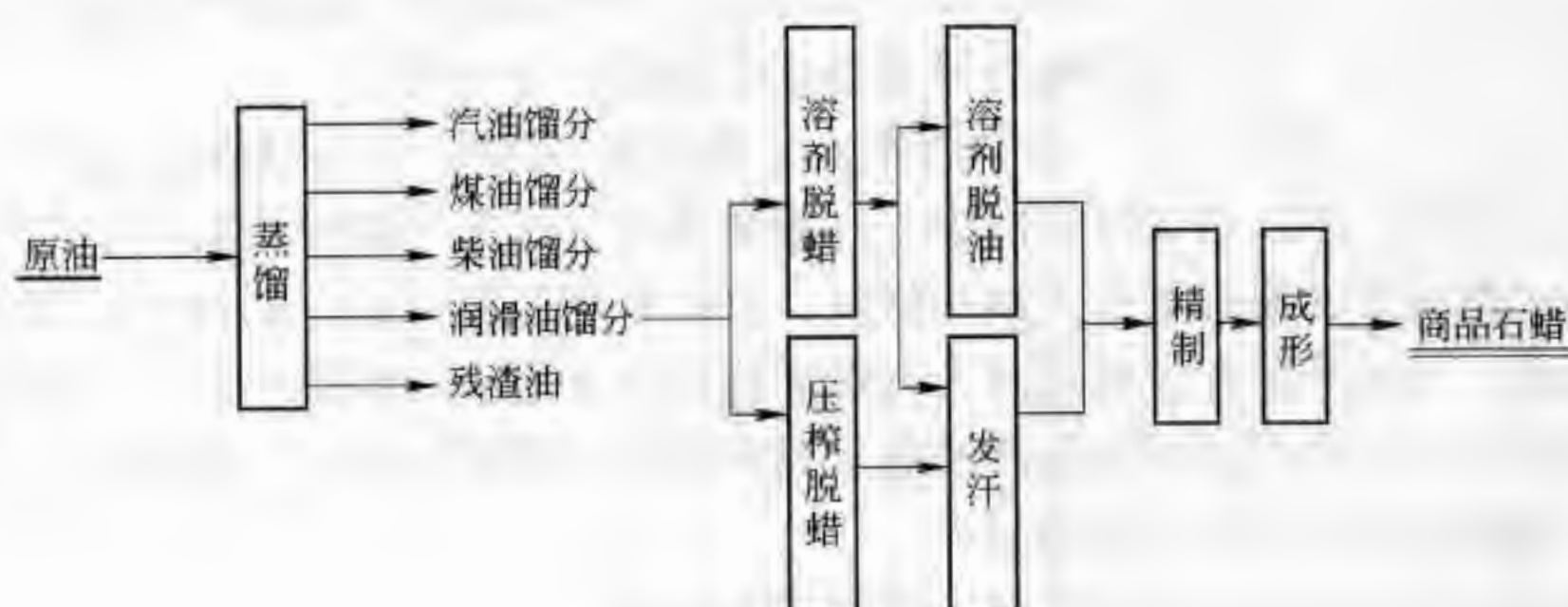


图 4-1 石蜡生产流程示意图

个品级，共十九个牌号。这三种品级在质量上的主要差别是：

1) 精白蜡、白石蜡经过较深度的脱油和精制过程，因此色泽较白。黄石蜡只经过过滤除去其中机械杂质，而未经白土精制，因此色泽一般呈淡黄色。

2) 三种品级的含油量不相同，精白蜡含油量较低为 0.5%，而同一牌号的白石蜡含油量比黄石蜡低 0.2%。

3) 黄石蜡或精制不好的蜡，尚含有微量的非烃组分，如复杂的硫、氮、氧有机化合物。这些化合物虽然只含有微量，但使石蜡的安定性大为降低。

石蜡的主要性能有熔点、含油量、色度、光安定性、臭味、水分、机械杂质、水溶性酸及碱。表 4-1 列述了我国三个品级的不同牌号石蜡的上述性能指标与相应的试验方法。

表 4-1 我国石蜡系列的质量标准

性能指标		精白蜡牌号								白石蜡牌号								黄石蜡牌号				试验方法
		52	54	56	58	60	62	66	70	50	52	54	56	58	60	62	52	54	56	58		
熔点/℃	不低于	52	54	56	58	60	62	66	70	50	52	54	56	58	60	62	52	54	56	58	SYB 2851—60	
	低 于	54	56	58	60	62	66	70		52	54	56	58	60	62		54	56	58			
含油量/%，不大于		0.5								2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0	1.0	2.0	1.8	1.6	1.4	SY 2855—75S	
色度（号），不大于		1								4								8				SY 2853—75S
光安定性（号），不大于		4	4	4	4	5	5	5	5	6												SY 2854—75S
臭 味		无								无								无				SY 2851—60
机械杂质		无								无								无				SY 2851—60
水 分		无								无								无				SY 2851—60
水溶性酸及碱		无																				SY 2851—60

表 4-1 所列的指标是表示石蜡品质的主要质量指标，也是石蜡的一般特性。但是就各种不同用途的使用来说，石蜡的一系列使用性能则是非常重要的。这些性能主要包括：硬度和抗张强度、收缩率和热膨胀、流动性及黏温性能、石蜡的结晶和光泽、氧化安定性、化学安定性、溶解度、可挠性和透湿性、耐寒性和耐热性、结合力和结块性、可塑性和韧性、耐润滑脂及耐油性、密度、比热容、熔化热、传热系数、电性能和燃点等。这些使用性能实际上就是蜡的各种物理性质。限于篇幅，有关这些性能的具体指标不作详述，有兴

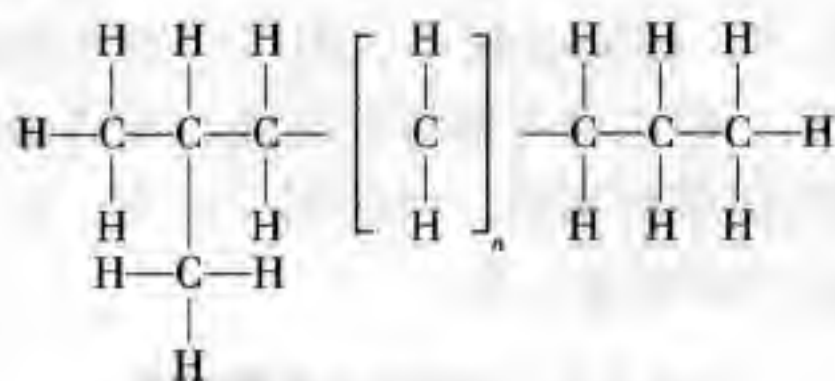
趣的读者请参阅有关专业文献。不同的用途需要着重了解的性能指标也不一样。例如，用于涂敷和包装材料时，需要了解蜡的黏附性、硬度、光泽等；用于乳化炸药油相材料时，需要着重了解蜡的黏温性能、结晶、可塑性和韧性等；用于电气工业时，则需要了解蜡的介电常数、电阻系数等。

(2) 地蜡（微晶蜡）。地蜡最初是由天然地蜡矿而得名的。由于这种蜡的结晶很细，在国外也叫做微晶蜡或无定形蜡，我国仍沿用传统的叫法为地蜡，并将从石油中取得的地蜡称为石油地蜡。

目前地蜡主要取自石油。石蜡和地蜡都是从石油产品中分离出来的，但是制造过程和得到的产品完全不同。石蜡主要是取自馏分润滑油，地蜡则取自残渣润滑油，即由减压渣油经脱沥青和溶剂脱蜡得到的蜡膏，再经深度溶剂脱油而得到的产品。X 射线研究表明，地蜡和石蜡的分子化学结构不同。已经发现石蜡主要由直链分子组成，分子结构式如下：



并包含较少量的支链分子。



在一些石蜡中，也可能存在很少量的芳烃。地蜡含有一些直链分子，但大部分是支链分子。地蜡中的支链可能在碳链的任意位置上，而在石蜡中则位于靠近碳链末端处。有迹象表明，地蜡还含有比石蜡中多得多的环状化合物。由于化学结构与组成的不同，地蜡与石蜡在许多性质上是有区别的，详见表 4-2。

表 4-2 地蜡与石蜡的性质

项 目	地 蜡	石 蜡	项 目	地 蜡	石 蜡
结晶（显微镜下观察）	细结晶	大结晶	密度、黏度、反射率	较 大	较 小
相对分子质量	550 ~ 700	360 ~ 540	收缩率	较 大	较 小
沸点/℃	650 ~ 690	300 ~ 550	与发烟硫酸反应	显著反应发生 泡沫并烧焦	不起反应

未经精制的地蜡是黄褐色或褐色，精制品则是淡黄色或黄色，目前我国商品地蜡按滴点有 67、75、80 号三个牌号。

地蜡在使用性能上具有很多特性。地蜡的晶粒比石蜡小得多，具有极强的亲油能力，并能与油形成安定的均一的混合物。利用这一特性，在乳化炸药油相材料中添加 0.1% ~ 0.3%（质量分数）的地蜡，就能显著改善乳化液的质量。

此外，添加地蜡能改善石蜡的晶体结构，加入量为 0.5% 时，就能使石蜡的结晶

显著变细；加入量为5%~30%时，能不同程度地提高石蜡的熔点、硬度，增强韧性并改善涂料的黏附性和抗透气性。石蜡中含有0.5%~1%的地蜡，还能改善石蜡的氧化安定性。

(3) 凡士林。凡士林的物理状态介于固态蜡与液体油之间，较固态蜡易于乳化，又比单纯的液体油乳化后形成的油膜强度大。即，能够弥补石蜡和液体油的不足，可增强油膜的韧性和坚固性，防止由于堆积挤压所导致的液膜破裂。因而，经常用来选作乳化炸药的油相材料组分。表4-3为用于制备乳化炸药的凡士林的主要性能参数。

表4-3 常用于乳化炸药的凡士林的主要性能

项 目	密 度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	热导率 / $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	闪点/ $^{\circ}\text{C}$	比 容 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	爆热系数 / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
指 标	0.82~0.85	37~52	92.0	150	32.583	-139.95

(4) 液体石油产品。用作乳化炸药油相材料的液体石油产品主要指柴油、机油和白油。当然，也有不使用液体油相材料的配方。

对铵油炸药来说，国内外一致公认柴油是最好的燃料油。因为：1) 热值较高（约41868kJ/kg），易于参加硝酸铵的爆炸反应；2) 黏度适中，易被硝酸铵所吸附；3) 来源丰富，价格较低，使用方便；4) 挥发性较小，闪点、燃点均较高，因而使用安全。对乳化炸药来说，柴油对乳化不利，但综合考虑爆炸性能，在许多乳化炸药配方中还是选用了一定比例的柴油。就我国的气温条件来看，以使用-10号、0号和+10号的柴油为宜。表4-4列举了我国各种牌号轻柴油的质量标准。

表4-4 轻柴油的质量标准

项 目	质 量 指 标				
	+10号	0号	-10号	-20号	-35号
十六烷值，不小于	50	50	50	45	43
恩氏黏度(30 $^{\circ}\text{C}$ ，0 $^{\circ}\text{C}$)	1.2~1.67	1.2~1.67	1.2~1.67	1.15~1.67	1.15~1.67
灰分/%，不大于	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
硫含量/%，不大于	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
机械杂质/%	无	无	无	无	无
水分/%，不大于	痕 迹	痕 迹	痕 迹	痕 迹	痕 迹
闪点(闭口)/ $^{\circ}\text{C}$ ，不低于	65	65	65	65	50
凝固点/ $^{\circ}\text{C}$ ，不高于	+10	0	-10	-20	-35
水溶性酸或碱	无	无	无	无	无

一般地说，凡是能增大黏度的油品对乳化及乳化炸药的稳定性都是有益的。因此在国内外众多的乳化炸药配方中，较多地选用了黏度较柴油大的机械油和白油。表4-5列述了我国各牌号机械油的质量标准。

表 4-5 各牌号机械油的质量标准

项 目	质 量 指 标							试验方法
	HJ-10	HJ-20	HJ-30	HJ-40	HJ-50	HJ-70	HJ-90	
运动黏度 (50℃) /mm ² ·s ⁻¹ ①	7~13	17~23	27~33	37~43	47~53	67~73	87~93	GB 265—64
凝点①/℃	≤-15	≤-15	≤-10	≤-10	≤-10	≤0	≤0	GB 510—65
残炭/%	≤0.15	≤0.15	≤0.25	≤0.25	≤0.3	≤0.5	≤0.6	GB 268—64
灰分/%	≤0.007	≤0.007	≤0.007	≤0.007	≤0.007	≤0.007	≤0.007	GB 508—65
水溶性酸或碱	无	无	无	无	无	无	无	GB 259—64
酸值②(KOH)/mg·g ⁻¹	≤0.14	≤0.16	≤0.2	≤0.35	≤0.35	≤0.35	≤0.35	GB 264—65
机械杂质/%	≤0.005	≤0.005	≤0.007	≤0.007	≤0.007	≤0.007	≤0.007	GB 511—65
水分/%	无	无	无	无	无	痕 迹	痕 迹	GB 260—64
闪点(开口)/℃	≥165	≥170	≥180	≥190	≥200	≥210	≥220	GB 267—64
腐蚀(T ₃ 铜片, 100℃, 3h)	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	合 格	SY 2614—56
色度/mm	③	③	③	③				SY 2614—56

①10~50号机械油,用户有要求不加抗凝剂时,允许凝点不高于-5℃出厂;②用糠醛或酚精制的各号机械油规定不含糠醛或酚;③产品出厂时进行色度测定,但暂不做控制指标。

应当指出,机械油随着黏度的增加,其乳化所需要的 HLB 值是增加的。即关于 10 号、20 号、30 号、50 号机械油的 HLB 值,其钟形曲线顶点对应的 HLB 值分别为 11.8、12.0、12.3、12.5。这是因为若机械油都是高度精制的,其中都是烷烃,那么黏度高的油其每一个分子的碳链就长,每一个—CH₂—的有机性数值为 20,无机性数值为 0。不难看出,分子愈长,有机性数值就愈大。按 $HLB = 10 \times (\text{无机性值}/\text{有机性值})$ 计算,黏度高的机械油,其 HLB 值应该小。但是低黏度的机械油一般容易精制,用同样的酸碱处理后,其中胶质芳香烃含量就比较低。而黏度高的机械油精制较困难,其中胶质芳香烃的含量就比较高。这些胶质芳香烃不但有有机性值,而且有无机性值。对于机械油来说,从两个因素综合考虑,后者影响大,所以黏度高的机械油,乳化所需要的 HLB 值会增加。

(5) 高分子有机化合物。由于高分子有机化合物在乳化炸药体系中具有两个明显的效果,即提高乳化炸药的稳定性和改善其外观状态,因此高分子化合物作为复合油相材料在乳化炸药中获得了应用。视使用目的和工艺的不同,添加有机聚合物的种类和数量也会有所变化。下面简要叙述一下目前常用的几种有机聚合物的性能。

1) 聚乙烯。聚乙烯是一种乙烯基的直链状聚合物,其分子结构为 $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_n$ 。根据制造方法不同,分为高压、中压和低压三种。所谓高压法是用自由基催化剂在 50663~303975kPa 下进行聚合,产品平均相对分子质量为 19000~48000、密度 0.918~0.920 g/cm³。当用金属催化剂时,在 3040~10133kPa 下就可聚合,产品平均相对分子质量可达数十万,密度约 0.96g/cm³。低压聚乙烯是在常压至 1013.3kPa,用有机金属化合物作催化剂进行聚合的,产品相对分子质量为 5~300 万、密度 0.94~0.95g/cm³。因此,通常高压聚乙烯相对分子质量小,低压聚乙烯相对分子质量大。相对分子质量为 5000~20000 的聚乙烯,用作乳化炸药油相材料的添加剂比较理想。一般先将聚乙烯(最好是蜡膏状或粉末状)和石蜡或聚乙烯、石蜡和油按比例加热配制成液体混合物,然后在高速搅拌剪切的

情况下,先加入乳化剂,后添加氧化剂水溶液进行乳化。采用相对分子质量较大的聚乙烯,其效果就差一些,因为相对分子质量愈大,黏度也愈大,不仅与蜡油的互溶性差,而且混合液的黏度显著增加,对乳化不利。

此外,石蜡中添加聚乙烯后有助于形成微晶结构,从而改善了石蜡的使用性能。例如,将相对分子质量2万左右的聚乙烯,加入到56号精白蜡中,加入量为1%时,石蜡的晶粒大小可缩小一半;添加2%~5%时,石蜡的晶粒只有原来晶粒大小的5%左右。所以,石蜡中添加聚乙烯可提高石蜡的硬度、滴点及增加光泽,改进石蜡的密封强度和在高温下的黏结性。聚乙烯添加量按不同需要可从0.5%到40%(质量分数),一般加入5%左右为宜。表4-6是添加聚乙烯后石蜡物理化学性能的变化。

表 4-6 石蜡加入聚乙烯后的物理性能

蜡 样	聚乙烯 加入量 /%	滴点 /℃	黏度 (120℃) / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	针入度 /0.1mm	蜡 样	聚乙烯 加入量 /%	滴点 /℃	黏度 (120℃) / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	针入度 /0.1mm
54号白石蜡(加入 相对分子质量 为25000的聚乙烯)	0	55	2.89	16	58号精白蜡(加入 相对分子质量 为25000的聚乙烯)	0	57	2.81	10
	0.5	59	3.26	14		0.5	64	3.64	8
	2	65	6.96	12		2	70	7.14	7
	5	83	20.54	10		5	86	25.9	5

2) 聚丙烯。聚丙烯为丙烯的聚合体,从结构上分为等规和无规聚合物两种。等规聚丙烯为单斜或三斜晶系的结晶,无规聚丙烯则为无定形的聚合物,两者的主要区别见表4-7。

表 4-7 等规聚丙烯和无规聚丙烯的主要区别

项 目	等规聚合物	无规聚合物	项 目	等规聚合物	无规聚合物
外 观	白色固体	呈橡胶状或玻璃状	抗张强度	高	低
软化或熔融温度/℃)	170	100 以下			

作为乳化炸药的油相材料,一般宜使用无规聚丙烯,其添加量不应超过炸药总质量的1%。实践表明,添加无规聚丙烯(最好是两种或两种以上聚合物同时添加)能够显著改善乳化炸药成品的外观状态,使其成为不粘手的弹塑性体。

此外,石蜡中加入聚丙烯后,石蜡的熔点、机械强度、耐热性和耐寒性都有所提高,并能防止石蜡在高温下变形和增强在低温下抗冲击性。聚丙烯添加量一般为0.5%~10%(质量分数)。表4-8是石蜡加入聚丙烯后,物理性能变化的举例。

表 4-8 添加聚丙烯对石蜡物理性能的影响

蜡 样	聚丙烯加 入量/%	滴点 /℃	黏度(160℃) / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	针入度 /0.1mm	蜡 样	聚丙烯加 入量/%	滴点 /℃	黏度(160℃) / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	针入度 /0.1mm
54号白石蜡	0	55	1.7	16	58号精白蜡	0	57	1.8	10
	0.5	56	2.1	14		0.5	59	2.32	9
	2	60	3.14	13		2	72	3.6	8
	5	102	7.0	11		5	120	7.5	8

3) 乙烯-醋酸乙烯共聚物。该产品简称为 E. V. A., 按乙烯与醋酸乙烯在共聚物中的组成不同可以划分为多种。它具有聚乙烯与聚醋酸乙烯所共同的特点, 硬度适中, 有较高的抗拉及抗弯曲强度。它可以改善石蜡的硬度、热封性、黏附性、塑性、韧性等物理性能。同时, 这种影响将随着乙烯与醋酸乙烯在聚合物中的组成不同而有所变化。乙烯含量高, 则硬度大, 而醋酸乙烯含量高, 则蜡的韧性较好。在乳化炸药中一般是与其他聚合物混用。

除上述几种聚合物添加剂外, 还有聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、丁二烯-苯乙烯的共聚物等都可以使用。

(6) 复合蜡。复合蜡是一种乳化炸药专用油相材料, 最早由我国北京矿冶研究总院发掘并广泛使用, 与 Span-80 等多种油包水型乳化剂有着良好的乳化叠加效果, 且成本低廉。在乳化剂品种、数量相同的情况下, 用它作油相材料形成的乳化炸药的分散相粒子细小且分布均匀, 储存稳定。其品种有 1 号和 2 号之分。

油相材料的质量和性能直接影响到乳化炸药的形态、爆炸性能和稳定性。国内大部分炸药厂, 一般是以石蜡、地蜡、机油、凡士林和沥青等石油产品为原料进行调配, 且配方各异, 组分较多。这些原料现场小釜调和, 极易造成操作误差, 影响乳化炸药产品质量和生产安全性。不同来源的商品石蜡和地蜡的内部组成、碳数分布和正异构烷烃含量等均有一定差异, 导致乳化效果各异。即使同一生产厂家, 同一牌号的产品, 由于批次不同, 其内部组成差别很大, 而炸药厂又缺乏相应的分析测试手段, 这些因素均可导致乳化炸药质量得不到有效控制, 甚至会严重影响乳化炸药的性能。另外, 这些石油产品价格较高, 相应增加了乳化炸药成本。因此, 乳化炸药行业迫切需要质量稳定、价格适宜、系列化、标准化、规范化的专用油相材料。对提高乳化炸药质量和蜡资源利用率, 推动乳化炸药的发展等都有极其重要的意义。

近几年来, 国内几家研究院所对乳化炸药专用复合蜡进行了深入研究, 开发出一系列性能优良的产品。将乳化剂和油、蜡等组分, 经过加工融合为一体, 专门用于作乳化炸药的油相材料。能够简化乳化炸药的生产工艺、减少材料浪费、降低工人的劳动强度、有效地提高乳化炸药的性能、降低生产成本、提高乳化炸药生产安全性和改善油相配制工序的环境卫生。

另外, 从炼油厂原料的合理利用考虑, 选用中间产品蜡膏为复合蜡的主要原料, 添加适量的减压馏分油来增加油的比例, 用廉价的残蜡作微晶蜡组分。这样既可复配出高质量的复合蜡, 又不与润滑油和石蜡争原料。能够合理利用原材料, 节约能源。经过均匀设计试验, 最佳配比为: 减压馏分油 15% ~ 25%; 蜡膏 50% ~ 60%; 残蜡 15% ~ 35%。

由北京矿冶研究总院研制的复合蜡性能如下所述:

复合蜡的饱和烃含量为 82.29%, 芳香烃含量为 16.46%, 非烃组分含量为 3.29%。其主要物理性能见表 4-9。

表 4-9 复合蜡的性能

性 能	相对分子质量	硫/%	闪点 (开口) /℃	密度/g · cm ⁻³	熔点/℃	初馏点/℃
数 据	387	0.05 ~ 0.11	119	0.8	51 ~ 53.8	245 ~ 398
测试方法	蒸汽渗透压法	X-荧光定硫仪	GB 267—77			

复合蜡-2 号的气相色谱曲线见图 4-2。其碳数分布为 $C_{15} \sim C_{32}$ ，主峰碳数是 C_{29} 。

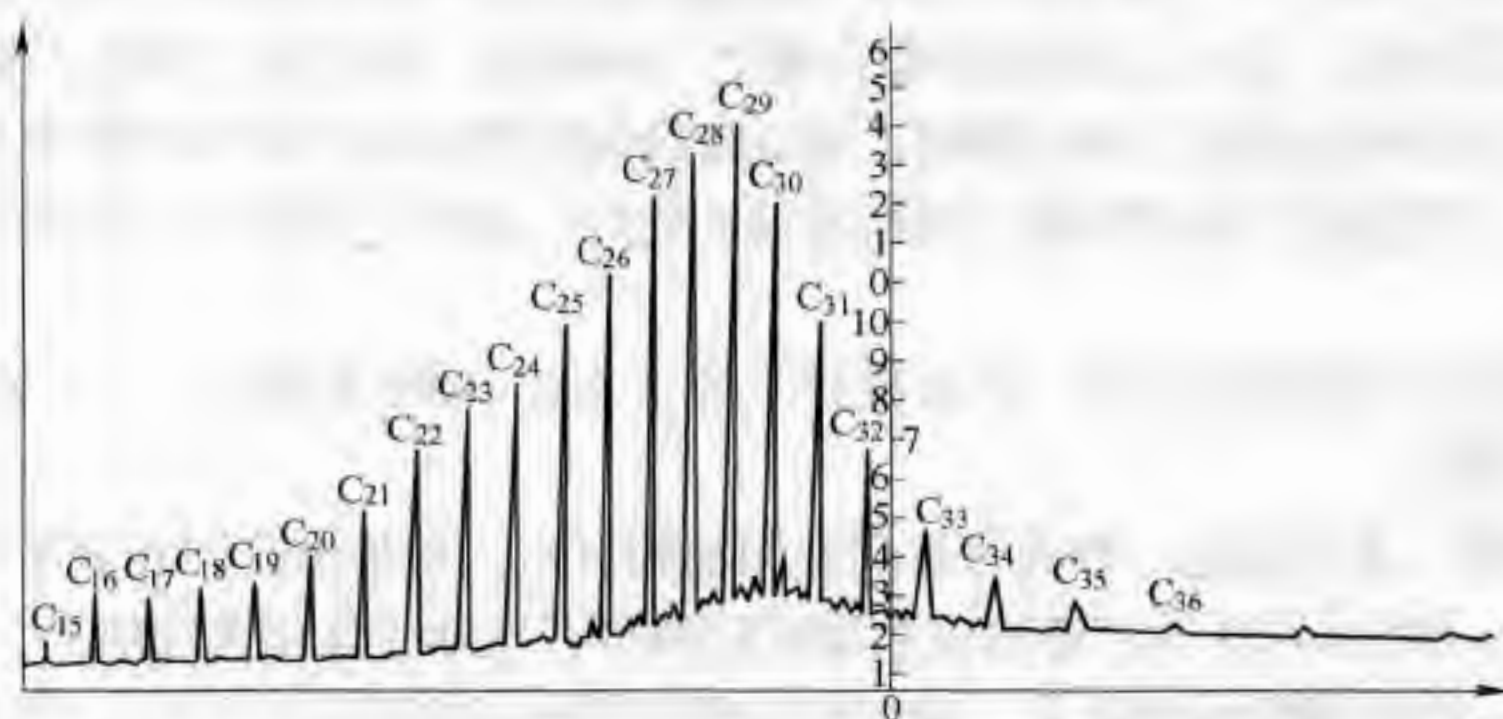


图 4-2 复合蜡-2 号的气相色谱曲线

对于复合蜡性能的评价方法主要包括四个方面，即：易乳化性、药体外观、抗水性及乳化稳定性。

易乳化性通常用乳化剂临界用量，即形成乳化体系的最低乳化剂用量来表征。乳化剂的临界用量大，表示该复合蜡的乳化性差，以此形成的乳化颗粒较粗，从而降低了乳化炸药的爆轰性能，反之，制备的乳化炸药爆轰性能高。

药体的外观状态一般由乳胶基质的针入度表示。针入度大，表示药态较软，反之药态较硬。药体的外观状态对乳化炸药的敏化、装药及使用性能均有影响。药态过硬，乳化膜的可塑性较差，装药困难，受压时易发生破乳现象，影响炸药性能；药态过软，不利于保存敏化气泡，爆轰性能受到影响。

抗水性系以乳胶体中硝酸铵的析出量来表征，析出量大，则表示抗水性差，反之抗水性好。

乳化稳定性是采用高、低温循环次数来评价，循环次数多，则表示复合蜡的乳化稳定性好，以其制备的乳化炸药储存期长，反之则乳化稳定性差，乳化炸药的储存期短。

影响复合蜡上述四方面性能的主要指标包括滴点、黏度、含油率和针入度，它们对乳胶基质的影响作用，简要介绍如下：

滴点与乳胶基质的硬度（即药态）有关。滴点随复合蜡中长链大分子碳氢化合物含量增加而增高。因此提高滴点，乳化膜强度也随之提高，故基质硬度增加，抗水性提高。但乳化分散难度相应增大，易乳性降低。

复合蜡黏度增大，乳化分散难度随之增加，易乳性下降。在乳化强度满足要求的前提下，黏度提高，形成的乳化膜强度增大，乳化炸药稳定性提高，药态变稠，硬度增加。但黏度过高，则乳化颗粒增大，造成稳定性下降。黏度增加主要由复合蜡中的多元环和芳烃含量增加引起。

油的分子链较短，易分散，易乳性较好。因此复合蜡含油率增加，其易乳性提高，但形成的乳化膜强度降低，乳胶基质硬度和稳定性随之降低。

针入度升高，硬度降低，复合蜡中正构烷烃含量减少，导致易乳性降低，稳定性和抗水性提高。

由北京矿冶研究总院研制的 FL-1 型复合蜡和抚顺石油化工研究院研制的 MF 系列专用复合蜡,都具有优良的性能。以下对 MF 系列乳化炸药专用复合蜡进行简单介绍。

MF 系列乳化炸药专用复合蜡是 1992 年研制成功的。1997 年在茂名华粤特种蜡厂投入工业生产,可满足多种配方的乳化炸药油相要求。完全替代石蜡、地蜡、凡士林、机油等,简化炸药配方,方便操作及质量控制。使用结果表明,采用该复合蜡后,乳化炸药爆炸性能和药态均有不同程度改善。不仅适用于化学敏化工艺,还适用于物理敏化工艺;既能与 Span-80 乳化剂相匹配,又能与丁二酰亚胺类乳化剂相匹配。

该产品有 3 个型号的品种,即 MF-1、MF-2、MF-3,其制备工艺流程如图 4-3 所示。按一定比例称取 3 种蜡基原料,加热熔化搅拌,待温度升到 120°C 加入复合添加剂,搅拌 1h 后,过滤脱水成形,取样测试其性能指标并进行使用性能评价。

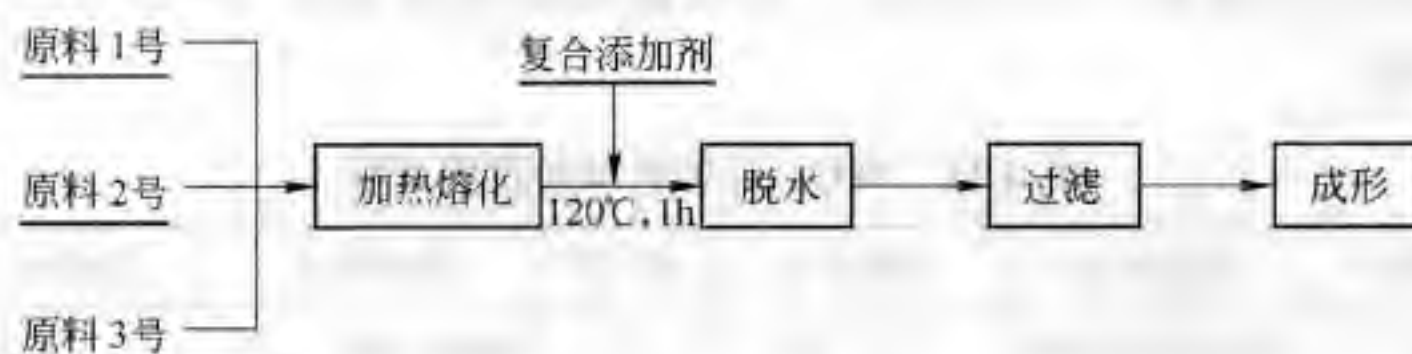


图 4-3 MF 复合蜡制备工艺流程图

MF 系列专用复合蜡的外观均为黄褐色块状,其质量指标见表 4-10。

表 4-10 MF 系列乳化炸药专用复合蜡质量指标

质量指标	MF-1	MF-2	MF-3	质量指标	MF-1	MF-2	MF-3
滴点/ $^{\circ}\text{C}$	60 ~ 68	58 ~ 65	56 ~ 64	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.83 ~ 0.86	0.83 ~ 0.86	0.83 ~ 0.86
黏度(100°C)/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	7.5 ~ 9.5	7.0 ~ 8.5	7.5 ~ 9.5	氧平衡数/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	-3.375 ~ -3.390	-3.365 ~ -3.375	-3.350 ~ -3.365
含油率/%	15 ~ 25	15 ~ 30	25 ~ 40	正构烷烃含量/%	40 ~ 45	30 ~ 35	20 ~ 30
针入度(25°C)/0.1mm	40 ~ 75	60 ~ 85	80 ~ 110	相对分子质量	450 ~ 550	420 ~ 520	400 ~ 500
闪点/ $^{\circ}\text{C}$	≥ 200	≥ 200	≥ 200	水分及机械杂质/%	≤ 0.03	≤ 0.03	≤ 0.03

图 4-4 和图 4-5 是 MF-1 和 MF-2 复合蜡的正异构碳分布情况,测试方法为 SH/T 0653—1998 (气相色谱法)。由图可知 MF-1 和 MF-2 复合蜡均在 $\text{C}_{19} \sim \text{C}_{45}$ 连续分布,分布

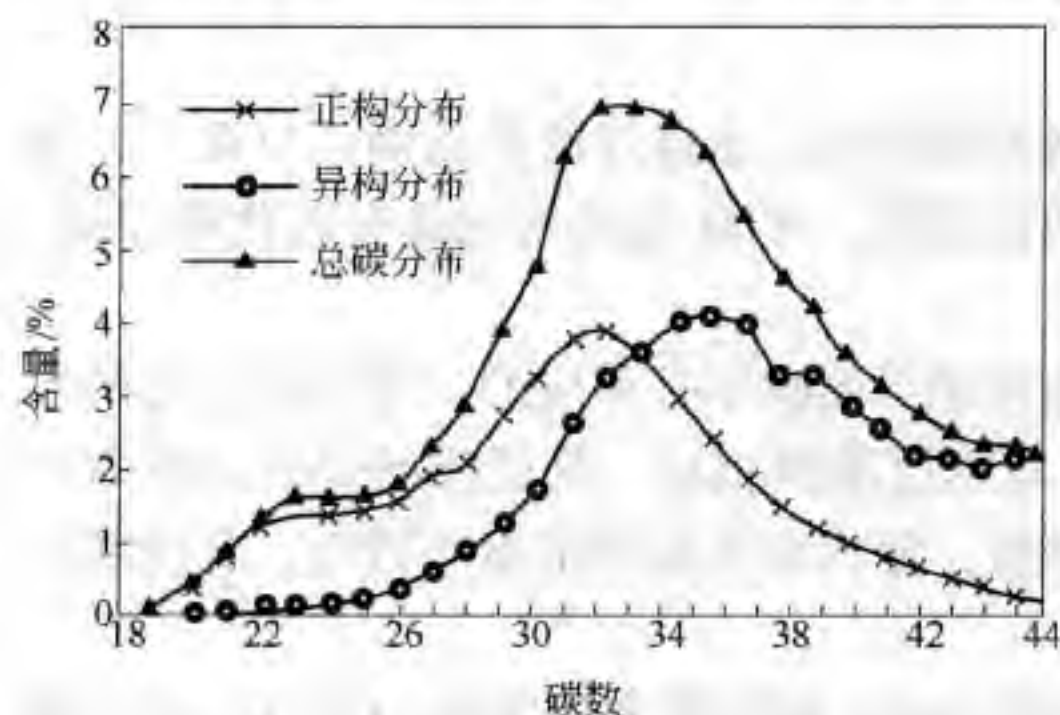


图 4-4 MF-1 复合蜡的正异构碳分布

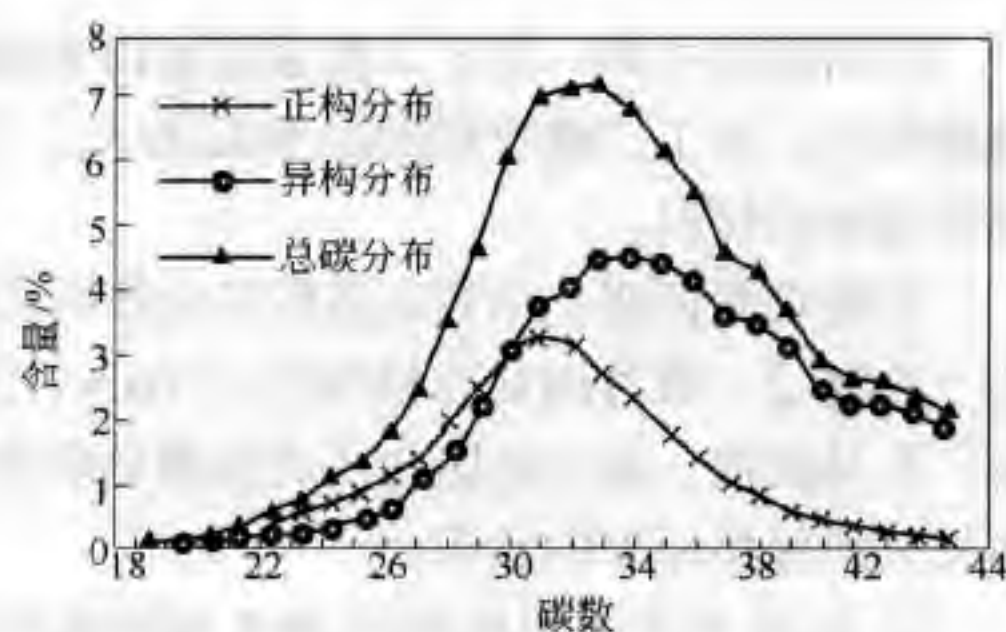


图 4-5 MF-2 复合蜡的正异构碳分布

峰值分别为 C_{33} 和 C_{34} ，MF-1 复合蜡在 $C_{19} \sim C_{33}$ 的正构烃含量高于 MF-2。复合蜡长、中、短碳链分子分布合理，从而保证了连续相油膜连续致密，且有足够的强度，防止硝酸铵等无机氧化剂盐析晶时油膜变形或破裂。另外，MF-1 复合蜡的正构烷烃含量较高，MF-2 复合蜡的异构烷烃含量较高，使得质量指标及使用性能均有差异。

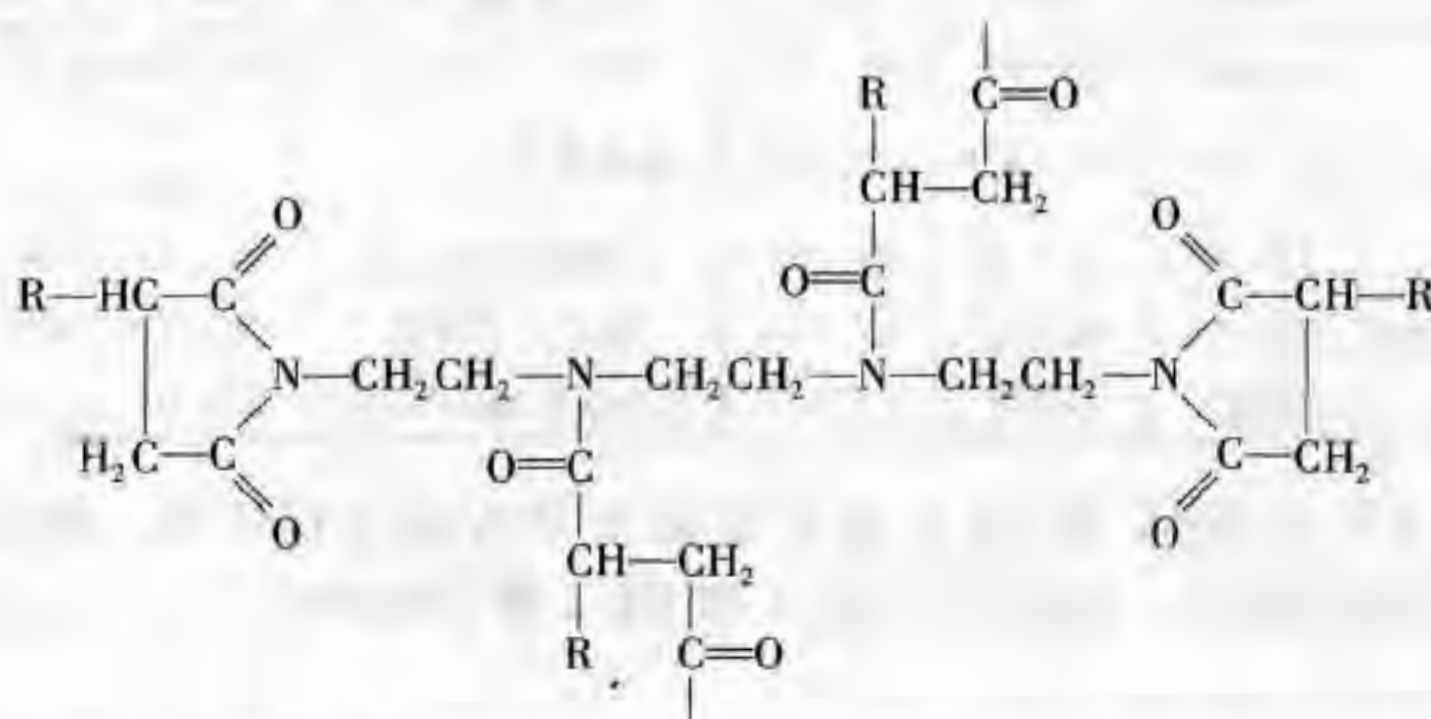
4.1.4 一种新型油相材料——WQJ 型无灰清净剂

我国相关研究单位于 1991 年，将一种商品名为 WQJ 的低相对分子质量无灰清净剂，作为油相材料引入乳化炸药的制备过程中。该产品为石化工业的大宗产品，是一种黏稠透明油状物质、非易燃易爆、本身具有良好的乳化性和稳定性，与硝酸铵、水、复合微晶蜡等有良好的相容性。据实验室分析：该产品主要由丁二酰亚胺和中性稀释油组成，其中聚异丁烯丁二酰亚胺的含量约 $(35 \pm 5)\%$ ，中性稀释油的含量约 $(65 \pm 5)\%$ 。表 4-11 是厂家提供的质量标准。

表 4-11 WQJ 无灰清净剂质量指标

序 号	检测项目	质量指标	检测方法	序 号	检测项目	质量指标	检测方法
1	外 观	棕色黏稠液体	目 测	3	黏度/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	15 ~ 25	GB 265
2	N 含量/%	0.26 ~ 0.35	I2A-N ₁ -5A	4	水含量/%	<0.1	GB 260

WQJ 油剂的成膜部分是丁二酸亚胺。在丁二酰亚胺家族中，某些具有特殊结构的丁二酰亚胺是优良的乳化剂，如双丁二酰亚胺，曾成功地运用于多种型号的乳化炸药中，WQJ 中的丁二酰亚胺为多挂式，结构如下：



从结构式可知，多丁二酰亚胺也由亲油亲水基团组成，是良好的乳化剂。与双丁二酰亚胺相比，多丁二酰亚胺的亲水基团大于 2，因此可见，WQJ 是优良的具有乳化作用的、新型的油相材料。

显微观察证明：用其制备的乳化炸药的內相粒子界面膜不是单层的，绝大部分是两层以上的复层，数月內其粒径保持在 $2\mu\text{m}$ 左右。与单层油膜相比，复层膜所受的力均匀平衡，不易破损，有效地阻止了界面膜的收缩与膨胀，使內相无条件汇聚。因而，乳胶基质能长久地保持原来的状态。

以 WQJ 剂为油相材料的 MSA 型乳化炸药的配方为：硝酸铵含量 $75\% \sim 85\%$ 、水含量 $9\% \sim 14\%$ 、WQJ $6\% \sim 8\%$ 。该乳化炸药为白色膏状体，有良好的弹塑性，密度为 $1.05 \sim$

1.25g/cm³，粒度及分布见表4-12。

表 4-12 MSA 型乳化炸药粒度及分布

粒径/ μm	<1	1~2	2~3	>3	平均为 1.8
分布/%	37.9	29.1	21.1	11.8	

该乳化炸药具有优良的储存稳定性，存放期间（大于8个月），炸药不硬化，不吸水，不导电，保持柔软如初的胶体状态。存放13个月的样品，其状态仍较柔软。表4-13是MSA型乳化炸药的储存性能指标。

表 4-13 MSA 型乳化炸药储存期爆炸性能指标

储存期/d	初始	90	180	270	404	储存期/d	初始	90	180	270	404
猛度/mm	17.26	17.20	16.54	16.00	15.20	殉爆距离/cm	7	7	6	6	5
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4374		4000		3703	爆炸威力/mL	302				288

4.2 形成分散相的氧化剂水溶液

4.2.1 氧化剂水溶液的作用

氧化剂水溶液的作用有：

(1) 形成乳化炸药分散相。虽然不含水的乳化炸药是存在的，也有许多优点，但是绝大多数乳化炸药的分散相仍是由氧化剂水溶液构成的，其含量通常占炸药总质量的90%左右。毋庸置疑，它是制备乳化炸药的基础。氧化剂水溶液的作用首先是形成乳化炸药的分散相，提供氧化剂，是体系进行氧化还原反应、释放能量完成机械功的源泉。随着硝酸甲胺、高氯酸盐和硝酸乙醇胺等组分的添加，它还是敏化剂，提高爆轰敏感度。

(2) 提高乳化炸药密度。众所周知，粉状或颗粒状硝铵炸药的密度一般为0.9~1.05g/cm³，而乳化炸药的密度通常为1.05~1.35g/cm³，最高可达1.50~1.55g/cm³。这是由于硝酸铵、硝酸钠、高氯酸钠等无机氧化剂盐溶于水，颗粒间的空隙被充满，获得了比较高的密度。表4-14列述了不同温度下饱和硝酸铵水溶液的密度。当组分中含有不同含量的碱金属或碱土金属的硝酸盐时，其密度还会高一些。

表 4-14 硝酸铵水溶液的密度

温度/ $^{\circ}\text{C}$	硝酸铵含量（质量分数）/%	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	硝酸铵含量（质量分数）/%	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
20	66.4	1.3115	100	91.0	1.4145
40	73.3	1.3415	120	94.7	1.4260
60	80.2	1.3519	140	97.4	1.4320
80	85.9	1.3940	160	99.4	1.4360

(3) 改善乳化炸药爆炸性能。从反应速度的观点来看，现有各类工业炸药都具有接触界面，是一种不均匀体系的反应，其爆炸反应受界面反应速率所控制。为了减少这种界面的影响，就有必要设法消除界面。工业炸药从使用固体氧化剂（硝酸铵）到使用氧化剂水

溶液,从铵梯炸药的固相接触、铵油炸药的固-液接触到浆状炸药的固-液不均匀体系乃至乳化炸药的液-液不均匀体系便是这种努力的必然结果。在乳化炸药体系中,氧化剂水溶液分散相的液滴粒径变得很小,氧化剂与可燃剂的接触面积显著增大。例如,当粒子直径为 $0.3\mu\text{m}$ 时,接触面积约为 1cm^3 小球表面积的4万倍。显然,这种可燃剂以近似分子大小与氧化剂的紧密接触,有利于爆轰的激发与传递,提高了乳化炸药的爆轰敏感度。同时,体系的高密度与连续性,在一定的范围内也使乳化炸药的爆速、猛度等增大。

(4) 增强乳化炸药使用灵活性。与使用固体氧化剂盐相比,在选择原料和调节性能方面,提供了比较大的灵活性。例如,通过采用混合氧化剂、适当选择水分含量、添加晶型改性剂和防冻剂等技术措施使乳化炸药的储存稳定性和低温使用性能获得显著改善。

最后,水的热容量较大,蒸发时要吸收 2.257kJ/g 的蒸发潜热。同时,产生的水蒸气对炸药的做功是有帮助的,每增加1%的水,含水炸药爆热下降 $54.43\sim 66.99\text{kJ}$,而比容增加 $2.7\sim 3.5\text{L}$,炸药能量损失0.6%。也使乳化炸药的机械(撞击、摩擦)感度、枪击感度等大大降低,这就为乳化炸药的机械化连续生产和爆破现场混制装药机械化创造了非常有利的条件。

也应指出,由于水的化学不活泼性和蒸发潜热较大,因此在乳化炸药中,水又成为一种典型的钝感剂,体系爆炸释放的热能要部分地消耗在对水的加热和蒸发上,使能量受到损失,水的含量必须控制适当。

4.2.2 氧化剂水溶液的选择

经验表明,乳化炸药氧化剂水溶液的选择途径大致包括4个方面,即:氧化剂的种类及其搭配、氧化剂水溶液的供氧量和析晶点、水含量的确定及氧化剂的来源广泛、成本低廉和生产安全,下面就前3方面进行阐述:

(1) 氧化剂的种类及其搭配。一般地说,乳化炸药氧化剂水溶液基本上是由硝酸铵溶解于水形成的。只要运输方便(最好是在同一厂区内),使用浓度为80%(质量分数)以上的,未经真空结晶的硝酸铵水溶液是最简单和最经济的。结晶状的工业硝酸铵在使用以前通常需要使用破碎设备进行破碎,而颗粒状硝酸铵则可以直接使用。为提高硝酸铵的溶解速度,提高生产效率,硝酸铵在溶解于水以前最好是可以通过8号标准筛孔的小球或颗粒。若以硝酸铵水溶液为100份(按质量计)作参照标准的话,水溶液中含有70~85份的固体硝酸铵,15~30份的水。

虽然构成氧化剂水溶液的氧化剂通常是硝酸铵,但是别的可与乳化液相溶的无机或有机含氧酸盐也是经常使用的。例如,硝酸钠、硝酸甲铵等就是在国内外许多乳化炸药中与硝酸铵配用的实例。一般认为,前者可以增大硝酸铵等无机含氧酸盐在给定的温度下溶解量,降低析晶点,增大供氧量,同时提高乳化炸药的最终密度;后者除降低析晶点外,其主要考虑是用作敏化剂。

其他可与硝酸铵、硝酸钠或硝酸甲胺一起形成水溶液组分的无机含氧酸盐还有:钾盐,如硝酸钾、氯酸钾和高氯酸钾;钠盐,如氯酸钠和高氯酸钠;钙盐,如硝酸钙、氯酸钙和高氯酸钙;铵盐,如氯酸铵和高氯酸铵;锂盐,如硝酸锂、氯酸锂和高氯酸锂;镁盐,如硝酸镁、氯酸镁和高氯酸镁;铝盐,如硝酸铝、氯酸铝和高氯酸铝;钡盐,如硝酸钡、氯酸钡和高氯酸钡;锶盐,如硝酸锶、氯酸锶和高氯酸锶;锌盐,如硝酸锌、氯酸锌

和高氯酸锌等，或是这些物质不同比例的混合物。一般地说，如果需要，这些物质添加到乳化炸药水溶液组分中的比例约为 25% 左右。不言而喻，这些物质在溶解于水以前的颗粒大小也应通过 8 号标准筛为宜，以便迅速有效地形成水溶液。

有时，为了敏化乳化炸药，还可向水溶液组分中添加适量的有机胺或胍的硝酸盐。其典型例子有：胍盐，如硝酸胍、二硝酸胍和高氯酸胍；脂肪胺盐，如一甲胺硝酸盐、一甲胺亚硝酸盐、一甲胺氯酸盐和一甲胺高氯酸盐、乙二胺二硝酸盐、乙二胺二高氯酸盐、二甲胺硝酸盐、三甲胺硝酸盐、乙胺硝酸盐、丙胺硝酸盐、乙醇胺硝酸盐、硝酸胍、硝酸脲；苯胺盐，如苯胺硝酸盐、苯胺氯酸盐、苯胺高氯酸盐、邻-氯苯胺硝酸盐和苯撑二胺二硝酸盐等，也可以是这些物质的混合物。上述各种物质可以以纯品加入水溶液中，而最好是将由过量的含氧酸中和了的胺或胍的原反应混合物加入其中。这种混合物既可以单独地在水介质中制成，然后再与其他的氧化剂盐混合，也可以在有一种或一种以上这样的组分的情况下就地制成。一般地说，只要工艺和性能需要以及成本允许，这些物质在氧化剂水溶液中的添加量是可以不受限制的，但通常约占乳化炸药总质量的 5% ~ 25%。

此外，如果需要的话，也可将水溶性的碳水化合物，例如甘露糖、葡萄糖、蔗糖、果糖、麦芽糖和糖蜜等添加到氧化剂水溶液组分中作为附加燃料。同类的其他水溶性燃料也同样可以添加到水溶液组分中。其添加数量将受整个体系的氧平衡所制约。

(2) 氧化剂水溶液的供氧量和析晶点。虽然硝酸铵是工业炸药中廉价、有效而且来源广泛的氧化剂，但是由于硝酸铵在水中溶解度的温度梯度较大，随着温度的降低，其溶解度急剧减小，便会发生析晶。显然，这对乳化炸药的稳定性是不利的。因此，在乳化炸药以及其他含水炸药中一般都是选用混合氧化剂来制备氧化剂水溶液的。实践表明，辅助氧化剂的添加既可以降低水溶液的析晶点，又能增大供氧量。表 4-15 列举了向水溶液添加不同的氧化剂盐析晶点的变化情况。表 4-16 是不同氧化剂的供氧量。

表 4-15 不同氧化剂盐水溶液的析晶点（质量分数）

水含量 /%	硝酸铵 含量/%	硝酸钠 含量/%	高氯酸钠 含量/%	硝酸钙 含量/%	析晶点 /℃	水含量 /%	硝酸铵 含量/%	硝酸钠 含量/%	高氯酸钠 含量/%	硝酸钙 含量/%	析晶点 /℃
15.0	85.0				77	21.4	50.0	14.3	14.3		33
20.0	80.0				59	18.4	55.0	15.6		11.0	36
20.6	61.8	17.6			45						

表 4-16 不同氧化剂的供氧量

氧化剂名称	氧平衡/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	每千克氧化剂的供氧量/ g	氧化剂名称	氧平衡/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	每千克氧化剂的供氧量/ g
硝酸铵	+0.20	200	硝酸钙	+0.488	488
硝酸钠	+0.47	470	硝酸胍	+0.084	84
高氯酸钠	+0.532	532	硝酸甲胺	-0.340	-340

由上述两表的数据不难看出，就供氧量和降低析晶点来说，选择硝酸钠、高氯酸钠、硝酸钙分别与硝酸铵一起形成氧化剂水溶液，是可以使二者同时得兼的。

采用混合氧化剂来降低硝酸铵水溶液析晶点的原理，是利用硝酸铵与某些化合物形成低共熔点混合物。硝酸钠、硝酸钙、高氯酸铵、尿素等都可以使硝酸铵水溶液的析晶点降

低。而硝酸钠、高氯酸铵、甲胺硝酸盐等物质不仅降低了溶液的析晶点，还改善了溶液的氧平衡。由于安全等方面的原因，高氯酸铵、一甲胺硝酸盐等在我国乳化炸药中较少使用。目前，在乳化炸药配方中，降低析晶点的常用物质是硝酸钠和尿素。

在我国乳化炸药中主要采用硝酸铵、硝酸钠混合氧化剂制备水溶液，硝酸铵与硝酸钠之比通常是4:1左右，硝酸钠既在一定程度上降低了溶液的析晶点，又改善了乳化炸药产品的质量。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。所以，综合考虑的结果是，硝酸钠用量一般占乳化炸药的10%~15%，可使乳化炸药水相溶液析晶点降低约5~8℃。对于那些含有硫磺粉的乳化炸药，还要适当考虑硝酸钠与硫磺粉的最佳比例。

尿素最初是作为一种防冻剂加入乳化炸药中的，它赋予乳化炸药抗低温的能力，使乳化炸药在较低的温度环境下仍具有8号工业雷管感度。试验表明，尿素也具有较强降低硝酸铵水溶液析晶点的能力。在乳化炸药组分中加入尿素可增大硝酸铵的溶解度，同时可与硝酸铵形成“固液溶液”，晶格单元的可移动性受到了限制，防止硝酸铵晶体因 β 与 α 斜方晶体之间的相互转变而给乳化炸药的工业生产和储存带来负面影响。表4-17给出了在16.5%的水和83.5%的硝酸铵组成的溶液中外加尿素时，硝酸铵溶液析晶点的变化情况。表4-17中数据显示，尿素对降低硝酸铵溶液的析晶点具有较显著的作用。例如，当外加10%的尿素时，溶液的析晶点可降至43℃。但是，由于尿素是一种负氧平衡的材料，其氧平衡值为-0.43g/g，如大量地使用尿素，将会严重地影响乳化炸药的氧平衡。并且，也可能导致硝酸铵的吸湿点迅速降低（在30℃时的硝酸铵中混有同样物质的量的尿素时吸湿点从59.4%迅速降到18.1%），如果组分中加入尿素的量过多，将导致成药有较大的吸湿性，容易导致炸药结块、变硬。因此，加入尿素要适量。合理的尿素加入量范围在1%~3%之间，可降低溶液析晶点1~6℃。

表 4-17 尿素对硝酸铵溶液析晶点及氧平衡的影响

尿素（质量分数）/%	0	1	2	3	4	5	6	8	10
析晶点/℃	76	75	72	70	63	59	54	48	43
氧平衡/g·g ⁻¹	16.70	16.27	15.84	15.41	14.98	14.45	14.02	13.98	12.40

在乳化炸药配方中同时加入10%~15%的硝酸钠和1%~3%的尿素，可降低水相析晶点6~14℃。

据文献报道，向硝酸铵水溶液中添加某种杂质可以降低析晶点，这种杂质被称作“功能复合物”，这是一种以多元醇化合物和阴离子表面活性剂为主体的复合物。适量的这种“功能复合物”，对降低析晶点是非常有效的。其基本原理是，由于晶体各表面的表面能不同，因此对外部加入的杂质的吸附程度不同，并具有不同的选择性，“杂质”的加入阻碍了溶质分子沿晶面的扩散，因而改变了各个晶面的相对生长率，改变了晶体的生长机理，即吸附杂质多的晶面势必生长速率下降，而吸附少或不吸附杂质的晶面，晶体的生长速度相对加大。各晶面的相对生长速率不同，从而使晶体的形态发生改变。此外，外来“杂质”还会影响硝酸铵的溶解度。

逐渐增加功能复合物的含量，观察水相析晶点的变化，表4-18和表4-19给出了功能

复合物与水相析晶点关系的测试数据,表中数据均为质量分数。其中,表4-18中的水相仅含有硝酸铵,即所谓单一氧化剂盐;表4-19是以某种岩石乳化炸药的水相作为研究对象,考察功能复合物对水相析晶点的影响。

表 4-18 “功能复合物”对单一氧化剂盐水溶液析晶点的影响

功能复合物/%	硝酸铵/%	水/%	析晶点/℃	功能复合物/%	硝酸铵/%	水/%	析晶点/℃
0.0	90.0	10.0	97.0	0.6	90.0	10.0	83.0
0.2	90.0	10.0	95.0	0.8	90.0	10.0	76.0
0.4	90.0	10.0	86.5	1.0	90.0	10.0	67.0

表 4-19 “功能复合物”对某种岩石乳化炸药水相析晶点的影响

功能复合物/%	硝酸铵/%	水/%	硝酸钠/%	尿素/%	析晶点/℃
0.0	68	11.5	13	2.5	82.5
0.2	68	11.5	13	2.5	73.5
0.4	68	11.5	13	2.5	59.0
0.8	68	11.5	13	2.5	41.5

比较表4-18和表4-19可以看出,功能复合物对单一氧化剂水溶液和岩石乳化炸药水相溶液析晶点的降低均有明显的作用,但作用的效果又有区别。随着功能复合物用量的增加,水相溶液的析晶点逐渐降低。当功能复合物用量为0.8%时,单一氧化剂水相析晶点为76℃,与未加功能复合物的水相溶液的析晶点97℃相比,析晶点降低了21℃;岩石乳化炸药水相析晶点降低到41.5℃,与未加功能复合物的溶液析晶点82.5℃相比,析晶点降低了41℃。由此可见,析晶点的降低是功能复合物、硝酸钠和尿素共同作用的结果。如果将这种岩石乳化炸药的水相温度控制在 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 范围内进行乳化操作,则此时的乳化温度比析晶点41.5℃要高出40℃左右,因此乳化质量是有保障的。可以明显提高乳化炸药的储存稳定性和生产安全性,同时可以省去乳胶基质的冷却工序,使乳化炸药的生产效率大大提高,生产能耗有明显下降。

除了降低水相析晶点之外,功能复合物还可以控制硝酸铵析晶晶型。对有、无功能复合物的硝酸铵溶液进行的显微观察发现,在析晶点时,虽然都有硝酸铵析出,但所析出的硝酸铵晶型是不同的。在不含功能复合物的硝酸铵溶液中,硝酸铵析出为针状和枝杈状;随着功能复合物的逐渐加入,短柱状硝酸铵晶体减少,絮凝状硝酸铵增加,当逐步增加功能复合物用量时,硝酸铵析晶的形式有从大晶体向微小晶体转化的趋势。

(3) 水含量的确定。水作为一种填充剂,使得氧化剂以溶液形式与可燃剂均匀混合,极大地增加了彼此之间接触面积,缩短了相互之间的接近程度,以近似于分子状态存在,使药态的连续性得以充分保证,有利于反应的完整性,使爆炸效能得到充分发挥。

水的主要作用:1)使氧化剂以溶液的形式存在,达到“以水防水”的目的,彻底解决了工业炸药的抗水性问题,给工业炸药理论带来了全新的概念;2)水是氧化剂的主要溶剂,是造成分散相为均匀溶液的唯一介质,水的存在对炸药的稳定性和爆炸性能有重大影响;3)水的存在使乳化炸药具有较好的流变性能;4)水取代空气占据了氧化剂细微颗粒之间的空间,提高了炸药的密度。

业已查明,水含量的多少对乳化炸药的稳定性、密度和爆炸性能都有显著的影响。在一

定的水分含量范围内，乳化炸药的储存稳定性随着水分含量的增加而提高，其密度则随着水分含量的增加而减小，爆速和猛度的最大值通常出现在水分含量为 10% ~ 12% 的范围内。经验表明，对于雷管敏感的乳化炸药，其水分含量以低于 15% 为宜，最好是 10% ~ 12%。露天矿大直径炮孔使用的可泵送的非雷管敏感的乳化炸药，其水分含量以低于 20% 为佳，最好为 15% ~ 17%。表 4-20 为某一配方的乳化炸药中水的含量对炸药的稳定性的影响。

表 4-20 水的含量对乳化炸药稳定性的影响

水分含量(质量分数)/%	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
动态稳定性/h	1	1	2.5	3	3.5	3.5	3.5	4	4	4.5	4.5	4.5

注：动态稳定性是指试样在直径为 10cm，转速为 4000 r/min 的离心分离器经受试验时开始分离的时间。

研究表明：乳化炸药的储存稳定性与其内相水溶液的析晶量关系极大，当析晶量达到氧化剂总量 30%（体积分数）时，炸药爆速开始下降；达到 50% 时，乳化炸药将失去雷管感度。而水溶液的析晶量与乳化炸药中水的含量密切相关，水含量增加时，析晶点下降，从而有利于提高乳化炸药的储存期。

表 4-21 列出了不同含水量下乳化炸药的密度变化情况。从表 4-21 中的数据不难看出，在一定范围内，水含量的增加使炸药密度随之增加，但当水含量过大时，炸药密度反而下降。

表 4-21 水含量对炸药密度的影响

水分含量(质量分数)/%	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
成品密度/g·cm ⁻³	1.15	1.15	1.20	1.20	1.25	1.30	1.30	1.30	1.45	1.1	1.0

在乳化炸药体系中，由于水与其他物质接触紧密，成为传播爆轰的连续性介质，因而，在一定范围内能使爆速增加。同时，在某些情况下，水还能参与二次反应，释放热能。水含量对乳化炸药爆速影响的测试数据列于表 4-22，结果表明水含量的增加使炸药爆速有增加的趋势，在达到 11% 时爆速值最大，再增加含水量，爆速值反而下降。图 4-6 为乳化炸药的猛度与其水含量之间的关系曲线，由图中曲线看出，水含量对乳化炸药猛度的影响与对爆速的影响作用相类似。

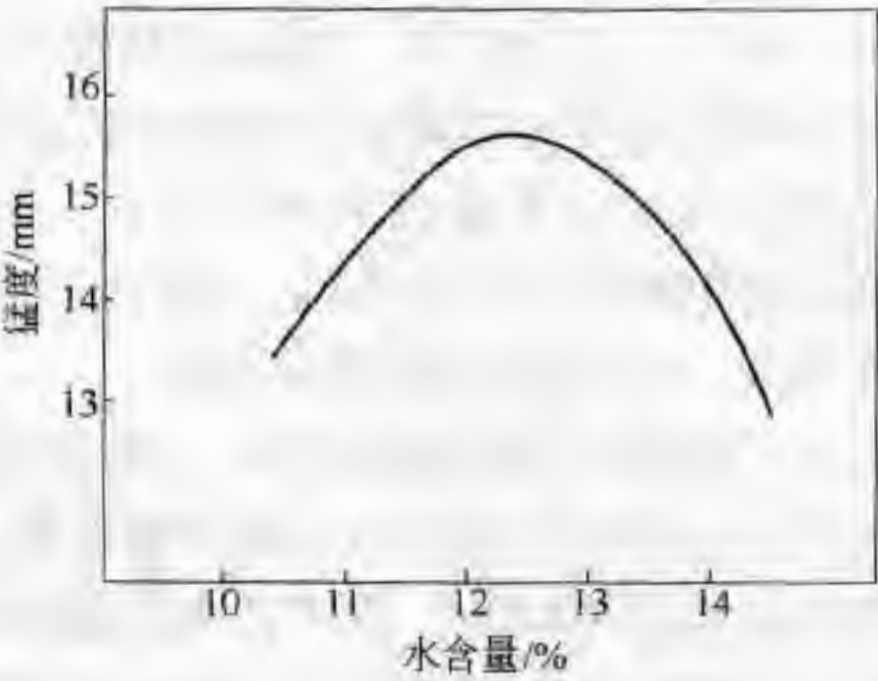


图 4-6 乳化炸药的猛度与其水含量的关系曲线

表 4-22 水含量（质量分数）对乳化炸药爆速的影响

水含量 /%	密度 /g·cm ⁻³	爆速 /m·s ⁻¹	备 注	水含量 /%	密度 /g·cm ⁻³	爆速 /m·s ⁻¹	备 注
6	1.10	2400	测试爆速用直径 φ150mm，壁厚 5mm 的 聚乙烯管	11	1.30	4500	测试爆速用直径 φ150mm，壁厚 5mm 的聚乙烯管
7	1.15	2450		12	1.30	4000	
8	1.25	2500		13	1.35	3700	
9	1.20	3000		14	1.45	3215	
10	1.25	3520		15	1.10	2900	

实验结果表明,水质对乳化炸药的性能没什么影响,即乳化炸药对水质无特殊要求。

4.2.3 几种常用氧化剂盐的性能

4.2.3.1 硝酸铵

1867年首次利用硝酸铵制造炸药。一百多年来,硝酸类炸药获得了巨大的发展,几乎全部取代了以硝化甘油为主体的达纳迈特炸药,是目前工业炸药中品种齐全、产量最大者,因此硝酸铵是工业炸药的最重要的原料之一,也是乳化炸药最重要的氧化剂。而且本身具有爆炸性,参加反应时能生成大量热和产生大量气体,增加了炸药的爆炸威力。因此,应用硝酸铵制成的混合炸药具有爆炸威力较大、感度适中等优点。另外,硝酸铵来源广泛、价格低廉、安全性能好,因而大量地应用于乳化炸药等工业炸药的制造。

这里只简要叙述与乳化炸药有关的物理、化学和爆炸性能以及产品的质量标准,至于硝酸铵的晶型变化、吸湿结块性能及生产工艺等,请读者参阅有关专业文献。

A 物理性质

硝酸铵的分子式为 NH_4NO_3 ,相对分子质量为80.0,生成能为 -4425kJ/kg ,生成焓为 -4567kJ/kg ,含氮量为35%,氧平衡 $+0.20\text{g/g}$,密度介于 $1.59 \sim 1.71\text{g/cm}^3$ 之间。硝酸铵的熔点为 169.6°C ,含水时硝酸铵的熔点下降,当含水量达8%时,熔点为 100°C 左右。

硝酸铵的导热系数和温度、密度有关,当温度在 $0 \sim 100^\circ\text{C}$,堆积密度在 $0.68 \sim 0.78\text{g/cm}^3$ 时,平均导热系数为 $0.858\text{kJ}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

纯净的硝酸铵是白色结晶状物质。含有微量铁盐的硝酸铵常呈淡黄色,我国专为制造矿用炸药生产的抗水硝酸铵便是添加硫酸高铁铵、硬脂酸铵和石蜡等形成的。还有致密颗粒状(农用肥料)和多孔粒状(专供铵油炸药使用)。用于制备乳化炸药氧化剂水溶液,哪一种硝酸铵都可以,最好是硝酸铵的饱和水溶液。

硝酸铵能溶于液氨和硝酸中,在丙酮、甲醇和乙醇中溶解良好。它又极易溶解于水。在水中的溶解度随温度升高而增大(见表4-23)。

表 4-23 不同温度下硝酸铵在水中的溶解度

温度/ $^\circ\text{C}$	硝酸铵的溶解度/g		温度/ $^\circ\text{C}$	硝酸铵的溶解度/g	
	在100g水中	在100g溶液中		在100g水中	在100g溶液中
0	120	54.5	60	411	80.4
10	150	60.0	70	501	83.4
20	187	65.2	80	618	86.1
30	233	70.0	90	772	88.5
40	280	73.7	100	994	90.9
50	339	77.2			

硝酸铵溶解于水时,要吸收热量。例如,六份硝酸铵溶解于十份水中,可使温度下降约 27°C 。表4-24是固体硝酸铵溶解在不同浓度的硝酸铵水溶液中的溶解热。

表 4-24 硝酸铵的溶解热

硝酸铵溶液浓度 (质量分数) /%	硝酸铵溶解热/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$		硝酸铵溶液浓度 (质量分数) /%	硝酸铵溶解热/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	晶型Ⅳ (28℃)	晶型Ⅲ (36℃)		晶型Ⅳ (28℃)	晶型Ⅲ (36℃)
0	-24.66	-22.36	57.0		-11.95
20	-19.31		65.6	-12.62	
34.8		-14.38	70.0		-10.62
50.0	-13.92		70.6	-12.25	-10.57
56.8	-13.33				

在不同的温度下，硝酸铵的比定压热容如下：

温度/℃	比定压热容 $c_p / \text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$
-22.31	1.604
1.91	1.645
29.83	1.758
41.06	1.511
100.00	1.791

硝酸铵可以和尿素、硝酸钠、硝酸钙、硝酸胍、甲酰胺、甘露醇等组成低共熔混合物，大大降低硝酸铵的析晶点。前已述及，在乳化炸药中经常利用这一特性，即采用硝酸钠或硝酸钙与硝酸铵形成混合氧化剂水溶液或添加尿素，以降低体系的析晶点，提高乳化炸药的稳定性和耐低温性能。

B 化学性质

硝酸铵是氧化剂，易与还原剂发生氧化还原反应。在炸药加工生产过程中，混有硝酸铵的纸、布、木粉以及麻袋等，不应长期存放在一起，更不应堆放在热源附近，否则，由于氧化还原反应，将会引起自燃。

硝酸铵是由强酸弱碱形成的盐，容易和弱酸强碱形成的盐发生反应，所以要尽量避免两者相混。硝酸铵也不能和亚硝酸盐、氯酸盐存放在一起，因为能与这些物质发生置换反应生成安定性很差的亚硝酸铵及氯酸铵，容易引起爆炸。但是在乳化炸药中，又常常利用这一性质，添加非常少量的亚硝酸钠，以产生微小的敏化气泡，使炸药得以敏化。如果将能产生游离酸的物质与硝酸铵混在一起，硝酸铵的分解加快，甚至会引起自燃。碱会使硝酸铵分解，放出氨气。

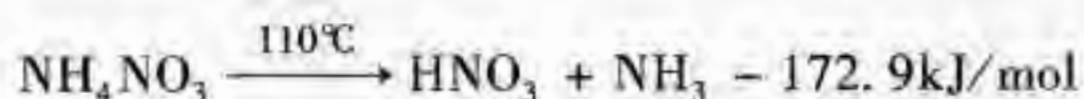
处于干燥状态的硝酸铵几乎不与金属发生作用，但在有水存在或处于熔融状态时，它和铅、镍、锌，尤其是对镉、铜的作用很剧烈。硝酸铵与这些金属互相作用产生不稳定的亚硝酸铵盐，增加了硝酸铵的爆炸性。所以不能让这些金属与硝酸铵接触，不能长期将硝酸铵存放在镀锌的容器中。硝酸铵不易与铝、铁等金属发生反应。因此，在炸药的加工生产中，常使用铝、铁等金属制的设备和工具，而一般不用铜制设备和工具。又由于铁器与铁器碰撞易产生火花，所以当设备是钢铁材料时，与其接触的工具应用铝来制造。

C 爆炸性质

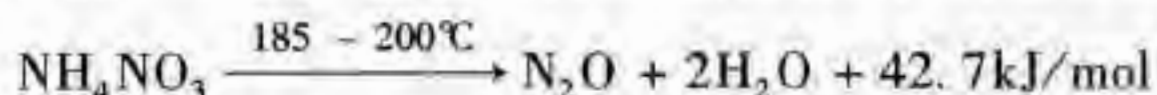
硝酸铵是一种用量很大的氧化剂，是非常钝感的爆炸性物质。硝酸铵是 1658 年合成的，直到 1921 年德国发生了两次硝酸铵的剧烈爆炸事故后，人们才开始认识其爆炸性质。

尔后在世界各地发生的几起较大的硝酸铵爆炸事故沉痛地教训了人们，使人们进一步认识了硝酸铵的爆炸性质，如今硝酸铵已成为工业炸药的最重要的原料之一。

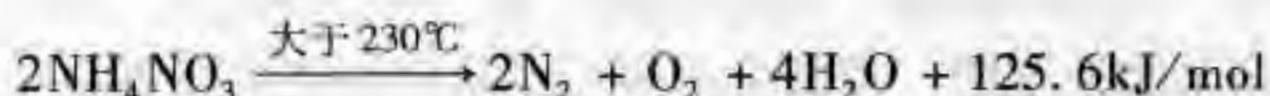
纯净的硝酸铵难于被明火点燃。加热可使硝酸铵分解，温度增高时，分解速度加快。温度不同，硝酸铵的分解产物和热效应也不相同。例如，在 110℃ 加热，硝酸铵按下式分解：



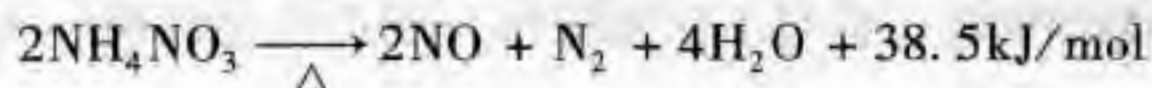
在 185 ~ 200℃ 下分解，可生成棕黄色的氧化氮和水，同时放出热量，加速分解：



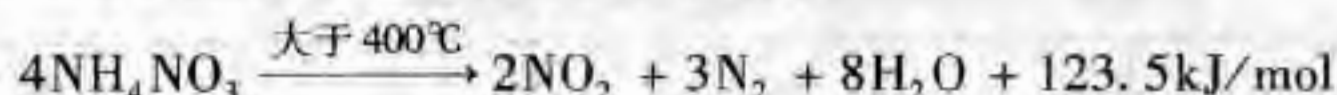
在 230℃ 以上，硝酸铵开始迅速分解，生成氮、氧和水，放出大量的热量，并伴有微弱闪光发生：



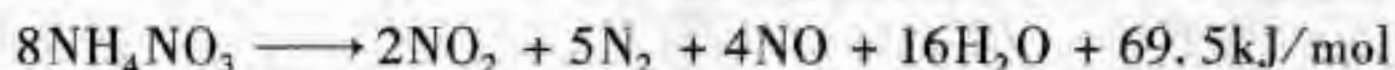
在急剧加热的条件下，硝酸铵也可按下式发生分解反应：



温度高于 400℃ 时，则按下式分解并发生爆炸：



不言而喻，硝酸铵发生爆炸时，其分解反应是非常复杂的，上述各种分解反应均会或多或少地伴随发生。不过通常都认为，硝酸铵爆炸时总的反应按下式进行：



也应指出，硝酸铵在各种工业炸药中通常都作为氧化剂使用，只要遵守必要的储存、运输和使用的规程，就不会发生硝酸铵的爆炸事故。

纯净的硝酸铵对各种起爆能都不敏感。例如，撞击感度：用 20kg 重锤，当落高为 1m 时，硝酸铵不爆炸。摩擦感度：当击柱承受高达 353N 时，无反应。因此在工业炸药生产时，可使用像狼牙破碎机之类的铁制设备、工具破碎结晶状硝酸铵。又如，用内径 12.5mm、壁厚 2mm、长 50mm 的钢管装填细碎的硝酸铵（密度为 0.8 ~ 0.95g/cm³），需要用 1.0 ~ 1.4g 起爆药（氯酸钾与雷汞混合物）方能起爆。硝酸铵在强力起爆情况下可完全爆轰，其爆热为 1611.9kJ/mol，气体产物的体积为 980L/kg，铅铸试验值为 180mL/10g，当密度为 0.8 ~ 0.9g/cm³ 时，爆速为 2000 ~ 2700m/s。硝酸铵的爆炸性能随着粒度、密度、水分含量、起爆能、约束条件等因素的不同而变化。

还应指出，尽管常温下干燥的纯硝酸铵的分解是很缓慢的，但若混入某些杂质时，其分解速度就会大大加快，甚至引起自燃、爆炸。能加速硝酸铵分解的无机物质有铬酸盐、高锰酸盐、硫化物、氯化物等，有机物质有石蜡、沥青、焦油、脂肪烃和环烷烃化合物以及煤粉、木粉等。这些物质都能降低硝酸铵的分解温度和自燃温度，使硝酸铵的化学活性增大。表 4-25 的数据说明，硝酸铵中混入煤粉或木粉后，和纯硝酸铵相比不但分解温度降低，分解时间缩短，而且还可以发生自燃。因此，在使用硝酸铵过程中要充分注意这一点。

表 4-25 木粉和煤粉对硝酸铵分解的影响

试 样	试样质量/g	分解温度/℃	完全分解时间/min	最低自燃温度/℃
纯硝酸铵	100	160	23	不自燃
硝酸铵和木粉 (10:1)	100	80	10.5	85
硝酸铵和煤粉 (10:1)	100	140	15	160

D 质量标准

硝酸铵是以煤（或焦炭）、空气和水为原料，先合成氨，再和硝酸发生中和反应而制得的，其反应式为：



硝酸铵的品种不同，其生产工艺过程也有一定的差别。例如，结晶状硝酸铵的生产过程包括：中和、蒸发、结晶和包装；粒状硝酸铵的生产过程是：中和、蒸发、造粒和包装。硝酸铵造粒一般采用造粒塔；我国生产多孔粒状硝酸铵采用真空沸腾造粒法，厂房占地面积小，设备比较简单，效率高。

我国多采用结晶状硝酸铵（也叫工业硝酸铵）制造乳化炸药。关于结晶状硝酸铵的质量标准见表 4-26。

表 4-26 我国结晶状硝酸铵的质量标准（质量分数）

项 目	一 级	二 级	项 目	一 级	二 级
外 观	白色细小结晶，无肉眼可见杂质	白色粒状结晶，无肉眼可见杂质，允许有微黄色	水不溶物，不大于	0.05%	0.08%
硝酸铵含量 (以干基计)，不小于	99.5%	99.0%	灼烧残渣，不大于	0.15%	0.15%
水分含量，不大于	0.5%	0.5%	硫酸盐含量，不大于	0.15%	0.15%
酸 度	中 性	中 性	可氧化物	痕 迹	痕 迹

各国对用作工业炸药原料的硝酸铵的要求基本相同，鲁道夫·迈耶（Rudolf Meyer）在《爆炸物手册》一书中介绍的硝酸铵规格如下：

纯度（按定氮计）	不小于 98.5%
灼烧残渣（非砂质）	不大于 0.3%
氯化物，以 NH_4Cl 计	不大于 0.02%
亚硝酸盐	无
水 分	不大于 0.15%
Ca, Fe, Mg	不大于痕量
反 应	中 性
阿贝尔试验（82.2℃）	不小于 30min
pH 值	5.9 ± 0.2
醚可溶物	不大于 0.05%
水不溶物	不大于 0.01%
酸度，以 HNO_3 计	不大于 0.02%

粒状硝酸铵的规格：

硼 酸	$(0.14 \pm 0.03)\%$
粒子密度	不小于 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$
堆积密度	不小于 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$

4.2.3.2 硝酸钠

由于硝酸铵在水中溶解度的温度梯度较大，因此在一个比较理想的乳化炸药配方里，通常都采用混合氧化剂，以增大溶解度，降低氧化剂水溶液的析晶点。硝酸钠是乳化炸药中最常用的辅助氧化剂，能明显降低硝酸铵水溶液的析晶点，维护乳化体系的稳定性，其硝酸钠与硝酸铵的比例以 1:4 较宜。同时，由于硝酸钠参与爆轰反应生成凝聚相产物 Na_2O ，影响炸药的做功效率因而很少单独使用，这也决定了其常常以辅助氧化剂的形式加入到乳化炸药的组分中。

硝酸钠的分子式为 NaNO_3 ，相对分子质量为 84.99，生成能为 $-5447.03\text{kJ}/\text{kg}$ ，生成焓为 $-5505.64\text{kJ}/\text{kg}$ ，含氮量为 16.48%，密度为 $2.265\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点 317°C ，氧平衡 +0.471g/g。由此可见，当质量相同时，硝酸钠的供氧量是硝酸铵的 2.35 倍，又能增加乳化炸药的密度。

硝酸钠是无色透明或白微带黄色菱形结晶，易溶于水和液氨，微溶于甘油和酒精中，易吸湿潮解，在含有极少量氧化钠杂质时，硝酸钠潮解性就大为增加。

在 380°C 开始分解，在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 放出 N_2 和 O_2 ，加热至 700°C 时放出 NO ，从 $775 \sim 865^\circ\text{C}$ 时才有少量 NO_2 和 N_2O 生成，分解产物为 Na_2O 。当与有机物、硫磺等还原性物质相混时，分解速度加快，甚至能引起燃烧爆炸。

硝酸钠的生产方法有：中和法、吸收法和复分解法。中和法系利用硝酸和纯碱中和反应制得，由于成本昂贵，工业上很少使用；吸收法系利用纯碱溶液吸收硝酸尾气中氧化氮而得，此法利用废气，综合利用资源，可减少环境污染；复分解法系采用硝酸钙和硫酸钠复分解而得。此法节省纯碱，成本较低，但纯度低。

我国利用吸收法生产的硝酸钠的产品质量标准见表 4-27。

表 4-27 硝酸钠的质量标准（吸收法产品）

项 目	一 级	二 级	项 目	一 级	二 级
外 观	白色结晶，允许带浅灰色或浅黄色	白色结晶，允许带浅灰色或浅黄色	NaNO_2 （以干基计）/%	≤ 0.03	≤ 0.25
NaNO_3 （以干基计）/%	≥ 99.3	≥ 98.5	H_2O /%	≤ 2.0	≤ 2.0
NaCl （以干基计）/%	≤ 0.5	不规定	水不溶物/%	≤ 0.1	不规定

硝酸钠在水中溶解度如下：

温度/ $^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	80	100
在 100g 水中的溶解度/g	73	80	88	96	104	114	124	148	180

水溶液在 20°C 时的黏度如下：

浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.0	0.5	0.25	0.125
黏度 $\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	1.0200	1.0583	1.0334	1.0226

硝酸钠水溶液密度见表 4-28。

表 4-28 硝酸钠水溶液的密度 (g/cm³)

浓度 (质量分数) /%	温 度/℃					
	0	20	40	60	80	100
1	1.0071	1.0049	0.9986	0.9894	0.9779	0.9644
2	1.0144	1.0117	1.0050	0.9956	0.9849	0.9704
4	1.0290	1.0254	1.0180	1.0082	0.9964	0.9826
8	1.0587	1.0532	1.0447	1.0340	1.0218	1.0078
12	1.0891	1.0819	1.0724	1.0609	1.0481	1.0340
16	1.1203	1.1118	1.1013	1.0892	1.0757	1.0614
20	1.1526	1.1429	1.1314	1.1187	1.1048	1.0901
24	1.1860	1.1752	1.1629	1.1496	1.1351	1.1200
28	1.2204	1.2085	1.1955	1.1816	1.1667	1.1513
30	1.2380	1.2256	1.2122	1.1980	1.1830	1.1674
35	1.2843	1.2701	1.2560	1.2413	1.2258	1.2100
40	1.3316	1.3715	1.3027	1.2875	1.2715	1.2555
45		1.3683	1.3528	1.3371	1.3206	1.3044

鲁道夫·迈耶在《爆炸物手册》中介绍的硝酸钠的规格是：

纯度	不低于 98.5%
水分	不大于 0.2%
水不溶物	不大于 0.05%
NH ₄ ⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ 和 K ⁺ 盐	无
NaCl	不大于 0.2%
Na ₂ SO ₄	不大于 0.2%
反应	中性
阿贝尔试验, 80℃	不低于 30min

还应指出, 当硝酸钠与硫黄粉共用时, 由于在两者反应生成物中含有硫酸钠或亚硝酸钠、氧化氮和氧等, 提供了爆轰波传播所需的能量, 可提高炸药的爆轰敏感度。两者间的最佳比例是: 硝酸钠: 硫黄 = (5 ~ 7): 1。

4.2.3.3 硝酸钙

硝酸钙, 又称钙硝石, 是乳化炸药中一种相当好的辅助氧化剂, 它不仅可以降低氧化剂水溶液的析晶点, 而且能促进乳化, 提高乳化液的质量。

硝酸钙通常以四个结晶水的形式存在, 即 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, 是无色结晶, 相对分子质量为 236.1; 无水产品: Ca(NO₃)₂, 是白色粉末, 相对分子质量为 164.1。其生成能为 -5656.37kJ/kg, 生成焓为 -5714.98kJ/kg, 氧平衡是 +0.488g/g, 含氮量为 17.07%, 熔点 561℃。

硝酸钙易溶于水、甲醇、乙醇、戊醇、丙醇和醋酸甲酯以及液氨中, 在空气中极易潮解。加热到 495 ~ 500℃ 硝酸钙即分解放出氧, 生成亚硝酸钙, 继续加热, 则分解放出氧化氮气体与氧化钙。

硝酸钙的生产方法有中和法（用硝酸中和碳酸钙而得），吸收法（用石灰乳吸收硝酸尾气而制得）和副产法（用硝酸分解磷矿石生产氮磷复合肥料时的副产物）。中和法是生产工业级硝酸钙的主要方法。用该法生产的硝酸钙的产品质量标准如下：

项 目	规定指标
硝酸钙（以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 计）	$\geq 99\%$
水不溶物	$\leq 0.2\%$

硝酸钙在水中的溶解度如图 4-7 所示。

4.2.3.4 高氯酸钠

高氯酸钠的分子式 NaClO_4 ，相对分子质量为 122.44，氧平衡为 +0.523g/g，密度为 2.5g/cm^3 ，熔点 482°C （无水产品）。无水盐为无色或白色斜方晶系结晶，无吸湿性，从斜方晶系转化为等轴晶系的转化温度是 308°C 。易溶于水及醇，不溶于醚。与有机物或可燃物混合受撞击时则爆炸，与浓硫酸接触也发生爆炸。一水盐是无色六方晶系结晶，有吸湿性。从无水盐转化为一水盐的温度为 52.75°C 。

高氯酸钠的生产方法有电解法和自动氧化法两种。电解法系将氯酸钠溶液电解，电解液再经浓缩结晶即得高氯酸钠；自动氧化法系利用氯酸钠溶解时，发生自动氧化，然后用浓盐酸萃取高氯酸钠，再经蒸发，除去盐酸即得高氯酸钠。

高氯酸钠在水中的溶解度为：

温度/ $^\circ\text{C}$	溶解度（质量分数）/%
-3.0	10
-6.8	20
-11.1	30
-17.8	40
-22.0	45
-32.0	56
0	62.64
15	65.51
30	68.71
40	70.88
50	73.16

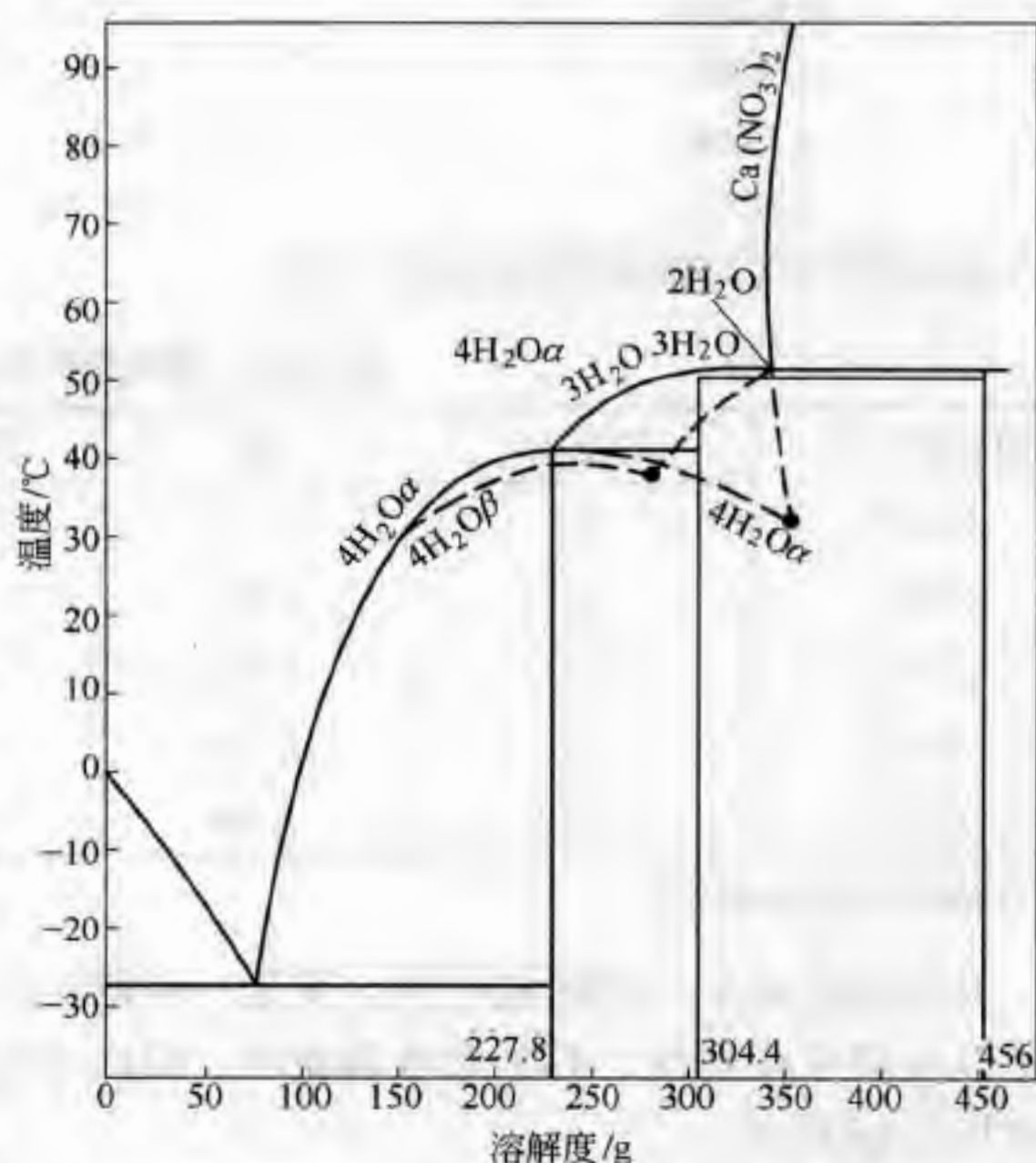


图 4-7 硝酸钙在 100g 水中的溶解度

50.8	73.3
60	74.3
75	75.0

高氯酸钠水溶液的黏度 (25℃) 为:

NaClO ₄ (mol/L)	黏度/mPa · s
0.0008987	8.905
0.01000	8.911
0.1000	8.937
1.0008	9.339
1.9975	10.24

高氯酸钠水溶液的密度见表 4-29。

表 4-29 高氯酸钠水溶液密度 (g/cm³)

溶解度 ^① /%	温度/℃	d_4^t	溶解度 ^① /%	温度/℃	d_4^t
62.87	0		73.94	55	1.756
65.63	15	1.663	75.01	75	1.757
67.82	25	1.683	76.75	100	1.758
70.38	38	1.713	79.03	143	1.759
73.26	50	1.749			

①溶解度均是质量分数。

高氯酸钠既是一种强氧化剂，又是一种敏化剂，对提高乳化炸药的爆轰敏感度和性能指标以及储存稳定性，都是非常有益的。但由于安全和成本等原因，目前我国乳化炸药中使用得还不多。

4.2.3.5 硝酸

硝酸是一种强氧化剂，是迄今为止各种工业炸药中含氧量最高的氧化剂。它可与一种或多种液体或固体燃料一起构成爆炸性能优良的混合炸药。早在 1969 年美国阿特拉斯化学工业有限公司的 J. R. 桑顿就在 3442727 号美国专利中公布了乳化的硝酸爆炸混合物及其制备方法。它采用耐酸的烷基磷酸单酯或双酯作乳化剂，并添加像甲基乙烯基醚—马来酐共聚物之类的耐酸稳定剂，以防止乳化体系中各组分分离。该专利中给出的第一个配方（按质量计）实例是：硝酸铵 100 份，60% 的硝酸水溶液 100 份，石蜡 8.9 份，十四磷酸酯 2.2 份，矿物油 11.1 份。

应当指出，硝酸作为炸药的氧化剂是一种低成本的原料，但它的强腐蚀性和分解不稳定性又是迫切需要解决的问题。否则，含硝酸的乳化炸药就难以在爆破作业中获得实际应用。

4.3 密度调整剂

4.3.1 概述

形成乳化炸药第三乳化分散相的密度调整剂（或是分解产物）是指一类能够向乳化炸

药中引入许多均匀分布的微小气泡的物质。由于微小气泡的引入,首先它能够较好地调节乳化炸药的密度和能量,即通过添加不同数量的密度调整剂和变换添加工艺,可以根据需要将乳化炸药的密度控制在所需要的范围内。例如,小直径雷管敏感的乳化炸药的密度一般控制为 $1.05 \sim 1.25 \text{ g/cm}^3$ 。就爆轰感度来说,在一定的密度范围内,密度愈小,感度愈高。但从爆破使用的角度来考虑,密度的降低必然引起炸药威力的相应下降,对爆破效果不利,所以乳化炸药的密度要控制得恰到好处。其次,按照炸药起爆的灼热核理论,它们可使乳化炸药的爆轰感度明显提高。因为均匀分布的微小气泡在外界起爆冲量的机械能作用下被绝热压缩,机械能逐步转变为热能,微小气泡不断被加热升温,在 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ s}$ 的短暂时间内形成一系列温度高达 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 的灼热点,从而激发乳化炸药爆炸。

国内外的研究结果表明,炸药中这种由密度调整剂引入的微小气泡的体积应当尽可能地细小,分布要相当均匀,并且保持必要的稳定性,防止气泡的集聚或逸出,以便炸药在储存过程中,始终有较高的感度,即在绝热压缩时这些气泡急剧升温形成灼热点。显微观测结果表明,在乳化炸药体系中,由化学发泡剂分解产生的敏化气泡或吸留气体呈细微结构,其气泡的直径通常在 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 之间,而特别多的是 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 。这样估计,在 1 cm^3 药体中有效的气泡数约为 $10^4 \sim 10^7$ 个。

一般地说,用机械方法形成的吸留气体、添加化学发泡剂和夹带气体的封闭性的固体微粒是目前国内外乳化炸药生产中比较常用的密度调整方法。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密度调整剂,也有采用膨胀珍珠岩或吸留气体的。我国则主要采用化学发泡剂和膨胀珍珠岩作密度调整剂。实践表明,只要添加数量合适、工艺得当,这些物质都能较好地起到调节密度、引入微小气泡的作用,但来源与成本却相差甚大。空心玻璃微球添加工艺简单,质量稳定,但价格昂贵,来源受到限制。膨胀珍珠岩的来源广泛,价格比玻璃微球低得多,只要珍珠岩的粒度、强度和耐油性能合适,添加工艺比较简单,炸药性能也较稳定,在组分配比不变的情况下,其爆炸性能指标比添加玻璃微球者要低一些,其中以爆速、猛度最为明显。化学发泡剂的用量小,成本低,敏化效果好,爆炸性能指标比较高,但微小敏化气泡有易于集聚和逸出的倾向。通常,储存时爆炸性能指标衰减得比较快,但实践已经表明,选择合适的外相黏度、采用精细的分散技术和特定的密度调整方法,可以使乳化炸药的储存稳定性获得显著提高。

不言而喻,为了更好地发挥各种密度调整剂的作用,正确掌握这些物质的添加时机与数量,有效地控制各种影响因素,就需要尽可能地熟悉这些物质的各种规格、性能及对炸药特性所产生的影响。

4.3.2 密度调整剂的类别

乳化炸药的密度调整剂主要有吸留气体、化学发泡剂和夹带气体的固体微粒等几种,本小节分别予以介绍。

4.3.2.1 吸留气体

吸留气体通常是指在乳化炸药混制过程中,通过机械搅拌或其他方法将空气、氮、二氧化碳、氧化亚氮、气态碳氢化合物等截留于乳化炸药中,形成均匀分布的微小气泡。该方法的发泡效果不佳,制备的乳化炸药储存稳定性较低,因此不宜采用,在此只就该方法的原理作一般性的讨论。

通常, 每种乳化炸药基质都有一个特定的气体吸留温度, 例如用普通柴油和石蜡 (1:3) 作油相材料形成的乳化体系的气体吸留温度为 43°C 左右。在此温度时, 乳化体系能在冷却和搅拌时吸留气体, 在高于这个温度时, 该体系实际上没有吸留气体。因此, 我们可以这样来定义气体吸留温度, 即在气体吸留温度以下时, 气体或空气将逐渐被截留在乳化体系内, 这可以用乳化炸药基质——吸留气体体系的密度突然降低来证明。反过来说, 气体吸留温度是这样一个温度, 即充了气的低密度炸药加热至此温度以上, 如果以某种方式搅拌该体系, 使乳化炸药的新表面暴露于大气中, 就会使吸留的气体逸入大气中。所以除气时会使得含有吸留气体的乳化炸药的密度突然增加。

由于乳化炸药的最终状态取决于油相材料的黏稠度, 因此选用的油相材料的黏稠度通常对于保持吸留气体组分是非常重要的。如果炸药在储存和使用时黏度太小的话, 那么吸留气体组分将有凝聚的趋势或从炸药中逸出。显然, 这会给产品的爆炸性能带来不利的影响。

向乳化炸药体系中引入吸留气体的方法是多种多样的。最普通的方法是在一个敞口的容器 (如螺条混合器) 中简单地搅拌乳化体系, 但也可以使用喷射器 (如文丘里喷射器) 或用各种不同的机械方法通过一个小孔用注气法引入敏化气泡。例如, 使用一种“气体引入混合器”把空气引入到乳化液中, 然后再掺和。

吸留气体在乳化炸药中所占的比例视使用目的不同而异, 一般在 101.325kPa 压力下约占乳化炸药总体积的 $13\% \sim 33\%$ 。例如, 当一种乳化炸药在 101.325kPa 压力下含有 13.9% (体积分数) 的吸留气体时, 其密度约为 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$, pH 值等于 4。当在 101.325kPa 压力下含有 $15.3\% \sim 19.7\%$ (体积分数) 的吸留气体时, 乳化炸药的密度变化于 $1.10 \sim 1.16\text{g}/\text{cm}^3$ 之间, pH 值为 $4 \sim 5$ 。

4.3.2.2 化学发泡剂

化学发泡剂是指那些在乳化炸药体系中能够发生化学反应, 产生出许多微小的气泡, 并均匀分布在炸药各处的物质。一般地说, 凡是分解温度适宜、易于均匀分散、产气量高的物质, 都可以选作乳化炸药的化学发泡剂。化学发泡物质分为无机和有机两大类:

A 有机发泡剂

有机发泡剂主要包括:

- (1) 偶氮化合物, 如偶氮氨基苯、发泡剂 AG、偶氮二异丁腈等;
- (2) 胍类化合物, 如水合肼、苯磺酰胍、对甲苯磺酰胍等;
- (3) 亚硝基化合物, 如发泡剂 H 等;
- (4) 脲基化合物, 如对甲苯磺酰氨基脲等。

B 无机发泡剂

无机发泡剂主要包括亚硝酸盐 (如亚硝酸钠、亚硝酸钾等)、碳酸盐 (如碳酸氢钠、碳酸铵等) 和氯化铵等。

以下介绍在乳化炸药中比较常用的无机化学发泡剂及其主要性能和影响因素。

a 亚硝酸钠

亚硝酸钠的分子式 NaNO_2 , 相对分子质量 69.00, 熔点 271°C , 分解温度 320°C , 溶解热是: 1mol NaNO_2 溶于 250mol 水中为 $-14.68\text{kJ}/\text{mol}$, 生成热 (固体) $359.1\text{kJ}/\text{mol}$ 。它是白色或微黄斜方晶体, 易溶于水和液氨中。水溶液呈碱性 ($\text{pH}=9$); 微溶于甲醇、乙醇、

乙醚。

常温下，亚硝酸钠在空气中氧化极为缓慢，加热到 320℃ 以上分解放出 N_2 、 O_2 、 NO ，最终生成 Na_2O 。吸湿性很强。晶体亚硝酸钠在 160 ~ 162℃ 间有一转化点，此时膨胀性、导电性、比热容和压电性等物理性质均发生变化。

通常利用吸收法来生产亚硝酸钠。硝酸和硝酸盐生产中排出的尾气含有少量 NO 和 NO_2 ，工业上常用纯碱或烧碱溶液吸收而得中和液，然后利用 NaNO_2 和 NaNO_3 的溶解度不同，将它们分开。

亚硝酸钠与有机物接触易燃烧和爆炸，贮运和使用时均需加以注意。此外，亚硝酸钠有毒，人致死量为 2g，皮肤接触 NaNO_2 溶液的极限浓度为 1.5%，大于此浓度时皮肤会发炎，出现斑疹。

我国国家标准（HG1—526—67）规定亚硝酸钠的产品质量指标见表 4-30。

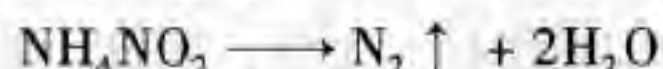
表 4-30 亚硝酸钠产品质量指标（质量分数）

指标名称	NaNO_2 （干基）/%	NaNO_3 （干基）/%	H_2O /%	水不溶物/%	外 观
一级品	≥ 99.0	≤ 0.9	≤ 2.0	≤ 0.05	微带蛋黄色
二级品	≥ 98.0	≤ 1.9	≤ 2.5	≤ 0.10	或白色结晶

亚硝酸钠的固体密度（ d_4^{20} ）为 $2.168\text{g}/\text{cm}^3$ ，在水中的溶解度和水溶液的密度为：

温度/℃			0	10	20	30	40	50	80	100	
在 100g 水中的溶解度/g			72.1	78.0	84.5	91.6	98.4	104.1	132.6	163.2	
浓度(质量分数)/%	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
密度 $d_4^{20}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.0058	1.0125	1.0260	1.0397	1.0535	1.0675	1.0816	1.0959	1.1103	1.1248	1.1394
波美度	0.8	1.8	3.7	5.5	7.4	9.2	10.9	12.7	14.4	16.1	17.7

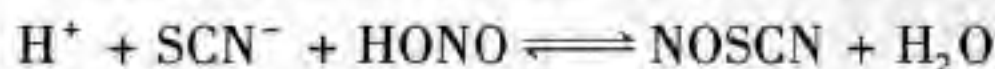
亚硝酸钠遇硝酸铵生成不稳定、易分解的亚硝酸铵，即：



乳化炸药及其他含水炸药就是利用亚硝酸钠的上述反应来产生敏化气泡的。遍布药体的微小气泡主要是 N_2 。

实践表明，用亚硝酸钠作发泡剂时，加入含硫氰酸根的化合物，可以促进气泡的产生速度。如果同时加入一种胺类化合物，则此种促进作用进一步获得加强。其用量是，前者为炸药的 0.05% ~ 0.1%，后者为 0.01% 以上。

硫氰酸根离子作为亚硝酸钠发泡剂的气泡发生促进剂时，发生如下反应：



其中 NOSCN 比亚硝酸盐或亚硝酸活泼得多，借亲电反应与溶液中的有机胺或无机铵盐进行反应，即：



由此形成的亚硝酸胺很快地分解而生成氮、水及 R^+ 。这样在极不利的条件下（如低

温或高 pH 值时), 亚硝酸钠也能以比较快的速度提供适量的气体以达到调整密度的目的。表 4-31 所列的对比数据清楚地说明了添加硫氰酸钠对亚硝酸盐分解速度的促进作用。表 4-32 数据又进一步说明氨基化合物加强了硫氰酸钠的促进作用。

表 4-31 添加硫氰酸钠对炸药密度变化速率的影响^①

添加硫氰酸钠的时间/min	添加 0.2% 的硫氰酸钠 (38℃ 时) 炸药的密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	未加硫氰酸钠 (38℃ 时) 炸药的密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	添加硫氰酸钠的时间/min	添加 0.2% 的硫氰酸钠 (38℃ 时) 炸药的密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	未加硫氰酸钠 (38℃ 时) 炸药的密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
开 始	1.37	1.38	5	0.95	1.32
1	1.12		10		1.21
2	1.05		15		1.16
3	1.02				

①除硫氰酸钠外, 两者的基础配方和亚硝酸钠的添加量均相同。

表 4-32 氨基化合物对硫氰酸钠促进作用的加强

序 号	促进剂的构成	摩 尔 比	气体发生半衰期/min
1	无促进剂		60
2	硫氰酸钠/亚硝酸钠	2/1	14
3	乙醇胺硝酸盐/硫氰酸钠/亚硝酸钠	2/2/1	11
4	丙烯酰胺/硫氰酸钠/亚硝酸钠	2/2/1	13
5	尿素/硫氰酸钠/亚硝酸钠	2/2/1	13.5

在乳化炸药的油包水型物理结构中, 氧化剂盐被油相屏障所保护, 阻碍了硝酸铵与亚硝酸钠的直接接触, 不利于亚硝酸铵的形成与分解, 使微小气泡的生成速度受到影响。为了弥补这种不足, 通常在配制发泡剂溶液时, 添加适量的尿素和硝酸铵 (或硫氰酸铵), 以促进敏化气泡的形成与均布。

b 碳酸氢钠

碳酸氢钠, 又称小苏打、重碳酸钠、焙碱, 分子式为 NaHCO_3 , 相对分子质量 84.00, 是白色粉末, 或不透明单斜晶系细微结晶。无臭, 味咸。易溶于水, 不溶于乙醇。受热易分解, 在 65°C 以上迅速分解, 在 270°C 时, 完全失去二氧化碳。在干燥空气中无变化, 在潮湿空气中, 缓慢分解。

碳酸氢钠水溶液因水解而呈微碱性。遇酸即分解产生二氧化碳气体, 这些气体可在炸药中形成均匀分布的微小气泡, 从而敏化炸药。在乳化炸药中, 碳酸氢钠一般是与等量的醋酸同时加入的。随着发泡剂——碳酸氢钠用量加大, 敏化气泡数量增多, 炸药密度几乎呈直线下降, 而且微小气泡的生成速度还显著地受温度制约。

碳酸氢钠的生产方法通常有:

(1) 气固相法。此法也叫固定床法, 将碳酸钠置于反应床 (池) 上, 并用水拌好, 由下部吹以二氧化碳。也可以将碳酸钠成型碳化。

(2) 气液相法。有间歇法和连续法之分。间歇法是将碳酸钠溶液在碳化塔中通以二氧化碳后, 再经分离、干燥, 即得成品, 碳化是分批间歇进行。连续法是将碳酸钠溶液在碳化塔内连续碳化。

碳酸氢钠的产品质量要求在我国化学工业部的部颁标准 HG 208—65 中已有规定, 各项具体指标见表 4-33。碳酸氢钠的生成热 (18°C) 为 956.18kJ/mol , 溶解热 (18°C , $223\text{mol H}_2\text{O}$) 为 18.06kJ/mol 。碳酸氢钠在水中溶解度列于表 4-34。

表 4-33 碳酸氢钠的产品质量 (质量分数)

指标名称	工业用	食 用	医药用	指标名称	工业用	食 用	医药用
总碱量 (NaHCO_3) /%	$\geq 99 \sim 101$			硫酸盐 (SO_4^{2-}) /%		≤ 0.05	≤ 0.048
碳酸氢钠 /%	≥ 98	$\geq 99 \sim 101$	≥ 99	铁盐 (Fe) /%	≤ 0.005	≤ 0.0055	≤ 0.0016
碳酸钠 /%	≤ 1.0			铵盐 /%		无氨臭	无氨臭
水分 /%	$\leq 0.4 \sim 0.5$			pH 值			8.6
水不溶物 /%	≤ 0.2	≤ 0.02	澄 清	重金属 (Pb) /%		≤ 0.0005	≤ 0.0005
细度 (通过 0.246mm (60 目)) /%	≥ 95			砷盐 (As) /%		≤ 0.0002	≤ 0.0004
氯化物 (Cl^-) /%		≤ 0.1	≤ 0.024				

表 4-34 碳酸氢钠在 100g 水中溶解度

温度/ $^{\circ}\text{C}$	NaHCO_3/g		温度/ $^{\circ}\text{C}$	NaHCO_3/g	
	水	溶 液		水	溶 液
0	6.9	6.5	30	11.1	10
10	8.15	7.5	40	12.7	11.3
20	9.6	8.8	50	14.45	12.6
25	10.35	9.4	60	16.4	13.8

碳酸氢钠水溶液的密度为:

浓度/%	$d_4^8/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
1	1.0059
2	1.0132
3	1.0206
4	1.0280
5	1.0354
6	1.0429
7	1.0505
8	1.0581

4.3.2.3 夹带气体的固体微粒

夹带气体的固体微粒是指在混入乳胶基质之后, 能够保持一定数量且均匀分布的包含气体或空腔的固体颗粒物质, 如空心玻璃微球、空心树脂 (塑料) 微球、珍珠岩、膨胀珍珠岩、软木、泡沫等物质。在英国专利 1593163、2086363 和美国专利 4110134、4398976 中采用的都是利用空心玻璃微球的敏化方法。这种方法的敏化效果较好, 但也存在着成本较高等缺点。为了降低成本, 某些专利采用了珍珠岩作为敏化剂, 如美国专利 4231821 介绍的乳化炸药即是如此, 该乳化炸药的爆轰性能较好, 但珍珠岩粉存在着疏松、强度较低等缺点, 在搅拌过程中容易破损渗油, 从而影响敏化效果。为了弥补珍珠岩粉的这个不足, 在美国专利 4940497 中, 采用了膨胀珍珠岩作为敏化剂, 膨胀珍珠岩改变了松散性,

增加了致密度，提高了强度，从而提高了敏化效果。

概括地说，乳化炸药对这些微粒的基本要求是，比较低的堆积密度（容重）、合适的粒度和相当好的耐油稳定性。与吸留气体和化学发泡方法相比，用这种方法敏化的乳化炸药能承受相当高的外界压力，而不致钝感。因此，玻璃或树脂空心微球、珍珠岩微粒是含水炸药中一类非常有效的密度调整剂。

A 玻璃或树脂空心微球

空心玻璃微球是由钠硼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，具有低密度、低导热、低吸油率、圆度好、化学稳定性较好、粒度及化学组成可控等特点，有着广泛的用途，除用作含水炸药的密度调整剂外，还用于固体浮力材料，航空工业的轻质材料，超低温隔热材料等。我国上海玻璃厂、秦皇岛玻璃微球厂、美国 3M 公司和 PQ 公司等均生产、销售这种空心玻璃微球。

空心玻璃微球是一种超轻材料，密度约为氧化剂盐的十分之一，添加很少的量（2% ~4% 质量比）就能有效改变乳化炸药的整体密度，均匀地分布在炸药中形成无数个微小的稳定的气泡空间（小于 250 μm ），起到良好的敏化作用，能够明显改善乳化炸药的爆轰性能和提高储存稳定性，其主要质量指标见表 4-35。用作乳化炸药敏化剂，具有以下两个优点：（1）晶态稳定，空心玻璃微球属玻璃制品，一般不与酸碱等起反应；（2）球壁强度较大，比较耐压，在混药、装药过程中破碎的几率小，能充分发挥敏化作用。

表 4-35 空心玻璃微球的各项质量指标

序号	项 目	质量指标	序号	项 目	质量指标
1	外观	自由流动呈现均匀的白色粉末，显微镜下观察为中空封闭球体	5	含碱量	<1mol/kg
2	粒度范围	10 ~150 μm	6	漂浮量	浸水 24h 后，漂浮量大于 93%（体积比）
3	堆积密度	$\leq 0.13\text{g}/\text{cm}^3$	7	水 分	<0.4%
4	抗碎强度	>6MPa	8	pH 值	7 ~9

美国 3M 公司生产的 B23/500 和 C15/250 两种牌号的空心玻璃微球，堆积密度（容重）分别为 0.1 g/cm^3 、0.07 g/cm^3 ，分别在常温、-55 $^{\circ}\text{C}$ 、+55 $^{\circ}\text{C}$ 、+100 $^{\circ}\text{C}$ 等 4 个温度条件下进行冷热冲击试验，破碎率均为 0.3% ~ 0.5%。牌号为 B15/250 的空心玻璃微球的堆积密度为 0.1 ~ 0.4 g/cm^3 ，粒度大约分布在 10 ~ 160 μm 范围内，公称粒度约为 60 ~ 70 μm 。图 4-8 是玻璃微球的电镜扫描照片，图中的空心玻璃微球最小直径为 6.2 μm ，最大直径为 89.8 μm ，平均直径为 34.5 μm 。由图 4-8 可以看出，微球形状规则，除极个别较大的微球破裂外，其他微球封闭性很好。



图 4-8 玻璃微球电镜扫描照片（放大 440 倍）

空心玻璃微球的主要成分见表 4-36。

表 4-36 玻璃微球成分及含量

成 分		SiO ₂	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	B	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
含量 (质量 分数) /%	B23/500	71.49	9.38	7.39	1.52	0.89	0.63	0.24	0.065	0.64
	C15/250	73.02	10.23	9.30	2.04	1.16	0.053	0.25	0.14	0.55

我国上海玻璃厂生产的玻璃空心微球的物理性能是：

导热系数	0.172kJ/(m·h·℃)
吸湿性	70.9% (27℃时相对湿度 (82±3)%)
堆积密度	0.2~0.3g/cm ³
颗粒度	小于 0.246mm/cm (60 目/cm (150 目/in))
耐急变系数	室温→-195℃ 多次, 无破裂

此外, 由美国埃默森 (Emerson) 和卡明 (Cumming) 公司生产销售的, 其商标牌号为 Eccospheres, 粒度大小一般为 44~175μm, 堆积密度约为 0.15~0.4g/cm³ 的空心玻璃微球也是可取的。

图 4-9 为空心玻璃微球敏化的乳化炸药电镜扫描照片, 照片显示乳化炸药粒子分布得

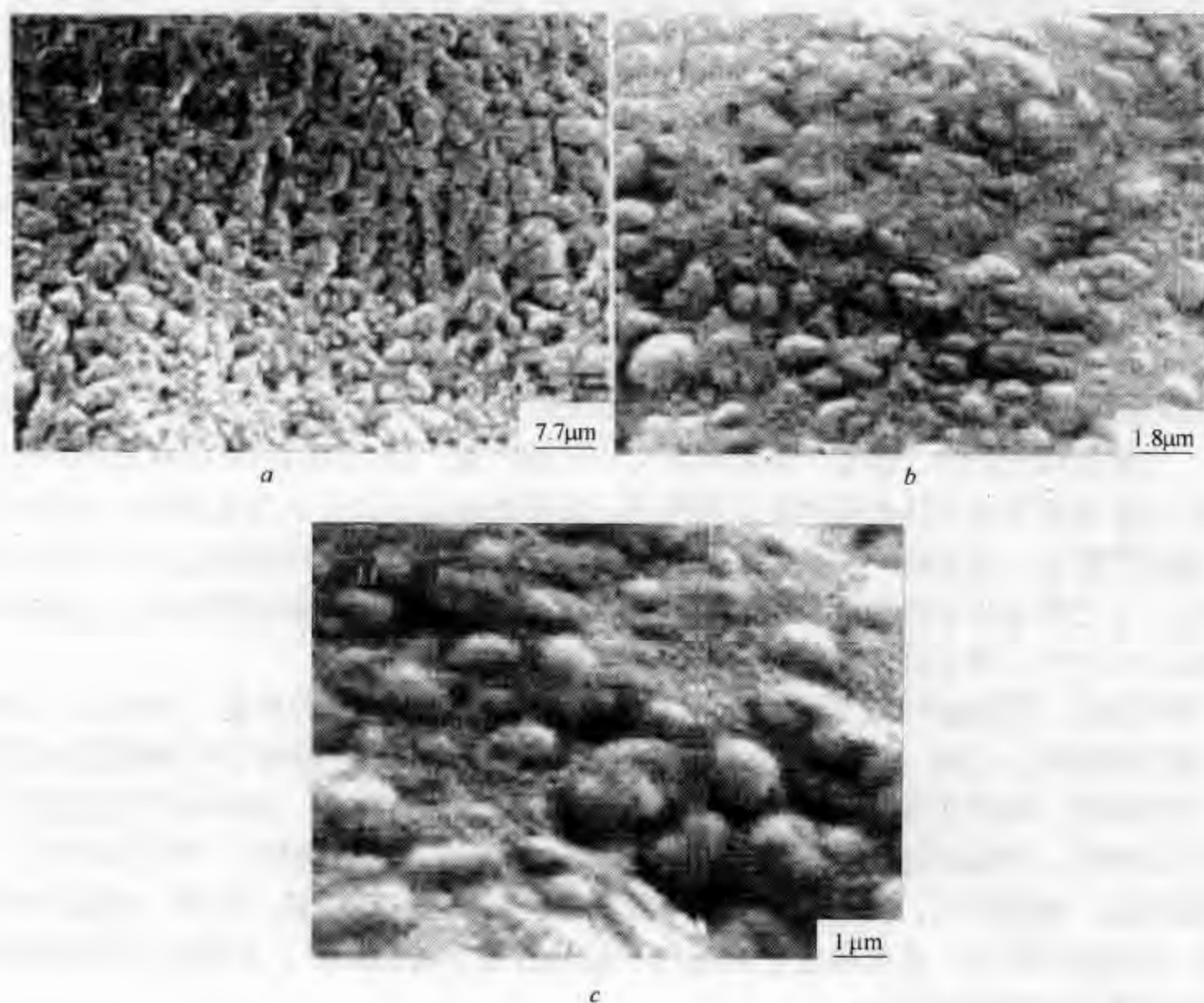


图 4-9 空心玻璃微球敏化的乳化炸药 SEM 照片
a—放大 1300 倍; b—放大 5400 倍; c—放大 10000 倍

很均匀,且乳胶基质包覆的空心玻璃微球依稀可辨。

空心玻璃微球的含量和粒度等参数对乳化炸药爆炸性能的影响将在第8章中详述。

实验表明,空心玻璃微球对乳胶基质能够起稳定作用,这种稳定作用是用其敏化的乳化炸药储存期较长的原因所在。乳化炸药基质中内相为过饱和溶液,密度很大,呈液珠状被油膜分隔;外相为油膜,密度相对较小,在长期储存过程中水相有下沉趋势,油相有上浮趋势,不利于乳胶体的稳定。空心玻璃微球直径大多在 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 之间,而基质的内相粒子直径为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$,外相油膜厚度为 $10^{-3} \sim 10^{-2} \mu\text{m}$ 。加入空心玻璃微球后,基质表面近三分之一的空间被粒度“硕大”的空心微珠所占据,每个微珠表面都与周围的许多油滴紧密结合起来。托浮着它们起到稳定剂的作用。空心微球是封闭的球体且表面经过特殊处理,在基质中能稳定地保持一定的气体,与油相结合牢固且不吸油,受外界作用影响小,易于均匀地分散于炸药基质中,使炸药基质具有良好的一致性,因而能长期保持乳化炸药整体均匀稳定。

另外,由于玻璃微球密度比较低,容易在空气中漂浮造成操作间空气污染,如果向玻璃微球通入空气,再用隔膜泵将之像液体一样移动至乳胶体,然后混合,就可避免空气污染。

空心树脂微球通常是指用酚醛树脂或脲醛树脂制成的封闭性空心微球。例如,美国道化学公司生产销售的萨冉(Saran)微球就是利用苯酚甲苯树脂制备的,这种树脂微球的直径约为 $30 \mu\text{m}$,堆积密度约 $0.032 \text{g}/\text{cm}^3$ 。在乳化炸药中的使用量以 $0.25\% \sim 1\%$ (质量比)为最好。我国北京矿冶研究总院生产的酚醛树脂空心微球在乳化炸药中获得了应用,其技术规格如下:(1)外观:表面光滑全封闭性圆球;(2)球体直径: $40 \sim 60 \mu\text{m}$;(3)堆积密度: $0.04 \sim 0.05 \text{g}/\text{cm}^3$;(4)微球酸碱性:中性;(5)球体承受压力:经受 490kPa 压力不变形。

B 膨胀珍珠岩微粒

膨胀珍珠岩微粒是一种白色多孔性的松散颗粒状物料。它是由酸性火山玻璃质熔岩(即珍珠岩矿石等)经过破碎、预热、焙烧($1250 \sim 1300^\circ\text{C}$)体积突然膨胀 $7 \sim 30$ 倍而制成的。主要应用于建材、保温、隔音和乳化炸药敏化剂,是目前国内外乳化炸药中应用较广、价格较低的夹带气体的固体密度调整剂。用膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药,药体硬度较大,成型性较好,易装药,炸药密度较大,药卷变形小,产生的沟槽效应小。随着珍珠岩微粒生产工艺的逐步完善和产品质量的不断提高,尤其是憎水型膨胀珍珠岩(也称封闭型珍珠岩)的产生,使之在乳化炸药中的应用更加广泛。

尽管如此,用膨胀珍珠岩作敏化剂,仍然存在如下几方面的不足:珍珠岩自身体积大,易吸潮破碎,运输、保管费用高,抗压强度低,易在搅拌设备等机械作用下遭到破损,且为粉状,难以实现自动化给料,有粉尘污染等。除此之外,珍珠岩的亲油性强,空隙是开放型的,表面粗糙,乳胶基质中加入珍珠岩后,在储存过程中,其体内会吸入一定量的外相油,赶走空气,使其内部的气体减少,乳化炸药感度降低。同时,棱角对界面膜也有一定的破坏作用,尤其是在机械混药和装药过程中被挤压时,其破坏作用更加明显,容易造成乳化炸药破乳失效。

膨胀珍珠岩的外观为颗粒状,内部呈丰富的蜂窝状孔隙结构。图4-10所示为北京电力建设公司修配厂生产的膨胀珍珠岩的电镜扫描照片,其中a和b分别放大40倍和300

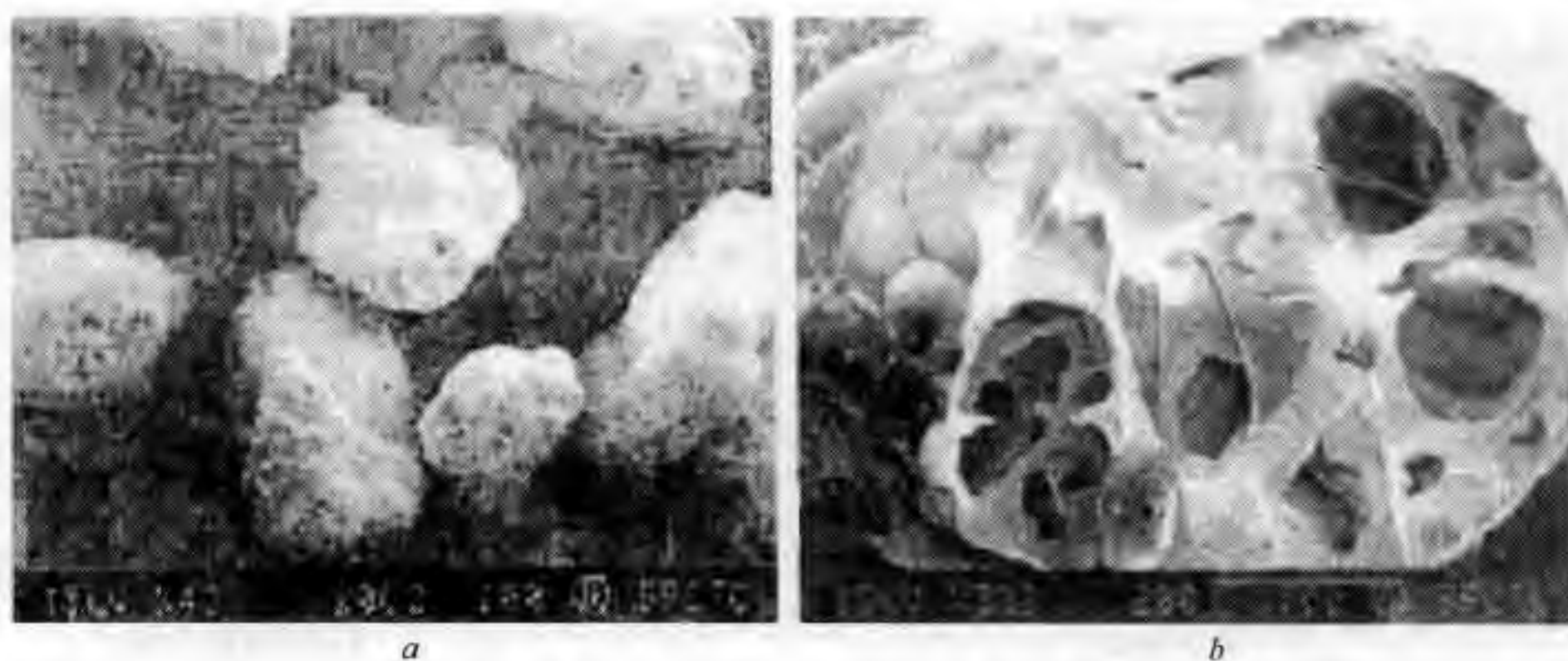


图 4-10 膨胀珍珠岩的 SEM 照片

倍。各图中标尺刻度均为 $100\mu\text{m}$ 。

表 4-37 列出了某种膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药，储存一段时间之后密度测试数据，其中 ρ 为当时的密度， ρ_1 为储存 20h 后的密度，由表中数据可知 $\rho_1 > \rho$ ，这个测试结果证明了上述观点。

表 4-37 膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药密度测试结果

膨胀珍珠岩含量 (质量分数)/%	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_1/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	膨胀珍珠岩含量 (质量分数)/%	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_1/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
3.5	1.148	1.178	4.5	1.120	1.143
4.0	1.122	1.158			

憎水型膨胀珍珠岩正是为了克服上述缺点而研制的，经过化学处理，在普通膨胀珍珠岩表面包覆一层玻璃质，将气泡封闭起来，防止基质进入空隙里面，起到了很好的效果，采用其敏化的乳化炸药储存期较长。

膨胀珍珠岩的化学组成为：

组 分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO_2	TiO_2	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
质量分数/%	69 ~ 75	12 ~ 16	1.5 ~ 4.0	1.0 ~ 2.0	0.1 ~ 0.4	<0.1	0.1 ~ 0.3	5.0 ~ 9.0

图 4-11 ~ 图 4-14 是根据珍珠岩孔径、比表面积、总表面积等测试数据，拟合的关系

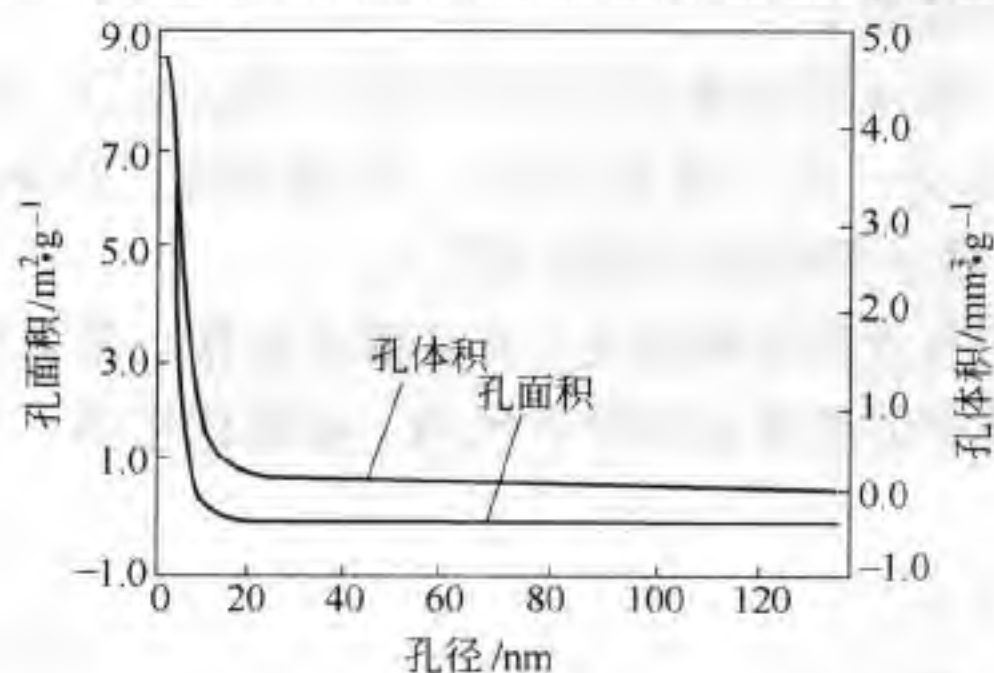


图 4-11 孔径对孔面积和孔体积的关系

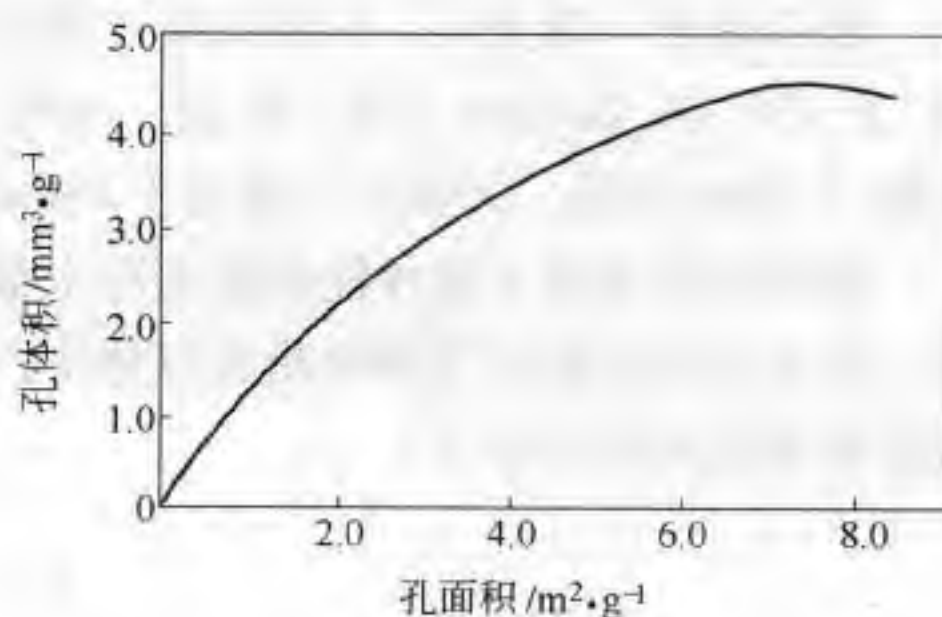


图 4-12 孔面积对孔体积的关系曲线

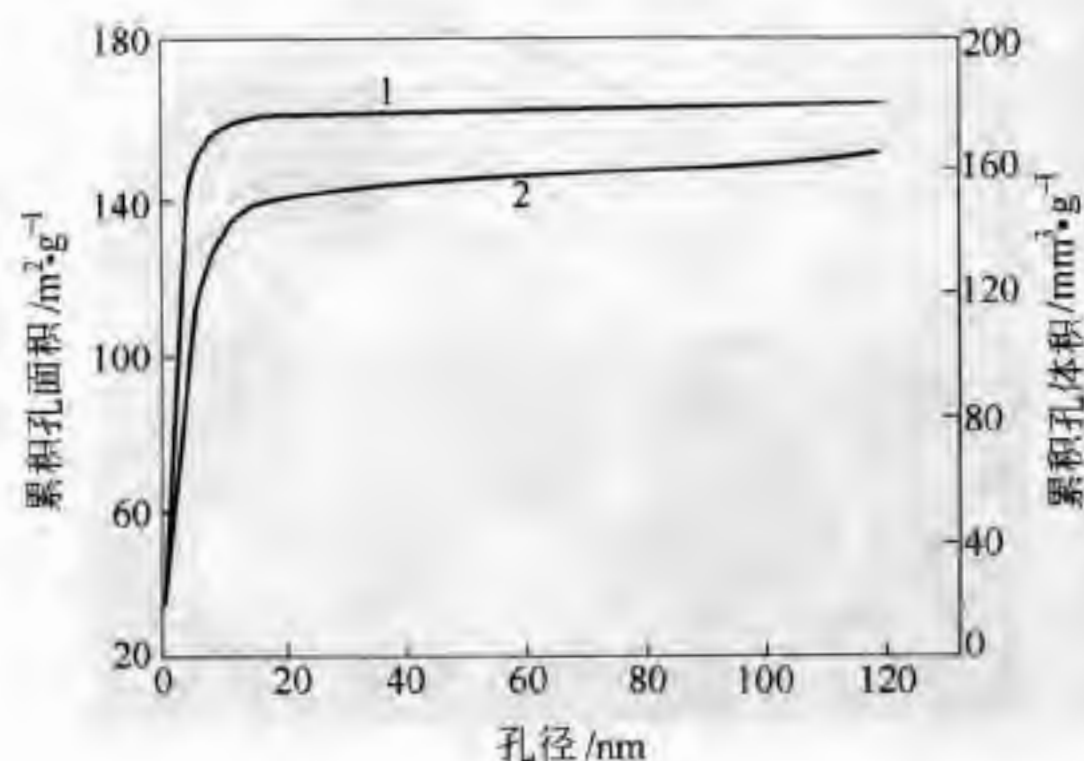


图 4-13 孔径对累积孔面积和累积孔体积的关系
1—累积孔面积；2—累积孔体积

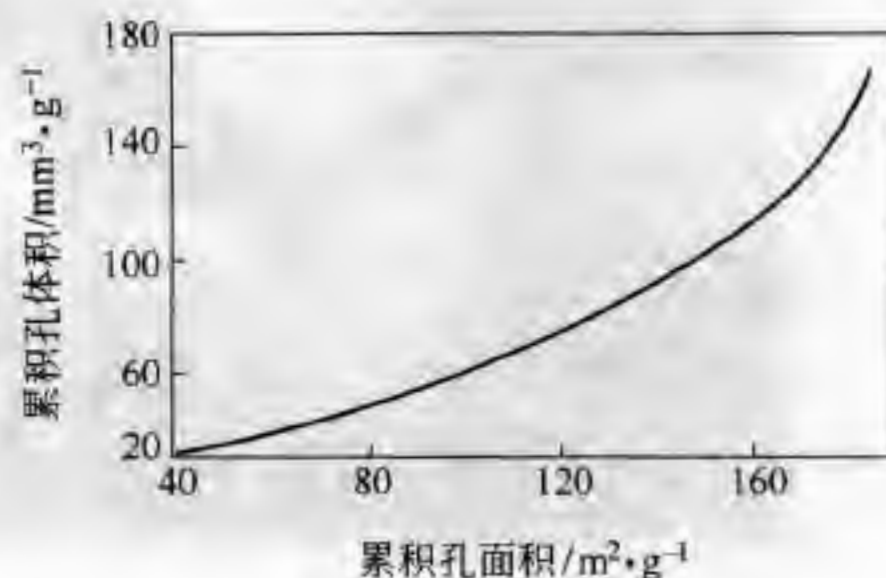


图 4-14 累积孔面积对累积孔体积的关系曲线

曲线，测试方法采用多点 BET 法，使用仪器为 NOVA1000 (Quantachrome Corporation) 比表面积测试仪。测得珍珠岩的比表面积为 $110.3969 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均孔径为 $39.070 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，孔径小于 $2146.235 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的孔隙的总体积为 $0.10783 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

从图 4-11 ~ 图 4-14 可看出，随着孔径的增加，累积孔面积和累积孔体积逐渐增大。膨胀珍珠岩具有较小的密度、较大的孔体积和孔面积。根据非均质炸药的冲击起爆热点点火机理，以及热点引起的化学反应成长为爆轰的二阶段理论，炸药颗粒间孔穴尺寸和孔隙率的大小是影响热点点火阶段的主要因素，比表面积影响着爆轰成长阶段的颗粒燃烧化学反应过程。膨胀珍珠岩具有较大的比表面积和合理的孔径分布，有利于在含水炸药的爆炸反应中形成热点。从其平均孔径和孔径分布来看，是与热点学说的有关理论相一致的。

应用于含水炸药的膨胀珍珠岩，最基本的要求除了多微孔、不渗水、孔壁坚硬且厚薄适宜外，还要求粒度分布适中，且不能溶解于硝酸铵等氧化剂溶液中或乳胶基质中，以确保大量封闭的截留气体敏化气泡在敏化工序、储运过程中可以稳定存在，能够保证在起爆时形成较多的热点。

膨胀珍珠岩的粒度和体积密度是影响其敏化效果和密度调节能力的重要宏观参数，工业上考察膨胀珍珠岩的性质，主要有粒度分布、堆积密度（容重）和憎水量等几个方面。用作乳化炸药敏化剂的膨胀珍珠岩的主要技术参数如下：

堆积密度（容重）：小于或等于 65 kg/m^3 （憎水型珍珠岩小于或等于 75 kg/m^3 ）；粒度： $0.833 \sim 0.246 \text{ mm}$ （20 ~ 80 目， $\geq 95\%$ ）；水分：小于或等于 2%；抗水性能：250mL 水通过 100g 样品，回收大于或等于 190mL 水（憎水型珍珠岩测此项目）。

膨胀珍珠岩的主要性能参数实际上都与它的有效利用率相关，有必要在此作一简单介绍。珍珠岩的有效利用率是指乳胶体中占多大体积的珍珠岩夹带了气泡，起敏化作用，与其他参数的关系式如下：

$$d_0 = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{d_1} + \frac{m_2}{r} \eta} \quad (4-1)$$

式中 d_0 ——实测乳化炸药密度；
 r ——珍珠岩堆积密度（容重）；
 η ——珍珠岩有效利用率；
 m_1 ——乳胶体质量；
 m_2 ——珍珠岩质量；
 d_1 ——实测乳胶体密度。

粒度是膨胀珍珠岩颗粒大小的度量，是衡量膨胀珍珠岩质量的主要技术参数。粒度值越小，颗粒尺寸越大。粒度分布直接影响乳化炸药的爆炸性能，这一点将在第8章8.2.4节中详细介绍。

图4-15为某种膨胀珍珠岩的粒度分布曲线，所用仪器为MASTERSIZER2000激光粒度测试仪。其中， $d_{0.1} = 9.537\mu\text{m}$ 、 $d_{0.5} = 36.605\mu\text{m}$ 、 $d_{0.9} = 299.953\mu\text{m}$ 。用作含水炸药密度调节剂的膨胀珍珠岩，粒径一般宜在100~300 μm 。

堆积密度（容重）也是检测珍珠岩质量优劣的重要指标之一，与珍珠岩的材质和粒度等因素有关。

憎水量是检验憎水型膨胀珍珠岩封闭性的重要指标，直接反映了憎水型膨胀珍珠岩

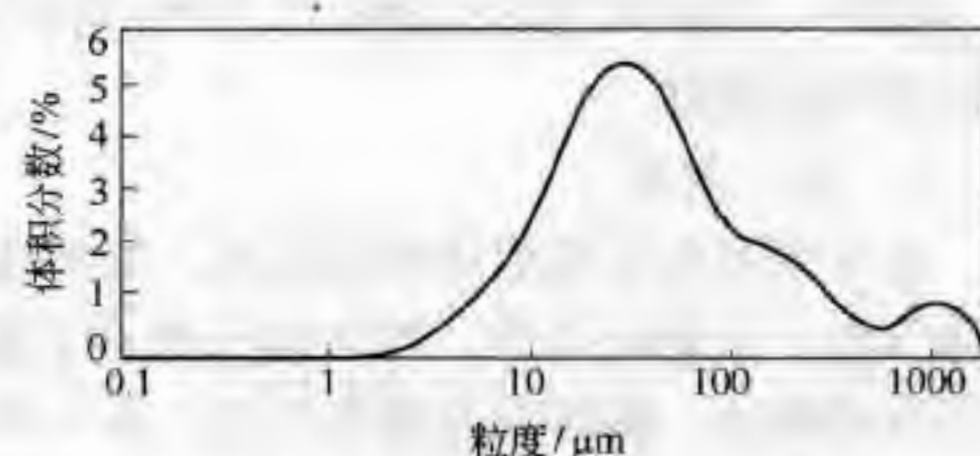


图 4-15 粒度分布测试结果

的憎水能力，即封闭气泡的多少，具体的衡量标准是100g样品通过250mL水时，样品的吸水率，要求回收水量大于或等于190mL。使用憎水型珍珠岩，其储存期比普通膨胀珍珠岩延长60d以上。普通型珍珠岩加入3%~5%的复合蜡、石蜡、硬脂酸后与憎水型珍珠岩效果大致相同。

美国埃列克化学公司的W. B. 萨德威克斯（Sudweeks）等在4231821号美国专利中对格雷夫科（Grefco）公司生产、销售的商品牌号为“GT-23”、“GT-43”和“DPS-20”的膨胀珍珠岩微粒的性能作了介绍，详见表4-38。

表 4-38 格雷夫科公司的膨胀珍珠岩微粒的物理性能及质量分布（%）

产品牌号	GT-23	GT-43	DPS-20	产品牌号	GT-23	GT-43	DPS-20
物理状态	细粉状	自由流动粉末	细粒状	0.074~0.044(-200 ~ +325)	22	22	
颜 色	白	白	白	0.044 (-325)	10	10	
平均粒度/ μm	110	110	125~150	(+20)			0
粒度分布/mm	质量分布/%			0.84~0.59(-20 ~ +30)			<1
(美国标准筛/目)				0.59~0.297(-30 ~ +50)			9.5
0.297 (+50)	<1	<1		0.297~0.149(-50 ~ +100)			34.5
0.297~0.21(-50 ~ +70)	9	9		0.149~0.074(-100 ~ +200)			30.0
0.21~0.149(-70 ~ +100)	22	22		0.074~0.044(-200 ~ +325)			16.5
0.149~0.105(-100 ~ +140)	27	27		0.044 (-325)			11.5
0.105~0.074(-140 ~ +200)	11	11					

我国锦州珍珠岩厂生产的 6 号膨胀珍珠岩是一种专门用作乳化炸药和浆状炸药密度调整剂的产品，在我国许多品种的乳化炸药生产中获得应用。这种珍珠岩产品的主要技术性能如下：

密度： 72kg/m^3	
粒度： $0.912 \sim 0.542\text{mm}$ （18 ~ 30 目）	15%
$0.542 \sim 0.287\text{mm}$ （30 ~ 50 目）	50%
$0.287 \sim 0.147\text{mm}$ （50 ~ 100 目）	30%
$<0.147\text{mm}$ （100 目以下）	5%
抗水性能：	250mL 水回收 190 ~ 210mL
使用温度	$\leq 400^\circ\text{C}$

此外，我国大连耐火材料厂生产的憎油性颗粒状珍珠岩，用作乳化炸药的密度调整剂，效果也很好。

C 泡沫材料

近年来有人采用泡沫作敏化剂，来制造低爆速的乳化炸药，这是因为泡沫附载着大量的微气泡，且是闭孔型，均匀地分布在乳胶体中具有一定的敏化作用。泡沫是碳氢化合物，有可燃性，能够参与爆炸反应。表 4-39 是用泡沫敏化的乳化炸药的密度和爆速的试验测试数据，其中爆速是乳化炸药存放 3h 后测得的，泡沫的添加温度为 50°C 。

表 4-39 泡沫敏化的乳化炸药实验数据

泡沫含量 (质量分数) /%	密度 $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速 $D/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	泡沫含量 (质量分数) /%	密度 $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速 $D/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
0.5	1.250	2917	0.9	1.125	3497
0.7	1.192	3160			

从表 4-39 数据可以看出，采用泡沫敏化的乳化炸药爆速比较低，泡沫加入后能够增加乳化炸药的做功能力，提高炸药的感度。

4.3.2.4 复合敏化

单一的敏化剂各有优缺点，采用复合的敏化方式可以取长补短，用合适的成本生产出优质的乳化炸药。表 4-40 是采用复合敏化方式制备的乳化炸药的爆炸性能测试数据，表 4-41 是储存性能的测试结果。从表 4-40 和表 4-41 不难看出，复合敏化方式缓和了缺点，突出了优点，乳化炸药的爆轰性能指标高，形态好，储存稳定，成本较低，具有很高的产品性价比。例如，采用“珍珠岩 + 化学发泡”敏化的乳化炸药，可获得较高的爆轰指标与较好的炸药形态。“玻璃微球 + 化学发泡”敏化的乳化炸药，性能优异成本适宜。

表 4-40 复合敏化试验数据

敏化方式	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm	猛度/mm
珍珠岩 + 化学气泡	1.15	3806	5	16.4
(1)	1.02	4606	6	18.0
玻璃微球 + 化学气泡 (2)	1.06	4907	6	17.1
(3)	1.09	5052	6	22.6
珍珠岩 + 玻璃微球 + 化学气泡	1.13	4204	5	16.8

表 4-41 “玻璃微球 + 化学发泡” 敏化的乳化炸药储存性能

储存期/月	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/mm	殉爆距离/cm	储存期/月	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/mm	殉爆距离/cm
当日	4762	22.6	6	6	4673	18.9	4
1	4808	22.6	6	10	4167	17.0	4
3	4717	19.1	5	15	3818	16.4	3

表 4-42 是不同含量的膨胀珍珠岩和发泡剂复合形式对爆速影响的测试数据, 图 4-16 是根据表 4-42 中数据描绘的关系曲线, 由曲线可知膨胀珍珠岩含量为 2.91%、发泡剂含量为 0.118% 时, 乳化炸药的爆速最大。表 4-43 是复合敏化与分别采用单一珍珠岩和化学发泡敏化的乳化炸药的性能测试结果。复合敏化时, 先加入化学发泡剂水溶液 (添加温度为 $45 \sim 55^{\circ}\text{C}$), 混合均匀后加入计量好的珍珠岩继续搅拌 1min。

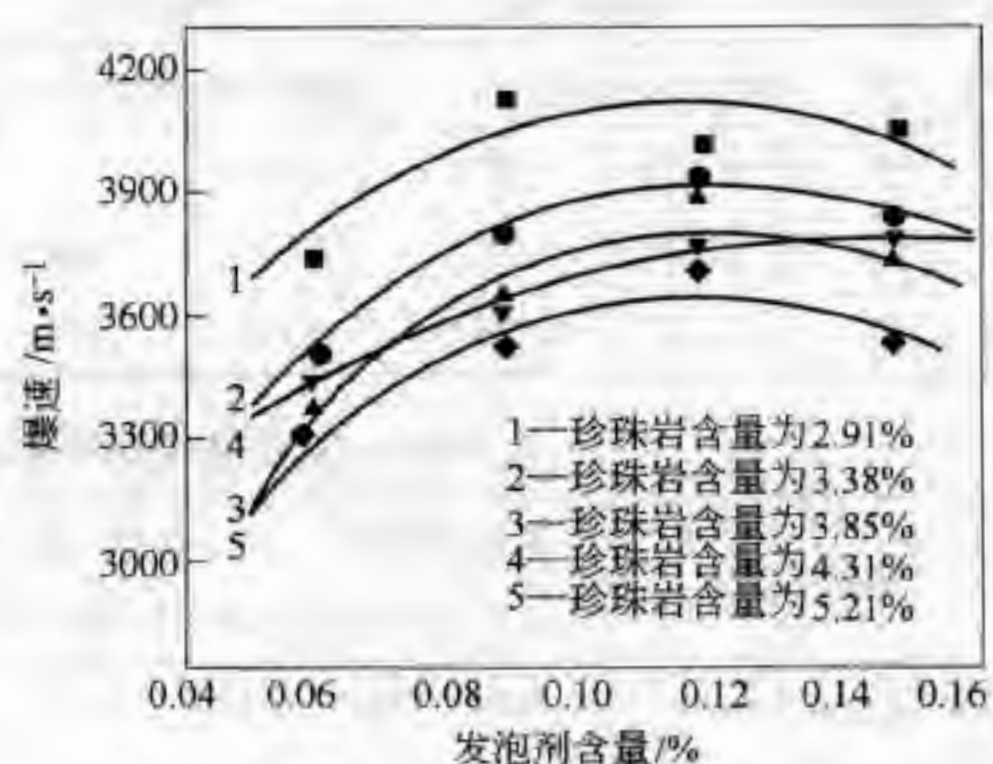


图 4-16 敏化剂含量与乳化炸药爆速的关系

表 4-42 发泡剂和膨胀珍珠岩含量及相应乳化炸药的爆速 (m/s)

膨胀珍珠岩 含量 (质量 分数) /%	发泡剂含量 (质量分数) /%				膨胀珍珠岩 含量 (质量 分数) /%	发泡剂含量 (质量分数) /%			
	0.06	0.09	0.12	0.15		0.06	0.09	0.12	0.15
2.91	3757	4184	4075	4082	4.31	3392	3604	3838	3816
3.38	3558	3887	3927	3833	5.21	3345	3545	3816	3595
3.85	3364	3653	3906	3803					

表 4-43 不同敏化剂的乳化炸药性能对比

敏化剂	膨胀珍珠岩	化学敏化	复合敏化	敏化剂	膨胀珍珠岩	化学敏化	复合敏化
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.08	1.08	1.09	殉爆距离/cm	7	8	8
药态	硬	偏软	硬	猛度/mm	14.9	16.8	16.3
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	3772	4534	4182	储存期/d	180	270	330

抚顺矿业集团有限责任公司十一厂, 采用上述复合敏化法生产了岩石型、露天型和煤矿许用型乳化炸药产品, 全部达到标准, 产品质量稳定, 并推广使用。生产实践表明, 复合敏化剂具有以下优点: (1) 能明显提高乳化炸药的爆轰性能; (2) 药体硬度大、成型好、易装药; (3) 降低了乳化炸药生产成本; (4) 提高了乳化炸药的储存期。

4.3.3 化学气泡调节乳化炸药密度的工业技术

利用某些物质在特定的条件下发生分解反应产生微小气泡, 来调节乳化炸药的密度, 提高其爆轰敏感度的方法称之为化学发泡方法。这种方法的特点是成本低, 操作简便快速, 但是储存稳定性较差 (指与以夹带气体的固体微粒, 如空心玻璃微球、空心树脂微球调节密度的方法相比)。为扬长避短, 科研人员对这种调节密度的方法进行了较多的试验

研究,使其获得了相当大的改进。

4.3.3.1 化学发泡敏化技术的优越性

为便于比较,表4-44~表4-46列出了分别采用膨胀珍珠岩和化学气泡敏化的乳化炸药的爆轰性能实测结果,其中表4-44是猛度和爆速的实测值。

表 4-44 猛度和爆速的实测值

炸药密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	膨胀珍珠岩		化学气泡		炸药密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	膨胀珍珠岩		化学气泡	
	猛度/mm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/mm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$		猛度/mm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/mm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
1.04	16.52	3534	19.85		1.24		2786	16.5	
1.12	15.80	3357	20.23	4985	1.31	12.48		10.75	
1.18	15.4	3584	20.60	4841					

表 4-45 膨胀珍珠岩和化学气泡在乳化炸药中的分布情况

观察项目	膨胀珍珠岩 ($\rho = 1.9\text{g}/\text{cm}^3$)	化学气泡 ($\rho = 1.20\text{g}/\text{cm}^3$)	观察项目	膨胀珍珠岩 ($\rho = 1.9\text{g}/\text{cm}^3$)	化学气泡 ($\rho = 1.20\text{g}/\text{cm}^3$)
敏化点直径/ μm	500~2000	3~5	最小间距/ μm	300	5
敏化点分布/个 $\cdot \text{cm}^{-3}$	90~100	1.9×10^5	平均间距/ μm	500	13
最大间距/ μm	2000	17			

表 4-46 乳化炸药的爆炸威力、殉爆距离和临界直径的实测值

项 目	膨胀珍珠岩	化学气泡	项 目	膨胀珍珠岩	化学气泡
密度 $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.06~1.18	1.12~1.25	殉爆距离/cm	7~19	5~11
爆炸威力/mL	302.5~304.5	347.4~380.0	临界直径/mm	20~26	12~14

表4-45列出了显微观察化学气泡和膨胀珍珠岩在乳化炸药中的分布情况。由表4-45可看出,化学气泡在炸药中的分布非常密,能够产生较多“热点”,而膨胀珍珠岩正好相反,这就使得化学气泡敏化的乳化炸药的爆速和猛度都比较高。

从表4-46可看出,化学气泡敏化的乳化炸药和膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药相比,爆炸威力较大,而殉爆距离和临界直径较小。

可见,化学发泡敏化的乳化炸药具有爆速高、爆炸威力大、成本低等优点。

4.3.3.2 化学发泡效果的影响因素

化学发泡敏化效果对化学气泡有如下要求:

(1) 大小合适。一般认为,化学气泡的直径在 $100\mu\text{m}$ 左右为最佳,小于 $100\mu\text{m}$ 的气泡应当控制在75%以上,气泡直径远大于 $100\mu\text{m}$ 时就变为无效气泡,无法形成有效的热点,且在装药过程中容易被破坏,在储存过程中容易集结逃逸。

(2) 分布均匀。化学气泡的分布均匀性对乳化炸药的整体爆轰性能和储存稳定性非常有利,尤其对于小直径乳化炸药的生产尤为重要。

(3) 储存稳定。化学气泡的稳定性,主要取决于油相的黏度等因素,直接关系着乳化炸药储存稳定性,不容忽视。

评价发泡敏化效果的主要技术指标有密度、爆轰性能和储存性能等。密度是乳化炸药的一个重要性能参数,也是体现发泡敏化效果的主要技术指标。一般地说,必须将乳胶基

质的密度由 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 左右调整到 $1.0 \sim 1.25\text{g}/\text{cm}^3$ ，才能成为具有雷管敏感度的炸药，使其具有较好的爆轰性能。因此，乳化炸药的密度直接体现了发泡敏化效果的好坏。爆轰性能是评价发泡敏化效果的最有说服力的技术指标，发泡的最终目的就是要获得相应的爆轰性能。而乳化炸药的储存稳定性直接影响其使用效果，因此储存性能也是评价发泡敏化效果的一个重要指标。

影响乳化炸药化学发泡敏化效果的因素很多，主要包括油相材料的性质及用量、乳胶基质的乳化深度、发泡材料及促进剂的性质与用量、发泡的温度及周围环境、发泡过程和包装等，这些因素的影响各不相同，互相牵连。

A 乳化剂和油相的影响

选择黏度较高、在常温下为固态的油相材料和选择更有效的乳化剂，可改善乳化炸药的发泡敏化效果。表 4-47 是分别采用两种乳化剂（以 A 和 B 表示）和将两种乳化剂混合，在相同生产工艺下的发泡敏化效果。表 4-48 是分别以油为主（占 75% 以上）和以蜡为主（占 75% 以上）及多种成分组合进行发泡的敏化效果。

表 4-47 相同工艺不同乳化剂的发泡敏化效果

乳化剂	比例 A : B	初始密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3 天后密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	最长储存期 /d	乳化剂	比例 A : B	初始密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3 天后密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	最长储存期 /d
A	2 : 0	1.19 ~ 1.25	1.02 ~ 1.05	120 ~ 150	A + B	1 : 1	1.22 ~ 1.27	1.10 ~ 1.18	180 ~ 240
B	0 : 2	1.25 ~ 1.32	1.16 ~ 1.22	240 ~ 360					

表 4-48 相同工艺不同油相组分的发泡敏化效果

油相材料	初始密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3 天后密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	最长储存期 /d	油相材料	初始密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3 天后密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	最长储存期 /d
以蜡为主	1.25 ~ 1.32	1.07 ~ 1.18	120 ~ 150	组合油相	1.23 ~ 1.30	1.07 ~ 1.12	150 ~ 290
以油为主	1.17 ~ 1.27	1.03 ~ 1.07	120 ~ 150				

由以上的试验结果可见，油相材料的黏度增加可使气泡变得较细，气泡的稳定性较好。

B 发泡剂添加温度的影响

发泡剂的添加温度是工艺的重要参数之一。与乳胶基质的温度和黏度有着密切关系，温度越高，乳胶体黏度越低，有利于敏化剂及气泡的分散传质和发泡反应速率的提高，但包裹气泡的能力较差，不利于吸留气泡，而且温度高时产气速度加快，容易形成不稳定的大气泡，易于在包装储存时损失，影响产品的初始性能及储存性能。例如，相同含量的同一种发泡剂分别在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 和 $80 \sim 85^\circ\text{C}$ 两种温度下进行发泡，乳化炸药的密度分别为 $1.25 \sim 1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.08 \sim 1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。温度太低，乳胶体黏度大，发泡反应速率慢，会造成气泡太小影响爆炸性能，对搅拌和装药带来不便，而且搅拌剪切作用还会造成不同程度的破乳，影响产品的储存性能。为了适于气泡成长、吸留及小药卷的装药、包装，敏化温度一般控制在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 为宜。当然，敏化温度的确定还与油相材料的物理性质有关，尤其是熔点，在实际生产中要考虑具体的配方和工艺条件。

C 发泡剂使用方式的影响

发泡剂可以直接使用，也可以制成发泡乳胶体（即发泡膏）使用，一般后者利于发泡

均匀细小,但有一定后效,表4-49是试验结果。

表 4-49 不同使用方式的发泡剂发泡效果

使用方式	初始密度 /g·cm ⁻³	3 天后密度 /g·cm ⁻³	5 天后密度 /g·cm ⁻³	使用方式	初始密度 /g·cm ⁻³	3 天后密度 /g·cm ⁻³	5 天后密度 /g·cm ⁻³
发泡乳胶体	1.25 ~ 1.28	1.18 ~ 1.22	1.10 ~ 1.17	发泡剂	1.20 ~ 1.25	1.15 ~ 1.20	1.04 ~ 1.12

D 搅拌强度、搅拌时间和装药方式的影响

搅拌作用可以使发泡体系各组分均匀地分散在乳胶基质中,并使其充分混合、接触,从而快速、有效地产生气泡。细小的气泡虽有较好的稳定性,但强烈的搅拌仍会对其产生不利影响。因此,混拌机的搅拌方式、转速、搅拌时间就显得尤为重要,要做到既能使各组分均匀分散,又不至于使产生的气泡大量逸出。

装药过程会破坏部分化学气泡,试验结果表明,分别用手工、挤压式和抽吸挤压式装药的密度减少值约为 0.05 ~ 0.08g/cm³、0.05 ~ 0.12g/cm³、0.07 ~ 0.15g/cm³。

E 发泡促进剂的影响

在众多的发泡促进剂中,常用的有两类:一类是酸性物质,如硝酸、盐酸、磷酸、醋酸、硬脂酸、软脂酸等;另一类是盐类物质,如硝酸铵、硫脲、硫氰酸铵等。一般而言,无机酸促进作用大,酸性越强,发泡越快,但对乳化炸药有不利影响;有机酸作用较小,发泡较慢,发泡效果较容易控制;盐类中胺盐作用较快,应该确定合理的用量。

F 发泡剂用量的影响

发泡剂用量的计算公式为:

$$K = \frac{1000 - \rho_B V_R}{\rho_B V_G} \quad (4-2)$$

式中 K ——发泡剂用量, g;

ρ_B ——设计的乳化炸药密度, g/cm³;

V_R ——每 kg 乳胶体的体积, cm³;

V_G ——发泡剂产气量, cm³/g。

根据式(4-2)可算出给定乳化炸药密度的发泡剂理论用量,考虑发泡温度和机械设备对气泡的部分破坏作用,加上一定的损失量,即得最终用量。如果后效较大,可适当减少发泡剂用量。

4.3.3.3 化学发泡剂的添加方式

前已述及,化学发泡剂添加到乳胶基质中的方式,大致有如下两种:一种方式是将发泡剂溶液乳化成油包水型乳胶体,然后使其与乳化炸药基质相混匀,从而获得均匀分布气泡的成品乳化炸药;另一种方式是在一定的温度和搅拌速度下将发泡剂溶液直接混入乳胶基质,经药卷装药后在特定温度下缓慢发泡调节密度,以获得储存比较稳定的均布气泡的药体。下面分别介绍相应的两个实例。

(1) 两种乳胶体混合产生均布气泡的乳化炸药。英国帝国化学公司戴维·威廉·普雷斯特在我国发明专利申请公开说明书(公开号 1036007A)中叙述了这种改进的乳化炸药的化学发泡法。这种方法是将产气剂与乳化炸药混合,所说的产气剂为油包水型乳化液,在其

不连续相中含有亚硝酸钠水溶液。亚硝酸钠与乳化炸药的不连续相中的硝酸铵反应产生分散于整个炸药中的微小气泡。此工艺中所用的乳化的产气剂的确切量是变化的，其具体用量取决于所制备的产品中欲要的最终密度和将乳化的产气剂加到此乳化炸药中时的温度。一般地说，混入乳化炸药混合物中的产气剂乳化液的量为 1% ~ 1.2%，其混入温度为 48 ~ 77℃。

乳化的产气剂按照乳化炸药的制备方法来制备，即将需要量的亚硝酸钠和选择性成分金属硝酸盐溶解在水中以制备水溶液，把此水溶液徐徐加到由油和乳化剂组成的混合物中，在高剪切力作用下，将其混合几分钟直到形成乳化液。将产气剂加入到乳化炸药前，活性成分亚硝酸钠是稳定的，随后则将与乳化炸药不连续相中的硝酸铵反应而产生气泡。产气反应的速度取决于混合程度、混合物的温度、介质的 pH 值及存在的催化剂等。乳化产气剂的组成，除亚硝酸钠、水、油和乳化剂外，还可含有其他选择性成分，如硝酸钠、硝酸钙、细分散的铝、染料、增稠剂和气泡稳定剂。各组分的选择原则是炸药各组分的氧平衡之和接近于零氧平衡，即在乳化的产气剂和乳化炸药中的燃料和氧化剂的量要正好能足以完全反应。最可取的是，乳化的产气剂本身就能配制成零氧平衡，这样就能在工艺过程中调节产气剂的量以控制气体生成量而对总的氧平衡又无影响。

实践表明，黏度相近的液体组合物比黏度不同的液体组合物混合更加容易而且完全。因此将两种分开的黏度相近的油包水型乳化液进行混合，即可达到混合充分而有效。现以下述实例来进一步说明这种方法的优越性：

配制若干份经乳化的含有不同量亚硝酸钠和其他组分的产气剂。将这些经乳化的产气剂和乳化炸药组合物混合，然后再装成药卷（直径为 25mm）。测定每一组合物的密度、最小起爆药量和爆速。经乳化的产气剂的组分（质量分数）列于表 4-50 中。试验所用的乳化炸药组合物的组成（质量分数）列于表 4-51 中。试验结果列于表 4-52 中。

表 4-50 乳化的产气剂的组成 (%)

NaNO ₂	NaNO ₃	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	油	表面活性剂 ^①	添加剂 ^②	
1.7	21.1	39.9	27.3	5.0	5.0 (1)	0.01	染料
2.2	22.1	29.7	36.0	5.0	5.0 (2)		
4.3	21.1	29.7	34.9	5.0	5.0 (2)	0.01	染料
12.7		52.3		30.0	5.0 (2)	0.01	染料
9.8		55.2		25.0	10.0 (2)		
9.8		54.6		25.0	10.0 (2)	0.6	琼脂
7.8		56.6		25.0	10.0 (2)	0.6	琼脂
7.8		57.2		25.0	10.0 (2)		
5.9		58.5		25.0	10.0 (2)	0.6	琼脂
7.8		57.2		30.0	5.0 (2)		
7.8		57.2		20.0	15.0 (2)		
6.5		57.9		30.0	5.0 (2)	0.6	琼脂
6.5		57.9		25.0	10.0 (2)	0.6	琼脂
6.5		57.9		20.0	15.0 (2)	0.6	琼脂
1.3	13.3	17.8	21.6	3.0	3.0 (2)	40.0	Al
1.9	9.0	12.7	15.0	2.1	2.1 (2)	57.2	Al

①美国 ICI 公司销售的聚合表面活性剂，牌号 B246；

②失水山梨糖醇单油酸酯。

表 4-51 试验用乳化炸药组合物的组成

(%)

组分名称	乳化炸药代号			组分名称	乳化炸药代号		
	A	B	C		A	B	C
表面活性剂	1.7	1.9	1.9	硝酸钙	4.7	4.7	4.5
碳质燃料	4.3	3.2	3.0	水	12.2	12.3	11.7
硝酸铵	62.1	62.7	59.4	铝			5.1
硝酸钠	15.0	15.2	14.4				

表 4-52 试验结果

乳化炸药	乳化液 (质量分数) /%	混合温度 /℃	产气组合物 (表 4-50 第一行) (质量分数) /%	密 度 /g · mL ⁻¹	所用的起爆 雷管号数 ^①	爆 速 /km · s ⁻¹
A	95	65	5	1.15	R-8	4.5
A	95	65	5	1.08	R-8	4.3
C	93	80	7	1.17	R-10	3.3
B	88	80	12	1.20	R-11	4.3
A	93	80	7	1.14	R-9	3.0
A	97	70	3	1.08	R-8	4.4
A	92	80	8	1.19	R-8	3.9
A	99	70	1	1.03	R-6	4.3
A	99	70	1	1.07	R-7	4.5
A	99	70	1	1.12	R-7	4.6
A	99	70	1	1.06	R-7	4.5
A	99	70	1	1.10	R-9	4.8
A	99	70	1	1.18	R-11	4.6
A	99	70	1	1.10	R-7	4.6
A	99	70	1	1.09	R-7	4.7
A	99	70	1	1.15	R-11	4.7
A	99	70	1	1.14	R-10	4.8
A	99	70	1	1.15	R-10	4.8

①设计的雷管 R-n 含 0.1g 起爆组合物和 $(n-3) \times 0.05\text{g}$ PETN, 所有性能均是在 5℃ 下测定的。

(2) 缓慢发泡调节密度的乳化炸药。北京矿冶研究总院于 1979 年首先研制了药体装填药卷后置于一定温度下缓慢发泡调节密度的生产工艺。这种工艺可概括为: 首先按配方和指定的温度要求制备两相预混合溶液——氧化剂盐饱和水溶液和碳氢燃料 (如油蜡) 混合液。在两相溶液混合前先将乳化剂添加到油蜡混合液中, 然后再于规定的流量 (30kg/min) 和搅拌强度 (线速度 12.4m/s) 下, 将水相溶液均匀泵入已盛油相的乳化器中, 借以形成稳定而均一的 W/O 型乳胶基质。混合乳化好的黏稠状乳胶体经输出管、过滤器泵送至掺和机中。在不断搅拌和给定的温度区间内将密度调整剂亚硝酸钠水溶液和其他固体燃料 (也可不加) 均衡加入其中。在蜗牛曲线型混拌机构的作用下, 各种物料上下前后翻转, 迅速掺和均匀。大家知道, 亚硝酸钠的分解发泡作用, 是基于亚硝酸钠与硝酸铵作用生成亚硝酸铵, 生成的亚硝酸铵是不稳定的, 在一定的温度范围内缓慢分解生成微小气泡, 均匀分布于药体中, 达到调节密度敏化的目的。由于在 W/O 型乳胶体中, 硝酸铵是以微细

液滴被油相薄膜包覆着的,因此在迅速掺和和药卷装填过程中,基本上不产生微小气泡,此时药体的密度通常保持在 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 左右,无雷管敏感度。如此装填好的药卷竖直置于药卷箱内,并迅速置于密度调节间内,在给定的温度区间内存放约 5h。在此过程中缓慢释出的硝酸铵与均匀布药体内的亚硝酸钠反应生成亚硝酸铵,后者迅速分解生成微小气泡充于药体中,使药体膨胀,其密度达到 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 左右,具有了雷管敏感度。

经验表明,通过这种缓慢化学发泡方式可以获得相当微细的气泡,并均匀分布于药体中,使炸药的储存稳定性得到显著的改善。但在实际操作时则必须注意以下几点:

1) 在装填药卷时应留有足够的空隙,以备化学发泡时膨胀的药体占用。在这里空隙的大小是相当重要的,膨胀药体的恰当充填是保持良好的爆炸性能的关键措施之一。

2) 这种缓慢化学发泡的速度既与密度调整间的温度有关,又与乳胶体的质量好坏密切相关。一般地说,发泡时温度偏高,发泡的速度就比较快,气泡也就偏大,炸药储存稳定性就差一些。若温度偏低,会使发泡时间过长,也对稳定性不利。适当的温度范围应是 $45\sim 55^\circ\text{C}$ 。就乳胶体来说,质量愈好者发泡的时间也就长一些,通常以不超过 6h 为宜。

3) 操作人员应对发泡的药体仔细观察,对于密度已经调节好的药卷应及时取出。此外,密度调节间应保持较好的通风和比较均衡的温度控制。

4.3.3.4 化学发泡敏化的机理

化学发泡机理基本上有两类,第一类是化学分解,即借助于水相的弱酸性环境和适当的温度,发泡剂发生分解反应而产生气泡;第二类是发泡剂与发泡促进剂(酸性物质)发生化学反应而产生气体。

概括地说,乳化炸药的化学发泡过程经历了发泡剂的传质、化学反应生成气体及气体扩散受阻形成气泡三个阶段。气泡的形成受着发泡速率、气体生成量和固泡能力的影响。其中发泡速率是控制发泡质量的关键因素。

发泡速率可由下式计算:

$$\gamma = \gamma_M + \gamma_R + \gamma_B \quad (4-3)$$

式中 γ ——发泡速率;

γ_M ——发泡剂传质速率;

γ_R ——化学反应生成气体速率;

γ_B ——气体成泡速率。

A 发泡剂的传质机制

在发泡剂的传质阶段,发泡剂穿过油—水相界面膜,进入内相。由于分散相粒径一般均小于 $10\mu\text{m}$,且发泡剂溶液体积分数远小于水相的体积分数,因而发泡剂自内相表面向内的扩散可以忽略。 γ_M 近似为发泡剂在连续相和表面活性剂膜内的传质速率。

由于界面膜的厚度在 20nm 以上,可见与油相不混溶的发泡剂溶液是难以渗透至分散相内的。它的传质将主要以紊流对流方式进行。然而该种传质还将发生发泡剂的乳化及胶滴重组等物理化学变化。显然 γ_M 与乳胶中残余的乳化剂量、乳化剂和油相的性质(如张力、黏度等),以及搅拌条件相关。其中以搅拌速率为决定因素。根据紊流传质的特点, γ_M 与搅拌转速 n 有下述关系:

$$\gamma_M \propto Kn^m, \quad n > n_0 \quad (4-4)$$

式中 K ——转速因子;

m ——转速指数, $m > 1$;

n ——搅拌转速;

n_0 ——产生紊流的临界转速。

可见, 随着转速 n 提高, 传质速率 γ_M 增大。

B 发泡化学反应速率

$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NaNO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 体系的反应速率 γ_R 可由下式求得:

$$\gamma_R = k_1 a b e^{-k_1 a + \frac{K_w b}{K_a d}} \quad (4-5)$$

式中 a —— $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NaNO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 体系中 H_2O 的初始浓度;

b ——该体系中 NO_2^- 的初始浓度, 即 $[\text{NO}_2^-]$;

d ——体系 $[\text{H}^+]$;

k_1 —— NO_2^- 和 H_2O 的正反应速率常数;

K_w ——水的离子积;

K_a —— NO_2^- 和 H_2O 反应的平衡常数。

由上式可知, γ_R 与 $[\text{NO}_2^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ 等因素有关, 同时由于反应过程要吸收热量, 所以也与温度 T 有关。

至于 $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—RNH}_2\text{—NaNO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 反应体系, RNH_2 为发泡促进剂 (如尿素、硫脲等), 该体系的反应速率 γ_R 为:

$$\gamma_R = k[\text{H}^+][\text{RNH}_2] \quad (4-6)$$

式中 k ——反应速率常数。

C 气体扩散成泡机制

惰性气体 N_2 在内相生成后, 是以分子扩散机制向外扩散的。就成泡而言, 要求气体微团越过界面膜后, 即在残余乳化剂作用下, 形成 G/O 型微滴。这里关联两个问题: 成泡速率和固泡能力。

成泡速率取决于两个因素: 表面活性剂的张力降和油相阻力大小。当表面活性剂确定时, γ_R 决定于连续相的阻力。残余的表面活性剂分布在连续相内, 气体微团被“羁留”形成气泡, 需要足够的表面活性剂胶束来包覆。油相黏度越大, 阻力也越大, 气体扩散愈缓慢, γ_R 愈小。然而, 油相阻力的增加, 固泡、稳泡能力却增强了。

4.3.3.5 化学发泡的后效作用与解决措施

A 化学发泡的后效作用

通常使用的化学发泡剂为 NaNO_2 , 具有成本低、易于自动化作业等优点。经验表明, 如果发泡条件控制得当, 可以得到较好的爆轰性能。但因发泡温度、发泡时间等因素不易控制, 致使发泡效果不理想, 进而影响乳化炸药的爆轰性能的情况也时有发生。 NaNO_2 化学发泡的二次低温发泡技术, 需要将高温乳胶强冷却, 发泡时间长, 后效作用大, 药卷常被胀裂, 密度不易控制等。总的来讲, 主要存在如下几方面的不足:

(1) NaNO_2 加入乳胶体之后, 发泡速度慢, 需要保温一段时间, 才能达到要求的敏化效果。这样就造成工序中断, 难以实现乳化炸药的装药、封口、包装的连续化生产, 影响生产效率, 而且相应的保温工房和设备增加了能耗和生产、管理成本。

(2) 存在一定的后效作用。所谓“后效”，是指乳化炸药产品在储存过程中，药体膨胀、药卷胀裂、出水变稀、爆炸性能下降的现象。有人认为，产生后效的根本原因，是药体中有过剩的发泡剂 (NaNO_2)，根据 $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{NaNO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 反应体系的发泡机理，在理论上推算出 1t 乳胶基质需要 700 ~ 800g 的 NaNO_2 ，而一般的敏化工艺 NaNO_2 用量为 0.2% ~ 0.5%，即每吨乳胶基质中 NaNO_2 的加入量为 2000 ~ 5000g。这就使得发泡工艺完成之后，药体中还有过剩的发泡剂存在，在成品乳化炸药存放期间，在一定的温度和浓度下，过剩的发泡剂继续不断而缓慢地产生化学气泡，从而使药体膨胀、气泡聚集变大并逸出。

B 后效作用的解决措施

工业上为了解决化学气泡敏化的后效问题，提出了多种措施。比如，采用定温、定量和定时的发泡技术；高 pH 值高温发泡技术；提高出药温度；采用有机发泡剂；以及快速化学发泡技术等。都有一定的参考价值，在此分别作简单介绍。由于快速化学发泡技术备受人们推崇，将在这之后专门予以介绍。

a 定温、定量和定时的发泡技术

所谓“定温”是指确定发泡剂投入和包装时的温度；“定量”是指确定发泡剂及促进剂用量；“定时”指控制混合和包装，以及从混合至包装的各过程的操作时间。具体实施方法是：根据乳化炸药的配方、工艺条件和性能要求，确定合理的发泡和包装温度，计算出发泡剂及促进剂用量，调整混合和包装时间，最后通过对温度及用量参数的现场微调，即可确定最优发泡配方和工艺参数。

据文献介绍，采用该技术，可保证发泡适宜，乳化炸药产品直接包装，不必保温和降温，爆炸性能和储存稳定性均良好，在间断式和连续式生产线上都适用。

b 高 pH 值高温发泡技术

在较低 pH 值时，高温发泡速率 γ_R 和搅拌转速 n 过大，反应过速，造成大气泡的产生，或气体未及时成泡即逃逸出外相，导致发泡质量低劣。图 4-17 是 γ_R 与 T 、pH 值的相关曲线，由图 4-17 可知， T 和 pH 值两者对 γ_R 的贡献可以互补和平衡。利用这种平衡关系，可以通过提高体系的 pH 值，来降低高温所导致的高反应速率 γ_R ，从而减少气体生成量，达到控制发泡的目的。

图 4-18 是发泡温度为 80 ~ 85℃ 的化学发泡试验结果。曲线中 LM 段并非气泡不够，而

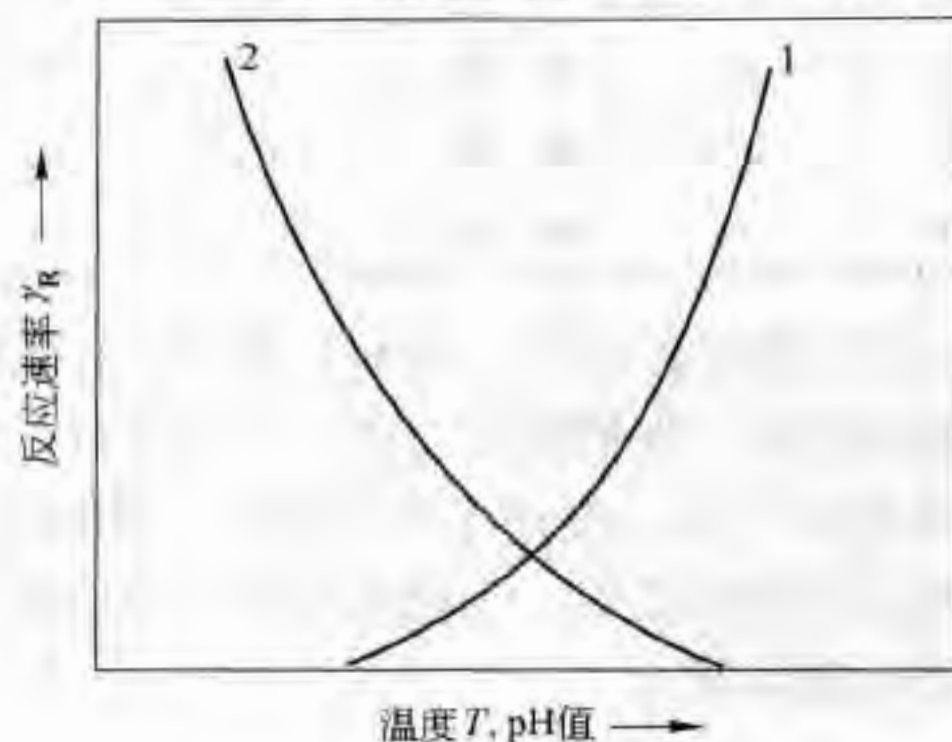


图 4-17 T 、pH 值对 γ_R 的平衡关系
1— γ_R - T 相关曲线；2— γ_R -pH 值相关曲线

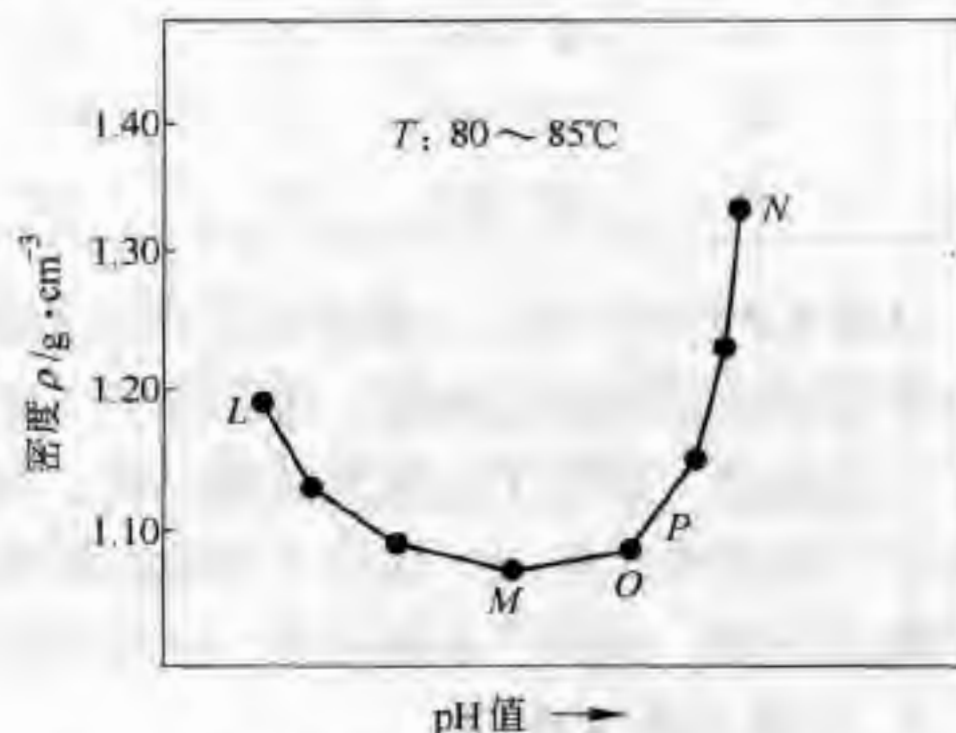


图 4-18 高温时 pH 值对发泡效果的影响

是气泡在曾形成后逐渐破灭的结果。在 MN 段可见随 pH 值的提高, γ_R 、 n 减小, 炸药密度呈正常上升趋势, 气泡质量逐渐转好。在 MN 段间显然 OP 段是我们所需要的, 此时炸药密度合理, 气泡大小合适, 分布均匀。根据炸药的不同用途, ρ 可以确定在具有雷管感度的 $1.08 \sim 1.12\text{g/cm}^3$ 之间, 也可以确定在大直径炮孔爆破的 1.25g/cm^3 左右。据文献介绍, 这种高温发泡技术不仅工艺简单, 成本低廉, 而且克服了二次低温发泡技术的不足。不用强冷却, 发泡时间短, 无后效, 密度易控制。

c 提高出药温度

据文献报道, 适当提高乳化炸药的出药温度可以有效地克服后效作用。但若温度提高过高, 黏度太小, 有可能出现气泡逃逸, 而且提高了乳化炸药的敏感度, 生产安全性降低。所以, 出药温度的提高幅度一定要控制。

表 4-53 是出药温度分别为 45°C 和 55°C 时, 乳化炸药发泡效果的试验测试结果。其测试方法为, 分别在两出药温度的生产线上, 各随机抽取 20 支成品药卷。药卷药面与药卷折口处的距离控制在 10mm 左右, 并对刚装填的药卷药面与药卷折口处距离进行测量编号, 存放 7d 后再进行观察, 测量药卷药面与药卷折口的距离, 从而可以确定发泡效果的优劣。

表 4-53 出药温度不同对发泡效果的影响

编号	出药温度 45°C		出药温度 55°C		编号	出药温度 45°C		出药温度 55°C	
	药卷药面与折口距离 /mm	7d 后的结果 /mm	药卷药面与折口距离 /mm	7d 后的结果 /mm		药卷药面与折口距离 /mm	7d 后的结果 /mm	药卷药面与折口距离 /mm	7d 后的结果 /mm
1	11	鼓 胀	10	10	11	9	鼓 胀	10	10
2	10	鼓 胀	9	10	12	8	鼓 胀	10	9
3	10	鼓 胀	10	10	13	11	鼓 胀	11	11
4	11	鼓 胀	11	12	14	10	鼓 胀	11	11
5	9	鼓 胀	11	11	15	10	鼓 胀	11	12
6	10	鼓 胀	10	10	16	10	鼓 胀	10	10
7	11	鼓 胀	10	11	17	11	鼓 胀	10	10
8	11	鼓 胀	10	10	18	11	鼓 胀	9	10
9	10	鼓 胀	10	11	19	11	鼓 胀	10	10
10	11	鼓 胀	10	10	20	10	鼓 胀	10	10

从表 4-53 可以看出, 将乳化炸药出药温度由 45°C 提高至 55°C , 基本上克服了乳化炸药化学发泡敏化的后效问题。这是由于, 温度的提高有利于发泡剂反应向正方向进行, 提高了反应速度, 降低了乳化炸药的黏度, 减小发泡阻滞作用, 提高了小气泡内气体温度, 增加了气泡内气体压力, 加速了气泡的形成; 在温度逐渐降低后, 气泡内气体压力随着温度下降而下降, 达到了平衡效果, 从而克服了发泡后效问题。

d 采用有机发泡剂

该技术利用有机物质分解产生的微细气泡与较高的可变搅拌速度相配合, 使其获得稳定、均匀分布气泡的药体。王勝震、王成禹等人在我国发明专利申请公开说明书 (公开号

CN1036384A) 中提出了有机发泡剂敏化的岩石型乳化炸药。据称, 此种乳化炸药中敏化气泡细致, 直径为 $5 \sim 15 \mu\text{m}$, 分布均匀, 敏化过程时间短, 敏化后效作用小, 自然储存期可达 1 年。用这种有机发泡剂敏化后的乳化炸药不怕挤压, 装药过程容易实现机械化, 可以连续生产。

有机发泡剂的含量为整个药体的 $0.1\% \sim 0.5\%$, 其投料温度是 $50 \sim 70^\circ\text{C}$, 搅拌 $5 \sim 10\text{min}$ 。在制备过程中, 其乳化搅拌速度和时间是可变的。通常分三个阶段, 即: 先以 $500 \sim 700\text{r/min}$ 的转速搅拌 $1 \sim 3\text{min}$, 再以 $1300 \sim 1500\text{r/min}$ 的转速搅拌 $5 \sim 9\text{min}$, 最后以 $500 \sim 700\text{r/min}$ 的转速搅拌 $1 \sim 3\text{min}$ 。

该型乳化炸药的具体配方如下:

硝酸铵	$65\% \sim 70\%$
硝酸钠	$10\% \sim 15\%$
尿 素	$1\% \sim 3\%$
水	$10\% \sim 12\%$
复合乳化剂	$1.8\% \sim 2.3\%$
复合燃料油	$4.0\% \sim 4.5\%$ (其中凡士林 40% , 石蜡 40% , 机油 20%)
有机发泡剂	$0.05\% \sim 1.00\%$

大多数有机发泡剂例如 AIBN、BSH、BDSH、DPT 等通常是易燃物质, 因而用于炸药中必须考虑其安全性。如果发泡剂体系中有至少一种组分是易燃物质, 可以通过发泡剂与乳胶的混触实验来确定其安全性, 具体操作为: 制备 1kg 乳胶基质, 称取 20g 放入试管底部, 再称取 5g 发泡剂在试管内与乳胶表面充分接触, 将试管置于一定温度的恒温水浴中, 用热电偶和记录仪记录试样温度, 观察发泡剂的分解情况, 记录发泡剂从放入水浴到发火的时间 (称为发火等待时间)。根据发火等待时间的大小可以比较和评价有机发泡剂的安全性。

4.3.3.6 快速化学发泡技术

采用快速发泡技术能够克服普通发泡的不足, 得到性能优良、储存稳定、密度可控的乳化炸药产品。该技术一般采用几种发泡剂复合和添加促进剂的方法。其关键是提高发泡体系的反应速率和发泡剂的传质分散速度。

(1) 吉林辽源矿务局十四厂研制的快速发泡剂。该物质是由无机和有机复合的发泡剂。发泡材料的比例、发泡时间、发泡剂和促进剂的混拌时间等, 都可根据要求和各厂家的工艺与配方进行调节, 以达到敏化的最佳效果。该快速发泡剂的加入量一般为 $0.1\% \sim 0.2\%$, 添加温度为 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 时最佳。

据介绍, 这种快速化学发泡技术工艺简单, 材料易购, 有一整套严格的指标检测手段, 能够将产品系列化, 可满足矿山爆破、井下回采、巷道掘进和光面爆破等的要求。表 4-54 ~ 表 4-56 分别是该厂用不同敏化方式生产的乳化炸药的性能测试结果和成本比较。

表 4-54 不同敏化方式乳化炸药的性能比较 (三级煤矿)

敏化方式	爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度 $/\text{mm}$	殉爆距离 $/\text{cm}$	储存期 $/\text{月}$	药态	敏化方式	爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度 $/\text{mm}$	殉爆距离 $/\text{cm}$	储存期 $/\text{月}$	药态
珍珠岩	3250	12	4	<3	软	快速化学发泡	3650	15	6	>6	硬
亚硝酸钠	3440	14	6	<4	硬						

表 4-55 主要性能测试结果

项 目	二级岩石型		三级煤矿型	
	部 标	实测范围	部 标	实测范围
药卷密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.95 ~ 1.25	1.0 ~ 1.2	0.95 ~ 1.25	1.0 ~ 1.15
炸药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.0 ~ 1.3	1.1 ~ 1.2	1.0 ~ 1.3	1.10 ~ 1.15
殉爆距离/cm	≥ 3	6 ~ 14	≥ 2	5 ~ 12
猛度/mm	≥ 12	14 ~ 20	≥ 8	12 ~ 15
做功能力/mL	≥ 260	300 ~ 340	≥ 220	240 ~ 280
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	≥ 3000	4200 ~ 4600	≥ 2500	2800 ~ 3600
有毒气体/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	≤ 80	35 ~ 45	≤ 80	40 ~ 45
沼气安全度(450g)			0/5 或 1/15	0/5
热感度	合 格	合 格	合 格	合 格
摩擦感度	≤ 8	0	≤ 8	0
撞击感度	≤ 8	0	≤ 8	0
枪击感度	合 格	合 格	合 格	合 格
储存期/月	6	8 ~ 12	4	6 ~ 8

表 4-56 不同敏化方式成本对比

敏化方式	含量 (质量分数) /%	每吨乳化炸药 所需成本/元	敏化方式	含量 (质量分数) /%	每吨乳化炸药 所需成本/元
膨胀珍珠岩	4.2	126	快速化学发泡	0.2	35
玻璃微球	3.5	245			

由表 4-56 可见, 采用快速发泡剂的生产成本, 明显比采用夹带气体的固体微粒作敏化剂小很多, 而且减少了珍珠岩、玻璃微球的运输、存放成本。与普通的化学发泡工艺相比, 可减少保温房的投资及保温过程中的搬运、控温成本, 降低工房的存药量, 减轻工人的劳动强度, 为乳化炸药的连续化生产创造条件。

(2) 北京矿冶研究总院研制的复合发泡剂。该复合发泡剂是由两种有机发泡剂按照一定比例混合而成的淡黄色粉末状物质。整个发泡体系除了发泡剂之外, 还有发泡助剂和气泡稳定剂。发泡助剂是一种复盐, 呈白色粉末状, 可溶于水。气泡稳定剂是一种白色结晶状物质, 也可溶于水, 其水溶液呈碱性。该复合有机发泡剂在助剂的作用下, 分解温度可大幅度降低。

复合有机发泡剂的量决定着生成气泡的多少, 发泡助剂的量决定着产生气泡的速度, 同时也影响着生成气泡的大小, 而稳定剂的存在则有效地抑制了发泡的后效。当复合有机发泡剂的量超过 0.6%, 而且继续增加时, 就会快速地产生过多过大的气泡, 随着机械搅拌作用的进行, 这些过大的气泡便会聚集、逸出, 使炸药密度偏大。如果发泡剂的含量小于 0.4%, 则达不到要求的密度。因此, 发泡剂的添加量应该在一个合理的范围内。发泡助剂的添加量在一定范围 (0% ~ 0.10%) 内增加时, 产气速度明显加快, 乳化炸药的密度显著降低; 当助剂的量为 0.10% ~ 0.15% 时, 产生的气泡泡体均匀、细小, 稳定性好, 爆轰性能优良, 随着助剂量的进一步增加, 炸药的密度反而呈上升趋势, 这同样是由于产气速度过快, 气泡泡体过大, 在机械搅拌作用下, 气泡聚集逸出的缘故。稳定剂的存在能够有效地抑制发泡的后效, 但必须把握添加时机, 过早地加入会影响发泡速度甚至不能达

到所要求的密度。通常是在发泡剂加入 3min 后再加稳定剂。发泡体系各组分所占比例分别为：复合有机发泡剂 0.4% ~ 0.6%；发泡助剂 0.08% ~ 0.15%；稳定剂 0.2% ~ 0.4%。

采用该技术后，发泡速度加快，气泡细小，无后效，生产的乳化炸药爆轰性能提高，同时取消了恒温发泡房，简化了生产环节，缩短了生产周期，提高了产量，改善了劳动环境。图 4-19 给出与普通化学发泡工艺相对比的快速化学发泡工艺示意图。



图 4-19 快速化学发泡与普通发泡工艺流程对比

1—普通化学发泡工艺；2—快速化学发泡工艺

该发泡技术是在混拌罐中依靠设定的温度和机械掺和作用进行的，避免了人为的观测与温控等因素的影响，获得的乳化炸药爆轰性能指标高且较稳定。表 4-57 列出分别采用普通发泡和快速发泡技术敏化的乳化炸药性能指标。

表 4-57 快速发泡与普通发泡工艺生产的乳化炸药性能对比

发 泡 法	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	殉爆距离/cm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/mm
普通发泡	1.00 ~ 1.15	6 ~ 7	3800 ~ 4400	17 ~ 18
快速发泡	1.05 ~ 1.20	7 ~ 9	4200 ~ 4900	17 ~ 19

采用该快速化学发泡生产的乳化炸药的储存性能列于表 4-58，其中每组测试了两个数据。

表 4-58 快速化学发泡制备的乳化炸药储存期内的性能指标

储存时间/月	初始性能		2		4		7	
殉爆距离/cm	10	8	6	6	5	4	4	4
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4959	4846	4464	4484	4385	4201	4273	4405
猛度/mm	18.86	19.32					16.24	16.38

4.3.3.7 化学气泡的稳定性

敏化气泡是乳化炸药得以可靠起爆及爆轰波迅速传播的前提，要使乳化炸药性能稳定，保持敏化气泡的稳定是必要条件。在乳化炸药的储存过程中，由于敏化气泡的减少或消失，即使是在乳胶体状态良好的情况下，乳化炸药的储存性能也会受到影响，难以正常起爆和爆轰。所谓敏化气泡的稳定性，就是气泡生成的持久性，也就是说气泡存在“寿命”的长短。由于气泡是一种热力学的不稳定体系，本质上最终以破灭而告终。这主要是由于气泡破坏时，体系的总表面积减少，自由能降低。因此，气泡的生存从开始就向着破

灭的方向自发地进行, 气泡的破灭过程主要是隔开气体的液膜由厚变薄直至破裂的过程。因此, 气泡的稳定性主要取决于液膜强度和气泡排斥液膜的快慢。更进一步地讲, 其稳定性取决于液膜的厚度和表面膜强度。

敏化气泡的稳定受许多因素影响, 不仅与外相介质、乳胶体的黏度、敏化材料等有关, 而且与敏化工艺及条件密切相关。这些因素集中表现在包覆敏化气泡的乳胶体的液膜强度上, 液膜强度越大, 分散在其中的气泡就越难破灭, 或者说气泡破灭所需的时间越长。业已证明, 表面张力和表面黏度对气泡的稳定性起较大的影响作用。

(1) 表面张力对气泡稳定性的影响。气泡形成时, 伴随着液体表面积增加, 体系的能量也相应增加。气泡破灭时, 体系的能量相应地下降。因此, 人们往往容易以液体的表面张力作为影响气泡形成及稳定性的因素。在一些常见的现象里, 确实也可以看到这样的实例。如纯水的表面张力大, 不能形成气泡 (准确地说是泡沫), 当肥皂溶于水后, 表面张力大为降低, 不仅能形成气泡, 而且较稳定。但单纯的表面张力这一因素并不能充分说明气泡的稳定性。因为有些纯有机液体如乙醇、正己烷等, 它们的表面张力 (一般为 $20 \times 10^{-5} \text{N}$) 比纯水低得多, 甚至低于肥皂水溶液, 但也不能形成稳定的气泡。

上述分析表明, 低的表面张力对于气泡的形成比较有利。因此, 在乳化炸药的制备过程中或在发泡剂溶液中, 添加一些表面活性剂如十二烷基硫酸钠和 6503 等, 对于气泡的稳定性并无多大的作用, 但对促进气泡的形成具有一定的效果。

(2) 黏度对气泡稳定性的影响。决定气泡稳定性的关键因素, 在于包覆气泡的液膜强度, 而液膜的强度决定于表面吸附膜的坚固性。实验时, 常以表面黏度为其量度。表 4-59 为几种表面活性剂水溶液的表面黏度与气泡寿命的关系。

表 4-59 气泡寿命与有关参数的关系

表面活性剂	表面张力 γ / $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	黏度 η / $\text{Pa} \cdot \text{s}$	气泡寿命 t /min	表面活性剂	表面张力 γ / $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	黏度 η / $\text{Pa} \cdot \text{s}$	气泡寿命 t /min
Triton X-100	3.05×10^{-2}		60	月桂酸钾	3.50×10^{-2}	39×10^{-4}	2200
Santomerse 3	3.25×10^{-2}	3×10^{-4}	440	十二烷基硫酸钠	2.36×10^{-2}	55×10^{-4}	6100
E607 L	2.56×10^{-2}	4×10^{-4}	1650				

表 4-59 数据表明, 表面张力与气泡寿命并无确定关系; 而表面黏度大, 溶液所形成的气泡寿命也较长, 因此提高表面黏度有利于气泡寿命增加。也就是说, 有利于气泡的稳定。例如, 在月桂酸钠水溶液中加入月桂醇或月桂异丙醇时, 能够产生稳定气泡作用, 使气泡的寿命显著增加, 表面黏度也相应增加。在乳化炸药中加入高强度的油相材料, 可以改善乳胶体的外相强度, 使之作为气体 (即分散相) 的外相时获得高的表面黏度, 增加表面膜强度, 从而提高炸药的储存性能。

因此, 提高乳胶体的液膜强度, 是维持敏化气泡稳定的主要途径。而乳胶体的液膜强度则取决于乳化炸药油包水型乳化液的外相强度, 除了选择高强度的外相材料可以有效减缓气泡破灭的自发行为之外, 降低敏化工艺温度, 可以增加胶体在敏化工艺下的黏度, 增加气泡逸出阻力, 提高胶体吸附气泡的能力。另外, 添加少量固体粉末, 同样能够增加乳胶体的外相强度和稠度, 减缓了敏化气泡由小变大直至破灭的自发行为, 以下分别予以介绍。

1) 提高乳胶体的外相强度。在乳化炸药中,敏化气泡具有由小变大直至破灭的趋势(即自由能减少的趋势),若增加乳胶体的外相强度,可以增加气泡液膜的外相强度。同时,增加了气泡的外部压力,减小了气泡的内外压差,因而使气泡由小变大直至破灭的趋势得到有效地延缓。例如,在油相材料中添加0.5%的高聚物,明显增强了乳胶体的外相强度,乳胶体的拉伸性能也得到改变,制备的乳化炸药采用化学发泡敏化方式时,储存性能可由7个月增加至11个月,采用固体空心微球敏化的乳化炸药也由6个月增加至10个月。

2) 降低敏化工艺温度。如上所述,表面黏度是衡量液膜强度的量度,表面黏度越高,包覆气泡的液膜强度越大,气泡也就越稳定。对乳胶体来讲黏度与温度成反比,温度越高,黏度越低。表4-60为乳胶体黏度与温度的关系,数据由NDJ-79型旋转黏度计测得。表4-60的数据表明,温度越低,乳胶体的黏度越大。因此,在保证能够实现敏化的前提下,适当降低敏化温度也是有效保持气泡稳定性的途径。

表 4-60 乳胶基质温度与黏度的关系

温度/℃	25	40	60	80
黏度/Pa·s	820	570	170	150

3) 添加适量的固体粉末。固体粉末对乳化炸药的稳定作用许多文献都有报道,其主要原理是固体粉末的添加,在油水界面形成了坚固稳定的界面膜,使得包覆敏化气泡的分散相介质的表面黏度增加。表面膜强度增加,因而敏化气泡更加稳定。表4-61是两种不同配方乳化炸药的储存性能试验结果,它们的差别在于配方B中添加了0.5%的惰性固体粉末。

表 4-61 两种配方乳化炸药的储存性能对比

储存时间 /d	配方 A		配方 B		储存时间 /d	配方 A		配方 B	
	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆/cm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆/cm		爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆/cm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆/cm
30	4521	5	4157	5	180	3862	4	4073	4
60	4473	5	4132	5	240	3900	3	3970	4
120	4213	4	4363	4	300	拒爆	拒爆	3875	3

表4-61的结果表明,添加少量的固体粉末,炸药的储存性能明显增加,B配方的样品储存达10个月仍然具有较好的爆轰性能。这主要是因为固体粉末促进了外相强度的稳定,从而保持了气泡的稳定。虽然固体粉末也能促进乳胶体的稳定,但更主要的是保持了气泡的稳定。这一点从药卷的显微观察能够看出,即储存失效的乳化炸药,尽管有些胶体还未出现析晶现象,敏化气泡已经几乎消失。

4.4 油包水型乳化剂

4.4.1 概述

4.4.1.1 乳化剂的选择

不言而喻,油包水型乳化剂是乳化炸药的关键组分,其种类、性能指标和含量均对乳

化体系的质量、内相粒子大小、稳定性及爆轰性能有显著的影响。实践已经表明，乳化剂含量通常约占炸药总质量的 0.5% ~ 2.5%，含量虽少，但所起的作用则是牵一发而动全身的。也就是说，乳化炸药的质量——无机氧化剂盐水溶液与碳质燃料的乳化效率主要取决于所选用的乳化剂的种类、活性及其搭配，因此比较恰当地选用合适的乳化剂是非常重要的。一般地说，乳化剂的选择是与它在乳化炸药中所起的作用密切相关的。著者认为，下列几点可供实际选用乳化剂时借鉴参考：

(1) 乳化剂的 HLB 值。乳化炸药基质是典型的油包水型乳化体系。由第 2 章表 2-20 可知，用于制备乳化炸药的乳化剂的 HLB 值应处于 3 ~ 6 之间，这种要求使用非离子型表面活性乳化剂比较容易满足。例如，非离子型的失水山梨糖醇单油酸酯的 HLB 值为 4.3，用于制备乳化炸药是十分有效的，在国内外的乳化炸药配方中也是使用得相当广泛的。实践已经表明，乳化剂的 HLB 值适宜与否，对于以最少量的乳化剂来获得储存稳定的乳化炸药是非常重要的。然而也应注意到，乳化炸药是一个相当复杂的多组分体系，随着添加剂的种类和数量的不同，以及温度的变化等，乳化剂的 HLB 值实际上还会稍有变化，也在一定程度上影响其稳定性。这就需要在实际工作中，注意调整乳化剂的 HLB 值，以适应体系组分的变化。

表 4-62 列述了部分工业用途的产品的制备中所需乳化剂的 HLB 值，可作为一个概略的参考资料。但是当乳化时，乳化剂的种类和用量还要受分散相和连续相的成分组成及其含量的关系所制约。也就是说，选择、计算乳化剂的 HLB 值时，有必要考虑到每个成分的组成。事实上，虽然 HLB 值为 3 ~ 6 的乳化剂多数能在氧化剂水溶液中形成 W/O 型乳化液，但所形成的乳化液的稳定性却有质的差别。这是因为不同的乳化剂所构成的界面膜的强度和紧密程序不同所造成的。研究表明，如果选用的乳化剂的主链结构与所使用的油相结构相近或相似，那么两者就可能有较大的亲和力，它们所形成的界面膜的强度和紧密程度必定增大，从而导致整个乳化体系的稳定性增强。故而，乳化炸药界面膜形成的临界条件对乳化炸药稳定性和能量释放速率至关重要。表 4-63 是各种亲油性物质的乳化、增溶所需的乳化剂的最佳 HLB 值。这些物质是工业上广泛应用的，知晓该表列述的物质与相应的数据对选用乳化剂是有益的。

表 4-62 部分工业用途的产品所需的 HLB 值

用 途	所需的 HLB	活性剂用量 (质量分数) /%	用 途	所需的 HLB	活性剂用量 (质量分数) /%
汽车光泽乳化用光泽剂	13	3	矿物油体系家具用光泽剂	11	7
洁净用抛光	16	5	钎焊焊剂抛光	9	10
磨 床	15	3	离型剂	13	5 ~ 8
润滑油	4		切削油	10	
矿物油体系切削油乳化	11		水分散石蜡 (黄蜡)	11	
微晶蜡、石蜡、黄蜡	10		防虫剂	4	
消泡剂	1 ~ 9		焊锡用溶剂	9 ~ 16	2
阻止室内臭气	15 ~ 17	14	水溶性乳胶油漆	14 ~ 16	1 ~ 2
电镀用溶液	10		家具用喷漆乳胶	15	

表 4-63 各种物质的乳化、增溶所需的 HLB 值

油 相 物 质	所需的 HLB 值		油 相 物 质	所需的 HLB 值	
	乳 化			乳 化	
	W/O	O/W		W/O	O/W
煤 油	6 ~ 9	(12.5)	棉子油	8	7.5
锭子油		12 ~ 14	大豆油		12 ~ 14
机器油		10 ~ 13	菜子油		7 ~ 9
液体石蜡	6 ~ 9	12 ~ 14	棕榈油		7 ~ 9
固体石蜡		11 ~ 13	牛 脂		7 ~ 9
凡士林		10 ~ 13	羊毛脂		14 ~ 16
矿物油 (轻质)	4	10	脂肪酸酯		11 ~ 13
矿物油 (重质)	4	10 ~ 12	蓖麻脂肪酸甲酯		11 ~ 13
矿物油 (油密封)	4	10.5	二甲基酞酸酯		15
防锈油		10.5	精 油		15
石 油	4	10.5	二硫化碳		16 ~ 18
杂酚油 (1 号)		12 ~ 14	三氯乙烯		16 ~ 18
柏 油		12 ~ 14	四氯化碳		16 ~ 18
棕榈蜡		(14.5)	邻苯基酚		15.5
蜡		14 ~ 16	邻二氯苯		(13)
石 蜡	4	9	苯	(13)	
木 蜡		12 ~ 14	樟脑油	(13)	
十八烷基酸		17	二甲苯	(13)	
油 酸	7 ~ 11	16 ~ 18	粗汽油	(13)	
油 醇	6 ~ 7	16 ~ 18	石油精	13	
鲸蜡醇		13	氯化石蜡	14 ~ 19	
硅 酮		10.5			

还需指出, 由于 HLB 没有很好地考虑各种表面活性剂分子结构的特异性, 不能确切地表示各种表面活性剂的各种性质, 因此在需要认真选择最合适的表面活性剂时, 要谨慎地使用 HLB 值。

(2) 乳化剂分子结构的立体空间特性。乳化剂分子的亲水基团和亲油基团的立体空间结构特点影响其乳化性能。也就是说, 根据乳化剂的亲水基团和亲油基团在乳化体系的油水界面上所占的立体空间大小左右着 W/O 型和 O/W 型。本书第 3 章 3.1.2 小节所述述的油酸钠和油酸钙能形成两种不同类型的乳化体系就是这种作用的佐证。

(3) 配位络合物的利用。在长期的工业实践中, 人们已经知晓, 将乳化剂和易与该乳化剂生成配位络合物的物质混合起来, 则乳化剂的乳化能力往往增强。一般地说, 与乳化剂配用的物质大多数是具有表面活性的长链化合物。例如, 高级脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺等。当配用的物质与乳化剂具有相同的分子结构的疏水基团时, 此种增强乳化能力的作用就愈明显。表 4-64 列举的实例说明了这种影响, 其中 a 例是将表面活性剂溶解在 40mL 水

中作乳化剂来乳化将表面活性物质溶解在 10mL 的润滑油中所得混合液；*b* 例是将十二烷基醇溶解在石蜡油中，再用十二烷基醇硫酸酯水溶液来乳化前者。

表 4-64 络合物改善乳化能力的实例

<i>a</i> 例			<i>b</i> 例			
络合物		乳化液状态	络合物		油滴合一 开始的时间 /min	油滴数减少 一半的时间 /min
表面活性剂 (75mg)	表面活性剂 (140mg)		十二烷基醇 硫酸酯 /mmol · L ⁻¹	十二烷基醇 /mmol · L ⁻¹		
十六烷基醇硫酸钠	胆甾醇(C ₂₇ H ₄₅ OH)	稳定性极差	6	0	1.7	16.4
十六烷基醇硫酸钠		良好的乳化液	6	3	1.8	17.2
十六烷基醇硫酸钠	油 醇	稳定性好	6	6	2.8	23.5
十六烷基醇硫酸钠	反油醇	极其良好的乳化液	6	3	3.8	17.1
十六烷基醇硫酸钠	十六烷基醇	极其良好的乳化液				

从表 4-64 所列的两个实例可以明显地看出，由于形成适当的络合物使乳化能力得到了明显的改善。其原因可归纳如下：首先，如果把形成络合物的两种物质视作一种混合乳化剂的话，那么当乳化剂的最佳 HLB 值选择不甚适当时，就会有补偿作用；其次，由于较强的络合体的形成，因此在界面附近就有较浓厚的配位，形成了较坚固的界面膜；第三，配位络合物的表面膜是可流动的，因此对界面的扭曲变形有较强的复原适应能力。

(4) 混合（复合）乳化剂。在乳化液的制备中常常出现，当利用某种单一乳化剂制备的乳化液不太稳定时，往往选用两种或两种以上乳化剂混合使用而得以补偿。例如，在我国 EL 系列乳化炸药的某些配比中，使用单一的 Span-80 或 M-201 乳化剂，或是两者的混合物；而在另外一些场合，又往往采用 Span-80 乳化剂与高分子物质组成的混合乳化剂。并用 Span-80 和十二烷基硫酸钠或 6503 两种乳化剂，比单一采用 Span-80 乳化剂的效果要好得多。乳化剂的添加以充分溶解为原则，在采用 Span-80 与十二烷基硫酸钠混合物的情况下，油溶性的 Span-80 添加到油相中，水溶性的十二烷基硫酸钠添加到氧化剂盐水溶液中，切不可将二者混在一起使用。

另外，选用高分子乳化剂的作用在于，它虽然不能在分散相液滴界面上形成像低分子乳化剂那样均匀整齐地吸着膜，但因高分子化合物的高黏度及对液滴的交联作用，使分散粒子占据了这些高分子化合物生成的胶束结构的框架，具有妨碍粒子合一和排液的机能，因此添加极少量的高分子物质就往往特别有利于乳化炸药的储存稳定性。当然，这种作用是不能简单地用 HLB 值来解释的。

(5) 来源广泛，价格较低。从经济观点来看，所选用的乳化剂不仅要性能良好，而且应便宜易得，以降低炸药的最终成本，利于推广应用。

4.4.1.2 常用乳化剂简介

选作乳化炸药的乳化剂通常是油包水型的，大致可分为三类，即：山梨糖醇通过酯化去掉 1mol 水形成的衍生物、聚异丁烯丁二酰亚胺类及其衍生物、复合乳化剂。山梨糖醇酐乳化剂可以包括山梨糖醇酐脂肪酸酯，如山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯和山梨糖醇酐三硬脂酸酯。由脂肪形

成的脂肪酸的单酸甘油酯和双酸甘油酯等。另外，还有山梨糖醇酐聚氧乙烯酯，如山梨糖醇聚氧乙烯蜂蜡衍生物，其他诸如聚氧化乙烯（4）月桂醚，聚氧化乙烯（2）油基醚，聚氧化乙烯（2）硬脂醚，聚氧化烷撑油酸月桂酸酯，油酸磷酸酯，取代的噁唑啉和磷酸酯等。

为便于比较，现将中国、美国、日本等有关专利中使用的乳化剂列于表 4-65。

表 4-65 有关专利中使用的乳化剂

国家或地区	专 利 号	使用的乳化剂名称
中 国		失水山梨糖醇单油酸酯（Span-80） 失水木糖醇单油酸酯（M-201） 复合乳化剂（两种非离子型乳化剂按一定比例混合而成） 聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂
美 国	U. S. P. 3161551	(1) 4, 4-双（羟甲基）-1-十七烷基-2-噁唑啉 (2) 4-甲基-4-羟甲基-1-十七（烷）基-2-噁唑啉
	U. S. P. 3212945	(1) 丙三醇硬脂酸酯 (2) 松香酸烷基酯及其金属盐 (3) 聚乙二醇醚 (4) 高级脂肪胺和氧化乙烯的加成物 (5) 聚乙烯醇 (6) 长链脂肪酸和高级醇的酯 (7) 长链脂肪酸的盐
	U. S. P. 3442727	烷基磷酸酯
	U. S. P. 3164503 3447978 3765964	山梨糖醇酐脂肪酸酯
	U. S. P. 3356547	(1) 硬脂酸钙 (2) 硬脂酸锌
	U. S. P. 3370522	(1) 硬脂酸铵 (2) 硬脂酸碱金属盐
	U. S. P. 4008108	硬脂酸钠
	U. S. P. 3617406	(1) 聚氧乙烯烷基酯 (2) 聚氧乙烯醇 (3) 聚氧乙烯烷基醚
	U. S. P. 3674578	(1) 油酸金属盐 (2) 山梨糖醇酐脂肪酸酯 (3) 脂肪酸的环氧乙烷缩合物 (4) 十二烷基苯磺酸 (5) 妥尔油酰胺
日 本	公开特许公报（A） 昭 55—75994	硫醇（R—SH，其中 R 是烷基或烯烷基，碳原子数是 8 ~ 26）
	公开特许公报（A） 昭 55—75995	羟基乙烯与羟基丙烯基团共聚物（相对分子质量 3000 ~ 20000，含乙烯氧化物 5% ~ 70%）
欧洲专利	EP—0018085	两性合成聚合物乳化剂与普通油包水型乳化剂（如，山梨糖醇酐单油酸酯）的混合物

表4-65 所列的乳化剂尽管为数不少，但是还不能包括目前各专利中所使用过的。然而实践已经表明，真正在工业化生产中大量使用的则是屈指可数的，下面就比较详细地介绍几种在乳化炸药中常用的乳化剂。

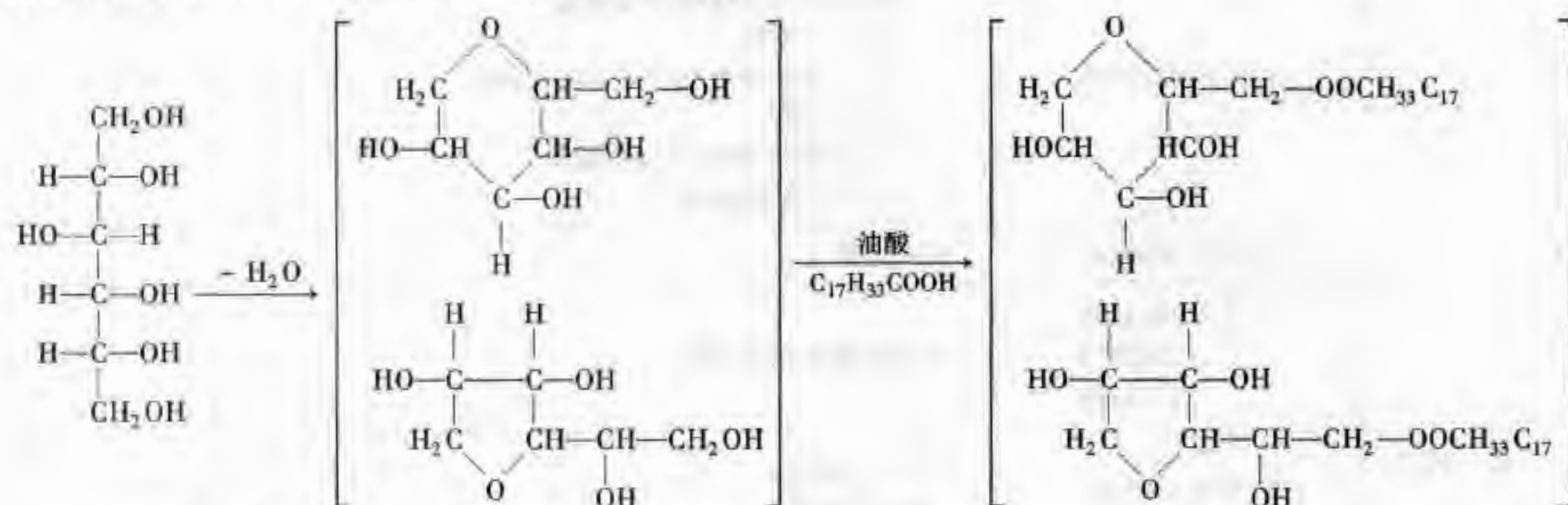
4.4.2 失水山梨糖醇单油酸酯

失水山梨糖醇单油酸酯的商业名称是 Span-80，是一种典型的低分子非离子型表面活性剂，具有较好的乳化、分散、渗透和增溶等特性，自 1940 年由德国人合成以来，广泛应用于纺织、医药、食品、石油、化工和金属加工切削等行业中，乳化炸药问世后，又扩展了新的应用领域，已成为油包型乳化炸药的重要原料。

4.4.2.1 Span-80 的合成和性能指标

A Span-80 的合成

Span-80 是以山梨醇、油酸为原料，于一定的温度条件下，在氢氧化钠的催化作用下，经酯化反应获得的产物。反应过程包括山梨醇失水成环的内醚化反应，失水山梨醇与油酸反应生成酯的酯化反应。其制备反应如下：



由于山梨糖醇的脱水反应实际上是很复杂的，生成物是多种化合物的混合物，因此，其酯化反应产物也是多种多样的，上述反应式只是山梨糖醇脱水酯化反应的典型代表形式。也就是说，油酸与山梨糖醇脱水酯化反应的产物虽然主要是单酯，但也含有双酯、三酯、倍半油酸酯及失水山梨醇的内醚化产物等复杂产物。经验表明，在乳化炸药的乳化制备工艺中主要依靠失水山梨糖醇单油酸酯的乳化作用，因此如何控制条件使其有利于单酯的生成则是 Span-80 制备中的关键步骤。反应温度、原料投料配比、真空度、反应保护气体及所使用的油酸种类等因素，均能够影响所得产品的内在组成。失水山梨糖醇与油酸的酯化反应既可以在吹入 N_2 或 CO_2 等惰性气体保护下进行，也可以在减压下进行。图 4-20

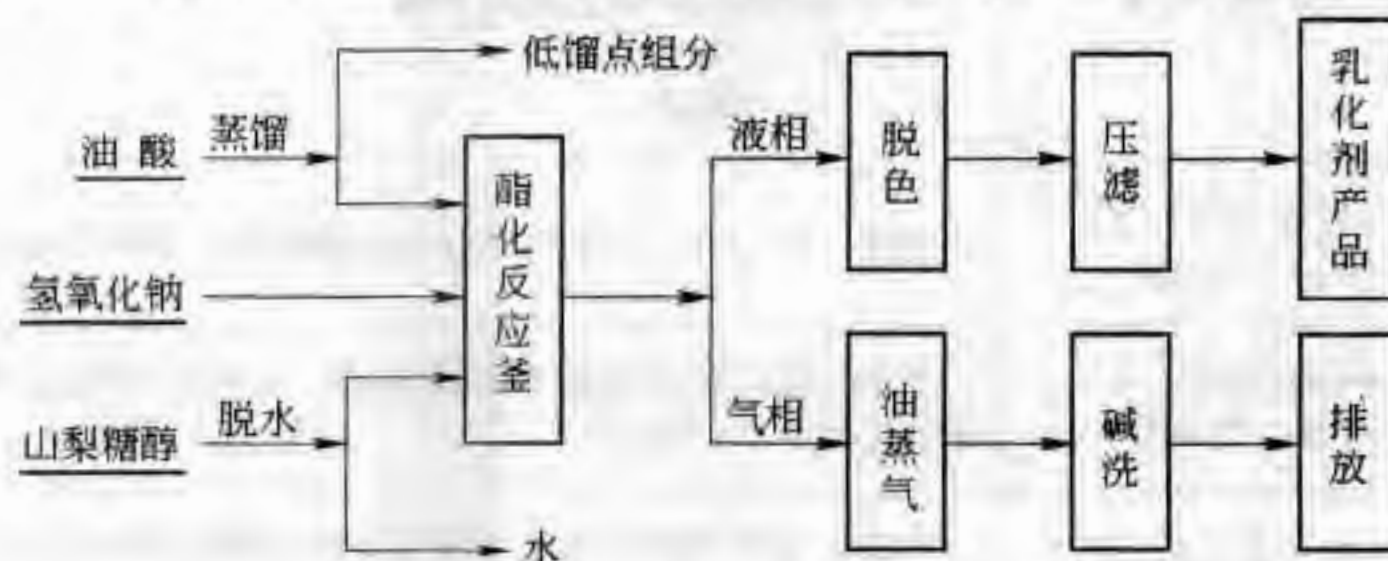


图 4-20 Span-80 的生产工艺流程

是用减压法生产 Span-80 的生产工艺流程图。

无疑,酯化反应是 Span-80 生产过程中的关键步骤。在投料比选择适当时,升温速度、真空度、油酸的种类与蒸馏、山梨糖醇脱水等是影响产品质量的几个重要条件。

B Span-80 的理化性能指标

Span-80 外观为红棕色油状液体,黏度为 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ (20°C), 燃点为 245.7°C , 能分散于蒸馏水、 200×10^{-6} 的硬水及 5% 的 AlCl_3 溶液中,可溶于矿物油、棉子油、溶纤剂中。目前市售产品,由于含有较多的副产品杂质,并不都具备上述性质。

从化学性质来看,Span-80 属于羧酸的衍生物一酯,无疑具有酯的化学性能,如:水解、酸解、氨解等。

我国对 Span-80 的理化指标一般规定为:

酸价/ $\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 7
皂化价/ $\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$	153 ~ 157
碘价/ $\text{g}(\text{I}_2) \cdot \text{g}^{-1}$	65 ~ 75
羟(基)价/ $\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$	200 ~ 220
凝固点/ $^\circ\text{C}$	≤ -10
闪点(开口)/ $^\circ\text{C}$	≥ 240
密度(20°C)/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.998 ~ 1.05
外观	黄至褐色黏稠油状物

在长期的 Span-80 生产使用过程中,历来将酸价、皂化价、碘价和羟(基)价(简称“四价”)作为其基本检验指标,在其他非离子型乳化剂中也有类似要求,有必要花点篇幅对其作一简要叙述:

a 酸价

酸价是指中和 1g Span-80 样品中的游离脂肪酸(油酸)所需要的氢氧化钾毫克数。如果要将油酸的质量分数换算成酸价,以前者乘以 1.99 即得。其检测方法概要是:称取试样 0.5g(称准至 0.0002g)置于 250mL 锥形瓶中,加 95% 的中性乙醇 50mL,加热使其溶解,然后加几滴酚酞指示剂摇匀,接着以 0.1mol KOH 标准溶液滴定至粉红色,30s 内不褪色即为终点。

按下式计算该样品的酸价

$$\text{酸价} = \frac{NV \times 56.1}{G} \quad (4-7)$$

式中 N ——KOH 标准溶液的摩尔浓度;

V ——试样滴定时所消耗的 KOH 标准溶液的毫升数;

G ——试样质量, g;

56.1——KOH 的摩尔质量。

b 皂化价

皂化价是指中和 1g 样品中的游离脂肪酸和皂化其中所含的化合酸(酯类)所需要的 KOH 毫克数。其检测方法概要是:称取试样 1~1.5g(称准至 0.0002g)置于 250mL 锥形瓶中,用移液管吸取 25mL 0.5mol/L KOH 酒精溶液,也置于同一锥形瓶中,将该锥形瓶与回流冷凝器相接。在不时摇动瓶内溶物的情况下,煮沸 1h,随即打开冷凝器,趁势将

0.5mL 1% 酚酞溶液加于皂化液内, 并立即用 0.5mol/L HCl 标准溶液滴定至红色恰好消失即为终点。

在同样的操作条件下, 进行空白实验。

按下式计算其结果:

$$\text{皂化价} = \frac{28.05 \times (V - V_1)}{G} \quad (4-8)$$

式中 V ——滴定空白试验所需的 0.5mol/L HCl 溶液的毫升数;

V_1 ——滴定试样所需的 0.5mol/L HCl 溶液的毫升数;

28.05——相当于 1mL 0.5mol/L HCl 溶液的 KOH 毫克数。

c 碘价

碘价是指 100g Span-80 试样所能吸收碘的克数。碘价的大小表示了试样分子中不饱和键的程度。其常用的韦氏测定法的概要是: 称取 1 ~ 1.5g 试样 (称准至 0.0002g) 置于 500mL 碘量瓶中, 同时加入韦氏碘溶液 25mL, 并略加摇动使其充分混匀。将碘量瓶于黑暗处放置 60min (温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$), 然后从暗处取出碘量瓶, 加入碘化钾溶液 20mL, 再加蒸馏水 100mL, 用 0.1mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定至黄色恰消失, 接着再加入淀粉指示剂 1 ~ 2mL, 继续滴定至蓝色刚好消失即为终点。与此同时, 进行空白试验。按下式计算其结果:

$$\text{碘价} = \frac{(V - V_1)N \times 0.1269}{G} \times 100 \quad (4-9)$$

式中 V ——空白试验消耗的硫代硫酸钠溶液的毫升数;

V_1 ——试样滴定消耗的硫代硫酸钠溶液的毫升数;

N ——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度;

0.1269——碘的摩尔质量。

d 羟(基)价

羟(基)价是指中和能与 1g 试样醋酐化的醋酸所用 KOH 的毫克数。其检测方法概要是: 称取 Span-80 试样 1 ~ 1.5g (称准至 0.0002g) 置于 500mL 碘量瓶中, 用移液管加入 5mL 醋酐化试剂, 慢慢摇荡使之作用, 于室温下静置 2h 后加入 5mL 蒸馏水, 以分解过量的酸酐, 再静置 15 ~ 20min, 加入 15mL 95% 的中性乙醇和几滴酚酞指示剂溶液, 用 1mol/L 的氢氧化钾标准溶液进行滴定至玫瑰红色出现为终点。同时做一空白试验。按下式计算结果:

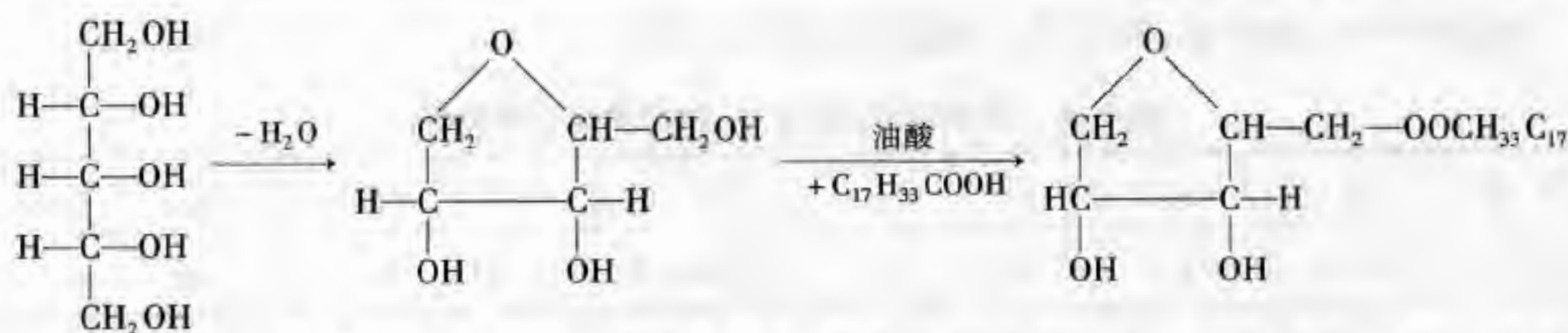
$$\text{羟价} = \frac{(V - V_1)N \times 56.1}{G} \quad (4-10)$$

式中 V ——空白试验消耗的 KOH 溶液的毫升数;

V_1 ——试样滴定消耗的 KOH 溶液的毫升数;

N ——KOH 溶液的摩尔浓度。

利用生产木糖醇的浓缩母液 (木糖醇含量为 60% ~ 70%) 经脱水后与油酸酯化所得的失水木糖醇单油酸酯 (M-201) 也是一种油包水型乳化剂, 可用于制备乳化炸药。其制备的主要反应如下:



经验表明,失水木糖醇单油酸酯的乳化性能与 Span-80 相仿,可以等量代用,尤以两者 1:1 混合使用效果为佳。由于它使用了生产木糖醇的副产品——浓缩母液作原料,因而成本低,有利于推广应用。

失水木糖醇单油酸酯的主要理化性能指标是:

酸价/ $\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 7
皂化价/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	135 ~ 160
碘价/ $\text{g}(\text{I}_2) \cdot \text{g}^{-1}$	70 ~ 75
羟(基)价/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	220 ~ 280
乙醇不溶物/%	< 1.5
闪点(开口)/ $^{\circ}\text{C}$	206
外观	黄至褐色黏稠油状物

4.4.2.2 原料和生产工艺对 Span-80 性能的影响

多元醇型表面活性剂是用多元醇与脂肪酸反应生成的酯作疏水基,其余未反应的羟基作亲水基的一类表面活性剂。从化学结构上来看,这类表面活性剂是多元醇的部分脂肪酸酯。合成这类表面活性剂的亲油基原料是脂肪酸,亲水基原料是多元醇。内醚键的形成是多元醇的一个特性,醇的分子内失水是在加热和催化剂的影响下发生的,山梨醇与少量酸性或碱性催化剂在高温下生成一失水山梨醇或多失水山梨醇。

A 油酸对 Span-80 的影响

油酸作为一种化工原料具有广泛的用途,其化学名称叫顺式十八烯-9-酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}]$,主要存在于天然油酯中,示性指标有酸值、皂化值、碘值、冻点等。油酸来源对 Span-80 表面活性剂的质量影响较大,并不是所有的油酸都适合用来生产该类表面活性剂。

从油脂中提取油酸的方法较多,如催化水解法、加压水解法、酶水解法、皂化法等。工业上常用催化水解法制得混合脂肪酸,再经分离得油酸。脂肪酸的分离是获得高品质油酸的关键。采用连续减压精馏分离脂肪酸得到的产品纯度较高,但其设备投资大,技术要求高,图 4-21 为油酸生产工艺流程图。

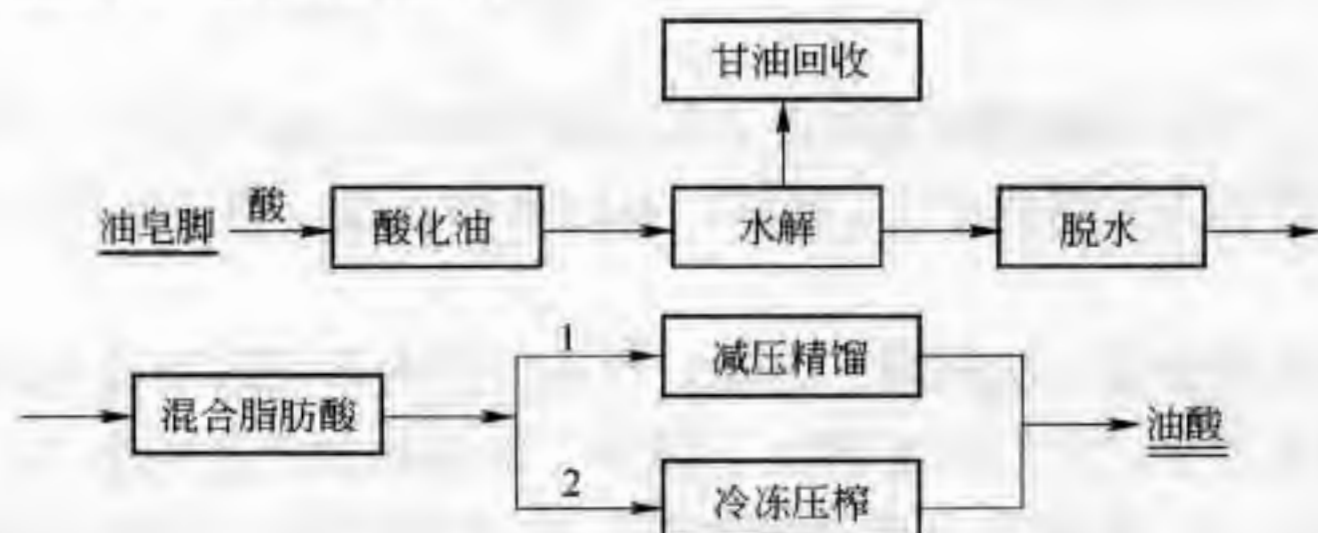


图 4-21 油酸生产工艺流程图

脂肪酸中 C_{16} 酸和 C_{18} 酸的沸点和凝固点见表 4-66。

表 4-66 常压下 C_{16} 酸与 C_{18} 酸的沸点与凝固点

项 目	$C_{16:0}$	$C_{18:0}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$	项 目	$C_{16:0}$	$C_{18:0}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$
沸点/℃	351.5	376.1	364.9	365.2	凝固点/℃	63 ~ 64	70 ~ 71	14	-9.5

由表 4-66 可见，常压下脂肪酸的沸点很高，常压蒸馏分离它们需分解、结焦，因此采用蒸馏法分离须在较高的真空度下进行。但 C_{18} 酸组的沸点很接近，采用此法分离的油酸不可避免还含有其他同组物。表 4-67 为连续减压精馏分离得到的油酸组成及其性能。

表 4-67 减压精馏法油酸的组成（质量分数）及性能

序 号	1	2	3	序 号	1	2	3
酸值/ $\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$	196.9	194.9	198.5	$C_{18:1}/\%$	26.21	34.83	53.15
碘值/ $10^{-2} \text{g}(\text{I}_2) \cdot \text{g}^{-1}$	157.4	147.4	134	$C_{18:2}/\%$	60.71	49.27	36.72
$C_{16:0}/\%$		0.54	0.03	$C_{18:3}/\%$	9.32	10.81	7.17
$C_{18:0}/\%$	3.77	4.55	2.93	其他/ $\%$			0.04

从表 4-67 数据可看出 $C_{18:2} + C_{18:3}$ 的含量有的高达 70%， $C_{18:0}$ 含量有的接近 5%。另外，它们的沸点也较接近于甘油的沸点，如果前处理控制不严格，采用此法分离得到的产品中可能还会混入少量的甘油。利用组分的凝固点差采用冷冻压榨法分离得到的油酸，其组成也主要决定于原料中 $C_{18:1}$ 、 $C_{18:2}$ 、 $C_{18:3}$ 的相对含量。所不同的只是部分厂家的产品可能还含有部分中性油。在生产乳化剂时曾碰到过这样的情况：油酸酸值和皂化值都在要求范围内，但相差 $15 \text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$ 左右，用其生产的乳化剂生产乳化炸药时，按正常用量加入的乳化效果很差，乳胶基质中有较多的水珠。后改用酸值与前者差不多，但皂化值与酸值很接近的油酸，用其生产的乳化剂各项性能都较理想。

碘值反映出油酸产品含不饱和双键的程度。按各自与碘反应的化学式，理论上纯 $C_{18:0}$ 酸的碘值为 0， $C_{18:1}$ 为 $89.83 \times 10^{-2} \text{mg}(\text{I}_2)/\text{g}$ 、 $C_{18:2}$ 的为 $180.96 \times 10^{-2} \text{mg}(\text{I}_2)/\text{g}$ 、 $C_{18:3}$ 的为 $273.41 \times 10^{-2} \text{mg}(\text{I}_2)/\text{g}$ 。表 4-67 中 1 号油酸的碘值实测为 $157.4 \times 10^{-2} \text{mg}(\text{I}_2)/\text{g}$ ，按其组成计算其吸收碘的能力为： Σ 脂肪酸的含量 $\times$ 该酸的碘值，即为 $0 \times 3.77 + 89.83 \times 0.2621 + 180.96 \times 0.6071 + 273.41 \times 0.0932 \approx 158.89$ ，与实测结果相近。由此可见，产品的碘值反映的就是这部分物质吸收碘的能力。很显然，碘值相同的油酸，其 $C_{18:1}$ 的含量不一定相同。

通过以上分析，可见油酸的组成在现有的分离手段下因原料而异。有的含有较多的多烯酸，碘值高；有的还含少量高于 C_{18} 的酸；有的含中性油；有的还含有较多的甘油及硬脂酸。

天然油脂的主要成分是三脂肪酸甘油酯。目前，国内常用的膳食油脂有：大豆油、花生油、菜子油、棉子油等。它们的毛油在“碱炼”的过程中产生的皂脚，以及肉类加工生产中的猪皮油、骨油、牛羊脂是目前油酸生产厂的主要原料。油脂的脂肪酸组成千差万别，如果脂肪酸的分离不彻底，生产的油酸组成有很大差异。

可见,油酸的组成各不相同,不同厂家生产的乳化剂性能有较大差异就不足为怪了。我国乳化剂生产厂家众多,所使用的油酸种类也不同,有植物型油酸、动物型油酸和两者的混合型油酸。总的来说,选用含饱和十八酸超过 90% 的油酸生产的 Span-80 能生产出储存稳定、爆炸性能优良的乳化炸药。

Span-80 的合成,一般在较高温度(200℃左右)下进行。在这样的条件下,不饱和酸和高于 C_{18} 的酸会在双键上发生聚合、环化和立体变更,很显然,这部分物质不是 Span-80 的活性成分,必然会影响它的整体性能。再者,一些通过冷冻压榨法获得的油酸还含其他低沸点的成分,在高温高真空度下会被抽出反应体系,使原料配比发生变化。

用亚油酸、亚麻酸含量多的油酸生产的 Span-80 制造的乳化炸药,其孔隙含量相对较多,内相的水就易从孔隙中被挤出,从而使其储存稳定性降低。另外,亚油酸等还会因氧化、酸败而影响有效使用期。可见,要想获得性能优良的乳化剂,须严格控制油酸的碘值。一般碘值控制在 80~100 较合适。

目前,国内生产乳化炸药常用的油相材料有有机油、凡士林、石蜡等,它们在油包水型乳化体系中都要求乳化剂的 HLB 值为 4 左右。与 Span-80 的 HLB 值 4.3 较接近。乳胶粒子中,由于油膜厚度比水相粒子半径小得多,乳化剂的亲油基可伸入的深度就有所限制。适当提高乳化剂的亲油能力,对于提高乳化炸药的稳定性是有好处的。如果油酸中含有较多量的中性油,反应中生成的脂肪酸盐会导致产物的 HLB 值偏高,不利于乳化。

诚然,商品表面活性剂都不是纯的化合物,而纯物质的使用效果往往并不好,但一些经实践证明对产品性能有害的物质还是要分离得越彻底越好。含有甘油、硬脂酸等杂质的油酸,会在不同程度上造成产品浑浊固化。比如,某次用硬脂酸含量大于 5% 的油酸生产 Span-80 乳化剂,开始状态和分析指标都较好,可两天后产品就固化了,使用极不方便。

有人提议,在现有分离手段的前提下,油酸生产厂家采取如下措施,可提高用于生产 Span-80 乳化剂油酸的质量,即:将油皂脚再充分皂化;水解物彻底水洗;先减压精馏再冷冻分离。当然,也不是说只要油酸纯,生产的乳化剂就性能稳定。乳化剂生产厂家也有待开发出更先进的合成工艺,以保证产品内部结构合理。

B 生产工艺对 Span-80 性能的影响

由于 Span-80 合成工艺不同,其脱水的工艺和步骤也不尽相同,有的 Span-80 产品在用来配制乳化炸药的油相时,往往出现大量泡沫,而且所生成的基质不透明,状态较稀,这样的乳化炸药往往性能不稳定。因此,应当统一 Span-80 的各原材料生产标准,统一合成工艺,并在此基础上制定出适合于乳化炸药生产的 Span-80 的各项性能指标。

(1) 不同工艺合成的 Span-80 制备乳化炸药的试验结果。用 A、B、C、D 表示的 4 种不同工艺合成若干批 Span-80 (性能指标见表 4-68),按照同一配方制备乳化炸药。除 Span-80 外其他工艺条件均固定不变,将不同批次 Span-80 为原料制备的乳化炸药常温储存,定期取样观察炸药状态并进行爆炸性能检测,试验数据见表 4-69。表 4-69 中,对乳化炸药的评价标准是爆速不小于 3000m/s,殉爆距离不小于 3cm,储存期分别大于、等于和小于 6 个月为“优”、“良”、“差”。

表 4-68 各批 Span-80 数据

批 次	测 试 数 据				合成工艺
	酸值 /mg(KOH) · g ⁻¹	皂化值 /mg(KOH) · g ⁻¹	羟值 /mg(KOH) · g ⁻¹	黏度 (40℃) /mPa · s	
1	3.77	146.8	252.8	1450	A
2	2.81	147.2	230.4	875	A
3	1.98	145.0	243.4	1175	A
4	1.75	145.0	234.4	912.5	A
5	6.29	143.8	250.2	912.6	C
6	7.85	150.1	231.3	800	C
7	1.04	142.4	216.9	749.5	D
8	3.56	138.6	231.6	881.8	D
9	11.22	150.8	235.3	682.5	A
10	2.61	145.5	233.0	992	B
11	2.41	149.8	217.5	827.1	A
12	3.99	153.2	225.2	815.7	A
13	2.32	148.8	216.3	897.7	A

表 4-69 各批乳化炸药测试数据

乳化剂 批号	测试情况			评定	Span-80 合成工艺	乳化剂 批号	测试情况			评定	Span-80 合成工艺
	殉爆距离 /cm	爆速 /m · s ⁻¹	储存时间 /月				殉爆距离 /cm	爆速 /m · s ⁻¹	储存时间 /月		
1	3	3127	13	优	A	8	3	3000	<6	差	D
2	3	3085	9	优	A	9	3	3381	9	优	A
3	3	3215	13	优	A	10	4	3002	<6	差	B
4	3	3114	9	优	A	11	6	3177	9	优	A
5	4	3244	<6	差	C	12	6	3084	6	良	A
6	3	3399	<6	差	C	13	3	3374	9	优	A
7	3	3026	<6	差	D						

综合分析表 4-68 和表 4-69 可以看出 Span-80 的 4 种合成工艺中, A 法最佳。以工艺 A 生产的 Span-80 最适用于该配方乳化炸药, 其指标可确定为: 酸值不大于 4mg(KOH)/g、皂化值 138 ~ 156mg(KOH)/g、羟值 215 ~ 250mg(KOH)/g、黏度 > 800mPa · s (40℃)。

(2) 分析讨论。业已知道, 山梨醇是含 6 个羟基的多元醇, 在催化剂作用下, 加热到一定温度时, 能从分子内脱掉 1 个分子水成为失水山梨醇。由于失水位置的不同, 可生成 1、4 羟基失水和 1、5 羟基失水两种异构体。若延长加热时间或适当提高加热温度, 则可进一步失水, 生成二失水山梨醇。因此, 通过调节反应温度和时间, 可以控制一失水山梨醇和二失水山梨醇的比例。

我国各生产厂家中, 以碱作催化剂者居多。使用这类催化剂时, 加热到一定温度, 山梨醇即开始与油酸反应生成山梨醇油酸单酯的少量副产物山梨醇油酸双酯。当加热温度上升至 230 ~ 250℃ 时, 在醇、酸酯化的同时, 还在山梨醇分子内进行脱水, 即内醚化反应,

生成的一失水产物（包括不同的异构体）与油酸反应生成不同酯化产物的混合物。继续进行内醚化反应，则一失水山梨醇进一步失水，生成的二失水山梨醇与油酸反应，得到二失水山梨醇油酸酯。控制不同的反应温度和时间，得到混合产物中的山梨醇酯、一失水山梨醇酯、二失水山梨醇酯的比例各不相同。

由于合成工艺不同，山梨醇和油酸的投料比在一定范围内波动。当醇/酸比较高时，在适宜的工艺条件下，酯化产物中的失水山梨醇油酸倍半酯、双酯较少；当醇/酸比较低时，酯化产物中的失水山梨醇油酸倍半酯、双酯将增多。

为了防止原料和酯化产物在加热过程中局部氧化、碳化、颜色变深，也为了尽快移除酯化反应中生成的水分，加快酯化反应向生成酯的方向移动，工艺上采用抽真空或输入氮气保护的办法。当采用真空法时，为了防止物料爆沸而产生“跑料”现象，必须采用相对较低的反应温度，只是在反应后期可以适当升温；氮气保护属于正压，反应可以在较高温度下进行。这两种工艺生产的 Span-80 的组成分布往往存在较大差异。

4.4.2.3. 二步法生产的 Span-80

A 生产工艺

传统的高温酯化工艺生产 Span-80，使得山梨醇既发生分子内的失水形成醚键，同时也发生酯化反应，得到失水山梨醇酯。这样会使山梨醇失水反应难以控制，很难制取失水度合理的失水山梨醇酯。所得到的产品色泽较深，副产物较多，流动性差，质量不稳定。采用先醚化后酯化的二步法制取 Span-80，能生产出色泽浅、透明度和流动性好，单酯含量高的产品，产品性能的稳定性明显提高。

通常根据疏水基碳链的长短和结构的差异，以及亲水基的数目，可人为地控制非离子表面活性剂的性质与用途。事实上，形成和保护合理的亲水基结构和数量，才是制备结构合理、性能优良的 Span-80 产品的技术关键。已经发现，Span 系列产品山梨醇失水度为 1.2 ~ 1.5 时，具有最佳的使用性能。

山梨醇先失水醚化，然后再与脂肪酸进行酯化的先醚化后酯化的二步法工艺流程见图 4-22。在反应体系中加入通过筛选的醚化催化剂 V_A ，通过工艺条件来达到控制山梨醇失水度，首先失水醚化生成失水山梨醇，以满足 Span 产品的合理结构及指标要求，然后与油酸进行酯化反应得到 Span-80，从而制得性能优良的 Span 系列产品。

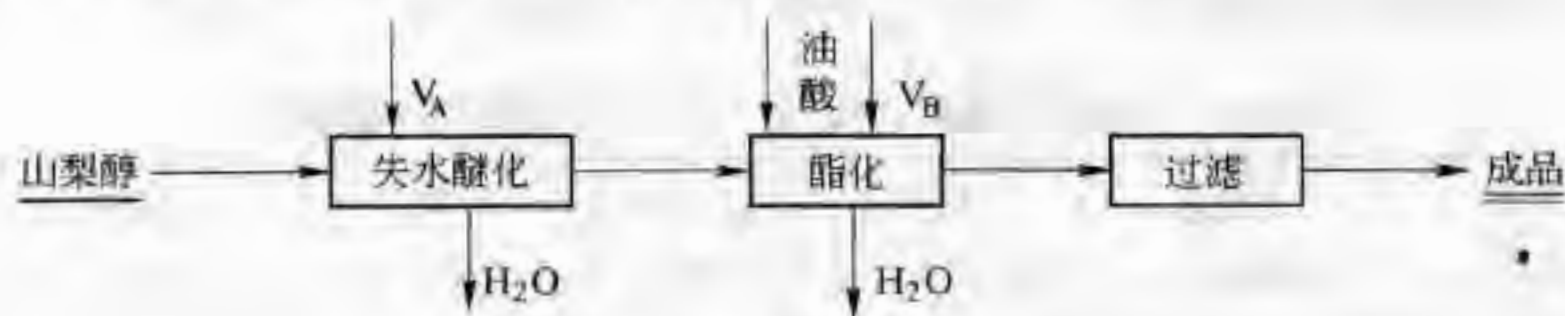


图 4-22 Span-80 二步法生产工艺流程

合成步骤为：在配有冷凝器、真空泵、温度计的反应釜中，加入定量的山梨醇溶液（70%），在搅拌下升温到 110℃ 进行脱水；再加入醚化催化剂 V_A 后缓慢升温至 150℃，并保持 3h，进行山梨醇醚化反应；然后加入一定量油酸和催化剂 V_B 升温至 200℃ 进行酯化反应，测定酸值小于 8mg(KOH)/g 时，结束反应。

产物外观为黄色透明油状物，指标测定值见表 4-70。由表 4-70 可见，二步法工艺生

产的产品单酯含量、色泽和流动性等优于一步法生产的产品。

表 4-70 Span-80 指标测定值

样 品	单酯含量 (质量分数) / % (液相色谱)	酸 值 /mg(KOH) · g ⁻¹	羟 值 /mg(KOH) · g ⁻¹	皂化值 /mg(KOH) · g ⁻¹	色泽/G	黏度(25℃) /mPa · s
进口样	37.0	6.2	210.4	153.2	5	1300
生产样:						
二步法工艺	35.8	5.9	218.8	151.6	6	1400
一步法工艺	21.2	3.2	191.1	160.7	13	1700

B 影响 Span-80 产品质量的因素

二步法生产 Span-80 的过程中,对产品质量的影响因素主要包括醇酸比、催化剂浓度、反应温度和反应时间等。

(1) 醇酸比的影响。选择适宜的醇酸比是合成合格产品的重要条件。在其他条件一定时,醇酸比对产物影响的测试结果列于表 4-71。由表 4-71 数据可见,产品的羟值随醇酸比的增大而增大,皂化值随醇酸比的增大而降低。当醇酸比为 0.56 时,羟值和皂化值均在要求范围内,故醇酸比为 0.56 较为理想。

表 4-71 醇酸比对产物指标影响

醇:酸	羟值 /mg(KOH) · g ⁻¹	皂化值 /mg(KOH) · g ⁻¹	醇:酸	羟值 /mg(KOH) · g ⁻¹	皂化值 /mg(KOH) · g ⁻¹
0.83	264.5	138.2	0.47	190.4	158.5
0.67	240.7	146.3	0.40	173.7	164.1
0.56	215.9	153.8			

(2) 催化剂浓度的影响。在其他条件不变的情况下,催化剂 V_A 浓度对山梨醇失水反应影响的测试结果列于表 4-72。结果表明,催化剂浓度愈大,山梨醇失水程度愈大,产物羟值愈低,颜色加深;催化剂浓度愈小,山梨醇失水程度愈小,产物羟值愈高。考虑到 Span 产品的合理结构及指标要求,本反应中催化剂 V_A 浓度以 1.1% 为宜。

表 4-72 催化剂浓度(质量分数)对反应产物的影响

催化剂 浓度/%	羟值 /mg(KOH) · g ⁻¹	皂化值 /mg(KOH) · g ⁻¹	酸值 /mg(KOH) · g ⁻¹	催化剂 浓度/%	羟值 /mg(KOH) · g ⁻¹	皂化值 /mg(KOH) · g ⁻¹	酸值 /mg(KOH) · g ⁻¹
0.8	277.3	153.2	5.7	1.1	219.1	157.3	5.72
0.9	258.8	146.6	4.8	1.2	183.7	149.0	3.3
1.0	246.4	151.7	6.91				

(3) 反应温度和反应时间的影响。反应温度和反应时间对醚化、酯化反应的进行及各项指标的影响也较大。提高反应温度、延长反应时间,会导致山梨醇失水过度,羟值下降,产品会分层;温度过低,反应时间过短,会导致山梨醇失水不足,难以酯化,产品容易固化,流动性变差。本工艺中,醚化温度为 150℃,酯化温度为 200℃,反应时间为 3h。

C 产品性能

多年使用结果表明, 二步法工艺制备的 Span-80, 产品结构合理, 质量稳定, 性能优良, 其色泽、流动性、单酯含量和各项指标明显优于传统的一步法工艺。用其制造的乳化炸药爆轰性能、储存稳定性都有相应的提高。

4.4.2.4 可聚合性丙烯酰氧基 Span-80

可聚合性乳化剂系指分子结构中同时带有亲水、亲油的乳化基团和可参加游离基聚合反应功能基团(如乙烯基、丙烯基或烯丙基等)的一类新型表面活性剂。它不仅具有普通表面活性剂的一切功能, 而且本身还能与某些单体发生聚合。因此, 这类新型表面活性剂在多相聚合(尤其是乳液聚合、悬浮聚合及分散聚合)中能以化学键而不是仅依靠物理吸附结合于聚合物粒子表面。

在乳液聚合中, 它们与苯乙烯、丙烯酸酯或醋酸乙烯酯等单体一起发生游离基反应。因为反应性乳化剂在聚合后不是吸附或嵌进乳粒表面, 而是以共价键方式与乳粒聚合物相连接。显然, 共价键更为牢固、更为稳定, 表现在乳化液中有以下特性: (1) 乳化液机械稳定性更好; (2) 乳化液成膜后, 膜层耐水气渗透、抗水性提高; (3) 乳化液聚合期间, 体系溶液中泡沫较少; (4) 杜绝乳化剂分子迁移造成的影响。因此, 丙烯酰氧基 Span-80 与普通乳化剂相比, 制成的乳化炸药具有更好的稳定性。

将 Span-80 丙烯酸酯溶于正庚烷中, 加少许 AIBN(偶氮二异丁腈)并加热, 可观察到溶液慢慢变黏最后成黄色泡沫状, 而 Span-80 没有这一反应。说明 Span-80 丙烯酸酯具有可聚合性。Span-80 丙烯酸酯和 Span-80 的性能参数测定结果如表 4-73 所示。

表 4-73 Span-80 丙烯酸酯和 Span-80 的性能比较

乳 化 剂	羟值	酸值	皂化值	溴值	乳 化 剂	羟值	酸值	皂化值	溴值
Span-80 丙烯酸酯	195.3	≤7	157	58.9	Span-80	227.6	≤7	155	5.4

比较 Span-80 丙烯酸酯和 Span-80 的参数可知, 酸值和皂化值变化不大, Span-80 丙烯酸酯的羟值较 Span-80 低, 而溴值要高很多, 这也说明 Span-80 有羟基被酯化了。

表 4-74 给出几种乳化剂制备的乳胶基质的稳定性对比实验结果, 乳化时均加入与乳化剂等摩尔的丙烯酰胺。分别采用 Span-80 和丙烯酰氧基 Span-80 两种乳化剂制备的乳化炸药, 其爆炸性能测试结果列于表 4-75, 药卷规格为纸壳 $\phi 32\text{mm} \times 20\text{cm}$ 。

表 4-74 不同乳化剂制备的乳化体系稳定性对比

乳 化 剂	Span-80	聚异丁烯丁二酰亚胺	Span-80 丙烯酸酯
高低温循环次数	12	15	19

表 4-75 两种乳化剂制备的乳化炸药爆炸性能

乳 化 剂	装药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm	猛度/mm
Span-80	1.15 ~ 1.25	4200 ± 50	5	15 ± 1
丙烯酰氧基 Span-80	1.15 ~ 1.25	4800 ± 50	7	18 ± 1

实验结果表明, 在相同乳化工工艺条件和相同用量下, 丙烯酰氧基 Span-80 制备的乳胶基质, 高低温循环次数, 明显高于 Span-80 乳化体系, 也高于聚异丁烯丁二酰亚胺乳化体系, 说

明丙烯酰氧基 Span-80 制备的乳化体系有较强的稳定性。用丙烯酰氧基 Span-80 代替 Span-80 作为乳化剂制备的乳化炸药，爆炸性能明显提高。从分子结构角度来看，丙烯酰氧基 Span-80 分子中含有双键，可以与一些聚合物单体聚合，依靠化学键力使乳胶基质更加稳定，而 Span-80 依靠的是分子间作用力来形成乳化体系。在体系中加入单体丙烯酰胺，可与 Span-80 的丙烯酸酯聚合，增强了乳胶的稳定性。丙烯酰氧基 Span-80 制备的乳化炸药，W/O 型颗粒很小，硝酸铵等氧化剂水溶液与油相材料的接触面积大，有利于爆炸反应的进行。

4.4.3 聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂

4.4.3.1 概述

聚异丁烯丁二酰亚胺类（简称丁二酰亚胺类）乳化剂主要用作润滑油和燃料油中的添加剂，燃烧时清洗燃料室，清除黏附在发动机、内阀门、活塞上的漆膜、积炭和油泥，对润滑油氧化或燃料燃烧的生成物有中和作用。

实践表明，用丁二酰亚胺类乳化剂替代油酸脂类乳化剂制备的乳化炸药，在相同配方和工艺条件下的产品性能稳定、储存期长。该类乳化剂国内牌号有 T152、T153、T154、T155，国外对应的牌号有 Lubrizol 公司的 LZ890-948，Exxon 化学公司的 Paranox105-106，Chevron 化学公司的 OLOA374 等。通过酯化反应，可衍生出聚异丁烯丁二酸酯及衍生物（国外牌号有 LZ936、LZ640 等）。作为乳化炸药专用乳化剂的产品，国外有 NelsonBrothers 和 Lubrizol 公司的乳化炸药专用乳化剂等，国内报道有 8045 乳化剂、B 型乳化剂、T 型乳化剂、MH 型、MHY 型复合乳化剂等几种丁二酰亚胺类乳化剂。表 4-76 ~ 表 4-78 分别为 T155、NBX-2000A、LZ2724 乳化剂的质量指标。

表 4-76 乳化炸药生产用 T155 乳化剂主要质量指标

项 目	氮含量(质量分数)/%	运动黏度(100℃) /mm ² · s ⁻¹	密度(15.6℃) /g · cm ⁻³	水分(质量分数)/%
指 标	0.8 ~ 1.0	300 ~ 400	0.90 ~ 0.93	≤0.3

表 4-77 NelsonBrothers 公司 NBX-2000A 的质量指标

项 目	活性物(质量分数)/%	酸值/mg(KOH) · g ⁻¹	总氮含量(TBN)(质量分数)/%	[HLB]
指 标	60	30 ~ 40	53 ~ 58	1.22

表 4-78 Lubrizol (路博润) 公司 LZ2724 浓缩乳化剂主要质量指标

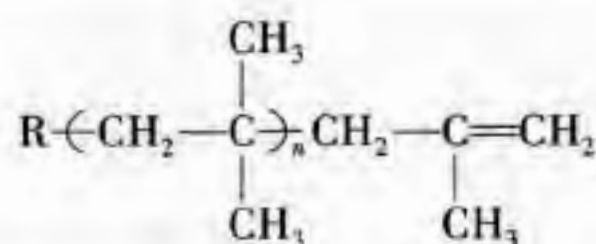
项 目	黏度(100℃) /mPa · s	闪点/℃	氮含量/%	皂化值/mg(KOH) · g ⁻¹	酸值/mg(KOH) · g ⁻¹
指 标	77	75	1.38	56	28

这类乳化剂分子结构相似，由于聚合度的不同，相对分子质量范围可在 1000 ~ 3000 之间，为非离子型表面活性剂。外观为深琥珀色（棕红色）黏稠状半流动膏体，密度为 0.80 ~ 0.90g/cm³，清净透明，泛蓝光，不溶于水，微溶于丙酮，易溶于氯仿、汽油、柴油等，与其他 W/O 型乳化剂的混溶性良好。具有较强的抗氧化和抗老化性能，耐酸碱，不易变质。

4.4.3.2 聚异丁烯丁二酰亚胺的原料和合成工艺

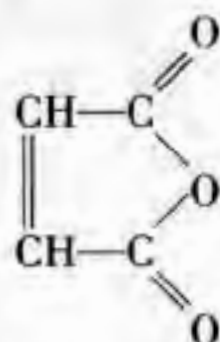
A 原料

聚异丁烯丁二酰亚胺的原料有聚异丁烯、顺丁烯二酸酐和多烯多胺。聚异丁烯，相对分子质量相差较大，平均为 700 ~ 1100，最好采用低相对分子质量，其结构简式为：



简式中 R 为引发异丁烯聚合的引发剂碎片。

顺丁烯二酸酐为无色结晶状粉末，相对分子质量为 98，为乳化剂分子引入丁二酰亚胺，结构简式为：



多烯多胺，分子式为 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{CH}_2\text{NH}_2$ ，其中 $n=0\sim 4$ ，通常 $n=2、3$ ，即三乙烯四胺，四乙烯五胺，其纯品为浅黄色或橘黄色的黏稠油状液体，呈强碱性。

有时还要在成品中添加邻苯二甲酸二丁酯，但不参与制备过程中的化学反应。

B 合成工艺

合成工艺主要包括烃化、酰化和精制等几个步骤，工艺流程如图4-23所示。由图 4-23 可见，制备工艺的关键步骤是加成与酰化（亚胺化）反应。加料速度、反应温度、搅拌强度及时间等都是影响产品质量的重要因素，应给予足够的重视。

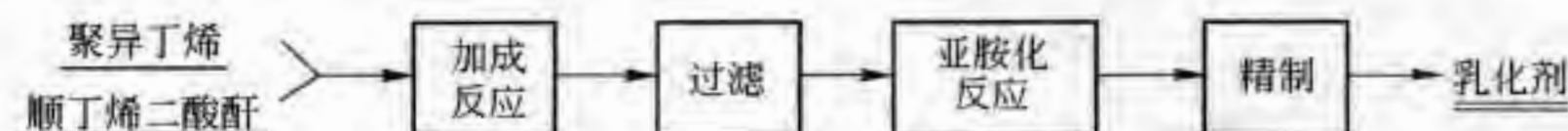
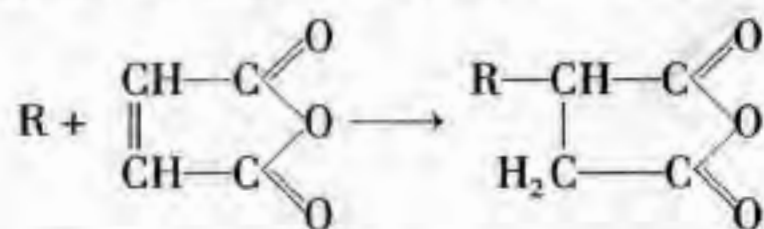


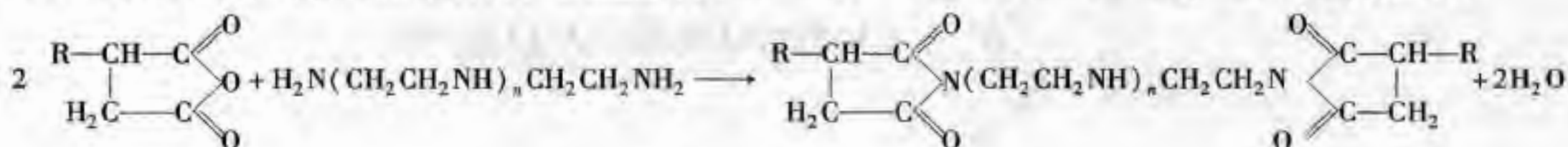
图 4-23 丁二酰亚胺乳化剂合成工艺流程

(1) 主要化学反应。聚异丁烯丁二酰亚胺乳化剂的亲油基团为聚异丁烯，亲水基团为多乙烯胺类，中间连接剂为环状活性化合物——顺丁烯二酸酐。

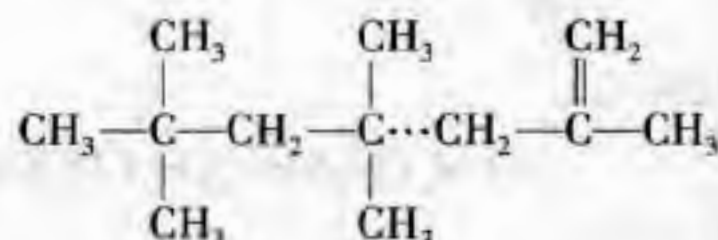
1) 烃化：聚异丁烯和顺丁烯二酸酐发生烃化反应，得到（聚异丁烯）长链丁二酸酐，反应条件： $T=220\sim 230^{\circ}\text{C}$ ， $P=607.95\text{kPa}$ ， $t=15\text{h}$ ，二甲苯为溶剂。



2) 亚胺化或酰化：长链丁二酸酐与多烯多胺发生缩合反应，形成聚异丁烯丁二酰亚胺。通过原料比例控制产品的结构，反应条件： $T=120\sim 140^{\circ}\text{C}$ ， $t=5\sim 8\text{h}$ ，二甲苯为溶剂。



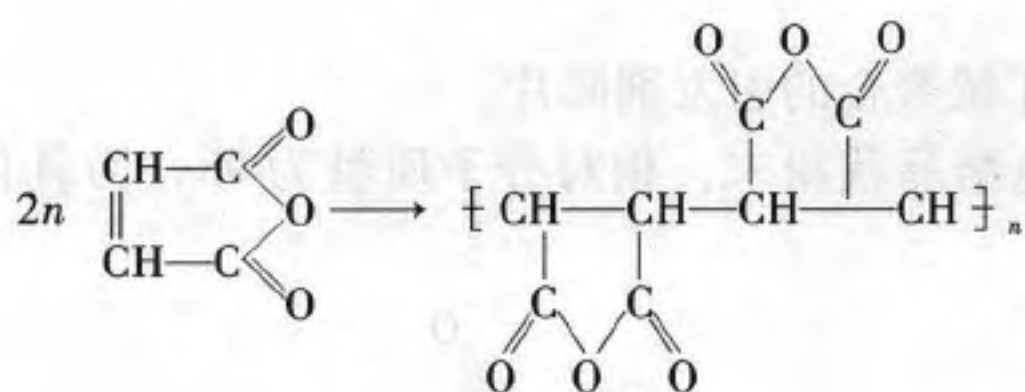
式中 R 为



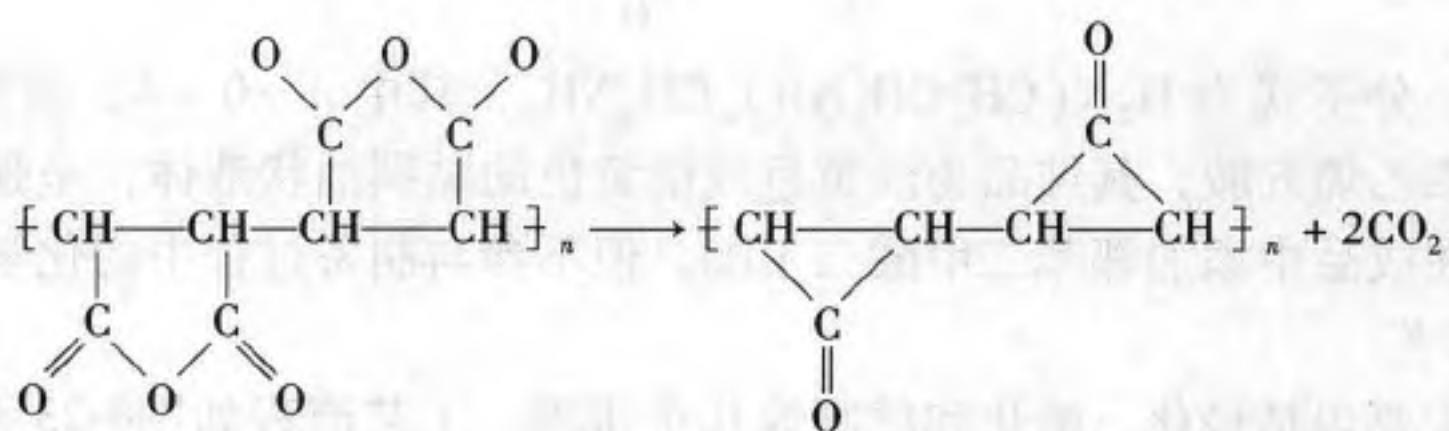
$n=0\sim 4$ 。

(2) 主要副反应。

聚合反应

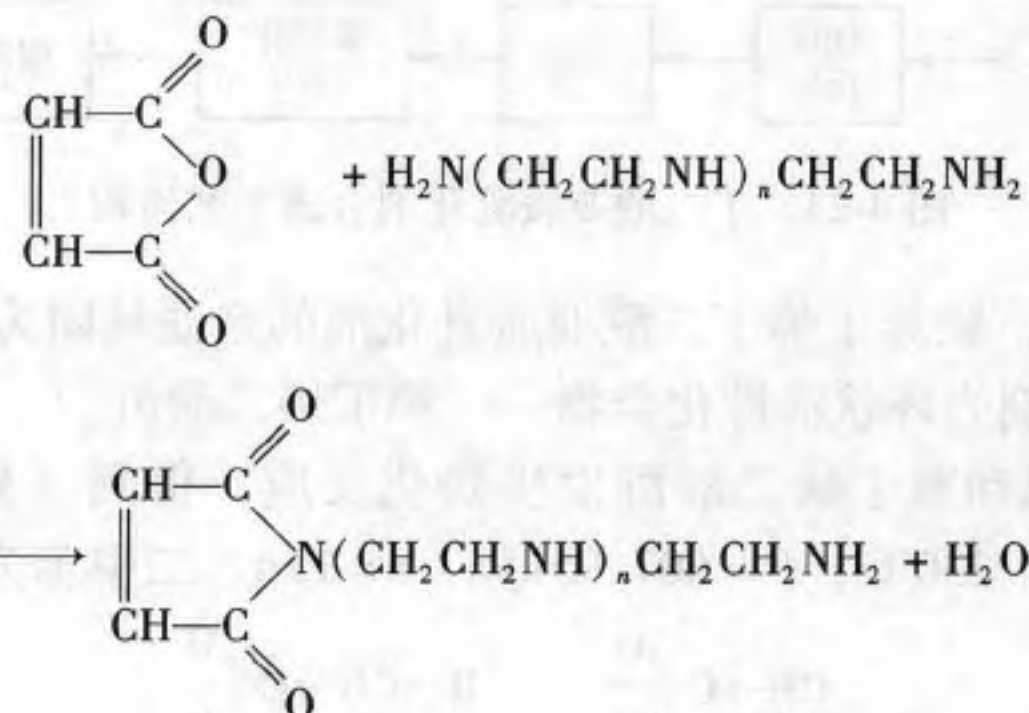


脱氧缩合反应

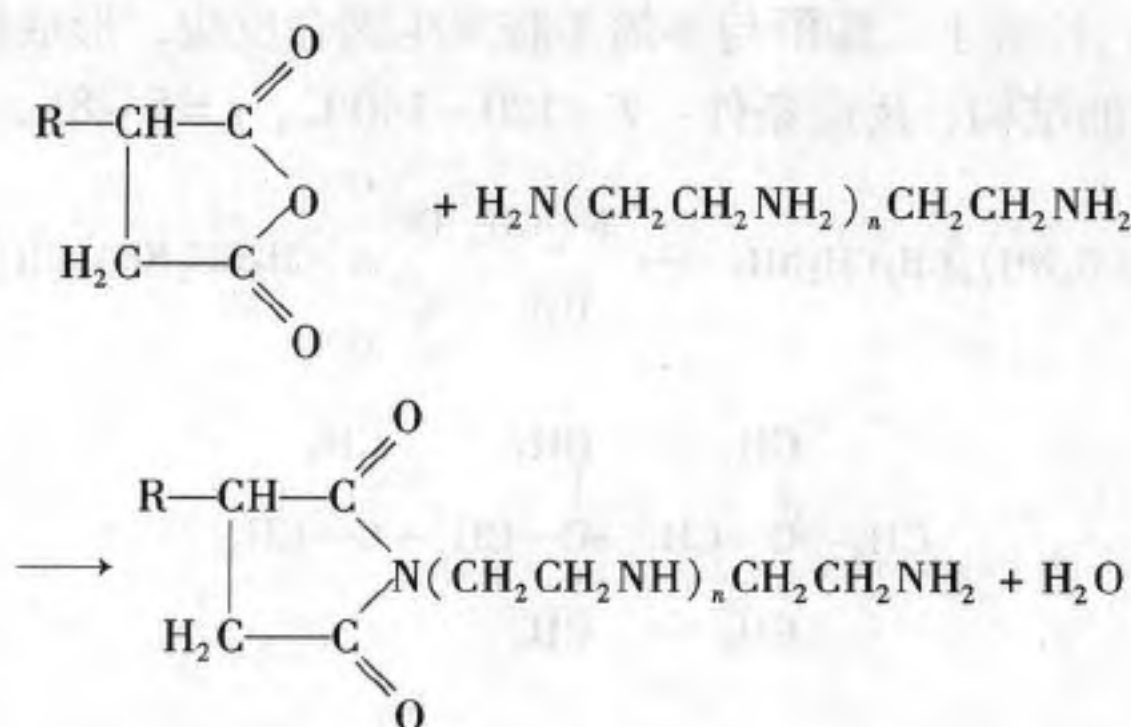


酰化反应

1)



2)



乳液稳定性均高于不含 α -链烯的 PIBSA 和 PIBBSA 衍生物乳化剂。在较低的温度和剪切力作用下，即能迅速与水分散乳化，形成均乳。Lubrizol（路博润）公司在中国的生产厂出产的产品，均以良好的乳化性能证明了其在结构上与普通 T 剂的差异。

4.4.3.3 聚异丁烯丁二酰亚胺制备的乳化炸药的性能

分散相粒子的表面自由能和界面张力大小，以及成膜机理，与乳化剂的质量密切相关。乳化剂的分散性越好，当生产工艺（如剪切力和温度等）相同时，分散相粒子就越均匀，炸药的爆炸性能就越好。同时，乳化剂对乳胶体内部粒子两相间界面张力降低的效率和能力就越高，主要表现在乳化炸药的稳定性上，储存期较长。试验结果表明，使用聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂时无需添加任何稳定剂就能获得良好的效果。

A 聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂的优点

丁二酰亚胺高分子乳化剂具有相对分子质量大、黏度较高、乳化效果好、适应性强、添加工艺简单等优点，用它作乳化剂制备的乳化炸药，W/O 型颗粒很小，分布均匀，分散相（氧化剂）与连续相（还原剂）的接触面积大，有利于爆轰反应的进行。各项性能均比以 Span-80 作乳化剂制备的乳化炸药性能要好，特别是稳定储存期提高 2~3 倍，技术经济效益也十分显著。

丁二酰亚胺类乳化剂之所以是高效乳化剂，主要在于：一方面其使用量可小到总体系的 0.5%，另一方面油相体积可小到 5% 以下，就能形成稳定的乳胶基质。

B 以聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂制备乳化炸药的试验结果

(1) 以 8045 乳化剂（丁二酰亚胺类乳化剂的一个商品名）制备的乳化炸药的配方与工艺。实践表明，对于任何组分配比的乳化炸药均可用 8045 乳化剂取代 Span-80 乳化剂，其工艺和设备均无需作出较大的变化，也无需添加任何稳定剂和辅助乳化剂。表 4-79 列述了几个以 8045 乳化剂制备的乳化炸药的配方例子（质量分数）。

表 4-79 以 8045 为乳化剂的乳化炸药组成 (%)

原 料	乳化炸药型号			原 料	乳化炸药型号		
	I 型	II 型	III 型		I 型	II 型	III 型
硝酸铵	60~70	60~70	40~60	蜡	1~2	1~2	1~2
硝酸钠	10~20	10~20	6~15	8045 乳化剂	0.5~3	0.5~3	0.5~3
水	10~14	10~14	8~10	敏化剂	0.1~0.5	2~4	20~40
矿物油	2~4	2~4	2~4				

尽管乳化炸药的主体配方不变，但 8045 乳化剂的引入，显著提高了乳胶体的黏度，改变了乳化炸药的外观状态，通常呈弹塑态，既便于成型装药，又大幅度地提高了乳化炸药的有效储存期。

一般地说，以 8045 乳化剂制备乳化炸药时，选用连续乳化和间断式乳化工艺都是可行的，原有的设备及其工艺参数也可基本上保持不变，只是以 8045 乳化剂制备的乳化炸药基质的黏度较普通乳化剂制备的乳化炸药基质要大得多，也就是说基质外观稠厚，乳化器的电机功率应适当增大一些。必要时也可采取如下措施，即：适当调大连续乳化器的间隙，对于间断式乳化器可适当减少每批投料量。

经验表明，采用 8045 乳化剂可适当提高乳化和出料温度，一般可比常规工艺提高

10℃左右。如此以来，相应地缩短了乳化冷却时间，提高了生产效率。

(2) 8045 乳化剂的用量对乳化炸药稳定性影响的试验。以等量的 8045 乳化剂和 Span-80 乳化剂制备 EL-102 乳化炸药进行了对比试验，其综合试验结果列于表 4-80。

表 4-80 两种乳化剂制备同一配方乳化炸药的稳定性的对比试验结果

乳化剂名称	用量(质量分数)/%	炸药的初始状态	成品炸药储存稳定性					
			1 个月后	3 个月后	6 个月后	8 个月后	12 个月后	18~24 个月后
8045 乳化剂	1.0	药体发软 $\Omega = \infty$	发软 $\Omega = \infty$	发软、部分导电	发软导电			
	1.5	软 $\Omega = \infty$	软 $\Omega = \infty$	软 $\Omega = \infty$	软 $\Omega = \infty$	软、部分导电		
	2.0	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$
	2.2	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$
	2.5	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$	柔软 $\Omega = \infty$
Span-80 乳化剂	1.0	较稀 $\Omega = \infty$	稠软 $\Omega = 0$	发硬 $\Omega = 0$	坚硬 $\Omega = 0$			
	1.5	软 $\Omega = \infty$	较软 $\Omega = \infty$	稠软 $\Omega = 0$	稠硬 $\Omega = 0$			
	2.0	软 $\Omega = \infty$	软 $\Omega = \infty$	较软、部分导电	稠软 $\Omega = 0$	稠软 $\Omega = 0$	药卷两端发稀,表皮析晶 $\Omega = 0$	
	2.5	软 $\Omega = \infty$	软 $\Omega = \infty$	较软、部分导电	稠软 $\Omega = 0$	稠软 $\Omega = 0$	药卷表皮发软,内硬 $\Omega = 0$	

表 4-80 的数据表明,当用量小时,就初始乳化效果与状态而言,Span-80 乳化剂比 8045 乳化剂略好一些,随着乳化剂用量的适当增加,这种差别就不存在了。就乳胶体的储存稳定性而言,8045 乳化剂却比 Span-80 乳化剂强得多。

(3) 8045 乳化剂与稳定剂的搭配试验。在 8045 乳化剂用量和炸药配方相同的情况下,以不同的稳定添加剂进行了对比观测试验,其试验结果列于表 4-81。

表 4-81 8045 乳化剂与不同稳定剂的搭配试验

稳定剂	水溶性稳定剂		油溶性稳定剂	
	1	2	1 (F1)	2 (F2)
8045 乳化剂	能乳化,但稳定性较差,存放 10 天胶体变白,胶体较硬,导电	开始乳化较好,冷却降温出现细小颗粒,并导电	乳化起大量泡沫,胶体破乳而导电	乳化很容易,胶体比较稳定,存放 7 个月的胶体仍柔软, $\Omega = \infty$ 成品炸药软 $\Omega = \infty$
8045 乳化剂	不加任何稳定剂,单一使用 8045 乳化剂。其结果是乳化十分容易,稳定性极好。如在实验室条件下自然存放 38 个月的裸露状态,胶体及成药,均柔软,且 $\Omega = \infty$			

试验结果表明,使用 8045 乳化剂时无需添加任何稳定剂就能获得良好的效果。

C 以聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂制备的乳化炸药的稳定性试验

通常,乳化效果的优劣体现在最终产品的稳定性上,乳化剂使用量要恰到好处,使稳定性与低成本得以兼顾。

(1) 常温储存试验。以不同用量的丁二酰亚胺乳化剂, 在相同配比与工艺条件下进行乳化后, 冷却至不同温度时取出 50g 乳胶放置于垫牛皮纸的托盘上, 在实验室里存放, 经过一年四季对不同温度 ($0 \sim 34^{\circ}\text{C}$) 与不同湿度 ($42\% \sim 80\%$) 的考验。将不同试样每月测一次电阻, 观察状态变化。试验结果列于表 4-82。从表 4-82 可以看出, 丁二酰亚胺乳化剂的临界有效用量等于或大于 1.0%、稳定用量为 2.0% 左右, 其胶体稳定时间为 2~3 年, 甚至能达到更长时间。

表 4-82 8045 乳化剂的乳化效果与乳胶稳定性的试验结果

试样 编号	用量(质 量分数) /%	初始乳化情况	储存稳定性				
			2 个月 (61d)	6 个月后 (188d)	12 个月后 (366d)	18~24 个月后 (537~721d)	25~35 个月后 (746~1050d)
409-1	1.0	开始乳化较好, 冷却 70°C , 胶体透明, 65°C 开始变浅, 出现微小颗粒, 但不导电	70°C 胶体软, $\Omega = \infty$; 65°C 胶体发乌, $\Omega = \infty$	70°C 胶体, $\Omega = \infty$; 65°C 胶体部分导电	70°C 胶体软, $\Omega = \infty$; 65°C 胶体导电	70°C 胶体软, $\Omega = \infty$; 65°C 胶体导电	
409-2	1.5	乳化容易, 70°C 胶体透亮, 冷却至 65°C 胶体变浅, 但无颗粒不导电	70°C 、 65°C 胶体软, 但不亮, $\Omega = \infty$	70°C 胶体软, $\Omega = \infty$; 65°C 胶体部分微导	70°C 胶体软, $\Omega = \infty$; 65°C 胶体部分微导	70°C 胶体仍软, $\Omega = \infty$; 65°C 胶体部分导电	
410-1	1.8	乳化很容易, 冷却至 80°C 、 70°C 、 60°C 胶体均透明, 发亮、不导电	80°C 、 70°C 、 60°C 胶体均软, $\Omega = \infty$	70°C 、 60°C 胶体均软, $\Omega = \infty$	70°C 、 60°C 胶体均软, $\Omega = \infty$	70°C 胶体软, $\Omega = \infty$; 65°C 胶体微导电	
410-2	2.0	乳化很快, 冷却至 90°C 、 80°C 、 70°C 、 60°C 胶体均透明, 油亮, 不导电	$90 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 胶体仍半透明, 柔软而不导电	$90 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 胶体仍半透明, 柔软而不导电	$90 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 胶体仍半透明, 柔软而不导电	$90 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 胶体仍柔软, $\Omega = \infty$	$90 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 胶体仍保持柔软, $\Omega = \infty$
410-3	2.2	乳化又快又好, 冷却至 90°C 、 80°C 、 70°C 、 60°C 、 50°C 胶体均透明, 富有弹性、且不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体半透明, 柔软而油亮, 不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体半透明, 柔软而油亮, 不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体半透明, 柔软而油亮, 不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体均柔软, $\Omega = \infty$	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体均柔软, $\Omega = \infty$
410-4	2.5	乳化十分容易, 冷却至 $90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体均透明、油亮、稠厚、柔软、不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体, 油亮而柔软, 且不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体, 油亮而柔软, 且不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体, 油亮而柔软, 且不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体仍柔软, $\Omega = \infty$	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体仍柔软, $\Omega = \infty$
410-5	2.7	乳化十分容易, 冷却至 $90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体均透明, 柔软、油亮、不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体仍半透明, 柔软而不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体仍半透明, 柔软而不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体仍半透明, 柔软而不导电	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体均柔软, $\Omega = \infty$	$90 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 胶体均柔软, $\Omega = \infty$

用丁二酰亚胺乳化剂制备的 SBPCE 型和 ELPCE 型乳化炸药的主要性能指标可达到或接近于岩石一级乳化炸药的技术指标。比如, ELPCE-102 型乳化炸药储存 6 个月爆速值仍在 $4000 \sim 4200\text{m/s}$, 殉爆值 $4 \sim 5\text{cm}$, 而 SBPCE-2 型乳化炸药的爆速值为 $4000 \sim 4500\text{m/s}$, 殉爆值为 $3 \sim 5\text{cm}$ 。不同的地方 (南、北方) 和不同季节, 对上述两种乳化炸药的爆速值衰减影响不明显, 仅殉爆值呈下降趋势。但是下降到 (6 个月以后) 一定程度后, 仍保持在一定指标内稳定爆轰。

图 4-26、图 4-27 是用不同乳化剂制备的乳化炸药储存后爆速与殉爆值的变化。储存性能对比曲线表明,以单一丁二酰亚胺乳化剂制备的乳化炸药性能比复配乳化剂优越,以复配乳化剂制备的乳化炸药性能又比单一的 Span-80 乳化剂优越。

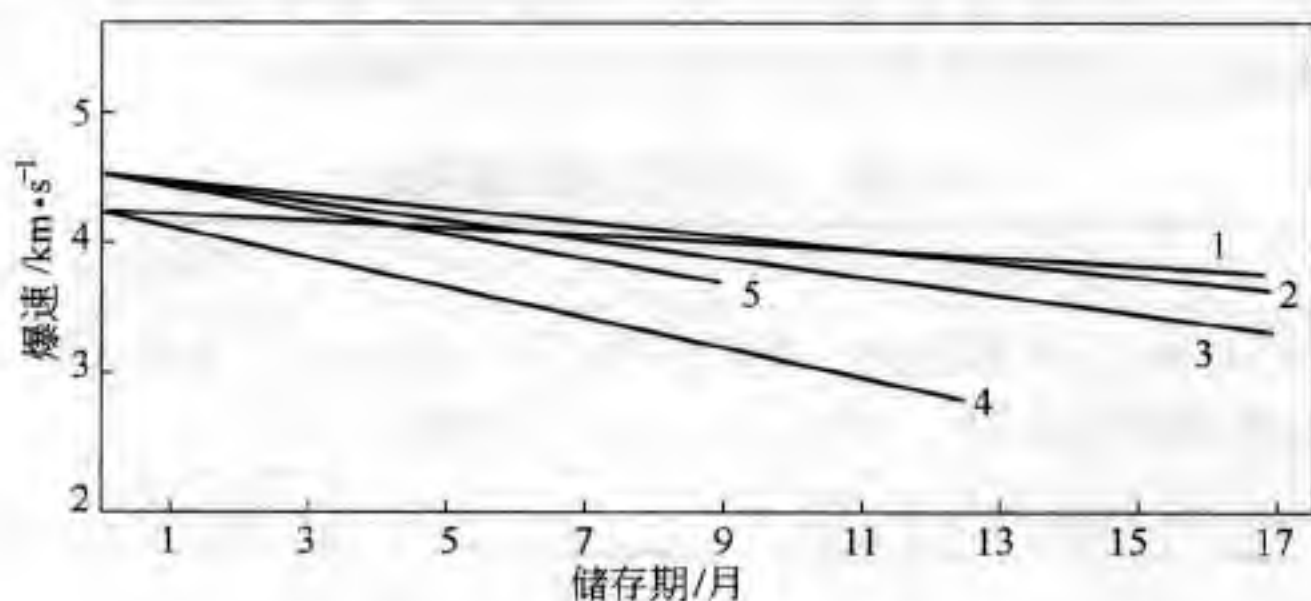


图 4-26 储存后爆速变化对比

1—ELPCE-102 型乳化炸药; 2—SBPCE-2 型乳化炸药; 3—复配的 EL-102 乳化炸药; 4—EL-102 乳化炸药; 5—SB 乳化炸药

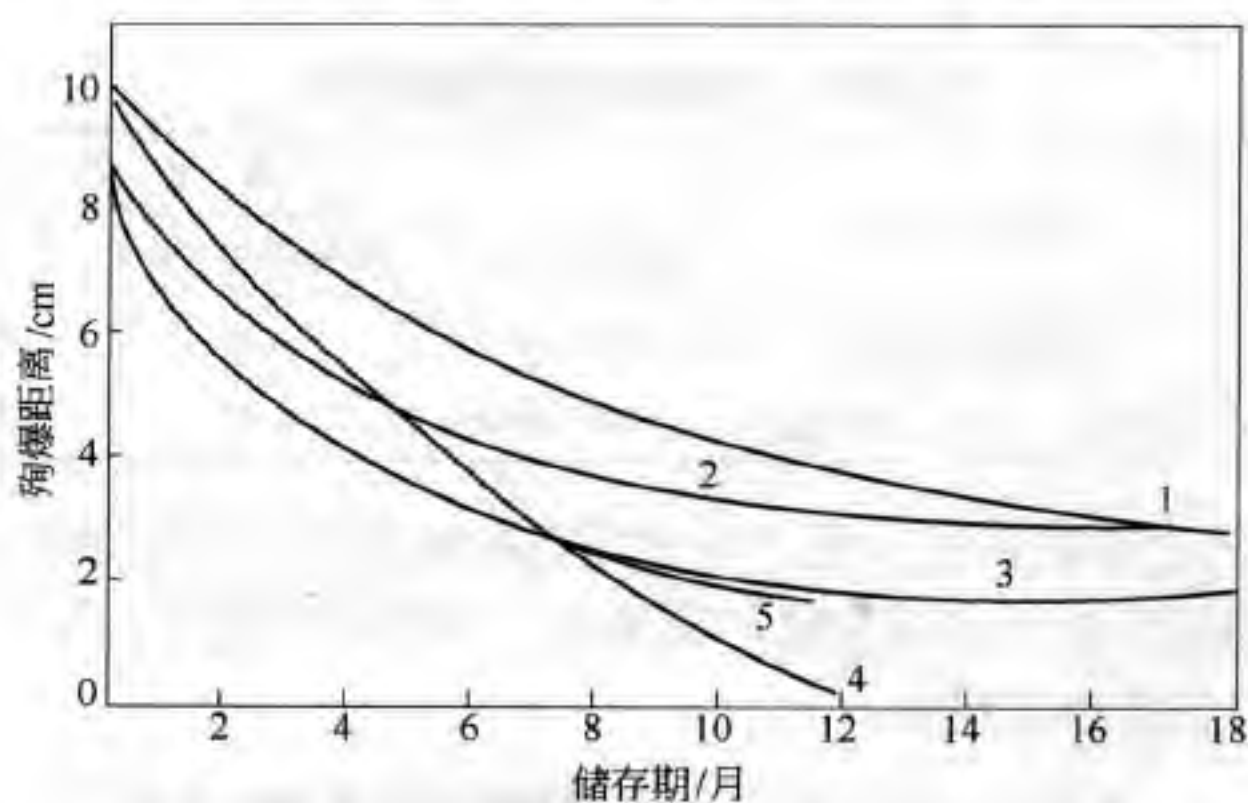


图 4-27 储存后殉爆变化对比

1—ELPCE-102 型乳化炸药; 2—SBPCE-2 型乳化炸药; 3—复配的 EL-102 乳化炸药; 4—EL-102 乳化炸药; 5—SB 乳化炸药

(2) 高低温循环试验。该试验是用来表征乳化炸药稳定性的常用方法,一般而言,10 个高低温循环 (50℃8h, -45℃16h) 等于自然储存期 180d。分别用聚异丁烯丁二酰亚胺与 Span-80 制备的乳化炸药高低温循环试验结果如下:

乳化剂	聚异丁烯丁二酰亚胺	Span-80
高低温循环次数	25	11

在相同的测试条件下,高低温循环周期越大,稳定性越好,可见聚异丁烯丁二酰亚胺制备的乳化炸药,具有良好的稳定性。

(3) 动态稳定性试验。加速老化试验是利用地心引力场的离心力作用来快速检测乳化质量的定性手段,该方法只考虑重力场的作用,因此仅作为一种相对比较的方法。实验表明,当离心转速为 4000r/min 时,离心 15min 等于自然储存 15d 的效果,离心 18h 即等于

自然储存 3 年的效果。用丁二酰亚胺乳化剂制备的 ELPCE-102 与 SBPCE-2 乳胶体, 经过 18h 离心强化试验, 结果见表 4-83。试验采用 LG10-2.4 型超速离心机, 离心转速为 4100r/min, 离心机内径为 10cm。试验时, 将试样分别装入每个离心管中, 调节平衡之后, 启动离心机, 每 2h 观测一次试样状态及电阻变化。试验结果表明, 应用丁二酰亚胺乳化剂制备的两种乳化炸药经离心后的胶体仍然保持原来的状态和结构。

表 4-83 动态稳定性试验结果

离心累积时间/h	ELPCE-102 (313-1)	SBPCE-2 (313-2)
2 ~ 10	经 10h 离心, 胶体均柔软, 透明不导电, 仍保持原来状态及结构, $\Omega = \infty$	经 10h 离心, 胶体油亮, 透明柔软, 仍保持原来状态, $\Omega = \infty$
12 ~ 18	离心 18h 胶体仍然透明, $\Omega = \infty$	离心 18h 胶体仍然透明, $\Omega = \infty$

D 以聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂制备的乳化炸药的爆炸性能

丁二酰亚胺类乳化剂不仅能保持乳胶基质良好的储存稳定性, 同时也能保持乳化炸药良好的爆轰性能。上述 SBPCE-2 型与 ELPCE-102 型乳化炸药的主要爆炸性能数据列于表 4-84。

表 4-84 主要爆炸性能测试结果

炸药型号	密度 /g · cm ⁻³	物理状态	爆炸性能			
			爆速/m · s ⁻¹	殉爆距离/cm	猛度/mm	临界直径/mm
SBPCE-2	1.1 ~ 1.2	棕褐色的弹塑态	4000 ~ 4500	9 ~ 10	18 ~ 20	≤ 18
ELPCE-102	1.05 ~ 1.15	银灰色、柔软、弹性膏状	4000 ~ 4500	9 ~ 10	18 ~ 19	≤ 16

表 4-85 为不同乳化剂制备同一配方乳化炸药的性能对比观测结果。由表 4-85 中数据可见, 乳化炸药的初始性能 (如爆速值与殉爆值) 均无多大差异, 但丁二酰亚胺类乳化剂制备的乳化炸药储存性能要好得多。

表 4-85 乳化剂对乳化炸药爆炸性能影响的对比

试样编号		乳化剂类别	初始性能		储存 6 个月		储存 12 个月	
			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
EL 系列	820-1	PCE 乳化剂	42374310	10 [√] , 10 [√]	42024000	5 [√] , 6 [√]	3788	3 [√]
	824-1		44254098	9 [√] , 10 [×]	3968	5 [√]	3937	3 [√]
	0121-4	PCE + S-80	43484425	10 [√] , 10 [√]	42023759	3 [√] , 3 [√]	3472	2 [√]
	0121-1	复配乳化剂	44253968	10 [×] , 10 [√]	3817	4 [√]	3125	2 [×]
	0119-1	Span-80	44644386	9 [√] , 10 [√]	32893623	5 [√] , 5 [√]	2809	2 [×]
	0115-1		43104167	10 [√] , 10 [×]	3448	3 [√]	半爆	
SB 系列	423-5	PCE 乳化剂	44254237	10 [√] , 10 [√]	45874464	5 [√] , 5 [√]	4032	3 [√]
	1121-3		45054545	9 [√] , 9 [√]	4167	3 [√]	4348	4 [√]
	423-4	PCE + S-80	41674274	10 [√] , 10 [√]	4032	3 [√]		
	1201-3	复配乳化剂	45454630	8 [√] , 9 [√]	4050	4 [√]		
	423-3	S-80	43864274	10 [√] , 10 [√]	4132	3 [√]	半爆	
	1121-1		45054505	9 [√] , 9 [√]	4202	3 [√]	拒爆	

注: “√” 为殉爆试验时全爆; “×” 为殉爆试验时未全爆。

E 以聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂制备的乳化炸药的抗冻性能

将上述 SBPCE 与 ELPCE 型乳化炸药, 在 $-10 \sim -15^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 经受 120 ~ 144h 的冷冻后, 两种乳化炸药的状态仍柔软、可塑、不导电, 爆炸性能测试结果列于表 4-86。药卷直径为 32mm, 纸筒, SBFCE-2 栏 4 种乳化炸药密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$, ELPCE-102 栏 3 种炸药密度为 $1.05 \sim 1.08\text{g}/\text{cm}^3$ 。均用 1 发 8 号工业雷管引爆。从爆炸性能来看, SBPCE 炸药爆速值基本保持不变, 仅殉爆值有所降低, 而 ELPCE 炸药爆速和殉爆值均略有下降。

表 4-86 丁二酰亚胺制备的乳化炸药的耐冻性能观测结果

炸药类型 与编号	冷冻时间 /h	爆炸性能				炸药类型 与编号	冷冻时间 /h	爆炸性能			
		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	
SBPCE-2	0	4465	4425	9	9	ELPCE-102	0	4237	3876	8	9
110-1	24	4505	4065	7	7	111-1	24	3623	全爆	6	6
110-2	48	4348	4274	7	7	111-3	48	3597	全爆	5	5
110-3	72	4426	4237	5	5		72	3937	3731	4	4
	96	4310	4386	5	5		96	3731	3876	4	4
	120	4032	4587	5	6		120	3848	3759	4	4
	144	4425	4425	5	5						

F 以聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂制备的乳化炸药的抗水性能

将上述两种炸药储存 29 个月后, 药体裸露浸水 288h, 水深为 1.3m, 结果仍不溶胀, 不导电。将 $\phi 32\text{mm}$ 的药卷在 6°C 的水中浸泡 24h 后, 用 1 发 8 号雷管引爆, 测试结果见表 4-87。

表 4-87 浸水前后性能测试

炸药编号	浸水前		浸水后		炸药编号	浸水前		浸水后	
	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	爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离 /cm
SBPCE-2	4505	8	4386	7		4545	9	4425	8
SBPCE-3	4505	8.5	4310	8					

G 以聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂制备的乳化炸药的安全性

表 4-88 编录的安全性能数据, 多数是由国家民爆器材质检中心(站)提供的检测结果。

表 4-88 用丁二酰亚胺类乳化剂制备乳化炸药的安全性能指标

安全性能	乳化炸药牌号						
	SBPCE-2	ECPCE-102	MD 系列	MFB	MRB	MSA	MDH
撞击感度/%	0	0	0	0	0/50	0/50	0
摩擦感度/%	0	0	0	0	0/50	0/50	0
枪击感度/%	不燃不爆	不燃不爆	合格	合格		合格	合格
火焰感度				不燃不爆			
热感度	不燃不爆	不燃不爆	合格	合格	合格	0/12	合格
乳化剂	PCE 型	PCE 型	8045	B 剂	B 剂	WQJ 剂	MH 剂

相关标准规定：撞击感度和摩擦感度的性能指标是爆炸概率不大于 8%，这是依据以往采用 Span-80 乳化剂的乳化炸药检测结果规定的。由此可见，就机械感度而言，丁二酰亚胺类乳化剂制备的乳化炸药不高于 Span-80 的乳化炸药，两类乳化剂制备的乳化炸药可视为相当。

H 聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂的相容性

(1) 物理相容性。乳化炸药属于热力学不稳定体系，凡是能提高乳化炸药储存稳定性的材料，就认为物理相容性好。显然，丁二酰亚胺类乳化剂具有良好的物理相容性。

(2) 化学相容性。混合炸药的化学相容性是考察它的热分解特性。若各组分彼此不相容，则表现出热分解生成气体的改变、放热速度加快，甚至分解产物的组分也明显改变，有时还出现混合体系的机械感度增加、爆发点降低等现象。以下是以 M 系列乳化炸药的化学相容性试验结果为例，予以介绍。

在相同的乳化温度、时间等条件下，用等量的 Span-80、丁二酰亚胺为乳化剂，各制成乳胶基质。用差热分析法 (DTA) 分别测量最高放热峰温度，结果见表 4-89，可见 3 个配方的乳胶基质的放热峰温度比用 Span-80 作乳化剂的乳胶基质高出 20 ~ 30℃，相容性是肯定的。

表 4-89 三种乳胶基质的材料组成及放热峰温度

炸药牌号	MD		MDA		MFB	
乳化剂 (用量 2%)	Span-80	T 剂	Span-80	MH 剂	Span-80	B 剂
最高放热峰温度/℃	237	300	237	305	260	290

I 以聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂制备的乳化炸药的黏度

利用旋转式转子黏度计测量以丁二酰亚胺类乳化剂制备的乳胶基质，发现它们具有明显的力学流变性质，不同测试温度和转速，所测定的表观黏度明显不同。油相含量高，基质的表观黏度小，黏度随温度升高而急剧衰减；油相含量低，基质的表观黏度大，黏度随温度升高而缓慢衰减，而且高温状态下的表观黏度变化幅度很小；丁二酰亚胺类乳化剂含量小，基质的表观黏度小，黏度随温度的衰减匀速，这是一类特殊的流体。

由于丁二酰亚胺类乳化剂的黏度较大，形成的乳胶基质稠厚，因此生产设备中的乳化器的电机功率应适当增大或适当减少投料。

4.4.3.4 聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂的乳化机理

高相对分子质量和框架结构、微乳化性、立体阻碍膜，以及静电斥力等几方面因素是以聚异丁烯丁二酰亚胺类乳化剂制备的乳化炸药具有良好的储存稳定性的内因。

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察的结果表明：用 Span-80 制备的乳化炸药，乳胶基质的分散相粒径在 0.5 ~ 5μm，均匀程度较差；用聚异丁烯丁二酰亚胺制备的乳化炸药，基质分散相粒径在 0.2 ~ 2μm，分散相颗粒小，分布比较均匀。图 4-28 给出在加速电压 3kV 和放大 4000 倍的条件下乳化炸药的 SEM 图片。

同 Span-80 相比，聚异丁烯丁二酰亚胺具有大分子框架结构，图 4-29 为其结构示意图，根据长链数目可分为单、双、多丁二酰亚胺类乳化剂，实践表明，具有良好乳化性和乳化稳定性的是双丁二酰亚胺和三丁二酰亚胺。

从丁二酰亚胺分子结构看，它没有亲水基和亲油基之分，能够有效地形成油包水型乳

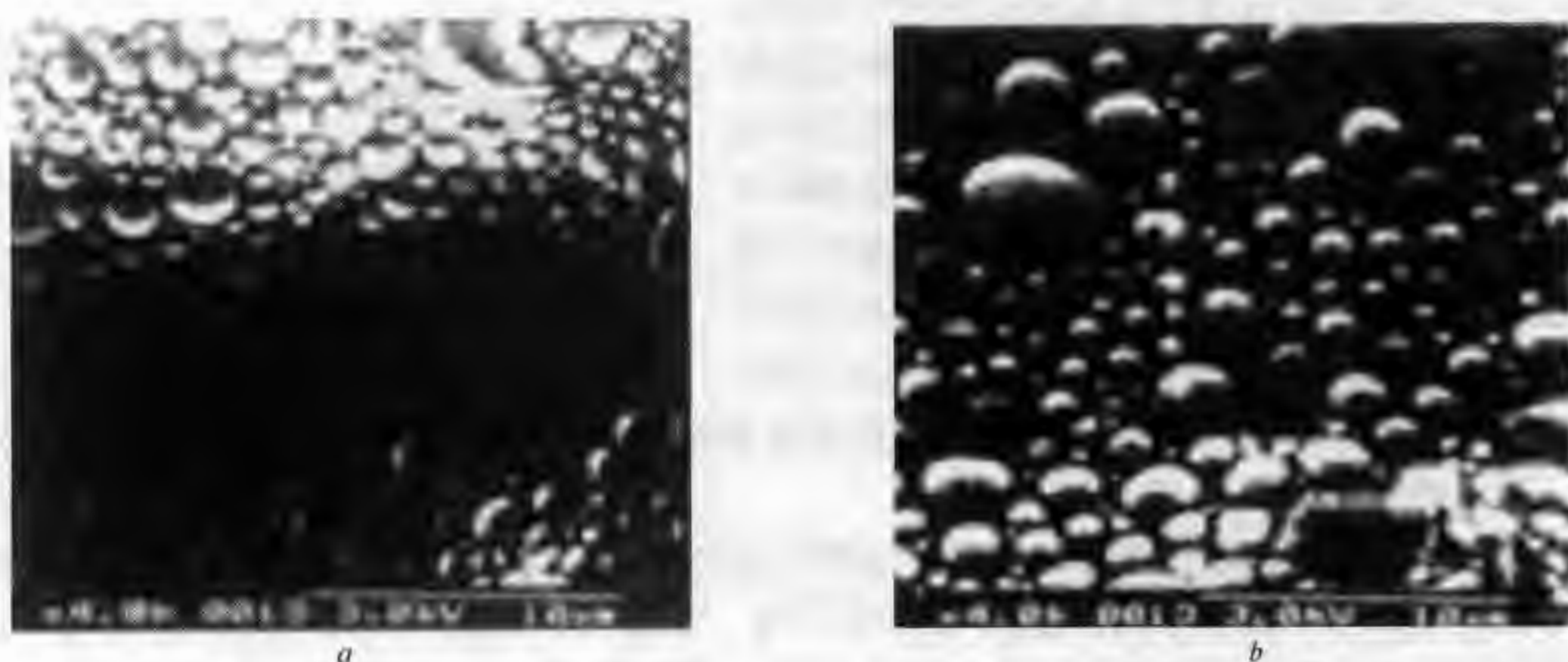


图 4-28 乳化炸药 SEM 图

a—以聚异丁烯丁二酰亚胺制备的乳化炸药；*b*—以 Span-80 制备的乳化炸药

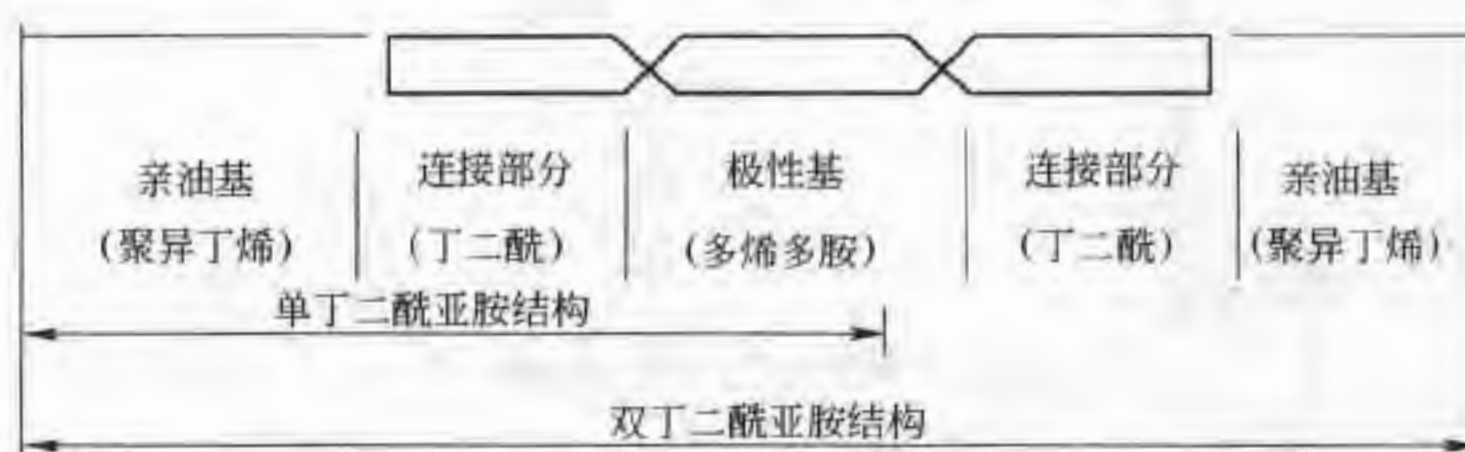


图 4-29 丁二酰亚胺乳化剂分子结构示意图

胶体的丁二酰亚胺，其分子两端都是亲油的聚异丁烯链段，中间部分是丁二酰亚胺结构的极性基团，而且极性基团的相对分子质量占全部相对分子质量不足 6%，与嵌段型高分子乳化剂相比显然微不足道，与普通油包水型乳化剂的分子结构——一端含亲水基，另一端含亲油基相比也截然不同。所以丁二酰亚胺在乳胶体中不可能像普通乳化剂那样，形成单分子或多分子的呈楔型包围的乳化胶束。

根据 Flory 高分子溶液理论，在溶液中，丁二酰亚胺应该存在胶团。但事实上，丁二酰亚胺作为燃料油添加剂，很多研究者都认为这种物质在油中溶解性相当好，它甚至能达到分子水平的分散溶解，成为自由舒展的高分子链段。有文献报道，丁二酰亚胺在油中能够形成较厚的单分子油膜吸附于界面，这种单分子油膜的厚度约 10nm。毫无疑问，厚而有弹性的膜是形成稳定体系的重要保证。此外，聚异丁烯丁二酰亚胺具有很好的浮游分散及中和作用。其分散粒径一般在 500 ~ 1500nm 之间，某些低相对分子质量型的分散粒径只有 2 ~ 50nm，这也说明，使用聚异丁烯丁二酰亚胺乳化剂制备的乳化炸药，具有微乳性，这就使得 W/O 型分散相粒径较小，分布均匀。

丁二酸酐衍生物的结构决定了它在乳化炸药中的乳化机理，是通过物理吸附和化学吸附的双重作用，形成比较稳定的具有立体框架结构的复层膜（膜厚可达 1×10^{-10} m）。

作为油与水两相物质的媒介，丁二酰亚胺在油膜中自由舒展的长链聚异丁烯大分子链

段, 由于结构相似极性相近而能够牢牢地将油相中小分子物质吸附在自身周围, 铺展在氧化剂盐微粒的外表, 构成连续的坚韧的油膜。而且伸展的聚异丁烯链段不仅吸附在一个氧化剂盐微粒表面, 还可能吸附在两个或几个氧化剂盐微粒表面形成互连网络结构, 使得氧化剂盐微粒之间既间隔着封闭的油膜, 又受到长链聚异丁烯的束缚, 从而表现出高分子乳化剂对乳化液的立体保护作用。大分子链的耐水性增强了其抗水性能。示意图如图 4-30 所示。

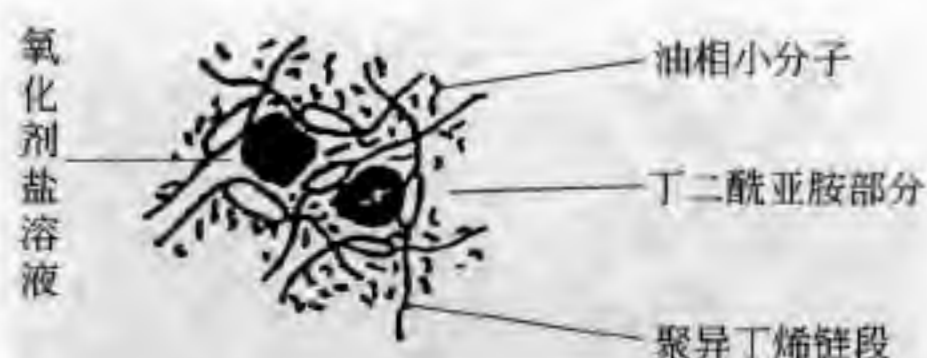


图 4-30 乳胶微粒示意图

除了与氧化剂盐水溶液之间的物理吸附作用之外, 丁二酰亚胺的极性部分酰亚胺与水相中的 NH_4NO_3 、 NaNO_3 等物质还存在氢键作用, 构成化学吸附, 如图 4-31 所示。增加了油膜与分散相微粒的吸附强度, 大大地降低了界面张力, 使得自由舒展的大分子链能够紧紧包裹在分散相微粒表面, 从而构成一层致密的保护膜。

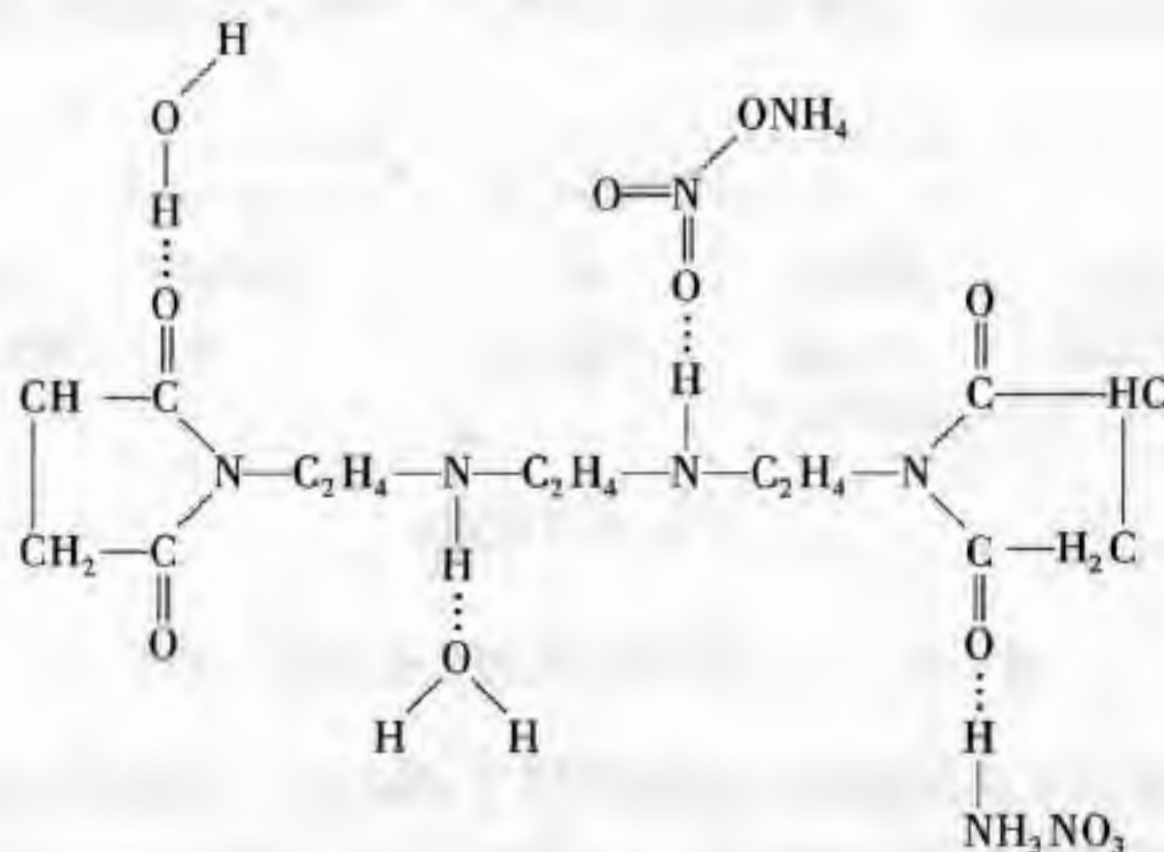


图 4-31 丁二酰亚胺形成的氢键

4.4.3.5 路博润 (LZ) 乳化剂

Lubrizol (路博润) 公司是美国一家润滑油添加剂公司。近年来, 该公司的系列高分子乳化剂相继进入乳化炸药、粉状乳化炸药和混装车制乳化炸药等生产领域, 以下予以简要介绍。

A 基本性能

乳化炸药用 LZ 系列乳化剂主要有四类, 即制备胶状乳化炸药的 LZ2721、LZ2725、LZ2733、LZ2727A/B/C/D; 混装车专用乳化剂 LZ2731、LZ2735 和 LZ2820; 用于粉状乳化炸药的 LZ2727A、LZL153; 交联乳化剂 LZ2850X、LZ2851X。其中, LZ2721、LZ2733、LZ2727B 同为半透明淡黄色黏稠流体, 黏度依次降低。LZ2727A 为橙红色黏性油状物, 清静透明, 可拉丝, 流动性较好。LZ2727D 为浅棕色黏稠胶状物, 清静半透明, 不易流动, 可拉成长长的丝。LZ2727D 试样的黏稠度比 LZ2727A 试样的黏稠度大得多。LZ 炸药用乳化剂的主要质量指标见表 4-90。典型的分子结构如图 4-32 所示。

表 4-90 LZ 乳化剂的质量指标

项 目	LZ2721	LZ2725	LZ2731	LZ2727A	LZ2727B	LZ2727D	LZ2850X	LZ2851X	LZ2820
密度(15.6℃) /g·cm ⁻³	0.930	0.916	0.949	0.93	0.925	0.918	0.925	1.031	0.923
黏 度 /mm ² ·s ⁻¹	6900 (40℃)	2429.8 (40℃)	524 (40℃)	3300 (40℃)			8000 (40℃)	1013 (-30℃)	
	220 (100℃)	115.2 (100℃)	34 (100℃)	122 (100℃)	330 (100℃)	288 (100℃)	17500 (25℃)	3.52 (100℃)	142
闪点/℃	127	140	80	160	170(开口)	190(开口)	173(开口)	104(开口)	168
凝固点/℃		-15							
羟值/mg (KOH)·g ⁻¹	21.0								20
酸值/mg (KOH)·g ⁻¹	29.0	15.8	15.8	13.6	19.4	19.7	44.9		20
皂化值/mg (KOH)·g ⁻¹			31.7	21.5				204	
含氮量(质量 分数)/%	0.74	1.44	0.79	1.12 ~ 1.35	1.32	1.25			0.73

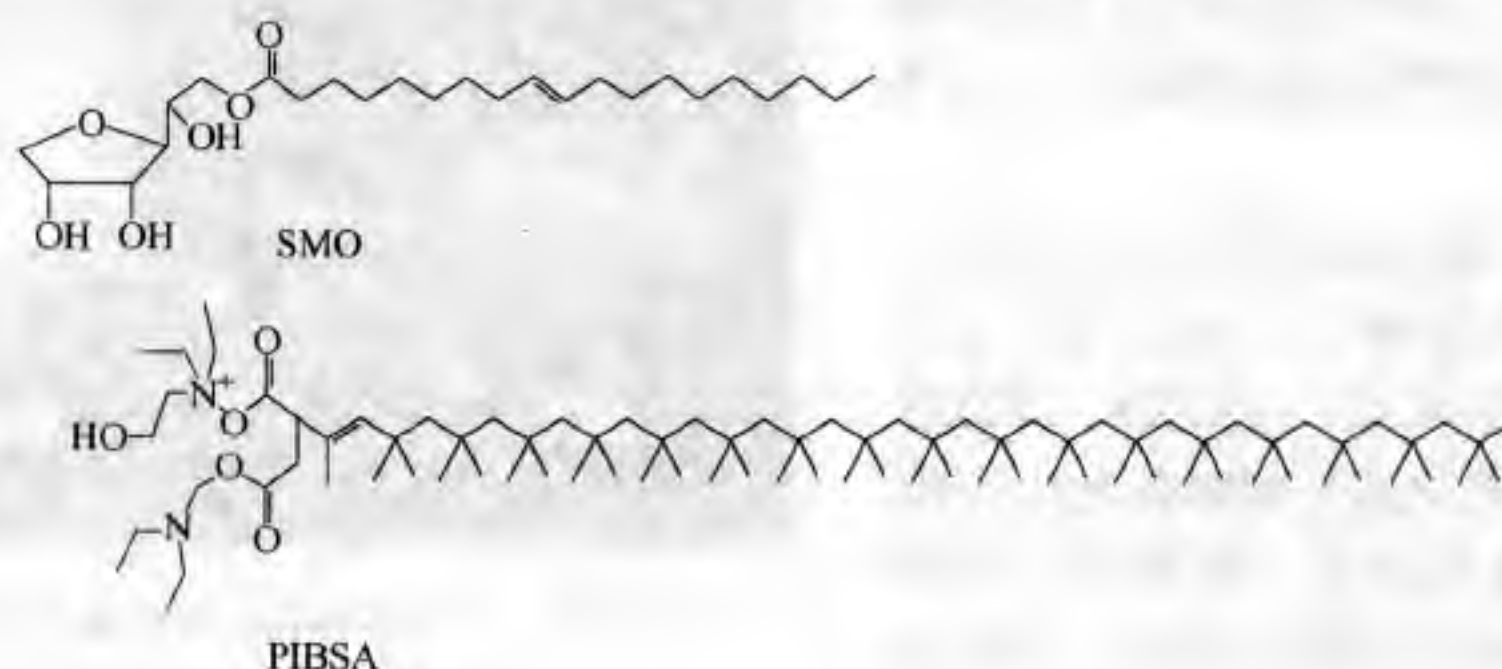


图 4-32 乳化剂分子结构示意图

交联乳化剂系统是用于修改产品流变特性的一种处理乳胶体增稠剂或胶溶剂，其作用是增加已生产的乳胶基质的表观黏度，以获得具有良好弹性的乳胶体。一般地说，该系统含有两种成分——聚合物和催化剂。是否采用一种或两种成分将取决于需要改变乳胶黏度或弹性的程度。

交联乳化剂的交联机理如图 4-33 所示。

通常，交联系统是在乳胶形成以后加入的，其聚合物加入量约占乳化炸药的 0.33% ~ 2.6%，催化剂加入量为 0.1% ~ 1.0%。经验表明，该系统在包装与散装产品中均可使用。在包装产品中使用时，通常是在乳胶和有关的干料（玻璃微球、多孔粒状硝酸铵等）混合后，再加入 1% 聚合物和 0.25% 催化剂混合，如使用化学发泡剂调整密度，则两者可同时

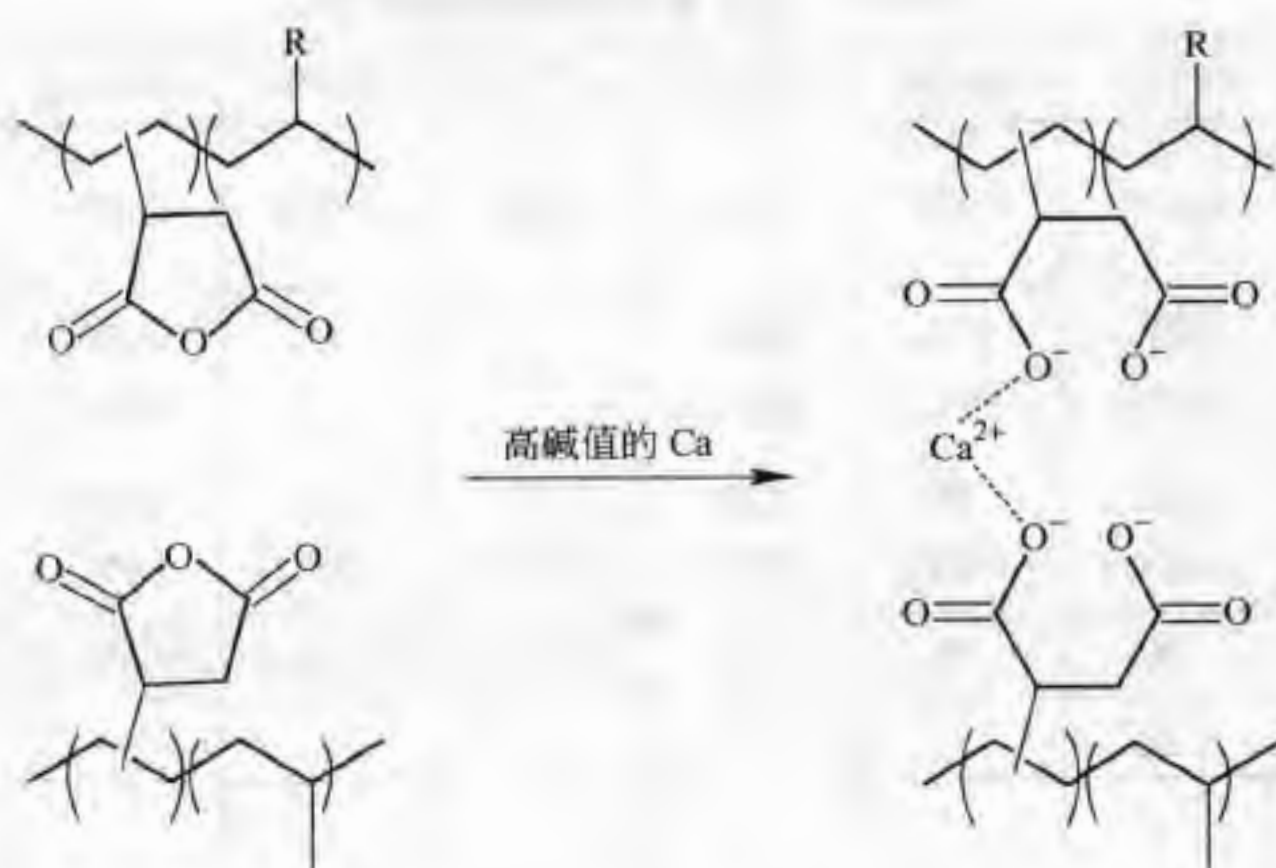


图 4-33 交联乳化剂的交联机理示意图

添加。交联前后的产品外观状态见图 4-34。在散装产品中使用，通常可在软管连接处加入，其加入量与包装产品相近，但在配方中应不再添加蜡组分。

B LZ 系列乳化剂的检验结果

应路博润公司的委托，北京矿冶研究总院对该公司提供的六种乳化剂分别用于乳化炸药、粉状乳化炸药和现场混装车制备乳化炸药的性能进行了比较系统的测试。

(1) 用于乳化炸药的试验测试。在试验室试验条件下，由小型试验对比测试结果可知，LZ2721、LZ2733、LZ2727B 三种乳化剂分别制备乳化炸药，乳化容易，储存稳定，特别是 LZ2721 和 LZ2733 两种型号的乳化剂；由 Span-80 制备的乳化炸药初始爆速和殉爆距离

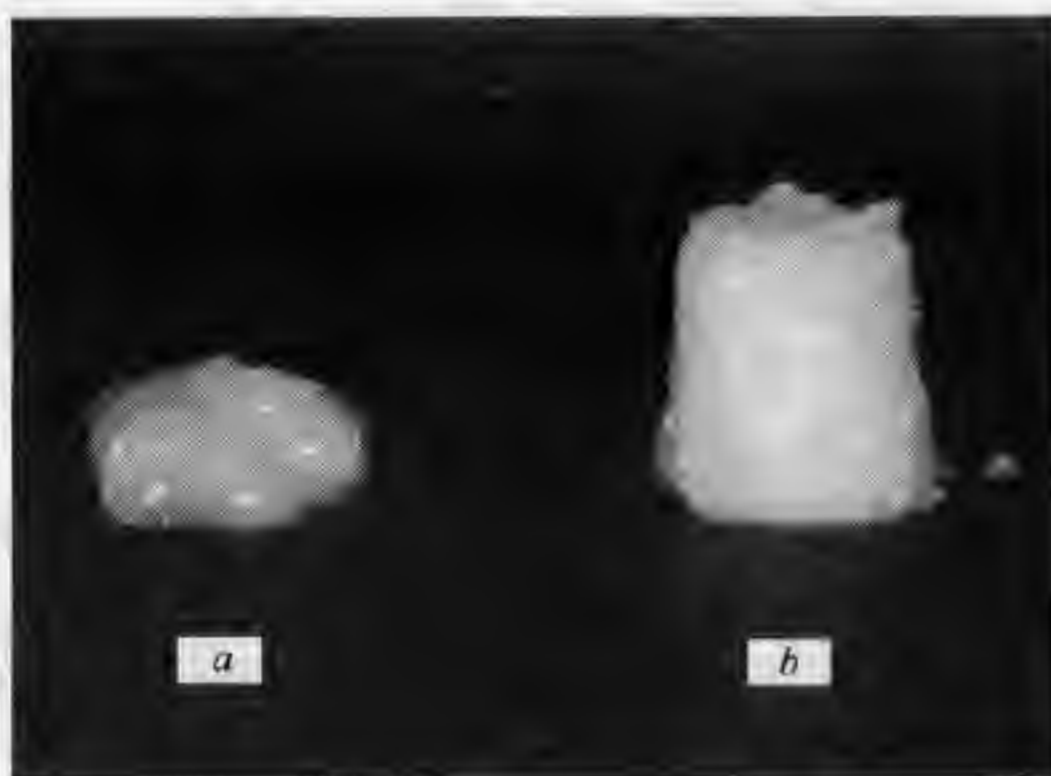


图 4-34 交联前后乳化炸药成品外观状态
a—未交联产品；b—交联后产品

较大，而 LZ 乳化剂制备的乳化炸药初始爆速和殉爆距离相对较低；由 LZ 乳化剂制备的乳化炸药爆速和殉爆距离随时间的延长衰减慢，而用 Span-80 制备的乳化炸药初始爆速和殉爆距离随时间的延长衰减较快。这说明 LZ 系列乳化剂具有较好的储存稳定性。

采用上述小型试验时相同的乳化炸药配方，在 8000t/a 连续化自动控制生产线上生产包括上述三种乳化剂的乳化炸药，乳化温度 95℃，乳化炸药的性能测试结果见表 4-91。

LZ2721、LZ2733、LZ2727B 三种乳化剂具有一定的流动性，冬季不易冻结凝固，取用方便，外观状态良好，且与生产乳化炸药常用的矿物油互溶性好。均容易乳化，生产过程易于控制，乳胶基质细腻、明亮，黏度比以 Span-80 制备的乳胶基质大。比较而言，其中 LZ2727B 乳化剂的加入量要大些，要求的乳化条件也较严格。

表 4-91 初始和储存过程的爆轰性能

项 目	储存时间 /d	乳化剂型号			项 目	储存时间 /d	乳化剂型号		
		LZ2721	LZ2733	LZ2727B			LZ2721	LZ2733	LZ2727B
密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	初始	1.10	1.13	1.16	殉爆距离 /cm	初始	5	6	5
	117	1.08	1.11	1.16		117	5	6	5
	167	1.10	1.13	1.17		167	4	6	4
	193	1.11	1.10	1.17		193	5	5	单支爆轰
	230	1.13	1.12	1.14		230	4	4	
	264	1.12	1.11			264	3	5	
爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	初始	4895	3986	4102	猛度/mm	初始	18.2	18.6	16.5
	117	4491	4279	4041		117	18.4	16.0	16.9
	167	4150	4276	3400		167	17.6	17.7	10.2
	193	4322	4132			193	18.3	18.7	
	230	4348	4155			230	17.0	17.5	
	264	4392	3881			264	10.8	18.0	

工业试验表明,当水相 pH 值大于 4 时, LZ2721、LZ2733、LZ2727B 三种乳化剂表现出良好的乳化效果。用 LZ2721、LZ2733 制备的乳化炸药的爆轰性能和储存稳定性优于 Span-80 作乳化剂的产品, LZ2727B 大致与 Span-80 相当。比较而言,用 LZ2721、LZ2733 制备的乳化炸药表现出更好的储存稳定性,储存至 9 个月时仍具有良好的爆轰性能,远远超过国家规定的 6 个月的储存期。

(2) 用于粉状乳化炸药的试验。试验结果表明: LZ2727A 和 LZ2727D 乳化剂的耐热性能和乳化性能基本相同,差别很小,都可以作为制备粉状乳化炸药的乳化剂用于生产。

观察乳化剂加入量减少时乳化炸药和乳胶基质质量的变化情况,结果说明, LZ2727A 和 LZ2727D 在制取粉状乳化炸药的配方中,其加入量都应为油相量 34% 左右。加入量少时,乳胶基质易破乳,稳定性差;而加入量多时,不但会增加成本还会影响油相的物理性能和成品炸药的状态。

分别用 LZ2727A 和 LZ2727D 乳化剂进行工业试生产,将制得的 ML-2 型粉状乳化炸药产品取样测试、储存,其性能测试结果见表 4-92 和表 4-93。爆炸性能均高于国家标准规定指标,虽不算高但衰减慢,储存时间达 8 个月以上,可以很好地满足我国粉状乳化炸药标准规定的保质期 6 个月的要求。炸药储存 8 个月后药体状态正常,药卷爆轰完全,殉爆距离可达 5cm。炸药在储存期内(6 个月)殉爆距离大于 5cm,猛度大于 14mm。

表 4-92 用 LZ2727A 乳化剂生产的乳化炸药的爆轰和储存性能

储存时间 /月	药卷密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	殉爆距离 /cm	爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度 /mm	储存时间 /月	药卷密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	殉爆距离 /cm	爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度 /mm
初始	0.89 ~ 0.92	10	3632	15.5	6	0.88 ~ 0.9	5		13.9
3	0.88 ~ 0.9	8	3559	15.0	7	0.88 ~ 0.9	5		<12
4	0.88 ~ 0.9	6		15	8	0.88 ~ 0.9	≤5		<12
5	0.88 ~ 0.9	5		14.3					

注:自第 6 个月开始没能测到爆速数据,但爆轰正常,这可能是爆速仪的可靠性差所致,表 4-93 与此相同。

表 4-93 用 LZ2727D 乳化剂生产的乳化炸药的爆轰性能和储存性能

储存时间 /月	药卷密度 /g·cm ⁻³	殉爆距离 /cm	爆轰速度 /m·s ⁻¹	猛度 /mm	储存时间 /月	药卷密度 /g·cm ⁻³	殉爆距离 /cm	爆轰速度 /m·s ⁻¹	猛度 /mm
初始	0.88~0.95	10	3563	14.3	6	0.88~0.95	5		14.3
3	0.88~0.95	8	3546	15.1	7	0.88~0.95	5		<12
4	0.88~0.95	6	3597	15.2	8	0.88~0.95	5		<12
5	0.88~0.95	5	3448	15.0					

试验结果表明, LZ2727A 和 LZ2727D 两种乳化剂都具有较好的耐热性, 在较高的使用温度下不分解不变质, 乳化能力均较强, 能满足粉状乳化炸药的生产工艺要求, 可以用于制备粉状乳化炸药。两种乳化剂的加入量应大于油相总量的 34.3%, 都不能减少, 用量少时不利于乳化, 影响胶体的稳定。LZ2727D 乳化剂的黏稠度很高, 对载体及容器的附着力较强, 给具体使用带来不便, 增加了分装计量工作的麻烦, 无疑会降低工作效率, 也不易准确计量。LZ2727A 乳化剂的黏稠度适宜, 使用方便。两种乳化剂都能与所选用的油相材料稳定互溶, 连续乳化开始时乳化容易, 乳胶质量合格, 易于喷雾成粉, 药粉状态良好, 适于机械装药。

(3) 现场混装车制备乳化炸药的试验。用于乳化炸药现场混装车的乳胶基质, 要求既具有较好的流动性、抗振动颠簸, 又具有优良的储存稳定性, 既易于敏化又具有好的爆轰性能。因此, 乳胶基质就不能过于黏稠, 复合油相就应以低熔点、低黏度矿物油为主, 这势必会降低油膜的强度, 使储存稳定性变差。根据以往的研究, 生产装药车用的乳化炸药, 用 Span-80 作乳化剂, 乳胶基质的自然储存期可达到 30d 以上, 可基本满足用户的使用要求。但经过汽车长距离运输, 在颠簸、振动等复合的机械作用下其储存期明显缩短。本试验利用 LZ2731 全部或部分代替 Span-80, 对其乳化性能、乳胶基质储存性能做出初步评价, 具体乳胶基质配方(质量分数)见表 4-94。

表 4-94 乳胶基质配方 (%)

配 方	标 号			配 方	标 号		
	0 号	1 号	2 号		0 号	1 号	2 号
硝酸盐	75~83	75~83	75~83	LZ2731	0	1	2
水	10~18	10~18	10~18	复合油相	4	4	4
Span-80	2	1	0	其 他	1	1	1

按表 4-94 配方, 在油相温度 60~65℃, 水相温度 85~90℃ 的条件下制备乳胶基质, 储存试验结果见表 4-95。

表 4-95 乳化及储存情况描述

项 目	三种标号乳化炸药的储存状态		
	0 号	1 号	2 号
乳化情况	乳化容易, 乳胶明亮	乳化容易, 乳胶明亮, 状态与 0 号相当, 黏度较 0 号稍大	乳化容易, 乳胶明亮, 状态与 0 号相当, 黏度较 1 号稍大

续表 4-95

项 目		三种标号乳化炸药的储存状态		
		0 号	1 号	2 号
乳胶状态	初始	乳胶较稀，常温下有一定的流动性。胶体明亮，不导电	乳胶较稀，常温下有一定的流动性。胶体更明亮，不导电。胶体有特殊气味	乳胶较稀，常温下有一定的流动性。胶体更明亮，不导电。胶体有特殊气味
	7d	柔软，不导电	柔软，不导电，光泽好	柔软，不导电，光泽好
	15d	柔软，不导电，颜色略发白	柔软，不导电，光泽好	柔软，不导电，光泽好
	20d	柔软性变差，不导电，颜色发白	柔软，不导电，光泽较好	柔软，不导电，光泽较好
	30d	柔软性变差，颜色发白，有电阻值	柔软，不导电，光泽较好	柔软，不导电，光泽较好
	50d	状态变硬，失去流动性	较柔软，可泵送。有电阻值，颜色略白	较 1 号柔软，有电阻值，略有光泽

实验室制备乳胶基质的试验表明，当使用 LZ2731 与 Span-80 的混合乳化剂时，乳胶基质的储存稳定性随 LZ2731 添加比例的增加而增大，当全部使用 LZ2731 时，其稳定性最好。

工业化试生产在 4000t/a 连续化生产线上进行，试验的配方（质量分数）如表 4-96 所示，乳化条件与试验室条件相同。

表 4-96 乳胶基质配方 (%)

组 分	基质配方标号				组 分	基质配方标号			
	1 号	2 号	3 号	4 号		1 号	2 号	3 号	4 号
硝酸盐	75 ~ 83	75 ~ 83	75 ~ 83	取上限	LZ2731	0	2		2
水	10 ~ 18	10 ~ 18	10 ~ 18	水含量 取下限	复合油相	4	4	4 (增大 蜡含量)	4
Span-80	2	0	2		其 他	1	1	1	1

1 号和 2 号配方含有适宜的水量，油相以矿物油为主，只是乳化剂不同，乳胶在常温下流动性好；3 号配方以 Span-80 为乳化剂，提高了油相中蜡的含量，油膜强度得到提高，乳胶状态较 1 号、2 号配方黏稠；4 号配方采用 LZ2731 为乳化剂，降低了水的含量，乳胶状态较 1 号、2 号配方黏稠，较 3 号配方流动性好些。

表 4-96 中的 4 个配方在该生产线上均很容易生产，乳化容易，乳化效果好，乳胶基质细腻明亮。

以上 4 种乳胶基质在 0 ~ 10℃ 的环境下经由曲折多弯的山路运输 150 余千米后储存、使用，表 4-97 记录了运输、储存与使用的情况。

表 4-97 乳胶基质运输、储存与使用情况表

乳胶基质标号	运输、储存与使用情况		
	10d	20d	30d
1号	乳胶基质状态正常，有光泽，可正常泵送。敏化容易，爆破效果好	乳胶基质部分状态正常，部分颜色变白，可正常泵送。靠近箱壁部分发黏变硬，失去流动性，装药困难。装了的药爆破效果没问题	发硬变白，不能装药
2号	乳胶基质状态正常，有光泽，可正常泵送。敏化时间比0号长，增加促进剂的量后敏化时间大大缩短，爆破效果好	乳胶基质状态无明显变化	乳胶基质状态无明显变化
3号	乳胶基质状态正常，有光泽，可正常泵送，泵送速度较慢，发泡容易，爆破效果好	乳胶基质状态无明显变化	乳胶基质状态无明显变化
4号	乳胶基质状态正常，比2号黏稠，有光泽，可正常泵送。爆破效果优良	乳胶基质状态无明显变化	黏稠度增大，装药困难

由以上试验可以看出，使用 LZ2731 乳化剂的 2 号乳化炸药和使用 Span-80 乳化剂但增加了油膜强度的 3 号乳化炸药具有良好的抗颠簸振动性能和良好的储存稳定性，与 Span-80 相比更适合于装药车散装乳胶基质的制备。4 号乳化炸药虽然使用了 LZ2731 乳化剂，但储存稳定性仍不够理想，说明水量减少，乳胶体系稳定性变差。与 LZ2721、LZ2733、LZ2727B 三种乳化剂不同，LZ2731 在水相呈酸性时具有更好的乳化效果，制备的乳胶基质具有更好的储存稳定性。这一点也非常适合于装药车散装乳胶基质的制备。

4.4.3.6 RHP-1 乳化剂

RHP-1 乳化剂是一种聚异丁烯基马来酸酐多羟基化合物，用作乳化炸药乳化剂是由抚顺石油化工研究院与兰州炼油化工总厂合作研制的，不属于丁二酰亚胺类乳化剂，由于同样为高分子乳化剂，因此在这里作一介绍。

A RHP-1 乳化剂的质量指标

由于 RHP-1 乳化剂的性能指标对乳化炸药工艺及产品质量的影响非常大，因此对其作试验研究，并找出其性能指标与乳化炸药工艺和产品质量之间的对应关系就显得很必要，并且将乳化剂性能试验中同时满足工艺及产品性能研制目标要求的上下限值作为乳化剂的产品质量指标，实验值及初步质量指标列于表 4-98。

表 4-98 RHP-1 乳化剂性能试验值及质量指标

编 号	黏度 (100℃) /mm ² · s ⁻¹	酸值 /mg(KOH) · g ⁻¹	羟值 /mg(KOH) · g ⁻¹	编 号	黏度 (100℃) /mm ² · s ⁻¹	酸值 /mg(KOH) · g ⁻¹	羟值 /mg(KOH) · g ⁻¹
1	651	9.67	102.58	4	989	9.87	86.51
2	740	14.14	121.34	5	1090	12.30	111.35
3	863	10.19	98.65	质量指标	650 ~ 1090	≤13.00	90 ~ 150

B RHP-1 乳化剂的产品性能

乳化炸药生产制备过程中的乳化强度、乳化效率、热稳定性、储存稳定性、对油相材料适用性及乳化炸药爆炸性能等是考察乳化剂产品性能的重要工艺指标，以下分别予以介绍。

(1) 乳化强度。乳化强度通常用乳化所需的剪切强度（工业上用剪切线速度）来表征。高剪切强度在炸药生产中是不安全的。RHP-1 与 Span-80 及 T-155 乳化剂所需乳化强度的对比试验结果见表 4-99。

表 4-99 不同乳化剂所需乳化强度的对比试验

项 目		乳 化 剂		
		RHP-1	Span-80	T-155
成乳时间/s	剪切线速度 7m/s	62	63	不乳化
	剪切线速度 26m/s	55	55	55
高低温循环/次	剪切线速度 7m/s	25	4	
	剪切线速度 26m/s	30	6	25

注：高低温循环试验条件 50℃，8h/ -45℃，16h。

由表 4-99 可以看出，RHP-1 所需的乳化强度与 Span-80 大致相当，而远远低于 T155，说明 RHP-1 可满足低乳化强度工艺的要求。

(2) 乳化效率。通常，以乳化剂理论临界用量、实际临界用量、常温储存时间、高低温循环等指标来表征乳化效率。乳化剂临界用量分为理论临界用量与实际临界用量，理论临界用量指的是能制成乳化炸药，但不能使用的乳化剂最低用量，而实际临界用量是指乳化炸药能使用的最低乳化剂用量。

RHP-1 乳化剂的疏水基是高分子烃类，其平均相对分子质量约 1000 左右，远远大于 Span-80 乳化剂的疏水基相对分子质量 236。根据乳化理论，在一定范围内疏水基增大，胶束浓度降低，其临界用量减少。RHP-1 乳化剂、T-155 和 Span-80 的乳化效率实验对比结果列于表 4-100、表 4-101。

表 4-100 不同乳化剂的理论临界用量

乳化剂	RHP-1	Span-80	T-155	乳化剂	RHP-1	Span-80	T-155
临界量/%	0.11	0.28	0.14	外观状态	软	软	软
成乳时间/s	55	55	85	变硬时间/h	2.0	2.0	2.0

表 4-101 RHP-1 乳化剂实际临界量（质量分数）

编 号	乳化剂 用量/%	高低温 循环/次	常温储存 时间/d	编 号	乳化剂 用量/%	高低温 循环/次	常温储存 时间/d
1	0.33		32	4	0.75	>25	>365
2	0.40		36	5	1.50	>25	>365
3	0.45		45				

由表 4-100 可以看出，在线速度 26m/s 条件下，尽管外观状态和变硬时间相同，RHP-1 的理论临界用量比 Span-80 低一半以上，比 T155 乳化剂的理论临界用量也低、成乳时间短。由表 4-101 可见，RPH-1 乳化剂的实际用量为 0.33% 时，乳化炸药常温储存时间可达到 32d；使用量为 0.45% 时，乳化炸药常温储存时间达到 45d；使用量为 0.75% 时，乳化炸药自然储存期达 1 年以上，高低温循环达到 25 次以上。而用 Span-80 乳化剂的乳化炸

药,用最好的复合蜡配方,Span-80 的使用临界量为 0.9% 时,高低温循环达到 9 次。表 4-100 和表 4-101 的实验结果都表明,RHP-1 乳化剂具有很高的乳化效率。

(3) 热稳定性。从分子结构上来看,聚异丁烯马来酸酐多羟基化合物的热稳定性应该比丁二酰亚胺类乳化剂要高。据报道,RHP-1 乳化剂在 200℃ 才开始分解放热。可见,用 RHP-1 乳化剂制备乳化炸药,可增加生产的安全性。

(4) 以 RHP-1 乳化剂制备的乳化炸药的稳定性。以 RHP-1 乳化剂制备的乳化炸药的储存稳定性试验结果见表 4-102。从表 4-102 可看出,在同一低剪切强度条件下,RHP-1 用量为 0.75% 时,制备的乳化炸药的高低温循环可达 25 次,比 Span-80 用量为 1.5% 时制备的乳化炸药高低温循环次数还多。

表 4-102 RHP-1 乳化剂与 Span-80 稳定性的比较

乳化剂	用量(质量分数)/%	高低温循环试验/次	乳化剂	用量(质量分数)/%	高低温循环试验/次
RHP-1	1.5	25	Span-80	1.5	6
RHP-1	0.75	25			

注:高低温循环试验条件 50℃, 8h/ -45℃, 16h。

水对乳化炸药的稳定性起着相当大的作用,用 Span-80 乳化剂制备的乳化炸药水含量不能低于 8%,最好为 10% ~ 12%,但水降低了乳化炸药的做功能力。粉状硝酸铵炸药和粉状乳化炸药的做功能力,国家标准要求为 320mL,而乳化炸药仅为 280mL,所以降低含水量可适当提高乳化炸药的做功能力。RHP-1 高分子乳化剂可以使乳化炸药的含水量降至 3% 以下。表 4-103 给出分别用 RHP-1 高分子乳化剂和 Span-80 乳化剂制备的不同含水量的乳化炸药性能的试验数据。含水量低于 3% 与 11.2% 的乳化炸药,实验室储存稳定性相比较并没有太大差别。

表 4-103 不同含水量乳化炸药性能试验

炸药编号	乳化剂	含水量/%	成膏时间/s	高低温循环 (50℃, -45℃) /次	破乳时间/d
1	RHP-1	3	45	>20	>365
2	RHP-1	0	50	>20	>365
3	Span-80	3	不乳化		
4	Span-80	0	不乳化		
ZY-8	RHP-1	11.2	45	>25	>365

注:乳化剂用量为 1.50%。

4.4.4 复合乳化剂

4.4.4.1 概述

复合乳化剂是指由两种或两种以上具有表面活性的物质按某一比例混合使用的乳化剂,一般能取得更好的乳化效果。国内的产品代号有 MD、FL、TF 等。

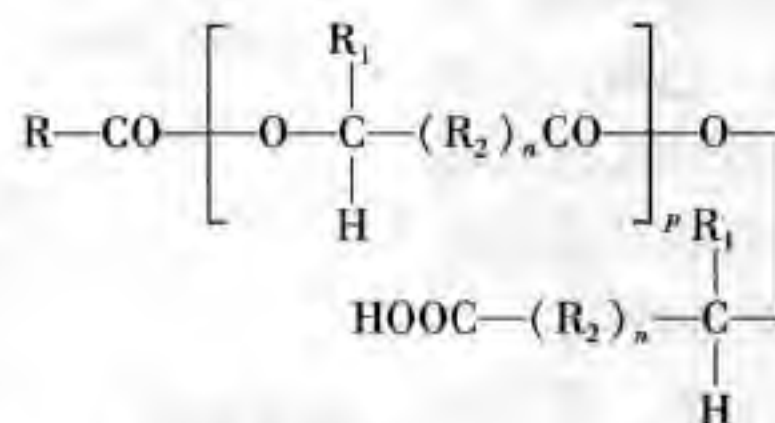
对于复合乳化剂,主乳化剂与辅助乳化剂能生成“复合物”形成“复合界面膜”,产生较好的乳化效果。大量实验表明,复合乳化剂在乳化及稳定性等方面有重要作用。例

如,失水山梨醇倍半油酸酯(Arlacel C)与M201以一定比例混合,既可满足HLB值为4的要求,也能生成“复合物”。因此,Arlacel C是一种比较理想的乳化炸药用主乳化剂。它在其他领域也有着广泛的用途。Arlacel C是由1分子山梨醇和平均1.5分子油酸在一定条件下反应而制得的,HLB值为3.7。该产品的酸值不大于7,皂化值为150~165,羟值为180~220。

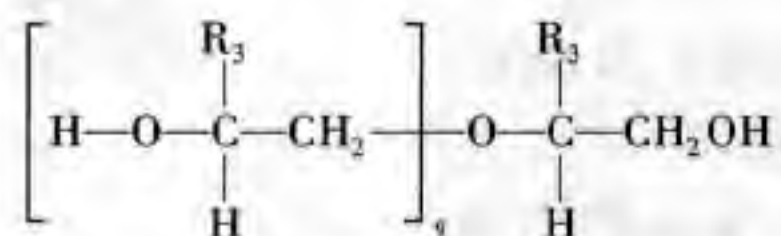
4.4.4.2 欧洲专利 EP-0018085 中所使用的复合乳化剂

它是由两性合成聚合物乳化剂和普通的油包水型乳化剂混合组成的。聚合乳化剂与普通油包水型乳化剂的比例是1:(5~1),复合乳化剂在乳化炸药的添加量约为0.6%~1.0%。必要时,尚可添加少量乳化助剂,如大豆卵磷脂和碱金属硬脂酸盐等。

两性合成聚合物指的是至少由两个或两个以上链段组成的一种聚合物,两个链段中有一个只能溶于油相,而另一个只能溶于水相,每一链段的相对分子质量至少为500。例如,通式为 $(A-COO)_m-B$ 的共聚物,其中 m 为2。聚合组分A是一种油溶性的复杂一元羧酸的酸根基团,其通式为:



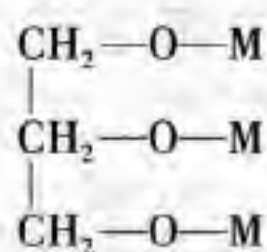
其中R是氢或一种碳原子数为25的烃基; R_1 是氢或一种碳原子数为12的直链烃基, n 是0或1; P 是不小于2的整数。聚合组分B是一种水溶性的聚二醇的二价基团,其通式为:



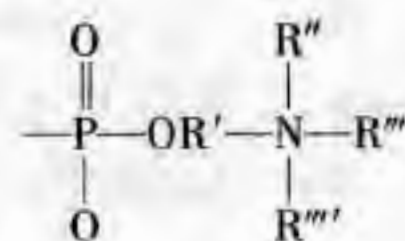
其中 R_3 是氢或 $C_1 \sim C_3$ 的烃基; q 是不小于23的整数。这种聚二醇可以是聚乙二醇、聚丙二醇、混合聚乙烯—丙烯乙二醇或混合的聚乙烯—丁烯乙二醇,但最好是聚乙二醇。为了获得较好的乳化效果,聚合组分B在共聚物中所占的质量比例约为共聚物总质量的25%~35%。

复合乳化剂中普通油包水型乳化剂可以是下列乳化剂中的一种或两种:山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、山梨糖醇酐—硬脂酸酯、成脂脂肪酸的甘油—酸酯和甘油二酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酯、甘油—油酸酯、甘油癸油酸酯、石油磺酸钠等。

此外,为了进一步改善乳胶的长期稳定性和敏感性,在混合乳化剂中还掺和少量的磷脂乳胶稳定剂。特别有效的是具有如下结构式的磷脂类:



其中 M 基团又具有下列结构式:



基中 R' 是具有 1~10 个碳原子的一种低碳亚烷基, 而 R''、R''' 和 R''' 是具有 1~4 个碳原子的低碳烷基。这种磷脂类低碳化合物的添加量约为炸药总质量的 0.5%~1.5%。它与复合乳化剂之比大致是: 聚合乳化剂: 普通乳化剂: 磷脂稳定剂 = 1: (3~5): 1。

据该专利介绍, 用这种复合乳化剂制备的乳化炸药基质是一种具有无限的热动力稳定性的微乳胶, 并且具有在低剪切速率条件下就可取得极好混合亲和性的特点。

4.4.4.3 ES-2000 复合乳化剂

该乳化剂具有乳化能力强、储存期长、原材料来源广泛、制成的乳化炸药稳定性好等优点, 生产工艺独特、设备配置合理、生产和使用具有显著的经济效益, 已被广泛地用于 EL、BME、ML-1 等各种型号乳化炸药的生产中, 并在矿山的露天爆破和井巷掘进的各种作业中使用, 取得了较好的效果。

ES-2000 复合乳化剂不溶于水, 溶于热乙醇、苯、热油脂, 产品牌号有普通型、抗氧型及低成本型。普通型保质期 1.5 年、储存期 2 年; 抗氧型保质期 2 年、储存期 3 年。

A ES-2000 复合乳化剂的生产工艺

ES-2000 复合乳化剂的制备采用密闭、间断式生产工艺, 工艺流程见图 4-35。生产过程包括 Span-80 的合成、Span-80 复配制成 ES-2000 复合乳化剂。

将定量山梨醇通过负压吸入反应釜, 在 100~130℃ 下进行脱水反应, 待真空度突然上升时, 将定量的催化剂抽入反应釜。

待真空度再次突然上升时, 将定量的油酸抽入反应釜, 进行酯化反应, 在 180~230℃ 下反应约 5h, 即得 Span-80 乳化剂成品。

在 Span-80 成品中分别加入表面活性剂 A、表面活性剂 B 及抗氧剂, 即可制成 ES-2000 普通型、抗氧型及低成本型三种复合乳化剂。ES-2000 复合乳化剂的质量标准见表 4-104。

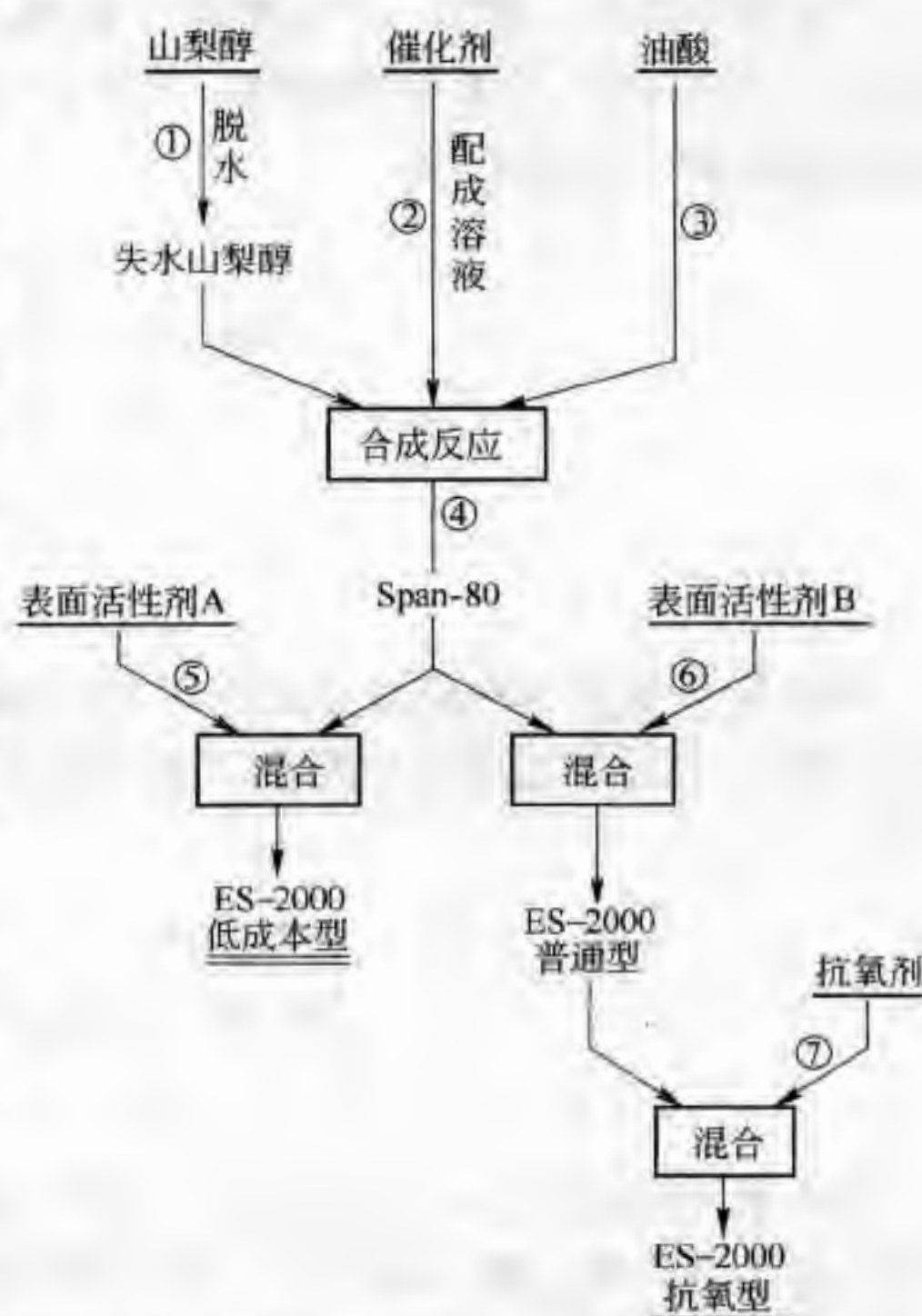


图 4-35 工艺流程示意图

表 4-104 ES-2000 复合乳化剂的质量标准

外 观	酸 值 /mg(KOH) · g ⁻¹	皂化值 /mg(KOH) · g ⁻¹	碘 价 /10 ⁻² g(I ₂) · g ⁻¹	密度 (20℃) /g · cm ⁻³	羟 价	凝固点 /℃	闪点 (开口) /℃
黄至棕色 黏稠油状体	≤7	150~189	65~80	0.998~1.050	200~240	≤-8℃	≥240

B ES-2000 乳化剂在乳化炸药中的应用

(1) 在 BME 乳化炸药中应用。ES-2000 复合乳化剂在首钢密云铁矿用于生产 BME 乳化炸药，并应用于露天采场大爆破。在不改变生产工艺和配比的条件下，将 BME 配方中的 2.0% 乳化剂改为 1.5% ES-2000 高效复合乳化剂，乳化效果好，性能保持不变。对直径为 101mm（纸筒）的 BME 炸药性能进行测试，当密度为 $1.36\text{g}/\text{cm}^3$ 左右时，爆速为 $4032 \sim 4673\text{m}/\text{s}$ 。其爆破效果和储存期内的状态及性能，与以 2% Span-80 乳化剂制备的乳化炸药一致。在露天深孔大直径爆破中取得了较好的效果。

(2) 在 ML-1 型乳化炸药中应用。在生产 ML-1 型乳化炸药中，ES-2000 复合乳化剂的用量仅为 1.0% ~ 1.5%，乳化效果好，成品炸药的爆轰性能良好。现场实测结果为：在直径 100 ~ 110mm 无约束（纸筒）条件下，稳定爆轰速度为 $3200 \sim 3500\text{m}/\text{s}$ 、炸药密度为 $1.30 \sim 1.40\text{g}/\text{cm}^3$ ；放大药卷直径到 120mm，稳定爆速值可达 $4000 \sim 4400\text{m}/\text{s}$ ，同时成品炸药的储存稳定效果好，存放 1 个月之后的炸药状态软而不变，在采场使用效果较好。

(3) 在蒙古额尔登特乳化炸药厂的应用。ES-2000 复合乳化剂出口蒙古国，在亚洲最大的露天矿之一额尔登特露天矿炸药厂，生产了 EL 起爆药、BME 袋装药以及炸药混装车生产的散装药等多品种乳化炸药。乳化剂使用量为 0.8% ~ 1.0%，比 Span-80 常规用量约减少了一半，而且制备的乳化炸药性能稳定，爆破效果好。该乳化剂储存期长，已存放 1.5 年的 ES-2000 乳化剂仍有令人满意的乳化效果。

4.4.4.4 MZR 系列复合乳化剂

该复合乳化剂由 Span-80 与石油磺酸盐混配而成，具有乳化区域较宽，适应性强，乳化效率高，原料丰富，成本低（比 Span-80 的最低价格还低）等特点。

A MZR 系列乳化剂的应用效果

MZR 系列复合乳化剂是基于乳化炸药油相材料在常温下能流动和不流动为基础，选用不同碳数脂肪酸和几种醇类所构成的单酯或多酯化合物作为复合乳化剂的本体，再附加几种辅助剂配伍的复合乳化剂。该系列中 4 个品种乳化剂各具特色，可根据炸药配方的实际需要选择使用，其各项技术指标实测值见表 4-105。

表 4-105 乳化剂本体理化指标实测结果

乳化剂	黏 度 $/\text{mPa} \cdot \text{s}$	密 度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	凝固点 $/^{\circ}\text{C}$	闭口闪点 $/^{\circ}\text{C}$	分解温度 $/^{\circ}\text{C}$	羟基值 $/\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$	皂化值 $/\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$	酸 值 $/\text{mg}(\text{KOH}) \cdot \text{g}^{-1}$
MZR-1	5.1	1.9051	>10	206	>200	167.8	145.4	1.7
MZR-2	5.6	1.9670	>15	209	>200	271.8	139.0	2.3
MZR-3	50.0	1.9432	>15	209	>200	279.7	138.0	2.6
MZR-4	22.0	1.9026	>15	217	>200	147.8	146.7	1.9

B 乳胶基质的理化指标

使用 MZR 系列复合乳化剂所生产的乳胶基质，呈微黄透明状态。表明 MZR 系列乳化剂能强有力地促使油水两相界面张力减小，并高度分散成 W/O 型极细的乳胶体，该胶体粒子在电子显微镜下可观察到包覆水相的油膜壁薄而透明，其各项理化指标的测试结果列于表 4-106。

表 4-106 乳胶基质各项理化指标实测结果

乳化剂	击穿电压 /V	硝酸铵析出量 /g	黏度 /Pa·s	胶粒直径 /μm	乳化剂	击穿电压 /V	硝酸铵析出量 /g	黏度 /Pa·s	胶粒直径 /μm
MZR-1	>450	0.032	>350	≤3	MZR-3	>450	0.032	>350	≤3
MZR-2	>450	0.067	>350	≤3	MZR-4	>450	0.043	>350	≤3

C 乳化炸药储存性能及爆炸性能

使用 MZR 系列复合乳化剂生产的乳化炸药,均采用二级煤矿乳化炸药配方,储存性能及爆炸性能指标的试验和测试是采用两种方法对比进行的,一是采用高低温循环法,分别在 60℃ 及 -15℃,各保存 24h 作为一个循环;二是采用常温储存法。测试结果见表 4-107。

表 4-107 乳化炸药的主要爆炸指标

乳化剂	高低温循环试验				储存时间 /月	常温储存			
	起始数据		第 6 个循环数据			起始数据		储存数据	
	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	爆 速 /m · s ⁻¹	殉爆距离 /cm	爆 速 /m · s ⁻¹
MZR-1	6	3554	3	2670	>6	4	3099	3	3021
MZR-2	6	3584	3	2670	>6	4	3316	4	3186
MZR-3	7	3542	3	2543	>6	4	2949	4	3056
MZR-4	7	3554	3	2969	>6	7	3623	5	3098

注:表内高低温循环试验和常温储存天数不是最终数据。标准中规定:殉爆距离不小于 20mm,爆速大于 2500m/s。

MZR 系列复合乳化剂与被乳化物之间的相溶性及被乳化物所需 HLB 值的选择性可通过系列中本体种类、附加组分及量的选择加以调节。所以 MZR 系列复合乳化剂的乳化区域较宽、选择使用灵活方便。

4.4.4.5 复合乳化剂的乳化效果对比观测

在乳化炸药配方与工艺条件相同的情况下,以不同比例的 8045 乳化剂与 Span-80 乳化剂混配的复合乳化剂制备的乳化炸药进行了对比观测,其试验结果列于表 4-108。

表 4-108 复合乳化剂的乳化效果的对比观测结果

炸药编号	乳化剂名称	复配比例 (8045:Span-80)	乳化效果	乳胶与成品炸药稳定性
522-2 号 531-2 号	8045	2.0:0	乳化快,胶体稠厚,透明,油亮 $\Omega = \infty$	在实验室存放 38 个月的裸露状态胶体及成药均柔软 $\Omega = \infty$
531-1 号 531-2 号 531-3 号	8045	2.2:0	乳化很快,胶体柔软、透明、有弹性 $\Omega = \infty$	在实验室存放 38 个月的裸露状态胶体及成药均柔软 $\Omega = \infty$

续表 4-108

炸药编号	乳化剂名称	复配比例 (8045 : Span-80)	乳化效果	乳胶与成品炸药稳定性
530-4 号 530-5 号 530-6 号	8045 + Span-80	3.4 : 1	乳化很容易, 胶体较稠, 透明, 发亮 $\Omega = \infty$	在实验室存放 18 个月胶体及成药均稠软, 微导电
1010-1 号	8045 + Span-80	3 : 2	乳化较快, 胶体油亮, 稠度较适宜 $\Omega = \infty$	实验室内存放 80d, 胶体渗油, 稍硬, 但 $\Omega = \infty$, 成药较硬, 微导电; 存放 5 个月胶体及成药变硬 $\Omega = 0$
1010-2 号	8045 + Span-80	3 : 1	乳化容易, 胶体较稠, 透亮 $\Omega = \infty$	实验室内存放 6 个月, 胶体及成药均软, $\Omega = \infty$, 存放 7 个月胶体及成药仍软, $\Omega = 0$
109-2 号	8045 + Span-80	2 : 2	乳化比较容易, 胶体透明, 稠度适宜 $\Omega = \infty$	实验室内存放 80d, 胶体及成药变硬 $\Omega = 0$
1030-1 号	8045 + Span-80	1 : 3	乳化容易, 胶体油亮, 稠度稀软 $\Omega = \infty$	实验室内存放 60d, 胶体渗油, 成药变白, 但 $\Omega = \infty$, 继续存放 80d, 胶体及成药变硬 $\Omega = \infty$
1030-2 号	8045 + Span-80	1 : 4	乳化容易, 胶体油亮, 稠度较软 $\Omega = \infty$	实验室内存放 60d, 胶体渗油, 成药变白, 但 $\Omega = \infty$, 继续存放 80d, 胶体及成药变硬 $\Omega = \infty$
528-1 号 528-2 号 528-3 号	Span-80	0 : 2	乳化很快, 胶体透亮, 稠度比较合适 $\Omega = \infty$	在实验室内存放 48d, 胶体及成药较软, 均不导电。存放 3 个月, 胶体及成药仍软, $\Omega = 0$; 存放 11 个月胶体及成药均稀软 $\Omega = 0$

从表 4-108 列述的对比试验结果可以看出: (1) 8045 乳化剂单一的乳化效果很好, 储存 31 ~ 38 个月的胶体及成药仍然保持原来状态及结构, 无需复合; (2) 8045 与 Span-80 的复合乳化效果一般都比较良好, 但就稳定性而言, 8045 含量较高时 (即与 Span-80 比例大于或等于 3 : 1 时) 比较稳定。这就是说, 在那些特殊需要复合的场合, 其 8045 : Span-80 以大于 3 : 1 为宜。

4.4.5 硬脂酸盐乳化剂

E. A. 托米克在 3770522 号美国专利中透露了使用硬脂酸盐作为乳化炸药的乳化剂, 借以形成 W/O 型乳化炸药基质, 这是一件值得注意的事实。因为硬脂酸盐如硬脂酸钠的 HLB 值约为 18, 就 HLB 值而言, 它应是 O/W 型乳化剂, 通常只能形成 O/W 型乳化液。而在乳化炸药体系中, 则恰恰相反。同时, 利用硬脂酸盐作为乳化剂时形成的乳化炸药基质有着极好的抗水性能, 制备好的炸药包装于聚乙烯塑料袋中, 存放一段时间后不粘袋壁。硬脂酸盐的添加量通常为炸药总量的 1% ~ 4%。例如, 把 7 份固体硝酸铵和 15 份硝酸钠添加到 71 份 75% 的硝酸铵水溶液中, 将其混合物加热至 71℃ 以溶解固体物料。另将 1 份硬脂酸钠和 1 份硬脂酸添加到 5 份燃料油中, 并在 71℃ 时使其混匀。然后将含有硬脂酸和硬脂酸盐的燃料油添加到硝酸铵溶液中, 混合均匀并冷却至 62.8℃, 以形成稠厚的乳化炸药基质。

4.5 其他添加剂

乳化炸药的基本组分已在本章第1~4节中作了叙述。在国内外的许多乳化炸药配方中，还常常添加少量组分，以进一步改善其性能。这些少量添加剂概括起来有晶型改性剂、乳化促进剂和乳胶稳定剂等，现简述如下。

4.5.1 晶型改性剂

晶型改性剂是为有效控制硝酸铵等无机氧化剂盐的溶解—析晶平衡而添加的，其添加量通常为炸药总质量的0.1%~0.3%。一般地说，晶型改性剂多是水溶性的表面活性剂，具有较好的乳化分散作用。当添加量大于0.5%时，不仅增加炸药成本，而且对形成W/O型乳化液的乳化作用不利。

实践表明，在阴离子型、阳离子型、非离子型和两性型的表面活性剂中，以添加阴离子型表面活性剂的效果最佳。操作时，这些表面活性剂应在乳化之前就投入到硝酸铵等氧化剂水溶液中，以便更好地发挥它们的作用。通常，这些物质可以包括：烷基（ $C_{12} \sim C_{18}$ ）醇磺酸酯碱金属盐、烷基醇硫酸酯碱金属盐、苯基或萘基磺酸酯碱金属盐、苯基或萘基硫酸酯碱金属盐。其中使用比较普遍、效果较好的有：十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠、十二烷基醇酞磷酸酯。下面简要叙述一下这三种表面活性剂的性能：

4.5.1.1 十二烷基硫酸钠（K12）

十二烷基硫酸钠，又称脂肪醇硫酸钠，其分子式为 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ，相对分子质量为288.39，结构式为 $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ 。以椰油醇或 $C_{12} \sim C_{14}$ 醇为原料，经酯化中和，喷粉制得的产品称十二烷基硫酸钠。以合成脂肪酸经酯化，催化加氢制得的合成脂肪醇为原料，经磺化中和喷粉制得的产品称合成脂肪醇硫酸钠。实践表明，这两种产品应用于乳化炸药的效果差不多是一样的。

十二烷基硫酸钠的物化性质是：白色至微黄色粉末，具有轻微的特殊气味，堆积密度0.25g/mL，熔点180~185℃，易溶于水，无毒。该产品的质量标准列于表4-109中。

表 4-109 十二烷基硫酸钠的质量标准（质量分数）

物质类别	脂肪醇硫酸钠	合成脂肪醇硫酸钠	物质类别	脂肪醇硫酸钠	合成脂肪醇硫酸钠
总醇量/%	≥60	≥57	无机盐含量/%	≤5	≤7
不皂化物/%	≤2	≤4	pH 值	8~9	7.5~9.5
水分/%	≤3	≤3	泡沫/mm	≥190	≥190

4.5.1.2 十二烷基磺酸钠（AS）

十二烷基磺酸钠，又称石油磺酸钠。其分子式为 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ，相对分子质量272.37。在紫外光照射下，将二氧化硫和氯气通入饱和石油烃（ C_{12} ）中，于65℃进行反应，生成烷基磺酰氯，然后再与氢氧化钠作用，则得十二烷基磺酸钠成品。

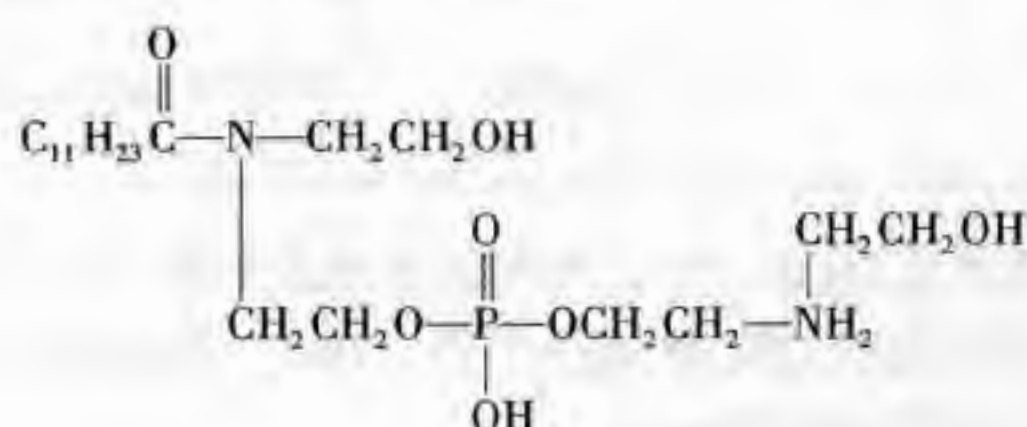
该产品的物化性质是：浅黄色液体，有臭味，密度1.09g/cm³，能完全溶于水，对酸、碱均稳定。具有较强的去污、渗透及发泡性能。在乳化炸药的制备中，它是以25%~30%的水溶液添加的，其添加量约为炸药总量的0.1%~0.2%。

十二烷基磺酸钠的产品质量标准是：有效物为28±1%，不皂化物小于6%，氯化钠

含量小于6%，1%水溶液的pH值为7~8。

4.5.1.3 十二烷基醇酰磷酸酯 (6503)

十二烷基醇酰磷酸酯，又称椰油烷基醇酰磷酸酯、6503净洗剂。它是由椰油酸烷基二乙醇酰胺与磷反应形成的缩合物。其分子式是：



由上式可知，它是两性表面活性剂。室温时外观为琥珀色黏稠状液体，能和高达20%氯化钠水溶液相溶成透明的均相体，在硬水、盐类电解质溶液中仍有优异的去污、乳化、发泡、稳泡等性能。在乳化炸药中的添加量为0.1%~0.2%，对改善乳化和稳定性的效果十分明显。但对于采用化学发泡法敏化的乳化炸药不宜添加该产品。

4.5.2 乳化促进剂

乳化促进剂对提高乳化炸药的稳定性，增加乳化剂的乳化能力，降低乳化剂的使用量，进而降低乳化炸药的成本是非常有益的。能与分散相形成络合物的乳化剂，或者是少量添加在分散相组分中能与乳化剂形成络合物的物质，均能改善乳化效果。如果把形成络合物的两种物质视作一种混合乳化剂的话，那么当乳化剂的最佳HLB值选择不适当时，就会有补偿作用，即HLB值具有加合性；由于配位络合物的形成，在界面附近就有较浓厚的配位，形成较坚固的界面膜；配位络合物的表面膜是可流动的，对界面的扭曲变形有较强的复原适应能力。

乳化剂与极性有机物在吸附层中最易形成“复合物”，定向紧密排列成一混合界面膜，具有较高的强度，且界面张力降至更低，界面吸附增强。因而，极性有机物常被用作乳化促进剂，以下介绍几种实例。

4.5.2.1 高氯化烷烃

加拿大工业有限公司的R.比内特(Binet)的试验发现，添加高氯化的直链烷烃对乳化炸药的乳化有明显的促进作用。添加少量的高氯化烷烃就能使配方完全相同的乳化炸药的乳胶基质的质量变好，爆轰敏感度提高，稳定储存期延长。其添加量通常是0.2%~0.8%，含量高于1%时无明显效果。所谓高氯化直链烷烃，系指长链（通常是C₁₀~C₂₀）烷烃经过氯化作用所得到的一种产品，并且此产品中氯的含量按质量比不得低于50%。我国沈阳油脂厂和英国帝国化学工业有限公司都有这种产品出售。

乳化促进剂是与碳质燃料、乳化剂一起预先混合使用的。一般地说，氯化程度越高，其乳化促进作用越明显（见表4-110）。

4.5.2.2 DRQ型乳化助剂

该乳化促进剂是针对丁二酰亚胺类乳化剂T-152~T-155（简称T剂）乳化较困难而研制的，改善了其易乳性，成本低廉。

表 4-110 氯化度对乳化促进作用的影响

试 样 编 号	1	2	3
添加 0.5% 不同氯化度的氯化烷烃	含氯 54%	含氯 65%	含氯 70%
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.15	1.12	1.12
药卷直径/mm	25.4	25.4	25.4
引爆时温度/ $^{\circ}\text{C}$	7	7	7
最小起爆药量	电雷管	9 号雷汞/氯酸盐雷管	6 号雷汞/氯酸盐雷管
爆轰感度高低顺序	低—————→高		

DRQ 型乳化助剂为极性有机物,与 T 剂有很好的匹配性,与 T 剂按 1:3 (质量比)的比例复合使用时,就可起到很好的乳化促进作用。DRQ 型助剂价格低于 T 剂,取代部分乳化剂可降低成本。其技术指标见表 4-111。

表 4-111 DRQ 型乳化助剂技术指标

项 目	指 标	项 目	指 标
外 观	水色或黄色黏稠液体	黏度(50°C)/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	150 ~ 300
密度(50°C)/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.23 ~ 1.27		

通常用成乳时间、乳化温度、搅拌转速(或线速度)评价乳化剂的易乳性,表 4-112 给出了不同乳化剂易乳性对比试验结果。结果表明,DRQ 乳化助剂与 T 剂复合使用后,易乳性与 Span-80 大致相当,可满足低线速度乳化的要求,远远低于单纯用 T 剂的剪切强度,对乳化炸药的安全生产有利。

表 4-112 不同乳化剂易乳性对比试验数值

乳 化 剂	成乳时间/min	乳化温度/ $^{\circ}\text{C}$	搅拌转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ (线速度/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	
			175(6)	300(10)
Span-80	4 ~ 7	95 ~ 105	成 乳	成 乳
T 剂	9 ~ 12	110 ~ 120	不成乳	
T 剂与 DRQ 混合	4 ~ 7	95 ~ 105	成 乳	

工业试验 T 剂选用路博润兰炼添加剂有限公司生产的 LZ2727D 乳化剂,预乳转速为 **175r/min**,乳化时间为 5 ~ 7min,水相温度 $105 \sim 115^{\circ}\text{C}$,油相温度 $100 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。试验均一次成乳,乳化效果较好。大量的生产应用结果也证实了其效果。

为验证使用乳化助剂后的炸药储存稳定性,进行了自然储存试验,表 4-113 中的数据表明,其储存稳定性较好。

表 4-113 储存性能表

批 号	储存 时间/月	殉爆 距离/cm	猛度 /mm	爆速 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	爆炸威力(做功能力)/mL	批 号	储存 时间/月	殉爆 距离/cm	猛度 /mm	爆速 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	爆炸威力(做功能力)/mL	
20021008	0	8	19.0	5348	333.5	20021105	6	6	17.6	4804	338.0	
	6	7	18.7	4950			10	5	16.7	4613		
	7	8	17.7	4950		20020812	5	7	18.9	4987	330.4	
	8	6	16.2	5208			6	7	18.6	4754		
20021105	0	7	20.1	5578	338.0		8	6	18.8	4736		
	5	6	18.4	5102			12	5	18.6	4679		

实验表明,将 DRQ 乳化助剂与 Span-80 复合使用,可克服 Span-80 在乳化炸药中使用的缺点,提高了乳化炸药的硬度和储存稳定性,炸药储存期可延长至 18 个月。

4.5.2.3 Gemini 表面活性剂

该添加剂拥有两个亲水基和两条疏水链,如图 4-36 所示。与传统的表面活性剂相比,具有优良的水溶性和更高的表面活性(低的临界胶团浓度和表面张力)。

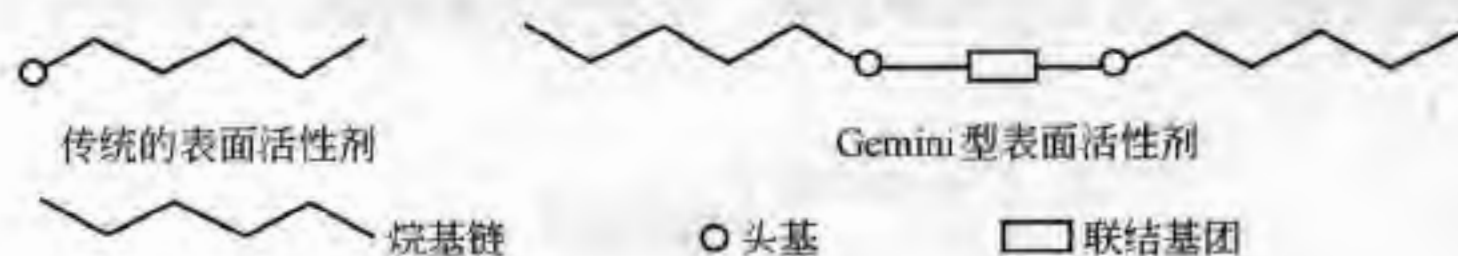
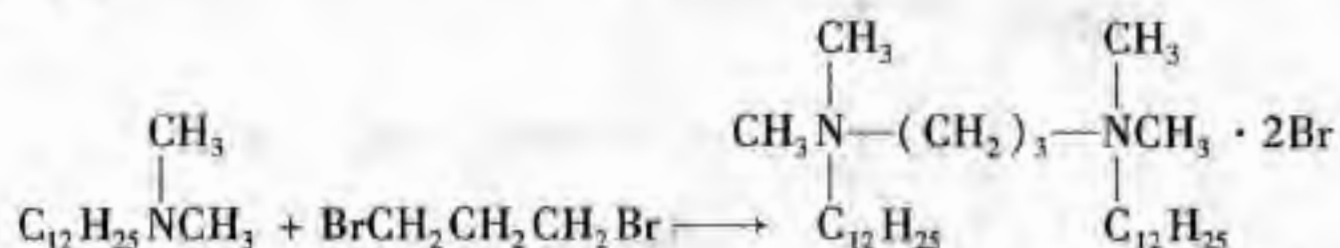


图 4-36 表面活性剂结构示意图

Gemini 表面活性剂能够有效地改善硝酸铵等无机盐的结晶状态,使水相液滴微细化,从而阻碍了结晶的形成,平衡向溶解方向移动,最终形成小而均匀的颗粒,起到了晶型改性剂的作用。其亲油部分位于分子两端,在乳化时极性部分伸向水相产生分子弯曲,两端伸向油相形成立体阻碍膜,有效地阻止了颗粒的凝集,提高了乳化炸药的稳定性,故而起到了乳化促进剂的作用,亲油基的链越长,这种作用就越明显。

(1) Gemini 表面活性剂。由 N,N-二甲基十二烷基叔胺、1,3-二溴丙烷和无水乙醇合成,反应方程式如下:



具体操作步骤为:先将反应物缓缓升温至 85℃,反应一段时间后脱去溶剂乙醇得到粗品,然后以乙酸乙酯—乙醇混合溶剂多次重结晶,再在真空烘箱内于 50~60℃ 条件下干燥数小时,即得到纯品。

(2) 试验测试。高低温循环试验(50℃, 8h; -45℃, 16h)结果表明,水相中加入 0.1% 的 Gemini 表面活性剂后,在配方和工艺条件基本相同的情况下,乳化炸药的循环次数由 16 次增至 27 次,稳定性明显增加。

表 4-114 是添加 Gemini 表面活性剂前后的爆炸性能测试结果,药卷规格为纸壳 $\phi 32\text{mm} \times 20\text{cm}$ 。不难看出,添加 Gemini 表面活性剂后乳化炸药的爆炸性能明显提高。

表 4-114 两种乳化炸药的爆炸性能测试结果

Gemini 表面活性剂	装药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm	猛度/mm
未添加	1.15 ~ 1.25	4250 ~ 4350	5 ~ 7	14 ~ 16
添加	1.15 ~ 1.25	4950 ~ 5050	7 ~ 8	17 ~ 19

4.5.3 乳胶稳定剂

已经发现,磷脂类化合物(如大豆卵磷脂)和固体微细粉末是乳化炸药的有效稳定剂。

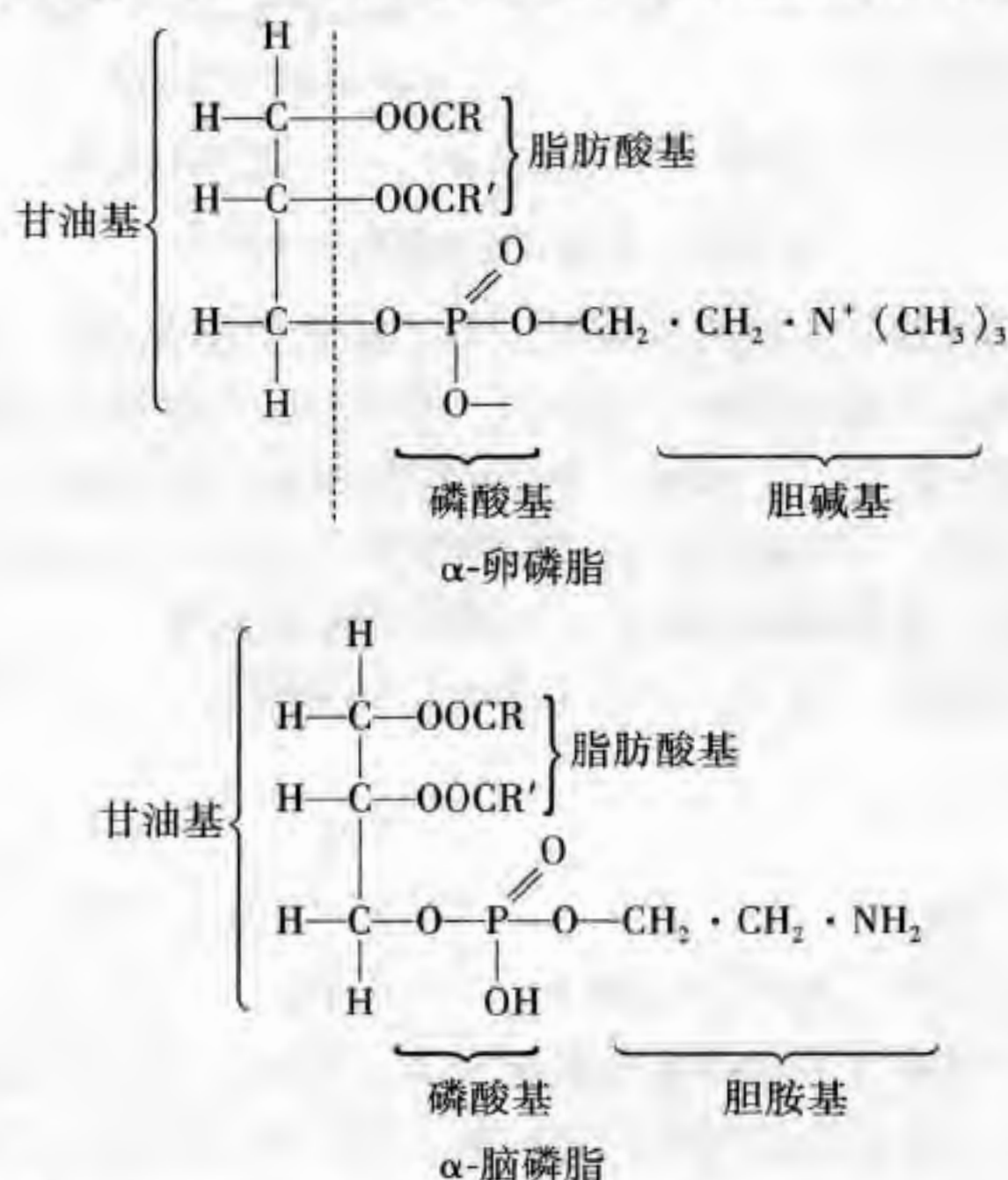
4.5.3.1 脂类物质

A 大豆卵磷脂

大豆卵磷脂是一种植物磷脂,这是食品工业可用的表面活性剂中唯一的离子型活性

剂，作为乳化剂使用。在乳化炸药中一般是作稳定剂用的，添加 0.5% 左右的这种稳定剂就能显著提高乳化炸药的长期储存稳定性，它们与乳化剂之比最好是 1:5。在乳化炸药制备工艺中，通常将稳定剂和乳化剂一起先溶入油相中，然后进行乳化。同时它又可以代替部分乳化剂，其最高含量可达 50%。

磷脂是与脂肪相近的物质，可看作是甘油三酸酯中的 1 个脂肪酸基被磷酸基取代后，再被胆碱或胆胺酯化而成，前者称为卵磷脂；后者称为脑磷脂。它们的分子结构式如下：



当磷酸基取代的是 α -位的脂肪酸，则称为 α -卵磷脂或 α -脑磷脂；取代的是 β -位的脂肪酸，则称为 β -卵磷脂或 β -脑磷脂。在一般油脂中， α -卵磷脂含量较高。

磷脂与蛋白质、树脂等一样，只能溶于无水的油脂中，在有水存在时，则与水形成稳定的乳浊液，甚至能形成胶体溶液。卵磷脂和脑磷脂都能溶于氯仿、石油醚、二硫化碳和苯等有机溶剂；但不溶于丙酮和乙酸甲酯等溶剂中。另外，卵磷脂可溶于乙醇，而脑磷脂不易溶于乙醇，利用这一特性可以分离提纯两者。

植物磷脂在商业上通称为卵磷脂，通常含 60% ~ 65% 磷脂和 35% ~ 40% 油脂。商品卵磷脂多得自大豆油，称为大豆卵磷脂。市售的大豆卵磷脂常为糊状，一般含大豆油 33% ~ 40%，微酸性（pH 值约为 6.6）。日本的大豆卵磷脂规格如下：

酸价	≤ 40
苯不溶物	$\leq 0.3\%$
丙酮可溶物	$\leq 40\%$
砷	$\leq 2 \times 10^{-6}$
重金属	$\leq 20 \times 10^{-6}$
干燥减量	$\leq 2\%$

我国黑龙江省安达制油厂生产的大豆浓缩磷脂的质量指标如下：

丙酮不溶物	60% ~ 63%
水分	≤1%
乙醚不溶物	≤0.4%
酸价	≤39
色泽	≤9

B 乳化添加剂 LD

该添加剂的主要成分为胆碱脂类物质,是一种天然的、可以看作高聚物的乳化剂,相对分子质量大,在界面上不能整齐排列,虽然降低界面张力不多,即乳化性能较差,但它们能被吸附在油-水界面上,既可以改进界面膜的机械性质,增强乳胶基质水油相界面膜的强度,又能增加分散相和分散介质的亲和力;改善乳胶基质的乳化效果,使乳化炸药中水、油相材料的分散更加均匀稳定;能有效地抑制乳化炸药中氧化剂水溶液过快地析晶,有利于增加乳化炸药中硝酸铵的含量,同时降低炸药生产成本,从而提高了炸药产品的爆轰性能和储存稳定性。另外,添加剂本身能够参与炸药的爆炸反应。

实验表明,LD 的添加量为乳胶基质总量的 1% 较为合适,如果继续增大,往往会出现乳化比较困难的情况,乳胶基质的稳定性也明显降低。生产实践表明,添加 LD 乳化添加剂后的油相保温温度控制在 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 为宜。

LD 添加剂的使用效果试验是在某一乳化炸药配方的基础上进行调整,对比测试其爆炸性能,调整前后乳化炸药的基本配方(质量分数)见表 4-115,性能测试结果见表 4-116。

表 4-115 乳化炸药基本配方比较

原材料名称	添加 LD 前乳化炸药配方/%	添加 LD 后乳化炸药配方/%	备注(同原配方比较)
水	10 ~ 11	10 ~ 11	所占比例增大 所占比例减少 节省了一种原材料
硝酸铵	65 ~ 75	75 ~ 80	
硝酸钠	15 ~ 18	5 ~ 10	
尿素	0 ~ 1		所占比例减少 节省了一种原材料 添加的乳化添加剂
复合蜡	3.5 ~ 4.5	3.5 ~ 4.5	
Span-80	2.0 ~ 2.5	1.0 ~ 1.5	
K12	0 ~ 0.1		
LD		0 ~ 1.0	

表 4-116 乳化炸药综合性测试结果

乳化炸药	殉爆距离/cm	猛度/mm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	备注
原配方	5	15.9	4152	初始性能
	4	14.2	4037	储存 4 个月
	3	12.2	3337	储存 6 个月
				储存 12 个月
新配方	7	18.9	5224	初始性能
	5	18.1	5100	储存 6 个月
	5	15.65	4432	储存 12 个月
	4	13.8	3667	储存 18 个月

4.5.3.2 高分子物质

利用高分子材料为添加剂提高乳化炸药的储存稳定性已广泛见诸报道,其作用主要是增强乳化油膜的强度,延长乳化剂的寿命,限制乳化液内相粒子的运动,从而防止乳化液内相粒子的聚结。

树形分子聚合物具有高度几何对称性、大量的端基、分子内存在空腔等结构特点,在工业、农业、国防、生命科学、医学等领域具有重要的应用价值,引起了人们广泛的关注。这类物质可以作为乳化炸药中的稳定剂使用,以下以 PAMAM 为例介绍高分子物质在乳化炸药中的稳定作用。

PAMAM 树形分子的分子链中含有大量的 $-NH_2$ 和 $-CONH-$ 极性基团,使其具有很好的水溶性。水解的结果使得 PAMAM 的分子表面布满了正电荷。如果采用阴离子乳化剂,乳胶粒子表面会带有一定的负电荷,就与 PAMAM 分子所带的正电荷存在静电作用。同时, PAMAM 单分子胶束与分散相中的水、 NH_4NO_3 、 $NaNO_3$ 存在着氢键的作用。在静电和氢键作用下,镶嵌在界面膜中的 PAMAM 可以和乳化剂分子形成复合物,这样就增加了界面膜的强度和紧密程度。氧化剂相与镶嵌在界面膜的 PAMAM 分子的相互作用,增强了与整个界面膜的相互作用,使得生成的复合膜牢牢地固定在氧化剂液滴的表面,保护乳胶粒子不易破裂,从而提高了乳化炸药的稳定性。

另外,添加 PAMAM 可以大幅度提高乳化炸药的黏度, PAMAM 分子水解所带的正电荷互相排斥的效应(双电层稳定机理)、PAMAM 的抗氧化性和抗菌性(作为有机胺的衍生物)使得 Span-80 不易被细菌侵蚀或氧化而丧失乳化能力,这些都有利于提高乳化炸药的稳定性。

将分别用 PAMAM 和聚丙烯酰胺作稳定剂和不添加稳定剂的乳化炸药进行比较实验,实验结果为:不添加稳定剂的乳胶基质经受 8~10 次高低温循环,药体变白发硬,有大量晶体析出,电导率超过 $20 \times 10 \mu S/cm$,基质大部分被破坏;而加入聚丙烯酰胺和交联剂的乳化炸药基质能经受 25 次左右的高低温循环,才达到与前者相同的破坏程度;添加 PAMAM 的乳化炸药基质,能经受 42 次左右的高低温循环。

自然存放后测得的电导率与采用高低温循环实验所得的结果是相吻合的,即添加 PAMAM 的乳化炸药其稳定性要远高于普通乳化炸药和采用聚丙烯酰胺作稳定剂的乳化炸药。对于储存期不超过 2 个月的乳化炸药,加入 PAMAM 后,其稳定储存期可以提高到 8 个月以上。

添加少量的 PAMAM 不会降低乳化炸药的爆速,反而使爆速略有提高,测试结果为,密度分别为 $1.15 g/cm^3$ 和 $1.08 g/cm^3$ 的普通乳化炸药和添加 PAMAM 的乳化炸药爆速分别为 $5340 m/s$ 、 $5409 m/s$ 。

4.5.3.3 微细固体粉末

P. 比彻曾在《乳状液理论与实践》一书中阐述了固体粉末对乳化液的稳定作用。在我国 EL 系列乳化炸药中和日本竹内文雄等人公布的“加有乳化稳定剂的乳化炸药成分”专利中,都通过添加少量固体粉末来提高乳化炸药的储存稳定性,改善低温性能。竹内文雄等人指出,固体粉末稳定剂的分散指向性最好是容易向连续相侧或分散相与连续相界面转移。固体粉末的平均粒径应为 $1.0 \mu m$ 以下,最好是 $0.005 \sim 0.5 \mu m$ 。实践表明,作为乳化炸药稳定剂可以是下列物质中的一种或两种以上的混合物,即:硬脂酸锌、十四烷酸锌、硬脂酸铝、十四烷酸镁、炭黑、无水二氧化硅、氧化铁、二氧化钛、高岭土、锌白、硫、铝、锌等。其添加量一般为 $0.1\% \sim 1\%$ 。

4.5.3.4 蜂蜡与硼砂

实践表明,在乳化炸药中添加适量的蜂蜡和硼砂,可以提高其储存稳定性。

蜂蜡是动物蜡的一种。从化学成分上讲,它是由棕榈酸蜂花酯、蜡酸和同系酸,以及少量的烃类、胆甾醇酯和蜡醇组成的。所含游离脂肪酸是乳化性的重要因素,因为它容易被强碱皂化。蜂蜡与硼砂共同作稳定剂的基本原理即在于此。由于羟基与羧基的存在,使蜂蜡既有亲水性也有亲油性,其本身就是一种辅助乳化剂。适量的硼砂能将蜂蜡中的游离脂肪酸中和成皂,形成蜂蜡脂肪酸钠,增强其乳化稳定作用。皂化后的蜂蜡经分光镜和气体色谱法检验,其组成如下:

烃	16%
一元醇	31%
二元醇	3%
酸	31%
羟基酸	13%
颜料、蜂胶等	6%

蜂蜡的性质如下:

天然蜂蜡是无定形的,颜色从深棕至浅太妃色,有特殊的蜂蜜气味和芳香的味道,咀嚼时不黏牙,也不变成糊状。把蜂蜡加热到 $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 时,酸值减小,但酯化值和皂化值增大,熔点也升高。当蜂蜡在较低温度下较长时间保持液体状态时,也会发生类似的变化。继续加热时,引起再酯化或者形成交酯,使酯化值或皂化值下降。

蜂蜡微溶于冷乙醇,完全溶于氯仿、醚以及不挥发油和挥发油,它部分溶于冷苯和冷二硫化碳,并在 30°C 左右完全溶于这两种液体中。在与脂肪、油、蜡和树脂共熔时,可以与之混合。

蜂蜡的品种一般有黄色蜂蜡、白色蜂蜡和抽提蜂蜡之分,表 4-117 列述了不同品种蜂蜡的常数。

表 4-117 不同品种蜂蜡的常数

品 种	密度 (15°C) $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	酸 值	皂化值	酯化值	比值 (酯化 值/酸值)	不皂化物 (质量分数)/%
黄色蜂蜡	0.958 ~ 0.970	62 ~ 64	17 ~ 23	87 ~ 97	70 ~ 80	3.3 ~ 4.0	50 ~ 56
白色蜂蜡	0.958 ~ 0.970	62 ~ 64	18 ~ 24	90 ~ 102	70 ~ 80	3.3 ~ 4.0	50 ~ 56
抽提蜂蜡 (未漂白)	0.953 ~ 0.957	61 ~ 62.5	23 ~ 27	92 ~ 95	66 ~ 70.5	2.4 ~ 3.0	50 ~ 56
抽提蜂蜡 (漂白)	0.970 ~ 0.984	69 ~ 72.5	22 ~ 30	91.5 ~ 104	69 ~ 77.5	2.5 ~ 3.3	50 ~ 56

一般地说,蜂蜡在乳化炸药中的添加量约为 0.3% 左右,相应的硼砂添加量约 0.4% ~ 0.7%。硼砂的加入量要根据所选用的蜂蜡中的游离脂肪酸而定,切不可加入过量。否则,硼砂过量所产生的碱性,会使硝酸铵分解而放出氨气,影响其稳定性。此外,要使蜂蜡与硼砂先反应,使游离脂肪酸全部形成蜂蜡脂肪酸钠以后,再将之送去乳化。

参 考 文 献

- 1 王波. 乳化炸药油相材料的研究. 矿业快报, 2002(12): 5 ~ 7
- 2 U. S. P. 3447978

- 3 Bennett H 著. 工业用蜡 (上册). 大庆石油学院炼制系译. 北京: 石油工业出版社, 1982, 8~120
- 4 汪旭光. 金属矿山. 1980(2): 24~27
- 5 抚顺石油研究所. 石蜡. 北京: 化学工业出版社, 1978, 3~41
- 6 Иерножуков Н И, Крейн С Э, Лосиков Б В. 顾振军译. 矿物油料化学. 北京: 石油工业出版社, 1957, 11~66
- 7 项传林. 蜡钝感炸药的发展与应用. 火炸药. 1993(1): 20~23
- 8 宋锦泉, 汪旭光. 乳化炸药基质组分选择浅析. 铜业工程. 2001(2): 4~7
- 9 张杏芬编译. 国外火炸药原材料性能手册. 北京: 兵器工业出版社, 1991
- 10 郭素云等. 爆破. 1984(2): 64~68
- 11 龙德权. 探寻统一乳化炸药油相材料的研究. 爆破器材. 2000, 29(3): 12~15
- 12 胡伟龙, 王德军, 张志银. MF 系列乳化炸药专用复合蜡的研究. 爆破器材. 2000, 29(1): 11~15
- 13 姚普华, 付启先, 王晓苏. 乳化炸药专用复合蜡的研究与应用. 矿业研究与开发. 1999, 19(6): 34~36
- 14 胡毅军. 制备乳化炸药的新油相材料. 采矿技术. 2003, 3(4): 78
- 15 王鼎聪, 李衍宾, 姜春华. LRH-A 型乳化炸药专用复合剂的研究. 石油炼制与化工. 2000, 31(11): 55~56
- 16 王德军, 张志银, 等. 提高乳化炸药硬度的途径. 爆破器材. 1999, 28(5): 8~10
- 17 宋元达, 钟荫庭. FL-1 型复合蜡的研究. 矿冶. 1994, 3(2): 20~25
- 18 吴龙祥, 阮建忠. MSA 型乳化炸药的研究. 爆破器材. 1994, 23(5): 7~12
- 19 吴龙祥等. MSA 型乳化炸药的研制. 爆破器材. 1994, 23(5): 7~11
- 20 汪旭光. 矿山技术. 1983(6): 10~17
- 21 云主惠. 含水炸药能量和威力的理论分析. 爆破器材. 1983(1): 1~4
- 22 [日] 本真村著. 潘祖民译. 浆状炸药的性能和使用. 北京: 煤炭工业出版社, 1978
- 23 汪旭光等. 浆状炸药的理论与实践. 北京: 冶金工业出版社, 1985, 19~23
- 24 盛涂淇. 物理化学. 西安: 西北工业大学出版社, 1995. 164
- 25 卢华, 万山红编. 硝酸铵炸药. 北京: 国防工业出版社, 1970
- 26 吕春绪. 表面活性理论与技术. 南京: 江苏科学技术出版社, 1991, 115
- 27 Cheng Xifa, Wang Liqiong. A Research on a Low Temperature Emulsion Technology of Emulsion Explosive. Proceedings of 3rd International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. 1995, 107
- 28 Vattipalli, Mohan Rao, Gajelli, Chandramouli. Method of manufacture of emulsion explosives. U. S. P. 6027588
- 29 Forsberg, John W, Pearson, Nils O. Cross-linked emulsion explosive composition. U. S. P. 5401341
- 30 Chattopadhyay, Arun K. , Emulsion explosive. U. S. P. 5500062
- 31 Nguyen, Anh D. Chemically gassed emulsion explosive. U. S. P. 4997494
- 32 McKenzie, Lee F, Lawrence, Lawrence D. Emulsion explosive containing organic microspheres. U. S. P. 4820361
- 33 王立强, 赵立军. 水在乳化炸药中作用的探讨. 河北冶金. 1997(5): 9~11
- 34 汪旭光. 试论提高乳化炸药稳定性的途径. 金属矿山. 1983(3): 10~16
- 35 吉林化学工业公司化肥厂. 硝酸铵生产工艺与操作. 北京: 化学工业出版社, 1980, 4~27
- 36 Rudolf Meyer 著. 爆炸物手册. 陈正衡等译. 北京: 煤炭工业出版社. 1980, 8
- 37 天津化工研究院等. 无机盐工业手册 (上册). 北京: 化学工业出版社. 1981, 844~850
- 38 戴安邦等. 无机化学教程 (下册). 北京: 人民教育出版社. 1959, 519~523
- 39 B. P. 2036713A

- 40 U. S. P. 4110134
- 41 U. S. P. 4231821
- 42 辻薦. 乳化・可溶化の技術. 工学図書株式会社版. 1976, 67 ~ 68
- 43 孟自力. 空心玻璃微珠在乳化炸药中的应用. 爆破器材. 1999, 28(4): 16 ~ 18
- 44 宋锦泉, 汪旭光, 于亚伦, 等. 玻璃微球敏化乳化炸药爆速特性. 北京科技大学学报. 2000, 22(6): 497 ~ 500
- 45 Chattopadhyay A K, Shah D O, Ghaicha L. Double-tailed surfactants and their chain length compatibility in water-in-oil emulsions. *Langmuir*. 1992, 8(1): 27 ~ 30
- 46 Villamagna F, Whitehead M A, Chattopadhyay A K. Mobility of surfactants at the water-in-oil emulsion interface. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 1995, 16(2): 105 ~ 114
- 47 Lawrence L D, Day R S, Coleman Gordon. Improved blast results with variable density, gassed emulsions. *Proceedings of the Conference on Explosives and Blasting Technique*. 1990, Publ by Soc of Explosives Engineers. 257 ~ 267
- 48 Nguyen Anh D. Aromatic hydrocarbon-based emulsion explosive composition. U. S. P. 4936932
- 49 Evans William B, Nguyen Anh D. Cap-sensitive packaged emulsion explosive. U. S. P. 5454890
- 50 Prest David W, Yorke William J. Chemical foaming of emulsion explosive compositions. U. S. P. 4875951
- 51 Peng Zhonji, Li Guibao, Shao Shiyi, Xu Wenyuan. Chemically foamed emulsion explosive composition and process for its preparation. U. S. P. 4992118
- 52 Mullay John J, Farkas Jane M. Coated solid additives for explosives. U. S. P. 5123981
- 53 Kingma, Arend Jouke, Lange, Arno. Dispersant compositions comprising novel emulsifiers for water in oil emulsions. U. S. P. 6913660
- 54 张立生, 王喜富, 赵丽杰. 浅析空心玻璃微珠在乳化炸药中的应用. 煤炭技术. 2001, 20(9): 54 ~ 55
- 55 宋锦泉, 汪旭光, 严楠. 玻璃微珠对乳化炸药冲击波感度的影响. 有色金属. 2001, 53(2): 1 ~ 6
- 56 布鲁斯, 霍尔康布. 玻璃微珠在乳化炸药中的作用. 工程爆破文集 (第6集), 深圳: 海天出版社, 1997
- 57 芦成世. 空心玻璃微球及膨胀珍珠岩用于乳化炸药作密度调节剂的对比试验. 山西化工. 1995(4): 17 ~ 20
- 58 美国3M公司资料, 罗震, 陈杭梅译. SCOTCHLITETM 玻璃微珠在乳化炸药中的应用. 爆破器材. 1997, 26(5): 35 ~ 37
- 59 周世武, 杜华章, 杨国富. 憎水型膨胀珍珠岩在乳化炸药中应用研究. 荆门职业技术学院学报. 2000, 15(3): 26 ~ 29
- 60 周新利, 刘祖亮, 吕春绪. 含水炸药敏化剂膨胀珍珠岩敏化机理探讨. 非金属矿. 2005, 28(3): 15 ~ 17
- 61 王立文. 乳化炸药化学法快速敏化技术. 爆破器材. 1998, 27(6): 11
- 62 赵秀明, 余乐才. 化学发泡型乳化炸药. 江西煤炭科技. 1995(1), 13 ~ 16
- 63 王文佑, 云主惠. 工业炸药. 北京: 兵器工业出版社, 1993, 272
- 64 宋锦泉, 汪旭光. 膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药爆速试验研究. 爆破器材. 2001, 30(5): 1 ~ 5
- 65 王平. 四种敏化方式对乳化炸药爆速的影响. 煤矿爆破. 2002(2): 6 ~ 10
- 66 周新利, 等. 粉状硝酸铵炸药用木粉的比表面和孔径分布测定. 爆破器材. 2002, 31(3): 1 ~ 3
- 67 章冠人. 凝聚炸药起爆动力学. 北京: 国防工业出版社, 1991
- 68 孙锦山. 理论爆轰物理. 北京: 国防工业出版社, 1995
- 69 王春艳. 有机膨润土合成工艺的研究. 化学与黏合. 2002(6): 263 ~ 264, 268

- 70 陈飞, 何颖. 珍珠岩敏化技术参数对乳化炸药性能的影响. 爆破器材, 2002, 31(1): 10~13
- 71 Lownds, Charles M. Emulsified gassing agents containing hydrogen peroxide and methods for their use. U. S. P. 5397399
- 72 Carey Jeffrey M, Marlow Jill M. Emulsion compositions. U. S. P. 6800154
- 73 Snare Margaret J, Yates David. Emulsion explosive composition containing a condensation product. U. S. P. 4999062
- 74 Van Ommeren, Catharine L. Emulsion explosive composition containing expanded perlite. U. S. P. 4940497
- 75 Bush James H. Emulsion explosive compositions. U. S. P. 6200398
- 76 Sujansky, Vladimir. Emulsion explosive. U. S. P. 5160387
- 77 Zimmermann Leon M. Explosive composition. U. S. P. 4976793
- 78 Wypkema, Wypke, Jordon, Keith Anthony. Explosives. U. S. P. 5972137
- 79 Cranney, Don H, Hansen, Jared R. Gassed emulsion explosive. U. S. P. 6022428
- 80 Delagey, Mark O, De Klerk, Hermanus J. Gassed emulsion explosives. U. S. P. 5458707
- 81 Halander John B, Atkinson Kerry S. Method for forming an emulsion explosive composition. U. S. P. 6113715
- 82 Alilovic Ivana, Reckzin Earl. Method of gassing emulsion explosives and explosives produced thereby. U. S. P. 6855219
- 83 Lownds Charles M. Method of lowering the density of ammonium nitrate-based mining explosives with expanded agricultural grain so that a density of 0.3g/cc to 1.0g/cc is achieved. U. S. P. 5409556
- 84 周世杰. 膨胀珍珠岩水胶炸药密度控制剂. 非金属矿, 1989(2): 44
- 85 王平. 四种乳化炸药对乳化炸药爆速的影响. 煤矿爆破, 2002(2): 6~10
- 86 王自军, 黄存建. 几种乳化炸药敏化方式的比较. 煤矿爆破, 1999(1): 5~7
- 87 闫泉刚, 刘汉强. 复合敏化剂在乳化炸药中的应用. 爆破器材, 2004, 33(6): 20~22
- 88 付启先, 李悟初. 乳化炸药化学发泡技术及其改进. 矿业研究与开发, 1997, 17(4): 61~63
- 89 耿一评. 乳化炸药快速发泡的研究应用. 爆破器材, 1997, 26(3): 11~13
- 90 唐秋明. 乳化炸药化学发泡的研究(I): NaNO_2 发泡反应的机理. 长沙矿山研究院季刊, 1993(1): 12
- 91 梁高. 关于解决乳化炸药发泡后效方法的分析. 淮南职业技术学院学报, 2004, 4(3): 81~83
- 92 [日] 吉田忠雄著, 胡瑞江等译. 化学药品的安全. 北京: 化学工业出版社, 1989
- 93 李国仲, 汪旭光. 乳化炸药无后效快速发泡新技术. 矿冶, 1995, 4(2): 1~5
- 94 廖丽珍, 徐云庆. 新型快速化学发泡敏化乳化炸药的研究. 江西煤炭科技, 2002(4): 39~40
- 95 王立文, 高森克, 张英杰. 乳化炸药快速化学发泡敏化技术的研究. 爆破器材, 1996, 25(6): 13~14
- 96 王晓苏. 乳化炸药中敏化气泡定性的影响因素及提高稳定性的途径. 采矿技术, 1996(16): 13~14
- 97 邵利, 陈志明. 乳化剂对乳化炸药稳定性的影响. 爆破器材, 1991(1): 16~18
- 98 北京矿冶研究总院等. 金属矿山, 1982(8): 9~15
- 99 舒清. 乳化剂结构与性能研究及其质量模型的建立. 爆破器材, 2002, 31(6): 5~11
- 100 P. Becher 著. 乳化液理论与实践. 傅鹰译. 北京: 科学出版社, 1964: 162~163
- 101 石坚. 关于乳化炸药的稳定性与乳化剂的关系. 煤矿爆破, 1995(2): 26~27
- 102 张志贤. 油脂蜡检验. 上海: 上海科学技术出版社, 1959, 111~148
- 103 葛韬武. 爆破器材, 1983(4): 17~19
- 104 韩学军. 油酸来源对乳化剂 Span-80 性能影响的研究. 爆破器材, 1997, 26(5): 8~10
- 105 梁梦兰. 表面活性剂和洗涤剂制备. 北京: 科学技术文献出版社, 1992, 255~257
- 106 吴晓梦. 浅谈炸药乳化剂 Span-80 质量标准的修正. 矿冶工程, 2002, 23(5): 19~20
- 107 陈春林. 工业规模连续减压精馏分离脂肪酸. 精细石油化工, 1996(1): 50

- 108 李治文, 陈放, 盛明德等. 乳化炸药中斯盘-80 的研究. 爆破器材. 1997, 26(6): 6~8
- 109 李永平. Span-80 合成工艺的改进. 爆破器材. 2002, 31(2): 29~32
- 110 朱建民. 催化合成 Span-80 反应的研究. 精细化工. 1991, 7(4~5): 39~42
- 111 叶志文, 迟波, 吕春绪. 丙烯酰氧基 Span-80 的合成及在乳化炸药中的应用. 爆破器材. 2004, 33(1): 20~24
- 112 CuyotA, TauerK. Reactive surfactants in emulsion polymerization. Adv Polymer Sci., 1994, 111: 43~65
- 113 TauerK. Emulsion Polymerization with Reactive Surfactants. Polymer News, 1995, 20: 342~347
- 114 崔安娜, 汪旭光. 聚异丁烯丁二酰亚胺乳化剂的研究与应用. 矿冶. 1994, 3(3): 1~11
- 115 徐国财. 新型高效乳化剂——丁二酰亚胺. 化工进展. 2000(2): 38~40
- 116 薛毅生, 曾世奇. M 系列商品乳化炸药及其丁二酰亚胺类乳化剂研究综述. 金属矿山. 1995(3): 5~11
- 117 Patrick Michael A, Massey Sara J. Polymeric intermolecular emulsion explosive. U. S. P. 4994123
- 118 Lownds, Mick C, Grow, Steven C. Rheology controlled emulsion. U. S. P. 5244475
- 119 Nguyen, Anh D. Sensitized explosive. U. S. P. 4994124
- 120 Shepherd Jr, Walter B. Shaped explosive by recrystallization from a non-aqueous self-explosive emulsion. U. S. P. 5552000
- 121 Cranney Don H, Maxfield Blake T. Surfactant for gassed emulsion explosive. U. S. P. 4960475
- 122 Pollack Robert A, Mullay John J. Water in oil explosive emulsions. U. S. P. 6951589
- 123 Tasaki, Yoji, Tanaka, Akihiro. Water in oil type emulsion explosive. U. S. P. 4908079
- 124 Amano, Tomoyuki, Kurokawa, Koichi. Water-in-oil type emulsion explosive with chelating agent. U. S. P. 4908080
- 125 黄文轩. 润滑油及燃料添加剂手册. 北京: 中国石化出版社, 1994. 25~29
- 126 所宜进等. MFB 型新乳化炸药的研究与应用. 金属矿山, 1991(6): 12~17
- 127 吴龙祥. 丁二酰亚胺的乳化作用与应用. 爆破器材. 1990, 19(5): 10~12
- 128 吴龙祥等. MH 型复合乳化剂的研究与应用. 民爆学会论文集, 1992: 111~117
- 129 马鞍山矿山研究院等. MHY 型高效复合乳化剂鉴定证书, 1992
- 130 叶良彪, 徐国财. 丁二酰亚胺乳化剂的研究. 淮南矿业学院学报. 1997, 17(3): 55~59
- 131 United Nations. Transports of dangerous goods Test and criteria. New York: United Nations, 1990, 26~27
- 132 叶志文, 吕春绪, 刘祖亮. 丁二酰亚胺在乳化炸药中的应用研究. 精细化工中间体. 2003, 33(4): 38~40
- 133 汪大立, 徐国财. 丁二酰亚胺乳化机理的探讨. 爆破器材. 1994, 23(5): 1~4
- 134 颜事龙, 徐国财. 丁二酰亚胺在乳化炸药体系中的乳化机理. 中国矿业大学学报. 1999, 28(4): 357~360
- 135 叶志文, 吕春绪, 刘祖亮. 聚异丁烯双丁二酰亚胺作为乳化炸药乳化剂的技术特点研究. 精细石油化工. 2003(1): 54~56
- 136 欧风. 石油产品应用技术. 北京: 中国石化出版社, 1986, 90~92
- 137 汪大立, 徐国财. 丁二酰亚胺乳化机理的探讨. 爆破器材, 1994, 23(5): 3
- 138 路博润中国公司. 路博润炸药乳化剂技术及产品介绍, 2001, 6
- 139 王鼎聪, 李衍宾, 姜春华. LRH-A 型乳化炸药专用复合剂的研究. 石油炼制与化工. 2000, 31(11): 65~66
- 140 王鼎聪, 吴颖, 姜春华. LRH-A 型乳化炸药专用复合剂性能的研究. 爆破器材. 2000, 29(4): 12~16
- 141 韩学军. 失水山梨醇倍半油酸酯的合成. 爆破器材. 1996, 25(3): 11~12

- 142 宋元达, 廖宏. ES-2000 高效复合乳化剂的工业生产及应用. 矿冶, 1996, 5(3): 12 ~ 16
- 143 魏秀珍, 侯学诗. MZR 系列复合乳化剂的应用. 天津化工, 1996(3): 30 ~ 31
- 144 U. S. P. 3770522
- 145 云庆夏等. 国外矿用工业炸药. 北京: 冶金工业出版社, 1975, 86 ~ 87
- 146 王文佑. 工业炸药. 北京: 兵器工业出版社, 1993, 106 ~ 181
- 147 吕春绪. 工业炸药理论. 北京: 兵器工业出版社, 2003, 280 ~ 301
- 148 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1991, 391 ~ 394
- 149 B. P. 2037269A
- 150 龙德权, 张艳梅. DRQ 乳化助剂在乳化炸药中的应用实践. 爆破器材, 2004, 33(5): 8 ~ 11
- 151 叶志文, 迟波, 钱华. Gemini 表面活性剂的合成及在乳化炸药中的应用. 爆破器材, 2004, 33(3): 21 ~ 23
- 152 Rosen M J, Geminis. A New Generation of Surfactants. CHEMTECH, 1993, 23(3): 30 ~ 33
- 153 北原文雄等, 赖耿阳译, 界面活性応用實務, 復漢出版社, 1979. 第 130 ~ 131 页
- 154 杨静毅, 孙斌. 乳化添加剂在乳化炸药中的作用. 贵州化工, 2003, 28(3): 29 ~ 31
- 155 陈志刚, 杨荣杰. 用高分子添加剂提高乳化炸药的储存稳定性. 北京理工大学学报, 1999, 19(5): 651 ~ 655
- 156 周贵忠, 潘朝蓬, 王纲, 等. 聚酰胺 (PAMAM) 树形分子用作乳化炸药的稳定剂. 火炸药学报, 2001(4): 20 ~ 21
- 157 日本公开特许公报, 昭 55—75994
- 158 竹内文雄等, 工業火薬, 1982, 43(5): 285 ~ 293
- 159 Ikeda, Yoshiyuki, Inoue, Atsuo. Water-in-oil type emulsion explosive. U. S. P. 5000802
- 160 DA SILVA, Gabriel, DLUGOGORSKI, Bogdan, Zygmunt. Gassing of emulsion explosives with nitric oxide. WO 2007/048192 A1
- 161 Hunter Robert W, Marshall Harry J, Shinbach Madeline P. Glass microbubble-containing syntactic foams, explosives, and method of making. WO 2006/118901 A1
- 162 Manka John S. Low cost raw materials for emulsion explosives applications. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, 2003, 1: 169 ~ 174
- 163 Mendonca M, Plaksin I, Campos J, Gois J C. Aqueous emulsion explosives with TNT. Chemical Physics Reports, 1998, 17(1 ~ 2): 137 ~ 150
- 164 Long Dequan. Search and unification of oil phase materials for emulsion explosives. Baopo Qicai/Explosive Materials, 2000, 29(3): 12 ~ 15
- 165 Hu Weilong, Wang Dejun, Zhang Zhiyin, Jia Jinbao. Research of MF series special compound wax for emulsion explosives. Baopo Qicai/Explosive Materials, 2000, 29(1): 11 ~ 15
- 166 Wang Liwen. Rapid sensitization technique of emulsion explosives by chemical method. Baopo Qicai/Explosive Materials, 1998, 27(6): 11
- 167 Yao Puhua, Fu Qixian, Wang Xiaosu. Study and application of compound wax specially for emulsion explosive. Kuangye Yanjiu Yu Kaifa/Mining Research and Development, 1999, 19(6): 34 ~ 36
- 168 Anshits A G, Anshits N N, Deribas A A, Karakhanov S M. Detonation velocity of emulsion explosives containing cenospheres. Combustion, Explosion and Shock Waves, September, 2005, 41(5): 591 ~ 598
- 169 Da Silva Gabriel, Dlugogorski, Bogdan Z, Kennedy Eric M. Water-in-oil emulsion foaming by thiourea nitrosation; Reaction and mass transfer. IChE Journal, April, 2006, 52(4): 1558 ~ 1565
- 170 Dlugogorski B Z, Gabriel da Silva, Kennedy E M. An experimental and theoretical study of the nitrosation of ammonia and thiourea. Chemical Engineering Science, May 2006, 61(10): 3186 ~ 3197

乳化炸药的配方与生产工艺

5.1 乳化炸药的配方设计

5.1.1 氧平衡及其计算

炸药通常都是由氧化剂（或助燃元素）和可燃剂（或可燃元素）组成的。炸药的爆炸过程实质上就是氧化剂与可燃剂进行急剧的化学反应，生成二氧化碳、水、一氧化碳等新产物的氧化还原过程。实践表明，只有当可燃剂完全被氧化（如，碳和氢均被氧化成二氧化碳和水）时，释放的能量才最大，生成的有毒气体也最少。因此从释放能量和有毒气体生成量出发，在爆炸反应中就会出现氧化剂多余和不足的情况。氧平衡正是衡量炸药或物质中所含的氧化剂用以完全氧化炸药或物质本身所含的可燃剂后多余还是不足的热化学参数。根据氧化剂（氧）的含量多少，炸药的氧平衡通常有下列三种情况：（1）正氧平衡——氧化剂足以将可燃剂完全氧化并有剩余；（2）零氧平衡——氧化剂恰好能将可燃剂完全氧化；（3）负氧平衡——氧化剂不足以将可燃剂完全氧化。在考虑工业炸药的配方时，一般都应将其设计调整为零氧平衡或接近于零氧平衡，以获得大的释放能量。负氧平衡的炸药，爆炸产物中就会有 CO、H₂，甚至出现固体碳；而正氧平衡炸药的爆炸产物，则会出现 NO、NO₂ 等气体。这两种情况不仅不利于发挥炸药的最大爆炸威力，而且会产生较大量的有毒气体，不能用于地下矿山的爆破作业。

由于单质炸药的分子结构是一定的，由此可确定其氧平衡数值。在求算炸药的氧平衡时，通常不考虑氮参与反应的情况，也就是说，均假设爆炸时氮生成 N₂，这样对于碳、氢、氧、氮系炸药而言，假如分子式为 C_aH_bO_cN_d（其中 a, b, c, d 分别代表 1mol 炸药中碳、氢、氧、氮的摩尔数），则氧平衡计算公式通常为：

$$\text{氧平衡} = \frac{\left[c - \left(2a + \frac{b}{2} \right) \right] \times 16}{M} (\text{g/g}) \quad (5-1)$$

式中 16——氧的相对原子质量；

M——炸药的摩尔质量。

大家知道，乳化炸药是一种由多种物质组成的复杂混合体系。在该类炸药中，除含有碳、氢、氧、氮等元素外，还含有数量不等的铝、镁、钠、钾、硅、铁和硫等其他元素。很显然，对于乳化炸药，已不能直接用上述氧平衡的公式计算其氧平衡，而需要作适当调整。按照完全氧化的原则，在乳化炸药的爆炸反应过程中，各种元素的最终氧化产物应该

是:

$C \rightarrow CO_2$; $H \rightarrow H_2O$; $Na \rightarrow Na_2O$; $K \rightarrow K_2O$; $Al \rightarrow Al_2O_3$; $Mg \rightarrow MgO$; $S \rightarrow SO_2$; $Si \rightarrow SiO_2$; $Fe \rightarrow Fe_2O_3$; ...

基于上述, 乳化炸药的氧平衡就可以用下述两种方式进行计算。

(1) 理论计算法。以 1kg 乳化炸药为基准, 将其实验式写为 $C_aH_bO_cN_d - X_e$ (X 代表除碳、氢以外的其他任意一种可燃元素), 这样就可以按下述公式计算其氧平衡:

$$\text{氧平衡} = \frac{\left[c - \left(2a + \frac{1}{2}b + me \right) \right] \times 16}{1000} \quad (\text{g/g}) \quad (5-2)$$

式中 e ——1kg 炸药中 X 元素的摩尔数;

m ——该元素完全氧化时, 氧的摩尔数与该元素的摩尔数之比。例如, 对铝来说, 由于 Al 完全氧化生成 Al_2O_3 , 所以 $m = 3/2$;

其他符号的意义与式 (5-1) 相同。

(2) 简化计算法。应该指出, 由于乳化炸药组分的多样性, 利用式 (5-2) 来计算其氧平衡, 实际运算起来比较复杂, 因为要先求出各元素的摩尔比。为简化起见, 可采用乳化炸药中各组分的质量分数与其氧平衡的乘积的总和来求算其氧平衡, 即

$$\text{氧平衡} = h_1H_1 + h_2H_2 + \cdots + h_nH_n \quad (5-3)$$

式中 $h_1, h_2, \cdots, h_n$ ——乳化炸药中各组分的氧平衡;

$H_1, H_2, \cdots, H_n$ ——乳化炸药中各组分的质量分数。

实践表明, 对于像乳化炸药之类的复杂混合体系, 式 (5-3) 是一种简单可靠的计算方法, 获得了比较广泛的应用。由此可见, 熟知有关物质的氧平衡数值, 会给混合体系氧平衡的计算带来方便。表 5-1 列述了目前国内外乳化炸药中一些常用组分的氧平衡数值。

表 5-1 乳化炸药中一些常用组分的氧平衡

物质名称	分子式	相对原子质量 或相对分子质量	氧平衡 /g · g ⁻¹	物质名称	分子式	相对原子质量 或相对分子质量	氧平衡 /g · g ⁻¹
硝酸铵	NH ₄ NO ₃	80	+0.20	轻柴油	C ₁₆ H ₃₂	224	-3.42
硝酸钠	NaNO ₃	85	+0.471	复合蜡-1	C ₁₈ H ₃₈	254.5	-3.46
硝酸钾	KNO ₃	101	+0.396	复合蜡-2	C _{22~28} H _{46~58}	约 392	-3.47
硝酸钙	Ca(NO ₃) ₂	164	+0.488	Span-80	C ₂₄ H ₄₄ O ₆	428	-2.39
亚硝酸钠	NaNO ₂	69	+0.348	M-201	C ₂₃ H ₄₂ O ₅	398	-2.49
高氯酸钠	NaClO ₄	122.5	+0.523	十二烷基硫酸钠	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	288	-1.83
高氯酸铵	NH ₄ ClO ₄	117.5	+0.340	十二烷基磺酸钠	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	272	-2.00
高氯酸钾	KClO ₄	138.5	+0.462	矿物油	C ₁₂ H ₂₆	170.5	-3.46
氯酸钾	KClO ₃	122.55	+0.392	石蜡	C ₁₈ H ₃₈	254.5	-3.46
重铬酸钾	K ₂ Cr ₂ O ₇	430.35	+0.082	微晶蜡	C _{39~50} H _{80~102}	550~700	-3.43
硝酸肼	N ₂ H ₅ NO ₃	95	+0.084	沥青	C ₈ H ₁₈ O	394.44	-2.76
硝酸一甲胺	CH ₃ NH ₂ · HNO ₃	94.1	-0.34	硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O	284.47	-2.925
硝酸三甲胺	C ₃ H ₁₀ N ₂ O ₃	122.1	-1.04	硬脂酸钙	C ₃₆ H ₇₀ O ₄ Ca	607	-2.74

续表 5-1

物质名称	分子式	相对原子质量 或相对分子质量	氧平衡 /g·g ⁻¹	物质名称	分子式	相对原子质量 或相对分子质量	氧平衡 /g·g ⁻¹
凡士林	C ₁₈ H ₃₈	254.5	-3.46	木炭	C		-2.667
铝	Al	26.98	-0.889	煤	C ₃₅ H ₃₄ O ₆ S, 含碳 86%	822.82	-2.559
镁	Mg	24.31	-0.658	石墨	C		-0.727
铁	Fe	55.85	-0.286	松香	C ₁₉ H ₃₉ COOH	312.52	-2.97
硅	Si	28.09	-1.139	硝基苯	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	168.11	-1.144
锰	Mn	54.94	-0.582	泰安	C ₅ H ₈ (ONO ₂) ₄	316.15	-0.101
硫	S	32.06	-1.00	硝化甘油	C ₃ H ₆ (ONO ₂) ₃	228.11	+0.035
黑索今	C ₃ H ₆ O ₆ N ₆	222	-0.216	硝化乙二醇	C ₂ H ₄ (ONO ₂) ₂	152.07	0.000
乙二醇	C ₂ H ₄ (OH) ₂	62	-1.29	奥克托今	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	296.18	-0.216
丙二醇	C ₃ H ₆ (OH) ₂	76.09	-1.68	硝基胍	NH ₂ CN ₄ NHNO ₂	145.1	-0.346
尿素	CO(NH ₂) ₂	60	-0.80	苦味酸	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH	213.11	-0.454
梯恩梯	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ CH ₃	227	-0.74				

著者认为,通过下述实例的氧平衡的具体运算,可进一步说明式(5-3)的计算方法对于像乳化炸药之类的混合体系是比较简便的。

例 1 表 5-2 所列的组分配比是 EL 系列乳化炸药的一个配方举例,计算其氧平衡。由表 5-1 查得各组分的氧平衡数值,也一并列入表 5-2 中。

表 5-2 乳化炸药配方举例及各组分的氧平衡

组分名称	含量(质量分数)/%	氧平衡/g·g ⁻¹	组分名称	含量(质量分数)/%	氧平衡/g·g ⁻¹
硝酸铵	69.7	+0.20	复合蜡	2.5	-3.47
硝酸钠	10	+0.471	密度调整剂	0.3	
水	12	0	硫	1.0	-1.00
乳化剂	1.0	-2.39	铝	2.0	-0.889
柴油	1.5	-3.42			

将上表所列的各数据代入式(5-3)中得:

$$\begin{aligned}
 \text{氧平衡} &= (+0.20) \times 0.697 + (+0.471) \times 0.10 + (-2.39) \times 0.010 + (-3.42) \times \\
 &\quad 0.015 + (-3.47) \times 0.025 + (-1.00) \times 0.010 + (-0.889) \times 0.020 \\
 &= +0.1394 + 0.0471 - 0.0239 - 0.0513 - 0.0868 - 0.01 - 0.0178 \\
 &= -0.0033(\text{g/g})
 \end{aligned}$$

例 2 表 5-3 是美国 4149917 号专利中介绍的一个乳化炸药的配方,求算其氧平衡。由表 5-1 查得表列的各组分的氧平衡数值也一并列入表 5-3 中。

表 5-3 美国阿特拉斯火药公司的乳化炸药的配方和组分氧平衡

组分名称	组分配比/%	氧平衡/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	组分名称	组分配比/%	氧平衡/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
硝酸铵	60.0	+0.20	油	0.5	-3.42
硝酸钠	19.0	+0.471	蜡	4.5	-3.46
水	15.0	0	乳化剂	1.0	-2.39

将表列各数据代入式 (5-3) 得:

$$\begin{aligned}
 \text{氧平衡} &= (+0.20) \times 0.60 + (+0.471) \times 0.19 + (-3.42) \times 0.005 + \\
 &\quad (-3.46) \times 0.045 + (-2.39) \times 0.01 \\
 &= +0.2095 + (-0.1967) \\
 &= +0.0128(\text{g/g})
 \end{aligned}$$

5.1.2 乳化炸药的配方设计原则和要点

5.1.2.1 乳化炸药的配方设计原则

(1) 氧平衡。一般地说,当炸药配方为零氧平衡或接近于零氧平衡时,炸药爆炸反应的产物才有可能全部或几乎全部是 H_2O 和 CO_2 ,此时放出的热量最大,爆破或做功的效果达到最佳;负氧平衡时,爆炸产物中就会有 CO 、 H_2 ,甚至出现固体碳;而正氧平衡时的爆炸产物,则会出现 NO 、 NO_2 等气体。后两种情况不仅不利于发挥炸药的最大爆炸威力,而且还会产生较大量的有毒气体,不能用于地下矿山的爆破作业。因此,在一般工业炸药配方设计过程中,往往是将各组分的配比调整为零氧平衡或接近于零氧平衡,以获得最大的释放能量和尽量少的有毒气体。

应该指出,水虽然能改善乳化炸药的氧平衡状态,但对炸药体系的能量是没有好处的。而且随着水含量的增加,还会使炸药体系的爆炸能量下降,所以在设计乳化炸药的配方时,要严格控制乳化炸药中的水含量,一般以 8% ~ 15% 为宜。

(2) 安全、性能、成本和使用间的平衡统一。毋庸置疑,安全是设计炸药配方和生产工艺时必须首先考虑的要素。由于乳化炸药具有特殊的油包水型的物理内部结构和独特的爆轰性能,使得在设计乳化炸药配方时有可能全部选用非炸药类物质作其组分。因此,尽管向乳化炸药中添加黑索今、梯恩梯等炸药类物质能提高某项爆炸性能,但是从生产工艺和产品使用的安全性考虑,通常它们是不被选用的。

成本低廉、方便使用仍是乳化炸药配方设计中需要认真考虑的另一个方面。例如,通常添加铝粉是为了提高乳化炸药的爆炸威力,选用粗粒的燃料铝粉是比较适宜的,配用涂料级铝粉则是不经济的,也是不必要的。又如,常规乳化炸药的外观状态呈脂膏状,对于地下矿山的上向孔装药和露天矿大直径炮孔的手工散装装药是不太方便的,因此要尽量选择那些有利于增稠炸药外观状态的似油物质作为外相材料,并要注意彼此间的恰当比例,以做到按照需要控制乳化炸药的外观状态。

诚然,在乳化炸药的配方设计中要同时兼顾安全、性能、成本和使用等几个方面是不易的。但经验已经表明,根据被爆矿岩和炸药的使用方法等具体条件作适当考虑则是可能的。无疑,随着乳化炸药技术的不断发展和人们认识的逐渐深化,乳化炸药的品种系列化

标准化就可以为这种平衡统一提供方便。

(3) 生产工艺。试验表明, 乳化炸药的配方不仅影响其性能, 而且在一定程度上决定着生产工艺的安排布置。也就是说, 合适的组分配比选择不但能提高炸药的性能指标, 而且还会有利于工艺、设备的妥善安排, 简化工艺操作, 这也是进行乳化炸药配方设计时应考虑的问题之一。例如, 当选用硝酸甲胺作为乳化炸药的敏化材料时, 就需要适当考虑硝酸甲胺的制备工艺与设备, 以利于生产工艺的衔接安排和降低成本。又如, 若考虑添加铝粉和硫磺粉等固体粉末时, 则应选用振动筛等与之相匹配, 既方便操作, 又有利于提高爆炸性能和延长稳定储存期等。

(4) 环境污染。为减少环境污染, 著者认为在乳化炸药的配方设计中应力求做到:

- 1) 不添加或尽量少添加有毒组分;
- 2) 考虑添加的组分在生产过程中应避免产生粉尘或排放废液;
- 3) 各组分应易于分散混匀, 以便氧化剂与还原剂接触充分而紧密, 有利于化学反应的进行, 从而使有毒气体生成量尽量减少。

5.1.2.2 乳化炸药的配方设计要点

乳化炸药的配方设计要点有:

(1) 熟悉基本数据与规律。不言而喻, 可以在混合炸药中使用的物质是相当多的。为了能从颇多的物质中恰当地选出所需者, 就应当熟悉一些常用的物质的氧平衡及其物理化学特征, 各组分间的配伍相容性, 掌握各种组分在乳化炸药中所起的作用。

(2) 确认混合体系的预定要求。从乳化炸药的预定的外观状态、爆炸性能和使用要求出发, 初步选定准备要添加的各种组分名称和可能搭配的一种或几种百分比。

(3) 列表与计算。将选定的各种物质的名称、分子式、相对分子质量和氧平衡(可查氧平衡数值表)列成表格, 再根据已拟定的百分比, 计算初步拟定的混合体系的氧平衡, 并符合零氧平衡的原则。同时计算一些基本的热化学参数和爆轰参数, 以作参考。

(4) 调整配方与性能验证。经验表明, 由计算确定的配方, 往往需要通过实践——制备炸药、测试性能——来验证是否最优。必要时, 还需调整组分及其配比, 以获得最佳的性能。

5.1.3 乳化炸药配方设计的数学方法

5.1.3.1 乳化炸药配方优化设计研究现状

由于乳化炸药结构特殊、组分多样、影响爆轰性能的可变因素较多, 在配方设计中一直是经验类比之后的反复计算(主要是氧平衡)和性能测试相结合的方法占据主导地位, 而这种计算与试验往往囿于经费和经验, 难以获得令人满意的结果。而乳化炸药的爆轰性能、理化性能、生产工艺以及产品成本等首先取决于其配方的设计。

云主惠等人认为设计工业炸药的组分时, 可用炸药中主要的氧化剂和可燃剂, 按二元混合物的计算方法进行快速筛选, 以确定较优的氧化剂和可燃剂的组分, 然后以此为基础结合对炸药其他性能要求考虑多元混合炸药的配方优化设计。在二元设计中, 以能量因子愈大而供出或吸纳一个氧原子的质量数愈小对能量贡献愈有利为原则。研究还发现, 可燃剂中氧平衡愈负的组分在混合物中占的比例愈小, 对能量影响就愈小。

工业炸药配方设计的现状与我国工业炸药的发展水平和要求是不相适应的,亟待从理论上加以解决,建立具有科学依据的数学模型,用数学方法来解决工业炸药配方设计的方法问题。

目前解决多元混合炸药的配方问题,有两种理论计算的方法。一种方法是反复计算,逐步修正的数值计算法,这种方法应用较多的是 BKW 方程和 JCZ 方程。BKW 状态方程是采用稠密气体模型、在 Virial 状态方程的基础上逐步改进形成的。从 1921 年 Becker 提出,到 1941 年 Kistiakowsky 和 Wilson 做出重要修正,1956 年 Cowan 和 Fickett 再次进行修正。20 世纪 60 年代以来,BKW 状态方程(还得加上爆轰理论的几个基本方程)计算炸药爆轰参数逐渐获得了愈来愈广泛的应用,其计算方法被编制成多种程序,在军用炸药、工业炸药领域均获得了成功。

另一种方法是唐健军等人根据 C、H、O、N、Na 为组分的乳化炸药的爆炸反应方程式,提出的以能量—成本模型为基础的最优化设计法,即根据对所研制炸药的要求,参考以往的经验 and 实验资料,建立已经公式化了的配方设计数学模型,由此直接解出最优解,然后从相对于不同组分集合和约束条件的若干个最优解中,根据设计要求得出最优配方。该数学模型为以最大爆热为目标函数,并以氧平衡、总成本、组分和,以及组分的上下限为约束条件的线性规划模型。这些方法都有明确的理论依据,都是炸药爆轰理论与计算技术结合的产物,近些年来的应用证实,颇为有效。唐健军等人的研究从传统的经验法转向建立数学模型,使许多定性问题定量化,且能借助于计算机等计算手段,使得在乳化炸药的配方优化设计方面前进了一步。但提出的原理和方法,只得出了给定条件下的最优配方及其爆热,而未对所有的爆轰参数进行计算。

韦秉旭等人结合上述两种方法,利用爆轰理论、BKW 状态方程和能量—成本模型,借助于电脑程序,使得乳化炸药的配方设计和试验研究能够在计算机上进行。研制工作的效率和可靠性大大提高,研制周期大大缩短,不仅可以成为乳化炸药及其他多元混合炸药研制的有力工具,而且可以借以进行较为深入的、创新的工作。根据乳化炸药的实测数据对 BKW 状态方程的经验常数做出修正后,就可以将该方程用于乳化炸药爆轰参数的计算。

5.1.3.2 乳化炸药配方优化设计的几点考虑

在进行乳化炸药的配方优化设计时,除了遵循上述配方设计的基本原则外,还应考虑以下事项:

(1) 炸药乳化体系合理构成及内外相匹配组合。首先,必须要保证乳化体系的稳定,只有考虑乳化体系的合理构成及内外相匹配组合,才能初步确定基本组分以及各组分的大致含量。

(2) 乳化炸药与作业对象相匹配。合理的炸药岩石匹配,将大大地提高炸药的能量利用率和改善爆破效果,不同的作业对象对炸药的性能要求也不一样,这也是优化配方设计时所必须考虑到的问题。

(3) 零氧平衡或较小的负氧平衡。正如前述,较小的负氧平衡有利于乳化炸药等含水炸药的能量释放,故在实践中通常将乳化炸药配方设计成小的负氧平衡。表 5-4 列述了一些乳化炸药的氧平衡。

表 5-4 几种乳化炸药的氧平衡

国 别	中 国	美 国		瑞 典	
炸药种类	EL-101	Atlas	Ireco	Nobel	ICINobel
氧平衡/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	-0.68	-0.68	-0.72	-0.36	-0.76

5.1.3.3 数学模型的建立

以陆明介绍的数学模型为例,介绍乳化炸药配方优化数学模型的建立,该数学模型以爆热为目标函数,氧平衡和原材料成本等为约束条件。

A 目标函数

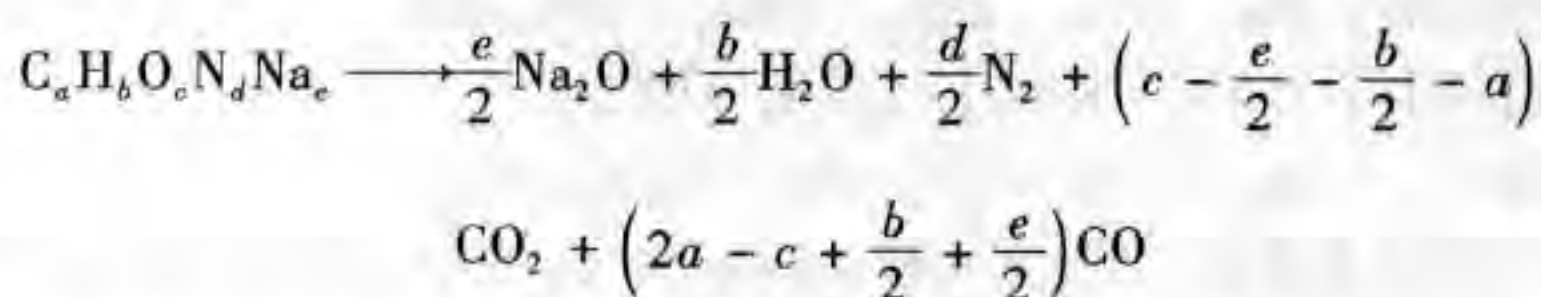
一般情况下,既可以根据乳化炸药的爆炸性能建立目标函数,也可以选择成本建立目标函数。由于炸药的爆炸性能,如爆速、猛度、做功能力等与炸药的爆热 Q 成正比,因此选择爆热 Q 作为配方设计最优化目标,可以使问题大大简化,更加符合工业炸药的实际应用。

其合理性在于:从炸药本身来看,爆热是炸药内在的基本性质,主要取决于其配方,受外界条件的影响较小;从炸药的使用来看,对介质产生破碎和抛掷作用的冲击波能和爆炸气体的膨胀能的大小,都主要取决于炸药释放的化学能(爆热)的大小。

决定工业炸药性能的内在因素——配方与爆热之间存在一定关系,即 $Q_v = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 。因此,从爆热入手推导出其与配方的关系式,从而可将混合炸药的配方设计问题表达为一个比较简洁的数学模型,进而通过计算得到解决。对于乳化炸药来讲,其爆热与配方的关系式推导过程如下:

乳化炸药的组成一般为 C、H、O、N、Na 元素,选择 n 种 C、H、O、N、Na 的物质构成组分集合,这些物质的表达式为 $\text{C}_{a_i}\text{H}_{b_i}\text{O}_{c_i}\text{N}_{d_i}\text{Na}_{e_i}$,摩尔质量为 m_i ,1kg 的设计炸药中,组分 i 的摩尔分数为 $10x_i/m_i$, $i=1, 2, \dots, n$ 。

根据常用的 Brinkley-Wilson 规则,在微弱负氧平衡条件下乳化炸药 $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{Na}_e$ 的爆炸反应方程式为:



式中, a, b, c, d, e 为 1kg 的设计乳化炸药中 C、H、O、N、Na 各元素原子的物质的量,则有:

$$a = \sum_{i=1}^n \frac{10a_i}{m_i}x_i, \quad b = \sum_{i=1}^n \frac{10b_i}{m_i}x_i, \quad c = \sum_{i=1}^n \frac{10c_i}{m_i}x_i, \quad d = \sum_{i=1}^n \frac{10d_i}{m_i}x_i, \quad e = \sum_{i=1}^n \frac{10e_i}{m_i}x_i$$

若 i 组分的定容生成热为 $\Delta H_{f(i)}$, $i=1, 2, \dots, n$, 则

$$Q_v = \frac{e}{2}\Delta H_{f(\text{Na}_2\text{O})} + \frac{b}{2}\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})} + \frac{d}{2}\Delta H_{f(\text{N}_2)} + \left(c - \frac{b+e}{2} - a\right)\Delta H_{f(\text{CO}_2)} + \left(2a - c + \frac{b+e}{2}\right)\Delta H_{f(\text{CO})} - \sum_{i=1}^n \frac{10}{m_i}x_i\Delta H_{f(i)} \quad (5-4)$$

显然, Q_v 是配方 $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 的线性函数, 即 $Q_v = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 。

B 约束条件

工业炸药配方设计的约束条件一般有氧平衡、变量和、成本、变量上下限。

设所选择的 i 种物质的氧平衡为 a_i , $i = 1, 2, \dots, n$, 氧平衡的约束条件为:

$$\sum a_i x_i \leq 100K$$

式中 K ——设计乳化炸药的氧平衡, 一般 $K \leq 0$ 。

变量的和应满足: $\sum x_i = 100$ 。

设所选择的 i 种物质的成本为 p_i , $i = 1, 2, \dots, n$, 成本的约束条件为:

$$\sum p_i x_i = p/10$$

式中 p ——所设计乳化炸药的每吨原材料成本, 在配方设计时设定。

变量的上下限由实验或经验确定: $s_i \leq x_i \leq t_i$ 。

C 乳化炸药配方设计数学模型的建立及求解

乳化炸药的水相一般为硝酸铵、硝酸钠和水, 乳化剂用 Span-80, 可燃剂可用石蜡和机油调配。设它们在乳化炸药中的含量分别为 x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 和 x_6 , 将它们的有关参数代入 a, b, c, d, e , 有:

$$a = 0.561x_4 + 0.709x_5 + 0.706x_6;$$

$$b = 0.500x_1 + 1.111x_3 + 1.028x_4 + 1.496x_5 + 1.529x_6;$$

$$c = 0.375x_1 + 0.353x_2 + 0.556x_3 + 0.140x_4;$$

$$d = 0.250x_1 + 0.118x_2;$$

$$e = 0.059x_2。$$

将 a, b, c, d, e 和有关物理化学参数代入式 (5-4) 和约束条件, 得到乳化炸药配方设计的数学模型目标函数的具体表达式为:

$$\max Q_v = 51.08x_1 + 52.79x_2 - 23.07x_3 - 97.77x_4 - 173.05x_5 - 171.42x_6$$

约束条件分别为:

$$\text{氧平衡约束条件: } 20x_1 + 47x_2 - 239x_4 - 346x_5 - 346x_6 \leq K;$$

$$\text{变量和约束条件: } x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 100;$$

$$\text{成本约束条件: } 1.2x_1 + 1.6x_2 + 15x_4 + 4x_5 + 3x_6 \leq p/10;$$

$$\text{变量的上下限约束条件: } 70 \leq x_1 \leq 82, 5 \leq x_2 \leq 15, 8 \leq x_3 \leq 13, 1 \leq x_4 \leq 3, 2 \leq x_5 \leq 4, 1 \leq x_6 \leq 3。$$

此数学模型的物理意义是在约束条件下求使 Q_v 达到最大值的乳化炸药的配方 $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 。

求解上述数学模型, 可计算得到在不同 K 和 p 条件下的乳化炸药配方。

5.1.3.4 乳化炸药较佳配方的确定和实验研究

在从理论上讨论各组分对乳化炸药爆热的影响后, 进一步缩小各组分合理的上下限范围。则上述数学模型中变量的上下限可确定为: $70 \leq x_1 \leq 80, 7 \leq x_2 \leq 9, 9 \leq x_3 \leq 10, 1.5 \leq x_4 \leq 2, 2 \leq x_5 \leq 4, 1 \leq x_6 \leq 3$, 在此约束条件下进行计算, 得到了几个较好的乳化炸药理论计算配方, 列于表 5-5 中。

表 5-5 乳化炸药的理論計算配方

序 号	配方 (质量分数) /%						氧平衡 /g · g ⁻¹	爆 热 /kJ · kg ⁻¹	原材料成本 /元 · t ⁻¹
	硝酸铵	硝酸钠	水	乳化剂	石 蜡	机 油			
1	77.9	7.00	9.00	2.00	2.00	2.08	0	3244.8	1489.4
2	78.0	7.00	9.00	1.50	2.00	2.43	0	3240.5	1426.7
3	76.9	7.00	10.0	2.00	2.00	2.02	0	3182.8	1476.4
4	75.7	9.00	9.00	2.00	2.00	2.23	0	3215.3	1500.0

选择配方 1 进行实验研究, 用配方 1 制成乳胶基质, 并加入珍珠岩进行敏化, 得到乳化炸药, 测得其爆炸性能为: 爆速 4200 ~ 4800m/s, 猛度 17 ~ 20mm, 殉爆距离 8 ~ 11cm, 做功能力 310 ~ 330mL。在储存 5 个月后, 测得其爆炸性能为: 爆速 4000 ~ 4500m/s, 猛度 16.8 ~ 19mm, 殉爆距离 8 ~ 10cm, 做功能力 300 ~ 320mL。与目前大多数工厂生产的乳化炸药相比, 配方 1 制备的乳化炸药具有较大的做功能力, 配方 1 乳化炸药的做功能力平均值为 310 ~ 330mL, 最大可达 342mL, 而大多数工厂生产的乳化炸药的做功能力为 270 ~ 300mL。可见, 乳化炸药配方优化的数学模型计算具有实际意义。

5.1.3.5 其他目标函数的建立

申英锋等人建立了爆热与原料总成本之比的目标函数, 如下:

$$\max F(x_i) = Q_v / \sum_{i=1}^n x_i p_i \quad (5-5)$$

炸药的爆热和比容是反映其做功能力最重要的两个化学参数, 其中爆热是炸药做功的能源, 比容反映的是炸药的做功介质——爆炸气体产物的多少, 设计乳化炸药配方时必须兼顾这两个参数, 而不可一味追求爆热而忽略比容的提高。如含 Al 乳化炸药爆轰时 C、H 元素完全被氧化分别需 2.66 倍及 7.9 倍的氧, 而氧化 Al 元素只需 0.89 倍的氧, 但产物 Al₂O₃ 的氧化热效应 (- 1674.44kJ/mol) 却大大高于 H₂O 及 CO₂ 的热效应 (分别为 - 285.77kJ/mol 和 - 393.51kJ/mol)。从耗氧少且取得高爆热的角度出发, 主体炸药中 C、H 元素的含量不宜过多, 以使更多的氧生成 Al₂O₃。但爆轰产物中, Al₂O₃ 为固相, H₂O 及 CO₂ 为气相, 所以 C、H 元素少的主体炸药, 虽可使氧大多用于氧化铝元素, 爆热增加, 比容却大大减少了, 综合结果仍然达不到提高威力的目的。因此基于以上考虑, 有人提出以 Q_v 的特性乘积来衡量炸药的威力。

例如, 宋锦泉建立了以乳化炸药的爆热与比容之积与原料成本之比的目标函数。

$$\max F(x_i) = Q_v V_m / \sum_{i=1}^n x_i p_i \quad (5-6)$$

式中 V_m——1kg 炸药爆轰所产生的气体的比容, 其他各符号意义同前。

5.1.4 各组分含量与爆热和比容的关系

本小节依然以陆明报道的乳化炸药配方设计的数学方法为例, 计算不同含量的硝酸铵、硝酸钠、水、Span-80 在零氧平衡的情况下, 以及油相材料 (氧平衡) 对乳化炸药爆热和比容的影响。

5.1.4.1 硝酸铵含量与爆热和比容的关系

硝酸铵是乳化炸药的主要氧化剂，硝酸铵含量对乳化炸药爆热和比容的影响如图 5-1 所示。由图 5-1 可知，增加乳化炸药中的硝酸铵含量，能使乳化炸药的爆热和比容提高。即：硝酸铵由 70% 增加到 82%，爆热由 3170.5 kJ/kg 升到 3335.8 kJ/kg，增加 4.8%，比容由 913.96 L/kg 升至 965.68 L/kg，增加 5.7%。这是由于硝酸铵的生成热较低，而所含的氢和氧在爆炸反应过程中生成的水蒸气具有较高的生成热，从而提高炸药的爆热；而硝酸铵爆炸反应后生成的氮气有利于提高炸药的比容。因此，为了提高乳化炸药的威力，在配方中可适当提高硝酸铵的含量。

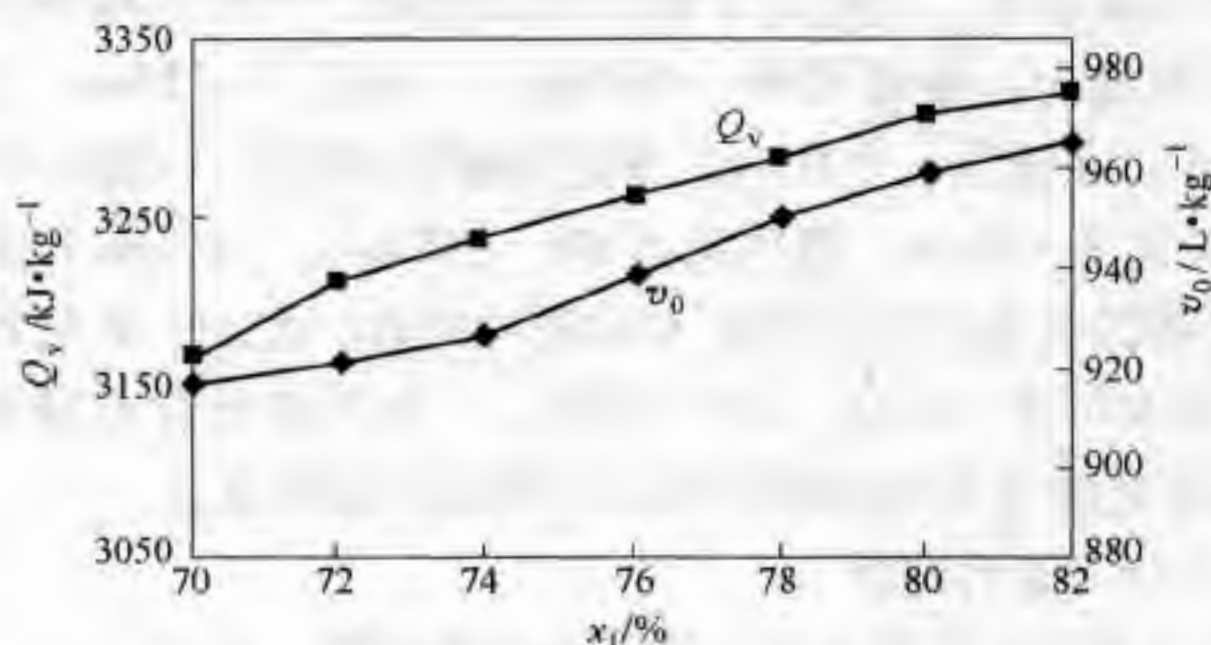


图 5-1 硝酸铵含量对乳化炸药爆热和比容的影响

5.1.4.2 硝酸钠含量与爆热和比容的关系

硝酸钠含量与乳化炸药的爆热和比容的关系如图 5-2 所示，由图中曲线可知，硝酸钠的含量从 5% 增至 15%，乳化炸药的爆热由 3266 kJ/kg 先增至 3306.8 kJ/kg，然后又下降到 3188.7 kJ/kg，下降 2.4%；比容由 968.91 L/kg 下降到 929.82 L/kg，下降 4.0%；当硝酸钠含量为 7% 时，有利于乳化炸药的爆热和比容；但从增大氧化剂的溶解度和降低氧化剂的析晶点考虑，硝酸钠的含量可为 7% ~ 10%。

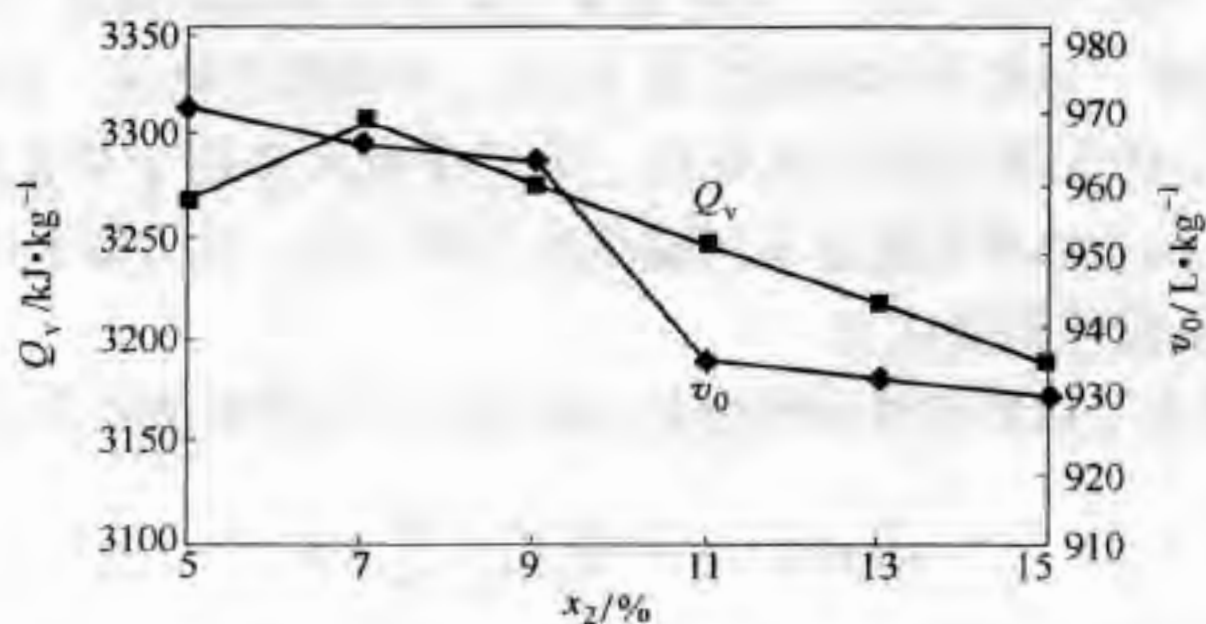


图 5-2 硝酸钠含量对乳化炸药爆热和比容的影响

5.1.4.3 水含量与爆热和比容的关系

乳化炸药爆轰时，由于水分的汽化而吸收大量的热量，使爆热损失，但同时又产生大量的水蒸气增加了爆轰产物的体积，可以部分地补偿能量减少而对威力的影响。乳化炸药的水含量与爆热和比容的关系如图 5-3 所示。由图 5-3 可知，水含量由 8% 增至 13%，爆

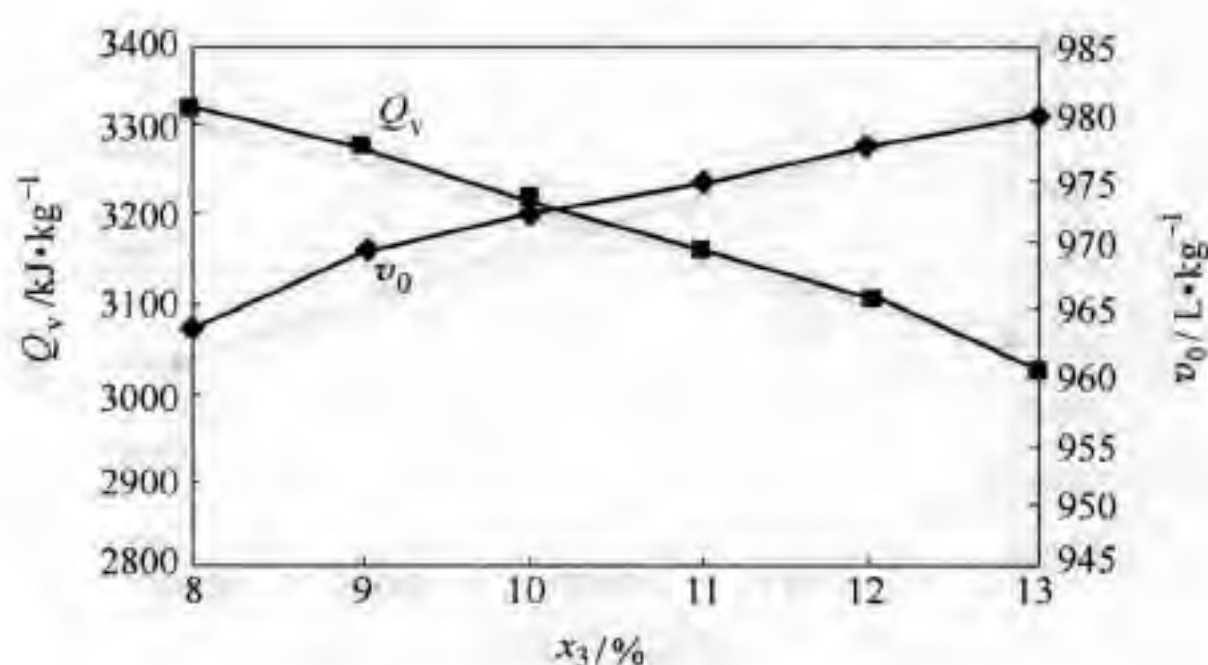


图 5-3 水的含量对乳化炸药爆热和比容的影响

热由 3322.4 kJ/kg 降至 3022.8 kJ/kg，下降 9%；比容由 960.67 L/kg 增至 980.0 L/kg，上升 2%。水作为氧化剂的溶剂，使其与可燃剂油相材料均匀混合，使得爆炸效能得到充分发挥。但是水在爆炸过程中汽化要吸收大量的热量，而使得爆热降低，这是乳化炸药的做功能力（一般为 260 ~ 300 mL）低于粉状硝酸铵炸药的做功能力（一般为 320 ~ 340 mL）的主要原因。为使乳化炸药具有较高的爆热和比容，应将小直径雷管敏感的乳化炸药的水含量控制在 9% ~ 11% 为宜。

5.1.4.4 乳化剂 Span-80 含量与爆热和比容的关系

Span-80 含量与乳化炸药的爆热和比容的关系如图 5-4 所示。由图 5-4 可知，Span-80 用量增加，乳化炸药的爆热稍有增加，比容稍有下降，变化幅度不大。综合考虑成本等因素，乳化剂的使用量一般控制在 1% ~ 2%。

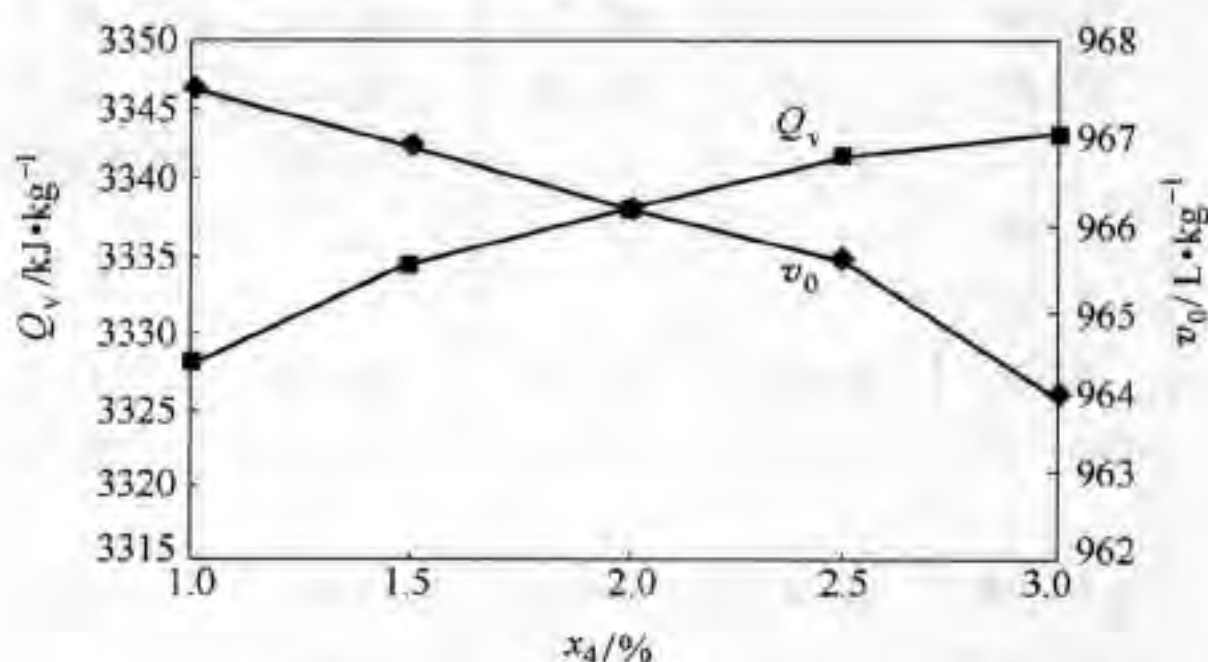


图 5-4 乳化剂 Span-80 含量对乳化炸药爆热和比容的影响

5.1.4.5 油相材料含量与爆热和比容的关系

油相材料含量较少，且各种油相材料的构成相近，对爆热和比容的影响主要表现在氧平衡对爆热和比容的影响，油相材料用量越大，氧平衡值越负。乳化炸药的氧平衡与爆热和比容的关系如图 5-5 所示。由图 5-5 可知，油相材料用量由 4.05% 增至 5.62%，乳化炸药的氧平衡值由 0 下降到 -6%，爆热由 3322.4 kJ/kg 下降到 2970.6 kJ/kg，下降 10.6%，比容由 960.67 L/kg 增至 1005.74 L/kg，上升 2.0%。可见，在配制复合油相材料时，主要应该考虑黏稠度和与乳化剂的匹配，用量满足整体乳化炸药为零氧平衡即可。

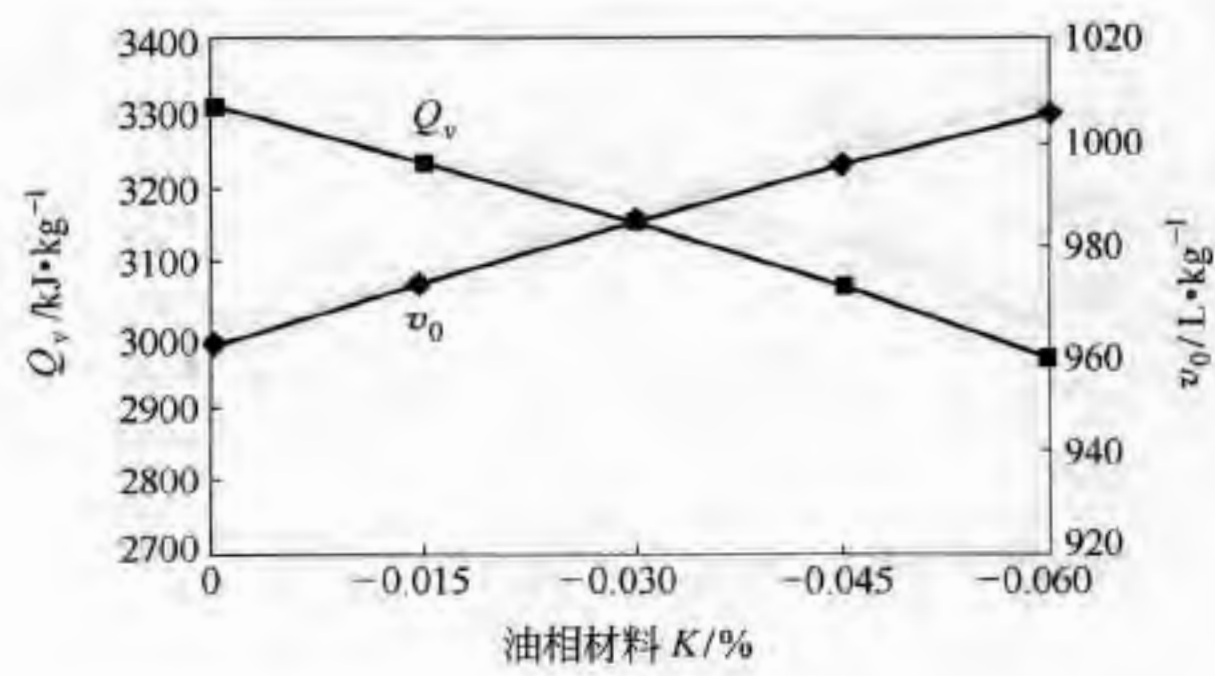


图 5-5 不同氧平衡值下乳化炸药的爆热和比容

5.1.5 乳化炸药配方举例

在国内外的各种专利和文献资料中，乳化炸药的配方实例是很多的。要把这些配方都一一列举出来，既不可能，也没有什么必要。著者从国内外众多的乳化炸药配方中，选取了一些比较典型的组分配方实例列于表 5-6，以供读者鉴定评述。

表 5-6 乳化炸药的配方（质量分数）举例 (%)

原料名称	国 别							
	中 国		美 国		瑞 典	日 本		英 国
	牌 号 或 公 司							
	EL-101	RJ-1	Atlas	Ireco	Nobel	日本油脂株式会社		ICI Nobel
硝酸铵	55 ~ 68	58 ~ 69	56 ~ 63	67.7	56 ~ 63	49.7	62.1	61.6
硝酸钠	8 ~ 14	10 ~ 12	5 ~ 12	13 ~ 15	5 ~ 12	12.4	15.5	16.5
高氯酸钠			5 ~ 12		5 ~ 10	12.4(硝酸钙)		
硝酸甲胺		5 ~ 20						
尿 素	2 ~ 3	2 ~ 3						
水	8 ~ 13	10 ~ 12	10 ~ 15	10 ~ 15	10 ~ 15	11.2	11.5	12.6
乳化剂	0.5 ~ 1.5	0.85 ~ 1.3	1 ~ 1.5	2 ~ 3	1 ~ 1.5	2.5	2.0	1.9
复合蜡-2	1.5 ~ 3.5							
蜡		2.5 ~ 3.5	3 ~ 4	3 ~ 4	2 ~ 4	4.3	3.8	2
燃料油	1 ~ 2	0.85 ~ 2.0	1 ~ 1.5	1 ~ 2	1 ~ 1.5			2.7
硫磺粉	2 ~ 5							
铝 粉			0 ~ 10	0 ~ 10	0 ~ 15			
空心玻璃微球			4 ~ 5	4 ~ 5	4 ~ 5		5.1	2 ~ 3
密度调整剂	0.1 ~ 0.3	0.2 ~ 0.7				7.5(硅橡胶)		
氧平衡/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	-0.0068		-0.0068	-0.0072	-0.0036			-0.0076

近年来，为了适应连续乳化生产工艺的发展，乳化炸药的配方也得到了相应发展，总的发展趋势是向组分简单化、降低成本、不添加任何高能燃烧剂、安全环保、提高爆炸威力和稳定性，以及适应各种爆破施工对象的多品种研究等方向进行。乳化炸药的配方设计除遵循一般设计原则外，还应着重考虑爆破对象对炸药性能的特殊要求。一般情况下，要

求药卷密度大于 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ ，药体不粘手，且弹塑性要好。以下介绍几个我国近年来具有代表性的典型配方。

张登泰等人研制的 LRJ 系列乳化炸药，既有露天大直径深孔用的品种，也有高黏度小直径炮孔用的品种，该系列乳化炸药的典型配方及爆速列于表 5-7 中。

表 5-7 连续乳化生产的 LRJ 系列乳化炸药的典型配方及性能

型号 ^①	组分（质量分数）/%									爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
	硝酸铵	硝酸钠	水	添加剂	柴油	机油	乳化剂	发泡剂	石蜡	
LRJ-1	68~78	8~12	10~15	0.5~2.0		2~3	1~2.0	0.1~0.2	0~0.2	5200
LRJ-2	68~78	8~12	10~15	0.5~2.0	3~5		1~2.0	0.1~0.2		4360
LRJ-3	76~82		12~16		3~5.0		1~2.0	0.1~0.2		4000

①LRJ-1 系小直径品种；LRJ-2、3 露天大直径炮孔用的低成本品种。

北京矿冶研究总院研制的 MAN 系列高威力乳化炸药，其配方特点是：以单一硝酸铵为氧化剂，降低了炸药成本，简化了生产工序，又较大幅度地提高了炸药威力；研制的油膏状的油相材料，是以矿物油为基础，再加入不同比例的微晶蜡与添加微量结晶改性剂而制成的，增强了油膜的弹性和强度，是一种有微晶结构，具有抗氧化性的均质、无臭、半透明软膏体。其凝固点不低于 40°C ，在高低温（ $40 \sim -40^\circ\text{C}$ ）环境下不渗油、不脆裂，有利于调节油膜的黏度，从而增强界面膜的强度，具有促进乳化和稳定的作用，起到了使乳胶基质抗老化的作用；采用无机复合发泡助剂作为密度调整剂，是一种能提高爆热的可燃性物质，既能在常温下快速的调节炸药的密度，又能稳定地提高炸药的爆轰性能；适当地增加水含量和引入微量金属盐与水相稳定剂，以降低硝酸铵析晶点，提高单一硝酸铵乳化体系的稳定性。

MAN 系列高威力乳化炸药的配方（质量分数）见表 5-8。其中 MAN-1 与 MAN-2 是小直径雷管敏感型，MAN-3 为大直径非雷管敏感型。MAN-1 型的威力较大，可用于井下坚硬矿岩的爆破，MAN-2 型炸药为中等威力，适用于井下中等硬度矿岩的爆破，而 MAN-3 型炸药则适用于露天矿大直径深孔爆破作业。

表 5-8 MAN 系列高威力乳化炸药配方

(%)

组 成	MAN-1 型		MAN-2 型			MAN-3 型
	配方 1	配方 2	配方 1	配方 2	配方 3	
水 相	88~90	88~90	85~90	85~90	85~90	90~92
稳定剂	2~5	2~5	2~5	2~5	2~5	2~5
金属盐类	0.01~0.1	0.01~0.1				
合成油膏	3.5~4.0	3.5~4.0	4.5~5.0	4.5~5.0	4.5~5.0	5.0~5.5
乳化剂	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0	1.0~2.0
高能添加剂	3~5	2~4	0~3	0~3	0~3	0~5
密度调整剂 ^①	0.09~0.25	0.09~0.25	1.5~2.0(1号)	3~5(2号)	3.5~4.5(3号)	
多孔粒状铵油 ^②						40~60
密度范围/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.05~1.15		1.10~1.20			1.25~1.35

①所采用的密度调整剂为常温敏化气泡助剂与不同品种空心微球（代号分别为 1 号、2 号、3 号）；

②多孔粒状铵油的掺和比例是乳胶的 40%~60%。

北京矿冶研究总院根据德兴铜矿高硫矿开采的实际情况研制的 BDS 系列乳化炸药,是防自燃自爆车制安全乳化炸药,其配方(质量分数)详见表 5-9。欧洲专利 460952 也介绍了一种适应在易反应的黄铁矿中使用的乳化炸药,其特点是在炸药组分中含有约占总质量 1%~30% 的尿素。尿素在乳化炸药中起稳定作用,抑制乳化炸药与黄铁矿发生反应。

表 5-9 BDS 系列乳化炸药配方 (%)

炸药型号	BDS-1 型	BDS-2 型	BDS-3 型	炸药型号	BDS-1 型	BDS-2 型	BDS-3 型
氧化剂溶液	85~95	85~95	85~95	抑制剂 1	2.5~4.0	2.5~4.0	2.5~4.0
油相溶液	4.0~8.0	3.0~5.5	3.0~5.5	抑制剂 2			0.1~1.0
A 油		1.5~2.0	1.5~2.0	微量组分	0.05~2	0.05~2	0.05~2

长沙矿冶研究院研制的 AE 型乳化炸药,其特点是采用单一氧化剂盐和廉价高效的新型乳化剂匹配而成,具有配方和工艺简单、原料来源广泛、生产成本低廉等特点,该乳化炸药的爆轰性能和储存稳定性良好,具有雷管感度,临界直径 12mm。

马鞍山矿山研究院研制成功的 M 系列商品乳化炸药,是配方较简单的产品(见表 5-10),其特点是采用单一的硝酸铵、水和 WQJ 剂三种原料制备乳胶基质,在使生产工艺更为简单的同时,采用胶体磨连续乳化和常温化学敏化工艺,炸药的各项爆炸性能指标达到或超过二级岩石乳化炸药标准,产品质量稳定,储存期可超过 6 个月。

表 5-10 MSA 型乳胶基质配方

组 分	硝酸铵	水	WQJ 剂
含量(质量分数)/%	75~85	9~14	6~9

武钢矿山研究所研制的 WR 系列乳化炸药和长沙矿山研究院设计的 GWR 乳化炸药的配方(质量分数),分别列于表 5-11 和表 5-12。其中 GWR 乳化炸药是针对阶段深孔崩矿爆破设计的。

表 5-11 WR 系列乳化炸药配方 (%)

炸药名称	硝酸铵(钠)	水	石 蜡	柴 油	尿 素	Span-80	6503	添加剂
WR-M 型	73.62	8~10	1.8	1.8	2.7	0.9	0.18	10(MMAN)
WR-S 型	78.3	9~11	2	2	5	1	0.2	1.5(S)
WR-A 型	76.8	9~11	2	2	4	1	0.2	4(Al)
WR-4 型	70.8	9~11	2	2	4	1	0.2	10NaClO ₄

注:氧平衡: -1.998~-2.690g/g。

表 5-12 GWR 乳化炸药配方

组 分	各牌号乳化炸药中组分的含量 (质量分数)/%			组 分	各牌号乳化炸药中组分的含量 (质量分数)/%		
	G-1	G-2	G-3		G-1	G-2	G-3
硝酸铵	50~70	40~60	40~60	尿 素	1~2	1~2	1~2
硝酸钠	10~15	10~15	10~15	水	8~10	8~10	8~10
甲胺硝酸盐		10~15	10~15	蜡 一	1~2	1~2	1~2

续表 5-12

组 分	各牌号乳化炸药中组分的含量 (质量分数) /%			组 分	各牌号乳化炸药中组分的含量 (质量分数) /%		
	G-1	G-2	G-3		G-1	G-2	G-3
蜡 二	0.3 ~ 0.7	0.3 ~ 0.7	0.3 ~ 0.7	细铝粉	3 ~ 5		3 ~ 5
燃 油	0.5 ~ 1.0	0.5 ~ 1.0	0.5 ~ 1.0	粗铝粉	5 ~ 7	8 ~ 10	5 ~ 7
乳化剂	1.0 ~ 1.5	1.0 ~ 1.5	1.0 ~ 1.5	多孔粒状硝酸铵			
亚硝酸钠	0.05 ~ 0.10	0.05 ~ 0.10	0.05 ~ 0.10	晶型改性剂	0.05 ~ 1.00	0.05 ~ 1.00	0.05 ~ 1.00

为了降低能耗和克服敏化时乳胶基质的冷却难题,近年来有人研制了低温乳化的乳化炸药配方,乳化温度已降至 70 ~ 80℃。乳胶基质的出料温度接近或达到敏化温度,稍加冷却即可敏化,从而节约能源,缩短生产周期。同时,乳化炸药的储存稳定性也得到了一定程度的改善。

低温乳化炸药的配方是在水相中添加降低析晶点的物质和特殊复合物,如某些多元醇和阴离子表面活性剂等,而其他组分和配比基本相同,各组分接近零氧平衡。

表 5-13 实验结果表明,适当加入多元醇和晶型改性剂可以在一定范围内降低析晶点,这是由于它们可以与水相溶液中的硝酸盐形成氢键增加硝酸铵在水相中的溶解度,改变硝酸铵析晶晶型。

表 5-13 添加添加剂后氧化剂水溶液的析晶点 (质量分数)

水/%	硝酸铵/%	硝酸钠/%	尿素/%	添加物/%	析晶点/℃
12	63	14	2	1.1	57
12	63	14	2	1.2	54
12	63	14	3	1.2	52
12	60	10	2	1.3	50
12	60	10	3	1.3	49
12	60	10	3	0	57
12	60	10	0	0	52
12	63	14	3	1.4	50
12	63	14	2	1.5	49

注:添加物为多元醇、晶型改性剂,如十二烷基硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠。

5.2 乳化炸药的生产工艺

乳化炸药产品主要区分为药卷产品、袋装产品与散装产品等。小直径的药卷状乳化炸药产品通常都是雷管敏感的,要求有较长的稳定储存期,一般在工厂生产,在生产过程中能比较严格地控制产品质量和保证最大的安全。大、中直径的袋装乳化炸药产品虽然一般是非雷管敏感的,但多数也是工厂生产的,其生产步骤、工艺条件控制与安全措施等与药

卷品相类似。本节叙述的乳化炸药的生产工艺系指药卷产品和袋装产品的生产工艺、设备与控制仪表。有关散装产品的生产技术与混制装药车将在第7章中作专门的叙述与讨论。

5.2.1 概述

生产乳化炸药的原料配方是多种多样的,各种原料的配比也有所差异。乳化炸药的性能不仅取决于配方,也取决于生产方法、设备和工艺条件。因此,控制产品质量的方法,主要包括三个方面,即选择合适的原材料、确定合理的工艺和参数、选择合适的生产设备。研究表明,影响乳化质量的工艺和参数主要有:乳化器的剪切速率、合理的搅拌机构、乳化时间、油水两相溶液的加料方式、正确稳定的油水配比等。

乳化炸药生产工艺有正向乳化和逆向乳化两种,正向乳化为水入油相法,逆向乳化为油相、水相同时加入乳化器再开始乳化。正向乳化的特点是,只需要较小的线速度和一般的乳化剂,即可制成乳化炸药,乳化效果好,较安全;逆向乳化的特点是,需要较高的线速度和高质量的乳化剂,开始搅拌乳化时水相和油相混合在一起,当水相达到一定粒度时,反相成为内相,油相将水相包裹,成为油包水的状态。

我国自20世纪70年代末研制和应用乳化炸药以来,其生产技术水平不断提高,生产方式也经历了间断式—半连续式—连续式等三个重要发展阶段。尤其是进入20世纪90年代以来,国内乳化炸药生产技术取得突飞猛进的发展,微机控制、全连续、全自动的生产线成为主流和方向,技术越来越先进,越来越成熟。但是,由于初期阶段的生产工艺、配套设备及控制技术还不成熟,在生产应用中,仍然存在着不少问题。例如:连续乳化设备的安全性较差,低温快速发泡技术不够成熟,产品质量不太稳定,以及冷却设备的冷却效率较低等,影响了该项技术的大力推广。致使各企业的内外部环境、生产规模、技术水平和生产成本差异较大。概括地说,根据时间顺序来划分,国内乳化炸药二十多年来的发展经历了三个阶段,即:

第一阶段,20世纪70年代起步的探索阶段。该阶段生产线的特点是乳化罐间断乳化、化学气泡或膨胀珍珠岩敏化、灌肠机手工装药。

第二阶段,20世纪90年代初的“半连续”乳化阶段。其典型形式是胶体磨半连续乳化、乳胶基质风冷、化学气泡与膨胀珍珠岩敏化、半自动装药机装药。

第三阶段,20世纪90年代后期行业推广全连续工艺,各生产厂家接受了大同小异的配方、连续乳化器、连续冷却机、纯化学敏化、纸筒包装和微机自动控制系统。

我国早期研制成功的EL系列和RJ系列乳化炸药产品,均是采用间断式生产工艺和设备,其特点是投资少,操作容易,但占用劳动力较多,产品质量不太稳定。间断式生产工艺生产过程中,从水相、油相的制备到乳化、敏化、包装等工序,各个设备独立完成某一工艺环节,设备与物料之间不发生直接的有机联系。这种生产工艺曾参考和吸收了浆状炸药的生产经验,未能充分考虑乳化炸药制备的特点,生产规模受到限制,装备与生产水平均不高,劳动强度大,难以保证产品质量的均一性。但在产量不大的条件下,初期投资费用较低,容易被边远地区的中小矿山或炸药生产厂家接受。随着工业炸药生产技术的不断发展,这种间断式乳化炸药生产工艺终将被逐步淘汰。

进入20世纪80年代后期至90年代初期,乳化炸药已经在我国获得了大面积的推广应用,乳化炸药技术不断更新。可归纳为:乳化炸药的配方由原来的多种或十几种原料,

向少组分方向发展；添加单质炸药或高能添加剂的炸药配方逐步被淘汰；将标准化工设备如静态混合器、螺杆泵等引入乳化炸药半连续化生产中；自行研制成功了露天矿用连续乳化器，液压传动式灌装机等一批具有一定技术水平的专用设备；由于上述这些技术的研发与应用，乳化炸药半连续式生产形成一定的生产规模。

所谓半连续式生产工艺，是指先将溶化、乳化工序实现了连续生产，敏化、装药工序还是间断生产，或实现了连续乳化、连续敏化，而乳胶基质冷却仍采用分批次风冷或人工堆放、虽然人们在该领域所进行的研制工作取得了一定的进展，但是在工艺设备、自动控制技术方面仍存在较大差距，加上受国情和地区市场环境的限制，与国外乳化炸药生产技术相比，我国乳化炸药生产水平还需要进一步完善与提高。

我国从 20 世纪 80 年代中期，即“六五”期间，逐步研究连续式生产工艺。例如：1985 年长沙矿冶研究院与广东大宝山铁矿合作建立了一条以卧式胶体磨为核心设备的 CRHL 型连续生产线，年生产能力 2000t，该技术在某些矿山和炸药厂得到推广，并有了新的发展。之后，长沙矿山研究院与首钢合作在迁安建立了一条年产 3000t 的以立式连续乳化器为核心设备的 LRZ 型连续生产线，后来又扩建了两条年产可达 10000t 的连续生产线。在首钢的基础上经过改进于 1990 年又在大冶铁矿建立了一条 LRZ-2 型连续自控生产线，均通过了冶金部技术鉴定。在连续生产条件下，从水相、油相的制备到乳化、冷却、敏化和产品的包装，全过程形成了管道化，以液相混合和液态泵送为主要特征。北京矿冶研究总院为蒙古国建设的年产 10000t 乳化炸药厂，采用连续乳化和间断乳化相结合的工艺，可以生产两种不同雷管感度和适用不同条件的多品种炸药，并能与装药车配套完成有水炮孔的预装药，该生产线采用集中控制，对炸药生产的计量、温度、液位实现了微机监测和自动控制。

20 世纪 90 年代，国内已建成了多条不同生产规模的连续乳化炸药生产线，取得了显著的社会效益和经济效益。例如，北京矿冶研究总院与浙江利民化工公司合作，研制成功 ML 型乳化炸药连续化微机控制生产技术，于 1998 年 11 月由国防科工委民爆办主持通过生产定型鉴定。该生产线选用配套的标准设备和自行研制的连续乳化器、冷却器、混拌机，采用发泡新工艺及应用全自动装药机，组成了连续化、自动化微机控制生产系统。该生产线的建立，为我国在一个工房内完成从进料到出产品的连续化生产起到领先作用。由于选取了德国的保利卡自动装药机，连续装填化学发泡雷管敏感塑膜中小直径（65—25mm）乳化炸药药卷在国内首次取得了成功的应用。

进入 2000 年以来，国内乳化炸药的生产技术取得了突飞猛进的发展，微机控制、全连续、全自动的生产线成为主流和方向，其发展势头非常迅猛。中小直径连续化微机控制生产线，将制备预混合溶液、乳化、冷却、敏化、装药等的生产工序，按照自动化生产的要求进行设计与布置，实现了在一个生产车间内，完成进原料和出产品的生产全过程并可进行产能调节。在微机控制下，可实现油水相自动跟踪技术，温度、流量测量精度 $\pm 1.0\%$ ，水相油相流量控制精度、乳胶基质计量精度不大于 2.5%。例如，国内首条年产 6000t 粉状乳化炸药与乳化炸药连续化微机控制联建生产线，于 2001 年 3 月在江苏宜兴矿山化工厂建成投产。该项技术应用使得在同一厂房内并在同一条生产线上，可以轮换生产两个不同品种的炸药，节省了大量投资，无疑给乳化炸药技术的发展开辟了新的途径。

随着全连续化乳化炸药生产线的不断完善,自动化程度也在不断提高。例如,油相、水相流量及其温度的自动调节并自动记录,对精乳机、乳胶输送泵和乳胶计量泵增设连锁装置,避免螺杆泵无料空转;提高自动监测和控制的灵敏度及可靠性,当工艺参数出现异常情况,应绝对保证跟踪调节的准确性,以确保安全生产等。目前国内乳化炸药市场竞争激烈,主要体现在两个方面:乳化炸药质量、储存稳定性的竞争和乳化炸药价格的竞争,全连续、全自动的生产工艺是提高乳化炸药产品竞争力的必由之路。因此,研究和提高乳化炸药生产的机械化和自动化水平,商品乳化炸药与高效连续乳化生产配套是民用爆破器材行业急需研究解决的重大课题。

因间断式乳化炸药的生产工艺耗能高、产能低、工艺复杂,而逐步被连续式生产工艺替代,目前在业内已达成共识。但炸药生产厂家要真正做到24h全连续、全自动、不间断生产,也并非易事。应解决的主要技术难题,有高效冷却器和自动装药机等。同时,做好标准化工设备的选择与配置工作,如计量泵等的使用,已成为连续化生产的基础,也是生产线先进水平的标志之一。

目前,在乳化理论方面,我国部分炸药研制工作者仍沿用通常的搅拌理论。但乳化炸药的乳胶基质是一种特殊的、高内相比、高黏度的W/O型乳胶体系,其乳化动力学和乳化行为较通常的搅拌更加复杂。目前这方面的理论和试验研究开展得还不够活跃,今后应予以加强,以进一步推动连续乳化技术的发展。并且,在加强对外部机械作用、热作用下的乳胶基质安定性的理论研究的同时,规范乳化器的安全设计,简化乳化工序级次,降低设备高转速的潜在危险性,减小物料输送系统的压力,以确保连续化生产工艺的安全进行。另外,重视管道自冷却乳化器的研究,尽量做到乳化器一机多能,尤其需要重视高温敏化方式的安全保障条件和具体措施。

5.2.2 间断式生产工艺

间断式生产工艺是指将一批生产原料按投料顺序加入反应器(罐),让其进行一定时间的制备(反应),然后全部取出(排料),再进行下一工序的生产。从水、油相的制备到乳化、敏化、装药包装等工序,各个设备单独完成某一工艺单元操作,设备与物料之间不发生直接的有机联系,自然晾药。一般采用搅拌罐式反应设备,依靠搅拌桨的高速转动制成乳胶基质。其转速越高,胶粒越细,爆轰感度也越好,同时胶体黏度也越大,储存性能也相对稳定。但切忌转速过高(超过1600r/min),以免引入空气气泡,增加生产过程的不安全因素。反之,如果转速太低,胶体颗粒未被充分分散,会影响感度及储存性能,甚至不能成乳。实践证明,间断生产线较理想的乳化搅拌速度为800r/min。

我国早期的乳化炸药生产线均采用间断式生产工艺。此种生产工艺初期投资费用较低,容易被产量不大的中小矿山和民爆器材生产企业所接受。但其存在的主要问题是:生产规模小、效率低、手工操作多、劳动强度大、耗能较高、生产能力不足,尤其是在装药包装工序。随着乳化炸药工艺水平的不断提高和相关设备的研制成功,这种间断式乳化炸药生产工艺目前已基本被淘汰。

由于炸药品种、使用原材料和设备不同,其工艺流程安排和工艺条件控制也有所不同。现以EL系列乳化炸药、RJ系列乳化炸药和弹塑性乳化炸药的生产工艺为例,说明间

断乳化生产工艺的一些特点。

5.2.2.1 EL 系列乳化炸药的生产工艺

A 工艺流程

自 1979 年研制成功截止到 1986 年, 采用此工艺技术建设与改造的乳化炸药生产厂(线) 10 余条。图 5-6 为三层平台式工艺流程, 这是典型的间断式乳化炸药生产工艺流程, 严格地按照制备水相、油相预混溶液、乳化、混拌、包装的工艺过程而设计。生产设备布置互为独立, 生产的各个环节分别建立在每一层平台上, 互不干扰。原料、半成品、成品自上而下输送, 不产生交叉, 工序间分工明确, 此种布置在生产实际中使用较为普遍。

图 5-7 为阶梯式工艺流程, 是根据山坡地形的高差, 将流程布置成台阶形式, 其物料保持上下自流。这种流程的设计更适合于炸药生产这一特殊行业。因为出于安全上的考虑, 炸药生产多选择在远离市(矿)区的偏僻地域内, 这种地域多以山地和丘陵地为常见地形。根据山坡地形的高差将流程布置成台阶式, 使其物料保持上下自流。所以阶梯式布置不但能够满足生产的需求, 而且占地面积少, 工程土石方量也大为减少, 可使建厂投资大幅度降低, 同时厂区布置更为安全可靠。

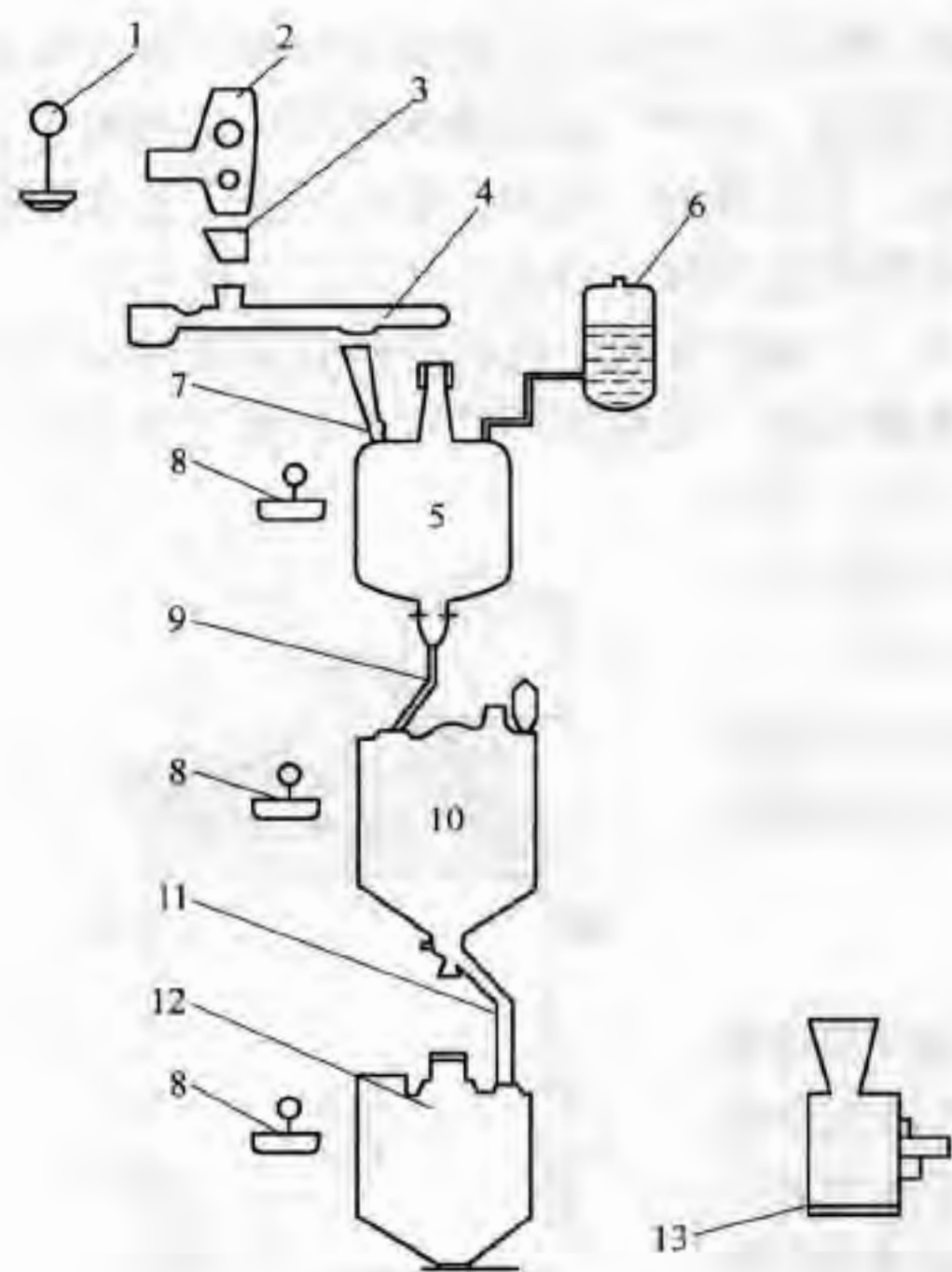


图 5-6 三层平台式工艺流程图

1—计量器; 2—破碎机; 3—料斗; 4—螺旋输送机;
5—溶化罐; 6—计量水罐; 7—漏斗; 8—自动测温
仪表; 9—排料管道; 10—乳化器; 11—压气排料
管道; 12—搅拌机; 13—装药机

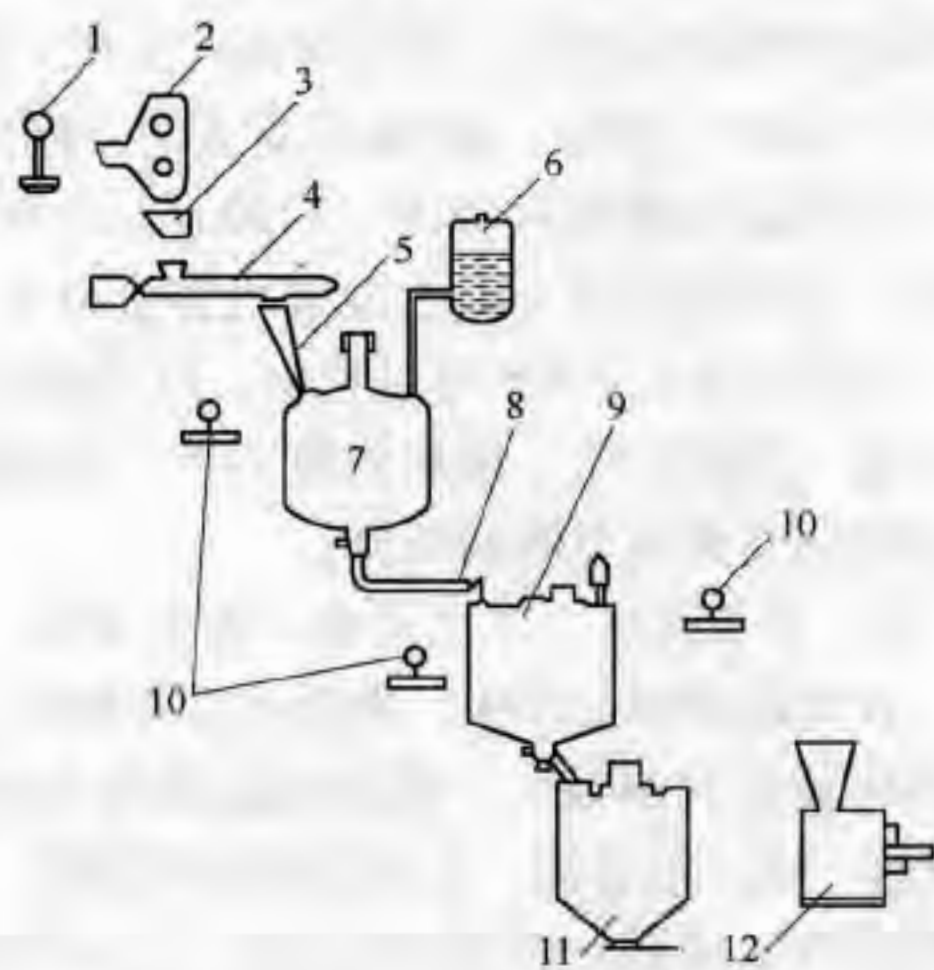


图 5-7 阶梯式工艺流程图

1—计量器; 2—破碎机; 3—料斗; 4—螺旋输送机;
5—漏斗; 6—计量水罐; 7—溶化罐; 8—排料
管道; 9—乳化器; 10—自动测温仪表;
11—搅拌机; 12—装药机

图 5-8 为平面式工艺流程, 该流程将所有生产设备布置在一个平台上, 物料输送采用气压或泵送, 可以看出此设计与布置已略有半连续化生产工艺的雏形。这种流程的布置形式还特别适于原有铵油炸药的旧生产厂房改造为乳化炸药的生产车间。

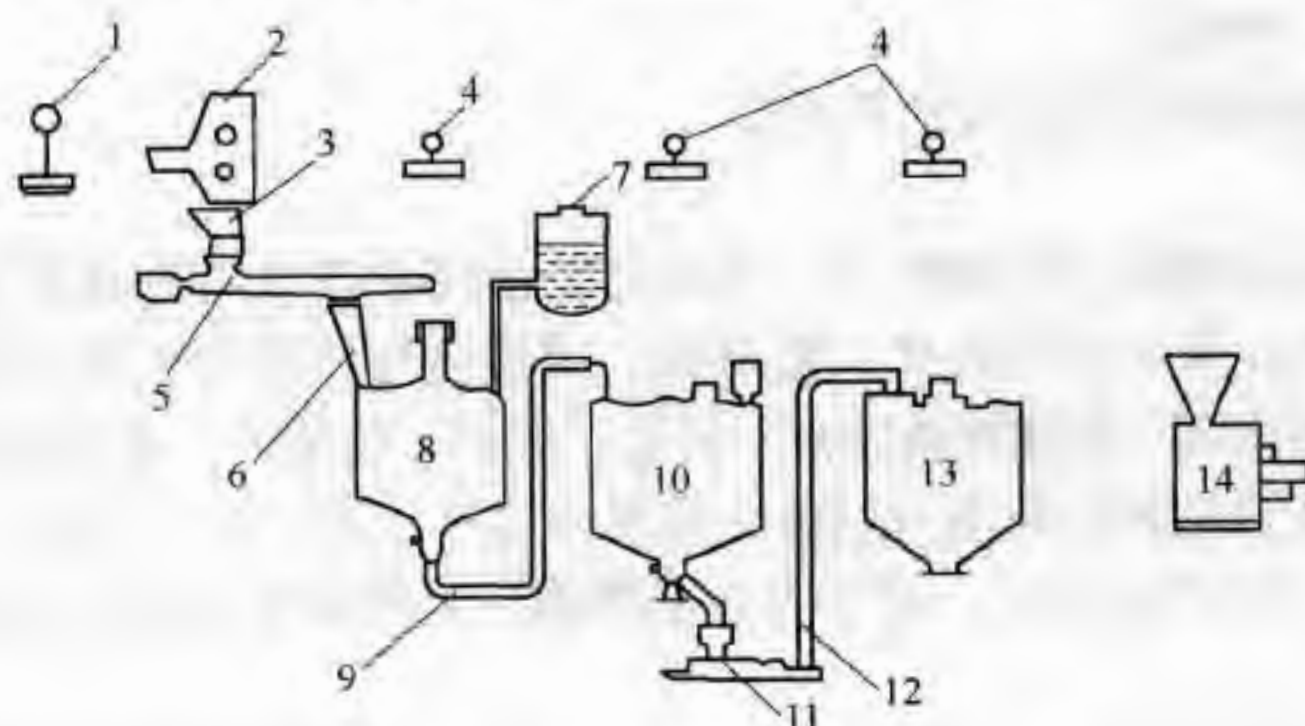


图 5-8 平面式工艺流程

1—计量器；2—破碎机；3—料斗；4—自动测温仪表；5—螺旋输送机；6—漏斗；7—计量水罐；8—溶化罐；9—压气排料管道；10—乳化器；11—乳化输送泵；12—排料管道；13—搅拌机；14—装药机

图 5-8 所示的工艺流程布置形式，在进入 20 世纪 80 年代中后期多为采用，是较受欢迎的一种设计模式。这是由于该布置形式大幅度削减了生产厂房的建筑高度，从而减小了建设单位的施工难度和生产单位的建设投资费用。更主要的一方面，它已具备了乳化炸药连续化生产的一些特点，如将压气排料、乳胶基质泵送等技术引入生产工艺布置之中。

以上三种乳化炸药工艺流程的布置形式。从一个侧面反映出乳化炸药在发展过程中的形成过程和技术特点。采用间断式生产工艺及流程布置，乳化炸药的生产规模可分为年产 500t、1000t、2000t、3000t 或更大的不同生产能力。主要生产车间建筑面积为 1200 ~ 1300m²。主要生产设备 13 台(套)，总质量约 8 ~ 10t，总装机容量为 80 ~ 95kW。

由图 5-6 ~ 图 5-8 可以看出，EL 系列乳化炸药的制备是一批一批进行的，该炸药的生产工艺流程主要包括炸药混制和药卷装填包装两部分。

B 制备过程、工艺参数及相关设备

在炸药混制工序中，首先按配方和指定的温度要求制备两相预混合溶液——氧化剂盐饱和水溶液和碳氢燃料(如油、蜡)混合液。水相溶液配制罐是一个带有搅拌装置和蒸汽加热夹套的搪瓷反应釜。水从计量水罐添加到配制罐以后，启动搅拌装置，打开蒸汽阀门开始加热，然后破碎并计量后的硝酸铵、硝酸钠经皮带输送机输送至料斗中，继而徐徐加入配制罐中。当温度升至 95 ~ 105℃ 时停止加热，继续搅拌使氧化剂盐全部溶解，并保温在 95℃ 上下。油相溶液配制计量罐也带有搅拌和加热装置，油、蜡或其他油相材料按配方要求的比例添加到配制罐中，在加热和搅拌的情况下使其液化混匀，并保持与水相溶液大致相同的温度，以利于乳化的进行。在两相混合前先将乳化剂添加到油、蜡混合液中，然后再加入如图 5-9 所示的

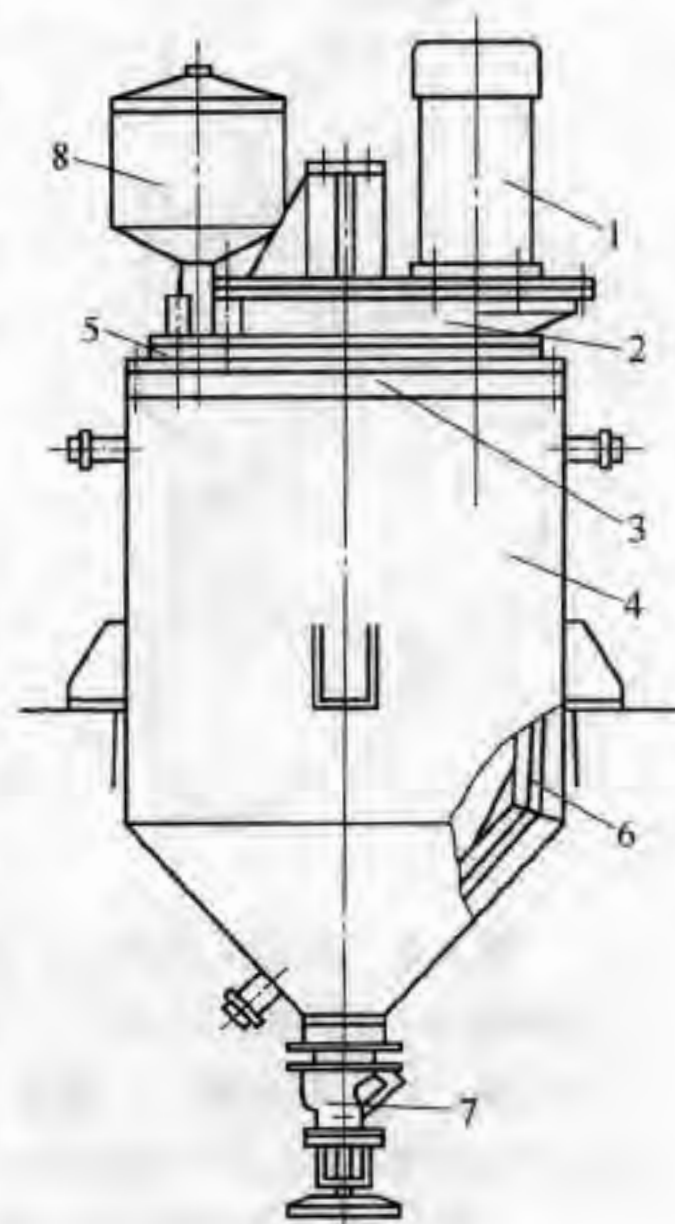


图 5-9 EL-RQ 型乳化器

1—电动机；2—齿轮箱；3—罐盖；4—罐体；5—加料口；6—搅拌桨；7—放料阀；8—油相配制罐

乳化器中。于规定的流量（20~30kg/min）和搅拌强度（线速度12.4m/s）下，将水相溶液均匀放入（或泵送）油相中，借以形成稳定而均一的W/O型乳化体系。实验表明，添加剂——十二烷基硫酸钠先溶入氧化剂盐水溶液中，乳化剂在加入水相溶液之前，先溶入油相混合液均是非常必要的，因为这样可使乳化很快形成并减少搅拌。还应指出，乳化体系的内相粒子随着搅拌速度和剪切强度的增加以及乳化时间的延长而变小，同时也与乳化剂的种类和组成有关。经验表明，在搅拌速度、剪切强度，乳化剂和混料速度一定的情况下，乳化时间就成为影响内相粒子大小和体系稳定的重要因素。只有恰当地选择乳化时间，才能使内相液滴达到极限半径。

图5-10是EL-LH型混拌机，它是获得最终乳化炸药成品的掺和设备。该混拌机配有蜗牛曲线型混拌机构和相应的出料装置，还有供加热保温或冷却之用的夹层装置，因此它既是一个各相物料的混拌装置，又是一个冷却装置。混合乳化好的黏稠状乳胶基质经输出管、过滤器泵送至混拌机中，密度调整剂和燃料铝粉（视需要添加）等添加物料，也在不断搅拌和给定的温度下添加其中。混拌机内部的蜗牛曲线型混拌和出料机构，使得既能在掺和时保证各相（固、乳、液）物料上下前后翻转，迅速混合均匀，又能在出料时使黏性较大的稠膏状乳化炸药成品不断集中于底部中心出料口的附近，以保证5~10min内排出500kg成品。

根据我国民用爆破器材工厂设计安全规范的要求，乳化炸药的混制工序与药卷装填包装工序必须安排在不同的工房内，两工房间至少保持50m以上的距离且不允许用传送带连接。鉴此，制备好的乳化炸药成品先泵送至成药运输车中，然后分批输送到药卷装药机的料斗中。

图5-11和图5-12分别是EL-PZ型装药机和EL-BZ型装药机的示意图。前者主要用来

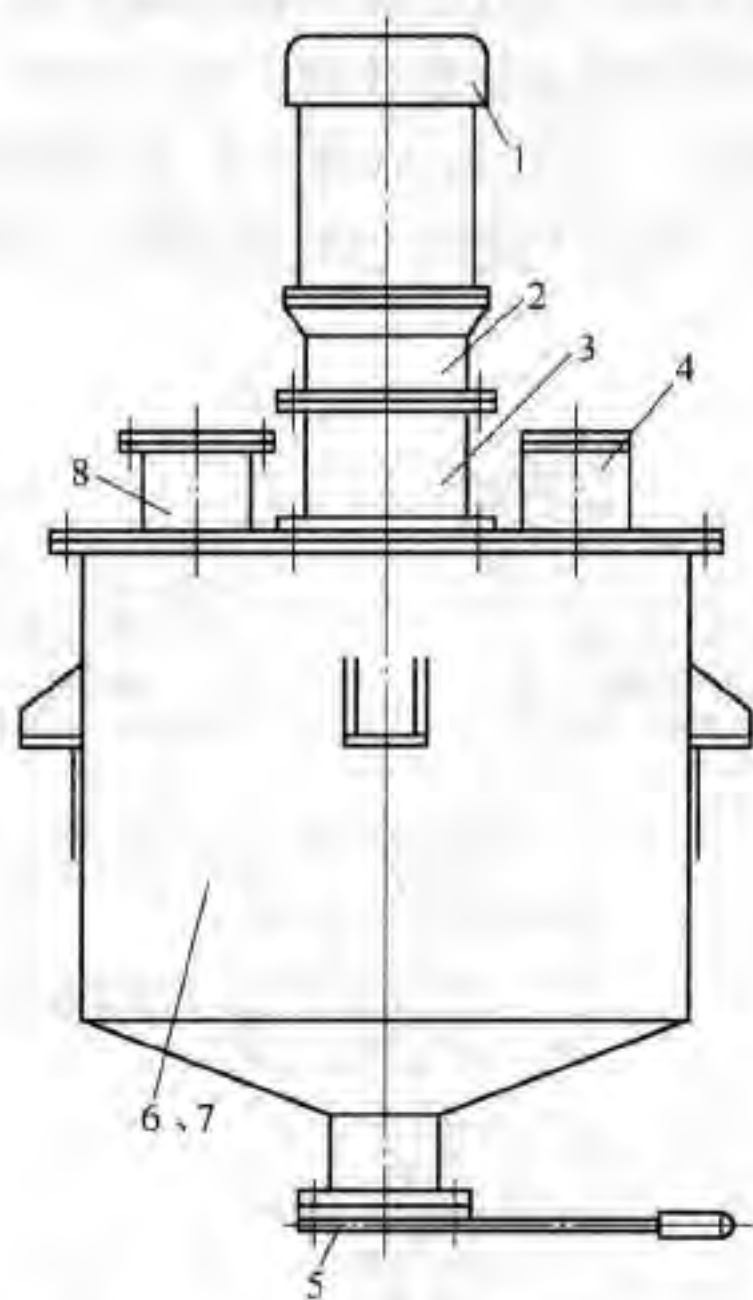


图 5-10 EL-LH 型混拌机示意图

1—电动机；2—减速器；3—联轴器；4—振动筛；5—排料口；6—罐体；7—搅拌与出料机构；8—加料口

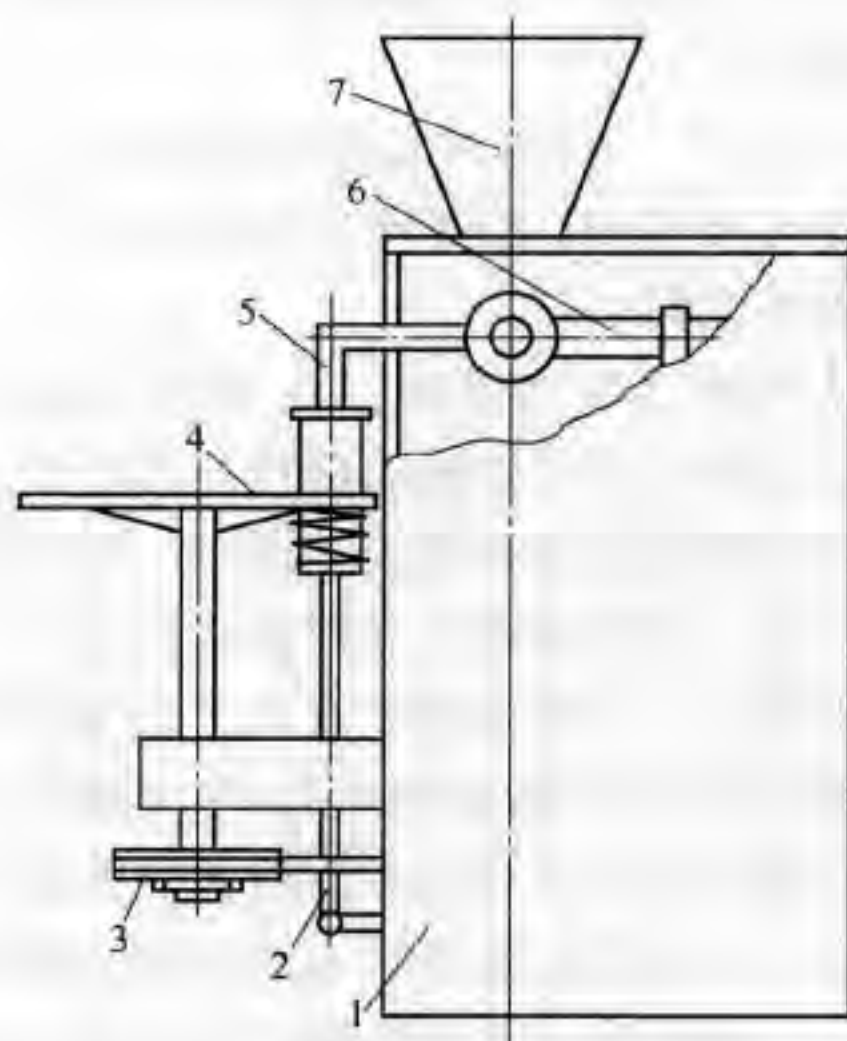


图 5-11 EL-PZ 型装药机示意图

1—箱体；2—送药卷装置；3—传动机构；4—药卷转盘；5—装药管；6—喂料机构；7—料斗

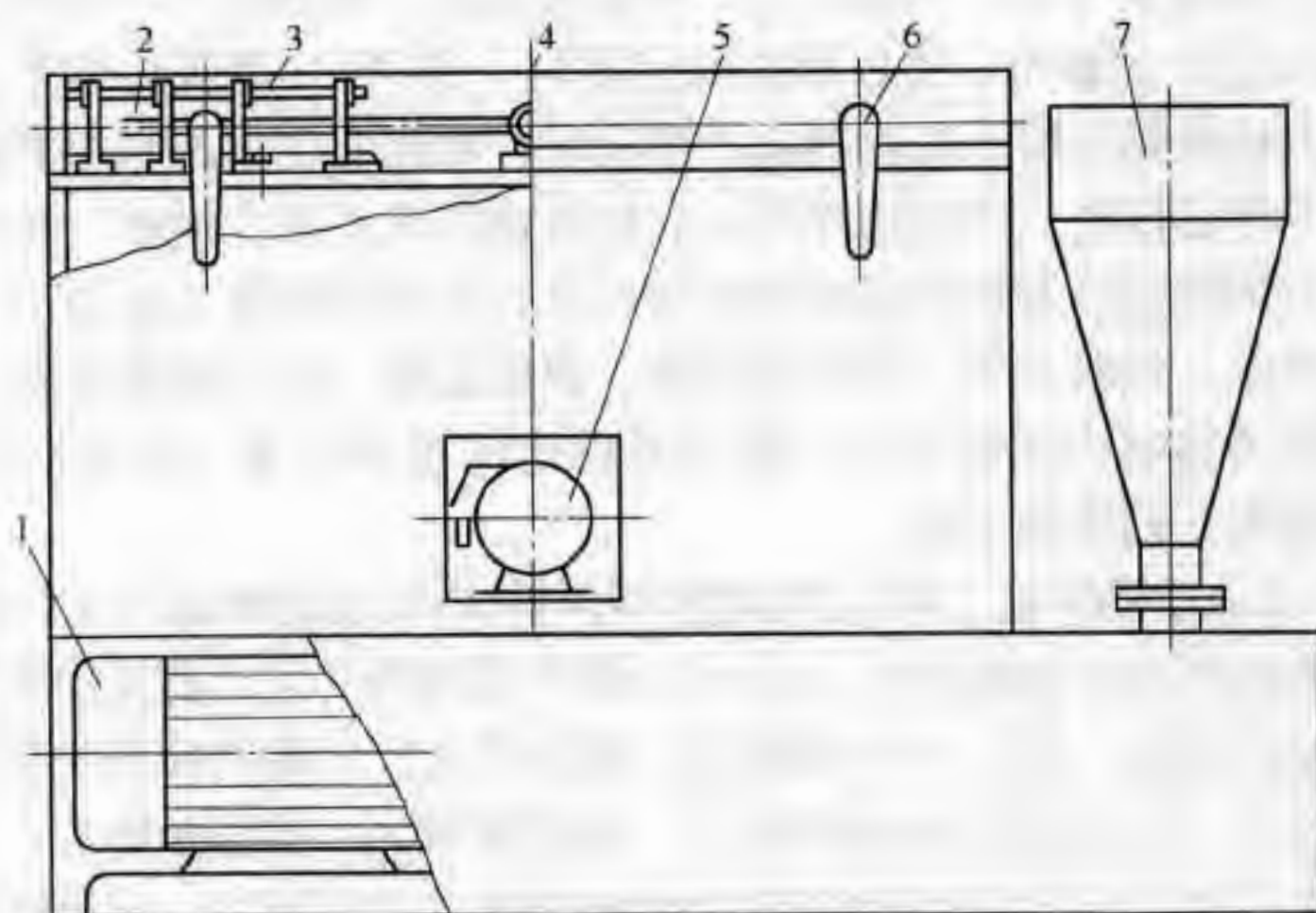


图 5-12 EL-BZ 型装药机示意图

1—泵站；2—装药器；3—计量器；4—传动装置；5—电动机；6—出药口；7—料斗

装填包装小直径（25~35mm）药卷，后者主要用于装填袋装产品。

在药卷装填包装工序中，一般地说，要快速完成药卷定量装填、封口、密度调整、中包和装箱捆扎等工作。EL 系列乳化炸药的小直径药卷定量装填是在 EL-PZ 型装药机中进行的。在这里恰当地选择与保持压力的大小是十分重要的，使其既能保持药体定量，又能均匀密实地充填于药管中。根据需要，装填包装成各种不同规格的药卷，然后中包、装箱入库储存备用。供露天矿使用的大直径药包（塑料或纸外壳）或 VCR 方法使用的塑料药包，通常是采用 EL-BZ 型装药机定量装填的，装药后一般不再进行包装而直接运至爆破现场使用。

5.2.2.2 RJ 系列乳化炸药的生产工艺

图 5-13 是 RJ 系列乳化炸药的生产工艺流程示意图。

从图 5-13 不难看出，在 RJ 系列乳化炸药的组分中含有甲胺硝酸盐。其生产工艺也是首先预制两种混合溶液——氧化剂盐水溶液（水相溶液）和燃料组分混合液（油相溶液）。它们分别是在两个带有搅拌和加热装置的不锈钢溶解罐中加热配制的。经验表明，两相溶液温度并非是固定不变的，不同的配方应有不同的两相溶液温度。一般地说，水相溶液温度应高于析晶点 20~25℃，油相混合液的温度不应低于水相的析晶点，因为低于析晶点时会引起混合乳化初期晶析现象的产生。但油相

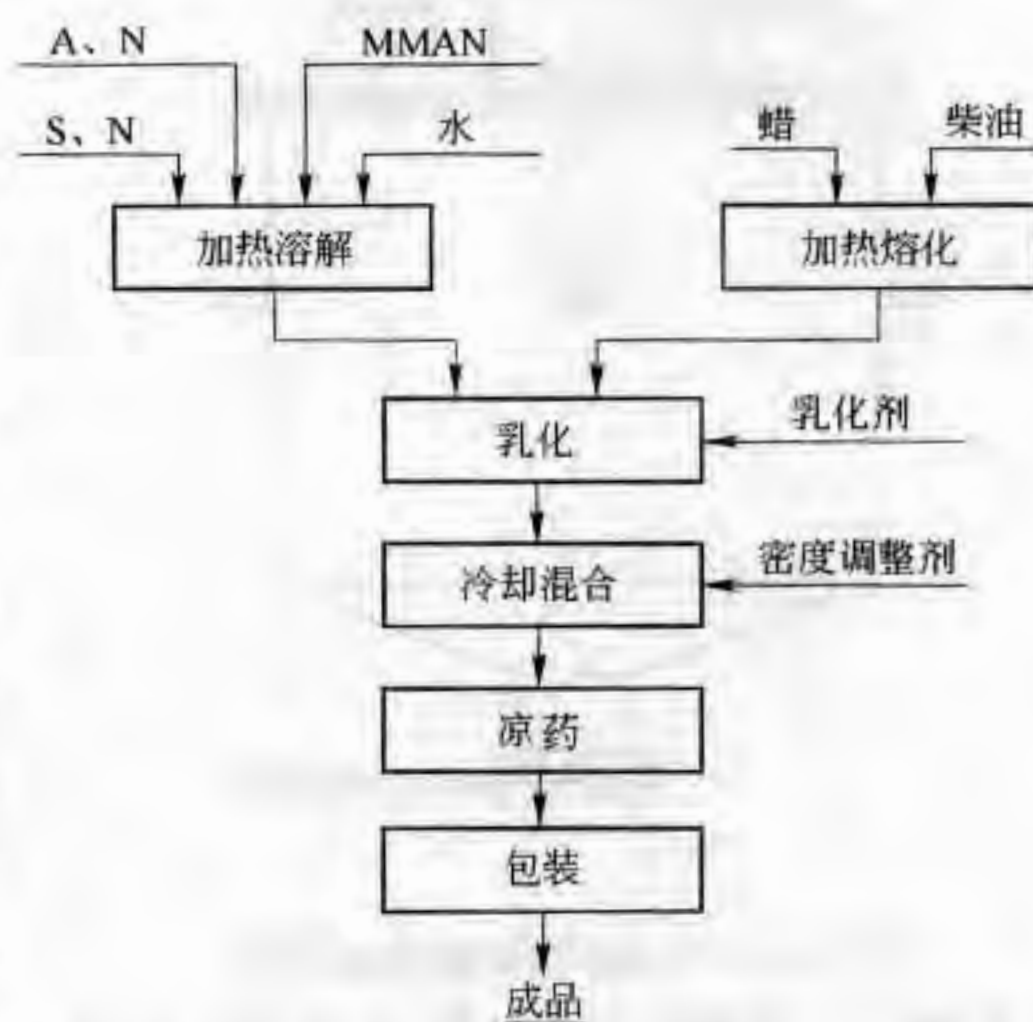


图 5-13 RJ 系列乳化炸药的生产工艺流程示意图

温度过高时,又会增加油品的挥发量和降低乳化剂的作用。就 RJ 系列乳化炸药来说,水相溶液的温度宜控制在 $80 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 之间,油相混合液的温度则以 $65 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 之间为好。当水相溶液的温度高于 110°C 时乳化效率明显降低,高于 120°C 时其乳化效率几乎等于零。因此恰当地选择并控制两相溶液的温度对于形成稳定的 W/O 型乳胶基质是非常重要的。

RJ 系列乳化炸药生产工艺中所使用的乳化器是一带有蒸汽加热夹套和变速搅拌桨叶的混合乳化装置,并安装有翻转机构,用以在较高的温度下倾翻乳化器使其中的乳胶基质流入混合罐中。在乳化炸药的间断乳化生产工艺中,水相溶液注入油相混合液中易于形成性能稳定的乳胶基质,且喷洒投料法的乳化效果较单管注入法为好。先将油相溶液与乳化剂全部放入乳化器中,然后将氧化剂盐水溶液徐徐加入油相中。高速搅拌是很重要的。当乳化器的搅拌线速度控制在 $7.5 \sim 22\text{m/s}$ 之间时,分散相液滴随线速度的增加而减小。考虑到该系列炸药乳化过程各个阶段的特点,搅拌线速度是先大后小的。即,乳化开始阶段采用高速搅拌,随着乳胶稠度的不断增大,搅拌线速度也随之减小。一批料的混合乳化时间通常以 $15 \sim 20\text{min}$ 为宜。

混合罐是用来冷却乳胶基质并掺入密度调整剂的掺和设备。它配有可升降的搅拌装置和冷却夹套。乳化好了的乳胶基质排入混合罐中,进行冷却和添加发泡剂并混合均匀,该过程所需要的时间应该尽量短一些。冷却夹套通冷水以冷却乳胶基质,并辅以必要的搅拌。同样,也需在搅拌条件下,以喷洒的形式加入液态化学发泡剂,其加入温度应高于氧化剂盐的析晶点 $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$,加入后的混合时间只需 $3 \sim 5\text{min}$ 。如此获得的乳化炸药需经凉药至室温方能送入装药机中进行装填包装。

图 5-14 是 RXB-1 型乳化炸药药卷装药机的外形图。它采用双活泵,双喷嘴注料机构,半自动机械连续作业,其生产能力为 500kg/h 。凉药后的乳化炸药输送到装药机的料斗中,然后根据需要,启动装药机装填不同规格的纸药卷或塑料药筒,继而中包,装箱捆扎入库待用。



图 5-14 RXB-1 型乳化炸药药卷装药机外形图

5.2.2.3 弹塑体乳化炸药的生产工艺

弹塑体乳化炸药是指炸药成品的外观状态为一黏稠状的弹塑体,且不粘手不粘袋。由于药体较硬,制成药卷后便于井下小直径使用,特别是上向孔手工装药。我国南岭化工厂等研制的 RJ 型乳化炸药和北京矿冶研究总院研制的 SB 系列乳化炸药均属此类。它主要通过恰当地选择外相(油相)材料的黏度、添加稳定剂、混入固体粉末状密度调整剂和适当的工艺达到的。图 5-15 是这类弹塑体乳化炸药的典型生产工艺流程方框图。

由图 5-15 不难看出,与 EL 系列乳化炸药的生产工艺相类似,首先要制备氧化剂盐水溶液和燃料组分混合溶液,但是添加组分则有所不同。在这里,氧化剂盐通常包括硝酸铵、硝酸钠和高氯酸铵(钠)。氧化剂盐水溶液的温度一般保持在 88°C 上下。经验表明,温度过高或过低对乳化炸药的质量都是不利的。燃料组分通常包括油、蜡、凡士林和稳定



图 5-15 弹塑体乳化炸药的典型生产工艺流程

剂——蜂蜡与硼砂的混合物或水玻璃。在搅拌和加热的情况下，先将按配方要求的燃料组分（包括蜂蜡）加入油相溶液配制罐，加热升温至 90°C 左右并轻轻搅拌，使其熔化，然后按比例加入称量好的硼砂（也可以适量的水玻璃代替蜂蜡与硼砂），搅拌均匀。为了防止乳化剂的分解，使其发挥较佳的乳化效果，一般在乳化开始之前才将乳化剂加入到燃料混合溶液中。

乳化是在带有齿盘式搅拌桨叶和保温夹套的乳化器中完成的。先将 $1/2$ 的氧化剂盐溶液倒入乳化器中，在启动搅拌桨叶的情况下，徐徐加入燃料组分（包括乳化剂）混合溶液。此混合溶液添加完毕之后，并视乳化器中的物料乳化形成时，再加入剩余的 $1/2$ 氧化剂溶液。齿盘式搅拌桨叶的线速度为 17.67m/s ，保温夹套的水温为 90°C 左右，乳化时间为 $6 \sim 10\text{min}$ 。如此获得的乳胶基质应是黏度越大，储存稳定性就越好。

乳胶基质经凉药机凉药至 80°C 左右，输送到混拌机中，或是直接泵送到混拌机中，在其中通冷却水徐徐搅拌冷却至 80°C 左右。继而在此温度下，向混拌机中添加一定量的膨胀珍珠岩微粒或酚醛树脂微球，必要时还可向其中添加燃料铝粉等固体可燃剂。借助混拌机的掺和作用，各相物料彼此掺和均匀。掺和好的物料进一步降温至常温，此时的乳化炸药已是一种不粘袋的弹塑体，送入切条机中进行切条包装成各种不同规格的药卷产品，中包后装箱备用。

5.2.3 连续乳化工艺流程

一般地说，在温度控制适当的情况下，乳化炸药的制备完全是一个液相运动过程，以连续化方式生产是比较适宜的。所谓连续化生产工艺是指将溶化、乳化、泵送、冷却、敏化和装药等主要工序连成一体，使各部位的设备衔接起来进行产能调节，相互匹配，形成一个完整的连续进料和出料的系统。即：将全部生产设备按工艺条件和控制的不同要求，

合理地布置于生产车间（平台），在一个工房内完成从进料至出产品的生产全过程。与间断生产线相比，连续化生产工艺具有占地面积小、成本低、耗能少、设备布置紧凑、生产效率高、产品性能稳定、操作人员少等优点。不仅工人的劳动强度低，大大改善了工人作业条件，而且无废料、废水和废气排放，具有明显的社会效益和环境保护效益。

5.2.3.1 乳化炸药连续化生产线

A 连续乳化生产工艺简述

乳化炸药的生产工艺和设备相对不多，但是由于炸药厂的特殊环境和炸药产品的特殊性，乳化炸药对生产过程各组分的量值，各过程点的温度，各生产设备中物料的供应和生产过程的协调都有较高的要求。同时，由于生产过程中需要控制的工艺参数较多，因此人工操作的传统工艺不仅工人劳动强度大，而且因人工作业不能及时、准确地跟踪生产过程，也对乳化炸药的性能和质量产生了不良的影响。特别是大型乳化炸药生产厂，连续、间断两种工艺并存，生产过程的自动控制就显得更为突出。应用自动控制系统能很好地解决上述问题。国内连续化生产工艺生产能力有 1~12t/h 的不同规模。一般小生产能力的生产设备总质量约 2t，总功率约 25kW；而较大生产能力的生产设备总质量约 5t，总功率为 50kW 左右。

研究表明，合理的组分配比、快速化学发泡技术、连续乳化设备与测控仪表的恰当结合，是乳化炸药连续化生产的关键技术。只要控制得当，就可以制备出满足不同爆破作业需要的乳化炸药品种。

B 国内外连续乳化生产工艺举例

国内外连续乳化生产工艺有：

(1) 早期的连续乳化生产线。其示意图如图 5-16 所示。乳化炸药的制备过程为：按比例在油相溶化罐中加入乳化剂和复合蜡，在水相溶化罐中加入硝酸铵、硝酸钠和水，进行油水相配制；打开蒸汽阀给油相罐、水相罐、热水罐充汽加热，打开预热蒸汽阀和热水泵进行生产线前段和后段预热，同时打开油相溶化泵、水相溶化泵、油相储罐泵、水相储罐泵进行配料搅拌，以便加热均匀；预热结束后，打开油相阀和水相阀，延时开油相输送泵、水相输送泵，将油相和水相物料输送流入粗乳器和精乳器，延时后开

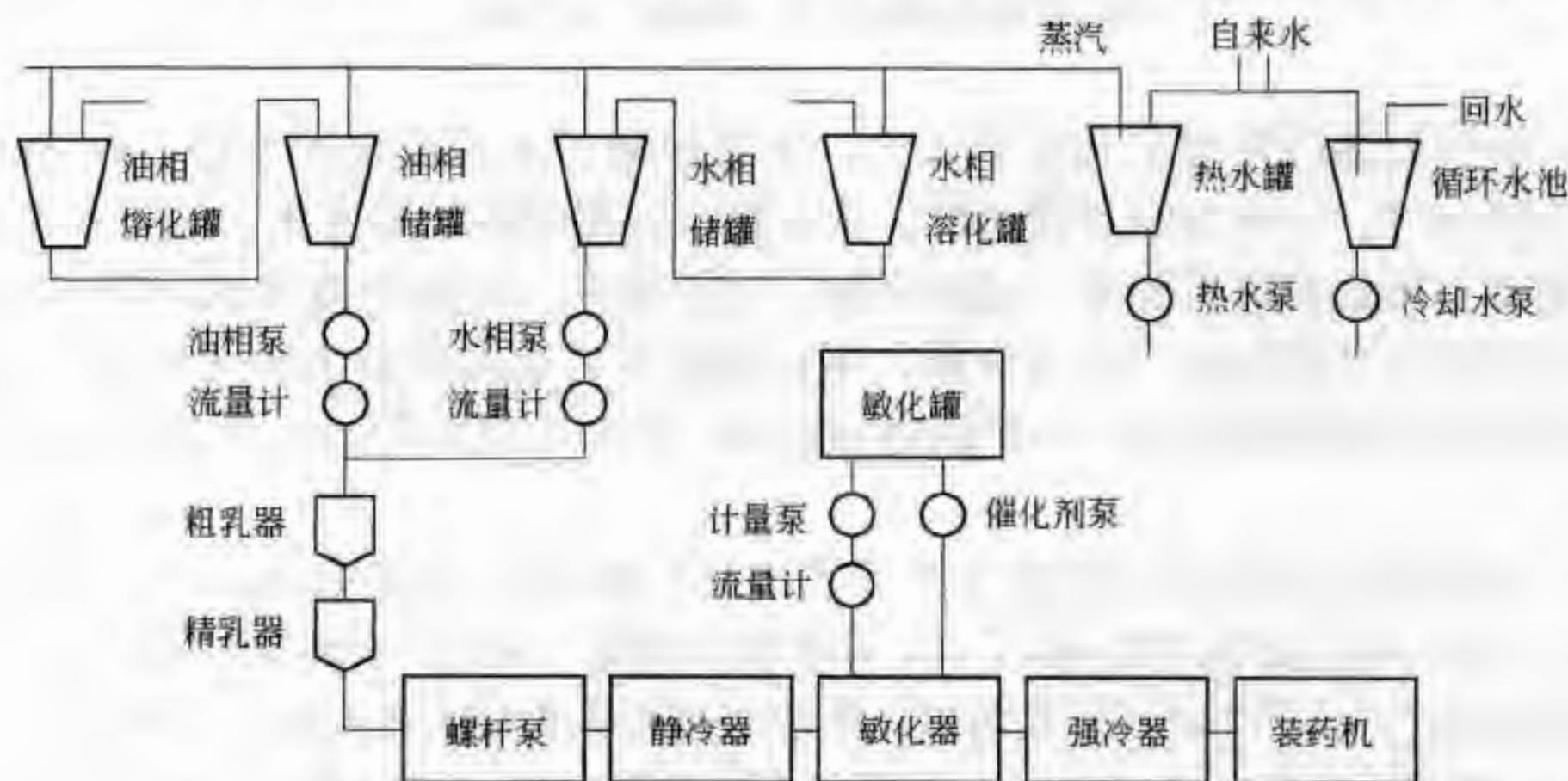


图 5-16 乳化炸药连续乳化生产线示意图

乳化泵进行乳化。延时开螺杆输送泵，把物料输送到静冷器进行冷却；然后打开催化剂泵、敏化剂计量泵，将敏化发泡剂输送到敏化器，再打开敏化器泵，将冷却后的物料在敏化器中进行敏化、分散和均化；最后打开强冷器泵、冷却水泵，进一步降低温度，以控制炸药成品温度不高于一定值。为了防止残存物料堵塞管道，每班结束前，用热水冲洗管道。

(2) 间断和连续乳化联建的生产工艺。在乳化炸药工艺由间断式向连续化，半机械化向机械化及自动控制发展的过程中，采取了许多技术措施，实现油水相溶液制备，乳胶基质输送的计量就是其中之一，为此多采用不同性能和规格的输送泵、计量（变频）泵、螺（曲）杆泵、MONO 泵等。乳化炸药连续化生产工艺与设备布置如图 5-17 所示。从图 5-17 中可以清楚地看出，在每一工序的衔接和设备的组合中配置各类泵的重要性。

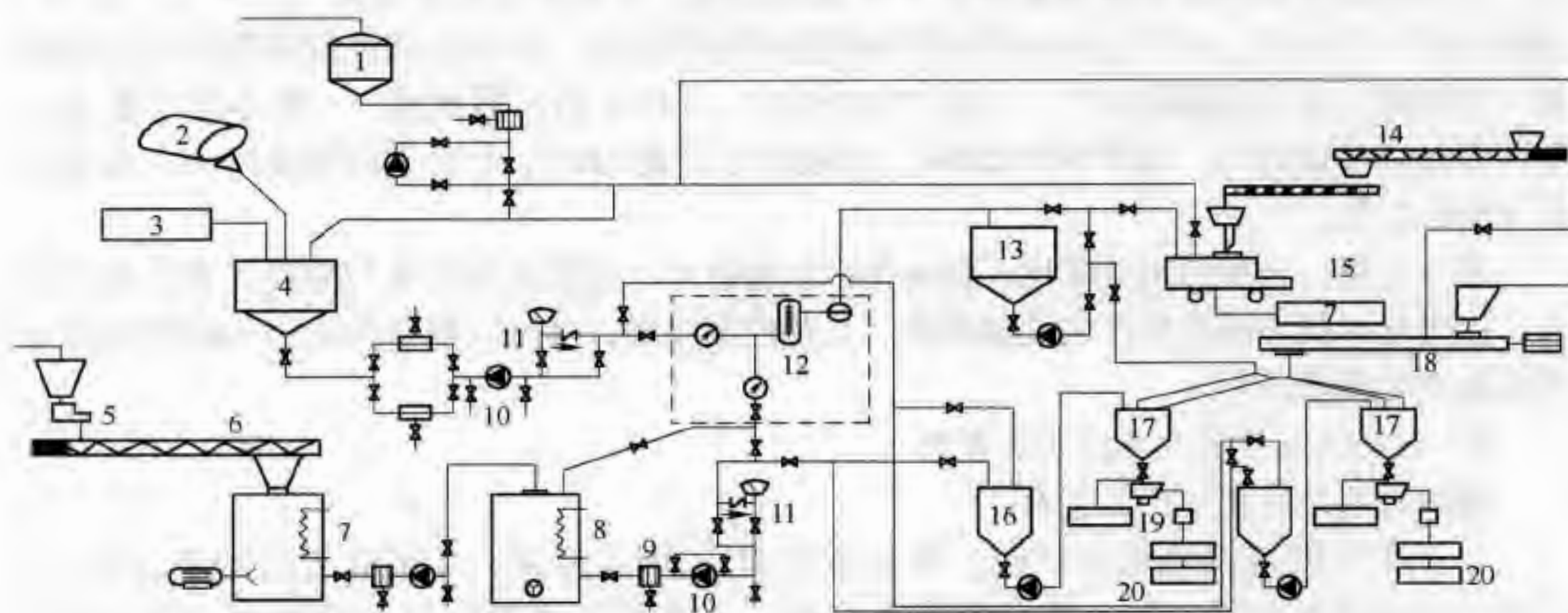


图 5-17 乳化炸药连续化生产工艺与设备布置

- 1—柴油储罐；2—乳化剂储罐；3—化蜡槽；4—油相储罐；5—硝酸铵破碎机；6—螺旋输送机；7—水相溶化罐；
8—水相储罐；9—过滤器；10—水（油）相泵；11—水（油）相流量计；12—连续乳化器；13—乳胶储罐；
14—多孔粒状硝酸铵输送机；15—混装车；16—间断乳化器；17—间断搅拌机；
18—铵油混拌系统；19—装药机；20—成品

(3) 微机控制的连续乳化生产工艺。微机控制的工艺流程图如图 5-18 所示，其中虚线为控制线，实线为物料流动线。从水相、油相的溶化到乳化、敏化和包装一次完成，配比的调整靠微机控制。连续乳化、连续敏化、连续冷却等关键技术的突破，使得乳化炸药全连续化生产成为可能，不仅提高了乳化炸药的生产效率和产品质量，而且用计算机控制系统对整个生产线进行控制，使得乳化炸药的生产更安全可靠和简捷方便。

(4) 多品种乳化炸药的连续化生产工艺。生产多品种乳化炸药的生产工艺流程如图 5-19 所示。该自动控制生产线采取了以下几项技术措施：采用一套设备和输送系统，完成油水两相制备，向不同生产线分送料液；解决了连续乳化时水相流量大于 10t/h ，而间断乳化时水相流量小于 2t/h 的情况下，两相流量悬殊的相互切换方案；实现生产线与装药车配套设计，达到乳化炸药既可工厂生产又可现场混制的功能。

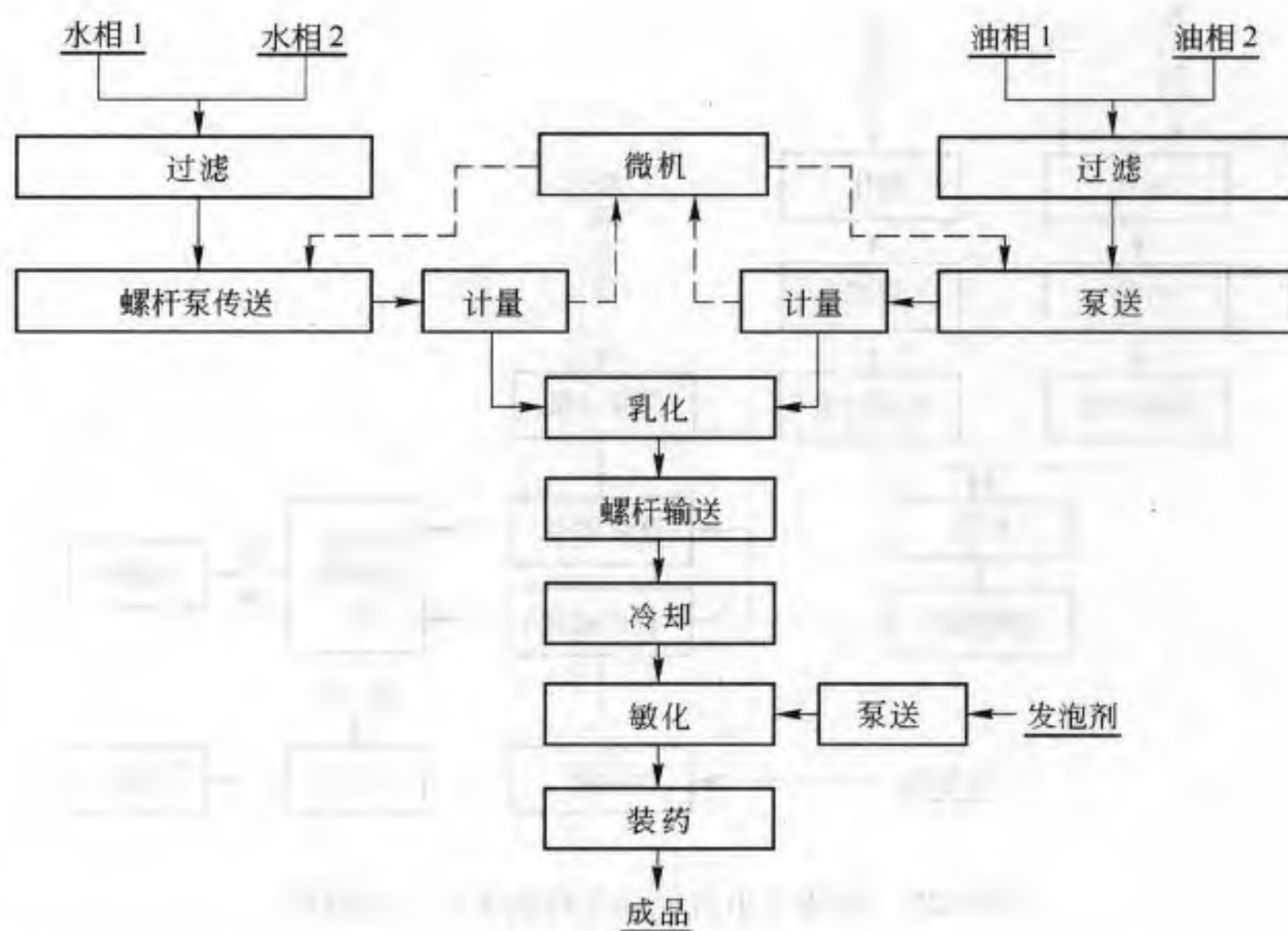


图 5-18 连续乳化生产线工艺流程图

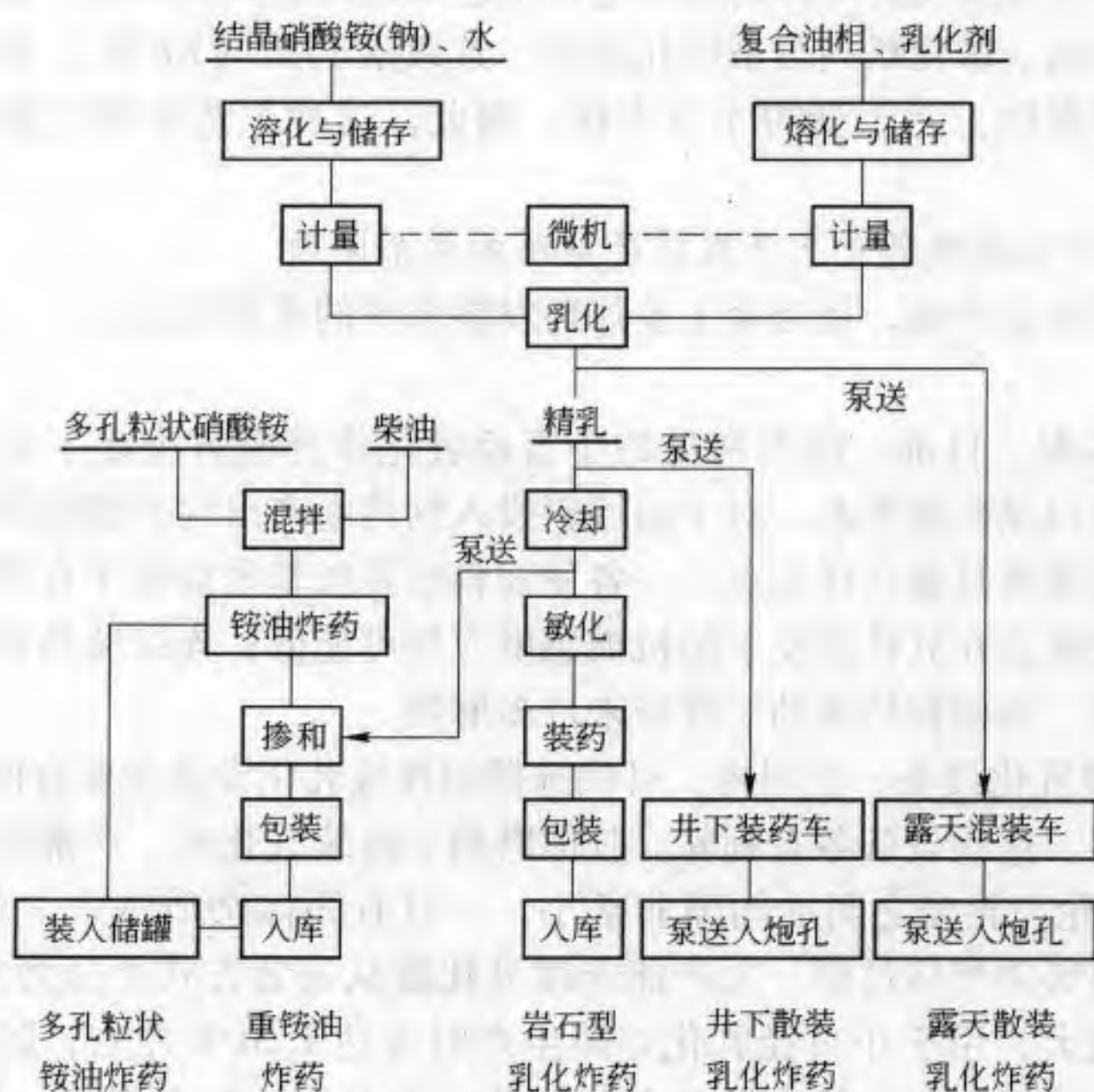


图 5-19 多品种乳化炸药生产工艺流程

(5) 国外的连续乳化生产工艺。图 5-20 为国外连续化小直径乳化炸药生产线的工艺路线布置示意方框图。从图 5-20 可以看出，这种连续化工艺路线与我国的生产工艺路线

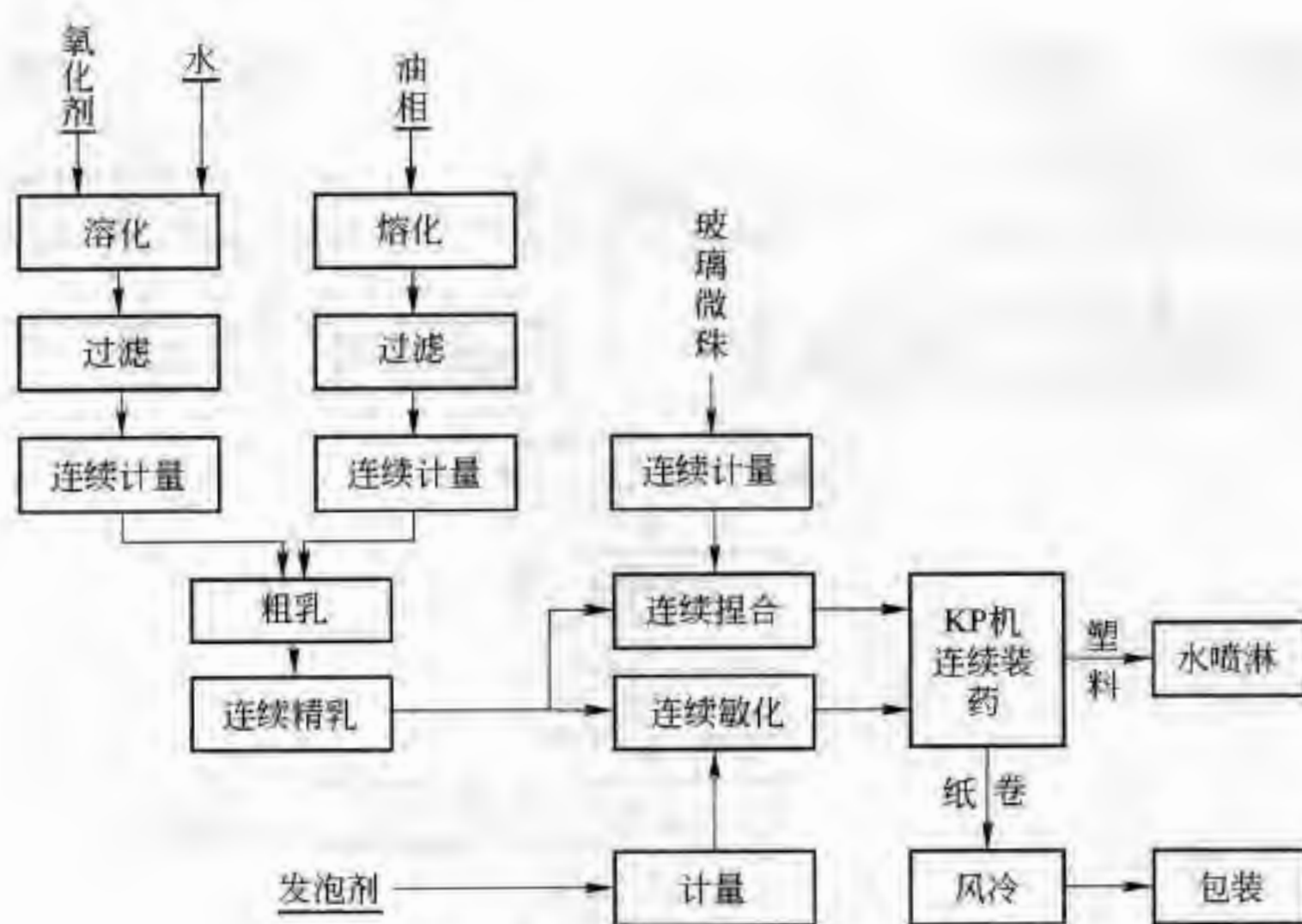


图 5-20 连续化小直径乳化炸药生产工艺框图

相比较，差别在于制造乳胶基质后的工序排列次序，即变中温敏化为高温敏化，变低温装药为高温装药，变冷却基质为冷却药卷。这种工艺布置的最大优点是：黏稠状物料在较高温度下利用管道泵送、敏化机内分散敏化物料、连续装药机（KP 机）的装药等都变得较为容易，冷却药卷则使工艺上变得十分方便。因此，这种工艺布置已被国外许多工厂采纳。

C 建设高水平的连续乳化生产线需要解决的几个问题

高水平的连续化生产线，是当今工业炸药发展水平的重要标志之一，但必须解决如下几方面的问题：

（1）配方的匹配。目前，国内常见的小直径乳化炸药配方突出了乳化性能、爆炸性能、储存稳定性能以及药卷形态。对于由原料投入到药卷产出均为连续的小直径乳化炸药生产来说，配方还要求具备这样几点——各种物料或乳胶基质应便于在管道内传送，不易结晶或凝固；乳胶基质在乳化温度下的机械感度应尽可能低；连续装药机装药时要求乳化炸药有较低的黏度，否则将给装药工序带来许多麻烦。

（2）优选连续乳化设备。在国内，可供选择的连续乳化设备主要有两种，即胶体磨和大产能连续乳化器，这些设备各有利弊。胶体磨用于连续乳化时，产能较小，一般产能在 500kg/h 左右，动轮与轮壳之间的间隙非常小，一旦有固体杂质进入，对安全十分不利，因此要求各种物料必须严格过滤。大产能连续乳化器从安装方式上分为立式和卧式两种。这类乳化器产能较大，用于小直径乳化炸药生产时可达 1.3t/h 左右，卧式乳化器产能更大。这些连续乳化器用于大包装或散装乳化炸药已有多年的生产实践，只要管理跟得上，设备性能是成熟可靠的。

（3）连续敏化器的研制。对于化学和物理两种不同的敏化方式，应采用不同的敏化器。化学敏化器要求机器在瞬间将发泡剂均匀地分散在动态的乳胶基质中；物理敏化时，要求机器把固体敏化剂和乳胶基质按比例连续地输入捏合机，并连续地输出，而不会过多

地破坏固体敏化剂。

(4) 连续装药机的研制。小直径乳化炸药的装药问题,一直是困扰乳化炸药制备水平的制约点,致使生产面貌比较落后,工人劳动强度大,效率低,产品质量受到影响。近年来,国内一些厂家从国外引进肠式 KP 包装机,但这种机器造价较高、运转费用大、故障也较多,要求操作和维护工人具有较高的素质。因此,研制一种投资少、操作简便、运转费用低、效率适度、适用于各型乳化炸药生产线,尤其是大产能连续化生产线的连续装药机非常必要。

(5) 冷却方式。冷却方式也是困扰乳化炸药生产的一大难题。国外发达国家的冷却方式采用高温装药后药卷冷却的方式。国内连续乳化生产线目前采用的冷却方式主要有静态冷却机、钢带冷却系统和皮带浸水冷却等几种,应该说均取得了一定的成功,尤其是钢带冷却方式,但也存在一些不足,需要作进一步的研究。

5.2.3.2 乳化炸药连续化生产工艺

概括地说,乳化炸药的生产工艺主要包括四个工序,即:预混合溶液的制备、乳胶基质的制备、冷却敏化工序和装药包装工序。

A 制备预混合溶液

a 混合溶液制备

预混合溶液有两种,其一是硝酸铵等无机氧化剂盐水溶液。无机氧化剂盐水溶液中至少含有 60%~80% 的无机氧化剂盐。它们选自硝酸铵、硝酸钠、硝酸钙、高氯酸钠以及其他碱金属和碱土金属的硝酸盐和高氯酸盐。通常,硝酸铵至少占溶液质量的 50%~70%。制备该溶液的储罐一般带有可通蒸汽的外夹层或在其中安装有可通蒸汽的盘管、温度测量和溶液计量装置及搅拌装置。在加热和搅拌的情况下,经过破碎、计量的硝酸铵等无机氧化剂经给料装置送入储罐水中加热溶化(也可直接使用工厂供给的硝酸铵水溶液)。继续通蒸汽将氧化剂水溶液加热到约 90℃(高于溶液的析晶点),使氧化剂盐全部溶解,并且保持这一温度直至形成乳胶基质。通常,水相溶液罐带有卧式搅拌装置和加热系统,并装有电子秤传感器和温度传感器,对水相溶化罐的质量和温度随时进行检测和显示。按需要进行加热或冷却,使调节水溶液温度达到乳化设计要求的温度。选定水相制备为溶解、储存分开,以便于充分溶解和生产管理,并在物料进入储存罐和计量槽时设置了严格的过滤网以防杂质进入乳化器。

另一种是由油、石蜡和乳化剂形成的油相混合液。与氧化剂水溶液的储罐相类似,制备这类混合液的储罐也带有夹层或盘管、搅拌装置、温度测量和溶液计量等装置。在搅拌情况下,通蒸汽使混合物液化。石蜡和油类也加热到与水溶液大致相同的温度,以利于乳胶的形成。值得指出的是,乳化剂通常是在乳化恰要进行之前,将其加入到燃料的配料混合物中,以防止持续的较高温度使乳化剂分解。也有将石蜡、机油、乳化剂等组分分别加入三个油相预熔化罐中进行加热搅拌熔化,然后再将各种油相溶液由配料泵按设计比例输入油相混合罐中进行混合。混合罐装有加热或冷却系统、搅拌和温度传感器装置,待物料温度达到设计温度后,可保温待用。

大量的实践证明,乳化剂在油相溶解比在水相中溶解得出产品的乳化液液珠颗粒小、均匀性好、外观透明度高、产品的爆炸性能好。因此,把乳化剂放在油相中溶解,并且只有当燃烧剂的溶解温度和氧化剂溶液的温度相近时,产品的性能才稳定。燃烧剂的溶解温

度一般也控制在 90℃ 左右。

如果是用化学气泡敏化,则有时还需要制备化学发泡膏。将乳化剂和机油加入化学发泡膏制备罐中,然后开动搅拌器,在高速搅拌下,缓慢加入化学发泡膏的水相——亚硝酸钠的水溶液,直至形成化学发泡剂的乳化液,静置罐内待用。

b 析晶点调节和 pH 值测定

为了保证乳化炸药的质量,必须保证水相溶液的氧化剂浓度符合配方要求。因此,在乳化前必须测定和调整水相溶液的浓度。

通常用溶液的析晶点来确定其浓度,测定方法是用清水或硝酸铵溶液洗净烧杯,从罐内取 250g 左右的硝酸铵溶液,将温度计插入烧杯,轻微摇晃烧杯,使溶液均匀冷却。仔细观察,当有硝酸铵晶体析出时,记下温度值,参照表 5-14 来确定硝酸铵的浓度。如果测得溶液浓度偏低或者偏高,加硝酸铵或加水进行调节,以得到所需要的浓度。

表 5-14 硝酸铵析出温度表

析晶点 /℃	硝酸铵浓度 (质量分数) /%	密度 /t·m ⁻³	析晶点 /℃	硝酸铵浓度 (质量分数) /%	密度 /t·m ⁻³	析晶点 /℃	硝酸铵浓度 (质量分数) /%	密度 /t·m ⁻³
50	77.37	1.360	66	82.00	1.377	75.0	84.52	1.387
51	77.70		66.7	82.12		75.6	84.68	1.388
52	78.04		67.2	82.28		76.1	84.84	
53	78.20		67.8	82.44		76.7	84.98	
54	78.50		68.3	82.60		77.2	85.15	
55	78.80	1.364	68.9	82.76	1.379	77.8	85.30	1.389
56	79.12		69.4	82.92		78.3	85.46	
57	79.30		70.0	83.08		78.9	85.62	
58	79.58		70.6	83.24		79.5	85.78	
59	79.90		71.1	83.40		80.0	85.95	
60	80.27	1.367	71.7	83.56	1.380	80.5	86.10	1.392
61	80.55		72.2	83.72		81.1	86.26	
62	80.87		72.8	83.88		81.7	86.40	
63	81.20		73.3	84.40		82.2	86.58	
64	81.52		73.9	84.20		82.8	86.74	
65	81.76	1.373	74.4	84.36	1.381	83.3	86.90	1.396

水相溶液的 pH 值应保持在 3.8 ~ 4 范围内,以防止碳质燃料碳化,影响炸药性能。pH 值用 pH 试纸测定。如果不在此范围内,加硝酸或苛性钠进行调节。

c 流量的控制

乳化炸药连续化生产线,对生产过程的重要物理量之一——油、水相流量参数有着较严格的控制要求。因为它直接表征生产过程,对生产线的产量与产品质量起着决定性的作用。由于工艺条件、流体性质的差异,采用流量计测量瞬时油、水相的流量值时,测量值与该时刻实际的流量值有所差异。这种差异过大会导致流量参数失调,因此必须对流量计

进行现场标定,对测量数据进行修正,以求得实际流量参数。

流量计装在主管道上,其工艺条件在实验室难以实现。按转子流量计检定规程(JJG257—94),对物料进行现场测定用称量法较为方便,其原理如图5-21所示。

测定步骤为:打开阀2,关闭阀1,调节流量(用变频器调节泵转速)使转子升到拟测定点,待介质冲走管道内杂质和气体,稳定后操作换向阀3,使之流入称量器。测量称量器内流体质量 m 和流入时间 t ,由式(5-7)算出质量流量 q_m 。

$$q_m = mc/t \quad (5-7)$$

式中 m ——流体质量, kg;

t ——时间, s;

$c = \rho(\rho_w - \rho_a)/[\rho_w(\rho - \rho_a)]$, 当取 $c=1$ 时,有:

$$q_m = m/t \quad (5-8)$$

为减小函数误差,应使测定时流入时间 t 较长为好。

影响配比准确性的因素很多,如温度、转速、保温方式、熔化均匀度都会影响到配比。在不结晶时,水相的黏度随温度变化不大,流量的变化也不大。相反,油相黏度随温度的变化比较大。物料的黏度不同管道阻力也不同,也就会造成油相流量的波动。因此,在保证水相不结晶的同时,必须保证油相的温度固定在某一范围,才能保证配比的准确。而蒸汽压力直接影响保温管道的温度,从而间接影响到油相的黏度,所以,必须保证蒸汽压力的稳定性。实践表明,蒸汽压力应控制在 $0.1 \pm 0.01 \text{ MPa}$ 为宜。

B 制备乳胶基质

不言而喻,乳化是乳化炸药生产的关键步骤。不管是连续乳化还是间断乳化,上述两种混合溶液通过高速剪切作用形成W/O型乳化液的过程则是相同的。也就是说,燃料混合液(包括乳化剂与辅助添加剂)和氧化剂水溶液(包括水相添加剂)在控制一定的供给速率和温度下,输送到高剪切的乳化器中,并在其内停留适当的时间,以便在有乳化剂的情况下,使燃料混合液和氧化剂水溶液混合得极为均匀,以保证生产出稳定的W/O型的乳胶基质。

在连续化生产工艺中,来自水相储罐和油相混合罐的水相和油相液体物料,沿着各自的输送管道经过滤器后,由各自的输送泵经计量器泵送到乳化器进行乳化。通过乳化器的高速剪切作用,完成两相溶液的乳化过程。乳胶基质从乳化器末端出口排出,排出管与输送乳胶基质用的胶体泵相连,泵后管路中串联有一流体输送压力稳压调压装置,它可通过调节进出口物料量的方式,使输送压力保持稳定,从而达到安全、正常运行。

在乳化过程中,必须保证水相和油相溶液的温度都略高于各自的溶(熔)点,才能使水相以微小的液滴均匀分散在油相中,形成理想的油包水型乳胶基质。如果温度偏低,水相溶液容易析出晶粒,使乳胶粒子过大,降低炸药的爆轰感度;如乳化温度过高,则乳化

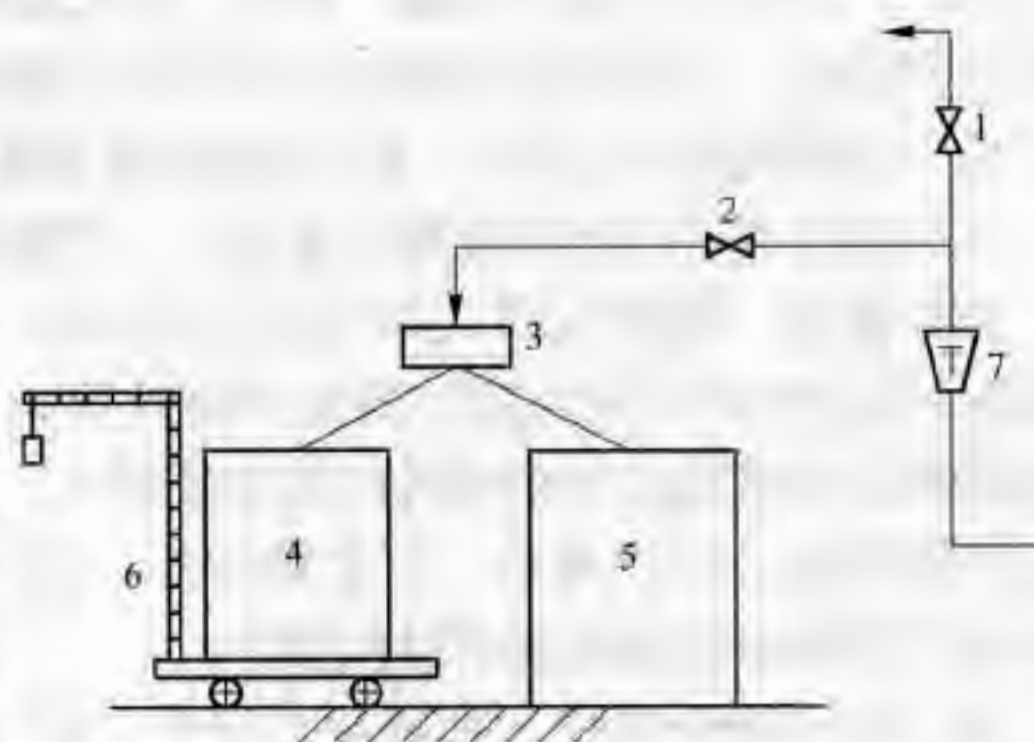


图 5-21 称量法测定示意图

1, 2—阀门; 3—换向阀; 4—称量器; 5—容器;
6—标准秤; 7—流量计

效果不好,甚至产生破乳现象。因此,乳化温度一般控制在85~105℃为宜。为使乳化器保持适宜的温度,需要在乳化器夹套内通相应温度的热循环水,在乳化前一段时间起保温作用,后一段时间起降温作用。而且油相和水相的温度要保持相当,否则会影响乳化效果。

乳胶基质具有胶团特性和分割特性,其胶团特性取决于表面活性剂降低表面张力的能力、搅拌强度、搅拌时间,其中搅拌强度和搅拌时间是对表面活性剂作用的必要补充;分割特性即指乳化过程由粗乳向细乳过渡中,胶滴不断细化,半径减小,而数量增加。这种分割所需的表面能由搅拌过程提供。

基于以上两个特性,在乳化过程中,若搅拌时间或搅拌速度不符合要求,就不能形成性能稳定的乳化炸药。严晖经过多次反复试验,得出搅拌速度和时间的关系如图5-22所示。

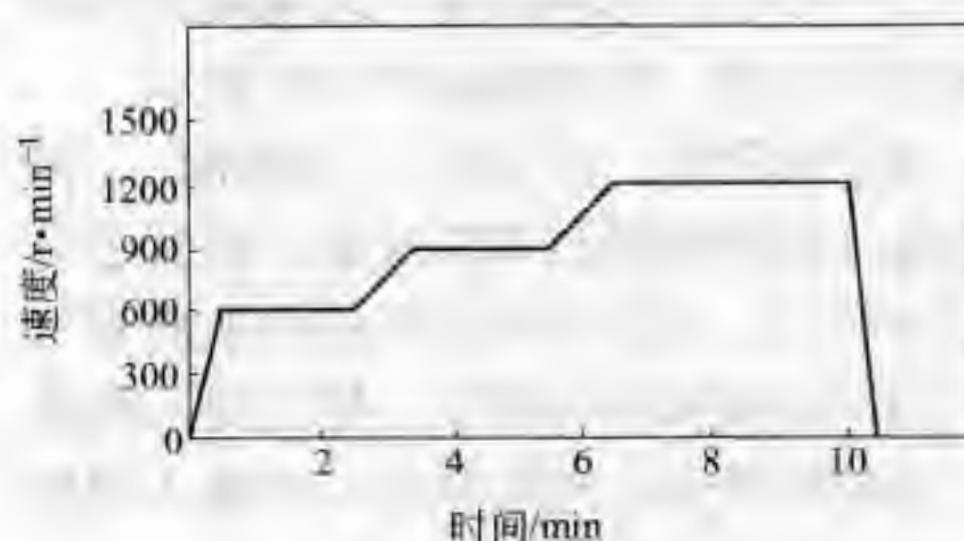


图 5-22 搅拌速度和时间关系图

乳化时为了使分散颗粒尽可能的细小,必须使用高剪切的搅拌器,油相和水相混合体在强烈的搅拌作用下,经1~2min形成乳胶基质的同时其黏度瞬间增大数百倍,搅拌速度越高,分散相液滴的粒径越小、越均匀,其稳定性越好,炸药的性能提高越大。

除了要有一定的剪切强度之外,要使乳胶基质达到理想的分散粒度,还需要一定的乳化搅拌时间。实践表明,乳化时间是影响水相液滴大小和乳胶基质质量好坏的重要因素。在间断式生产工艺中,两相物料在间断乳化器中的乳化时间大约是十几分钟。而在连续式生产工艺中,两相物料在连续乳化器中的乳化时间一般要求控制在10s之内。如果将停留时间定义为水相溶液和油相分别从各自输送管路连续进入乳化器到形成乳胶基质并不断从出口排出的时间。则两相物料在乳化器内的平均停留时间必须大于物料进行乳化的时间,才能使物料在排出时达到要求的均匀混合程度,形成稳定的乳胶基质。如果乳化搅拌时间偏短,水相溶液分散不均匀,粒度就偏大。相反,如果乳化搅拌时间过长又会使分散的小液滴变大,特别不能在水相析晶点和油相凝固点温度下搅拌,否则,会导致严重破乳。

应该注意,搅拌时间与乳化时间是两个不同的概念。搅拌时间包括油、水相从进入搅拌器到成乳后排出的整个过程,乳化时间仅仅是油水两相的成乳时间。一般乳化只需要1.0~4.5s就可以达到稳定状态。

不言而喻,采用结构合理的乳化器是获得优质乳胶基质的途径之一,不同类型的乳化器产生不同效果,分散愈细,效果愈佳,实验结果见表5-15。

表 5-15 不同类型搅拌器结构的乳化器对乳胶粒子直径的影响

乳化器类型	粒子直径/ μm			乳化器类型	粒子直径/ μm		
	1%乳化剂	5%乳化剂	10%乳化剂		1%乳化剂	5%乳化剂	10%乳化剂
推进式	不乳化	3~8	2~5	胶体磨	3~9	4~7	3~5
涡轮式	2~9	2~4	2~4	均化器	1~3	1~3	1~3

C 冷却敏化

为了获得必要的爆轰敏感度和足够的爆炸能量,制备好的乳胶基质一般都要输送到混

拌机（或称掺和机）中。在这里掺入适量的密度调整剂和铝粉等固体燃料（需要时添加），并通过混拌机的桨叶搅拌作用，使其成为均匀掺和物，然后用压缩空气泵将其泵入包装机中。

a 冷却工序

乳胶基质的冷却是全连续生产线中的关键工序之一，它关系到后续敏化、装药工序能否正常工作，以及能否与前面的设备生产能力相匹配。由于炸药的配方不同，敏化方式不同，包装工艺要求不同，因此连续冷却的工艺参数也就不同。例如，在全连续乳化炸药生产线上，若基质被化学敏化，由于没有等待后续发泡的时间，需直接进装药机装药，因此如果包装炸药的纸筒纸是浸有 54 号或 56 号半精炼石蜡后卷制而成的，那么在装药时，炸药的温度应低于 48°C ，否则药卷软化，包装质量达不到工艺要求。

生产实践证明：油水两相溶液在形成 W/O 型乳胶基质的过程中，不论采用何种生产工艺，其温度的变化是呈上升趋势的，如表 5-16 和图 5-23 所示。

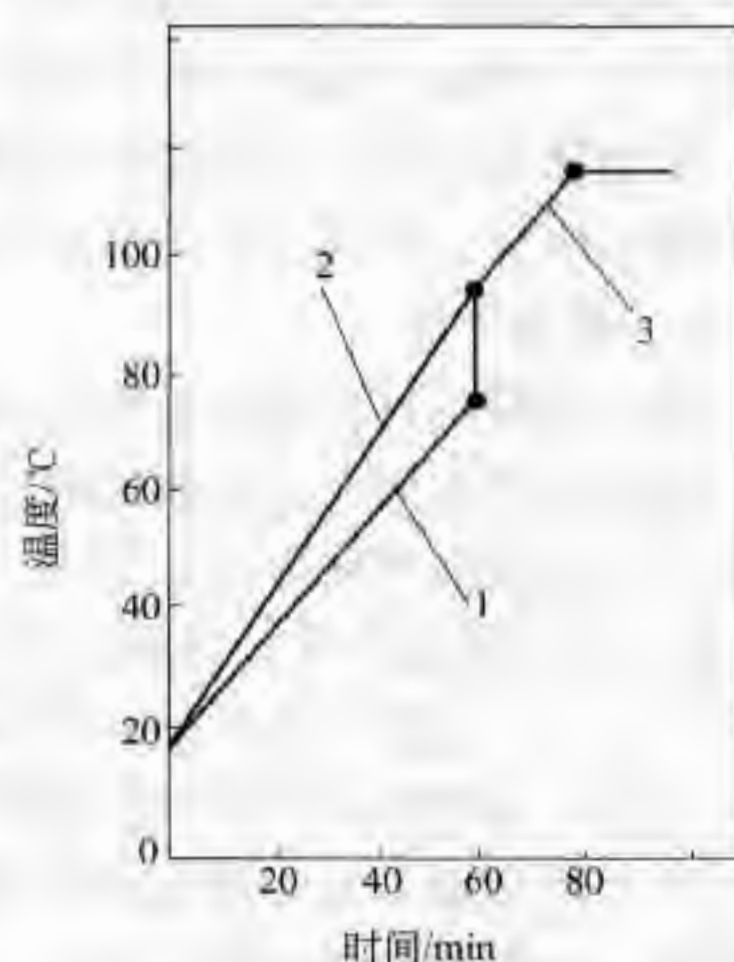


图 5-23 乳化温度变化曲线

1—油相；2—水相；3—乳胶基质

表 5-16 乳化过程温度统计

($^{\circ}\text{C}$)

序 号	水相温度	油相温度	乳胶基质温度	序 号	水相温度	油相温度	乳胶基质温度
1	96	80	102	4	97	80	102
2	98	84	104	5	94	80	100
3	100	85	110				

由表 5-16 和图 5-23 可以清楚地看出，在乳化的极短时间内，其温度是升高的，一般要比水相溶液温度增高 $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 甚至更高。这是由于，乳胶基质是一种非牛顿塑性流体，具有流动性差、黏滞性强以及导热性弱的特性。这些特性是影响强化传热或高效冷却的重要因素，必然造成乳化器壁的乳胶基质速度梯度较大，可形成几至十几毫米厚度的非流动层，黏滞器壁和运动零部件，严重影响热交换而导致温度升高。

为解决高温高黏度乳胶基质快速冷却的难题，国外改进敏化工艺，变中温敏化为高温敏化。由于采用高温敏化，可以省略冷却基质，而改为在工艺上十分方便可行的冷却炸药药卷。典型的例子是：纸筒药卷装完药后被垂直地分装于一个箱子内，并由传送带缓慢地送入空调房内进行冷却；塑料包装产品则落入一不锈钢传送带上，传送带缓慢行走的同时，从上面喷洒冷却水而使之降温。但对于我国现行工艺则难以实现，因为大多数厂家采用化学发泡的密度调节法和用蜡纸筒包装工艺，难于在高温下作业，而不得不先将乳胶基质冷却至一定温度后再加入化学发泡剂，然后装填成各种不同规格的药卷。

一般情况下，乳胶基质的出料温度大约是 90°C 左右。需要将乳胶基质冷却到 55°C 左右才能进行掺和。一般有两种冷却方法，一种是自然冷却法，另一种是强制冷却法。所谓自然冷却，就是在敏化前将基质放置在通冷风的库房中一段时间，使其自然地冷却降温。这种工艺对于产量小于 1000t/a 的生产线，其存药量矛盾还不突出，当产量大于 1000t/a

时,势必要增加冷却工房或增加工房存药量,从而影响了综合冷却效果,并会限制乳化炸药的产量。因此,强制冷却势在必行。

所谓强制冷却,就是使乳胶基质在流动(或被搅拌)的状态下,通过冷风或冷水强制性地使其降温,因此又分为风冷法和水冷法。

b 敏化工序

敏化过程对乳化炸药的爆炸性能有着直接的影响,也是乳化炸药生产的关键工序之一。国外由于采用空心玻璃微球的物理敏化方法,而简化了生产工序,但我国大多数厂家则采用化学发泡敏化方法。其中,亚硝酸盐是最常用的发泡剂,其反应速度依赖于温度、pH值和反应物浓度等,容易造成发泡不均匀、有效气泡量少等情况。为此,采取严格控制生产工艺、选择合理的加料量和加料顺序、确定适宜的发泡温度和发泡剂浓度等措施是解决好乳化炸药敏化问题的关键所在。同时,由于连续乳化工序生产速度快、产量大,因此必须解决快速发泡和快速包装等问题。否则,将使工房内存药量过大而不安全。可见,密度调节也是配方设计和生产工艺中的突出问题。

由于亚硝酸盐易与氧化剂发生氧化还原反应,因此不能直接加入到水相溶液中。但发泡剂又不易与乳胶基质混合,原因是发泡剂水溶液直接与乳胶基质冷混的过程是水在油中分散的过程,仅靠较慢速度的剪切搅拌,很难在短时间内将发泡剂水溶液分散成几微米的液滴。为了解决这个问题,在英国专利 8802209 中,采用了一种乳化发泡剂的方法,即预先将发泡剂(亚硝酸盐)水溶液进行乳化形成发泡膏,然后再与乳胶基质进行混合。这种状态的发泡剂与乳胶基质的相容性好,混合较容易进行,并且能够达到发泡剂与乳胶基质均匀混合的要求。在美国专利 4960475 中,采用了另外一种方法来解决此问题,即添加表面活性剂。这种表面活性剂既可以与化学发泡剂混合后一起加入乳胶基质中,又可以单独添加。此种方法,在乳胶基质受到搅拌时,发泡剂较容易渗入乳胶基质的内相中,与 NH_4NO_3 发生反应,明显地提高了气泡的产出速度。

如果采用以发泡膏的形式,向乳胶基质中添加发泡剂。发泡剂通过传质作用,穿过胶体外层油膜进入乳胶内相中,与 NH_4NO_3 发生氧化还原反应,生成微气泡。这种发泡剂状态的选择,不但满足了连续无机化学敏化工艺的连续注入的要求,还实现了发泡剂离子的快速渗透传质,促进并加速了乳化炸药敏化。在配制发泡剂过程中,掌握配料顺序,控制配料的量以及加入适量发泡促进剂(如硫脲),有利于化学发泡剂的形成及性能的稳定,并且发泡剂加入量应依季节的不同而适当调整,一般冬季偏多,夏季偏少,原则上发泡剂现配现用,一般不超过 24h 的储存期。另外,选择合适的添加位置,既有利于发泡剂的作用,又有利于产品性能的提高,一般情况下选在冷却机的出口处为宜。

要实现快速连续敏化,就要做好发泡敏化剂和混合设备的选择两项工作。具体地讲,如果采用连续的化学敏化法,就不仅要考虑化学物质,尤其是有机物发泡剂如何按配比量连续地与乳胶基质快速分散均匀的工艺,而且还要解决连续输送中的乳胶基质与化学发泡剂快速掺混均匀的混拌设备。

一般情况下,无机发泡剂用量为 0.2%~0.5%,而连续式生产工艺中乳胶基质的输送能力一般为 1500~3000kg/h,要想将如此少量的发泡剂连续均匀地加入到乳胶基质中,对发泡剂加入设备的要求是极其严格的。为做到这点,工业上选用了相应的设备,即:国外著名的精密计量柱塞泵能够基本满足连续无机化学敏化的工艺要求;大产能敏化器实现发

泡剂在乳胶基质中的快捷、稳定传质；选用均化器消除剩余发泡剂的发泡后效和大气泡的产生。由于注塞泵的出口是单向阀，如有固体颗粒黏附在滚珠上，就会造成泄压。因此，要求发泡剂必须通过 60 目筛。另外，也应看到单注塞泵由于本身原理问题，造成发泡剂射流呈脉冲状，对均匀度有影响。

概括地讲，在敏化工序中乳胶基质经过冷却后泵送到混药机或敏化机，在敏化机中掺和各种密度调整剂等物质，或者是由发泡输送泵输送的发泡膏，或者是由定量螺旋输送机送来的铝膏，或者是由计量装置输送来的空心固体微球物料，这些物质被连续均匀地掺和到乳胶基质内，形成具有设计密度的乳化炸药。只有将转速、加料方法、混合温度与混合时间控制好，才能保证搅拌均匀，表 5-17 列出了掺和温度和掺和时间对乳化炸药性能的影响。另外，为防止珍珠岩颗粒破碎，而失去小气泡，在掺入时应尽量避免挤压和碰撞。

表 5-17 掺和温度和掺和时间对乳化炸药性能的影响

混合时间 /s	混合温度 /℃	殉爆距离 /cm	爆速 /m·s ⁻¹	混合时间 /s	混合温度 /℃	殉爆距离 /cm	爆速 /m·s ⁻¹
30	88	3	3500	20	70	8	3800
30	70	5	3600	30	20	≥8	≥4000
20	88	5	3700				

D 装药包装工序

应该指出，药卷的装填包装是非常重要的。长期以来乳化炸药的装药包装工序往往集聚二三十人，呈劳动密集状态，劳动强度大，生产效率低，包装形式和设备落后，机械和自动化水平低，包装能力小，与大产量的连续乳化生产线存在不匹配问题，且电器仪表质量不过关，全自动控制生产中常出故障，难以实现连续乳化全自动控制生产商品乳化炸药。

要解决连续化制药与装药的衔接问题，使敏化后的药体可直接进入全自动装药机，从而提高装药的效率。就要首先考虑根据乳化炸药的种类、外观状态和性能，选用不同类型的药卷装药机，既保证生产过程的安全性，又保持各设备间的协调匹配和方便使用。在此过程中，敏化好的乳化炸药输送到包装机的储料漏斗中，根据产品的设计要求，由装药机将其装填成不同规格的药卷或袋装品，再装箱打包，最后将成品送到仓库（或储存运输车）中储存待用。显然，该过程主要包括装药和包装两个部分。

(1) 装药。在我国，大部分工厂用灌肠机或半自动装药机生产乳化炸药，处于比较落后的生产状态，除了工人劳动强度较大、效率低之外，还表现出定量不准、外形不规范等不足，直接影响到整个工艺的先进程度。因此，研制全自动、高效率的乳化炸药装药机，对于进一步提升我国乳化炸药连续化生产工艺的技术水平非常重要。

药体的黏度对于连续化生产线来说至关重要，主要表现在它不仅影响乳胶基质的输送，而且影响敏化效果和装药质量。黏度主要取决于温度，而温度又受供热和冷却的影响。因此，生产线对蒸汽和冷却水的要求都是非常苛刻的，也就是说必须均匀一致。在试验过程中，经常发现因为供汽供水不均匀，而导致药体的黏度忽大忽小，使装药机的装药量时大时小，有时甚至无法装药，故障频出。药体的温度与装药效果关系见表 5-18。

表 5-18 药体温度与装药效果

药体温度/℃	80	75	70	65	60
萍乡 RZ12-1	自流	差	一般	较好	好
南京 KP 机	好	好	一般	较差	有气隙

由表 5-18 不难看出, 将 KP 机应用于乳化炸药的装药, 要求乳化炸药的黏度愈小愈好, 并存在这样几个问题——装添的药卷容易存在空气泡; 如果乳化炸药黏度较大和泵的密封不好, 容易造成输入到装药机的乳化炸药不连续; 虽然肠式包装可以靠发泡使整个药卷挺起来, 但在实际使用过程中, 必须要做“引炮”和使用半药卷, 这样, 药卷遭到破坏后又软了下来, 给使用带来一定的不便。

传统用的纸筒成形较差, 特别是高温药卷, 经人工装卸数次后许多纸筒已经面目全非, 有些药卷封口后还有发泡现象。塑料膜筒的使用解决了纸筒装药的相关问题, 使包装条件大为宽松, 可大大增加药卷的成形性, 即使封口后继续发泡, 也不会有破卷现象。例如, 采用纸筒装药工艺的乳化炸药在敏化后的工艺条件比较苛刻, 有的甚至建发泡库, 要求在恒温库内放置 24h 才可包装。对于这样的工艺条件, 实现连续化是非常困难的。有的虽然采用了快速发泡工艺, 但仍然存在后续的缓慢发泡问题。采用塑料筒包装使这些问题迎刃而解, 而且对装药温度要求不高, 使得连续化生产线中的冷却工艺比较容易把握。使用塑料筒包装, 在国外早已有之, 但是, 由于成本太高国内极少使用。随着小型加工厂的迅速崛起, 使塑料筒的成本降低了许多, 使得将之应用于乳化炸药装药工序成为可能。

(2) 包装。自动包装机装出的药卷须经“后冷却”降温后才能装袋入箱。因此, 应视装药温度的高低, 选用不同类型的冷却方式和装置与装药机对接。比如, 高温装药(约 80℃)的药卷, 选用“水冷”方式, 以浸入水槽中的“链带式药卷输送机”来完成“后冷却”作业, 装置为防锈金属制造, 其后接有吹干药卷表面附水的机构; 对中温装药(约 70℃)的药卷, 选用“风冷”方式, 以冷风吹扫罩于“窄形带式输送机”上的药卷来使其冷却; 对“较低中温”装药(约 55℃)的药卷, 可采用“自然降温”方式, 使药卷在通过“链板式带运机”的输送过程中靠空气自然冷却。

自动包装和装箱设备的研发和应用, 能解决整个炸药包装线的自动化、集约化问题, 进一步提高生产线的安全性和连续化水平。炸药包装箱的结构设计要合理, 例如, 采用扣箱的形式, 箱体四周为双层结构形成骨架, 不仅包装严密, 而且加捆扎带后比较牢固, 药卷不易受挤, 并利于储存。箱体材料瓦楞纸的强度、耐折度、承受静压等各项指标要严格按照国家有关规定。装箱之后的标记也要做好, 不仅外包装箱标记要清楚, 而且在每个药卷上都应有“危险”、“炸药名称”、“药卷规格”等标记, 使人一目了然。

另外, 在乳化炸药的生产中还要注意废水处理和噪声等环境污染问题。乳化炸药生产用水主要是溶化、冷却与清扫用水, 其中, 生产车间清扫用水的 pH 值和硝酸铵的含量等指标, 要符合国家标准的一级排放标准; 乳化炸药厂产生噪声的主要因素有破碎振动、高速乳化、风机运转等。为此, 在乳化炸药厂设计中要注重结构设计、设备选型与安装, 以及各工序间的相互隔离, 以达到国家《工业企业噪声卫生标准》的要求。

5.2.4 国内典型连续化乳化炸药生产线举例

国内目前运行的乳化炸药生产线中, 有一半以上是 20 世纪 90 年代及以前的生产线。

很多企业在现有乳化炸药生产线的改造上,探索出一条投资省、改造简单、能充分利用现有厂房、设备、技术成熟的路子。他们在原有间断生产线上改造完成的新型半连续生产线,为众多老式生产线提供了改造的捷径和方案。

目前,国内大致有三种典型生产线,即:半连续乳化炸药生产线、纯化学敏化全连续乳化炸药生产线、物理化学复合敏化全连续乳化炸药生产线。

近几年,较多的民爆企业引入了纯化学敏化全连续乳化炸药生产线,其工艺流程前半部分为全连续,但装药采用保丽卡装药机或传统的纸筒装药机;物理化学复合敏化全连续乳化炸药生产线的特点是采用玻璃微球和发泡剂复合敏化,KP装药机全自动复合塑膜装药,工艺简化,生产效率较高。

下面简要叙述和讨论三条国内具有代表性的连续化乳化炸药生产线。

5.2.4.1 LRZ 系列乳化炸药生产线

该系列乳化炸药生产线是长沙矿山研究院于20世纪80年代研究设计的,这里主要介绍该系列生产线的LRZ-2型和LRZ-4型乳化炸药自动化生产线。该系列生产线把原料的溶化、乳化、冷却、混合和装药等主要生产工序连成一体,通过一系列自动化仪表的监测与控制,严格按照所设计的炸药配比及工艺参数进行连续生产。从加入原材料直到出成品炸药整个生产过程均在设备和管道中连续进行,从而可使产品质量稳定,使炸药具有良好的理化性能和爆炸性能。

该系列生产线的优点是:适应性强,可生产多品种、多规格的乳化炸药系列产品;采用温控装置和巡检系统,实现三相物料与成品温度的微机自动控制,维持其温度恒定;采用微机闭环自动控制三相物料的流量和炸药配比,使整个生产过程严格按着配方工艺进行生产,始终处于最佳运行状态,从而保证炸药质量的稳定;可以方便地改变炸药配方,制造性能不同的炸药;可自动调节管道中物料流量,使管道中物料处于正常压力,保证生产线安全可靠生产;具有自动安全报警功能。

A LRZ-2 型生产线

a 生产线及其所生产的乳化炸药性能介绍

该生产线在利用原多孔粒状硝酸铵炸药生产线的对辊式破碎机、胶带输送机、水相制备罐等设备的基础上,新增乳化器、冷却器、混合器、包装机等连续式机械化设备,及与之相配套的计量调速装置和微机控制系统。水相溶液由氧化剂、添加剂组成;油相溶液由柴油、机油、乳化剂组成;发泡剂是亚硝酸钠水溶液。当物料准备就绪,油相物料经油相齿轮泵及流量计进入乳化器,同时水相物料由曲杆泵泵送并经流量计输入乳化器。两相物料在乳化器内高速搅拌混合、乳化,形成乳胶基质,再进入胶体输送漏斗,由胶体输送泵输入冷却器,冷却降温后,再进入混合器。同时发泡剂溶液经流量计进入混合器,进行混合发泡,形成具有一定爆轰感度的乳化炸药,最后进入连续包装机,包装成袋装成品炸药。

该生产线生产的乳化炸药为非雷管敏感的炸药。日常检测表明,所生产的乳化炸药的密度为 $1.15 \sim 1.35 \text{ g/cm}^3$,爆速为 $3500 \sim 4545 \text{ m/s}$ 。与2号岩石铵梯炸药按照等体积或等质量分别进行爆破漏斗对比试验,结果表明,其体积威力为2号岩石铵梯炸药的1.48倍,质量威力为2号岩石铵梯炸药的1.15倍。

永平铜矿多年来的生产实践表明:LRZ-2型连续乳化炸药生产线生产的乳化炸药原料

组分较少,达到了简化配方的目的;操作方便,降低了工人的劳动强度;性能稳定、抗水性强,从而降低了乳化炸药的单位消耗量,改善了爆破效果,保证爆破作业的安全与正常生产;该生产线效率高,降低了生产成本;生产的乳化炸药密度适中,水孔装药方便。

b 自动控制系统

该生产线的自动控制系统包括以下几个方面:

(1) 水相配料、计量及输送控制。水相制备主要由水相溶化罐的电子秤与计算机实现物料自动配制。螺旋输送机同时具有现场控制和机房控制功能。具体操作时,先将水、硝酸铵、硝酸钠的质量值输入电子秤,启动溶化罐电磁阀加水,电子秤计量水到位后,输出信号给计算机,通过计算机自动关闭加水电磁阀,停止加水。然后,启动溶化罐蒸汽电磁阀加热,并启动搅拌器待水温升至 80°C 时开启硝酸铵螺旋输送机,将硝酸铵输送到溶化罐,电子秤计量到位后发出信号给计算机,自动停止螺旋输送机给料。

(2) 水相、油相及发泡剂流量配比检测及控制。流量配比控制采用三相闭环控制方式,即三相流量经各相流量计检测后,流量信号输入计算机进行处理。计算机依据处理信号,通过控制各项变频器调节各项输送泵电机转速,从而达到控制各相流量的目的。同时,三相流量值按固定配比输入计算机,当一相流量变化时,另两相流量随之变化,使配比值基本保持固定不变。

(3) 生产过程物料输送管路稳压装置及控制。通过流量计检测管道中物料流量,计算机通过变频器自动调节胶体输送泵电机的转速,从而自动调节管道中的物料流量,使管道中物料处于正常压力下。当管道压力严重超压时,压力检测显示仪发出报警,并使生产线自动停机。

(4) 各工序物料加工温度巡回检测及控制。在中央控制室设巡回检测报警仪,监测介质温度并使其温度值恒定在设定的范围内。

对于水相溶液的温度控制来说,其具体的控制步骤为:当水相物料温度值设定后,物料加入溶化罐,打开蒸汽电磁阀,通入蒸汽进行加热,并通过温控仪控制加热电磁阀的通断。即,当溶液温度降低时,打开蒸汽电磁阀通入蒸汽加热,使温度回升至工艺规定温度;当溶液温度过高时,监测系统将打开冷却水电磁阀,通入冷却水冷却,使温度回落至工艺规定温度,严格保持溶液温度恒定值。

油相溶化罐的油相物料温度巡检及控制,与水相罐中物料温度巡检及控制程序相同。

B LRZ-4 型连续化乳化炸药生产线的工艺

a 工艺流程及生产线的辅助系统

LRZ-4 型连续化乳化炸药生产线是在 LRZ-1 型生产线的基础上设计的,其工艺流程如图 5-24 所示,将半成品制备、乳化、冷却、敏化、包装等工序都布置在一个工房内,形成一个完整的从进料到出产品的连续化作业过程。

此外,LRZ-4 型生产线还从安全、环保、节能等功能出发,设置了如下几种辅助系统:

(1) 半成品循环及多级过滤系统。乳化炸药的各项原材料在生产、运输、备料、破碎等过程中不可避免地会带入一些杂质,生产线通过设置半成品循环及多级过滤系统,有效地滤除了杂质,以保证连续安全供料和精确计量。该系统还具有预热输送、调节流量、消除生产废药等作用。

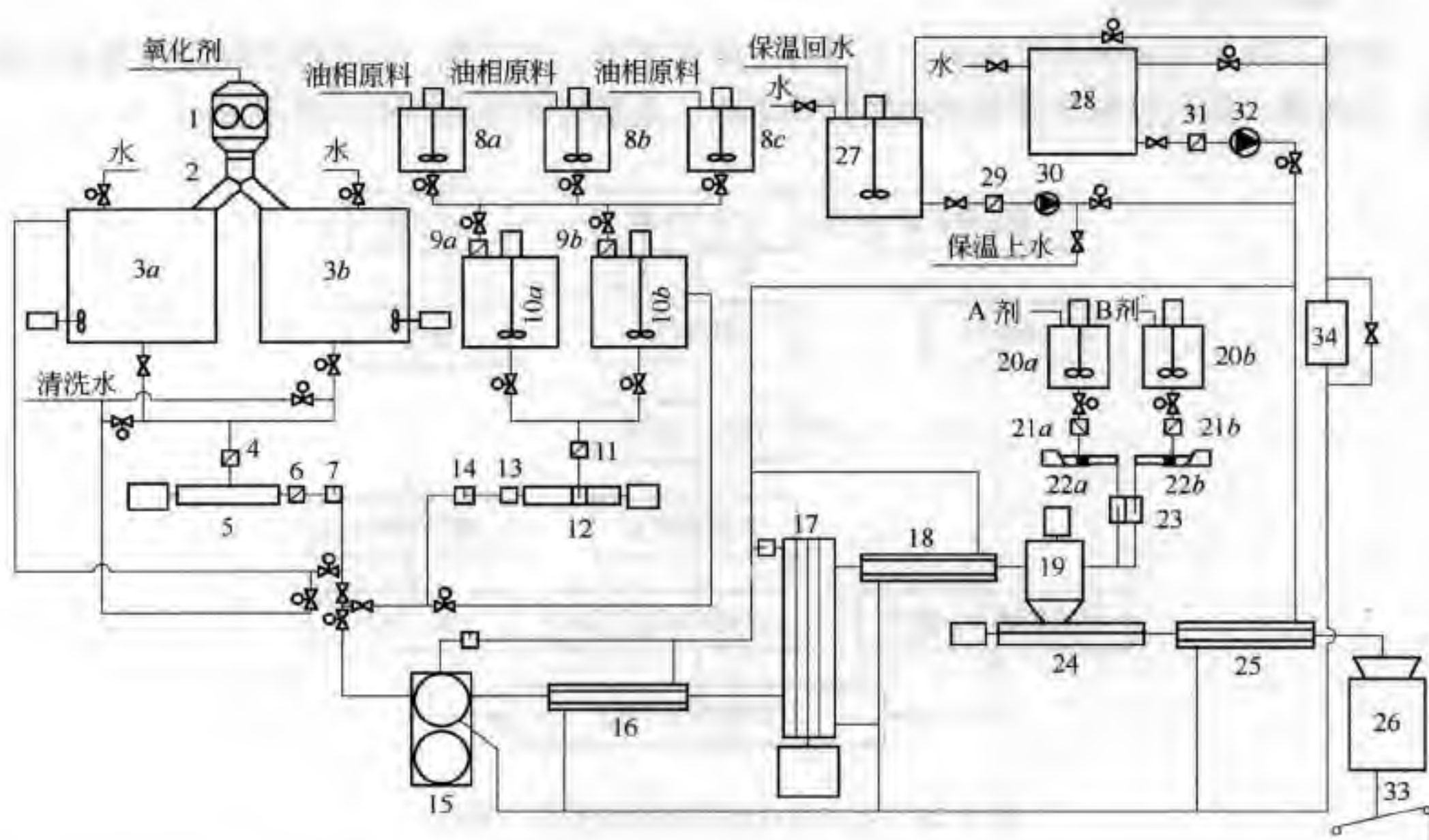


图 5-24 LRZ-4 型连续生产线工艺流程简图

- 1—破碎机；2—螺旋上料机；3—水相制备罐；4—水相细滤器；5—水相输送泵；6—水相精滤器；7—水相压力、流量检测一次仪表；8—油相原料罐；9—油相初滤器；10—油相制备罐；11—油相细滤器；12—油相输送泵；13—油相精滤器；14—油相压力、流量检测一次仪表；15—增安乳化器；16，18，25—管冷器；17—动态冷却器；19—敏化机；20—发泡剂罐；21—发泡剂过滤器；22—发泡剂输送泵；23—发泡剂流量计；24—输送泵；26—包装机；27—热水罐；28—冷水箱；29，31—过滤器；30—热水循环泵；32—冷水循环泵；33—皮带输送机；34—热水冷却回收

(2) 清洗水回收系统。由于水相溶液的易结晶特性，生产结束或系统停机时都要求及时清洗水相输送管道。而清洗水的随意排放，既造成了原材料浪费，又污染环境。为此，设置了清洗水回收系统。该系统包括：水箱或水池—循环水泵—强冷设备及管道等—热水冷却回收—水箱或水池。

(3) 循环预热保温、冷却系统。采用循环热水替代常规的低压蒸汽（0.1~0.2MPa）预热保温系统，具有方便操作、温度易控、减少汽源浪费、降低能耗等优点，并根除了采用蒸汽预热所造成的局部温度过高，而导致的产品质量及生产安全问题。

b 生产线采用的主要设备

生产线采用的主要设备有：ZPS-2 型整包输入双级破碎机，其生产效率为 15t/h，破碎块度小于 20mm；GSR-2 型水相溶化罐，该溶化罐采用高效板式换热及卧式搅拌机构，充填聚氨酯周向保温，其容积可视产能不同而匹配为 3~10m³ 之间不等，换热面积 4.5~10m²；GOR-2 型油相原料及制备罐，采用夹套及盘管双层换热机构，也充填聚氨酯周向保温，其容积视产能大小匹配为 0.5~1.5m³；AGE 型乳化器；GLQ 型动态冷却器；HM 型立式敏化机，具有分散性叶轮混拌机构，能使乳胶与敏化剂在掺和的过程中产生轴向和径向的复合运动，5~15s 即可达到掺混均匀的目的；自动装药机。

c 微机自控系统

该生产线采用微机自控系统，主要由工业控制机、监视器、可编程控制器及各种传感器、变送器、执行机构等硬件和控制软件组成，其系统的构成如图 5-25 所示。



图 5-25 生产线自动控制系统构成方框图

该自动控制系统的实时监控和管理，以工业微机为核心，配置了各种模块及仪器、仪表等，通过可编程控制器来完成温度、压力、流量、质量等参数的采集，各个电机、变频器和电动阀的自动控制及系统参数设置，以及系统自保护运行、故障诊断和生产管理等各项任务。同时，可编程控制器还可根据已编辑的控制程序和采集数据，对生产设备及 30 多台汽、水、物料电动阀实施监控。

5.2.4.2 长沙矿冶研究院等单位研制的乳化炸药连续化生产工艺

该生产系统使用的主要设备包括：水相溶液制备储存罐、油相溶液配制罐、加压泵（2 台）、隔膜式压力表、胶体磨、螺杆泵（2 台）、柱塞泵、均化器、测温表以及冷却管系列等。设备总质量约 2t，总功率约 25kW，生产能力为 1.1 ~ 1.2t/h。

该工艺中选用的乳化炸药的组分配比列于表 5-19。

表 5-19 连续混制的乳化炸药配方

原料种类	水相溶液的质量分数/% (水、硝酸铵、硝酸钠)	油相溶液的质量分数/%		备 注
		基本组成	稀释剂	
I	94 ~ 95	7.0	0.0	油相中有 4 份为复合蜡
II	94 ~ 95	6.5 ~ 7.0	0.5 ~ 0.0	油相中有 3 份为石蜡

图 5-26 是该连续化生产工艺流程图，需要注意以下几点：

(1) 配方 I 的油相材料中主要成分是复合蜡。由于复合蜡的熔点较低，所形成的油相外观稠度不大，而配方 II 的油相材料之主要成分是石蜡，所形成的油相外观稠度较大。因此，为了降低输送阻力，在配方 II 中添加了稀释剂。

(2) 由于水相和油相溶液的密度、黏滞系数等都与蒸馏水有较大的差别，需要对流量计进行实际标定。根据标定的曲线，以确定不同配方条件下水相与油相流量刻度控制的范围。

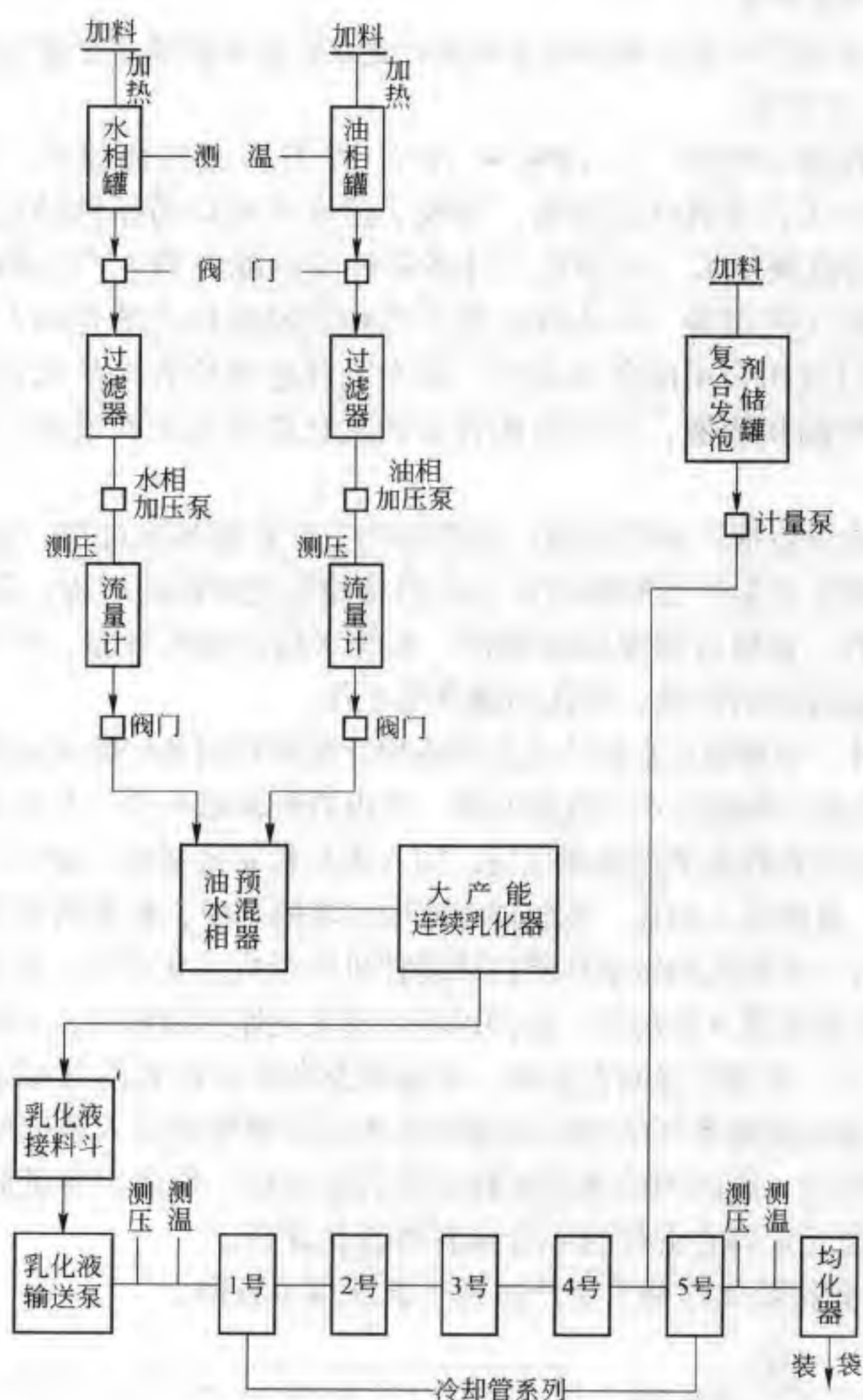


图 5-26 长沙矿冶研究院的乳化炸药连续化生产工艺流程图简图

(3) 为了克服乳化液在输送过程中由于冷却作用所造成的压力降，保证输送正常，向输送管道中注加了少量润滑剂。实践表明，这一措施十分有效。

(4) 在乳化液通过冷却管系列时，直接向其中注入密度调整剂，以使在出口处获得具有雷管感度的乳化炸药。其具体的技术措施为：1) 控制从胶体磨排出的乳化液温度为 95°C 左右；2) 控制乳化液在冷却管中的冷却速度并达到敏化所要求的温度；3) 在冷却管路的适当位置，采用注塞泵以较高的压力将适当剂量的发泡剂注入流动的乳化液中；4) 在已经注入发泡剂的乳化液流经地段相继设置静态均化器与动态均化器，使发泡剂分散均匀，以达到密度控制的要求。

(5) 乳化与输送之间的连接，是通过接料斗来实现的。在所研究的系统中，输送设备的能力大于乳化产量，利用减速装置使高黏度流体输送泵的流量降低，并基本与乳化的流

量相配合, 以实现产能平衡。

5.2.4.3 北京矿冶研究总院提供技术和设计建成的蒙古国额尔登特乳化炸药厂生产线 A 生产线的工艺流程

蒙古国额尔登特乳化炸药厂于1994年10月17日正式全面投产。该厂将间断乳化工艺和连续乳化生产工艺有机结合起来, 实现了适合不同炸药品种的生产过程。既保证了年产1万t炸药的数量要求, 又满足了对多品种高性能炸药生产的质量要求。该乳化炸药厂的两个独立的生产过程——连续乳化系统和间断乳化系统是两个既相互独立、又有联系的系统。它们应用公用的备料系统, 每个乳化过程均直接从水相储存罐和油相制备罐接受水相溶液和油相溶液, 然后应用各自的乳化设备和出料设备, 进行乳胶基质和乳化炸药的生产。

该乳化炸药厂主要包括: 备料过程、连续乳化生产乳胶基质过程、混装车现场合成炸药并装填炮孔、间断乳化生产乳胶基质及生产多品种乳化炸药的过程。其大部分产品是在装药车上进行敏化的。备料过程完成硝酸铵、水等水相溶液的计量、输送、溶化和储存; 乳化剂、柴油等油相溶液的计量、溶化和储存等工作。

连续乳化生产时, 分别通过水相计量泵和油相计量泵将制备好的水相溶液和油相溶液泵送入连续乳化器, 连续不断地生产出乳胶基质, 并由乳胶输送泵泵入装药车运走或排入乳胶储存罐保存。装药车将乳胶基质运送到现场, 加入多孔粒状硝酸铵、柴油、微量元素等在现场合成乳化炸药后, 直接装入炮孔。乳胶储存罐中的乳胶基质, 根据需要既可以由乳胶计量泵排入混拌机中, 与一定配比的铵油炸药在该混拌机中合成乳化炸药, 也可以乳胶计量泵将乳胶储存罐中的乳胶基质泵入装药车, 运到现场合成乳化炸药后直接装入炮孔。

间断乳化生产时, 油相计量泵首先将一定量的制备好的油相溶液泵送入一台间断乳化器中, 然后水相计量泵将制备好的相应数量的水相溶液慢慢地送入该间断乳化器中, 同时开动间断乳化器, 经过一定时间的强烈搅拌制成乳胶基质。然后, 将乳胶基质与多孔粒状硝酸铵、柴油、微量元素等在混拌机中合成各种乳化炸药。

图5-27为额尔登特乳化炸药厂生产过程工艺流程示意图。

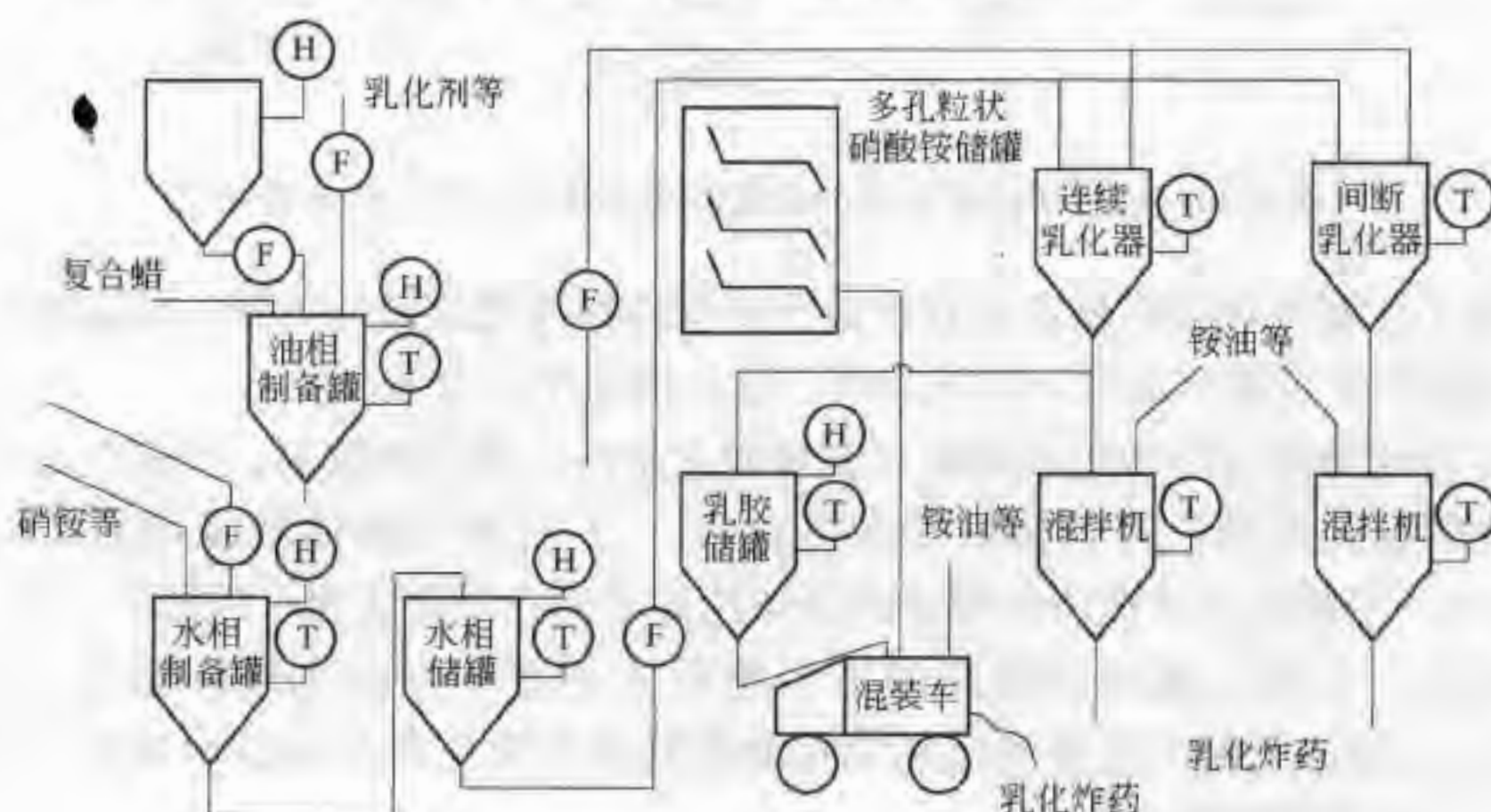


图5-27 乳化炸药厂生产过程工艺流程示意图

H—液位计; F—计量仪表; T—温度计

B 生产线的自动控制系统

现场调试和生产运行表明,该控制系统满足了乳化炸药生产的安全性,保证了乳化炸药性能的稳定性,降低了工人的劳动强度,为乳化炸药的连续/间断两种工艺,大批量、多品种生产提供了可靠的控制作业。

概括地说,乳化炸药厂生产过程自动控制系统主要立足于:保证生产过程的安全,保证各品种乳化炸药性能和质量的稳定,保证操作人员的身心健康。该生产线的自动控制系统从功能上看可以分为4部分,即:(1)现场安装的温度、流量、液位、质量的传感器、变送器、放大器、电磁阀和被控设备的电机等;(2)工业控制微机实时数据采集和生产过程控制、管理系统;(3)水相和油相配比调节系统和温度调节系统;(4)实时数据现场显示系统。

该自动控制系统共安装了8个温度仪表、5个液位仪表、9个流量仪表、2个质量仪表,用以反映生产过程关键点的工作状态。同时,厂内还安装了9套电磁阀,用来控制原料水和柴油的自动定量,以及控制各反应罐的温度。系统还对12台主要生产过程的设备电机实行自动控制。

工作时,各仪表的放大器输出4~20mA的标准电流信号,这些信号经隔离后,由信号转换电路转换为1~5V的电压信号,被工业控制微机实时测量、控制并管理,同时控制着水相和油相配比调节器、温度调节器和现场显示系统的采样等。其中,温度调节系统的调节器,经隔离电路和控制电路提供电信号。安装在生产线上的电磁阀和被控设备电机的控制信号,也由工业控制微机实时测量、控制和管理。

自动控制系统采用分布式构成,监控主机为IPC-610/586,外围配置53.34cm(21")大屏幕显示器和打印机等设备。同时,监控主机还装配了模拟量输入/输出扩展板、数字量输入/输出扩展板、电子盘扩展板,以及各种信号的驱动板,以完成温度、液位、流量的实时采集和各电机、电磁阀的自动控制,以及对系统的功能自检、系统运行的设置、系统故障的报警和生产记录的报表等管理(图5-28)。

在采集信号的过程检测站中,安装有输入模拟信号转换板和输入模拟、数字信号隔离板。在控制电机、电磁阀的过程控制站中,安装有输出信号隔离板和输出信号驱动板,以



图 5-28 工业控制微机的实时测量、控制、管理系统硬件结构图

及控制电路。在调节各生产过程的过程调节站中，安装有调节器、输出信号隔离板、变频调速器和 SSR 固态继电器及控制电路。另外，控制系统还安装了现场数据集中显示的显示站，用于显示生产过程的各参数，以指导生产人员操作和生产监督。图 5-29 为控制系统总体构成示意图。

监控主机 PC-610 采用 80586 为主处理器，配有至少 4M 内存、大于 200M 的硬盘和 1.2 + 1.44M 的软驱。多功能卡 PCL-812PG 也安装在监控机内，用于采集生产过程的参数。安装在监控主机内的多功能板，还有 PCL-720、PCL-744、PCD-890。其中，多功能板 PCL-720 具有 32 路数字量输入/输出通道，在系统中负责部分电机和电磁阀的启动/停止控制，以及检测电机和电磁阀的工作状态；PCL-744 是一个 8 口智能通讯卡，它完成监控主机与各调节器的数据通讯；电子盘 PCD-890 为监控主机提供 4M ROM 和 4MS RAM，用于存放控制程序和过程数据。

生产过程的温度、流量、液位仪表的 4 ~ 20mA 电流信号，在检测站中经信号转换板转换为 1 ~ 5V 的电压信号，再由 3 块继电器隔离、信号放大及多路转换板 PCLD-779，送到监控主机的 PCL-81ZPG 的模拟量输入端。电机、电磁阀的工作状态（运/停），由安装在检测站内的 16 路光电隔离数字量输入板 PCLD-782，送到监控主机的 PCL-720 的数字量输入端。图 5-30 为过程检测站的构成示意图。



图 5-29 控制系统总体构成示意图



图 5-30 过程检测站的构成示意图

水相和油相流量配比调节系统由水相流量计、油相流量计、调节器、变频调速器构成。工作时，经过隔离的流量信号被送入调节器中，调节器根据配比要求作出油相增加或减少的控制策略。油相流量的改变由变频调速器调节油相计量泵的电机转速来实现。

乳化炸药厂有 7 个反应罐需要调节温度。温度调节系统由相应的温度传感器/变送器、调节器、蒸汽/冷却水电磁阀等构成。经过隔离的温度信号被送入调节器中，调节器根据设定值做出加热/冷却的控制策略。通过 SSR 固态继电器控制蒸汽/冷却水的电磁阀开启/

关闭。

监控主机的电机、电磁阀启停控制信号经 PCL-72C 的数字量输出端送到安装在控制站内的 16 路继电器，隔离数字量输出板 PCL-785 经 SSR 固态继电器输出驱动板，最后由控制电路控制各电机和电磁阀。图 5-31 为系统控制站构成示意图。

各主要生产过程，包括连续乳化（水相、油相的流量配比）、水相制备和储存、油相制备、两个系列的间断乳化及两个系列的乳化炸药的合成，分别由安装在调节站内的 8 个调节器调节。其中，SR25 调节器负责连续乳化的水、油两相的配比调节，调节输出通过变频调速器来调整油相计量泵的转速，另外 7 个过程均是调节温度过程，选用 SR53 调节器，调节输出通过 SSR 固态继电器调整电磁阀的开关时间实现。8 个调节器经 PCL-744 通讯卡与监控主机相连。图 5-32 为控制站系统构成示意图。

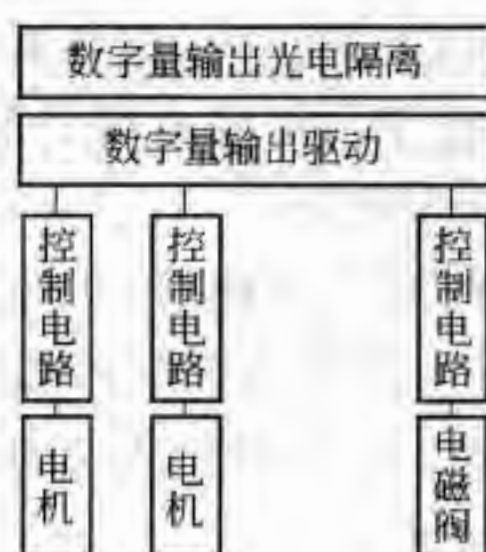


图 5-31 系统控制站构成图



图 5-32 控制站系统构成图

现场显示站是一个独立的信号隔离、数据采集和数据显示系统，它以单片机 8031 为核心，用 127mm（5"）的 LED 数码管作为显示单元，实时显示生产过程中的各参数，以指导现场操作人员的操作和生产监督。生产过程的 8 个温度信号集中在一个大显示屏上分两次巡回显示，液位、质量和流量信号均在仪表附近就地显示。现场数据显示系统与微机实时数据采集和控制系统并行工作，在保证两个系统数据一致性的前提下，每个系统都可以独立工作，这样就增加了炸药厂生产的可靠性和安全性。图 5-33 为现场显示站的工作原理图。

为了保证检测、控制、调节、管理等系统工作的同时性和短时性，监控主机的软件采用汇编语言和 C 语言联合编写，而现场显示站和调节站的软件应用汇编语言编写。

监控主机把数据采集、控制输出、通讯管理、数据更新、显示管理、键盘管理、打印



图 5-33 现场显示站工作原理图

管理、看门狗等工作化分为 24 个进程。监控主机工作时,“时间管理模块”根据实时钟的脉冲周期协调每个进程的工作,并通知“任务管理模块”哪个进程当时应该执行。“任务管理模块”检查目前监控主机的工作情况,判断此进程是否可以执行,同时将结果送给“处理器管理模块”。“任务管理模块”再依据“处理器管理模块”送来的信息决定该进程是投入执行还是中止。

生产过程中的 9 台设备的电机和 2 只电磁阀均由监控主机自动控制,其中电机包括水相制备罐搅拌电机、水相储存罐搅拌电机、油相制备罐搅拌电机、水相输送泵电机、水相计量泵电机、连续乳化器电机、乳胶输送泵电机和乳胶计量泵电机等,电磁阀包括原料水的电磁阀和柴油的电磁阀。监控主机通过控制这 9 个电机和 2 个电磁阀,来实现控制主要生产过程的顺序运行的任务。

监控主机定时收集生产过程的 18 个参数,随同另外生成的 15 个参数在大屏幕显示屏上以图表方式实时显示,并定时将这些数据连同时间存入 SRAM 之中,以备查询,另外打印机还以报表的方式定时输出。同时,操作人员可以通过监控主机修改系统的工作方式,检查系统的工作状态,监控主机还提供故障报警和紧急处理等操作。

另外,为了保证生产的正常进行,主要的制备罐(水相罐、油相罐)、储存罐(水相罐、油相罐、柴油罐)的液位需要自动检测和报警。同时,控制系统应该具有对原料消耗、成品炸药量、生产过程的主要参变量的记忆、输出功能,以备管理人员查阅。控制系统还应具有故障报警和自检功能,以指导操作人员操作和检修。

5.2.5 国外乳化炸药生产工艺举例

在美国、瑞典等国,乳化炸药的生产多数采用连续乳化生产工艺。现在列举几个实例以说明这种生产工艺的安排和设备。

5.2.5.1 瑞典尼特罗·诺贝尔公司的乳化炸药的生产工艺

该公司的乳化炸药生产工艺流程如图 5-34 所示。工艺过程基本上包括:制备两种预混合物;将这两种预混合物与适量的乳化剂连续混合乳化成乳胶基质,然后再掺和、包装。

如图 5-34 所示,在储槽 1、2 中配制无机氧化剂盐水溶液,用蒸汽盘管将硝酸盐和水的混合物加热(通常为 90℃ 或更高些),维持预定的温度使氧化剂全部溶解。储槽 1、2 的溶液是恒温控制的,并带有搅拌装置、测温装置和排料管。

氧化剂溶液泵过过滤器 3 用来除去固体物料与杂质。装置 4 是一高精度计量的正排量隔膜泵,用来泵送氧化剂水溶液。自裂盘 5 是为泄放过剩压力用的。过滤后的氧化剂溶液通过导管 6,输送到流量计 7。这样,既可以通过再循环导管 8 返回储槽 1 或 2,也可以通过单向阀 9 继续进入固定(静态)混合器 10。

在储槽 11 和 12(连续供给需设置两个以上储槽)中制备碳氢燃料混合液,用蒸汽盘管加热至 75℃ 左右。与储槽 1、2 相类似,储槽 11、12 也带有搅拌装置、测温和恒温以及排料管。燃料溶液由泵 14 泵过过滤器 13,以除去杂物。过滤后的燃料溶液通过导管 16 输送到流量计 17,可通过再循环导管 18 返回储槽,也可以通过单向阀 19 继续进入固定混合器 10。

乳化剂在储槽 21 中加热到 40℃。因乳化剂在高温时将随时间而发生分解,所以储槽 21 采用热水夹套控制恒温。乳化剂用计量泵 24 泵过流量计 27,这样既可以通过再循环导

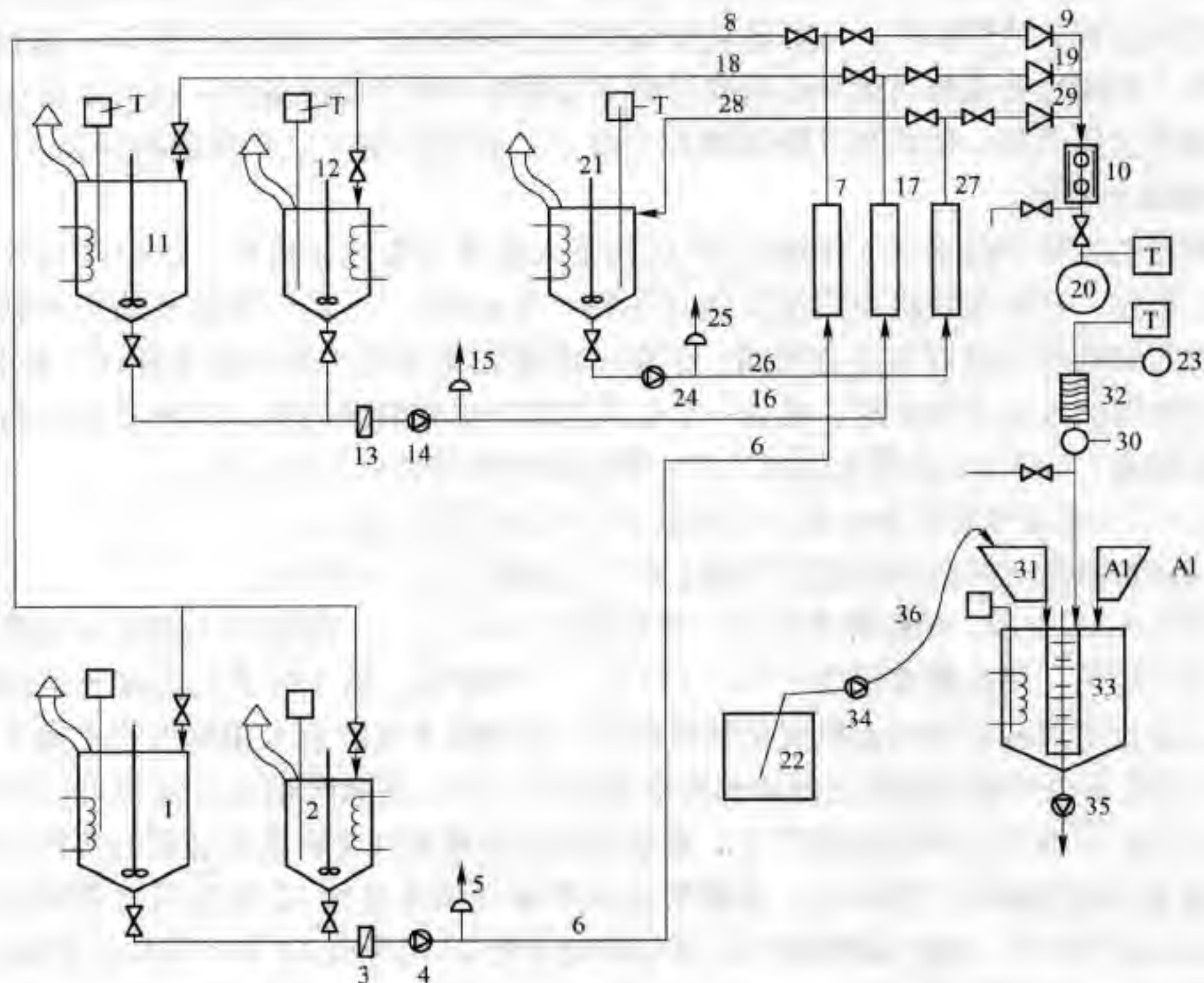


图 5-34 尼特罗·诺贝尔公司的乳化炸药生产工艺流程图示意图

- 1, 2—氧化剂水溶液储槽；3—水相过滤器；4—水相计量泵；5—水相自裂盘；6—水相导管；7—水相流量计；
 8—水相再循环导管；9—水相单向阀；10—固定混合器；11, 12—燃料溶液储槽；13—油相过滤器；
 14—油相计量泵；15—油相自裂盘；16—油相导管；17—油相流量计；18—油相再循环导管；
 19—油相单向阀；20—再循环混合器；21—乳化剂储槽；22—玻璃微球储槽；23—压力计；
 24—乳化剂计量泵；25—乳化剂自裂盘；26—乳化剂导管；27—乳化剂流量计；
 28—乳化剂再循环导管；29—乳化剂单向阀；30—压紧阀；31—螺旋给料器；
 32—隔爆器；33—掺和器；34—玻璃微球计量装置；35—空气压缩泵；
 36—真空导管；T—恒温控制器

管 28 返回储槽，也可以通过单向阀 29 继续进入固定混合器 10。

在一定的压力（约 98.07 ~ 196.13kPa，各种混合液经受的必须相等，以保持平衡。）作用下，燃料混合液按一定的比例先在管路中混合，继而与氧化剂盐水溶液按一定的比例同时进入固定混合器 10。混合液在这里平均滞留 4.5s，被乳化成 W/O 型乳胶基质，每分钟产量为 25 ~ 50kg。如果获得的乳胶基质是粗糙的，接着进入连续再循环混合器 20。混合器 20 有一夹在两盘之间的多叶片的搅拌桨。每个盘上有一系列的销柱，这些销柱与混合器壁上的销柱相互啮合。通过盘上的小孔使混合器中的物料在未出混合器之前再循环返回通过互相啮合的销柱，于是再循环混合作用就完成了。

在混合器 20 中形成的乳胶基质通过压紧阀 30 输送至掺和器 33。压力计 23 是为乳胶基质单向离开混合器 20 准备的，以保证混合物乳化到所希望的程度。如果乳胶遭到破坏，即氧化剂水溶液不乳化成由连续油相包裹的分散液滴的话，那么基质流过出口的泵送特征

将急骤变化,以致引起压力计显示的压力降低。在混合器 20 后面的导管是隔爆器 32,它是由聚乙烯制成的挠性软管。制好的乳胶基质通过隔爆器进入垂直掺和器 33。掺和器是为乳胶基质与封闭性含孔材料诸如玻璃或树脂空心微球相混合而准备的。也可以在这里添加粒状铝粉等金属燃料,使其与乳胶基质充分混合。微球是用一只双螺旋给料器 31 从储槽 22 添加到掺和器的。

掺和好的乳化炸药用空气压缩泵 35 将其泵入立式药卷包装机中,以包装成各种规格的药卷。据称,这种包装机是根据罗达贝尔特(Rotabelt)小直径药卷装药机改制的,其基本原理与装药动作过程与后者相同,但是考虑到乳化炸药的外观黏度特性,将装药管、塑料筒或纸筒改成上下直立的,成为一个立式的罗达贝尔特装药机。这种立式装药机的装药效率比较高,4000t/a 的乳化炸药工厂一般需要两台装药机与之匹配。

5.2.5.2 美国阿特拉斯火药公司的乳化炸药连续乳化生产工艺

美国阿特拉斯火药公司的乳化炸药生产工艺流程如图 5-35 所示。

正如图 5-35 所示,硝酸铵水溶液(含硝酸铵 93% 左右)的储箱 1 通过水相蒸汽加热盘管 2 进行加热,使其温度保持在 82~143℃。一般地说,整个体系的温度要求保持得足够高,以防止水溶液中浓的无机氧化剂盐析晶。硝酸铵水溶液由水相输出管 3 通过水相泵 4 经水相导管 5 和 6 输送到氧化剂盐水溶液配制箱 7 中。高氯酸钠水溶液也可以通过导管 9 和 6 以及泵 10 加到水相配制箱 7 中,高氯酸钠水溶液是在带有搅拌装置和蒸汽加热盘管 11 的高氯酸钠配制箱 8 中制备的。高氯酸钠水溶液再循环导管 12 可以用来使过量的高氯酸钠溶液返回到 8 中。固体硝酸钠可以从硝酸钠储箱 13 经导管 14 和 6 添加到配制箱 7 中。配制氧化剂盐水溶液所需添加的水,可以经过水计量装置 15 按控制方式用水管 16 加水。

配制箱 7 安装在测压计 17 之上,该测压计能自动监测氧化剂盐水溶液配制箱 7 中氧化剂盐水溶液的质量。当配制箱 7 中已经积存于预定量的氧化剂水溶液时,测压计 17 就会自动地关闭与其相连的泵送装置 4 和 10。搅拌装置 18 用以保证在配制箱 7 中制备各种无机氧化剂盐的均质溶液。加热盘管 19 用来加热无机氧化剂盐溶液,使其保持在 88℃ 上下。硝酸铵溶液储存箱 1,高氯酸钠配制箱 8 和氧化剂溶液配制箱 7 中的温度可以通过各自的温度自动记录控制装置(TRC)来加以控制。

配制箱 7 中的无机氧化剂盐溶液经输出管 20,输送泵 21 和导管 22 输送。过滤装置 23 是滤网式或织物式过滤器,用以过滤掉任何粒状污物和未溶解的氧化剂盐。过滤后的无机氧化剂盐溶液将通过导管 24 输送到氧化剂盐溶液储存箱 25 中。为了保持适当的温度,储存箱 25 也装有搅拌装置 26 和加热盘管 27。如果需要的话,可以通过水计量器 28 和水管 29 把水加到储存箱 25 中。计量泵 30 是一种高精度的正排量薄膜泵,泵送精度约 $\pm 1\%$,用以输送氧化剂盐溶液。当溶液离开计量泵 30 时,双路过滤器 31a 和 31b 用来过滤无机氧化剂盐溶液。使用双路过滤器可以减少每个过滤器的过滤量,并增加过滤器清洗作业之间的运行时间。同时,两个过滤器可轮流运行,因而不会中断生产。为了衰减由计量泵 30 产生的压力脉冲,在生产线上设置了蓄能器 32,它包括空气压缩机 33 和压力测量装置 34。氧化剂盐水溶液通过给料管 35(其上带有热水套 36),计量装置 37 等输送到连续再循环混合器 38 中。安全阀 39 通过排放管 40 保证把系统中过高的压力或过多的无机氧化剂盐溶液释放掉。自裂盘 41 是供无机氧化剂盐溶液流量过大时的紧急释放之用。单向阀 42 防止燃料混合液回流到该系统的氧化剂溶液中而使其污染。

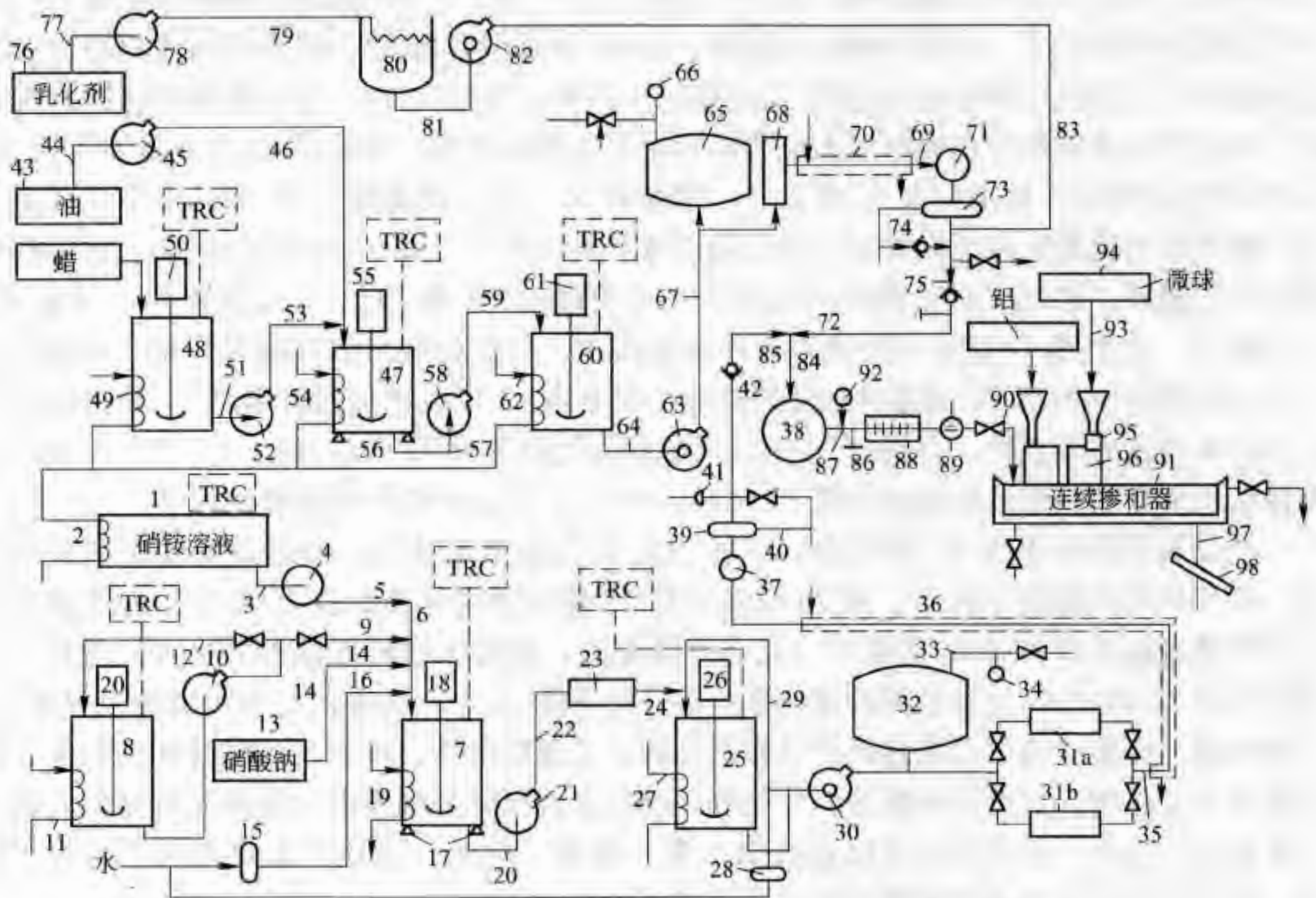


图 5-35 阿特拉斯火药公司的乳化炸药生产工艺流程图

1—硝酸铵水溶液储存箱；2—水相蒸汽加热盘管；3—水相输出管；4—水相泵；5、6—水相导管；7—氧化剂盐水溶液配制箱；8—高氯酸钠水溶液配制箱；9、24、72、83—导管；10—泵；11—蒸汽加热盘管；12—再循环导管；13—硝酸钠储箱；14—硝酸钠导管；15—水计量装置；16—水管；17—配制箱7的测压计；18—氧化剂盐水溶液配置箱的搅拌装置；19—7的加热盘管；20、21、22—氧化剂水溶液的输出口、输送泵和导管；23—水相过滤装置；25—氧化剂水溶液储存箱；26—储箱25的搅拌装置；27—加热盘管；28—水计量器；29—水管；30—正排量薄膜计量泵；31a、31b—双路过滤器；32—蓄能器；33—空气压缩机；34—压力测量装置；35—水相给料管；36—给料管35上的热水套；37—计量装置；38—连续再循环混合器；39—安全阀；40—排放管；41—自裂盘；42—单向阀；43—储油箱；44、46—油导管；45—油泵；47—燃料配制箱；48—熔蜡箱；49—熔蜡箱的加热盘管；50—熔蜡箱的搅拌装置；51—蜡输出管；52—输蜡泵；53—液蜡导管；54—配制箱47的加热盘管；55—燃料配制箱的搅拌装置；56—油、蜡泵送的测压计；57—燃料输出管；58—燃料输出泵；59—燃料输送导管；60—燃料储存箱；61—储存箱60的搅拌装置；62—储存箱60的加热盘管；63—燃料输送泵；64、67—燃料液导管；65—蓄能器；66—压力测量装置；68—燃料液过滤器；69—滤后燃料液导管；70—热水夹套；71—计量装置；73—安全阀；74—自裂盘；75—单向阀；76—乳化剂备用箱；77、79—乳化剂导管；78—乳化剂输送泵；80—乳化剂储存箱；81—输出管；82—乳化剂计量泵；84—水相、油相混合导管；85、86—温度传感器；87—乳胶输出管；88—隔爆器；89—压紧阀；90—乳胶导管；91—连续掺和器；92—压力测量装置；93—真空管道；94—微球储存器；95—螺旋给料装置；96—皮带秤；97—成药导管；98—筛网

在生产线上设置储油箱43，以便通过油导管44和油泵45向该系统供油。油通过导管46泵送到燃料溶液配制箱47中。由于蜡在常温下是固体，故设置熔蜡箱48。熔蜡箱48带有蒸汽加热盘管49和搅拌装置50，以便使蜡熔化。液态蜡通过输出管51和泵52经导管53泵送到配制箱47中。配制箱47也带有蒸汽加热盘管54和搅拌装置55，以使油—蜡混合物的温度保持在它的凝固点之上，并混合均匀。测压计56用来自动控制泵油装置45和搅拌装置50。当预定质量的燃料组分已经输送到燃料配制箱47中时，这些泵送装置会

自动停机。燃料组分可以通过输出管 57、输出泵 58 和导管 59 输送到燃料储存箱 60 中。为了保持必要的温度,该储存箱装有搅拌装置 61 和加热盘管 62,储存箱内燃料溶液的温度应保持与上述氧化剂溶液的温度大致相同。这样,当燃料组分与氧化剂溶液组分混合时,氧化剂溶液不致冷却而造成不应有的无机氧化剂盐结晶。输送泵 63 是正排量薄膜泵,燃料溶液经导管 64 输送到泵 63 的入口。蓄能器 65、压力测量装置 66 和压缩空气源是为减小燃料组分流动脉冲而设置的,它们用以减小经过燃料导管 67 流到过滤器 68 的燃料溶液产生的脉动。过滤后的燃料组分经导管 69 (装有热水夹套 70)、计量装置 71、导管 72、安全阀 73、自裂盘 74 输送到连续再循环混合器中,与氧化剂水溶液混合乳化。计量装置 71 用来控制通过导管 72 的燃料组分的流量。安全阀 73 可以把通过计量器 71 输送的燃料组分过高的压力泄放掉。自裂盘 74 用以紧急释放流经导管 72 的过高压力。万一出现回流而使无机氧化剂盐溶液回流到导管 72 中时,单向阀 75 保护燃料管线免受污染。

乳化剂是乳化炸药的关键组分,又不宜经受长期加热处理,为此设置乳化剂备用箱 76,乳化剂从该箱经导管 77、泵 78 以及导管 79 输送到乳化剂储存箱 80 中。储存箱中的乳化剂通过输出管 81 和计量泵 82 (正排量隔膜型) 被输送到乳化剂导管 83 中。乳化剂导管在导管 72 和 35 的交会处附近接到燃料组分的导管 72 上,并在此与燃料溶液组分相混。一般地说,许多非离子型乳化剂经受相当高的加工温度的话,就会发生随时间的分解。因此在生产工艺中,要在燃料溶液组分与氧化剂盐水溶液组分刚要混合形成乳胶基质之前加入乳化剂。当然,乳化剂也可以直接加入混合器中。但是,乳化剂最好先与燃料组分相混,然后再与氧化剂水溶液相混形成乳胶 (W/O)。

氧化剂水溶液和燃料混合液经过导管 84 被输送到混合器 38 中,温度传感器 85 和 86 分别与混合器 38 的出入口相通,以监控混合器内的加工状态,万一混合器内发生机械故障时可以作报警装置用。实践表明,连续再循环混合器 38 用以形成稳定的 W/O 型乳胶基质。该混合器使物料在一系列相互交织的销柱上连续再循环,以便在有乳化剂的情况下,使燃料组分和氧化剂溶液充分混合。同时,该混合器依靠夹在两盘之间的一个多叶片的桨来完成这种搅拌作用,并使物料在其中停留恒定的时间。它的每个盘上有一系列的销柱,盘上的销柱与混合器外壳上的销柱相啮合。由于盘上有小孔,可以使混合器中的物料在排出混合器之前通过相互啮合的销柱来回再循环,以完成再循环混拌作用。例如,切默特龙有限公司 (Chemetron Inc.) 生产的商标为 Votator CR mixer 的连续再循环混合器的参数是:搅拌桨直径 152mm (6in),转速为 1400r/min,压力为 235.36 ~ 274.59kPa,物料的平均滞留时间约为 4.5s。通过这种混合器的混拌作用,使燃料溶液组分 (包括乳化剂) 与无机氧化剂盐水溶液混合得极为均匀,并保证生产出稳定的 W/O 型乳胶基质。

在混合器 38 中形成的乳胶基质经输出管 87、隔爆器 88、压紧阀 89、导管 90 输送到连续掺和器 91 中。压力测量装置 92 应与压紧阀 89 (用以调节混合器的压力) 自动相连,以使压力保持在 235.36 ~ 274.59kPa。同时装置 92 也用来监控离开混合器 38 的乳胶基质,如果乳胶基质质量达不到所要求的程度或被破坏的话,即如果氧化剂盐水溶液不逐渐乳化成由连续油相包裹的分散液滴的话,基质流过输出管 87 的泵送特性将急骤变化,引起压力测量装置 92 所示的压力降低。于是通过人工检查,或通过自动装置来切断不合格乳胶的排出,同时采取适当补救措施,既改善新形成的乳胶质量,又控制压紧阀 89,以免污染下段生产管线中的产品。

隔爆器 88 基本上是一般的挠性导管，它是为防止混合器 38 或导管 87 中引起的爆燃传播到连续掺和器中而设置的。一般地说，隔爆器 88 可由任何化学惰性的弹性物质（如，橡胶、聚乙烯或是这些材料的合成物）来制造，要求这些物质不但能够承受加工过程中所施加的温度和压力，而且能抵抗在其中通过的乳胶基质的化学作用。例如，一种内径为 38mm (1.5in)、长度约 457mm (18in) 的聚乙烯挠性导管（带有一加固胶涂层）就是这种隔爆器的一种典型代表。

连续掺和器 91 是供乳胶基质与诸如玻璃或树脂微球之类的封闭性空心材料的混合之用的。如果需要的话，也可以添加粒状铝粉等固体燃料。在这里乳胶基质与这些固体物料混合得相当均匀。应该指出，严格控制与乳胶基质混合的微球数量与质量，对于能否获得合格质量的产品是个关键。微球通过真空管道 93 加到掺和器中，真空管道 93 是从储存器 94 中吸取微球的。一般地说，微球在储存器 94 中至少应有 4min 的滞留时间，以允许除掉气体并封存在储存器 94 中。经过如此处理的微球，其流动特性就变得与正常的固体物料一样。螺旋给料装置 95 是螺旋片啮合的双螺旋型的，能较好地控制沿其流动的微球流量。它从储存器 94 中把微球输送到皮带秤 96 上，继而进入掺和器 91 中。根据需要，供给的微球既可以按体积控制，也可以按质量控制，以保证生产出具有已知密度的产品。

最终制成的 W/O 型乳化炸药通过导管 97 和筛网 98 从掺和器 91 中排出，并输送到药卷装药机。根据需要，将其包装成不同规格的纸药卷或塑料药卷，然后送上皮带运输机经冷冻室冷却后，装箱捆扎送入仓库储存。

5.2.5.3 加拿大工业有限公司乳化炸药的生产工艺

图 5-36 是加拿大工业有限公司的乳化炸药连续乳化生产工艺流程图。

氧化剂盐水溶液配制罐 1 带有搅拌装置和加热盘管。在搅拌和加热的情况下，破碎后的硝酸铵等无机氧化剂盐与水按比例添加到配制罐 1 中，并加热至 95 ~ 105℃ 使氧化剂盐全部溶解。燃料溶液配制罐 2 也带有搅拌装置和加热盘管。将油、蜡等组分加热至与氧化剂盐溶液大致相同的温度，使其呈液态。乳化剂泵经输送管 6，与输送管 5 中的燃料溶液按一定比例先混合。如此获得的混合液泵经管线，与氧化剂盐水溶液按预定的配比相混，并迅速进入连续掺和器 10 中。混合液在这里既经受多叶片搅拌桨的作用，又在一定压力下返回通过互相啮合的销柱，使其混合的极为均匀，形成稳定的 W/O 型乳胶基质，并通过监控系统检测乳胶基质的质量，以保证乳胶基质始终保持均

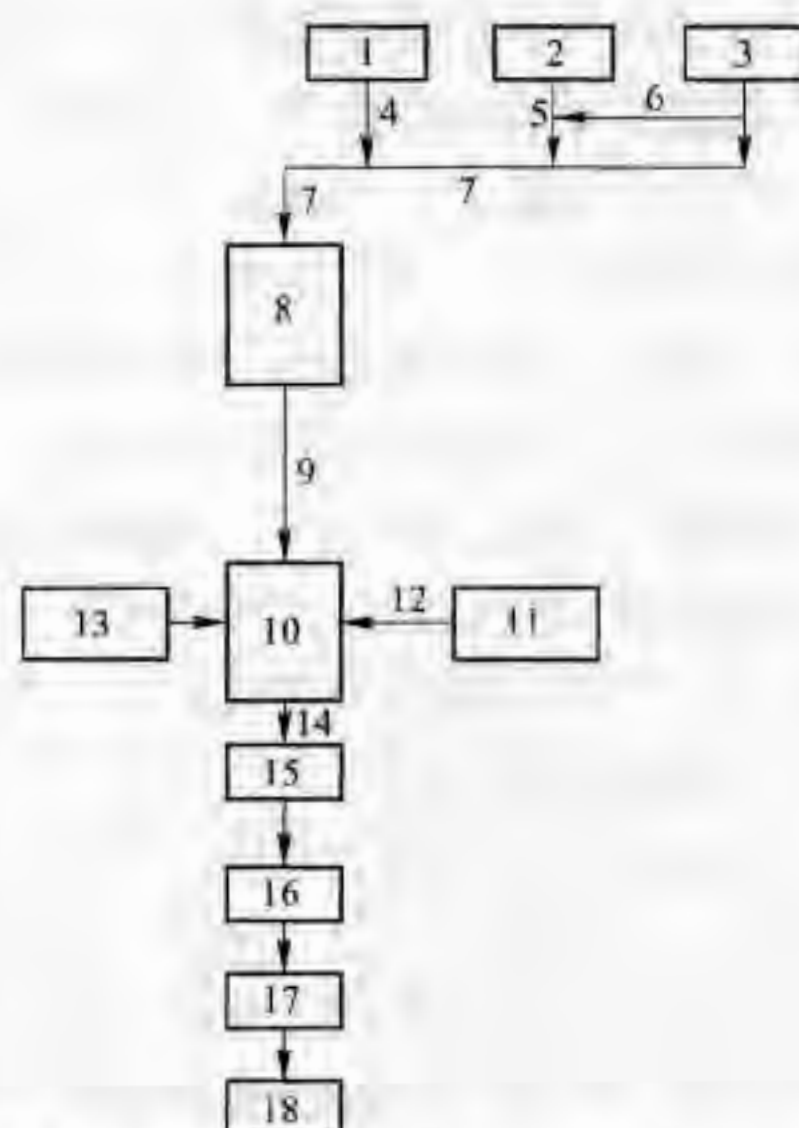


图 5-36 加拿大工业有限公司的乳化炸药连续乳化生产工艺流程图

- 1—氧化剂盐水溶液配制罐；2—燃料溶液组分配制罐；3—乳化剂储存罐；4—氧化剂盐溶液输送管；5—燃料溶液输送管；6—乳化剂输送管；7—混合溶液输送管；8—连续混合器；9—乳胶基质输出管；10—连续掺和器；11—玻璃或树脂微球储存箱；12—微球真空输送管；13—铝粉储存箱；14—乳化炸药输出管；15—乳化剂储槽；16—药卷（或装袋）装药机；17—冷却装置；18—药箱捆扎机

一的程度。如果一旦出现不正常的现象,监控系统就会发出警告信号,以便采取应急措施,防止污染已经制备好的产品。

制备好的乳胶基质泵经输出管 9 进入连续掺和器 10。储存箱 11 中的玻璃或树脂空心微球通过真空输送管 12 按一定的流动特性输送到掺和器 10 中。如果需要的话,储存箱 13 中的铝粉也按比例输送到掺和器 10 中。在这里借助桨叶的搅拌作用,乳胶与微球、铝粉等固体干料混合均匀,获得最终的乳化炸药成品。这种黏稠状的乳化炸药成品被泵送到药卷装药机的料斗中,根据需要包装成不同规格的纸药卷或塑料药卷。这些药卷经冷却至常温后,装箱送入仓库储存备用。

5.3 微机测控系统

5.3.1 概述

乳化炸药间断式生产中,比较容易实现油、水两相的准确定量,而连续化生产工艺中要连续不断地向乳化设备中加入油相和水相进行乳化,在此过程中能否按配方要求实现两相准确定量,就成为生产出合格产品的关键。同时,为了确保生产线的先进性和可靠性,提高乳化炸药产品的质量和稳定性,提高劳动生产率,降低乳化炸药生产成本,提升企业的生产管理水平和竞争能力,不仅在设备选型、自动控制仪器仪表的选择和安装方面需要作精心的设计与施工,而且在生产工艺的控制方面也要做大量工作。自动化控制不失为一种很好的解决方法。这是因为,只有设置自动控制系统,才能对生产过程中的有关参数,如流量、温度、压力等进行实时监视和控制,始终使这些参数控制在工艺允许的范围内,从而确保生产出质量稳定的合格产品。

著者和章士逊、程宏盛、张登泰等人分别对微机测控乳化炸药连续乳化工艺与设备进行了有益的尝试与研究,并先后在蒙古国额尔登特公司露天矿乳化炸药厂、浙江利民化工有限公司、江苏金雷化工有限公司、大连市 614 厂、首钢矿业公司炸药厂、武钢大冶铁矿炸药厂和海南铁矿炸药厂获得了推广应用。

微机自动控制系统生产线具有如下优点:实现高产量与连续化;保证油、水相流量的计量准确;对温度、压力、流量、液位等工艺参数进行实时监测与调整。实践表明,由微机控制的连续化炸药生产线生产的多品种炸药,其质量符合国家标准,完全能满足各种爆破使用要求,取得了良好的爆破效果,降低了炸药单耗及爆破成本,经济效益和社会效益十分明显。

乳化炸药生产工艺技术与生产装备日益完善,而微机(PC)控制系统的应用,则使乳化炸药生产的自控程度趋向智能化。微机控制系统主要由工业控制机、监视器、可编程控制器、变频调速器、传感器和各种变送器执行机构等硬件和控制软件组成。它实现了连续化生产全部过程的自动控制,备料及出料过程的部分自动控制,提高了系统运行的稳定性和可靠性,保证了生产过程的安全运行。其主要特点是:采用计算机集中控制,产品质量稳定可靠;大产能;安全环保;适应于多系列乳化炸药产品的生产。集自动与手动、控制与管理、报警与连锁等功能于一体,运行安全可靠。对于提高我国乳化炸药的生产能力、为企业创造良好的经济和技术效益,具有很好的促进作用。该系统主要包括生产过程

参数检测显示系统；油、水相溶液流量及配比控制系统；设备远程启停及状态返回控制系统的工艺流程图显示；生产、设备、报警数据采集显示、打印管理、系统运行管理，以及工业电视监控系统等。该系统能够实时采集并自动记录各生产数据，并形成历史数据库，可随时查询、打印、分析任何时间段的生产情况，作为生产决策部门质量分析和改进生产工艺的可靠依据，为强化生产管理提供了科学手段。从而，提高工艺水平，稳定产品质量，提高原材料利用率，节约能源，降低生产成本；先进的控制程序与高可靠性的硬件，保证了生产过程严格按设定的工艺参数执行；辅助生产管理，主要表现在：在减轻工人操作强度的同时，可增强工人的工作责任心，水、电、气（汽）的消耗计量更准确，方便成本的控制和核算。

工艺流程设备的运行状态及主要工艺参数（温度、压力、流量等），在工艺流程图中用动画方式直观、形象地显示出来。同时，对整个生产过程进行工业电视监视。生产工房安装有摄像头，通过视频电缆与控制室的电视机相连，在控制室装有电视画面切换装置，可以根据需要切换画面，对生产工房的生产情况进行远距离电视监控。在控制室可以随时观察各关键点的温度、流量、压力、变频速度、产能、物料配比等的实际参数，并根据实际情况通过计算机用户界面，适时、方便地调整和修改，从而直接控制各设备的运行。强化监控、报警、连锁保护手段，确保安全生产。如对精乳机的电机功率、系统的工作压力、介质流量、基质温度、冷却水流量等多种参数进行实时监测，出现异常则自动报警直至连锁控制、强行停车。对生产工艺中的主要设备实现了集中控制操作，既可以单个设备独立起停，又可以实现生产设备按工艺的要求进行自动开车和自动停车。

微机测控连续乳化工艺与设备的实质，就是以连续乳化器、掺和器和微机测控系统为核心，配以交流变频调速器控制的各相计量输送泵、流量计等将各原料连续地按比例泵入连续乳化器中，在乳化器复变叶轮的强烈剪切作用下形成油包水型乳胶基质，经乳胶输送泵将乳胶基质连续输入掺和器中，与输入掺和器中的密度调整剂或其他的添加剂均匀混合制成乳化炸药，散装或包装使用。连续乳化工艺与设备流程示意图如图 5-37 所示。

在这种工艺中，各相溶液输送精度和配比是通过各相流量计的检测信号输入计算机进行测算，再反馈至交流变频调速器控制各相计量泵构成微机测控闭环系统，从而使各相流量配比能始终准确地保持在设定的误差范围内，保证了炸药质量的稳定性。

各相溶液、半成品和成品的温度采用微机检测，以使实际操作人员能按设定的温度要求正确地控制和调节，特别对水相溶液、乳胶基质和乳化炸药出口等处采取了微机自动控制其冷却和加热系统，使温控更加有效。

一般地说，设备配置既要满足工艺流程的要求，又要很好地考虑安全规范的有关规定和厂房条件的具体情况。图 5-38 是在此基础上将设备按原料破碎、输送、溶化、乳化、掺和和包装等工序组成的典型配置。

自动控制技术在乳化炸药生产中的应用，是在 20 世纪 90 年代开始得以发展的，同时由于各乳化炸药生产厂家有自己独特的工艺、环境、设备装置，且技术人员和操作人员的知识水平和业务素质有差别，因此开发出的控制系统及设备各有千秋，不尽完善。只有结合国内乳化炸药行业的实际情况与行业经验，并针对乳化炸药生产的特殊性，才能有针对性地开发出适应我国特色的乳化炸药行业自动控制系统。著者通过大量的归纳和分析，总结出乳化炸药生产自控系统的基本要求如下：

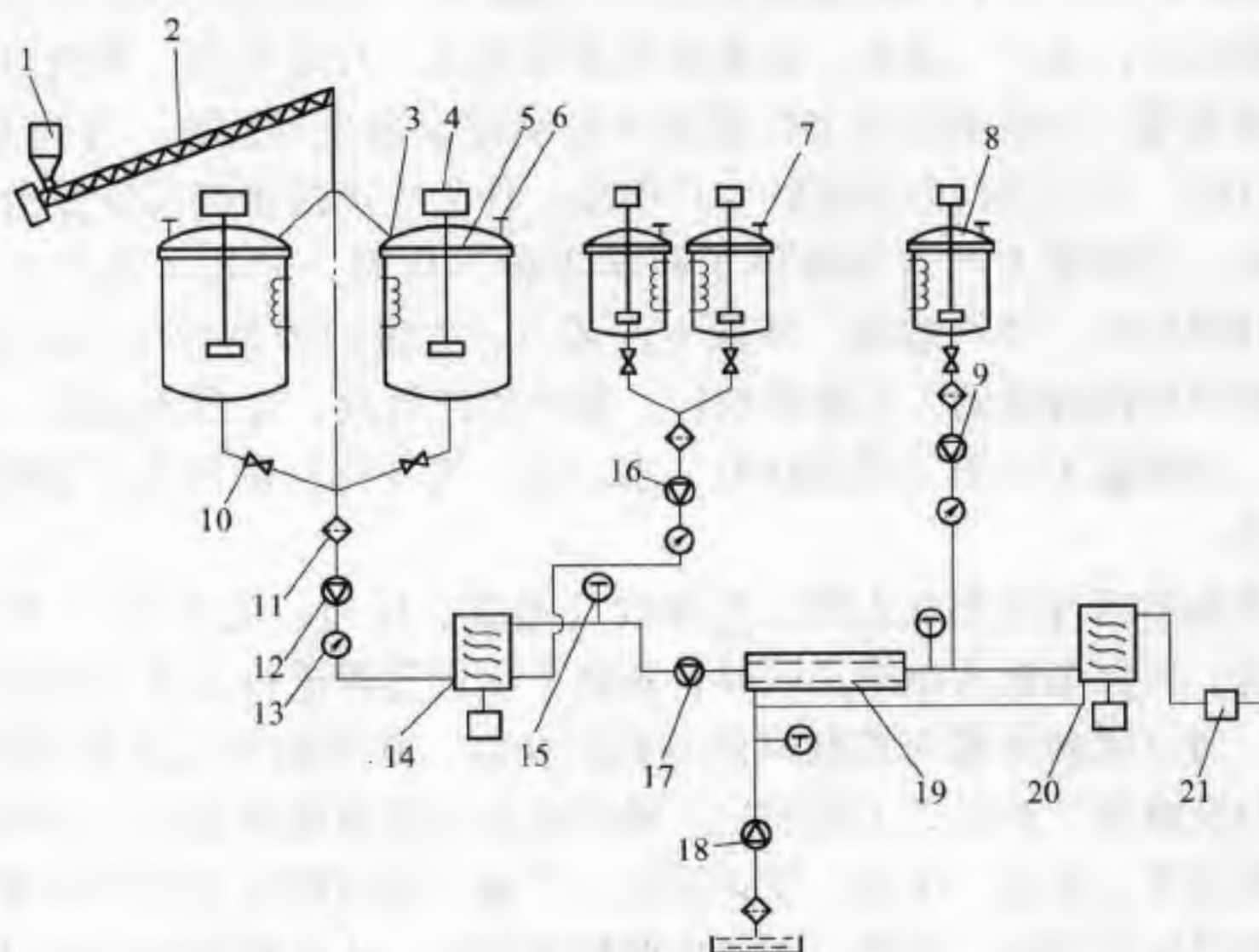


图 5-37 连续乳化工艺及设备流程示意图

1—破碎机；2—螺旋输送机；3—蛇管；4—搅拌器；5—水相储存罐；6—温度计；7—油相罐；8—发泡罐；
9—发泡计量泵；10—管路阀系；11—过滤器；12—水相泵；13—流量计；14—乳化器；15—温度仪；
16—油相泵；17—乳胶泵；18—水泵；19—冷却器；20—混合器；21—包装机

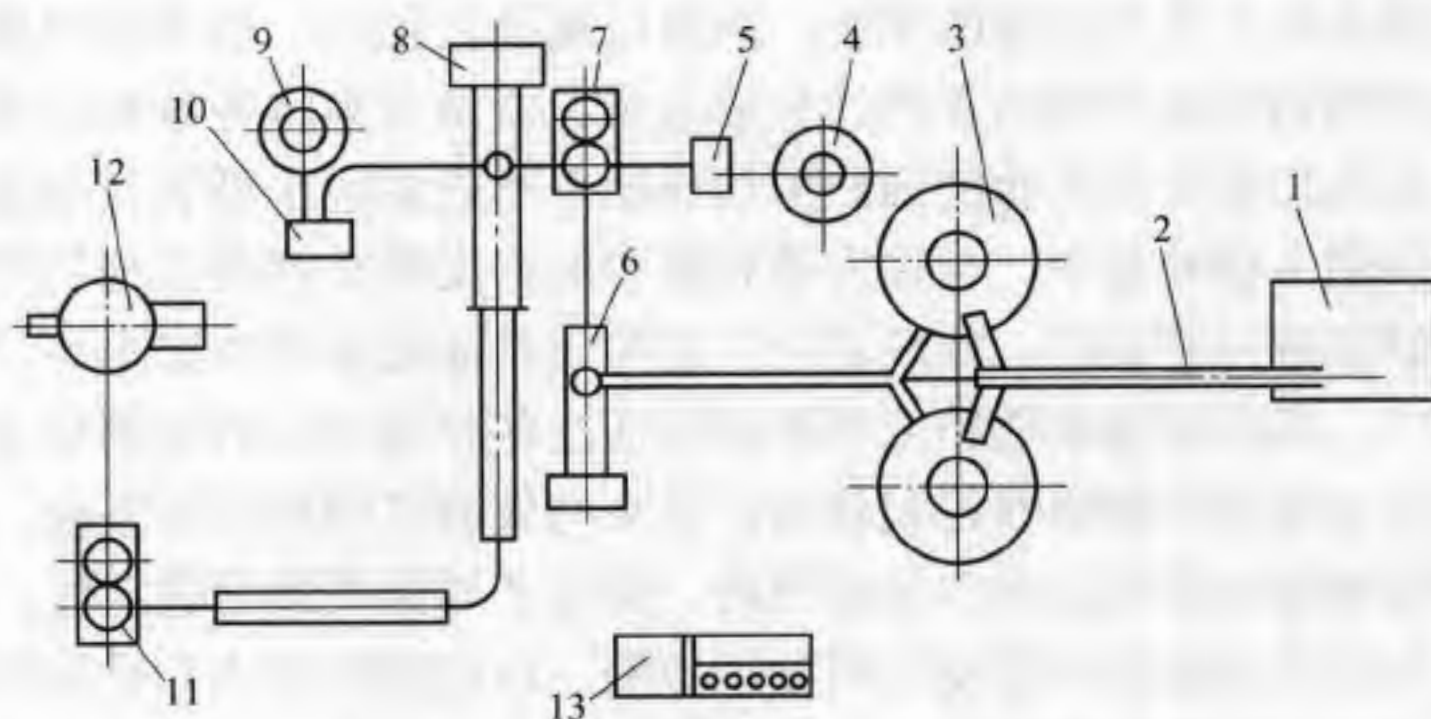


图 5-38 各种设备配置连接示意图

1—硝酸铵破碎机；2—干料输送机；3—氧化剂水溶液制备储存罐；4—油相物料（包括乳化剂）
混制储存罐；5—油相溶液泵送计量系统；6—水相溶液泵送计量系统；7—连续乳化器；
8—乳胶基质泵送计量系统；9—密度调节剂制备储存罐；10—密度调整剂泵送
计量系统；11—掺和器；12—药卷装药机；13—微机测控装置

(1) 控制系统必须操作简便、易懂易学、使用灵活。要求计算机控制系统应具有完善的中文操作界面，面向工艺人员设计，不需要计算机方面的专门知识即可方便地操作。

(2) 系统采用模块结构设计。要求系统硬件的互换性、软件的可扩充性及元器件的可靠性要强，特别是对乳化、敏化这种与安全生产息息相关的过程，要求其元器件的响应速

度要快,且必须具有本质安全性和满足相关部门的安全标准要求。

(3) 自动化程度要高,自控设备运行的费用要低,易耗件要求有较高的通用性。油相和水相各种组分按照质量配比的设定值进行自动配料,精度应不大于 $\pm 1\%$;温度测量和控制精度应不大于 $\pm 1^\circ\text{C}$;破碎机、螺旋给料机、混制包装设备应根据工艺要求按顺序和时间间隔自动启动和停机;流量的测量和控制精度应不大于 $\pm 1\%$;混制包装时,下列任一情况出现均应自动停车,并有相应的报警提示,即:油相制备罐、水相储存罐或发泡剂罐缺料,油相齿轮泵、水相螺杆泵、发泡剂计量泵发生故障或管道堵塞,使任一相的流量建立不起来,油相齿轮泵、水相螺杆泵、中继泵、1号成品泵或2号成品泵等变频调速系统发生故障,炸药缓冲罐料位达到上限值等;按照包装机的实际包装能力自动调整产量,以实现全线生产自动化。

(4) 要具备完备的生产数据记录功能。系统应为操作者提供现场的运行数据和报警数据,提供全程的运行曲线,以便操作者进行观察、分析、调整。提供专用的历史数据查阅程序和报表打印程序,以便于分析改正生产过程中存在的不足。

(5) 具有可靠的安全自动连锁装置。要达到安全连锁的可靠有效,监视设施就必须灵敏可靠,安全连锁执行元件必须执行有效。安全连锁是根据监视元件监视的结果,系统自动作出紧急停车、一般停车、报警提示、自动跟踪调整处理的行为。由此可见,安全连锁是连续化生产的根本保证。

(6) 工艺参数的自动跟踪调整系统。当工艺参数发生变化时,自控系统将自动跟踪并做好适时判断,同时通过 PLC 或者 PID 进行调整。另外,自控系统还能实现炸药配方自动调整和流量的自动跟踪调整。当流量不合要求时,系统将通过 PID 调节而源源不断地生产出合格的产品。

(7) 合理的安全体系。乳化炸药生产厂家应结合日常管理的经验,对生产设备、控制点数、操作人员进行合理的划分,给予不同的操作权限与操作等级,从制度上保证生产可靠、运行安全。

根据国内乳化炸药生产中自控系统的现状,基本上可划分为 3 个档次:

(1) 半自动控制方式(或集中手动控制方式)。该自控方式以马赛克模拟屏为代表,系统结构如图 5-39 所示。其主要特点是控制室内设有模拟屏,现场仪表采集的温度、压力、液位、流量等信号通过变送器输送到模拟屏上进行显示;在模拟屏上设置有设备的操作按钮和显示设备的运行状态指示灯,阀门多采用气动或电动自动阀门。操作人员观察模拟屏上显示的各种温度、流量、压力、液位等过程参数和电机、阀门的开启状态,对生产过程进行监控。同时,操作人员根据显示的现场参数与工艺要求参数对比,在模拟屏或操作台上遥控设备的启停从而满足工艺要求,生产中的关键数据由人工记录。但由于需要操作人员的频繁介入,乳化炸药的质量有较大波动,工人的劳动强度也比较大。自动化生产线的研制初期,国内中小型乳化炸药厂家较多采用此种自控方式。



图 5-39 模拟屏控制方式

(2) 微机数据采集方式。进入 20 世纪 90

年代，随着个人计算机的高速发展，计算机在乳化炸药生产中得到使用，系统结构如图 5-40 所示。其主要特点是控制室内设有个人计算机，现场仪表采集的温度、压力、液位、流量等信号通过变送器传送到计算机的模拟输入板卡上；计算机会在显示屏上显示生产现场的运行数据和设备的运行状况。同时生产中的运行数据可以保存在计算机的硬盘上，无需人工记录，并且可以用打印机报表输出，以供操作人员查询。该控制方式要求设计者具有较强的计算机硬件和软件知识，同时又需要有较丰富的工艺经验，这样才能设计出较好的控制系统。另外，操作者也必须要有较高的计算机知识以适应系统运行的要求，同时操作人员根据显示的现场参数与工艺要求参数对比，在操作台上控制设备的启停。由于计算机运行操作系统容易出问题使得计算机发生停机，同时输入输出板卡的质量问题也会使系统发生故障，因而这种方式已逐渐被集中控制系统分布式控制方式所代替。



图 5-40 PC 数据采集方式

(3) 分布式控制方式。集散控制技术在其他领域的成功应用，使得在乳化炸药生产中利用该技术开发一些有较高水平的控制系统成为可能，系统结构如图 5-41 所示。其主要特点是自控系统能完成从配料、生产到包装整个过程的控制，生产过程中的运行参数分别传送到可编程控制器、智能仪表，同时通过它们控制现场设备的运行。通过现场总线实现可编程控制器、智能仪表和上位计算机的联系，上位计算机能全程显示生产过程的运行数

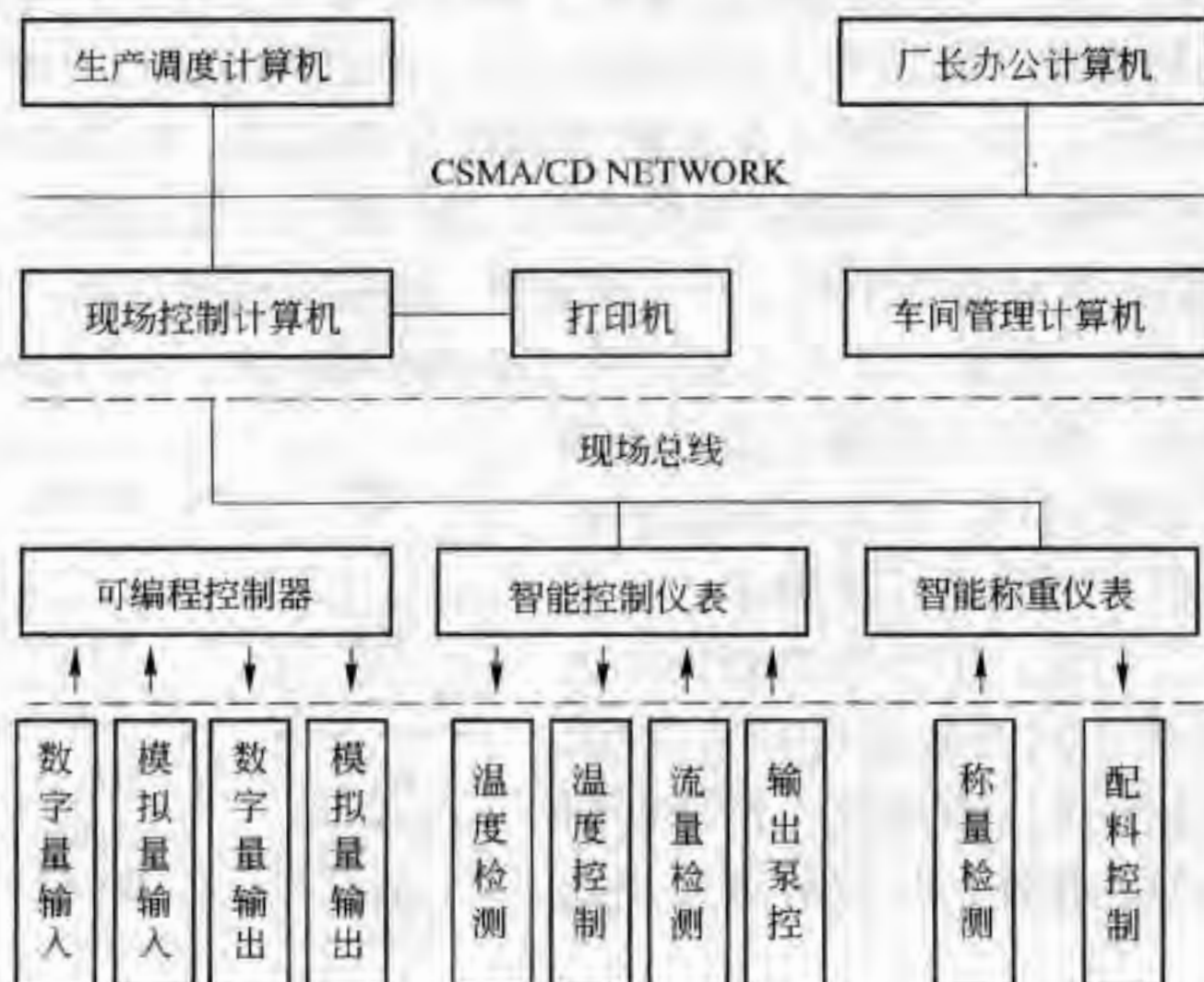


图 5-41 DCS 控制系统的组成

据,并且能保存数据和报表输出。同时,上位计算机还能发出不同的控制命令来控制设备的运行。上位计算机还能通过局域网和生产厂家的其他计算机联系,以提供给主要管理人员相关的数据。在运行过程中,当上位计算机出现故障时,并不影响系统的运行。因而,这种方式已经逐渐被广大厂家采用。

目前,国内乳化炸药生产自动控制技术发展很快,已基本上满足了乳化炸药的生产及工艺要求,但由于乳化炸药本身的性质和生产的特殊性,该系统仍存在如下的不足:

(1) 高黏度乳胶基质流量的检测问题。由于乳胶基质的高黏度,目前还没有一种较好的流量检测办法,使得化学发泡剂的加入方式只能根据水相或油相流量的变化来加入,这种加入方法其实是不能真正反映基质的流量的,存在着一定的滞后性。

(2) 油相、水相加温超调问题。在水相、油相配料加温过程中,由于罐的加温惯性,使得系统存在着超调,采用模糊控制方法是抑制超调现象的有效措施。

(3) 小流量检测问题。由于化学发泡剂、催化剂等物料的流量小,难检测,如何检测小流量是乳化炸药生产必须解决的问题。

(4) 乳胶基质的冷却自动控制问题。当乳胶基质温度发生变化时,系统如何根据产能大小和冷却水的温度自动调整冷却水的流量,以确保冷却后的基质温度符合敏化的要求,也是控制系统中的一个重要问题。

(5) 在线检测问题。目前还不能实现基质的黏度、炸药密度等这些对成品质量影响较大的性能参数的在线检测。

总的来说,自动控制的努力方向应该是提高自动监测和控制的灵敏度,实现自动加料和精确计量。当出现工艺参数变化时,保证自动跟踪调节的准确性和在线实时性。提高自动控制的程度,减少生产操作人员,实现安全生产和文明生产。乳化炸药生产自控系统的发展趋势及展望:

(1) 对乳化、冷却、装药工序进行自动化控制,扩大生产规模是现阶段国内乳化炸药发展主流。

(2) 随着乳化炸药产量的增大,在线检测的设备将会增多,应有效地控制这些在线设备的安全运行,以使其发挥最大的生产能力。

(3) 不同设备、不同工序自控系统间的衔接问题应予以更多的重视。由于在生产控制系统工作过程中,通常采用现场总线控制总线系统 FCS (fieldbus control system)。而现场总线相互之间的兼容性差、生产控制设备的品种多,从而导致不同的总线产品无法实现互联、互换、统一组态及相互操作,同时由于 Ethernet 网络具有通用性强、技术成熟等特点,因此将 Ethernet 相关的技术应用到现场控制已成为必然。然而,由于 Ethernet 网络采用的是 CSMA/CD 协议,使得系统在确定性和鲁棒性方面存在着一些缺陷。因此,建议采用 TCP/IP 协议,这是由于网络链路层的所有硬件设备对 TCP/IP 是透明的,使得 TCP/IP 为数据的传输提供了可靠的、面向连接的通信,极大地增强了系统的全程性和可靠性。

(4) 冷却系统的自动控制是提高化学发泡型乳化炸药质量的重要途径之一,必将会被更多的乳化炸药生产厂所重视。

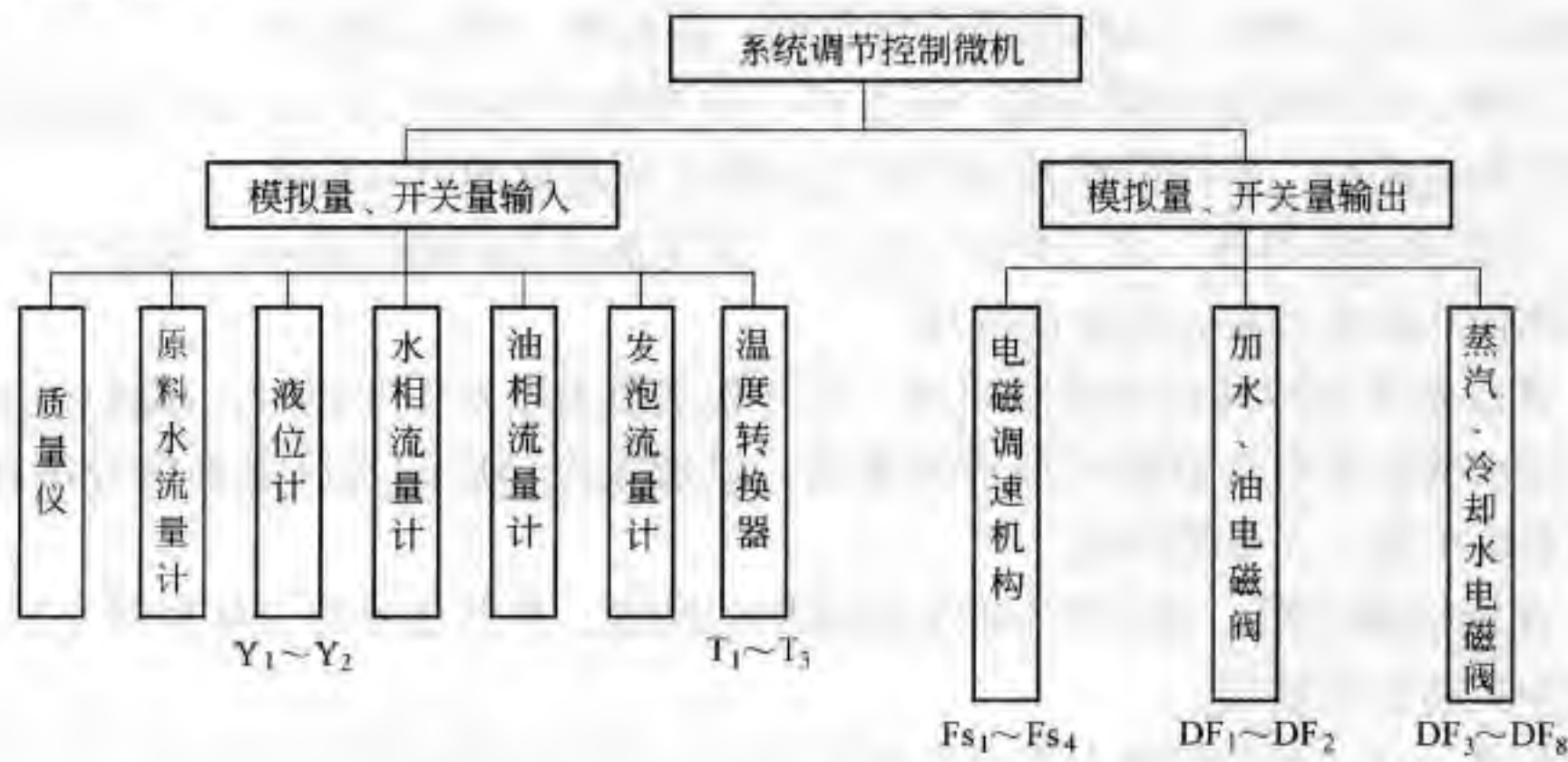
(5) 随着工厂信息自动化进程的加快,企业逐渐将管理、决策、现场控制信息结合起来,实现企业资源规划 ERP (enterprise resource planning)、生产执行系统 MES (manufacturing execution system)、生产控制系统 PCS (process control system) 三层信息一体化的解

决方案。因此，乳化炸药生产控制系统应实现此三层信息的统一。

5.3.2 系统的构成及工作原理

5.3.2.1 概述

生产过程自动控制系统的构成如图 5-42 所示，从功能的角度可分为四个部分：现场安装的温度、流量、液位、质量传感器及其变送器、电磁阀和被控设备电机等；单片机实时数据采集和生产过程控制管理系统；水相和油相配比调节系统和温度控制系统；实时数据现场显示系统。



各仪表的变送器送出 4 ~ 20mA 的标准电流信号或脉冲信号，这些信号经隔离后，由信号转换电路转换为 1 ~ 5V 的电压信号，被单片机实时测量、处理、显示，同时为安装在生产线上的电磁阀和被控设备电机提供控制信号。

图 5-43 给出一个乳化炸药生产线的工艺流程控制点的示例，表 5-20 为控制功能明细表。

表 5-20 控制功能明细表

设 备	油相暂存槽		水相输送管路	油相输送管路
被测量	T02	H02	F01	F02
传感器	热电阻	电容式液位计及变送器	电远传转子流量计	电远传转子流量计
传感器输出信号	4 ~ 20mA	0 ~ 10mA	4 ~ 20mA	4 ~ 20mA
变送单元	温度变送器	安全栅配电器	安全栅	安全栅
变送单元输出信号	1 ~ 5V DC	1 ~ 5V DC	1 ~ 5V DC	1 ~ 5V DC
控制功能	(1) 温度显示、记录、PID 调节、上下限报警 (2) 液位显示、记录、PID 调节、上下限报警		流量显示、记录、PID 调节	(1) 流量显示、记录 (2) 以水相流量的 K 倍为设定值进行 PTD 调节
输出信号	4 ~ 20mA		4 ~ 20mA	4 ~ 20mA
变送单位	安全栅		安全栅	安全栅
执行机构	气动薄膜调节阀 a-3		气动薄膜调节阀 a-2	气动薄膜调节阀 a-4
控制对象	油相暂存槽夹套蒸汽		水相回流量	油相回流量

续表 5-20

设 备	1 号混药机				2 号混药机		
被测量	开关量 1		开关量 2		开关量 3	开关量 4	
传感器输出信号	基质到量		混药开始		基质到量	混药开始	
变送单元输出信号	开关闭合		开关闭合一次		开关闭合	开关闭合一次	
控制功能	(1) 当基质切换三通阀切向 1 号混药机后, 1 号混药机正转 (2) 当 1 号混药机中基质到达规定量时 1 号混药机加珍珠岩指示灯亮且基质切换三通阀切向 2 号混药机 (3) 当混药开关闭合后 1 号混药机先反转一定时间, 然后停一定时间, 最后再正转一定时间				(1) 当基质切换三通阀切向 2 号混药机后, 2 号混药机正转 (2) 当 2 号混药机中基质到达规定量时加珍珠岩指示灯亮且基质切换三通阀切向 1 号混药机 (3) 当混药开关闭合后 2 号混药机先反转一定时间, 然后停一定时间, 最后再正转一定时间		
输出信号	开关量 K8	开关量 K9	开关量 K10	开关量 K3	开关量 K11	开关量 K12	开关量 K13
变送单元	继电器	继电器	继电器	继电器	继电器	继电器	继电器
执行机构	1 号机正转驱动继电器	1 号机反转驱动继电器	1 号机加珍珠岩指示灯	电磁阀三通阀	2 号机正转驱动继电器	2 号机反转驱动继电器	2 号机加珍珠岩指示灯
控制对象	1 号混药机			基质流向	2 号混药机		

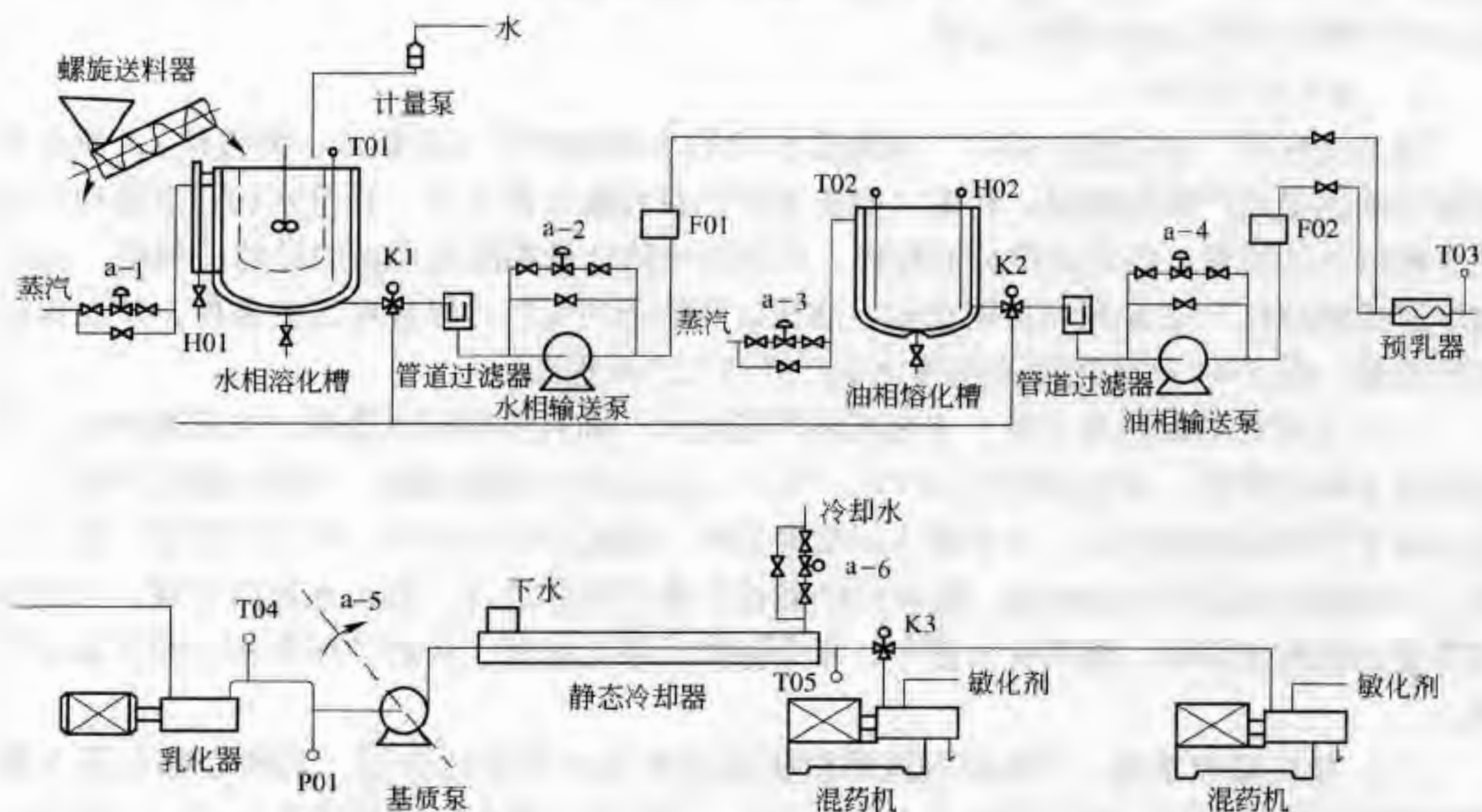


图 5-43 控制点工艺流程图

单片微机的实时测量、控制和管理系统可采用 MCS-48 系列 8031 单片微机芯片或其更新换代产品为核心, 配置模拟量输入、输出, 开关量输入、输出等各种信号的驱动电路, 完成温度、液位、流量、质量的实时采集、处理和对各电机、电磁阀的自动控制, 以及对系统进行设置、系统故障报警等管理工作。

水相、油相和发泡剂三相流量的配比调节分别由水相流量计、油相流量计、发泡流量计,以及微机调节仪和电磁调速电机完成。经过隔离的各流量信号被送入调节仪,调节仪根据配比要求作出各相增加或减少的控制策略,去控制相应的电磁调速电机转速,实现自动调节。

温度控制系统由相应的温度传感器及变送器、微机温度控制仪、蒸汽或冷却水电磁阀等构成。经过隔离的温度信号被送入微机控制仪中,控制仪根据设定值做出加热或冷却的控制策略。通过继电器控制蒸汽或冷却水的电磁阀开启或关闭,以达到保持物料恒温的目的。

5.3.2.2 电气控制系统

乳化炸药连续化生产的电气控制系统由两部分组成,即拖动控制系统和微机控制系统,以下分别予以介绍。

A 拖动控制系统

拖动控制系统用来控制整个生产线的 15 台不需要调速的电动机。为了减少系统的复杂性,采用集中控制的方式在操作室操作电动机。每台电机的主电路中装有保险丝、自动空气开关、交流接触器、热继电器。采用保险丝、自动空气开关的脱扣器作电机的过流保护,采用热继电器和保险丝作为电机的过载保护,使每台电机过流和过载都有双重保护,增加了系统的可靠性。为了满足破碎和螺旋输送器的工艺要求,破碎电机和螺旋输送机之间加入了闭锁环节。系统设置了紧急总停按钮,当系统出现故障时,按下紧急总停按钮,可立即实现所有相关电机停止运转。

B 微机控制系统

该系统利用“微电脑电子秤”来称量水相的水和硝酸铵(硝酸钠、钾铵盐),使水相溶液的配比受到严格的控制;利用“微机流量积算和配比调节仪”计量水相、油相和发泡剂 3 种组分的流量,控制各组分的配比,以达到炸药计量和配比控制的目的;利用“微机温度巡检控制仪”来检测和控制水相、油相以及炸药的温度,以稳定工艺条件,从而保证炸药质量。图 5-44 是乳化炸药连续化生产线的工艺流程图。

(1) 水相配料微机电子秤。水相配料不仅量大,而且要求配比准确。采用微机电子秤来称量水和硝酸铵,计量精度为 $\pm 1\%$ 。当人工启动加水电磁阀后,向水相溶化罐加水,并由电子秤按设定值计量。当水量达到预置值时,微机关闭加水阀,并发出信号,通知操作工启动螺旋输送器和破碎机。破碎的硝酸铵由电子秤称量后,加入水相溶化罐。当硝酸铵质量达到预定值时,微机发出信号,命令操作工停止加料,从而实现水相按配比要求配料。

(2) 微机温控系统。以曹倬报道的微机温控系统为例进行介绍,其核心部分是 WJK 微机温度巡检控制仪,控温误差不大于 $\pm 1\%$,具有手动和自动两种操作方式,其原理如图 5-45 所示,它可以对 8 个测温点进行巡检和控制。

本系统采用铂热电阻温度变送器,其输出信号为 $DC4 \sim 20mA$ 。温度变送器的信号首先经 I/V 转换为 $1 \sim 5V$ 电压信号,并由保持器保持,A/D 转换器采集保持器输出的数据。其数据由可编程芯片 8155 的外部数据区保存。一个运算周期后,微处理器将数个数据进行滤波、抗干扰处理,然后转换成实际温度值,通过 8155 的 PAF、PCD 送入显示字形驱动电路。扫描电路驱动显示器,以显示相应测点号和温度值。同时,微处理器将计算得到

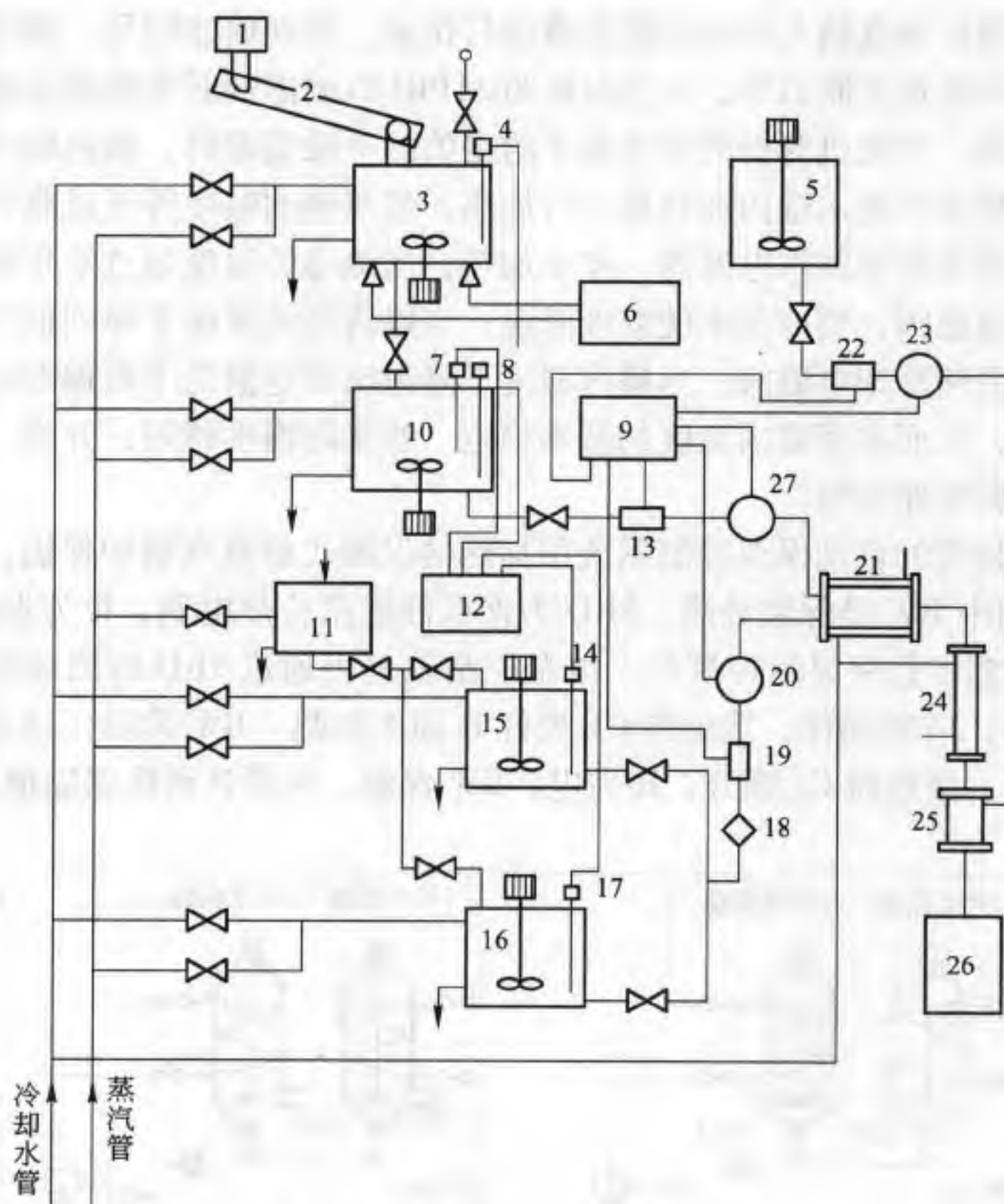


图 5-44 微机控制乳化炸药连续化生产线工艺流程图

- 1—破碎机；2—螺旋输送器；3—水相溶化罐；4, 7, 14, 17—温度变送器；5—发泡剂罐；6—电子秤；8—液位计；
9—流量控制积算仪；10—水相调节罐；11—熔蜡罐；12—温控仪；13, 19, 22—输送泵；
15, 16—油相罐；18—油相过滤器；20—油相流量计；21—乳化器；23—发泡剂流量计；
24—冷却器；25—混合器；26—包装机；27—水相流量计

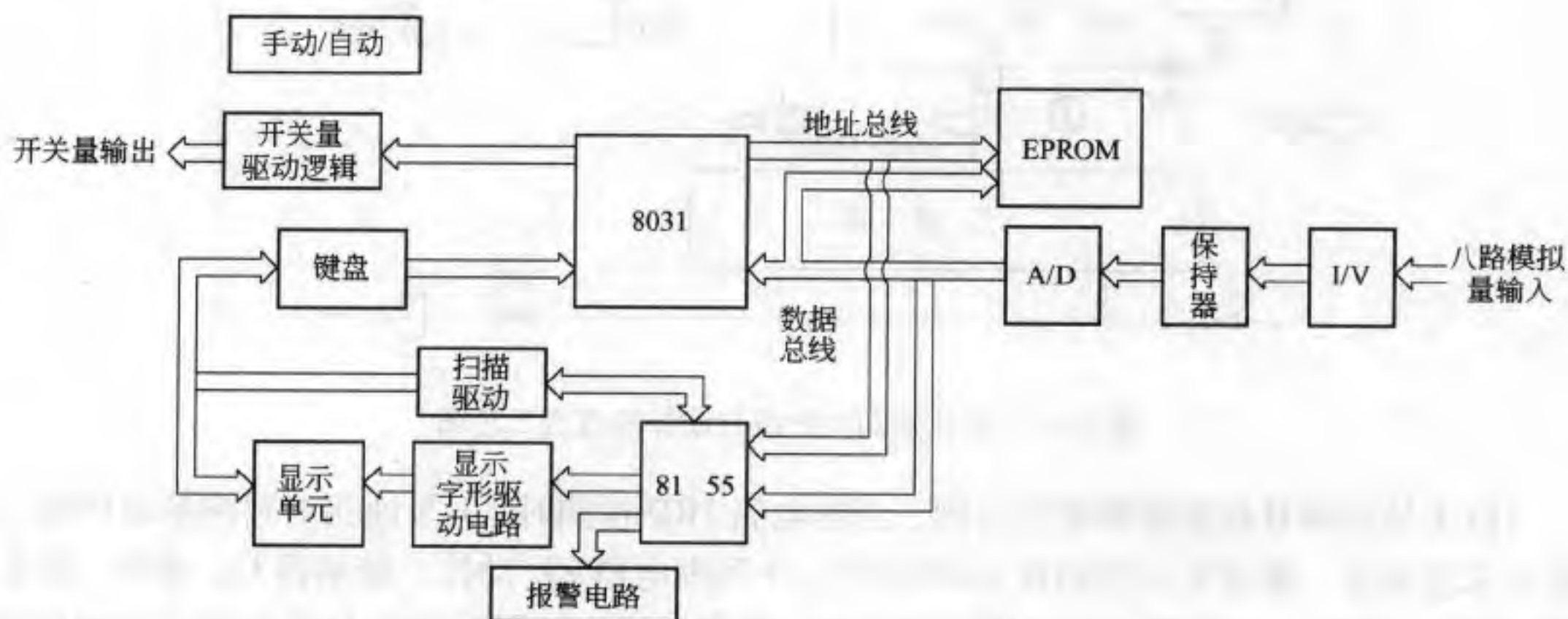


图 5-45 WJK 微机温度巡检控制仪原理框图

的实际温度值与通过键盘输入的给定温度值进行比较,得到偏差信号。偏差信号经调节算法运算后,得一开关量控制信号,此信号经 8031PIO 口输出到开关量驱动逻辑电路,以控制相应的执行机构。当微机测得的温度低于给定值的下限偏差时,微机输出信号接通控制蒸汽的电磁阀,使蒸汽通入罐内加热板进行加热;当测得的温度等于或高于给定的上限偏差时,微机输出信号关断蒸汽电磁阀,停止加热;当测得的温度超过给定值时,微机输出信号接通冷却水电磁阀,用冷却水使溶液降温;当罐内溶液温度下降到低于给定值的上限偏差时,微机将关断冷却电磁阀;当罐内温度下降超出给定值的下限偏差时,微机接通蒸汽阀给罐内加热,从而实现罐内温度的基本稳定。当实际温度越限,并经一定时间不能返回给定值时,报警电路报警。

赵丽梅等人报道的自动保温控制系统用加热油保温代替蒸汽锅炉保温,其工艺结构如图 5-46 所示。图中 BW 是保温油罐,5RD 为保温油罐温检热电偶,R 为保温油罐加热器、5XM 为保温油罐温度数字显示控制仪。恒温控制就是当通过 5RD 检测油罐内的温度低于 5XM 设定温度时,5XM 动作,接触器 CJ₂吸合 R 通电加热, BW 升温,待温度达到设定温度后,5XM 动作、接触器 CJ₂断开, R 失电, BW 保温,从而达到保温罐恒温控制。

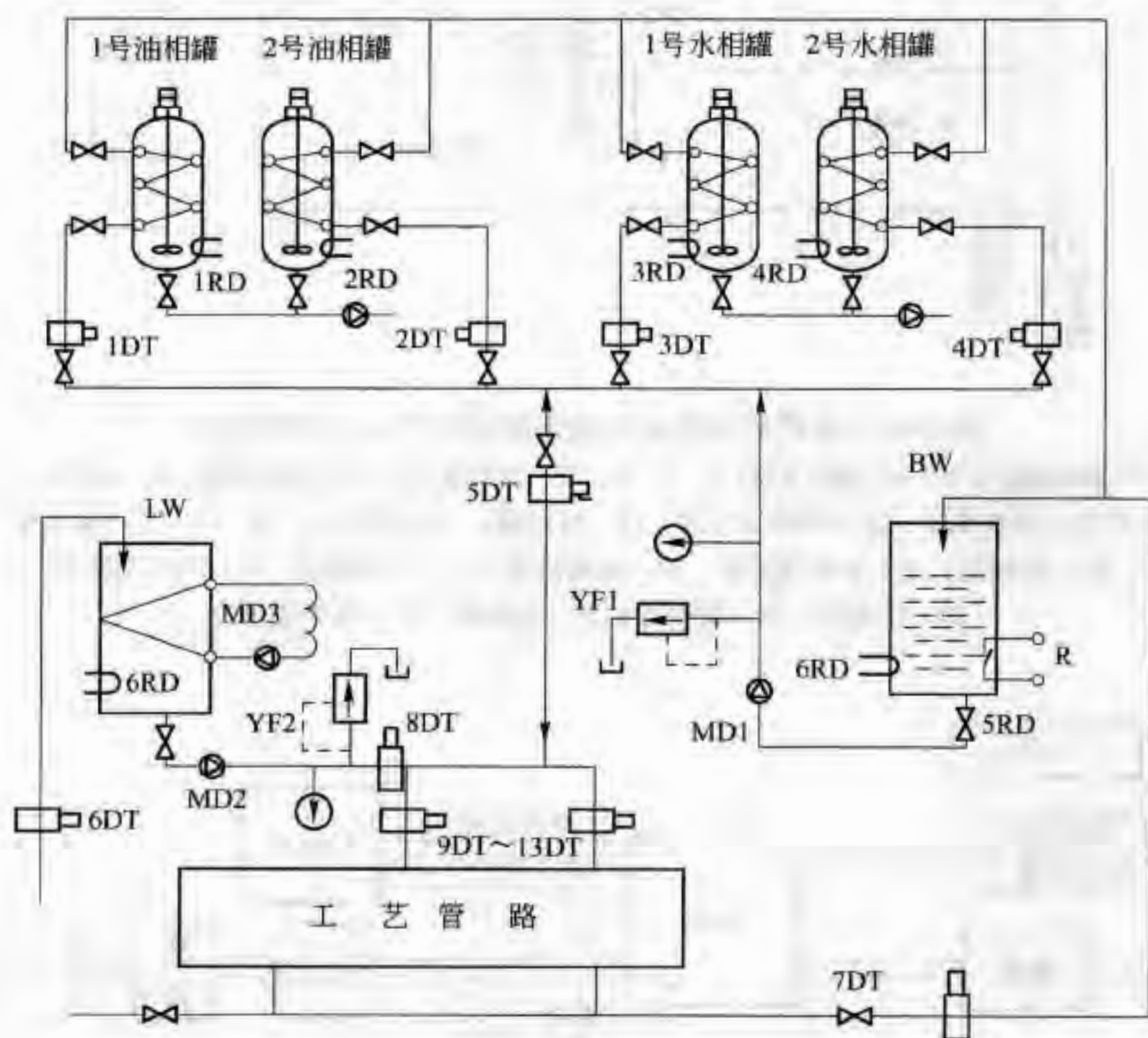


图 5-46 乳化炸药生产线自动保温改造工艺图

以 1 号油相材料溶解罐控制为例,当热电偶 1RD 检测时,1 号油相材料溶解罐内温度低于工艺要求,温度显示控制仪 1XM 动作,中间继电器 ZJ₁ 动作,接触器 CJ₁ 动作,油泵 MD 运转,同时,电磁阀 1DT 线圈带电动作,保温油罐内的保温油经 1DT 加到 1 号油相材料溶解罐内的螺旋保温管,油相材料在搅拌桨的作用下,均匀地与保温管接触,使罐内材

料的温度均匀上升,其值可通过安装在罐上的热电偶 1RD 检测到,并通过温度显示控制仪 1XM 显示出来,当检测温度达到工艺要求温度时,1XM 动作,中间继电器 ZJ₁ 失电断开,交流接触器 CJ₁ 失电,保温泵 MD 停止运转,从而完成 1 号油相材料溶解罐的保温过程。

在工艺管路加热保温时,控制开关 K6 打至加热保温位置,中间继电器 ZJ₉ 吸合,使电磁阀 5DT、7DT 及工艺管路电磁阀打开,而 8DT、6DT 失电断开,这样加热保温油在 MD1 推动下,自保温油箱 BW 经 5DT、工艺管路各电磁阀、工艺管路设备、7DT 最后流回 BW,从而完成管路加热保温工艺过程。

在工艺管路冷却时,控制开关 K6 打至冷却位置。如果冷却油箱 LM 内的热电偶检测 LM 内温度高于设定温度值时,温度控制仪 6XM 动作,控制制冷器 MD3 工作,使油箱内温度下降,直至达到工艺要求温度。同时,中间继电器 ZJ7、ZJ8 动作,电磁阀 8DT 和 6DT 吸合打开,5DT、7DT 失电断开。而工艺管路系统中,根据各分路工艺温度检测(9~13RD)结果,分别由温度控制仪(7~11XM)控制各分路电磁阀,从而达到各点工艺温度有效控制。

油泵出口压力保护措施为:在油泵 MD 出口安装一个溢流阀 YF,当 MD 出口压力达到设定值时,YF 动作,油经溢流口流回保温油罐。另外,在电控回路中热继电器 RJ₁ 可在油泵 MD 出口压力长期过大时,过热动作,使电动机停止运行,从而起到被动保护作用。

(3) 微机计量控制系统。乳化炸药生产过程中的产量和配比,由微机流量积算配比调节仪来控制,流量计量系统精度为 $\pm 2\%$,配比调节精度为 $\pm 1\%$ 。当键盘输入炸药产量和配比后,微机流量配比调节仪经过运算,将输出一个控制信号以启动调速电机,使泵输出相应流量的物料,流量计检测到的流量信号反馈到微机,经微机运算后得到相应的瞬时流量和累积量,由数码管显示。瞬时流量和给定值的差值用来控制调速电机的转速,使泵的输出流量稳定在给定流量值上。

水相、油相和发泡剂三组分的流量信号由流量传感器检测,图 5-47 所示表明了流量测量过程(图中虚线内属软件范畴)。

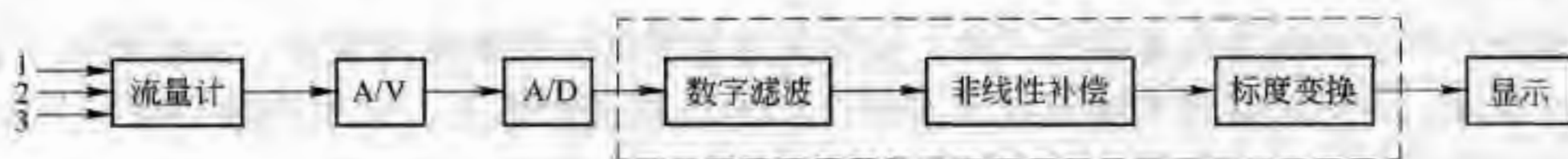


图 5-47 流量的计量过程

1—水相; 2—油相; 3—发泡剂

图 5-48 是微机计量和配比控制仪的原理方框图。从流量转换器送来的 DC 0~10mA 流量信号,经 I/V 转换后送保持器保持。保持器的输出信号经 A/D 转换后送外部数据区 RAM 保存;当流量计输出脉冲信号时,经光电隔离整形、滤波环节后被微处理器采样脉冲频率送到 RAM 中保存。在一个运算周期结束后,微处理器将 RAM 中存入的采样值取出,进行数字滤波、抗干扰处理。处理后的采样值换算成实际的流量值,微处理器把各通道的流量值进行积算并累加在一起,得到总的累加值,各通道的瞬时流量值和累加值经 8255 芯片通过字形扫描驱动电路送显示器显示。另一方面微处理器将通过键盘输入的配比

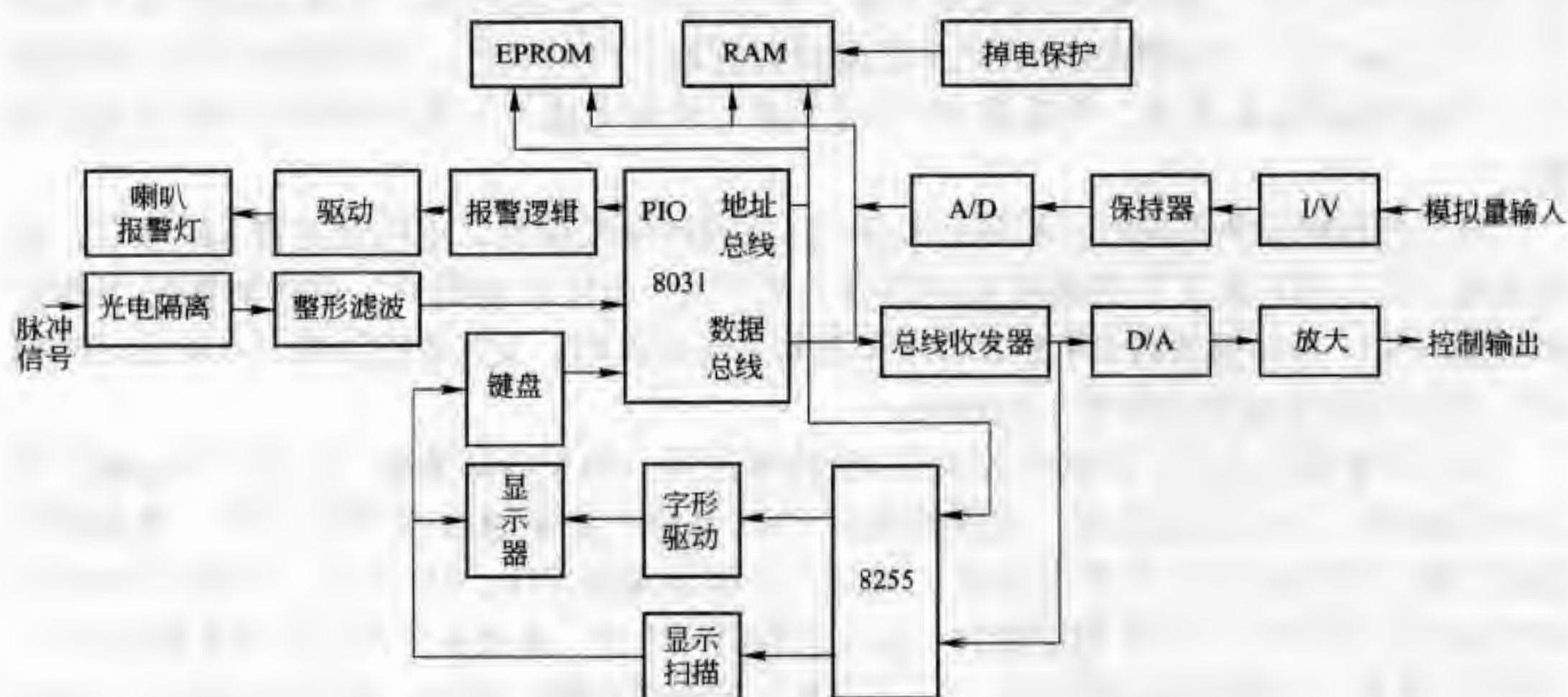


图 5-48 WLJ-2 型微机流量积算配比调节仪方框图

和产量经比值运算获得各相流量给定值。该值与实际流量进行相减，得一偏差信号。偏差信号经 PID 控制规律运算后，得到控制信号。该控制信号经 D/A 转换放大后驱动相应输出通道的执行机构以实现每一路的恒值控制和三路之间的配比定值控制。微处理器在执行运算的控制程序的过程中还执行一故障诊断程序。当受控流量超越给定允许偏差或流量计出现异常时，微处理器通过 PIO 口向报警逻辑电路发出报警信号，驱动报警电笛和相应通道的报警指示灯。

流量仪表的选择应考虑口径大小、流量范围、流体介质的物理和化学性质、仪表的精度、可靠性以及工艺条件，否则难以满足工艺要求和保证测量的正确性。根据上述原则，水相可选用 50mm 口径的电磁流量计，油相可选用 15mm 口径的旋转活塞式流量计，发泡剂可选用 4mm 口径的涡轮流量计。实践证明，这些流量计能够满足生产的要求。

现场生产中存在着很多随机因素，使流量信号受到干扰而出现误差。这些随机干扰服从统计规律，可以采取数字滤波技术对所产生的误差进行修正。常用的数字滤波方法有：算术平均值法、一阶惯性滤波方法和抑制脉冲算术平均值法。

5.3.3 自控系统的硬件组成

乳化炸药连续化生产线计算机控制系统采用分级控制，其结构框图如图 5-49 所示。鉴于乳化炸药的可爆性，现场的各类传感器、执行机构和电机均采用防爆型。

5.3.3.1 变送器

在水相溶化罐和油相溶化罐中装有称量变送器，以监测配料质量。当溶化罐内加入的物料达到配方要求时，系统自动停止送料，自动关闭螺旋；在水相、油相和敏化剂这 3 个通道上各接有 1 个流量变送器和输送泵，通过计算机和变频调速器构成 3 个闭环的流量调节系统。计算机比较流量变送器的给定流量信号的大小，去控制变频调速器的频率，以控制输送泵的转速，来控制流量，这样就可控制三路配料进入乳化器的比例；在强冷器中装



图 5-49 控制系统结构示意图

有一个温度变送器，冷却水泵抽水对其进行冷却，用变频调速器控制水的流量，并通过计算机构成一个闭环的温度调节系统，以控制炸药产品的出口温度；在油相熔化罐、水相溶化罐、油相储罐、水相储罐中分别装有温度变送器和预热汽电动阀，通过计算机构成各自的温度闭环调节系统，以控制炸药生产温度；在热水罐、敏化剂罐、乳化器、敏化器中也装有温度变送器和冷却水阀，在冷却水套中加冷却水，通过计算机来控制部件物料的温度在一定的范围内；在螺杆泵输送管道中分别装有压力变送器和温度变送器，以监控此处的压力和温度；乳化泵、螺杆输送泵的转速分别由各自的变频调速器控制。各物料中都装有搅动泵，各搅动泵和输送泵都是通过热继电器、接触器、空气开关接到电源上的，以保护和控制电机。接触器的吸合与释放由计算机控制。

5.3.3.2 流量计

油相物料浓度大、油性大，呈浆状，因此需选用适用于高浓度物料计量的质量流量计（如：转子流量计），经流量转换器转换成 $0 \sim 10\text{mA}$ 的电流；水相和敏化剂比较稀，宜选用电磁流量计，同样经流量转换器转换成 $0 \sim 10\text{mA}$ 的电流，水相、油相、发泡剂的流量控制，是由变频器对输送泵电机进行变频调速来实现的；生产线各点温度为 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ ，所以采用铂电阻作为传感器，除了量程在要求的范围之内之外，必须加抗腐蚀的不锈钢保护套，例如：测温范围为 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 的 WRP-221 型铂热电阻，分度号为 BA_2 ，配用 WZZ-1 型温度转换器，输出 $4 \sim 20\text{mA}$ 电流；调温元件采用电磁阀，电磁阀控制蒸汽加热、冷却；为了抗干扰，各类变送器应尽量考虑不要放在电动机、变压器、电源附近，并采用三级接地；为了防止远距离传送的衰减和干扰，信号传输采用屏蔽电缆，而且信号线不要同其他电源线穿于同一管线，放同一槽中；变频调速器均安装在单独控制柜中，便于操作和防止干扰。

5.3.3.3 控制系统的硬件组成

用 MCS-51 系列的 8031 及其升级产品作核心部件，外加扩展及辅助电路组成基本控制系统。在芯片级上进行系统设计，在 STD 总线的支持下由 5 块插件板组成。每块板内都选用 74LS244 和 74LS245 作板内总线驱动器，以防总线竞争。

8031 主板主要由 CPU8031、一片 27256EPROM、一片 6264RAM 构成,用户程序固化在 32K 的 27256EPROM 中,8K 的 6264RAM 作为系统工作数据区。

A/D 板主要由一片 8 位的 ADC0809 组成,完成对温度和流量的采集任务,具有电流/电压转换功能,将温度转换器的 4~20mA 转换成 0~5V 电压,将流量转换器的 0~20mA 电流转换成 0~5V 电压。

D/A 板主要由三片 ADC0832 组成,输出 0~5V 的电压作为变频器的外加输入信号。

开关量输出板主要由 74LS374 和光电隔离输出 TIL113 组成,共有 24 路开关量输出,该板用于驱动水相、油相的加热电磁阀、通冷却水电磁阀,以及驱动有关电机启动,并对故障异常情况进行声光报警。

键盘/显示板的关键器件为 8279 键盘显示芯片,本身能提供扫描信号,完成对键盘和显示器的管理和控制,实现去抖动、判重键等工作都不需 CPU 完成,从而减轻了主机 8031 的负担,具有 4×4 键盘阵列和 16 位显示单元,对温度、流量、产量进行显示。

5.3.3.4 远程监测系统

通过中央控制室远程监控,可达到各工序之间相互协调、产能匹配、安全生产的目的。具体地讲,在生产现场中央的上方安装变焦摄像镜头及其相应的云台,在加料口上方和出药口上方分别安装一个定焦镜头,通过视频传输线连接到安装在控制室的云台控制器,与多个视频监视器组成电视监视系统,实现对车间全貌和重点部位的监视,使控制室的操作员能对车间的生产情况一目了然,从而实现对生产现场的远程监测。更增强了系统的透明度,提高了危险品生产的可靠性和安全性。

5.3.4 控制器的工作原理与模糊控制器

5.3.4.1 PID 调节技术

PID 调节是连续系统理论中技术最成熟、应用最广泛的一种控制方法,应用于连续乳化炸药生产线时,操作员只需时常看一下计算机屏幕上的油相含量即可,使炸药配比得到了有效控制。

监控系统主要由计算机系统、PLC 系统、油相输送系统和水相输送系统组成。计算机不仅仅是监视工艺参数的监视器,更担负了控制 PLC 完成 PID 调节进而实现水油相自动跟踪的重要责任。PID 调节系统原理如图 5-50 所示。



图 5-50 模拟 PID 调节原理图

系统对连续乳化生产的控制,由执行电机驱动相应设备而实现,其功能是由光电隔离开关量继电器输出板(DK9206)完成的,它可以对外部低电压电路的开关进行控制,从

而实现由微机控制电机工作、电磁阀通断和报警声光指示等功能。

用变频器控制交流电动机来控制油相流量,变频调速器控制输入电流也为标准信号 4~20mA DC。由图 5-50 可知,计算机给定一个设定值,系统将油相流量计反馈的实际值与设定值进行比较,如果是负值,即增加变频器频率,调快油相泵速度;如果是正值则降低变频器频率,调低油相泵速度,从而使实际值逐渐接近设定值,以使自动控制达到最佳效果。

PID 调节参数有比例系数 K_p 、积分系数 K_i 、微分系数 K_d 和运算周期(采样周期) T_s 。各参数的确定是根据基础参数以及适应数字化要求计算出对应数据,并将各点按显示油水流量对应关系拓开。对流量控制参数的经验选择范围为 $K_p = 1.0 \sim 2.5$, $K_i = 0.1 \sim 1.0$, $K_d = 0$, $T_s = 0.1 \sim 1s$ 。

参数范围给出后,可按凑试法对参数实行先比例,后积分,再微分的步骤。具体方法是:首先取参数的中间值,即 $K_p = 1.5$, $K_i = 0.5$, $T_s = 0.2s$ (因被控对象滞后较小,故选小些)再按整定步骤进行调整,最后确定各参数的值。

5.3.4.2 PLC 系统

乳化炸药生产是一个相当复杂的化工过程,而且混制包装生产线处于带 0.3MPa 压力的密闭状态。要完全满足工艺要求实现全线生产自动化,则要求计算机系统兼有控制和管理的功能,且考虑到运行环境恶劣,为此,控制系统确定为两级计算机监控系统;IPC-850 工业控制机为管理级,可编程序逻辑控制器(PLC)为控制级。系统的组成框图如图 5-51 所示。

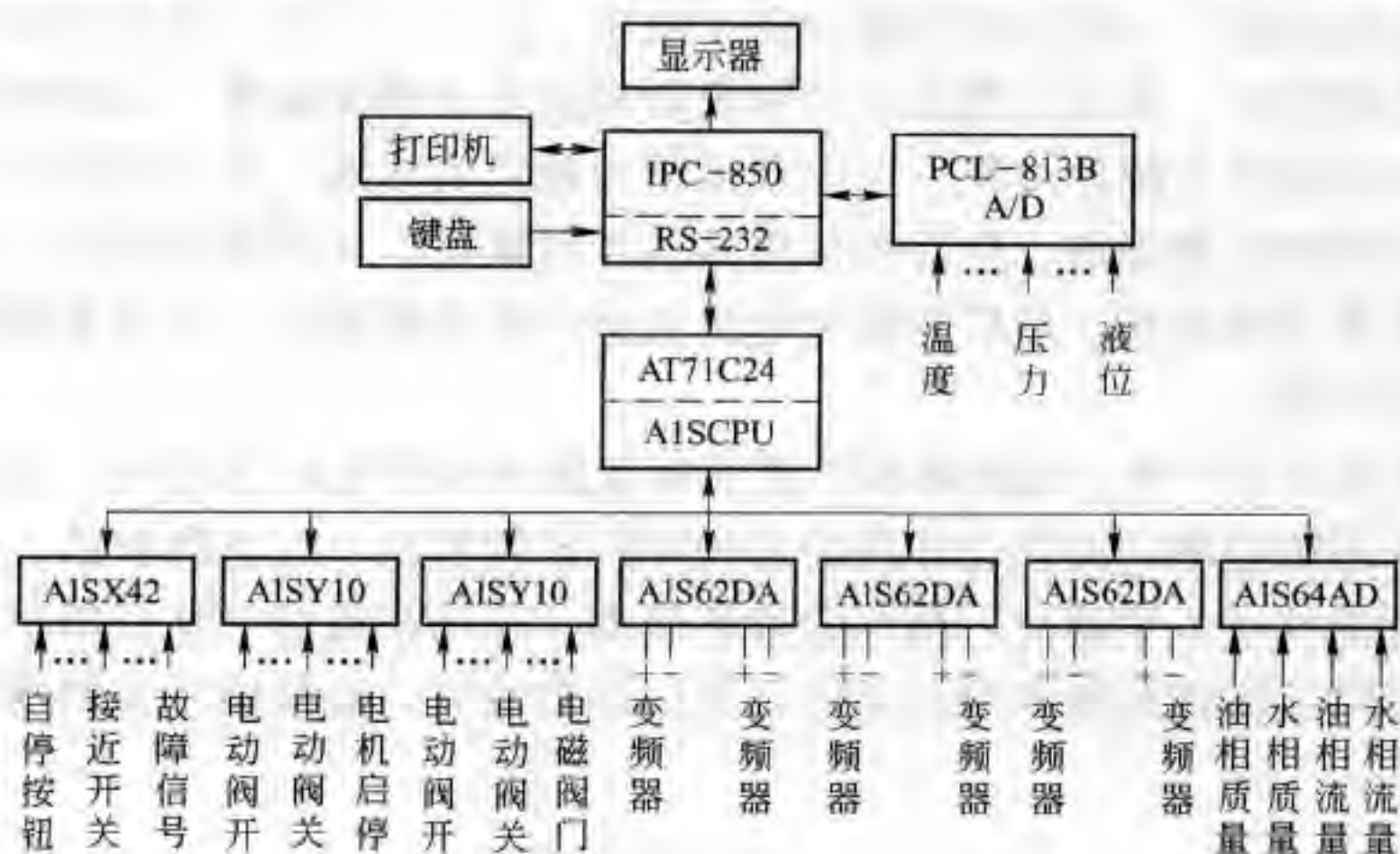


图 5-51 计算机监控系统组成框图

管理级计算机的功能为:通过工艺流程图、参数列表、参数变化趋势图等画面实时监控生产线的运行状况;设置或修改运行参数,如配料量、产量、配比、温度等;对慢变化信号如温度、压力和液位等采样(在主机箱内扩充了一块 32 路 A/D 转换模板 PCL-813B);定时或随机打印报表;与下位机进行数据通信。

控制级计算机功能为:开关量输入模板 AISX42 检测现场开关、按钮等设备的状态,

如油相自动按钮、水相自动按钮、混制包装自动按钮、正常停车按钮、搅拌机启停按钮、包装机启停按钮、破碎机启停按钮、变频器故障、料位开关等；开关量输出模板 A1SY10 控制现场设备的启动或停止、开或关，如蒸汽加温电动阀、出料电动阀、加水电磁阀、破碎机、螺旋给料机、乳化电动机、敏化电动机、计量泵、离心泵等；模拟量输出模板 A1S62DA 接受来自控制算法的控制信号，自动调节变频器的输出频率，从而分别改变油相齿轮泵、水相螺杆泵和发泡剂计量泵的转速，最终使三相流量满足工艺对配比的要求；模拟量输入模板 A1S64AD 对质量和流量信号进行采样；通信模板 AT71C24 实现与上位机的数据通信。

上位 PC 机的监控软件是在工业组态软件的平台上的，以控制系统的各工艺参数及各台设备的运行状况建立系统数据库，利用 I/O 服务程序实现上位机和下位机的数据通讯。系统运行时，组态软件通过 I/O 服务程序从下位机取得各种实时数据放在数据库中，数据库中的实时数据和历史数据通过各组态图形界面，以动画的方式形象地反映了实际生产状况。在上位机中，可方便地查询生产工艺流程图、实时工况、控制量棒状图、实时趋势图、历史趋势图，对工艺参数实施实时监控和故障类型及原因的显示等，随时打印各类报表，并可根据生产情况修改设定参数。

5.3.4.3 模糊控制器

模糊控制规则是以模糊集理论、模糊语言变量和模糊逻辑推理为基础的一种计算机控制系统，是一种从行为上模仿人的模糊推理和决策过程等思维方式的智能控制方法，是模糊数学与控制理论相结合的产物，能够解决许多复杂的而无法建立精确对象模型的系统控制问题，对模型的参数变化不敏感，具有一定的自适应控制能力，有很强的鲁棒性和稳定性。通过合理设计控制规则 and 选择隶属度函数，采用模糊控制的方法控制油水相流量混合配比过程，可以获得较为理想的效果。他先将操作人员或专家的经验归结为模糊控制规则，然后把传感器信号模糊化，并用此模糊输入去适配控制规则，完成模糊逻辑推理，最后将模糊输出量进行解模糊判决，变成模糊控制量或数字量后送到执行器上。

在乳化炸药的生产中，各路物料的流量直接影响炸药的配方比例，也就影响炸药的质量，需要精确控制。而乳化炸药的各种配料比较复杂，且呈乳胶状，管道输送系统具有非线性特点，很难建立精确的数学模型，采用常规的 PID 控制不易满足控制要求，因此采用模糊控制技术对流量进行控制比较适宜。流量模糊控制的原理图如图 5-52 所示。

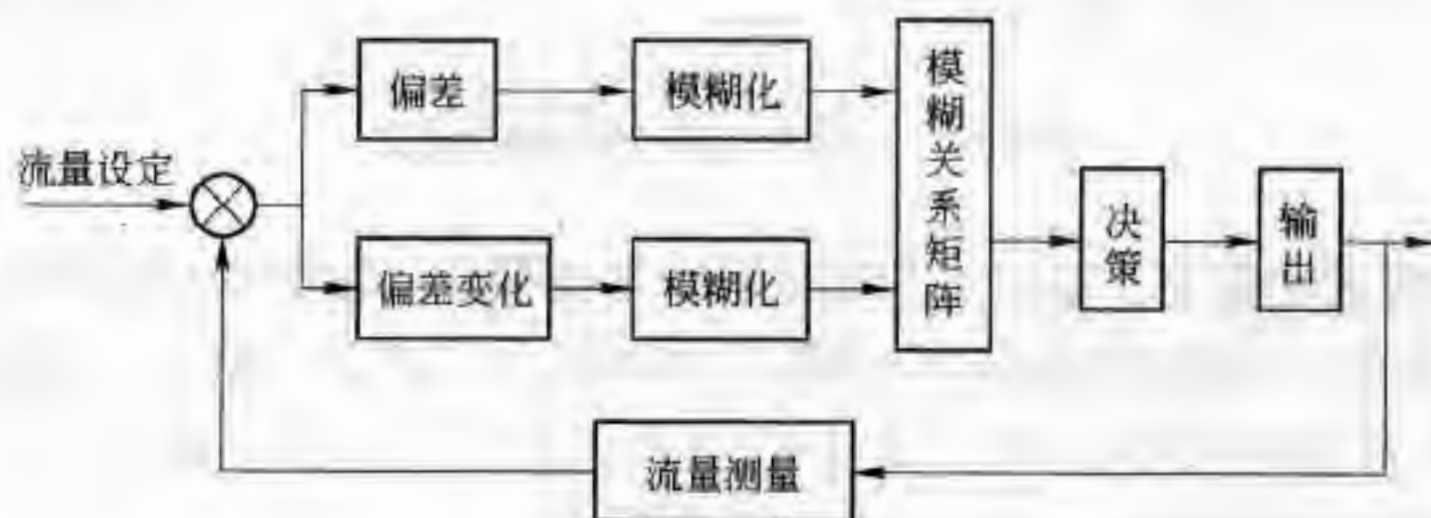


图 5-52 流量模糊控制原理图

由图 5-52 可知, 输出所得到的流量与设定的流量比较, 形成反馈回路, 其结果误差 e 。作为模糊控制器的输入量, 误差 e 和误差变化率 Δe 经过模糊控制器模糊化后成为模糊矢量 $\hat{e}$ 和 $\Delta \hat{e}$ 。再由 $\hat{e}$ 和 $\Delta \hat{e}$ 和模糊关系控制规则 (模糊关系矩阵), 根据推理合成规则进行模糊决策, 得到控制量。流量模糊控制程序模块包括数据转换与计算、采样、显示、论域变换及控制计算与动作。采用模糊控制器, 过程超调量很小, 系统响应速度快, 过渡过程时间短, 控制精度达到 3%。

传统的 PID 控制器的表达式如下:

$$u = K_c \left(e + \frac{1}{T_i} \int_0^t e dt + T_d \frac{de}{dt} \right) \quad (5-9)$$

式中 e ——给定值和实际输出的偏差;

K_c ——控制器比例增益;

T_i ——积分时间;

T_d ——微分时间。

其控制方式就是调整这些参数以达到系统的稳定, 对于线性定常系统是有效的, 但对于非线性的、迟滞的系统, 效果就不理想, 而模糊控制器则不受这些影响。

模糊控制器的原理框图如图 5-53 所示, 采用的是二输入单输出的结构, 其中第一输入是流量偏差 e , 即给定的流量值 F_{sp} 和检测到的实际流量 F_{pv} 的偏差值 ($e = F_{sp} - F_{pv}$); 第二输入是偏差 e 的变化 de ; 输出是 u 。整个模糊控制器主要由三部分构成, 对输入和输出的模糊化处理, 根据实际经验设计推理规则库, 通过 Mamdani 推理法对整个模糊输出作精确化计算得到最终的 u 值, 然后根据输出结果 u 执行对控制对象电磁阀的操作。

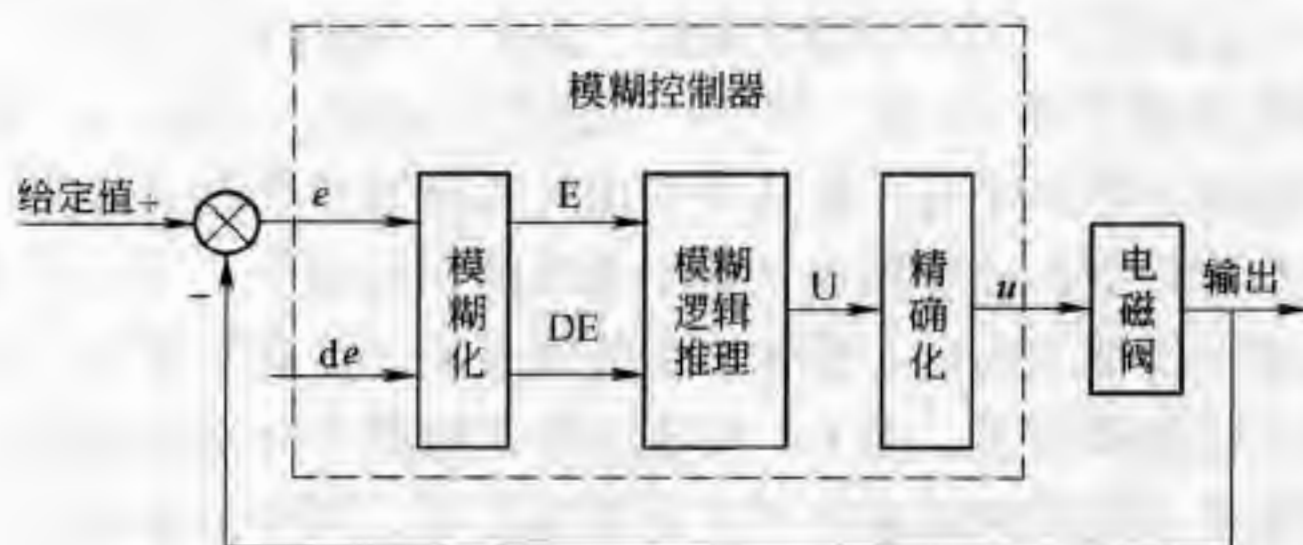


图 5-53 模糊控制器结构图

对于这样一个控制系统, 油相流量和水相流量控制结构是相同的, 所以只需设计一种模糊控制器即可, 只是在参数选择上有一些不同。

5.3.5 系统的软件设计

软件系统负责监视和控制整个系统。在系统启动后, 对速度、时间控制参数进行预置。用户无特殊要求时, 使用缺省参数; 如有特殊要求, 则可现场设置参数并保留; 也可重新恢复缺省参数, 避免因现场输入参数不当而造成的误操作。软件分为管理软件和实时控制软件两个部分。管理软件包括上电初始化、系统自检、周边设备管理等。用 C++ 等

高级语言实现系统开发,按弹入弹出菜单形式编写,操作者只要按照菜单上显示的内容进行操作即可,减少了操作的失误。实时控制软件控制搅拌速度和搅拌时间,采用汇编语言编写,运算速度快,可直接对硬件端口进行操作。

为了节省程序存储空间,程序设计采用模块化结构,整个程序主要包括:主控模块、键盘处理模块、数据采集模块、控制算法模块、流量配比控制模块、温度控制模块、电子秤中断及声光报警模块等模块。由各模板共同实现自动配料、自动配比、自动调产等主要功能。

主控模块的功能是使系统进入初始化工作状态,与其他模块的关系如图 5-54 所示,其主要功能包括 I/O 接口初始化、调用温度控制、流量控制模块,实现对温度及三相流量比例的自动调节,顺序启动有关电机。

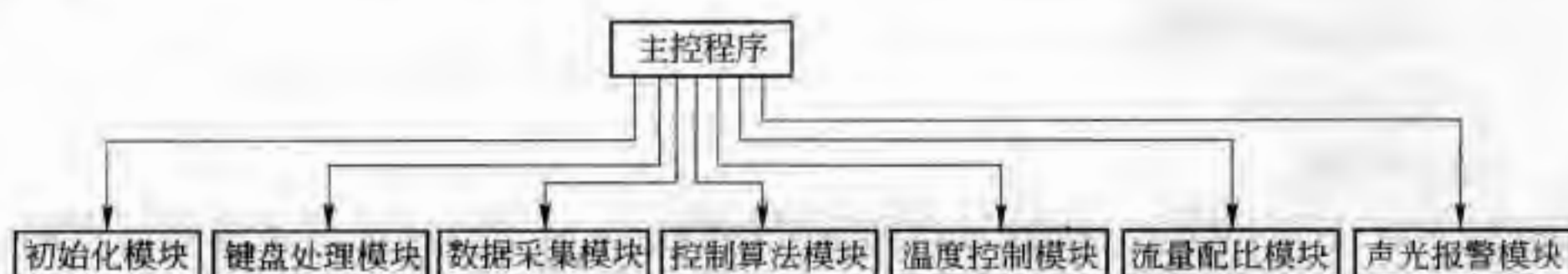


图 5-54 系统软件功能模块

键盘处理模块接受键盘信号的输入,并对键盘输入信号进行处理,主要完成工艺参数设定、水相配料、配方选择、温度巡回显示、开停机处理、手动触发处理等功能。采用中断服务方式,有命令键按下时才中断主程序,而后保护现场,读出键值,并执行相应的功能处理程序。

数据采集模块完成通道选择、数据采集、分类换算、浮点运算、数据存储等任务。对 4 路温度信号与 3 号流量信号,进行定时采样、滤波,并进行标度变换,在一个采样周期内对每一个被测参数连续采样 10 次,将 10 个值进行比较,去掉一个最大值和一个最小值,对余下的 8 个值进行算术平均,取其平均值作为被测参数的真实值。

控制算法模块和流量配比控制模块是整个系统的核心部分,它的作用是控制配比精度从而直接影响乳化炸药性能的高低。控制算法模块采用 PID 调节算法,是根据数据采集模块的流量结果计算出控制调节量,由 DA 板输出给变频器去分别控制水相、油相和发泡剂的计量泵。计量泵电机采用变频调速方式进行调速控制,调节计量泵电机转速使流量保持恒定和配比关系保持一定。

流量控制模块根据实际流量与给定流量的偏差,经 PI 控制规律运算后,输出对应的控制信号,通过变频器控制电机转速,以实现每一路流量的恒值输出,从而保证 3 相流量配比一定,根据各通道的瞬时流量,计算各流量在总流量中所占的比例,并把各通道的流量值进行积算并累加在一起,得到总的累加值,一起送数码管显示。

温度控制模块完成对水相和油相的温度调节。根据控制算法,得一开关量控制信号来决定相应电磁阀的通断,将温度采样值进行标度变换,对各被测温度进行巡回显示,当被测温度超限时,进行超限报警。考虑到温度的滞后因素,温度控制模块应用超前控制方式驱动电磁阀的闭合或打开,从而达到温控的目的。

声光报警模块对温度超限、流量配比失调和破碎工作状态等,进行声光报警。

控制系统的主程序框图如图 5-55 所示。

另外，在底层现场控制计算机的控制程序中，还包括手动控制、自动控制、故障处理、数据通讯、液位控制、压力控制、转速控制等模块。

手动控制程序接收手动按钮的控制信号，对生产线各部位进行启停控制，便于生产线的调试和故障处理；自动控制程序实施对整个生产过程的实时自动控制和联锁控制；故障处理程序能随时判断各类故障，便于及时进行不同的处理，如自动预警、自动全线停机、局部停机、自动卸压等，包括声光报警在内。

故障类型包括各个电机是否过电流；三路配料的流量是否过大、过小或断流；炸药成品温度及生产线各部位的物料温度是否过高；螺杆输送管道中的压力是否过高；冷却水是否断流等。数据通讯程序设定下位机与上位机的数据通讯使用 ASCII 协议，对上位机的串口进行操作，使 PLC 与计算机之间可以进行点对点通讯。组态时要进行参数设置，包括通讯的波特率、长度、有无奇偶校验以及校验类型。温度控制程序包括对生产线 12 个关键点的温度位控和对强冷器中的炸药温度的 PID 智能控制。

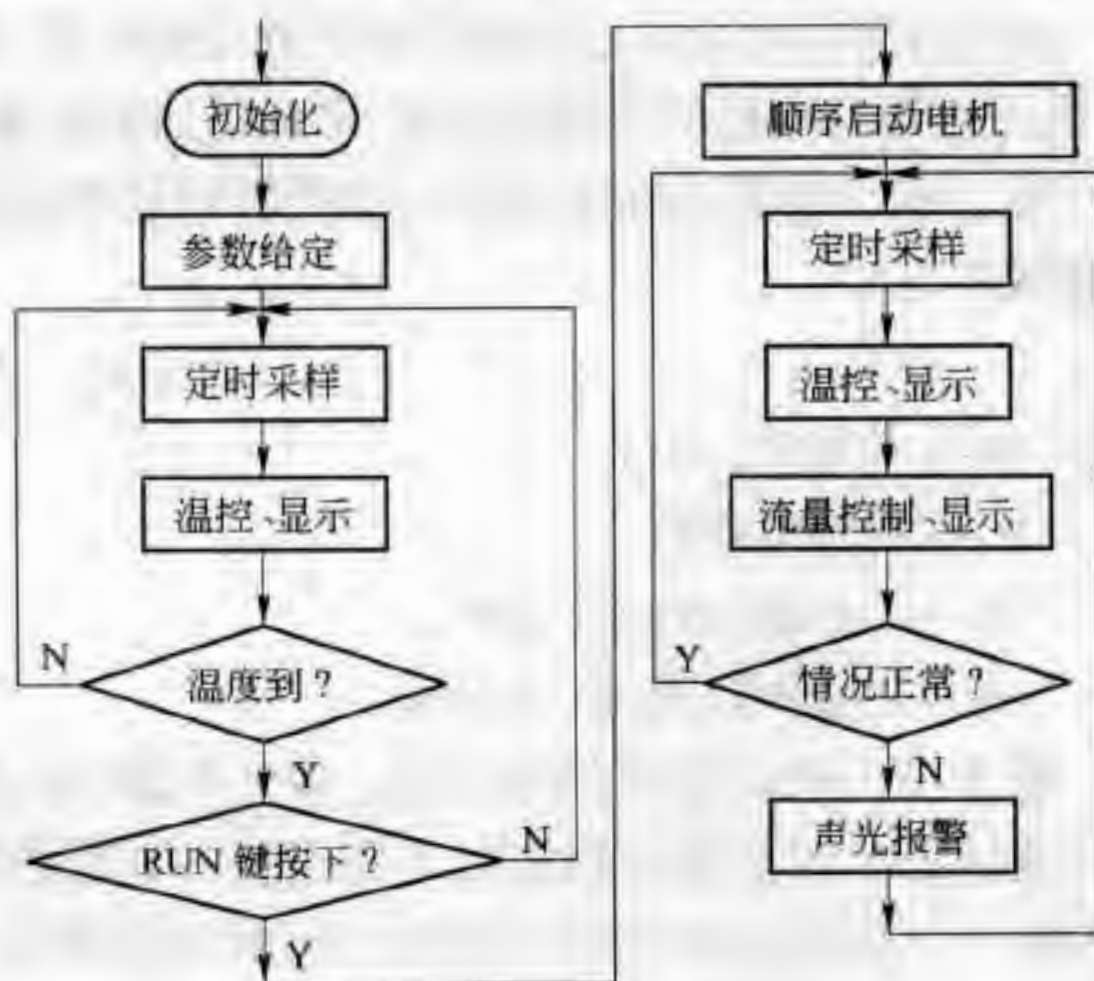


图 5-55 控制系统主程序框图

5.4 生产设备与生产线工程的设计

由于乳胶基质黏度大、流动性差、传热性能低等物理特性，给乳化、冷却、敏化、装药等操作带来困难，选用标准工业设备难以适用，均不同程度地存在着能耗高、产能低、工艺过程较复杂、安全性差、冷却效率低、低温快速敏化技术不成熟，以及产品性能不佳等不足，制约了连续生产工艺的进一步推广。因此，多数配套设备需专门进行设计。况且，乳化炸药的安全生产、质量保障及自动化工艺流程的实现，关键取决于工艺设备的设计。本节分别介绍水相溶解罐的搅拌器设计、乳化器设计、冷却器设计和敏化机设计。

5.4.1 水相溶解罐的搅拌器设计

水相溶解罐的搅拌器设计大致可划分为如下三个步骤：

第一步，确定驱动电动机的功率。根据水相溶解罐搅拌器转速和叶径查得容积循环速率 $Q(\text{m}^3/\text{min})$ ，则循环一次所需要的时间 $T(\text{min})$ 由式 (5-10) 给出：

$$T = V/Q \quad (5-10)$$

式中 V ——溶解罐的容积， m^3 。

由设计要求给定的已知条件和所确定的叶径,查得雷诺准数;再由雷诺准数值查得功率准数,进而查得电动机所需驱动功率,考虑适当的储备,取电动机功率比实际功率稍大一些。

第二步,将电动机功率代入搅拌器轴径扭转强度条件,计算搅拌器轴径(搅拌轴用不锈钢制作):

$$d \geq A_0 \sqrt[3]{N/n} \quad (5-11)$$

式中 d ——轴径, mm;

A_0 ——材料系数;

N ——电动机功率, kW;

n ——搅拌器转速, r/min。

第三步,确定搅拌器的位置。液体在罐内的运动状态是随着搅拌器的结构形式、叶轮与容器的形状以及搅拌器相对于容器壁和容器底部的位置不同而变化的。在其他条件确定的前提下,硝酸铵在罐内的溶解时间由搅拌器的位置所决定。因罐的容积较大,不宜采用中央插入式,而用侧入布置方式为宜。

侧入式搅拌器的中心应在距罐底面 $1/6$ 的液体高度上,同时搅拌器偏离罐体中心线的距离应为搅拌器叶径的 $0.3 \sim 0.5$ 倍。该偏离方向应位于中心线的上方。这时液体的流动方向如图 5-56 所示,溶液运动不产生涡流。液体循环时从罐底部把硝酸铵颗粒搅起,使硝酸铵溶解,并不断传递热效应,使溶液混合均匀。

以袁宝时等人研制的搅拌器为例,介绍其结构特点:叶片用不锈钢板制作,叶片与轴线倾角:起始角 36° 、终止角 73° ,叶片展开图见图 5-57;搅拌装置外壳用 $\phi 273\text{mm} \times 7\text{mm}$ 的钢管制作;轴承座孔设计成能调心结构,以保证两个轴承座同心;电机座能调节高度,以保证皮带张紧;密封装置采用石棉盘根作填料,并在各盘根之间加聚四氟乙烯垫,以保证润滑和密封效果。

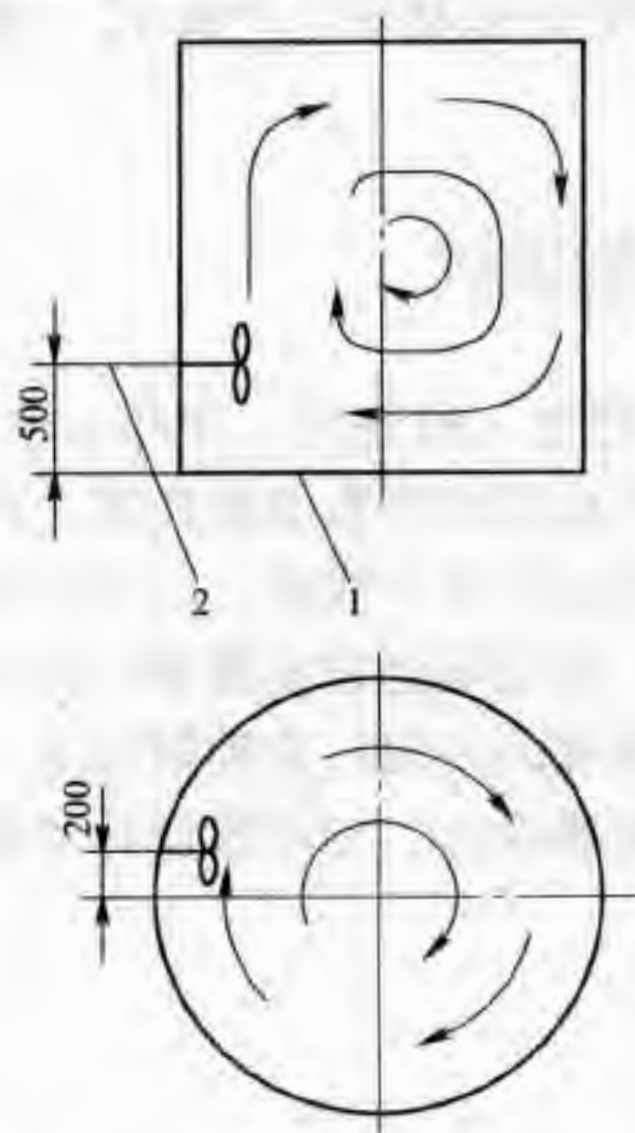


图 5-56 搅拌器中溶液的流动

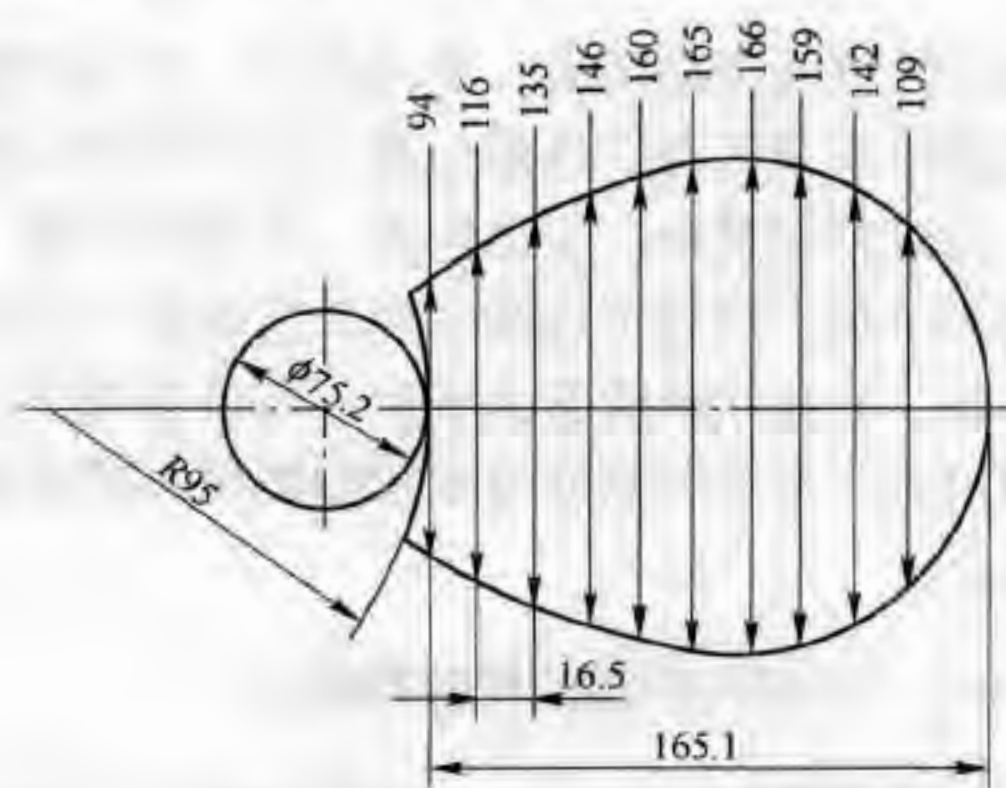


图 5-57 叶片展开图

5.4.2 乳化器的设计

5.4.2.1 乳化器简述

乳化器是乳化炸药生产工艺中的关键设备,这是由于除原材料和配方之外,乳化设备

是决定乳化炸药性能和稳定性的关键因素之一。在同样的配方和工艺条件下,使用不同乳化器制备的乳化炸药,其储存期、爆轰性能和物理状态等相差甚远;即使是同一型号的乳化器,因其本身固有特性,如间隙大小、转动快慢等不同,所形成的乳胶基质质量也不尽相同。它是连续乳化生产线的核心设备,也是与间断式生产工艺的主要区别所在。但乳化设备也是一个重要的危险点。

概括地讲,在我国乳化炸药的发展过程中,先后应用过三种类型的乳化器,即:简单桨叶式乳化罐、胶体磨和其他连续乳化器(包括立式和卧式)。其中,简单桨叶式乳化罐为20世纪80~90年代的乳化炸药工业化生产和乳化炸药配方研究做出了很大贡献;胶体磨可以连续乳化,而且乳胶基质质量比较好,但存在着产量小、调节比较麻烦等缺点;其他连续乳化器大多为研究单位独立开发的乳化器,能使连续输入其内的水相和油相液体在十几秒钟的时间内连续混合乳化为稳定的油包水型乳胶基质,具有体积小、内腔间隙大(10mm以上)、常压乳化、生产效率高、乳化能力大、存药量少、安全性能好等优点。

连续乳化器从外形来看,像一段圆形短管,主要由定子和转子组成,还包括动静可逆复合叶轮、密封缸体、喷嘴、旋转轴等部件。基本构造是两端圆盘型轴承盖支撑的多叶片叶轮(旋转的转子),每一圆周上有许多针状物(小叶片),这些针状物与连续乳化器外壳(定子)上的针状物错开,圆盘上有孔,使连续乳化器内的物料经交错的针状物反复循环、剪切,然后排出。转子由防爆电机直接驱动,水相和油相溶液从一端进入,在转子和定子叶片的作用下,流向另一端,连续不断地产生乳胶基质。

连续乳化器有多种结构形式,如槽式搅拌桨乳化机、柱式多级搅拌桨乳化机和小间隙通过管式或磨式高剪切速率乳化机,可划分为有运动结构和无运动结构两大类。前者有高速乳化器、均质乳化器、胶体磨,后者有静态混合器、簧片哨超声波乳化器、预混(乳)器等。自行设计的乳化器种类繁多,按搅拌结构形式可分为推进式、涡轮式及组合式。选择乳化器一般性原则为:构造简单、质量可靠、恰当的转速。

5.4.2.2 乳化器的设计原理及搅拌器的类型

A 乳化器的设计原理

乳化器在工作过程中不断地对液体做功,克服混合液的表面张力,使其中一相的液滴变形、破碎,进入另一液相中。从而,使按比例连续输入其中的水相和油相溶液,在相当短的时间内进行高速剪切、混合,不断地产出稳定的W/O型乳胶基质。从能量角度分析,乳化过程中乳化器在破碎大液滴的同时,使体系的内能增加,液滴的布朗运动加强,相互碰撞聚集的几率加大,即乳化是破碎和聚集两个过程的平衡统一。因此,设计乳化器时,要本着有利于液滴的破碎分散而尽可能地抑制聚集来进行,必须使乳化器只做有用功,减少无用功,使整个体系处于低能状态,但由此引起乳化液黏度的陡增并难以乳化,给乳化器设计造成了困难。乳化液液滴直径与乳化设备破碎能量的关系可表示如下:

$$D_{\max} \propto \varepsilon^{2/5} \gamma^{3/5} \rho^{3/5} \quad (5-12)$$

式中 $D_{\max}$ ——未被破坏的最大液滴几率直径, mm;

ε ——能量密度, W/m³;

γ ——界面张力, N/m;

ρ ——连续相密度, kg/m³。

式(5-12)表明,在紊流作用下未被破坏的最大液滴几率直径 $D_{\max}$ 与三个因素有关,即:能量密度 ε ,界面张力 γ 和连续相密度 ρ 。这说明,在相同的条件下,当乳化剂的浓度确定后,由于界面张力和连续相密度保持一定,因此乳化设备施加于乳化液的能量密度就成为影响单个乳胶粒子大小的决定性因素。

B 乳化搅拌器的类型

一般来说,采用搅拌法制备乳化液,乳化液所承受的外力比胶体磨要小得多。在许多行业中,人们常使用旋转叶片搅拌器和多轴式搅拌器分别乳化、搅拌低黏度液体和高黏度液体。将它们适当改装,并结合乳化炸药生产的具体工艺,分级组合,即可制备乳化炸药。

乳化器品种繁多,但必须具备两个主要功能——大范围的总体流动,使互不相溶的液体搅拌均匀;能产生强烈湍流及剪切力,将液珠变形、破碎使之乳化。搅拌器的形式主要有旋桨式、桨式、锚式、框式、螺带式及涡轮式。

搅拌器按功能及作用可划分为三类:第一类是旋桨搅拌器,其工作原理与轴流泵叶轮相同,具有流量大,压头低的特点。它包括螺带式,如图5-58所示。它实际上是一个无外壳的轴流泵,其直径比容积小,但转速较高,叶片端部线速度为 $5 \sim 15\text{m/s}$,适合于低黏度液体的搅拌。液体在容器内做轴向和切向运动。因此,液体离开旋桨后做螺旋线运动,轴向分流使液体沿轴向流动至容器壁内折回,返回旋桨入口,形成图5-58a的循环流动,旋桨造成总体流动较强,湍流程度不高,但循环量大,适用于以宏观调匀为目的的搅拌过程,不适合乳化。

第二类是大叶片低转速搅拌器。它包括桨叶式、锚式、框式、螺带式,其中锚式和框式是桨叶的变形。其旋转直径为容器的 $0.5 \sim 0.8$ 倍,线速度为 $1.5 \sim 3\text{m/s}$,搅拌范围大,适合高黏度物料的混拌,不适合乳化。

第三类是涡轮式搅拌器。它实际上是一只无壳离心泵,其工作原理与离心泵叶轮相同,与旋桨式相比具有流量较小,压头高等特点。搅拌器直径一般为容器的 $0.3 \sim 0.5$ 倍,端部线速度为 $3 \sim 8\text{m/s}$ 。液体做切向和径向运动,并以很高的绝对速度由出口冲出。液体分别做切向和径向运动,径向运动碰壁后,沿轴向分成上、下两路流到搅拌器,形成循环流,如图5-59a所示。沿切向的液体做圆周运动,因为截流板的作用,形成激烈的旋涡

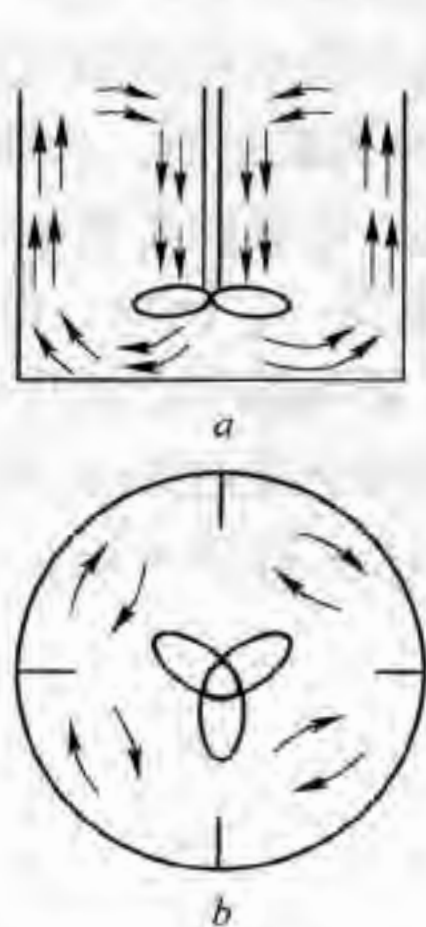


图 5-58 旋桨式搅拌器形成的介质流向

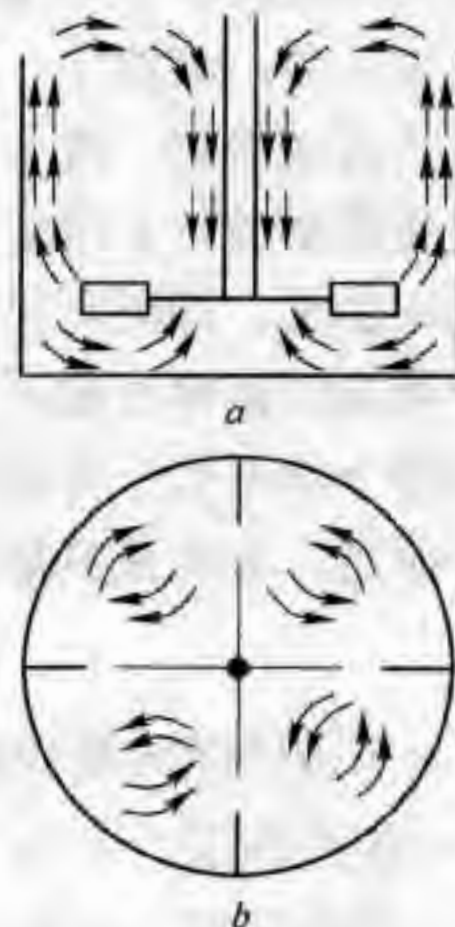


图 5-59 涡轮搅拌器形成的介质流向

区,产生强烈的剪切作用,将液珠分散得更细,适合乳化,如图 5-59b 所示。

5.4.2.3 缸筒形状尺寸的设计

乳化器缸筒的基本尺寸是其内径及高度,要根据乳化器的生产能力、产量和优化设计的原则来设计,必须考虑到功耗、转速等因素的影响,以保证物料在筒体内停留一定的时间(约 5~10s)。但是,对于连续乳化器来说,不能由其生产能力进行简单地选取,而乳化器的生产能力主要是由缸筒的容积决定的。缸筒的容积由式(5-13)确定:

$$V = \frac{QS}{3600} \quad (5-13)$$

式中 V ——缸筒容积;

Q ——每小时生产量;

S ——物料在乳化器内的停留时间。

由搅拌功率计算式得知,搅拌功率与搅拌器叶轮直径的 5 次方成正比(见式(5-22))。为使叶片接近筒壁而不会造成流体的停滞,以获取最佳乳化效果,需选取连续乳化器的搅拌叶轮的直径 d 与缸筒直径 D 之比 $d/D \geq 0.95$, 为了保持这一比值恒定,在同样容积下,筒体内径太大或太小都是不可取的。当 D 确定后,缸筒的高度 H 可选为 $D:H = 1:2 \sim 2.5$ 为宜。

乳化时间的计算公式如下:

$$t = \frac{L\rho\pi D^2}{4Q} \quad (5-14)$$

式中 t ——乳化时间, min;

L ——乳化器进出口间距, mm;

ρ ——水相液密度, kg/m^3 ;

D ——乳化器缸筒直径, mm;

Q ——每小时生产量, t。

由式(5-14)可知,乳化时间随着乳化器缸筒直径的大小及生产能力的不同而变化。可见,乳化时间也是缸筒设计的重要参数之一。

5.4.2.4 搅拌装置的设计

搅拌器是连续乳化器的核心装置,其作用是把能量进行分散,而能量分散的大小取决于搅拌器的结构和机械传动的性能,以及搅拌罐与罐内附件的结构。这些特性决定了搅拌罐内液体的流动状态,并在整体上决定了搅拌功率。因此,连续泵入乳化器的水相和油相溶液能否在十几秒的时间内被乳化成乳化液,关键取决于搅拌器的形式、叶轮的几何形状及相对尺寸的选取和设计,尤其是叶轮所产生的流体剪切应力。由于现成的报道较少,在设计时只能借用普通化工行业的数据和经验公式进行估算,因此往往设计制造不够合理。

搅拌罐的工作范围可以用功率准数 K_N 这个量来度量,利用下式来确定:

$$K_N = N/\rho n^3 d^3 \quad (5-15)$$

式中 N ——搅拌功率, W;

ρ ——介质的密度, kg/m^3 ;

n ——搅拌转速, r/s;

d ——搅拌桨直径, m。

对于一切形式的搅拌罐, K_N 值主要取决于离心雷诺准数 Re , 即:

$$K_N = f(Re) \quad (5-16)$$

$$Re = \rho n d^2 / \mu \quad (5-17)$$

式中 μ ——介质的动力黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

介质的密度和动力黏度可以测定, 搅拌桨直径为装置设计参数, 搅拌转速和搅拌功率为试验数据, 通过一定的试验手段和试验装置, 这些数据均可以得到。那么, 由式(5-15)和式(5-17)就能够建立 K_N 和 Re 的关系。

根据实验测试数据, 绘制出功率准数 K_N 与离心雷诺准数 Re 的关系曲线, 并利用该曲线和数学表达式, 对乳化机设备进行功率计算, 同时可以验证功率的合理性。如果乳化器功率过大, 不仅浪费能源而且乳化升温较快而影响安全性; 若乳化器功率过小, 又不能产生足够的湍流、剪切, 使乳化质量受到影响。

乳化器功率由式(5-18)计算:

$$P = \frac{n Q \rho g D \eta}{9550} \quad (5-18)$$

式中 P ——总功率;

Q ——每小时生产量;

n ——搅拌器转速, r/s ;

D ——搅拌直径;

ρ ——介质密度;

g ——系数;

η ——效率。

郑峰的研究结果为, 离心雷诺准数一定时, 开启平直叶涡轮式的功率准数总是大于折叶桨式的功率准数, 只有当 $Re > 0.1$ 时, 两者才接近; 对于高转速乳化器的设计, 搅拌桨叶的直径要严格控制, 否则, 将大大地加大电机功率; 从搅拌器的工作原理、功能及作用分析, 只有涡轮具备乳化的条件。其原因主要有两个, 即产生总体循环流和强烈湍流脉冲区及剪切力, 但涡轮有总体循环量低, 线速度小等缺点。

搅拌器的转速 n 由下式确定:

$$n = K^i \frac{\Delta \rho^{k_1} \gamma^{k_2} M_e^2 M_d^j}{\Delta \rho^{0.33k_3} D^{k_4}} \quad (5-19)$$

式中 K ——安全系数;

k_1, k_2, k_3, k_4, i, j ——系数;

$\Delta \rho$ ——密度差;

M_e, M_d ——分散相、连续相黏度;

γ ——界面张力。

n 值也不能太大, 否则转速太高容易破坏基质油膜, 或者分散过于强烈导致油膜太薄储存期降低; 而转速太低又不能产生强烈的湍流, 颗粒粗大爆轰性能降低。

业已知道, 水相在搅拌器内剪切分散时存在着分散与聚集的竞争。只有剪切分散速度

大于聚集速度时才能进行有效乳化。为了保证足够的剪切强度,必须确保叶轮转速达到一定的要求值,以避免在筒体内产生停滞区域。实验结果表明,搅拌线速度为 10m/s 时即可成乳,线速度为 13m/s 时胶体良好,线速度为 15m/s 时胶体透明,可拉丝。再增大线速度,乳化效果没有明显提高,而耗电量却与转速的三次方成比例增加。综合考虑乳胶质量、能耗及安全等因素,连续乳化器的搅拌线速度以 13m/s 为宜。

乳胶基质的流动性很差,但要想获得比较均一的乳化效果,就要求在乳化过程中产生一定量的复合循环流动,以使筒体内流体的循环速率大于液滴的沉降速率或聚集速率。根据乳胶基质的流体特性,设计多级装有由 0°角、正角度、负角度合理匹配、间隔安装的可逆复合叶轮组合成搅拌装置是可取的,这样能使两相物料不断进行径向和轴向的翻滚运动,反复剪切,产生连续的流体更迭,在强烈的搅拌和剪切作用下,不断形成稳定的乳胶基质。其搅拌功率与各种高黏度流体搅拌器一样,通常与搅拌流体的物性、搅拌装置的几何尺寸和形状以及搅拌速度等有关。李关昌以乳化器模拟试验装置,通过测定不同转速、不同黏度、不同级数下的一系列功率消耗值,用线性回归法处理,得出了相应的计算连续乳化器搅拌功率的关联式,如下:

$$N_p = 4.85n_b Re^{-1.34} \quad (5-20)$$

$$Re = \frac{\rho n d}{\mu} \quad (5-21)$$

$$P = N_p \rho n^3 d^5 \quad (5-22)$$

式中 N_p ——搅拌功率准数;
 n_b ——叶轮级数;
 Re ——表观雷诺数;
 ρ ——流体密度;
 n ——搅拌器转速;
 d ——搅拌器直径;
 μ ——流体表观黏度;
 P ——搅拌功率。

生产实践表明,根据上式计算的结果与实际值基本吻合,误差较小。

由于油相、水相密度相差很大,采用下进上出的物料流程,可以防止水相的重力击穿。物料从下部中央进入涡流混合区,瞬间成乳,经多次剪切后的乳胶在进料压力和乳化头离心力作用下,再经匀速均化,从筒体上部排出口排出。实践表明,乳化速度极快而无废料。

5.4.2.5 转轴的密封和传动装置的设计

A 转轴的密封

由于乳化炸药具有燃烧和爆炸危险性,对金属器壁又具有腐蚀性,且是在较高温度和较高转速条件下制备的,因此对于连续乳化器转轴的密封是保证其安全可靠地运转的关键技术之一。对连续乳化器可供选择的密封方式有填料密封和机械密封。采用机械密封,其加工精度和安装要求较高,制造费用也较高,且维修更换不便,发生紧急情况时,不易采取应急措施。应该注意的是,温度参数对乳化器的设计不容忽视,它既要求乳化器的密封

装置能承受高温,也要求乳化器本身具有换热控温系统。既能在产前预热,又能在生产过程中随时控制胶体温度至工艺要求。

实验室模拟试验和生产实践均表明,采用柔性石墨(膨胀石墨)填料密封能获得良好效果。这种密封方式不仅结构简单、装拆容易、调节更换方便、成本低廉,而且具有能适应高温 400°C 和低温 -200°C 、耐腐蚀、具有自润滑性、可用在线速度达到 40m/s 的地方、导热率高、运转中产生的摩擦热可通过石墨散发出去、能有效防止轴被咬死和密封材料老化所引起的运转失效等诸多特点。

B 传动装置的设计

乳化器传动装置的设计主要应考虑以下几点,即:保证轴系安装之后所存在的偏心等误差不被放大到轴头,以致影响到乳化头的安全工作间隙;采用精度高、使用寿命长的轴承,保证装置的安全使用周期;轴承座与机械密封机座之间有一定的安全使用间隙,保证在密封系统失效时,乳胶基质不会直接进入轴承座;采用高安全系数设计传动轴,从而保证轴系的高强度、高刚性。

另外,内部结构连接宜设计成自紧式防松动形式,以保证定位的准确可靠;定子和转子宜设计成装配式,易于安装、调整与维护;建议采用两种或两种以上的紧固定位方式,以保证装置运转的可靠性;安全操作间隙应该设计得较大,且无交叉结构存在;全防腐结构,定子和转子均选用不同的材质相匹配,以提高运行的安全性。

5.4.3 冷却器的设计

5.4.3.1 冷却器简述

在乳化炸药实现连续化、自动化生产的过程中,乳胶基质的连续高效冷却也是关键技术之一,直接影响着乳化炸药的产量和质量,尤其是化学发泡敏化的乳化炸药工艺,要求将乳胶基质初始温度(不小于 100°C)迅速冷却至 55°C 以下。而乳胶基质存在的流动性差、黏滞性强,以及传热速率低等特性,是影响快速高效冷却的重要因素。而且还极易黏附在热交换器管壁上,极大地阻碍了冷、热介质间的热量传递,使得采用常规套管式换热设备无法对乳胶进行快速冷却。

对乳胶基质的冷却有多种技术途径可供选择,这是一个涉及多学科领域的研究问题。较早的做法是将乳胶基质摊放在铁板上或小车上,上面用轴流风机吹风并不断地翻动基质,使之自然冷却,或者用夹套式冷却器水冷。这种冷却方法的特点是冷却效果好,乳胶基质不易破乳,有利于乳化炸药各种爆炸性能指标的稳定。其缺点是占地面积大、冷却时间长、存药量大、不利于安全性,而且限制了产能的提高,不能适应于大规模连续化生产要求。

要实现连续冷却,关键是研究相应的冷却工艺设备与技术,在较短的时间内把乳胶基质的热量带走,以达到快速降温。研究乳胶基质的高效冷却,要从乳胶基质的原料成分、生产工艺、制备技术等方面入手,结合加热、升温、恒温、降温等的几个温度变化过程,抓住有利于高效冷却的工艺区间,实现对连续乳化工艺的高效冷却;在冷却器的设计上,针对乳胶基质流动性差、黏滞性强、导热性弱的特性,应解决输送、搅拌、刮扫器壁、冷却水与进出通道走向等具体结构;大量的检测试验表明,冷却器进出口冷却水的温差值,不一定温差越大,冷却效果越明显,反而是进出冷却水的温差在一定的范围内变化值较

小, 冷却器出口的乳胶基质冷却降温效果越显著; 解决乳胶基质连续高效冷却, 尤其是采用泵送方式输送乳胶基质时, 冷却器筒体、输送管道内的存药量等安全问题, 必须给予高度的重视。

要使乳胶基质快速降温, 热量由传热介质迅速带走, 必须对传热理论及乳胶基质的特性进行研究分析, 以确定合适的冷却工艺。

5.4.3.2 传热效果的理论计算

A 传热效果的理论计算

由传热理论知, 换热设备的传热效果用传热量来表示, 即:

$$Q = KF\Delta t_m \quad (5-23)$$

式中 Q ——传热量, kJ/h ;

K ——设备总传热系数, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$;

F ——传热面积, m^2 ;

Δt_m ——冷热流体间的平均温度差, $^\circ\text{C}$ 。

由式 (5-23) 可知, Q 与 K 、 F 和 Δt_m 成正比。要提高传热量, 就要提高总传热系数 K 、增大传热面积 F 和提高冷热流体间的进出口平均温度差 Δt_m 。

乳胶基质的冷却问题实际上是一个间壁传热过程, 如图 5-60 所示。热量传递采用对流和导热两种方式, 即通过对流换热的方式经边界层传给金属面 AB , 然后以导热方式从 AB 面传递到 CD 面, 再经过边界层通过对流传热给冷流体。通常把边界层的热传导和边界层外的对流传热合并考虑, 并称之为给热。

传热系数主要取决于冷热流体的给热系数, 即

$$K = (1/\alpha_1 + \delta/\lambda + 1/\alpha_2)^{-1} \quad (5-24)$$

式中 α_1 、 α_2 ——给热系数, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$;

δ ——壁厚, m ;

λ ——导热系数, $\text{kJ}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

在设备材质及厚度确定后, δ/λ 便是一常量, K 值主要取决于冷热流体的给热系数 α_1 和 α_2 , 而给热系数与设备的长度、流体的运动状态及性质有密切关系。

根据流量 (t/h)、管道直径和黏度等参数, 分别求得流速 u , 雷诺数 $Re = d u \rho / \mu$ 、普朗特准数 $Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda}$ (式中 c_p 为比热容), 代入传热方程式 (5-25) 推出给热系数 α_2 (单位 $\text{kcal}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$, $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$)。

$$Nu = \frac{\alpha_2 \cdot d}{\lambda} = 1.86 \left(\frac{\pi}{4} Re Pr \frac{d}{l} \right)^{1/3} \times 0.75 \quad (5-25)$$

对于冷却水, 通过控制水的流速, 使其流动状态达到湍流, 根据传热方程式 (5-26) 推出该侧给热系数 α_1 。

$$Nu = 0.02 Re^{0.8} Pr^{1/3} (d_2/d_1)^{0.53} \quad (5-26)$$

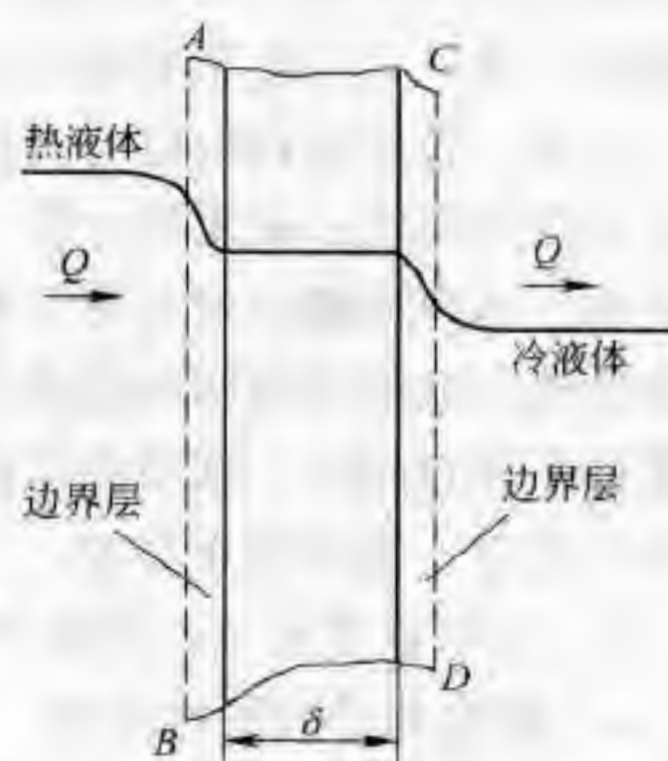


图 5-60 间壁传热过程

综上所述可知,影响单位时间传热量主要是传热面积和冷热流体的给热系数,传热面积与给热系数在很大程度上取决于传热工艺与设备的设计。要增大传热面积 F ,可由不同结构和尺寸的冷却器来获得,体积大,传热面积大。对于层流流动的乳胶基质系统, K 主要是由给热系数很小的乳胶基质的给热所决定。实践表明, α_2 的变化对 K 的影响远远超过 α_1 ,因此设法提高乳胶基质的对流给热系数,对提高换热设备的传热量非常有利。基于这一点,通过合理的结构,不断地旋转和分割流经的乳胶基质,提高它的混合程度,减少了基质在管道内的径向温差,使径向温差趋于均一,相应地提高了基质侧向的给热系数及系统的传热系数。热流体流动性极差,强制乳胶基质翻动提高 α_2 的同时,设法提高冷流体侧的 α_1 。它的提高主要是通过流速增大来实现,选择合适的输送设备和设计合理的流体流通截面即可达到。由此可见,提高换热效果的主要途径是增大冷流体的流速和设备的传热面积。另外,给热系数还与流体性质有关。

可见,管路加长可以增大传热面积,增加乳胶基质在元件内被旋流和分割的次数,对基质的传热有利;采用翅片管、螺旋管等小直径管均可提高单位体积内的传热面积。但另一方面,传热面积的增加易受场地、结构形式及输送阻力的影响。在工艺条件确定之后,需进行热交换的冷热两种流体的进出口温度随之确定,温度差就成为一个定值。一般冷却介质都采用自来水,基质冷却前温度一定,故要想通过提高 Δt_m 使传热效果明显改善,就需专门设置一套冷却水装置。

B 乳胶基质的传热特性及影响其冷却效果的因素

a 乳胶基质的传热特性

乳胶基质的黏度大、导热系数小、热扩散率低,是导致其冷却降温困难的根本原因。在常温下乳胶基质的黏度高达 $500 \sim 700 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,当它与固体表面接触时会产生很强的黏附作用,因此会在传热壁上产生较厚的滞流层,形成热阻。热阻 R 与导热系数 λ 成反比,与平板厚度 δ 成正比。乳胶基质的 λ 为 $0.96 \text{ kJ}/(\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$ 左右,是相当小的,因此热阻很大。另外,黏附作用使流体流动阻力增大,增加了输送压力,很难形成湍流。这两种结果都会影响给热系数的提高,从而大大降低了传热系数。

热扩散率是材料传热温度变化能力大小的指标,它表示热传播的快慢程度,其值越大物体内部热量传播速度越高。它与导热系数、比热容和密度有关。乳胶基质的热扩散率为:

$$\alpha = \lambda / (c_p \rho) \approx 0.0003 \quad (5-27)$$

式中 α ——乳胶基质的热扩散率, m^2/h ;

c_p ——比定压热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$;

ρ ——介质密度, kg/m^3 。

可见,乳胶基质的热扩散率很低,高温乳胶基质的热量不能迅速及时地传给较冷的基质,传播速度降低。因此冷却降温就需要更长时间,冷却速率低。

由上述分析可知,乳胶基质特性决定了其降温困难。因此,只能通过强制冷却方法,从工艺装备技术上增大传热面积和给热系数,以实现降温要求。

b 影响设备冷却效果的因素

影响设备冷却效果的因素有:

(1) 基质的黏稠度。对于液态物质,在某一温度范围内,流动性越好,则液态物质的

内摩擦力就越小, 传热效果越好, 导热系数就越大。

(2) 金属管材料的热传导性。不同金属材料的热导系数不同, 如在 100°C 时, 铜为 $\lambda = 393 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 铝为 $\lambda = 240 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。另外, 金属材料越薄, 则传热越快, 但要考虑管壁的强度。

(3) 金属管表面粗糙度。乳胶基质与管壁接触时会产生较强的黏附作用, 管壁表面越粗糙, 乳胶基质的黏附层越厚, 且黏附物不断受到冷却, 黏附作用加强。导热阻是这层黏附物与金属管壁的导热阻之和, 导致传热系数 K 下降。

(4) 冷却管间距。当两列冷却管间距较远时, 两管之间中心的基质温度与管壁上的基质温度相差较大, 反之较小。

(5) 冷却系统的安全因素。冷却器越长, 冷却效果越好, 则螺杆泵所受的阻力越大, 安全的危险性越高。因此, 冷却器的长度设置应根据螺杆泵的出口安全压力而定, 一般螺杆泵输送乳化炸药的出口安全压力在 1.0 MPa 以下为宜。

5.4.3.3 几种连续冷却工艺的分析比较

连续冷却工艺一是要满足冷却降温过程的连续化, 二是要设法增大给热系数来提高传热系数, 以实现乳胶基质的连续快速降温, 以下对几种连续冷却工艺进行分析和比较。

A 套管式冷却工艺

该冷却方式的工作过程为螺杆泵将乳胶基质泵入带冷却水的夹套列管中, 通过内管与夹套的双重冷却, 使环缝内的基质得以降温。但冷却效果不好, 基质也只能降低 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$, 不能达到敏化工序的温度要求, 而且列管内的压力大, 生产后管内有大量的存药无法排出, 不利于生产线的安全性。

B 夹套旋转冷却工艺

这种冷却工艺是在夹套管内设置一分布了若干元件的旋转体 (如图 5-61 所示), 由泵输送来的高黏度乳胶基质以三维空间运动的方式从夹套管与旋转体的环隙中流过, 冷

却介质通入夹套和旋转体内, 在元件对传热面物料不断更新的作用下把热量带走。同时旋转体还连续不断地将基质排出, 完成连续输送与冷却的工艺过程。其冷却效果主要由元件对物料的更新程度决定, 即与元件数和元件旋转次数有关, 它们与平均传热率的关系见式 (5-28)。该工艺的特点是换热面积可以增大; 物料的排出靠旋转件在空间的连续作用, 在冷却器内受挤压程度较小; 旋转件运动缓慢并可调节, 因而装置运行安全可靠, 换热效率高。缺点是要达到较大的换热面积时, 长度尺寸较大。

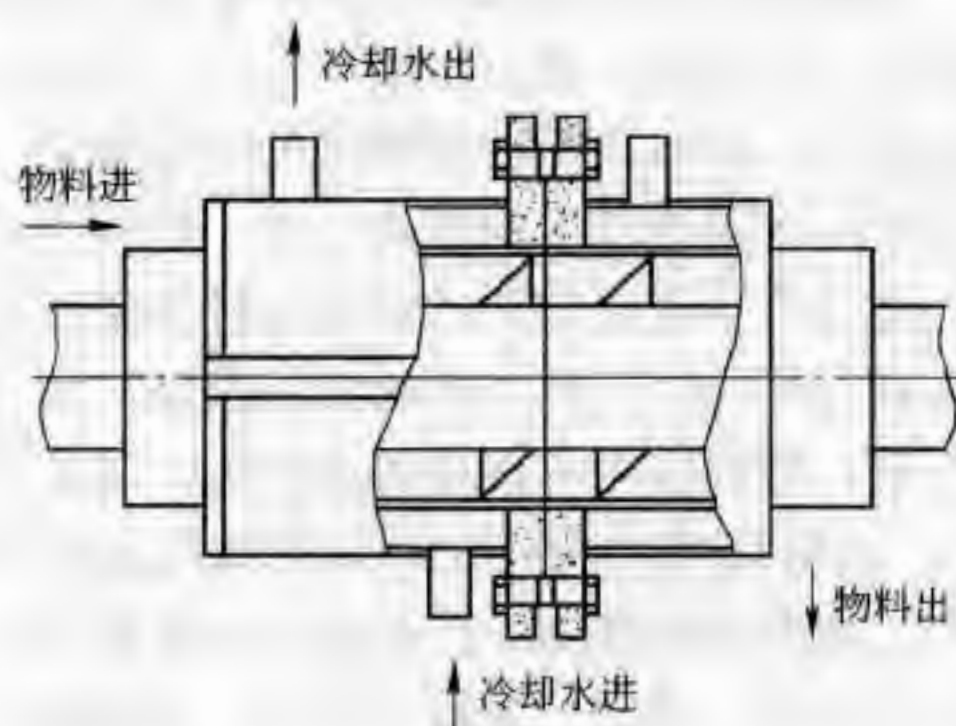


图 5-61 旋转器冷却示意图

$$Q = \frac{2\lambda\Delta t_m}{\sqrt{\pi\alpha}} \sqrt{60NZ} = K\Delta t_m \quad (5-28)$$

式中 Q ——平均传热率, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

λ ——旋转元件热导系数;

N ——元件旋转次数, r/min ;

Z ——元件数。

对乳胶基质这种高黏度物料, 传热系数 K 值应采用下述经验式予以修正:

$$K = 8.75(c_p \rho \lambda N Z)^{1/2} (\mu/10)^{-0.14} \quad (5-29)$$

式中 ρ ——基质密度, kg/m^3 ;

μ ——介质黏度, $Pa \cdot s$ 。

该工艺的元件循环次数可以调节, 从而适度增大 K 和冷却效果, 设备体积较小, 物料可在密闭状态下实现降温与连续进入和排出。

C 多层圆盘冷却工艺

该工艺设计的基本思想是把物料铺成厚度很小的一个平面, 并使其不断翻动。增加圆盘的个数可增大换热面积。在盘内通以冷却介质, 设置折流板使其达到湍流以增大给热系数。若想进一步提高冷却效果, 可考虑设计成密闭式, 腔内通冷风强化传热, 对基质无影响。其特点是换热面积大, 占地面积小, 冷却效果好。但设备体积增大时, 物料进出口落差增加, 翻动结构复杂。

D 静态混合器冷却工艺

所谓静态冷却器系指冷却器本身不需要动力机械搅拌, 而是经前面的泵送系统将乳胶基质送入冷却器, 通过里面冷却元件的作用, 将高温的乳胶体连续地冷却至达到敏化所要求的温度。有时为了达到更好的降温效果, 也可带冷水夹套。由于内部的特殊结构, 对乳胶基质不会造成任何的破坏, 是一种较为理想的高温乳胶基质冷却器。

静态混合式冷却器的冷却元件多采用大直径、多单元体布置形式, 其内部构体形式可分为直管、交错、角与偏角型等类别。由于多单元体的分散、切割与多维空间上的流向变动作用, 物料由中心部位移向周边, 又从周边移向中心部位, 不断地被“分割—移位—重叠”。物料自身的旋转方向在相邻两元件连接处界面上也会发生变化, 这种径向环流掺混作用, 使物料横截面上的温度分布比较均匀, 温度梯度明显缩小, 比空管中容易获得更好的运动状态。同时, 通以冷却水, 利用冷却水的传导交换, 将 $100^\circ C$ 左右连续通过的乳胶基质降至 $70^\circ C$ 以下。设计时加装了方便快捷的拆卸结构, 完成工作后可将残留于器壁的物料清除, 更多的情况是采用工作前通蒸汽加热疏通, 待工作一段时期后全面拆卸清理。

静态混合器的冷却元件一般选用左、右扭转 180° (见图 5-62a、b), 前、后元件互成 90° 角接触的 Kenics 型结构 (如图 5-62 所示)。该元件主要能起强化作用, 使流过的乳胶基质经过反复不断的分割和正反方向的旋转而得到均匀的径向混合, 相应提高了设备的传热量。若合理地控制泵压, 在流速达到 $1.7m/min$, 总管长 $5m$ 的情况下, 介质的降温梯度可达到 $18 \sim 20^\circ C$ 。但其不足之处在于, 具有较大的剪切力, 难以满足较大生产能力的工艺要求。

Kenics 混合器和空管的给热系数 λ 可分别用式 (5-30) 和式 (5-31)

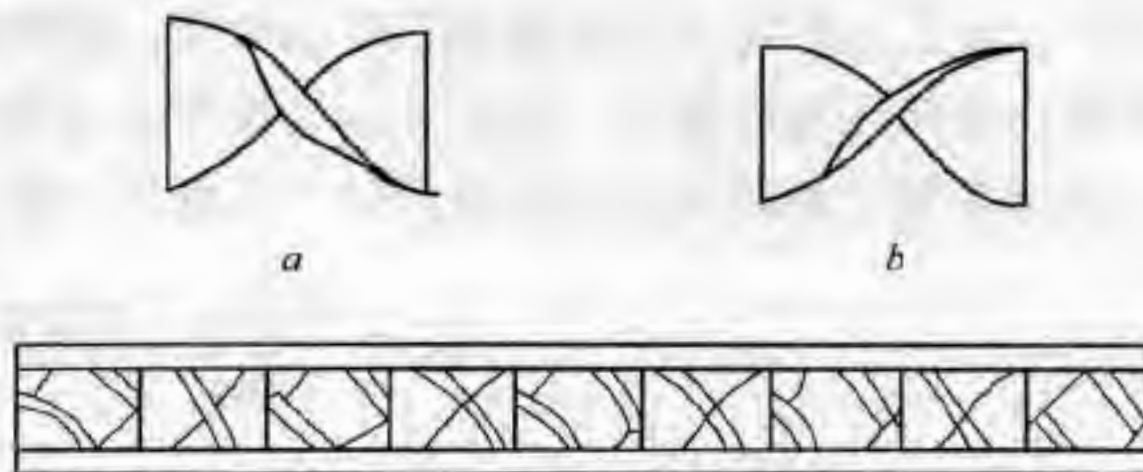


图 5-62 静态混合组件

表示:

$$\alpha D/\lambda = 4.65 (RePrD/L)^{1/3} \quad (5-30)$$

$$\alpha D/\lambda = 1.85 (RePrD/L)^{1/3} \quad (5-31)$$

式中 D ——管子直径, m;

L ——管长, m。

可见, 与空管尺寸相同的 Kenics 混合器的传热系数比空管大 2.5 倍, 因此传热性能明显提高。同时, 占地面积小、价格低。但管内有静止元件, 输送阻力较大, 又无物料更新功能, 所以换热效果不及夹套旋转式。

图 5-63 所示为静态冷却器原理示意图, 乳化液温度控制采用的调节系统分为两级, 设有 3 个温度检测点。DDF₁ 和 DDF₂ 均为电调阀, FT₁ 和 FT₂ 为模糊控制器。乳化液及成药的输送冷却过程是依靠泵送物料通过若干级静态混合器, 并在混合器的夹套中通冷却水来完成的。

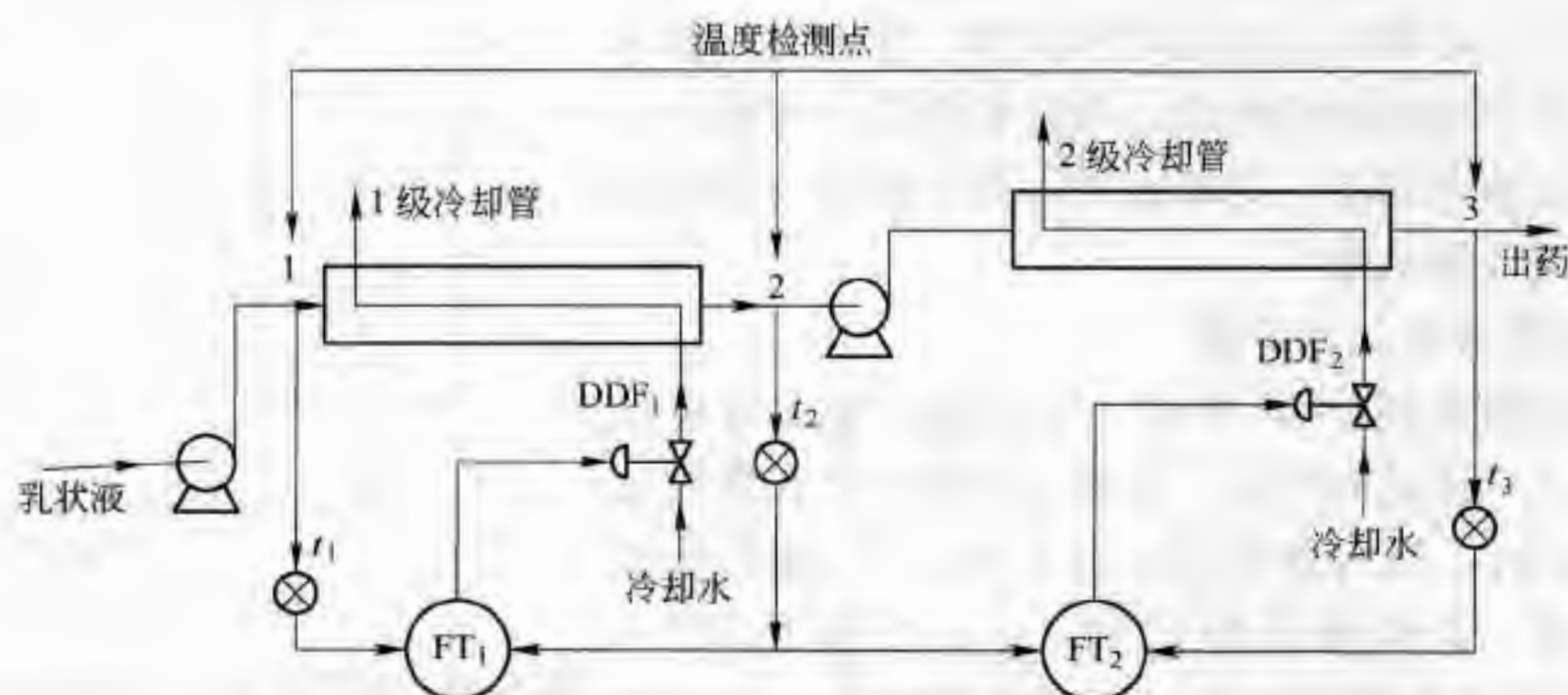


图 5-63 乳化液输送—冷却系统示意图

E 钢带喷淋式冷却工艺

该冷却工艺为常压开放式, 乳胶基质在可传送的钢带上铺成薄薄的一层, 用循环冷却水喷洒在钢带的另一面, 钢带在移动过程中使乳胶基质边输送边冷却, 并实现连续的进料与出料。在卸料部位设有刮料器, 刮料系统把冷却后的基质刮入敏化机内进行敏化。冷却过程中物料不受剪切力, 对物料的破坏小, 冷却后乳胶基质状态良好, 且不受产品配方的限制; 传热面积大, 冷却速度快、效率高, 效果好, 一般情况下在 1.0 ~ 1.5min 内能把 120℃ 的乳胶基质冷却至 40 ~ 50℃, 可与大产能生产线配套; 班次生产交接后无存药, 安全性高。其主要缺陷是占地面积大、加工成本高、厂房投资大。

乳胶基质的输送速度和分布厚度随工艺要求可以调节。基质输送至凉药机末端时, 可以分为 3 层。第一层为空气冷却层, 这一层很薄, 基质温度较高, 大约在 80℃; 第二层为中间基质层, 这一层基质温度变化不大, 在 100℃ 左右; 第三层为钢带冷却层, 这一层基质温度很低, 大约在 30℃ 左右 (冷却水温度为 25℃), 而且这一层较厚。3 层基质被刮料板刮下, 通过敏化机搅拌混合, 敏化温度大约在 45℃。如果在钢带凉药机上安装轴流风机, 冷却效果会更好。

钢带凉药机主要由四部分组成，即：压料系统、钢带和机架、传动系统，循环水冷却系统。

压料系统将从乳化器出来的高温乳胶基质均匀地分布在输送的钢带上。

传动系统为钢带冷却机提供动力，直接关系到钢带冷却机能否正常工作，是装置可靠运行的保证，所以该系统的设计是整个钢带冷却机设计中的关键。传动系统包括传动装置、主动辊、从动辊、调节装置等。

钢带由一定长度的带状不锈钢焊接而成（长度一般为 20 ~ 30m，宽 1.5 ~ 2m）绕主、从动辊呈封闭连续状，焊缝磨平。材质为镍铬合金钢，其材料性能应考虑焊接性、韧性等要求，质地要软，拉伸强度可不作特别要求。对其加工制造、运输、安装等各个环节均应有严格要求，以保证其使用性能。

机架由型钢焊接而成，主要考虑其结构稳定性，外观设计应美观大方。由于钢带很长（主、从动辊的距离为 10 ~ 20m），为保证钢带平稳运行，在不同位置必须设置导向架及托辊。

冷却水循环系统主要由喷淋系统、接水盒、集水槽、回水泵及相应管路组成。喷淋系统将冷却水均匀连续地喷向钢带表面。冷却水进入接水盒后与其他回流水一起进入集水槽。

F 列管活塞式冷却器

该冷却器如图 5-64 所示，主要优点是设备单位占地面积小，传热面积大，当水平方向最大长度尺寸不大于 1m 时，净占地面积不到 0.8m^2 ，而换热管长度为 1m 时，总换热面积达到 8m^2 ，产量为 200 ~ 400kg/h。机械化程度较高，劳动强度较低，易于清

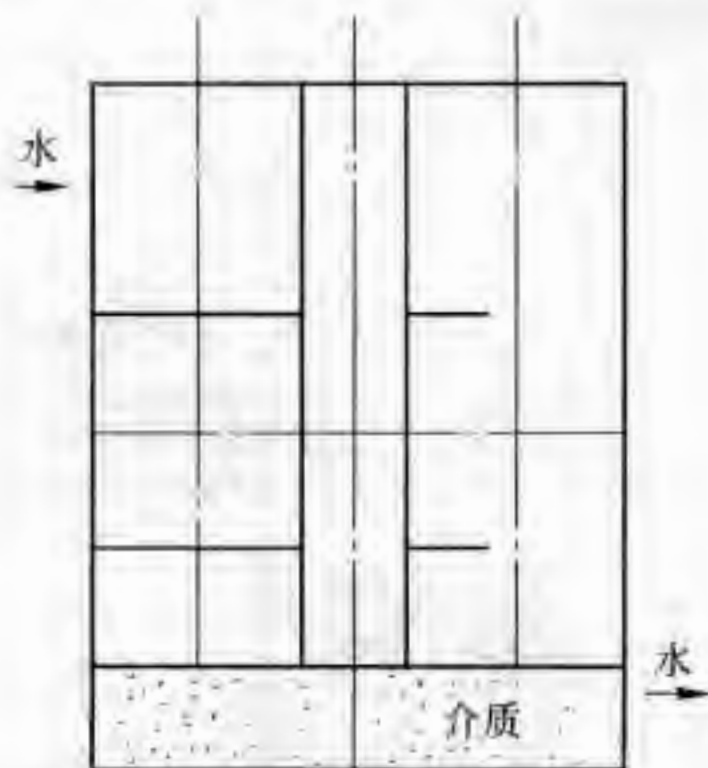


图 5-64 列管活塞式冷却器原理示意图

洗。设计要点是选用直径和长度适宜、导热性能好的管子，同时不使阻力太大。另外，活塞速度要适中，设备长期不用时可用器具将列管内物料清除。

G 连续搅拌式冷却器

该冷却器为筒形结构形式，是对乳胶基质搅拌与刮壁的理想结构。在机械搅拌和耙式刮壁桨的作用下，采用内外冷却水的分布形式，增加热交换面积，通过强化传热，达到高效冷却的目的。该型冷却器解决了以下几个问题：内部带有搅拌装置，可以强制地将黏滞于器壁温度较低的乳胶基质与筒体中心高温的乳胶基质进行搅拌，提高乳胶基质的冷热交换率；充分利用有限的外壁夹套和搅拌桨内腔的两个冷水分布条件，加大冷却面积，加速冷热温度循环，变常用的一个水道为两个水道；克服大腔体存料量多的缺陷，将腔体结构减小，减少乳胶基质的瞬时冷却量，提高物料流动速度，充分发挥冷却水的冷却效率。但同时要注意两个支承的密封性能、耙式刮壁桨与筒体之间的间隙等问题，以提高生产的安全性。

H 双螺旋冷却输送工艺技术

该工艺的技术思路是利用双螺旋抽送作用，将高黏度物料连续吸入到双螺旋中，通过双螺旋挤压将物料排出，利用设备内部结构迅速降温，其装置如图 5-65 所示。其冷却原理为通过改变物料的运动状态，最大限度地加快基质在冷却面上的更新次数和速度，从而

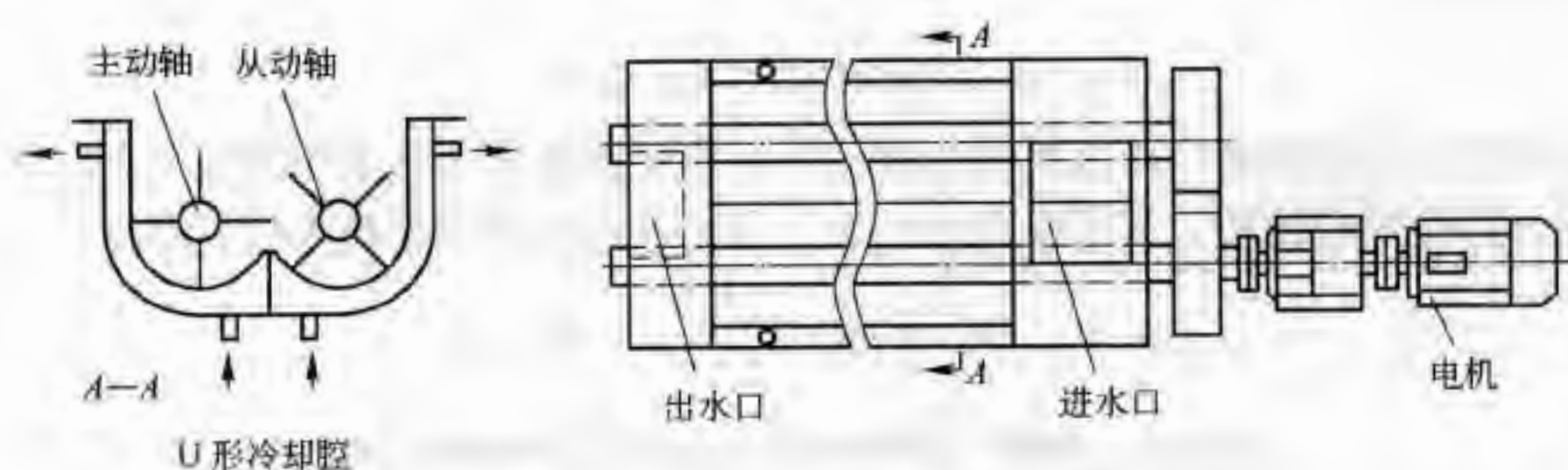


图 5-65 双螺旋连续冷却机结构图

达到连续、快速、高效的冷却目的。该装置包括冷却机构和传动机构两部分。冷却机构包括冷却腔体（夹套）、主动轴和从动轴以及刮板。两个螺旋可设计成空心的，冷流体进入夹套与两个旋转螺旋，物料借助于动静部件的作用在吸入后排出的过程中逐渐被连续冷却。冷却腔体为 U 形体，设置了折流板改变冷水流动状态，充分利用了换热面。刮板采用特殊结构的螺旋，既保证了基质的输送，又尽量地减少了刮板对物料的破坏。传动机构包括齿轮、联轴器、可变减速器和电动机。装置不采用输送泵输送物料。考虑到设备运行的安全性和零件更换方便，将装置设计为开口式，腔体内无压力。密封装置采用填料密封结构，设计成楔形，填料使用人造纤维。

这种装置主要特点在于它可使乳胶基质一通过双螺旋作用后其直径方向的厚度减小，温度梯度降低；乳胶基质沿轴线方向前进的过程中产生周向运动，形成挠动状态，利于热传递的进行，换热效率高；无螺杆泵输送对物料的破坏，减少了危险点的存在，提高了生产安全性。但由于加工制造上的原因，螺旋尺寸不宜增大，导致换热面积小，同时螺旋对物料的挤压作用使装置的安全度降低。

5.4.3.4 强化传热元件

由于乳胶基质的导热系数小，传热性能差，完全靠增大设备传热面积来强化传热是不太合理的。因此，人们经常采用较为理想的静态强化原理（即冷却管整体是静态的，而不是可旋转的，并且在冷却管外加装了折流挡板）来设计强化元件，使乳胶基质在通过冷却器时容易产生涡流，也能变层流为紊流，提高其冷却效果。

苏尔士公司（Sulzer）设计的强化流体传热的元件有 SMXL 型和 SMX 型。其中，SMXL 型是一种低阻力降的强化类型，由与管轴成 30° 角的金属横条组成各个单元，如图 5-66 所示。

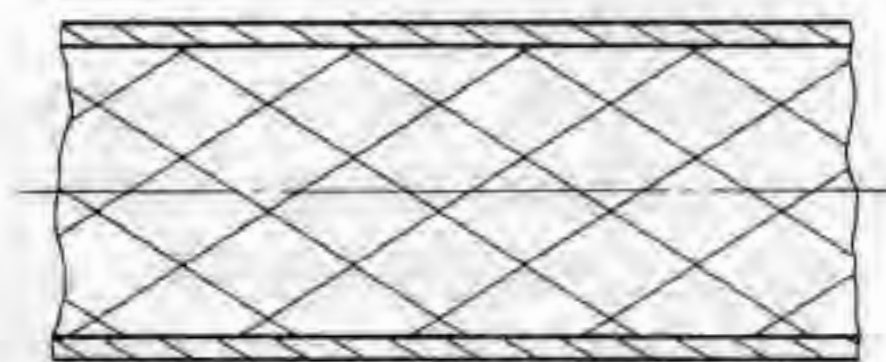


图 5-66 SMXL 型单元示意图

该结构形式对低雷诺数的层流换热有强化后的传热准数关联式，即：

$$Nu = 0.98 (RePr)^{0.36} (\mu_r/\mu_w)^{0.14} \quad (5-32)$$

式中 μ_r/μ_w ——温度不同对黏度影响的修正系数， μ_r 和 μ_w 分别为管轴中心处与管壁处的黏度。

在此基础上，苏尔士公司进一步设计了结构类似的 SMX 型强化传热元件，它的金属横条与轴线成 45° 角，因此它的摩擦系数稍大于 SMXL，但其强化性能很好，强化后的传

热准数关联式为:

$$Nu = 2.6(RePr)^{0.36}(\mu r/\mu r\omega)^{0.14} \quad (5-33)$$

在相同热量传递和同一压力损失的条件下,按照上述两传热方程进行计算,并与层流流动的空心管传热作比较,其结果见表 5-21,空心管层流下的传热方程式如下:

$$Nu = 1.86\left(\frac{\pi}{4}RePr\frac{d}{l}\right)^{1/3}(\mu r/\mu r\omega)^{0.14} \quad (5-34)$$

表 5-21 SMXL 型和 SMX 型元件与空管传热比较

项 目	内径 d/mm	长度 l/m	传热面积 F/m^2
空心管	31	18.5	100
SMXL	33	3.1	17.8
SMX	41	1.6	11.4



图 5-67 Kenics 型元件

由表 5-21 看出, SMX 型元件的使用在同样热量传递下使传热面积 F 明显减少,比空心管减少约 88%,且比 SMXL 型效果好。

Kenics 型是国内炸药厂研究和推广较多的静态强化元件,它的结构形式是单螺旋片,其左旋片和右旋片互呈直角交替排列在管道内。其组合形状见图 5-67。

它对层流流体的强化可以通过如下传热方程表述:

$$Nu = 0.506Re^{0.567}Pr^{1/3}y^{-0.6} \quad (5-35)$$

式中 y ——元件扭曲比, $y = l/d$ 。

将该结构元件用于 5m 长的含有 Kenics-50 型(即公称直径 100mm,当量直径 50mm)的夹套式冷却器来冷却乳胶基质,可使基质从 98 ~ 110℃ 降温至 65 ~ 70℃,操作时间缩短,且能保证连续生产。

依据传热方程,将上述三种强化传热结构元件与空心管传热进行比较,见图 5-68。

另外,由于结构形式的不同,它们在流道内产生的摩擦阻力也不一样,阻力降公式仍沿用空管时的表达式,即:

$$\Delta P = \xi \frac{\rho_c u^2}{2\varepsilon^2} \frac{l}{d_e} \quad (5-36)$$

式中 ρ_c ——流体密度;

u ——流体流速;

l 、 d_e ——流道长度和内径尺寸;

ε ——元件空隙率(可查产品说明);

ξ ——摩擦系数。

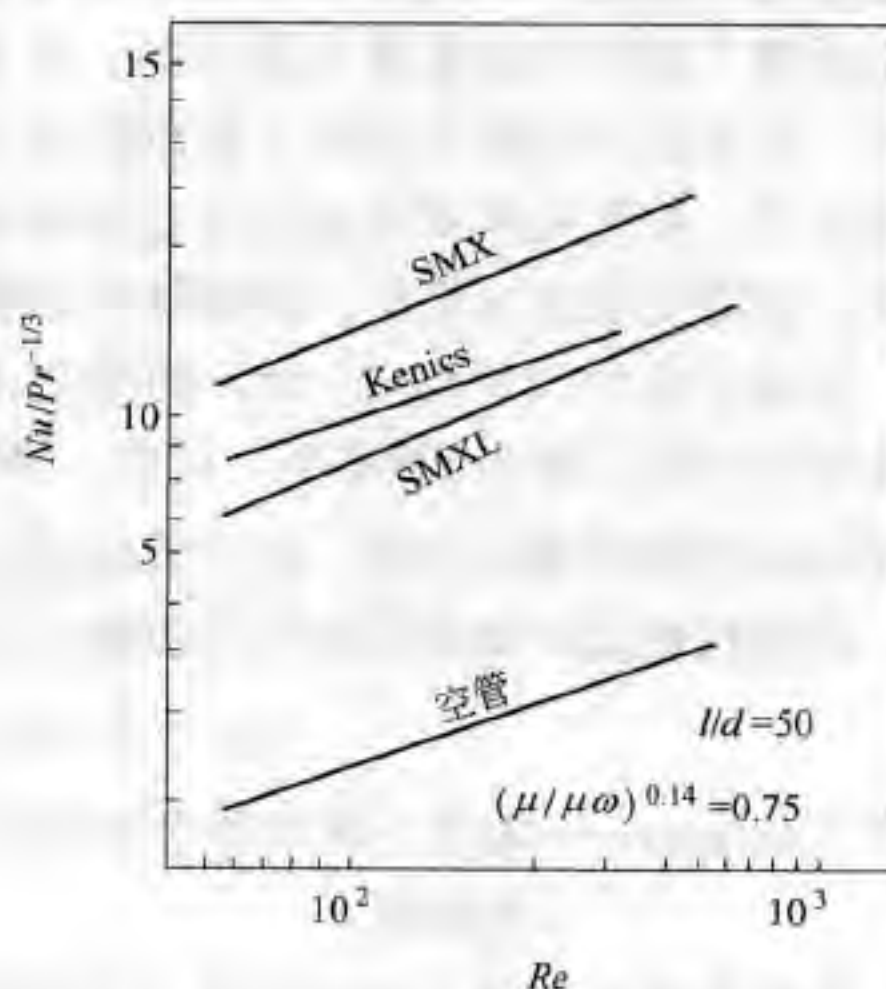


图 5-68 三种强化元件的传热比较

上述三种结构元件的摩擦系数比较如图 5-69 所示。

由图 5-68 和图 5-69 可看出, Kenics 型与 SMXL 型的强化传热性能相近, Kenics 型优于 SMXL, 而且其摩擦系数又小; SMX 型的摩擦系数虽大, 但其强化性能却很好。

因此, 选择元件时, 对于强化传热要求不高, 而阻力降又受限制的层流或过渡流过程 ($2100 < Re < 10^4$), 宜采用 Kenics 型; 对于强化传热要求高, 即传热效率高的高黏度低雷诺数过程, 宜采用 SMX 型作为强化元件。

5.4.3.5 强化冷却器举例

以下介绍北京矿冶研究总院研制的强化冷却器。该设备对于高黏度乳胶基质具有较好的降温效果; 在加装折流挡板之后, 流体降温适用范围更广; 由于设计和安装合理, 冷却水和蒸汽的调节比较方便, 以水为冷却介质, 耗能低, 操作简单, 便于调节乳胶温度。

在生产过程中, 由于乳胶基质本身流动性差, 而且随着温度的变化而有差异, 这种流动性的差异不仅体现在不同的截面上, 而且存在于整个管路中。也就是说, 胶体的黏度和导热性在整个管路的长度上也有明显的变化, 即随着乳胶在管路内温度的降低, 胶体变得更黏, 流动性更差, 降温也更难。因此, 为了提高每一降温段冷却单元的强化冷却效果, 同时也为了便于冷却水的调节, 采用了分段组合式结构。该结构不仅有利于生产调节, 最大限度地提高每一段的冷却效率, 而且结构紧凑、压力降低。在生产线上, 该设备长度为 3m, 分 3 个单元, 各个单元用法兰连接, 冷却水的进、出系统也用法兰连接, 使整个系统装拆方便, 其结构如图 5-70 所示。

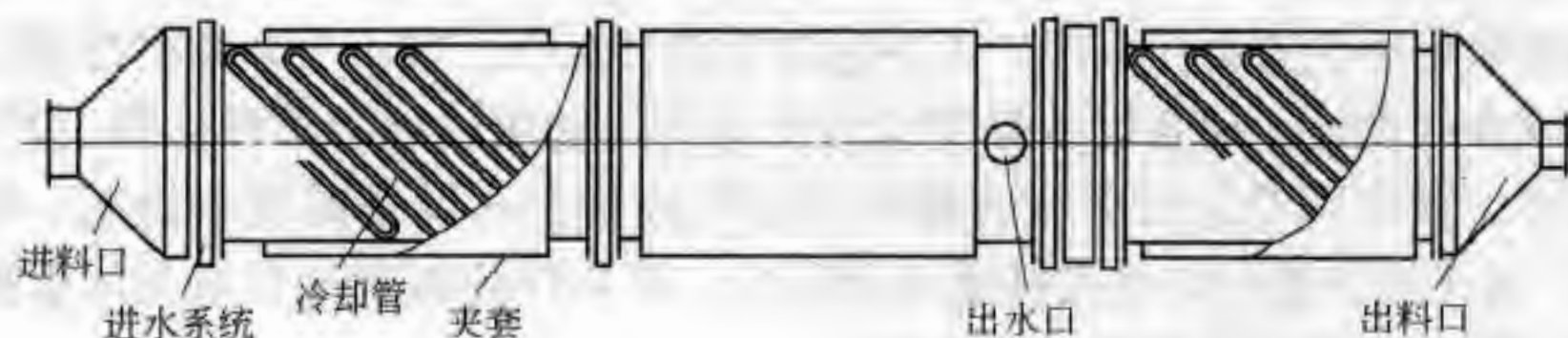


图 5-70 冷却器结构图

当乳胶流量为 1.5t/h 时, 设备的管路阻力基本上能保持在 $32 \sim 35 \text{ N/cm}^2$ 或更低, 这是有利于安全的; 该冷却器采用了曲径式强化结构, 不仅能增加传热面积, 而且还能减小冷却器中实际空间容积, 减少了其中的存药量, 有利于生产安全; 强化元件选用具有良好导热性能和较高机械强度 (水压试验耐 0.98MPa) 的特种材质, 可以更进一步地保证冷却器的冷却效果。

采用上述冷却器考察了不同水相流量、不同乳化器制备的乳胶基质以及不同配方下的油水两相通过胶体磨乳化成的乳胶基质的冷却降温效果, 其实验结果分别见表 5-22 ~ 表 5-24。

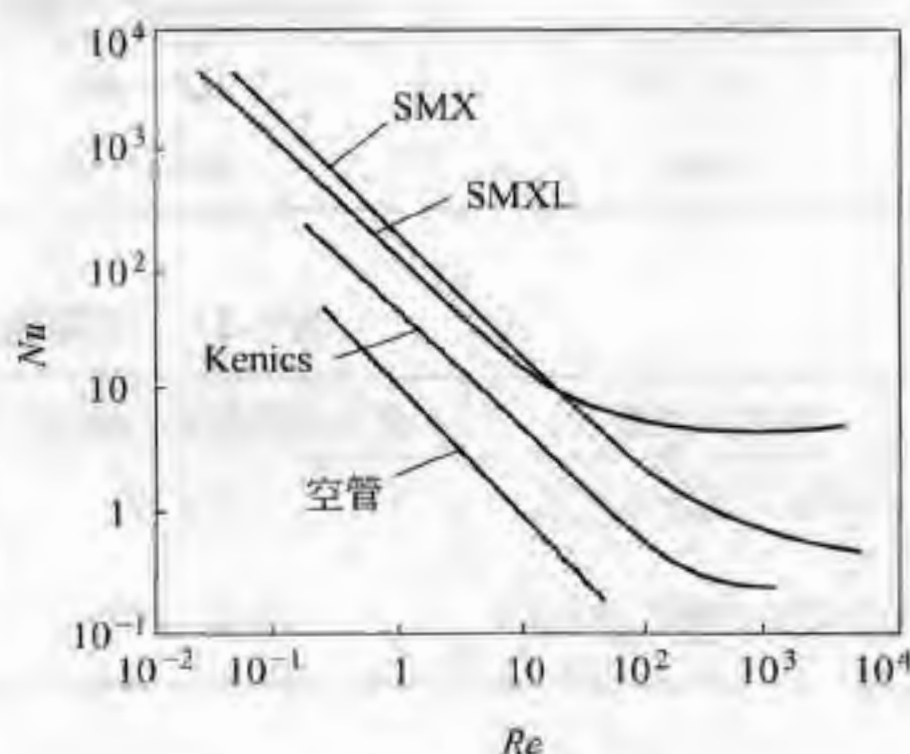


图 5-69 摩擦系数比较

表 5-22 不同流量下乳胶基质的冷却降温

水相流量/L·h ⁻¹	乳化器乳胶出口温度/℃	冷却器后乳胶出口温度/℃	冷却水温差/℃
750 ~ 800	108 ~ 110	63 ~ 65	20 ~ 35
1000	108 ~ 110	68 ~ 70	20 ~ 32

表 5-23 不同乳化器配制的乳胶基质的降温

乳化器类型	乳化器乳胶出口温度/℃	冷却器后乳胶出口温度/℃	胶体性质
自制立式连续乳化器	105 ~ 108	58 ~ 62	流动性好, 胶体明亮
改进型胶体磨二级乳化	105 ~ 109	65 ~ 70	流动性稍差, 黏度明显增大, 约 450Pa·s(50℃以下)

表 5-24 不同配方的油水两相通过胶体磨乳化后再降温

水相流量/L·h ⁻¹	乳胶在乳化器出口处温度 /℃	乳胶经过冷却器后的温度/℃	
		配方 I	配方 II
750 ~ 800	约 109	62 ~ 67	65 ~ 70
1000	约 109	67 ~ 70	70 ~ 72

由表列数据可知: 对于流量为 1.0 ~ 1.5t/h 的乳胶基质, 当冷却水温度不大于 20℃ 时, 可以降温约 30 ~ 35℃, 但如果水温升高, 降温效果可能会下降; 另外, 胶体黏度对设备的冷却效果影响较大, 通过胶体磨后的乳胶基质降温就困难一些。

5.4.4 混合机或敏化机的设计

5.4.4.1 简述

混合是减少混合物非均匀性的基本操作过程。乳化炸药在生产中的油、水相制备、乳胶基质制备和敏化等主要生产工序, 无不包含着混合过程。本小节介绍密度调整剂与乳胶基质的混合设备的设计。混合设备是完成乳化炸药的敏化过程必不可少的工艺技术装备。就该工序而言, 混合质量与混合经济指标完全取决于混合设备的技术性能。即, 混合机(或掺和机)是保证发泡剂与乳胶基质充分混合, 乳化炸药得到充分敏化的重要设备, 其掺混效果直接影响炸药的感度和爆炸性能。

乳胶基质与密度调整剂的混合, 主要通过剪切应力起作用, 层流剪切与分布混合相结合能提供最有效的掺混效果。为获得较大剪切应力, 混合设备应具有较窄间隙的高剪切区。在混合过程中, 乳胶基质应具有三维空间流动, 并保证所有物料重复地通过高剪切区。施加一定功率的乳胶基质所产生的混合效果, 很大程度上取决于其流变性, 但是乳胶基质的流变学研究尚不够深入, 故混合设备的设计均带有一定的经验性。

适合黏性物料混合器的搅拌形式有锚栅式、螺旋式、螺带式。其中, 后一种适用的流体黏度为 10 ~ 1000Pa·s, 通过泵送作用造成良好的轴向流, 使流体从上到下翻转, 对屈服假塑型流体混合尤为适用。因设备性能对流体性质非常敏感, 目前尚无定型的商品化产品, 最重要的是没有很好地解决混合速率高、辅助时间少、出料快、残留物料少等关键问题。

5.4.4.2 乳胶基质的混合过程

乳胶基质的敏化是个复杂的混合过程,要发生多种物理、力学、化学作用。将密度调整剂与乳胶基质混合,只能靠物理运动来完成,其混合机理基本可概括为以下四点:

(1) 层流剪切。乳胶基质的黏弹性导致层流运动,在层流条件下惯性力受高黏度影响而迅速消失。混合器叶轮回转表面附近存在很大的速度梯度,如图 5-71 所示。在具有高剪切率的层流区,流体元变形,界面面积增大而层流厚度减小。流体元每通过一次高剪切率区域,就重复发生一次类似过程。图 5-71 中速度梯度 $\Delta u/\Delta y = \gamma$, γ 是剪切率, $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$ 。

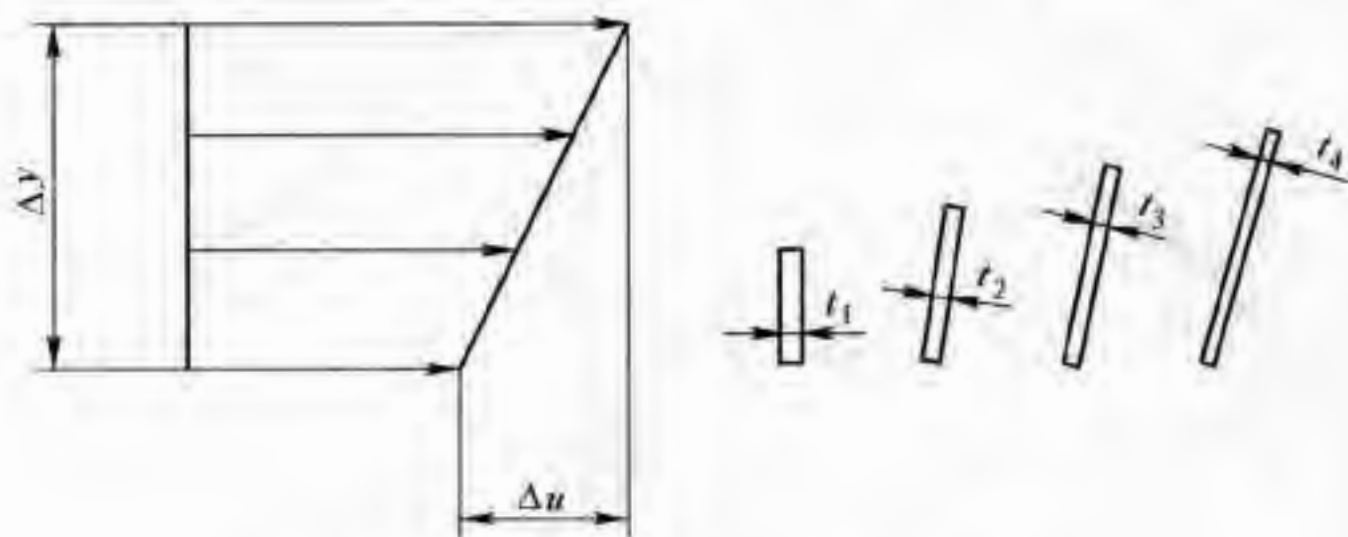


图 5-71 流体元因剪切层流变薄

(2) 延伸流动。伴随着层流剪切还有延伸流动,由于流体速度增加,这一效应也导致乳胶基质流体元表面积增大及厚度减小,如图 5-72 所示。伸长率等于 $\Delta u/\Delta x$, 乳胶基质流体元体积不变,厚度减小而面积增大。

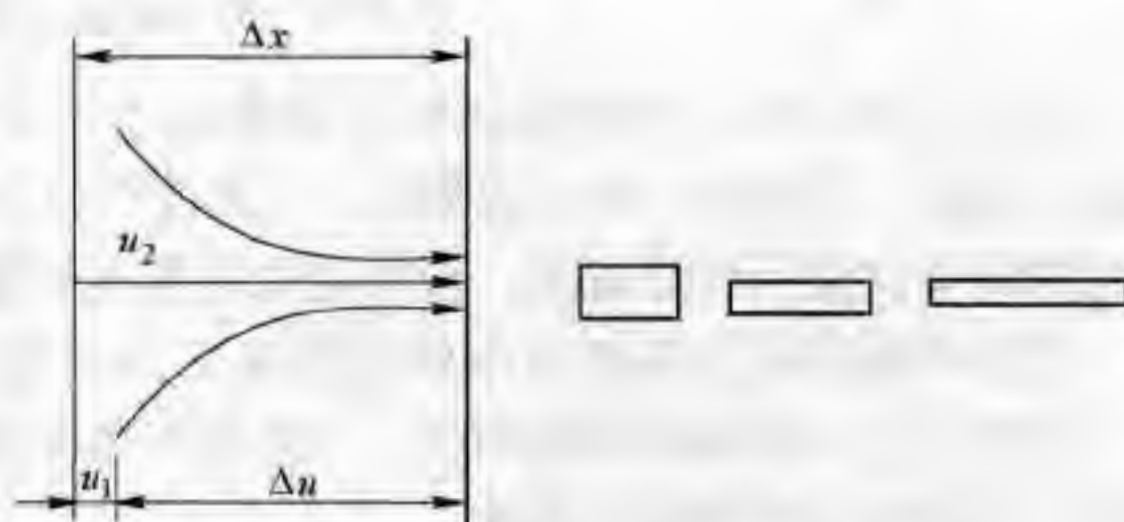


图 5-72 流体元因延伸变薄

无论在上述哪种流动区域,乳胶基质内部都会产生很高的剪切应力。

(3) 流体再分布。乳胶基质在高剪切高延伸区域产生最大的混合,而在其他区域较缓慢的运动使流体元在

又一次进入高剪切高延伸区前重新分布。实践证明,改变少组分之方位较其单向剪切、延伸过程有效得多。有效混合需在剪切、延伸过程对少组分进行再分布。

(4) 分子扩散。在黏稠度极高的乳胶基质中,分子扩散极为缓慢,但在化学发泡敏化时,亚硝酸钠与硝酸铵发生复分解反应,先生成不稳定的亚硝酸铵,再分解生成氮气。受化学势能的驱使,分子扩散在乳胶基质混合过程中也是不可忽视的因素。

5.4.4.3 乳胶基质的流变行为

实践中发现黏稠度极高而呈膏状的乳胶基质,在流动时有剪切变稀的特点,既有液体的黏性行为,也有固体的弹性行为,且在变形后显示出一定程度的弹性复原。

对乳胶基质施加一定功率所发生的抗拒变形阻力,取决于它的黏度。其混合效果在很大程度上决定于在外加剪应力下产生的流变行为。

用广义牛顿流体一本构方程的 Herschel-Bulkley 模型(1926 年)近似描述乳胶基质非牛顿流体,即

$$\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n \quad (5-37)$$

式中 τ ——剪切应力, Pa;

τ_y ——屈服应力, Pa;

K ——稠度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$;

n ——流体特性指数, 无因次, 表示与牛顿流体偏离程度;

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率。

该模型的流动曲线和黏度 (η) 曲线如图 5-73a、b 所示。

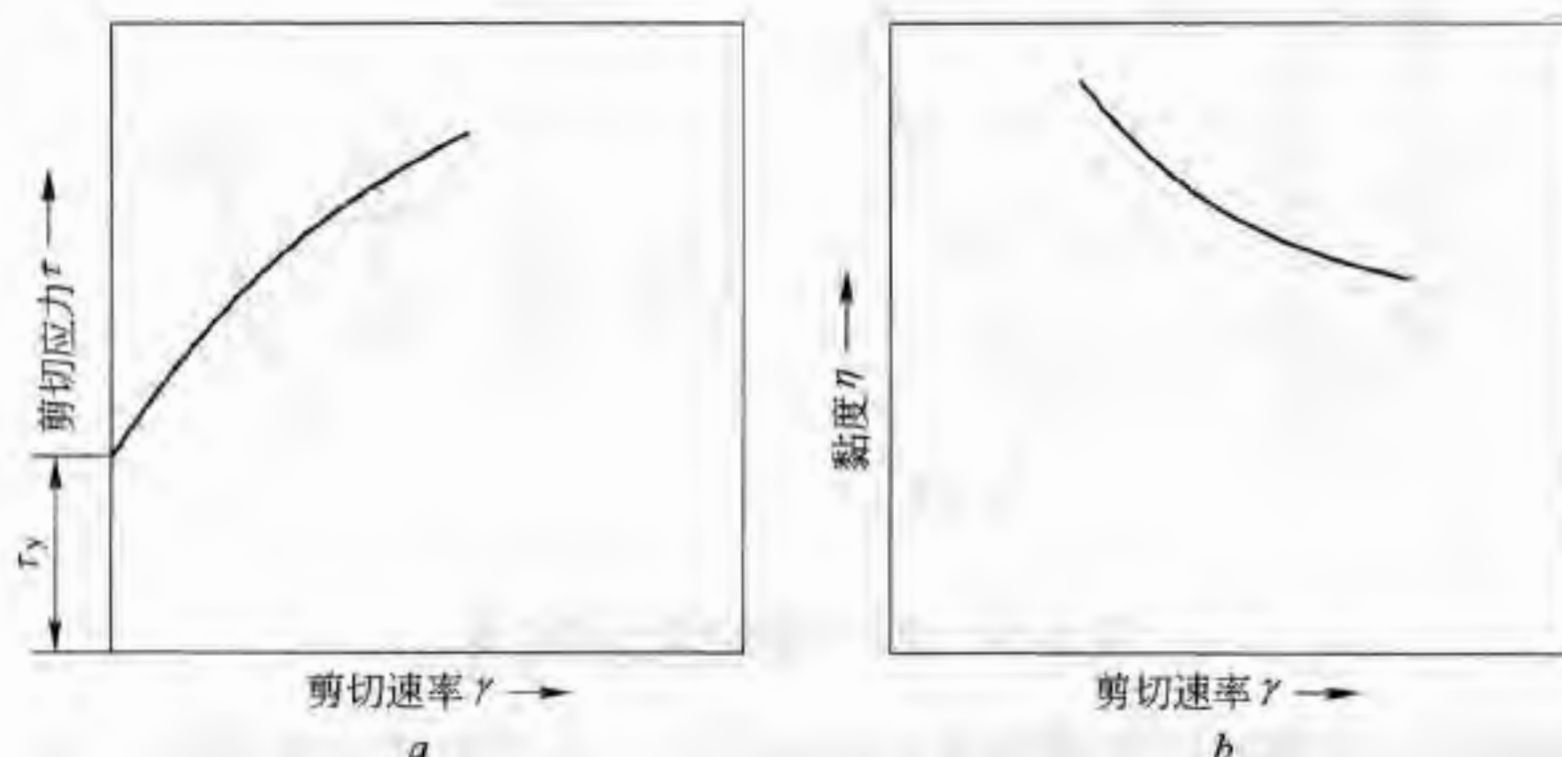


图 5-73 流动曲线 a 和黏度曲线 b

由图 5-73 可见, 乳胶基质的流动曲线不经坐标原点, 在较低剪切速率下其流变行为类似于固体, 不流动。有一屈服点 τ_y , 当剪切应力达到屈服点后才开始流动, 超过屈服应力后的流动曲线不再是直线, 说明乳胶基质是屈服假塑型流体。

密度调整剂在乳胶基质中的混合状态为一随机事件, 可以用混合程度或均匀度来衡量, 评判方法分直接和间接两种。工业生产中不检查混合物各组分的混合状态, 而采用检测制品的密度来评判混合程度。

混合程度或均匀度取决于混合目的的质量指标, 而不是一味追求达到最终程度。实践证明, 小直径乳化炸药密度差在 $\pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 时, 爆轰性能和储存稳定性能最好。

将作为密度调整剂的固体颗粒加入乳胶基质中使之分散开来, 混合均匀度与其粒度、密度、流动性、静电力等特性相关。粒度均匀、粒径适宜、密度相近、休止角小、流动性好则对混合有利。颗粒间相互摩擦接触产生静电, 电荷正负不同颗粒会趋向于混合器壁面或产生有倾向运动, 这对混合不利。

5.4.4.4 敏化机举例

北京矿冶研究总院研制的 ZMJ-05 锥形敏化机的结构示意图如图 5-74 所示。该机设有测温装置和电动放料机构, 单向转动,

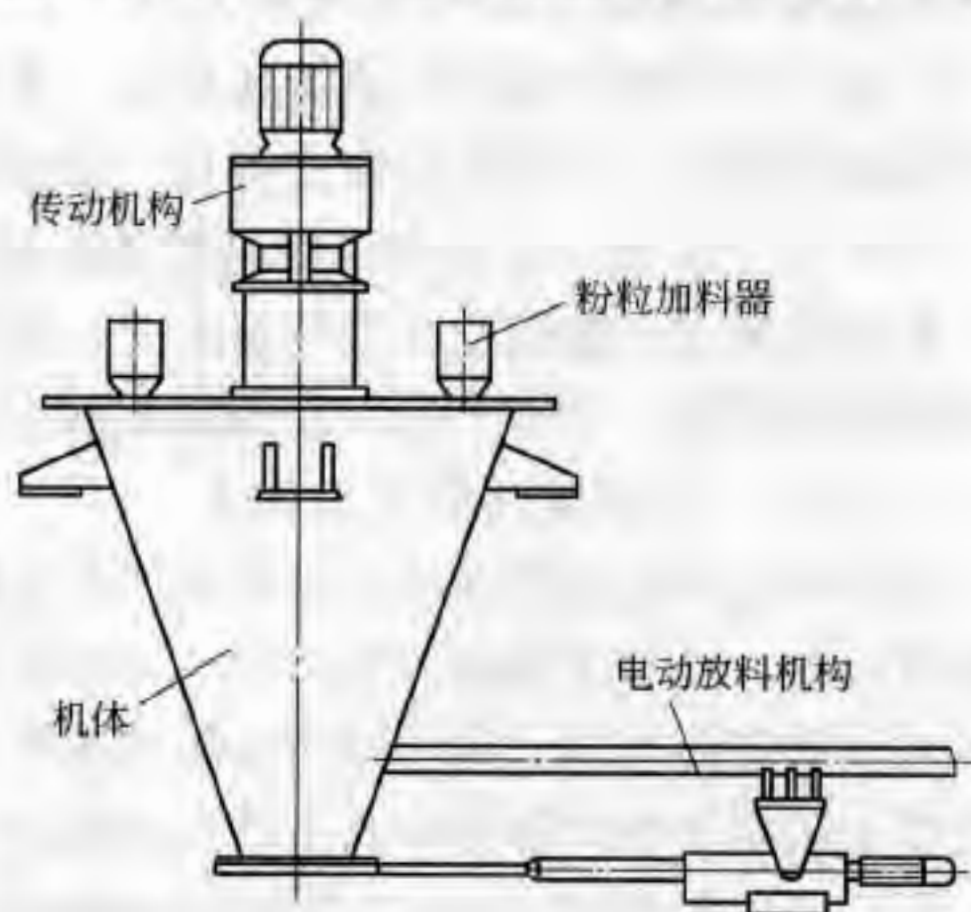


图 5-74 ZMJ-05 敏化机结构示意图

较大的功率使之在满载情况下能够启动。该机操作便捷、控制可靠,为实现自动化控制提供了基本条件。其主要技术参数为:

有效容积/ m^3	0.5
最大乳胶基质加入量/kg	380
物料黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	500 ~ 1000
混合均匀度/%	90
螺带桨转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	86
排放料时间/min	<1
主电机功率/kW	15
装机总容量/kW	15.75
外形尺寸/ $\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm}$	2390 × 1380 × 2490
设备质量/kg	1260

该机为锥形螺带式大叶轮小间隙结构。大叶轮以提供大范围内的乳胶基质流动,小间隙可在一定程度上刮扫器壁,消除未混合物料在器壁上的聚集,形成高剪切区分散固体团粒,提高壁面传热系数。采用螺带式叶轮使物料向下输送以利于混合。特殊结构的固体粉粒加入器,使粉粒物料加入均匀,并防止设备内由于乳胶基质的影响而使固体粉粒结块。为适应作业环境条件变化,提高可靠性,设有辅助性水冷夹套,以保证工艺操作温度要求。

敏化机性能优劣在于能否实现高、低剪切区域流体的充分循环。锥形螺带式回转叶轮主要产生轴向流,同时也有明显的切向流及径向流。形成三维空间流动,使叶轮(桨)附近受强烈剪切的乳胶基质分布到主体物料中。在混合时,高剪切高延伸区起最大混合作用,而在其他部分较缓慢地运动使流体元得以重新分布,使混合均匀。

乳胶基质混合模型如图 5-75 所示。

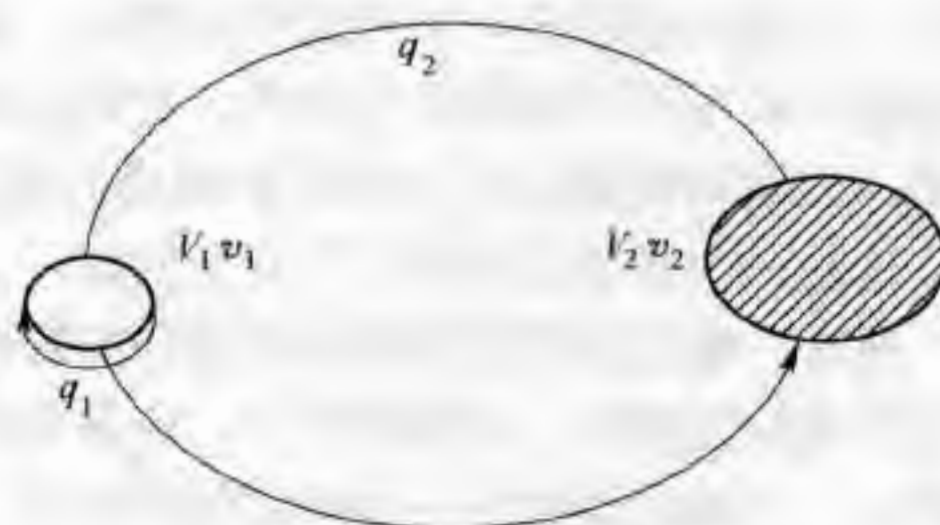


图 5-75 乳胶基质混合模型

有一定的乳胶基质仅在高剪切区域流动(q_1),循环流(q_2)把高剪切区 V_1v_1 和低剪切区 V_2v_2 连接起来。循环流受到的剪切量与整个系统平均剪切量愈接近效果愈好,ZMJ-05 型锥形敏化机良好的轴向流动大大地增强了这种效果。

设备几何形状参数确定后,混合速率正比于叶轮转速,混合质量与混合时间呈近似直线关系。尽管因黏弹性会使混合速率有所降低,但良好的轴向流和较高的转速仍使该锥形敏化机具有高的混合速度。

5.4.5 连续化生产线的工艺和工程设计

5.4.5.1 工艺设计

理想的乳化炸药连续化生产工艺应该是生产效率高、辅助作业量小、能耗低,产品的均一性好,储存稳定性和爆炸性能达到要求。

总结我国连续化乳化炸药生产工艺发展中的实践经验和我国国情,在设计工艺技术方案上确定了下列几条原则:一是不脱离实际过分追求自动化,尤其在物料配制中,没有可靠的一次计量仪表或没有较高的仪表维修能力,就不搞自动跟踪;二是乳化机必须是经过一定批量试产,证明是基本成熟的设备。采用机械剪切机构的设备,要求转子和定子之间最小间隙不得少于10mm,转子与容器壁之间最小间隙不小于2.0mm,乳化机主机转速不宜超过2000r/min,且搅拌桨直径应尽量缩短;三是在乳化温度下,乳胶基质严禁有雷管感度;四是优选高效连续冷却机,使连续程度尽量延伸。

连续化生产工艺布置必须紧凑,走向顺畅,尽量采用平面布置,减少台阶或生产平台。有条件的应当实现在一个车间内完成生产制备和出产品的全过程,同时提高连续化生产线对系列化乳化炸药产品生产的适应性,提高生产的安全性,完善外部配套工程。提高工程项目的生产节能、环境保护水平。

要实现连续化生产,首先要选择一个最佳的连续化生产工艺路线。

工艺管道(路)的设计与布置,是化工生产车间设计的一个重要内容,乳化炸药生产工艺也如此。设计的工艺管道主要有:水相溶液、油相溶液、乳胶基质和乳化炸药的输送管道。其他专业管道有:供电管道、供排水管道、供蒸汽管道及自动化控制管道。

由于采用了自动化控制技术,在工艺管道(路)的设计与布置时,增加了设计的难度,需要统一考虑压力、流量、温度、液位等新的控制内容,做到工艺管道与工艺流程相吻合,自动控制管线与工艺流程相配套。输送不同物料的管道应不产生交叉,要顺畅。对不同物料采用不同的材质与规格,避免因管道尺寸选择太粗,加重支撑管架的负担并增加费用;太细则使输送阻力特别是形成乳胶基质后的输送阻力增大,由此增加泵的输送压力,这是一个必须注意的生产安全问题。

通常,输送乳胶基质和乳化炸药的管道采用DN不小于50.8mm(2in)的不锈钢管。对于输送腐蚀性物料、蒸汽的管道,应避免设置在通道与操作面上。在电机、电器设备上空和附近,不得设置管道。须特别强调的是,输送危险品的管道不应埋地敷设,采用架空时也应便于检修。

5.4.5.2 工程设计

工程设计是在工程建设之前,按照民爆行业规划发展政策和经济发展情况,经过调查研究和科学分析,采用成熟可靠的技术路线进行周密思考和计算,最终提供作为建设施工依据的设计文件和图纸。同任何一个化工工程项目一样,乳化炸药连续化微机控制生产线的工程设计,从立项、论证到投产,要经过研究、设计、施工、调试等一系列细致的工作。总体上可以划分为三个阶段:(1)论证阶段,包括立项、可行性研究和设计任务书;(2)设计阶段,包括初步设计和施工图设计;(3)施工调试阶段,包括施工、试车和投产。

连续化生产线的总体规划和设计,是由炸药工艺设计与总图、土建、给排水、电气、供暖、自动化等专业组成。设计前,有关专业人员赴现场,就工程地质、环境保护、厂区内、外部建设条件、现有生产状况等问题进行实地勘察,搜集所需的技术资料,保证工程的总体规划与设计严格按《民用爆破器材工厂设计安全规范》执行。

连续化生产线总体布置包括：危险品生产区、辅助生产区、危险品总仓库区、殉爆试验场、生活区。

连续化生产线改扩建的总体原则：根据现有炸药厂和连续化生产线的实际情况，因地制宜，将危险性设施及与生产联系密切的辅助设施布置在生产区，配套辅助设施的改扩建在原地实施。

在一个较完善的炸药生产厂区内扩建新的连续化生产线，必须注意新建连续化生产线的特殊性，又要注意厂区生产的整体性，以求达到新建生产线与厂区原有设施合理布局，生产衔接顺畅，同时确保内外部安全距离满足规范要求。根据民用爆破器材工厂设计安全规范，可将乳化炸药制药与全自动装药工房联建，中间设隔离墙。如此可既满足工艺需要又符合安全规定，是较理想的布置。

运输道路必须与原厂区道路很好地衔接，此问题解决不好将给生产造成人流、物流上的紊乱，同时加大工程的土石方量和厂区道路施工量等不必要的开支。设计要充分利用地形高差，采用上填下挖的竖向布置，合理确定厂房、道路标高，较好地解决各台阶的道路衔接，以保证物料运输畅通。

作为一个例子，图 5-76 给出浙江利民化工厂生产车间的平面布置图。

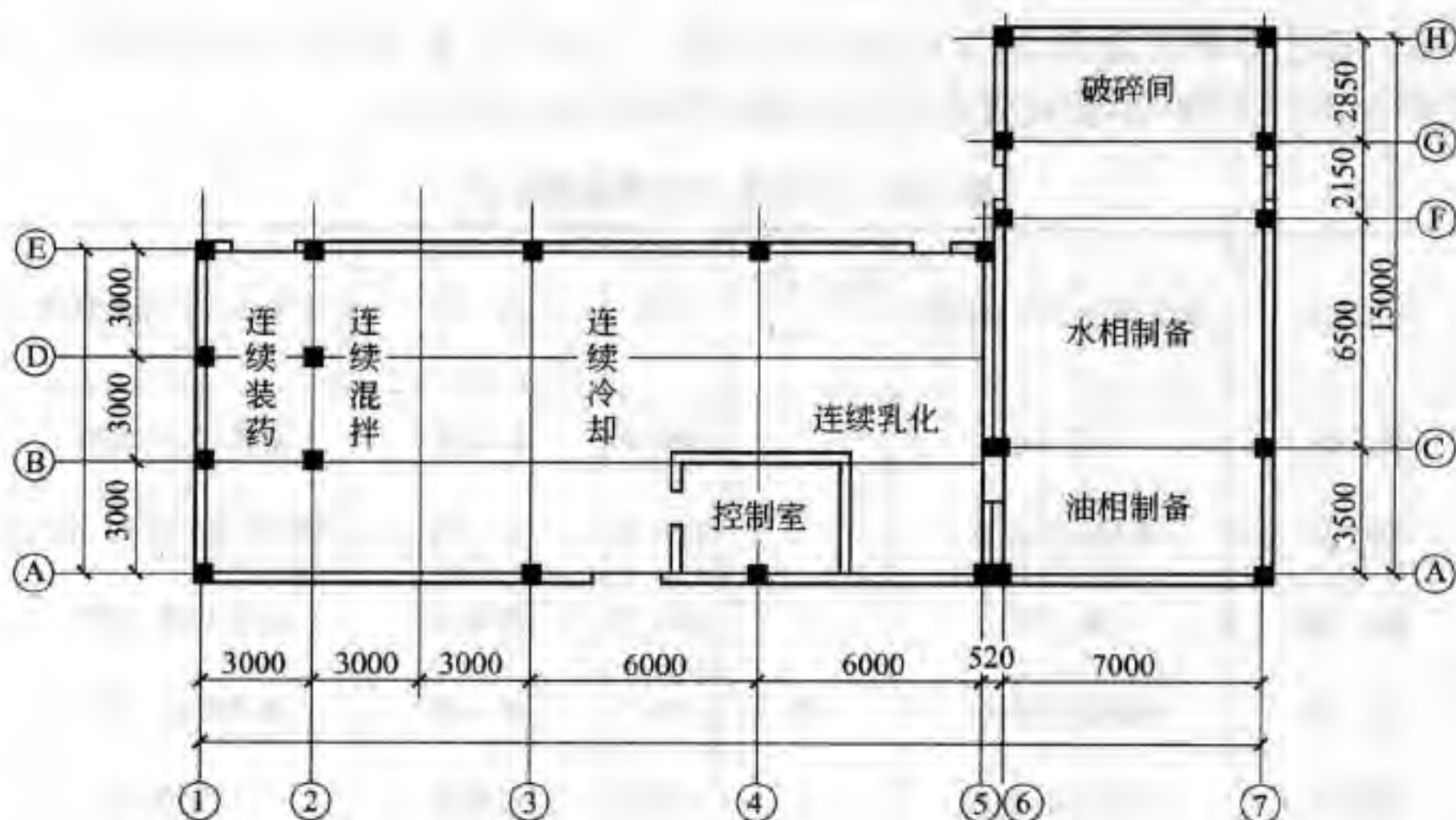


图 5-76 生产车间平面布置图

长期的生产实践表明，由于硝酸铵的腐蚀性，常常造成工业生产厂房、仓库的墙基（壁）与地面腐蚀，严重时会造成这些部位的破坏或坍塌。连续化生产线硝酸铵原料的堆放与破碎，水相、油相溶液的制备、输送与计量等工序皆有防腐蚀问题。可针对不同生产车间进行如下处理：硝酸铵破碎间和水相溶液制备间，进行地面与墙围的防腐蚀处理；油相制备间进行地面的防油污处理；连续乳化、连续冷却生产间进行地面的防火花柔性处理。如此设计，既能够提高生产的安全性，又可有效地延长生产厂房的使用寿命。

5.5 乳化炸药生产的安全性

众所周知,乳胶基质含有10%左右的水分,当组分中不含金属粉末时,一般认为乳胶基质中的水是惰性添加剂,含水量的增加会导致能量下降。水的存在大大降低了炸药的机械感度(摩擦、撞击感度)、热感度和静电感度。和其他有雷管感度的炸药相比,乳胶基质和乳化炸药在生产和使用中,安全性好很多,因此,通常称乳化炸药为安全炸药,同时不把乳胶基质作为炸药来对待。但正因为这种“安全”的观念给生产带来了麻痹和松懈,在乳化炸药制备过程中,发生多次燃烧或爆炸等安全事故。这些事故表明,乳化炸药和其他含水炸药相类似,其制备过程同样存在着安全隐患。本节著者就乳化炸药的生产安全性展开论述,以期对炸药工作者在提高安全性认识、提高乳化炸药生产的本质安全性、加强安全管理和采取防范措施等方面提供有益的帮助,争取做到防患于未然。

5.5.1 乳化炸药燃烧爆炸事故举例与原因分析

5.5.1.1 乳化炸药燃烧或爆炸事故统计

表5-25是尼特罗·诺贝尔公司对世界1966~1995年含水炸药事故的统计结果,表5-26是我国1988~2006年乳化炸药燃烧或爆炸事故的统计结果。

表 5-25 世界含水炸药事故统计

年份	国 别	发生事故工序或性质	死亡人数 /个	年份	国 别	发生事故工序或性质	死亡人数 /个
1966 年	美 国	预 混	2	1988 年	加拿大	乳化炸药,泵送	4
1966 年	美 国	浆状炸药泵送		1989 年	法 国	MMAN-浆状炸药,混合	
1973 年	挪 威	预 混	5	1990 年	加拿大	乳化炸药,泵送	
1974 年	美 国	MMAN 泵送	2	1990 年	南 非	乳化炸药,泵送	
1975 年	加拿大	Powermex 装药	8	1990 年	俄罗斯	乳化炸药	16
1976 年	美 国	MMAN 泵送		1990 年	南 非	乳化炸药,泵送	
1976 年	瑞 典	浆状炸药,燃烧		1991 年	中 国	乳化炸药,泵送	7
1977 年	日 本	浆状炸药,燃烧		1993 年	南 非	乳化炸药,燃烧	
1981 年	瑞 士	MMAN 泵送		1994 年	巴布亚新几内亚	乳化炸药,泵送	11
1984 年	法 国	浆状炸药,发火		1995 年	瑞 典	乳化炸药,燃烧	
1987 年	南 非	Tovex, 制造	5	合计			60
1988 年	瑞 典	乳化炸药,燃烧					

表 5-26 我国 1988 ~ 2005 年乳化炸药燃烧爆炸事故统计

时 间	地 点	事故及其发生工序	事故原因	伤亡人数
1988 年 3 月	广东某化工厂	搅拌机内存药燃烧	组分中的硫黄在夜间保温时自燃着火	无
1991 年 5 月	福建永安化工厂	乳化工序发生爆炸	乳化器搅拌桨损坏,造成金属硬物激烈碰撞摩擦导致爆炸	死亡 7 人,重伤 7 人,轻伤 6 人
1992 年 11 月	江西德兴铜矿装药车地面站	硝酸铵溶液储存罐着火		无
1993 年 11 月	湖南南岭化工厂	包装工房发生爆炸	案犯操作工蓄意引爆	死亡 61 人、重伤 19 人、轻伤 13 人
1994 年 9 月	河北石人沟铁矿炸药厂	生产工房发生爆炸	下班后操作工未关闭螺杆泵致使其长时间空转	无
1998 年 7 月	山东某化工厂	粗乳化器发生爆炸	设备选型不当,内摩擦严重导致爆炸	死亡 3 人,重伤 7 人,轻伤 6 人
2002 年 6 月	浙江永进化工厂	卧式胶体磨发生爆炸	间隙调整不合适	无
2004 年 2 月	河北新光化工厂	乳化器发生爆炸,引爆厂房内 2t 存药	乳化器制造缺陷加上操作不规范,在存有残留乳胶基质的情况下运转,摩擦升温引发爆炸	死亡 13 人,伤 15 人
2005 年 4 月	重庆东溪化工厂	整个生产车间爆炸	阴雨雷击引爆炸药	失踪 19 人,伤 10 人
2006 年 5 月	安徽盾安当涂化工厂	粉状乳化炸药生产工房	一号螺杆泵断料空转 12min 以上发生爆炸	死亡 16 人,重伤 3 人,轻伤 21 人

5.5.1.2 乳化炸药生产安全事故的原因分析

表 5-25 和表 5-26 列述的燃烧爆炸事故启示人们,在工业炸药生产过程中,事故是时有发生,乳化炸药生产也不能例外。究其原因,既有配方、工艺、设备和设计的因素,更有人们思想认识麻痹和管理松懈的问题。也就是说,造成乳化炸药生产中燃烧或爆炸等安全事故的原因,主要有三个方面,即:配方和工艺、设备的选型和设计、生产的安全管理和防范等。本小节著者拟从此三个方面进行适当的分析和研究,以期为乳化炸药的配方和工艺条件、生产设备的设计选型与制备和生产安全管理等方面提供有益的依据。

A 乳化炸药的配方和工艺方面

a 乳化炸药的配方

影响乳化炸药配方的因素有:

(1) 单质炸药和敏感材料的影响。乳胶基质感度的高低与乳化炸药的原料选择(它

们的理化性能和相容性)、配方设计、设备类型和工艺参数等有关。一般来讲,各种配方使用材料的不同,其本质上的安全与否是显而易见的。比如,在原料组分中含有高氯酸盐的乳胶基质比不含高氯酸盐的爆轰感度要高。因此,在乳化炸药配方中应尽量不用单质炸药和敏感材料,如高氯酸盐、次氯酸盐、甲胺硝酸盐等,如此有利于提高乳化炸药生产的安全性。

作为一个典型的例子,发生爆炸事故的广东某厂,其乳化炸药组分中含有硫黄粉,其优点是可提高炸药的感度和起固体微细粉末稳定剂的作用,但缺点是硫黄本身易燃且静电感度高,同时爆炸后的生成物污染环境,这为产品设计上埋下了不安全隐患,在生产工艺上又未采取相应的防范措施。这次事故的发生,是因为乳化炸药在整体加热的情况下,首先引起硫黄的燃烧,而外界施加的热量又维持燃烧继续,进而引起整个乳化炸药的燃烧。

除了在组分中含有硫黄粉时乳化炸药的安全性降低外,乳化炸药在用于高硫矿床开采作业中时,也会与矿体中的硫发生剧烈反应而自燃,给安全作业带来危害。比如,德兴铜矿在使用混装车现场装药时,炮孔中的乳化炸药曾多次发生自燃现象。其原因在于矿石中的硫化矿与破乳后的硝酸铵(溶液)发生激烈的放热反应。

硝酸铵与某硫化矿混合物的温度,在 100℃ 水浴中随时间变化的实验结果如图 5-77 所示。从实验结果可以看出,硝酸铵在 7min 后便迅速升温,很快升到 180℃。硝酸铵水溶液呈酸性,加上现场装填的乳化炸药又在 70~80℃ 的高温下,硝酸铵和硫化矿便容易发生放热反应,而且是固-液相反应,较之固-固相反应的速度快,因此热量积累很快,从而容易导致炸药的燃烧或爆炸。

(2) 乳化剂的影响。采用不同的乳化剂,感度也不一样。例如,分别使用 Span-80 乳化剂和 T155 乳化剂制备的 MSA-2 型乳化炸药,用 DTA 法测试其热安定性,结果如图 5-78 所示。用起始放热峰来观察两种 MSA 型乳化炸药的化学相容性,由图 5-78 可见,使用 Span-80 乳化剂的乳化炸药的放热峰比使用 T155 乳化剂的乳化炸药提高约 30℃,而起始温度提高了 32℃。需要说明的是,常用的工业炸药安全性测试方法,无法分辨这两种乳化剂

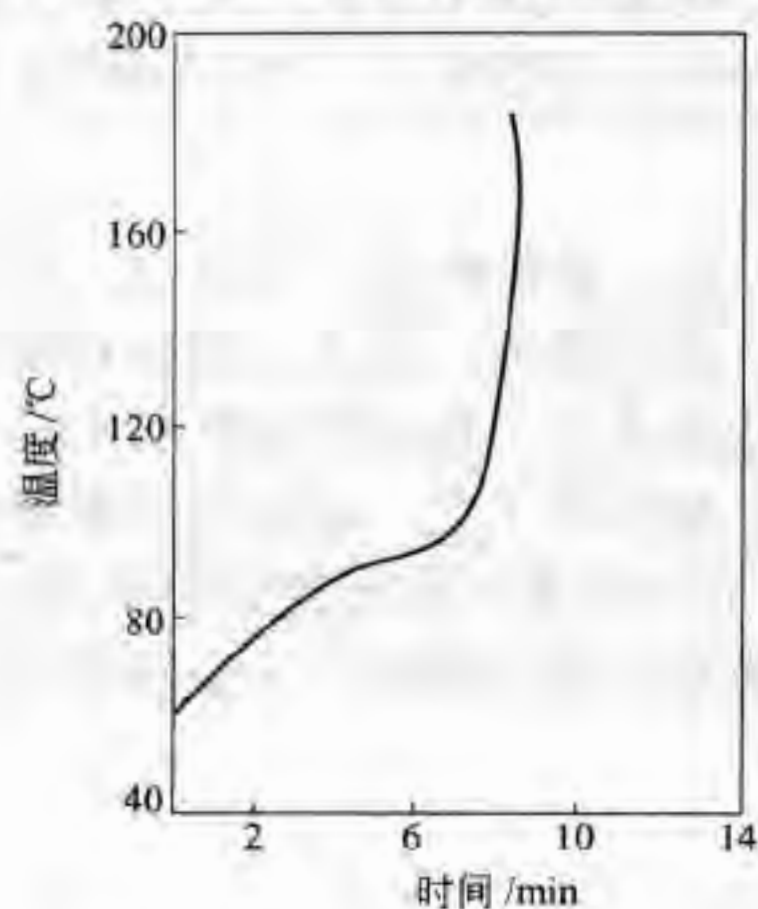


图 5-77 硝酸铵与硫化矿的热安定性实验结果

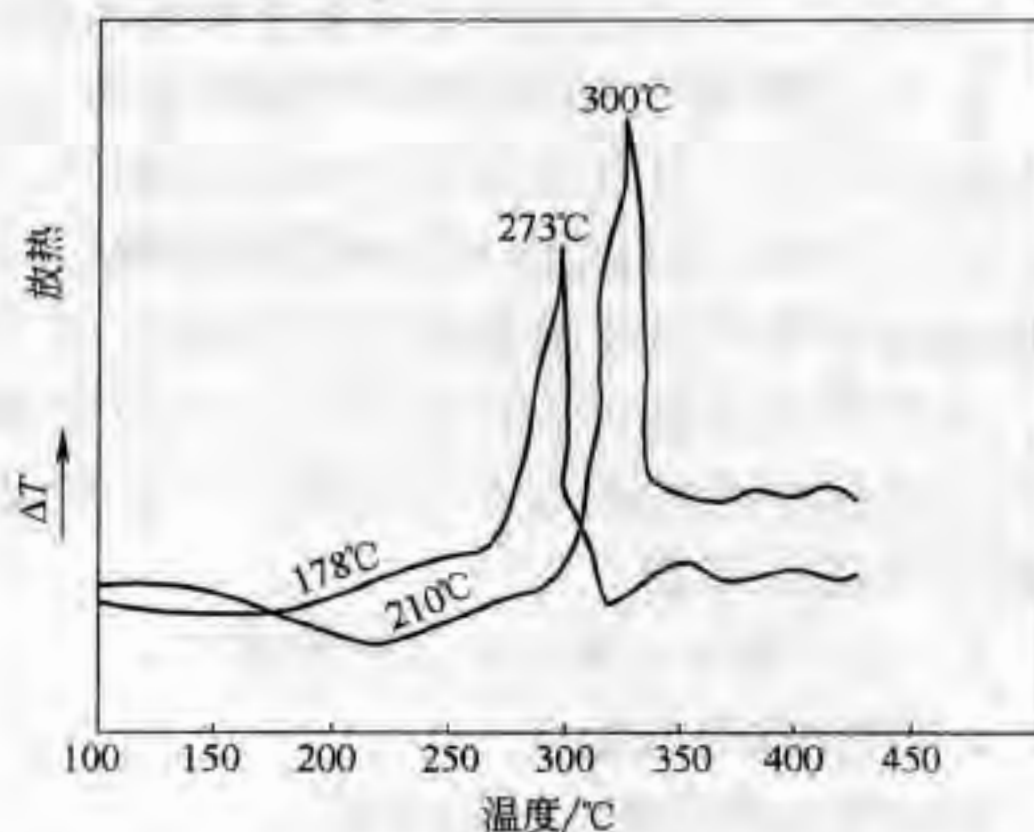


图 5-78 乳化炸药 DTA 图谱

对乳化炸药热安定性影响的差别，因为它们的撞击感度、摩擦感度和铁板试验是完全相同的。

(3) 金属粉末的影响。硝酸铵是一种强氧化剂，能够与还原剂发生氧化还原反应，特别是能够与一些金属进行反应。干燥的硝酸铵与金属作用一般较缓慢，有水时作用加快。尤其是硝酸铵的高温水溶液与某些金属混合时会发生复杂而剧烈的放热化学反应。硝酸铵与金属的反应活性按下列次序递减：铅 > 锌 > 铁 > 铜 > 铝 > 锡。表 5-27 列出了硝酸铵与不同金属混合时的反应特性和危险等级。

表 5-27 硝酸铵与金属粉末混合的危险性

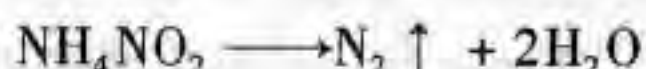
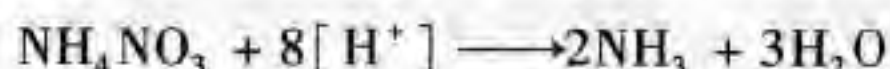
金 属	最大反应热/J·g ⁻¹	最大危险比例（质量分数）/%	危险等级	其 他
铜	1884.15	56	B	有激烈爆炸反应危险 在 200℃ 以下有爆炸反应危险 有着火危险性
镍	2595.94	58	B	
锌	3223.99	55	A	
锑	2302.85	62	B	

将唐勇等人对金属铜、锌、锑与 80℃ 的硝酸铵溶液的反应性的实验结果列于表 5-28。从表 5-28 可以看出，铜、锌和锑与硝酸铵的高温水溶液有着强烈的反应活性。考虑到硝酸铵溶液罐的储存条件和金属的局部富集，发生自燃的危险性自然会大大增加。

表 5-28 金属与硝酸铵溶液的反应性实验结果（表中为质量分数）

金 属	含量/%	温度/℃	硝酸铵溶液浓度/%	时间/h	自燃情况	极限浓度/%	试验次数
铜	7~8	80	80	5	燃	2.0	5
锌	1~2	80	80	2	燃	0.4	2
锑	1~2	80	80		燃		2

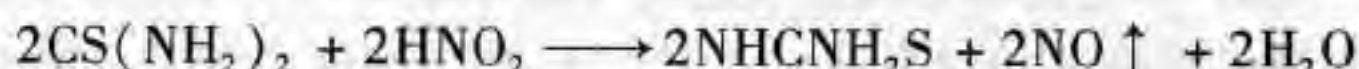
从化学角度分析，硝酸铵溶液可被 Zn-Cu 偶还原为亚硝酸盐和氨，其还原剂可能是活性氢。生成的亚硝酸铵立即分解为水和氮气，反应式如下：



金属锌也能在酸性溶液中还原硝酸盐为亚硝酸，反应式如下：



同时，溶液中的亚硝酸也会与硫脲作用，放出 NO 气体，反应式如下：



(4) 油类物质的影响。硝酸铵晶体表面如果涂了一层凡士林、焦油、石蜡、润滑油等物质，当这些物质浓度超过 1% 时也会发生自燃。因此，国家规程规定上述物质在硝酸铵中含量大于 0.5% 时，产品为不合格。表 5-29 是唐勇等人对油类物质与硝酸铵溶液的反应特性的试验结果。

表 5-29 油类物质与硝酸铵溶液的反应性实验结果 (表中为质量分数)

品 种	含量/%	温度/℃	硝酸铵溶液浓度/%	时间/h	自燃情况	极限浓度/%	试验次数
润滑油	1.5	80	80	5	燃	0.8	5
黄 油	3.0	80	80		不燃		2
石 蜡	2.0	80	80	1	燃		2

综上所述,在乳化炸药生产过程中,如果硝酸铵晶体中混入一些含铜、硫及其他金属的矿粉,并在水相溶液罐局部富集时,在 70~80℃ 的温度下,将发生分解放热反应,进而引起溶液的温度升高,反应剧烈时便会出现燃烧现象。另外,在原料输送时螺旋输送器的传动部分注有大量润滑油,这些油类物质与原料一起进入硝酸铵水溶液罐中,溶化后漂浮于液面上,在液流死角处富集也可能引起溶液自燃。保证硝酸铵晶体和溶液不受上述物质污染是解决自燃现象的有效措施。

b 乳化炸药的生产工艺

研究乳化炸药配方安全性的同时,必须研究工艺的安全性。例如,福建某化工厂事故发生的原因,就在于没有按产品特性设计相应的工艺和设备。技术转让后,在工厂原乳化炸药临时生产线上用原设备批量生产。由于新乳胶基质黏度较大,对原设备不做强度复核和理论计算的情况下进行生产。爆炸前几个月的时间里搅拌器桨叶断裂 10 次,键销脱落 5 次,电机烧毁 2 台,电机功率由 3.5kW 增到 7.5kW、15kW。电机功率增大,搅拌器的强度在没作计算和更换的前提下显然不足,搅拌器在强行搅拌下受损,使乳胶基质受到剧烈摩擦和撞击而爆炸。而且乳化炸药生产线中,从油相、水相制备到装药、包装工房联建在一起,与车间办公室、会议室、检验室、硝酸铵库、一车间硝酸铵粉碎干燥工房的距离都不符合国家有关民爆设计安全规范的规定,在这次事故中扩大了损失。

乳化机搅拌转速的高低对起爆感度影响较大,转速较高所生产的乳胶基质的起爆感度一般也较高。

为了改善乳化效果、提高乳化炸药性能、延长储存期,对连续乳化器均强调高速乳化。但是,如过高的追求搅拌转速,会使搅拌功率过大、搅拌桨(罐)结构尺寸加大,造成乳化初始阶段料液搅拌剧烈。况且,高温下进行乳化,随着搅拌速度与剪切强度的增加,乳化粒径变小,黏度急剧增大,搅拌摩擦产生大量的热量,同时高速搅拌作用带入空气气泡,乳胶基质逐渐被相当数量的气泡所充填,由此可能由机械乳化转为机械敏化,从而加大了乳胶基质的危险性。实际生产中的乳化器多为夹套式结构,采用蒸汽保温,这对于安全生产更加不利。因此,在形成 W/O 型乳胶基质后,应迅速通以冷却水对乳化器及乳胶基质进行冷却降温。如采用双速(变速)乳化器,则应低速搅拌,使乳胶基质均质细化,为下一步敏化提供工艺条件。同时,连续乳化生产时采用的高速乳化(2900r/min)、低速均化(1400r/min)和适时对乳胶基质进行冷却降温均对安全性有帮助。

研究表明,在预乳和精乳两级乳化的生产过程中,气泡主要是在粗乳过程中带入的:一部分在粗乳胶形成时随之带入,另一部分则为泵送时引入。预乳时,物料与空气接触,料面呈白形,桨叶外露,这时在搅拌下很容易引入空气,特别是间断工艺,由于搅拌剧烈,在设备容量与投料量之比值较大的情况下,更易引入气体。随着加料量的增加,胶体逐渐变稠,只是因搅拌速度低,温度高,进入的气体难于形成微小分散。预乳结束时,料

面基本水平,此时引入空气量很少。在乳化温度下,气体一部分逸散,一部分因胶体黏度逐渐增加而滞留于基质中,又因高速搅拌而呈微细分散,密度为 $1.35 \sim 1.40 \text{ g/cm}^3$,此时,胶体实际上成了机械敏化的炸药,搅拌时间越长,气体越分散。过热、机械撞击、摩擦和静电等,一旦达到或超过雷管的能量,将立即引爆敏化的基质,酿成严重后果。

王成禹的试验表明:常温下, $\phi 75 \text{ mm}$ 的乳胶基质药卷能被8号雷管引爆;在胶体磨出口处取样测试, 80°C 时, $\phi 32 \text{ mm}$ 的乳胶基质药卷就能被雷管引爆。显微观察的结果为,基质中的微气泡数量为炸药气泡量的三分之二。

精乳后的乳胶基质黏度大幅上升,粒子细小、规则、均匀,形成稳定的油包水型乳化液体系。粒子直径一般小于 $2 \mu\text{m}$,且内部含有大量微小气泡。表5-30为预乳和精乳乳胶基质的对比情况。对不同温度条件下预乳和精乳基质感度进行对比测试,结果见表5-31。

表 5-30 预乳和精乳乳胶基质对比 (二级煤矿许用炸药)

基 质	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	粒子直径/ μm	显微观察
预乳基质	1.40 ~ 1.49	1 ~ 10	无气泡或含少量大气泡
精乳基质	1.39 ~ 1.43	1 ~ 5	有大量气泡

表 5-31 乳胶基质感度情况 (二级煤矿许用炸药)

温度/ $^\circ \text{C}$	预乳基质	胶体磨精乳基质	温度/ $^\circ \text{C}$	预乳基质	胶体磨精乳基质
30	无	有,爆轰不完全	100	无	有,爆轰完全
90	无	有,爆轰完全	105	无	有,爆轰完全

注:药卷直径 $\phi 90 \text{ mm}$,药量 1 kg ,8号雷管起爆。

由以上分析可知,对乳化炸药生产的安全防范,一是在工艺和设备上尽量减少气体的引入,二是采取有效措施,防止各种可能产生的能量向胶体迅速、剧烈释放。例如:预乳器的设计中,搅拌桨应该尽量靠近罐体下部;桨的形式和加料转速的设计应有利于减少气体的引入;每次投料量应充分利用反应器的有效容积,并增设加料导管,避免加料时因料液飞溅而增加与空气的接触面;粗乳胶基质进入输送泵时,应充分考虑对空气的密封,在多种可供选择的密封形式中以料封较为简便。另外,设备应焊接牢固,安装可靠,谨防金属硬物混入。如果通过滤网的硬杂固体颗粒或螺杆泵内套因长期使用而脱落的金属屑掺入粗乳胶基质中,也可能使其在受到摩擦时产生热量积累,而引发爆炸事故,因此应该格外地引起注意。

B 生产设备的安全性

设备的研究、选型、布置方式及其性能,直接影响生产的安全。如果设备不符合生产乳化炸药对安全的特殊要求,那么就会因设备的“先天不足”而造成安全隐患。据不完全统计,已经发生的乳化炸药爆炸事故中,较多的是由设备问题引发的,比如:螺杆泵、预乳机、精乳机、敏化机等。根据炸药热爆炸理论和热点理论,其中影响安全的主要设备是预乳机、精乳机和螺杆泵。另外,设备的规范操作也是保证生产安全的重要因素。

由设备引起的爆炸事故中有一个共性,即:或者是因机械摩擦带来的热积累造成局部高温引爆了乳胶基质;或者是由于设备高速旋转部位机械故障,造成金属部件高速碰撞产生局部高温;或者是机械密封处降温措施不力产生高温等。因此,乳化设备

高速旋转部位的材料性能、配合与接触状况、热交换条件等诸问题，是其安全性的关键所在。

一段时期内，我国曾多采用螺杆泵与胶体磨匹配进行连续乳化生产，具有小流量和高剪切速率的特性，且对黏稠物料剪切、分散和乳化效果好，在此重点讨论螺杆泵与胶体磨这两种设备的安全性。

a 螺杆泵

从表5-25可以看出，泵送是含水炸药相对比较容易发生事故的过程，单螺杆泵是爆炸事故的多发设备。例如：河北省某公司炸药厂和河南某炸药厂分别于1994年和1995年发生的爆炸事故，均是由螺杆泵引起的。显然，泵送过程对乳化炸药生产线中的安全性和可靠性有重要影响。

经验表明，螺杆泵的安全主要取决于设计和经得起考验的数据；取决于受过培训和熟练的操作工人；取决于正确的安全操作规程。德国 Westspreng 公司 MartinHeld 博士认为泵送的主要危险如下：

- (1) 干式泵送：产品流动停止（堵塞）或生产停止时泵还在运转；
- (2) 死角运转：阀门关闭或生产线堵塞。

影响螺杆泵安全的因素及分析如下：

(1) 原因分析。较高温度会使乳胶基质表观黏度有所减小，有利于泵送，但螺杆泵定子一般为橡胶制品，导热性很差，泵腔内的热量很难通过定子向外散发，且温度较高会影响其使用寿命。螺杆泵的定子与转子之间存在多个紧密接触的密封界面，泵送过程中，随着泵工作压力的升高，橡胶定子会撑开，密封界面处间隙增大，使泵的回流内泄量增大；乳胶基质与定子壁不断地接触、摩擦而产生传导热，当泵在额定工作压力以下工作时，定子与转子接触更紧密，使转子在旋转时摩擦力很大，导致定子与转子的密封界面产生大量的摩擦热，并积聚在泵腔内部，使定子与转子表面急剧升温，因运动速度不同也会由内摩擦产生剪切热。这些热同时向两个方向扩散，一部分通过定子和泵体与大气对流，而另一部分传入乳胶基质，随其流动带到泵外。一般情况下，尽管在这种热的联合作用下，乳胶基质的温度会有所升高，但因其其在泵内停留时间极短，所以温度上升值甚微。显然，在上述温度条件下，单螺杆泵输送乳胶基质是安全的。但是，由于乳胶基质热导率低，新生的摩擦热很难被流经的乳胶基质带走。如果螺杆泵发生堵塞不能及时将乳胶基质排出，生成的热量极易积聚在泵腔内部，造成腔内局部温度过高，当其达到一定的条件时，就可能产生正常的热燃烧。根据铁板试验结果，乳化炸药在245~255℃即可发生猛烈燃烧，如果在密闭条件下燃烧温度还会低些。如果燃烧发生在密闭容器内，随着容器内的压力迅速上升，几秒钟内即可发生爆炸。

但若单螺杆泵以敞口料斗形式进料，乳胶基质暴露在空气中，靠螺杆泵的自吸来完成输送作业。由于经过冷却后（65℃左右）输送的乳胶基质黏度达到300Pa·s甚至更高，因此在这种状态下很难避免螺杆泵产生吸空现象，导致干摩擦运转，同时又极易带入空气，使乳胶基质边输送边敏化，产生局部“热点”。

(2) 吸空现象的危害。螺杆泵的吸空现象是指在泵送乳胶基质时，如其转速较高而导致流速与转速失调，泵定子转子副密闭空腔不能被乳胶基质充满而产生空穴的现象。吸空现象往往随着螺杆泵吸上高度的增加、使用地点海拔高度的增高、输送乳胶基质温度的升

高、泵转动速度的加快等因素而加剧。发生吸空现象时,泵内气泡被压缩到一定程度后会破裂,发出炸裂噪声。此时,气泡周围的乳胶基质则以极高的速度冲向空气泡原占据的空间,产生强烈的冲击作用。在冲击作用下,橡胶定子内腔表面被破坏,形成大小不等的凹坑,在乳胶基质中可见到橡胶碎粒。凹坑会被乳胶基质所填充,成为泵送安全隐患。

泵送吸空现象严重时,将会导致乳胶基质在单螺杆泵内断流。断流的结果是定子转子副局部直接接触,摩擦生热。断流时间一旦较长,定子转子副就会处于干运转状态。由于干橡胶的摩擦系数很高,且导热系数极小,干摩擦势必使泵内残留的乳胶基质温度急剧升高。在断流状况下,放热速度大于散热速度,能量积累而温度上升。当温度达到 200°C 以上时,乳胶基质中氧化剂可能发生自加速催化反应,伴随温度、压力不断升高,使反应过程得到强化。此时,单螺杆泵定子转子副密闭空腔内因泵吸空产生的定子凹坑内存有的一定量乳胶基质达到热分解状态,发生一系列复杂的物理化学过程开始燃烧,并会很快由燃烧转为爆轰。

(3) 泵送压力对螺杆泵安全性的影响。单螺杆泵是容积式泵,它提供的压力仅取决于装置特性而与泵本身无关。在生产工艺装置条件一定(即液面压力、几何高度、管路长度及管径、管件数目等均已确定)的情况下,泵送压力是一个定值。即泵送压力的变化,是装置特性改变的结果。乳胶基质输送管道上常设有冷却或加热装置,而冷却或加热作用会引起管路特性的改变,这种改变的直观表现就是泵送压力的升降。泵送压力增高会使泵内回流增加而流量减小、轴功率增加。因为冷却或加热都是以实现在一定程度上降低乳胶基质温度或减小其黏度为目的的,温度降低或黏度减小的程度也是有限的,所以由此而引起的泵送高压实际上是不会发生的。生产中输送管路实际上都不是很长,泵送压力也较低,一般小于 1MPa ,所以泵送压力对安全一般不会构成危险。

(4) 瑞典尼特罗·诺贝尔公司对螺杆泵泵送过程中危险性的试验研究。该公司设计并进行了一系列乳化炸药泵送过程危险性的模拟试验。试验过程主要模拟“死头”(出口堵塞)和“干泵”(进口断流)两种极端情况。选择乳胶基质和两种类型的乳化炸药分别进行试验,首先用清水进行了参照试验,结果在“死头”情况下连续运行 30min ,定子中温升 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$,压力由 1MPa 上升至 1.4MPa ,温度和压力均未超过额定值;但在“干泵”情况下,运行 $6\sim 7\text{min}$ 后已经有烟从管线中冒出来,继续运行 21min 后,定子末端温升超过了 100°C ,并将定子完全烧毁。

乳胶基质(含水量约 15%)的试验情况是:在“死头”情况下,运行 30min ,定子中的温升约 80°C ,压力在 $1.5\sim 2.5\text{MPa}$ 之间振荡,试验后定子完整;在“干泵”情况下,运行 35min ,定子中温升大约 90°C ,试验后定子同样完好,说明这种物质的润滑作用非常好。

重铵油炸药(乳胶基质:ANFO = $80:20$)的试验情况是:在“死头”情况下,运行 15min 后温升达 200°C ,在连续运行 37min 内无反应;在“干泵”情况下,由于温升达到 200°C 而在 27min 后停止运行,停泵后继续温升至 800°C 以上,最终将所有橡胶部件及炸药烧尽。

雷管敏感型乳胶基质(含蜡和铝粉,含水量约 10%)的试验结果是:在“干泵”情况下,运行 35min 后温升为 60°C ;在“死头”情况下,由于产品具有高的凝固点,经短暂运行后便趋向于变成“干泵”,因此无法进行。

非雷管敏感型乳化炸药（玻璃微球敏化，含单一硝酸铵，含水量约 15%，产品密度 1.14g/cm^3 ）的试验情况为：在“死头”情况下，运行 35min 泵壳中的温度升为 90°C ，压力在 $1.5 \sim 2.3\text{MPa}$ 之间波动；在“干泵”情况下未出现任何反应，试验后定子完好。

重铵油炸药（乳化炸药只含单一硝酸铵，采用微球敏化，密度 1.14g/cm^3 ，乳化炸药：ANFO = 75:25，最终产品密度 1.23g/cm^3 ）的试验情况是：在“死头”情况下，连续运行 23~25min 后泵壳中的温升约为 75°C ，继续运行 10~13min 无严重反应，压力在 $1.4 \sim 2.2\text{MPa}$ 之间波动；在“干泵”情况下，运行 40min 后泵被烧毁。

雷管敏感型乳化炸药（含蜡和 5% 铝粉，采用微球敏化，密度 1.13g/cm^3 ）的试验情况是：由于这类产品的凝固问题只进行“干泵”试验，运行 34min 泵壳中的温升为 90°C ，运行接近 35min 时设备突然发生爆炸；重复“干泵”试验大约 35min 再次发生爆炸，具体过程是：运行 34.5min 时开始发生反应，在随后约 12s 内泵出口中乳化炸药的温度升至 300°C ，之后降至 200°C 并再次非常迅速地升至 500°C 以上，再次降温并在 35.7min 后突然爆炸。

试验还测得：当泵送含有 80% 以上 ANFO 的重铵油炸药时，可测得约 800°C 的温升，在“干泵”和“死头”情况下发生最严重的反应。

上述试验结果表明，“干泵”和“死头”是泵送过程极其危险的极端情况，在实际生产中应绝对避免（尤其是“干泵”）。根据上述试验结果，可将乳化炸药产品泵送危险性依次排序为：雷管敏感型乳化炸药、重铵油炸药、非雷管敏感型乳化炸药、雷管敏感型乳胶基质和非雷管敏感型乳胶基质。上述试验结果还表明，以油为基础的乳胶基质或乳化炸药具有良好的润滑作用，且添加空心玻璃微球对产品的最终表现黏度无明显影响，这对于降低泵送压力无疑是十分有益的。

（5）ICI 炸药集团公司对乳化炸药泵送过程中安全性的研究。经过深入细致的研究之后，ICI 公司也认为，在正常工作条件下，泵送炸药的能量能够得以消散，如果出现堵塞或流量下降的情况，泵送过程对炸药所施加的能量就会转化为热能。在“死头”情况下，泵向乳化炸药施加能量最直接的方式是摩擦，根据估算和实测，此时温升的速度为 $1 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，因此泵送含水炸药时要重点考虑热爆炸的危险，避免堵塞（“死头”）、空运转（“干泵”）及非正常过热情况的出现。因为上述情况可引起泵中的炸药燃烧，使得泵中的压力迅速上升至炸药最低燃烧压力以上，如果燃烧的气体产物不能及时排出，将最终导致爆炸的发生。

根据上述分析，ICI 公司在炸药输送泵上设置了安全保险装置，主要有两种，一种是热保险器，其主要原理是当炸药温度超过某一值（当然此值低于炸药开始反应的温度）时，热保险器中的低熔点合金塞在压力作用下脱出，使泵中的温度和压力降低；另一种是泄爆片，当泵中的压力超过某一额定值时，泄爆片破裂，能量得以释放，以保证泵送过程的安全。

在总结多年研究和实践经验的基础上，ICI 公司提出了图 5-79 中的含水炸药输送泵的选型依据。

据了解，欧洲炸药制造者联盟（FEEM）推荐正压排泄泵的最高转速不应超过 $200\text{r}/\text{min}$ ，这对于我们具有重要的参考价值。

综合上述分析可知，螺杆泵是目前最好的乳化炸药或乳胶基质正压排泄泵送设备，在

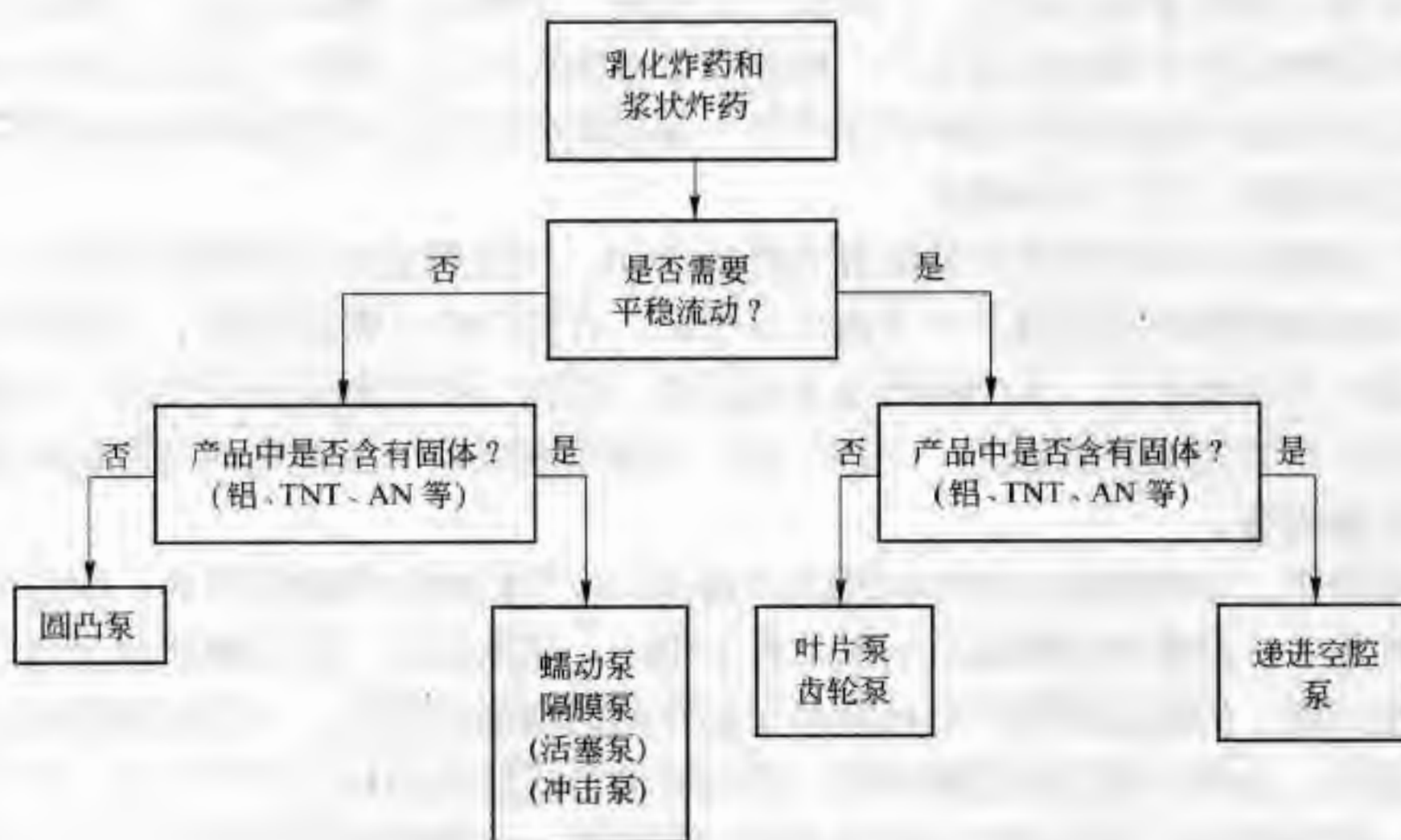


图 5-79 含水炸药输送泵的选型

选用螺杆泵时应注意如下四点：其一，乳胶基质是含油物质，泵送温度在 100°C 左右，要求选用的螺杆泵的橡胶应是耐油耐高温的，否则，使用一定时间后橡胶变形和膨胀，运转中摩擦加大，产生局部过热，容易引起乳胶基质着火爆炸；其二，如果无冷却装置，螺杆泵长时间工作，泵体局部温度升高，可能达到乳胶基质着火爆炸温度；其三，采用密闭而连续的输送方式。非密闭输送有气泡带入，边输送边敏化，提高了基质感度。对于非连续输送，部分乳胶基质在泵中停留时间较长，基质中的水分受热蒸发，无水的乳胶基质感度较高，在受热和摩擦作用下容易发生爆炸。泵送雷管敏感型乳化炸药及重铵油炸药时必须十分小心，特别是必须杜绝进口断流及出口堵塞情况的发生；其四，最好能对其进行改良，安装诸如“热保险器”或“泄爆片”之类的安全保险装置，且应尽可能地采用最短的输送距离和最大的输送管径，其转速不应超过 $200\text{r}/\text{min}$ 。

b 胶体磨

由于胶体磨的转子和定子之间间隙一般只有 $0.05 \sim 0.5\text{mm}$ ，转子的转速却高达 $2000 \sim 3000\text{r}/\text{min}$ ，因此在高温高压乳化时，容易发生局部热量积累而发生爆炸事故。在生产实践中，胶体磨出现过不少安全问题。例如，浙江某化工厂胶体磨发生爆炸的原因是由于电机轴承损坏造成轴向窜动，致使机械密封 O 形密封圈一侧定位槽拉断，密封圈损坏，导致乳胶基质泄漏；同时引起机械密封 O 形圈定位槽与电机轴产生相对运动并且剧烈摩擦产生大量热量，局部急剧升温，进而引发胶体磨腔体内的乳胶基质发生爆炸。

又如，国内某公司转让给河北省某化工有限责任公司的乳化器，由于设备本身的缺陷，也发生了乳化器的轴承窜动，冷却水流动不畅，致使乳化器内乳胶基质升温。生产线设备发生泄漏故障，技术规程上虽有用热水冲洗乳化器的条款，但在水温、冲洗时间及方法等方面没有作出严格明确的规定，在试生产操作过程中，一直用自来水冲洗，不能保证将乳化器内的基质完全清洗干净。同时，技术转让方提供的乳化炸药生产线机电设备，没有起到冷却水断流或轴承超温自动安全保护的作用。最终酿成了严重的安全事故。

胶体磨是一种普通化工设备,广泛应用于制药、日用品、食品、化工、陶瓷等工业领域。但将其照搬应用于乳化炸药生产,则存在诸多先天不足。例如:其动、静磨片间隙很小,对动磨片的轴向和径向窜动要求很严等,如出现较大的径向及轴向窜动有可能导致两磨片间的直接摩擦,留下事故隐患。

磨盘之间药层的厚度较炸药的临界直径小得多,但在磨壳内与磨盘之间有大于10mm的空间,经磨盘的基质要充满其中才由出口排出。有时生产上需要更换一个直径较小的磨盘,那么这个空间就更大,其中的药量也就更多。因此,在考虑其安全性时,不能只看到磨盘间远远小于炸药临界直径的“一层”药。事故案例证实,胶体磨内的乳胶基质的确能被起爆和传播爆轰。

在胶体磨中,动静磨盘及轴封间隙内的薄药层位于机械作用最强烈处,故作为起爆中心的可能性最大。经胶体磨精乳后的基质粒子细小,感度较高。故当硬质的金属、砂粒或其他杂质进入时,因高速摩擦产生热量易引起炸药的燃烧或爆轰。一旦有炸药质点在磨盘内被激发起爆,必然向周围传播爆炸波。仔细考察卧式磨的结构与尺寸可知,可传播的渠道是沿同心圆和径向分布的磨齿间隙和磨盘上的沟槽。虽然磨盘间隙仅约0.3mm,但轴向齿高及径向槽宽度却可达近5mm,这就构成了伸向磨周缘的通道(即排料途径)。从磨空腔截面看,整个通道呈“工”形,即从磨盘中心向周缘辐射后与径向尺寸约10~30mm(视磨盘直径而定)的环形外缘空腔连通。这就构成了有利于爆轰成长和传播的渐扩空腔结构,空腔内的存药量从圆心到圆周渐增总量可以公斤计(因磨壳与磨盘间冗余空间较大之故)。虽然毫米级沟宽尺寸仍小于乳化炸药临界直径值($d_c \geq 12\text{mm}$),但 d_c 值是会随装药外壳约束强度和炸药被敏化程度而变小的。磨壳和磨盘对乳胶基质构成了坚硬刚性约束;乳胶基质因受热、湍动和磨空转时会吸留微空气泡而被敏化;加上空腔结构特点就构成了能克服临界直径影响而使爆轰得以传播的可能性。

同时,应该注意,因预乳液为不稳定油包水体系,极易破乳析晶。经测试,当温度低于30℃时,预乳基质则破乳析晶。因此,若停机时间较长,动静磨片之间的乳液会发生全析晶而黏合,机器启动力矩增大,使电机过流甚至烧毁。

另外,当螺杆泵流量下降,送料不连续时,磨内基质停留研磨时间加长,气泡进入增多,药温升高,敏化作用明显,对安全极为不利。

c 管路布置形式对安全性的影响

管路的布置方式对乳化炸药的安全生产也有影响。合理的设计和布置螺杆泵至胶体磨之间粗乳液输送管路,将有利于生产安全和运行稳定。从安全角度考虑,对管路的布置要求是:尽量降低输送阻力,减小泵送压力,避免空气通过各种途径进入管路和胶体磨。胶体磨最好敞口出料,使物料及时迅速排出。因此,在许可条件下泵的出口和磨的进口应尽量靠近,降低相对落差,连接管路尽量缩短,避免直角过渡,磨出口以不设出料管为佳。实践表明,在初乳基质流量为 $0.84\text{m}^3/\text{h}$,管路当量长度1.5m时,经计算管路压力在0.5MPa以下为宜。另外,还需考虑在停电等异常情况下又不便于清洗时,再次启动泵和输送物料的安全可靠性。在充分考虑这些影响因素,合理设计工艺管路后,就会大大降低事故隐患,提高生产安全性。

C 安全观念和生产管理方面

事故发生概率的高低,是和人们对相应生产领域安全技术规律的掌握程度密切关联

的。事故都是在“始料未及”的情况下发生的。但认真总结起来，除了疏忽麻痹，平时曾发现设备有缺陷，但意识不到其危险后果而未予以根治，作业中有工况异常的征兆（如设备声音异常、乳化超温等现象），但不能及时妥善处理，都是值得吸取的教训。其根源都和对乳胶基质作业危险性认识不足、对一些异常情况会发展为灾难性后果不能正确预断直接相关。不可否认，直到20世纪80年代末，大多数人对乳胶基质的基本属性是模糊的，认为未经敏化的乳胶基质不是炸药，是非常安全的。基于对乳胶基质安全性的误解，直接造成了生产厂家的安全管理不受重视或不认真执行，为乳化炸药生产线安全事故的发生提供了条件。

比如：河北省某化工有限责任公司在试生产阶段，对新设备车间生产管理不到位，对职工的培训明显不够，导致职工没有完全按照操作规程进行操作，致使惨剧发生；吉林某厂的事故是发生在停产近一年半的生产线上，按企业管理常规，长期停产后，设备和工房要进行清理，设备要切断电源和气源，冬季送暖气时，对每一个取暖点要进行检查，而该厂没有这样的管理制度，如有也不予执行，造成了在停用的设备中通暖气，使设备内的残药过热发生爆炸。

众所周知，作为新型含水炸药的乳化炸药，具有较高的“实用感度”（或爆轰感度）和较低的“危险感度”。人们经过大量的研究认为，炸药感度之间无当量关系，不能以危险感度的高低去推测爆轰感度的高低，也不能以爆轰感度的优劣去推测危险感度的高低。构成对生产安全主要威胁的是炸药的危险感度，如加热、摩擦和撞击等。“危险感度”较低表明乳化炸药在制造和使用时有其对安全性有利的一面，但应注意的是，该感度的高低仅是相对于其他工业炸药而言的，且是在一定测试条件下所提出的数据和结论。乳胶基质在生产过程中突然爆炸的典型事例告诉我们，热爆燃（炸）是乳化炸药生产过程中最具有潜在危险的因素之一，是安全生产管理的重中之重，必须引起足够的重视。

根据乳化炸药现行标准的机械感度、热感度试验方法和例行的火焰感度试验方法，对常规的乳化炸药和基质样品进行测试，结果为：撞击和摩擦感度试验的爆炸概率等于或近于零；铁板加热试样不燃不爆；燃烧试验即使试样能被喷焰点燃，但焰源撤离后即会自行熄灭。据此结果认为，此种炸药及基质对机械作用、热能和火焰作用等激发冲能都很安全，在认识上存在局限性，因为用现行试验方法测试乳化炸药及其基质的各项危险感度，其示值常比真实性能低，这和测试方法及试验条件不适应含水炸药的油包水脂膏状结构特点直接相关。国内外的研究表明，当我们改变测试方法（装置），使之更能模拟实际激发冲能作用，同时改变试验条件，增加药量，增大所施加激发能量，提高刺激因素的强度和速率，增加温升和作用时间等，就能发现乳化炸药及其基质仍具有相当的危险感度。

例如法国与日本采用各自的测试仪器、方法及条件，分别以锤重10kg、落高300cm和锤重30kg、落高400cm测试乳化炸药的撞击感度，得到能引起炸药分解的迹象和炸药可被激发的测试结果。这是因为所施加的激发能量（计算值）分别已达到300J和1200J，远大于常规条件下的仅25J的撞击能量值。

对乳化炸药的摩擦感度，常规测试值爆炸概率为零，国外曾在增加摆重和摆速的条件下测试也未发火。究其原因是因为试样被施压和挤磨时会被挤出滑柱接触面，而炸药所含的敏化微气泡（或气泡载体）也会受到破坏，故已不能反映原试样的真实感度。但从国内几次因螺杆泵对乳胶基质的剧烈摩擦（且为在热态和冷却不良工况下）而导致爆炸事故的

案例来看,其摩擦感度不容忽视,在生产作业条件下尤应如此。这说明,更适用的测试仪器亟待开发和应用。

对热感度试验,因铁板升温仅到 200°C 、加热时间仅 20min,未能反映出更高限值受热条件下的炸药安全度。有试验表明,当升温至 250°C ,维持原加热时限,炸药即可发生燃烧。

对火焰燃烧试验,试样太少时因易受环境散热和燃烧气体产物逸散的影响,故不易被点燃和持续燃烧。但在工业性大药量试验条件下则会被火焰点燃而猛烈燃烧。其常见实例在用燃烧法销毁乳化炸药时可观察到。

乳化炸药对 5s 延滞期时限的爆发点测试值通常为 $250 \sim 340^{\circ}\text{C}$,根据对炸药及基质试样的差热分析,DTA 曲线的常见分解放热起始温度不小于 200°C ,放热峰温不小于 270°C ,乳化炸药有轻度放热反应的已知低限温度约 180°C 。据此认为当炸药受热时只要药温不超过上述下限温度值(如取平均值 190°C),就能保证作业中炸药及基质热分解安全性,是不可取的。事实上,对爆发点的测试,因乳化炸药及基质受热后存在相态和水分变化历程,其燃爆突变点不明显,故示值范围较宽,结果不够精确。且 5s 延滞期与工业条件下炸药及基质受热时间相比时限太短,如延滞期增加,爆发温度肯定会下降。尤其应该注意的是爆发点并非某一炸药的物化常数,而是测试方法的条件值,不能将其作为一个严格的恒定值来应用,否则将会误导人们。对差热分析,其函数曲线虽能表述炸药样品热分解历程温度与焓变的特性,但限于方法(装置)的既定条件,不能模拟和表征显著药量热积累过程的温度峰值和热效应变化,故与工业过程失控放热分解反应的特性差异仍甚大。因此其数据也仅可供参比而不应直接用来作生产安全控制的数值依据。因为有热积累时分解反应将加速,作业危险性将更大,故而切不可忽视其间的差别,此类事故的多发性应引以为鉴。

无论铁板试验法还是差热、差示扫描量热法等,其试样都是微量的,不足以说明足够量炸药的实际情况,更不能表现其实质。炸药的爆燃温度是随着质量的增加而降低的。如 1g 雷汞的爆燃温度为 128°C ,而 10g 时的爆燃温度为 115°C ,当药柱半径从 10cm 增大到 60cm,梯恩梯的临界温度由 170°C 降到 140°C 。乳化炸药生产线,间断式生产每釜在 50 ~ 1000kg 以上不等,存药量最小的如胶体磨也有 1.5kg 左右,连续生产线的精乳器也在 5kg 以上,如此大量的炸药,现有的试验方法是无法模拟的。

通常情况下,对乳胶基质所作雷管感度测试结果为无雷管感度时,就认为已解决了乳化作业过程本质安全问题,从而消除了爆炸事故隐患的想法和做法是错误的。而事实上,测试结果为无雷管感度的乳胶基质并不能确保在生产作业中仍能安全可靠,因为测试是取小药量装于纸筒中于常温和静止状态下以一发雷管引发的,而生产是在乳化设备中(刚性约束)于高温下对大药量进行动态乳化,接受非雷管作用因素的冲能,后者的物态和约束条件更有利于被起爆。

另一方面,无雷管感度的乳胶基质虽然对被雷管引爆钝感,但不等于其他感度也低,因为不同感度间并无当量关系,而乳化过程中爆炸事故多是由非雷管作用因素(机械能、热能等)所激发的。乳胶基质无雷管感度固然有助于提高作业的本质安全性,但要消除事故爆炸危险,对其他激发因素的防范也应全面顾及。值得注意的是,还有雷管感度低甚至已久置过期的乳胶基质其热分解性能仍不低,这已被差热分析结果和吉林某

厂事故案例所证实。

以上数据表明,在足够大的动能激发下,乳化炸药就会发生燃爆。此动能也可由其他高速投射物所产生,即乳化炸药在高速冲击作用下是可能诱发事故的。故生产作业中就应防止高速运动部(物)件对炸药(基质)的冲击。应该看到,因乳化机高线速度搅拌桨叶在回转中有零件断裂脱落,对机内高温炸药基质造成高速撞击而发生事故的案例已有报道。

5.5.2 提高乳化炸药生产的安全性

乳化炸药爆炸事故的发生不是不可避免的,它警示人们,正确地认识乳化炸药的安全性,设计出具有本质安全性的、高水平的乳化炸药生产线,重视并有效地实施生产的安全管理工作,做好安全防范,对于避免和防止乳化炸药在生产过程中发生爆炸事故是非常必要的,也是可能的。著者认为,对乳化炸药的研究,应是产品、工艺、本质安全三位一体的研究。同时,为保证乳化炸药的生产安全,在不断提高工艺水平的过程中,要加强生产安全的管理和监督。

理想的乳化物理模型分析表明,强烈的机械剪切作用是现行技术条件下获得较理想乳化效果的充要条件,而这也是产生于乳化炸药连续生产线的主要危险源。面对质量和安全这一对矛盾,国内研究者目前只能谨慎地采取一些技术和管理措施来补救,如:重新审视乳化炸药机械与热感度现行测试方法的可靠性;提出安全乳化生产工艺设计和管理原则,使生产系统趋向于采用安全材质,谋求常温、常压与低速;在配方组合中取缔作敏化剂的单质爆炸物;工艺过程中防止气泡和金属屑的意外产生和进入,力求避免热点形成等。

近几年国内外乳化炸药生产事故教训说明,应进一步加强乳化炸药生产安全的基础理论研究,继续深入研究炸药配方、工艺技术、专用设备、自动监控等方面的安全保障措施和严格完善后续管理,以积极的科学态度吸取教训,总结经验,将事故留下的宝贵资料转化为今后生产线设计、改造和管理的有效依据,在实践中不断提高乳化炸药生产的本质安全水平。

总的来说,为了减少乳化炸药爆炸事故的发生,应该进一步加强以下三方面的工作,即:加强开展乳化炸药的基础理论和试验方法的研究;进一步提高生产工艺水平;以及加强安全管理和监控。

5.5.2.1 基础理论和试验方法的研究

对乳化炸药和乳胶基质的起爆机理、流变特性、安全性试验方法及安全性综合评价方法等的研究,应加大力度,对乳化炸药(含乳胶基质)的性能建立一套科学的理论体系,来正确指导企业生产和使用者的安全进行。

乳化炸药是一种含水炸药,一般情况下机械感度较低,而生产、运输、使用中,机械撞击、摩擦又是事故发生的引爆源之一。因此,应建立能量相同条件下的撞击、摩擦装置,测定不同条件下的撞击、摩擦可爆能量参数,建立机械撞击、摩擦能量树的系统方程与计算,为生产设备的设计提供可靠数据。

从某些案例可知,乳化炸药及其基质在热作用下会引起爆炸,因此应建立热作用试验方法,求得数据,指导生产和使用。这方面工作也应包括粉状乳化炸药及其基质

在内。

概括地讲,炸药的危险感度的判别主要是摩擦、撞击和受热三个方面,而摩擦和撞击对炸药施加的机械能最终转化为热能,其加热的速率主要受熔化后炸药黏性流动的影响,而乳化炸药本身就是胶态,所以在精乳器或预乳器中无论摩擦和撞击最终转化为炸药的黏滞流动。炸药因黏滞流动产生的温度升高,可以近似地用伯肃叶(Poiseuille)定律计算。若不考虑热传导引起的热量损失,也不考虑乳胶基质的压缩性,则黏滞薄层流动而升高的温度 θ 为:

$$\theta = 8L\eta u/Ja^2\rho c \quad (5-38)$$

式中 L ——毛细管长度;
 η ——黏度系数;
 u ——平均流动速度;
 J ——热功当量;
 a ——毛细管半径;
 ρ ——流体密度;
 c ——比热容。

由此可见,流体的流动速度越大,黏度系数越大,也就越容易形成热点,所以,在设计、选择预乳器或精乳器时,不但要考虑容器的大小且一定要了解所设计的炸药的各项物化性能,以确定合适的齿间距,定子、转子半径及线速度。

另外,利用式(5-38)计算时是按容器中炸药温度各点是均匀分布考虑的,而实际情况并非如此,如预乳器、精乳器腔内的死角,机械密封处乳胶基质的温升情况等,在设计时一定要考虑在腔内不留死角,且取消机械密封,或采取有效的对此处的监测办法,这些措施都是增加设备本质安全性的好办法。

5.5.2.2 提高生产工艺水平

我国乳化炸药的生产工艺总体水平较低,是发生事故的重要原因之一。业已知道,实现连续化、自动化的生产工艺,可以实现工房存药量减少,操作工人大幅度下降,从而有利于提高生产的安全性。但是在提高工艺水平的同时,设计生产设备和生产线时,还应该特别做好安全防范措施,主要有两个方面:主动预防和被动制止。主动预防是指设法降低和消除发生事故的可能性,其中包括配方和原材料、工艺和工艺条件,及具有“本质安全性”的乳化设备的设计。所谓本质安全性乳化设备系指即使疏于维护和管理,甚至误操作也不会引发爆炸事故的乳化设备。大量研究的结果已经取得了显著的成效,在相当大的程度上使乳化炸药的本质安全性得到了提高;被动制止系指对生产过程中可能出现的危险因素加以监测和控制,从而将事故苗头抑制和扼杀在萌芽状态。对于连续乳化的关键工序——胶体磨乳化和泵送等特别危险的重要部位,要有双重、三重,甚至多重的安全防范措施。显然,这方面的工作也是非常重要和必要的。

虽然乳胶基质敏化后就是乳化炸药,但是敏化过程一般温度不高,机械作用力不大,相对比较安全。乳化炸药生产的关键危险点是乳胶基质的制备和泵送,由于温度高、转速高、分散均匀,我国发生的爆炸事故基本都发生在乳化和泵送过程中。

理想的乳化模型分析表明,如果采用的表面活性剂张力太大,易造成乳化炸药乳化液

初始形成期对机械搅拌强度的需求很高,致使系统意外爆炸倾向也愈高。滕威等人提出,采用微乳化液技术,改变乳化炸药的乳化液类型,以易乳型乳化炸药作为研究与发展方向,使其具备微乳化液的一些特征,产生自乳化趋向会降低体系对剪切速率的依赖性,可最大限度地消除安全隐患。通过复配具有强大自乳化功能的微乳液专用乳化剂,将是研制易乳型乳化炸药的基本出发点。配合低转速、低乳化温度的一级乳化设备,可以提高连续乳化炸药的生产安全性。

多年的实践表明,使用螺杆泵、胶体磨进行二级乳化的精乳作业,在设计合理的前提下,只要认真执行设备维修保养制度,严格遵守操作规程,完全可以保证生产安全。

A 螺杆泵

符合质量标准的材料与生产设备,是实现安全生产的首要条件,因此必须选用正规、专业化生产厂的合格产品。关键部件如橡胶衬套(定子)必须符合耐油、耐高温、耐腐蚀、摩擦系数小、耐磨损等的技术标准。从耐温角度比较,天然橡胶耐温最高为 $+100^{\circ}\text{C}$,而丁腈橡胶、乙丙橡胶耐温最高 $+120\sim+150^{\circ}\text{C}$,前者的耐燃烧性能也劣于后者。

a 螺杆泵结构的改进及其控制方式

须进一步研究单螺杆泵的结构,提高它的自吸能力,并解决泵本身的摩擦发热问题;同时,在生产线上设置单螺杆泵时必须安置足够的安全检测装置:如压力表、真空表、温度计、安全阀、隔爆器等,以保证设备的安全运转;泵的工作转速必须合理,既要保证生产能力要求,又要保证泵工作时吸料充分。

如果采用硬质定子,并保证定子与转子之间有一较小间隙存在,摩擦热将不再产生。当然,在设计螺杆泵定子与转子之间的间隙时,必须保证泵在额定压力和转速下工作时的回流量(即内泄)在规定设计指标以下。实践证明,这种设计既可保证间隙的存在,又可保证螺杆泵的自吸和输送能力。硬质定子材料的选择,必须综合考虑材料的热膨胀、摩擦系数、耐磨性及与输送介质的相容性,显然,硬质聚四氟乙烯的综合性能较佳。这种材料最高长期工作温度达到 250°C ,除微氟及碱金属材料外,它与其他介质都有较佳的相容性,而且它对钢的摩擦系数只有0.05,是橡胶对钢的摩擦系数(0.5)的 $1/10$ 。因此,即使在工作过程中定子产生一定的热变形,与橡胶定子相比生成的摩擦热要低得多。

以泵的输出流量作为控制信号来控制相应泵的工作转速,才能保证前后泵的流量匹配。但是,由于受乳胶特性影响,目前仍没有流量计能够平稳检测乳胶流量,因此,这种控制方式并不现实。以目前的技术条件,控制方式虽然无法保证前后泵的流量匹配,但却可以保证设备安全运转。以此为目的,比较可行的控制方式是通过检测泵的进口压力,以压力信号作为控制信号控制相应泵的工作转速,从而保证泵的进口压力在某一恒值或某一允许范围内,这样既可避免设备承受高压,又可避免螺杆泵由于吸料不充分所引起的干磨现象,从而保证了所有设备的安全运行。刘宇星建议选用带有辅助喂料装置的泵型,以提高单螺杆泵的自吸能力,保证吸料充分,避免干磨现象的出现。

b 螺杆泵的选择

在选择螺杆泵时,其转速和泵送能力要严格按照乳胶基质的黏度特性来进行选择。黏

度较大,泵的转速应较低。因为过高的转速容易加快橡胶衬套的磨损,特别是经过水洗浸泡后会加速橡胶衬套的变形,导致摩擦阻力、静电感度等增高。且生产效率应与泵送能力匹配。螺杆泵的输出流量与转速和压差有关,对于输送高密度(1.45g/cm^3)、高黏度的物料应留有一定的输送余量。

如果被输送物料的黏度较大,泵送时容易出现“蓬料”和“吸空”两种十分危险的现象。因为定子与转子之间的设计装配结构决定两部件间会产生摩擦,而摩擦会转变为升温,当有被输送物料运动时,这一热量趋于平衡和相对稳定状态。长时间无料的干摩擦伴随局部温度急剧升高,平衡会被打破,可能达到乳胶基质(炸药)的着火爆炸温度。因此,保证物料输送的连续化和加装无料状态下的停泵自动切换装置非常必要,加装冷却水套也有一定作用。

c 螺杆泵的安全防护措施

螺杆泵操作后,应及时清理或清洗泵内残药,否则空转时定子与转子产生摩擦,使定子橡胶发热,易使残留的乳胶基质受热燃烧而发生爆炸。因此,在螺杆泵试转或生产之前,应先用热水回流,循环预热,消除泵内残留基质,并预防泵内落入异物。要严格禁止出现螺杆泵前端堵塞造成干磨,螺杆泵输送压力也不应超出额定值。技术上采用监测、低压和超压自行停车保护,同时安装泄压阀进一步保证安全性。并且,管理上必须落实岗位责任制,按规定完成设备操作和清洗操作,生产中认真观察设备的运行情况。

为防止螺杆泵在工作时的吸空断流,而造成的干磨现象,鬲子江提出可以采取如下技术措施:降低基质流速,减少阻力损失,尽量缩短泵的吸入管路,而管件则越少越好;由于乳胶基质输送温度较高,应尽量减少泵的几何安装高度,并采用灌注头,即液面在泵入口之上;在满足生产工艺条件的情况下,乳胶基质泵送温度和泵工作转速应保持较低为宜;如必须在设备上下游各有一台单螺杆泵接力输送,在两台泵流量匹配良好的条件下,输送管路可采用闭式连接,否则应为开式,并在下游泵入口料斗加设推料器。当采用闭式连接时,若上游泵流量大于下游泵流量,会因压力破坏下游泵轴密封,相反则会引起下游泵流量波动和吸空。为解决此问题,需装设安全监控装置,其作用是流量或压力在一定的时间间隔内偏离预先设定值时报警,而流量或压力在一定时间间隔内超过最大允许值时自动停车。

田素生等人提出,在使用螺杆泵时应注意以下事项:严禁螺杆泵在无介质条件下空转;由于螺杆泵定子由橡胶制成,停泵时间长易与转子抱紧,应检查并注入机油;每班使用完毕后,放入热水清洗;定期检查胶套是否破损,每半个月更换一次;开机时应放冷水冷却;启动前进出口管路要确保打开。

另外,可以寻求单螺杆泵的替代品,基本思想是:在泵送乳胶基质时,即使有吸空断流现象发生,甚至断流时间较长,乳胶基质在泵内也不会有干摩擦发生,从而保证输送安全。从结构原理上看,旋转活塞泵具有这一特点。旋转活塞泵也叫凸轮泵。旋转活塞由泵体外同步齿轮副驱动,泵送原理与齿轮泵相类似,不同之处在于齿轮泵齿面相互滚压而旋转活塞泵之凸轮工作面并不接触。轮叶间隙较大,可输送介质黏度 $80\sim 120\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的膏状介质;由于凸轮工作面不接触而大大减弱了对乳胶基质的机械效应和热效应,保证了安全输送。

B 乳化器

乳化炸药生产线中乳化设备是需安全防范的关键设备之一，业已引起了民爆主管部门、生产厂家和各院所的广泛关注。必须对乳化设备采取严格的安全技术措施。

a 乳化器结构的改进

乳胶基质在高速搅拌过程中，如果固定搅拌齿（定子）与转动搅拌齿（转子）发生碰撞或意外混入金属杂物，是乳化炸药生产中最大的安全隐患。本着安全高效的原则，预乳机和精乳机需要不断改进。国内预乳机和精乳机的结构是大体相同的，都是由定齿和动齿组成，仅是线速度和齿间距之间有差异。为安全起见，确定乳化炸药配方和生产工艺时，在不影响产品质量的前提下，尽可能降低乳化器主轴转速、加大定子与转子之间的间隙和降低内部压力，严防机械摩擦和碰撞；科学地确定零位，保证间隙固定，紧固螺钉要保证静磨盘受剪切、振动中不发生位移，两磨盘间隙不发生变化，防止机械故障带来安全隐患；改进静磨片材质，增强机械密封性和确保易损材料的质量和使用期；避免少量基质从动磨盘连接轴端向电机方向泄漏，改进弹簧套结构（因弹簧易损），使泄漏的基质可安全排出；研制在轴封处无机械摩擦（非接触式密封系统）的连续乳化器；尽可能缩减乳化器内的空腔体积；在精乳器前后设置常压断点；确保胶体磨冷却水的充分供应，严密监视其工作状况，保证冷却水的畅通；乳化器、乳胶基质输送泵与周围有固定操作人员存在的工序之间应设防止爆炸破片飞散的设施；螺杆泵出料管与胶体磨入料管最好水平连接，连接管越短越利于安全，以减小磨内的存药量和送料阻力；乳化工序与连续化生产物料输送泵之间应设有效泄爆或隔爆装置等。这一系列措施和辅助手段的综合运用是提高乳化设备安全性的有效途径。

在化工设备设计中，对旋转件和不旋转件两者可能发生碰撞的场合，传统的选材指导思想是选一“软”一“硬”两种不同性质材料。这样，万一发生碰撞时一则可减小碰撞能量；再则可不产生火花，从而在很大程度上，保证了安全。美国埃列克公司乳化器的选材即是如此，即：乳化器筒体和固定搅拌齿采用铝合金制造；转子轴和转子搅拌齿用高合金钢制造，其结构示意图如图 5-80 所示。

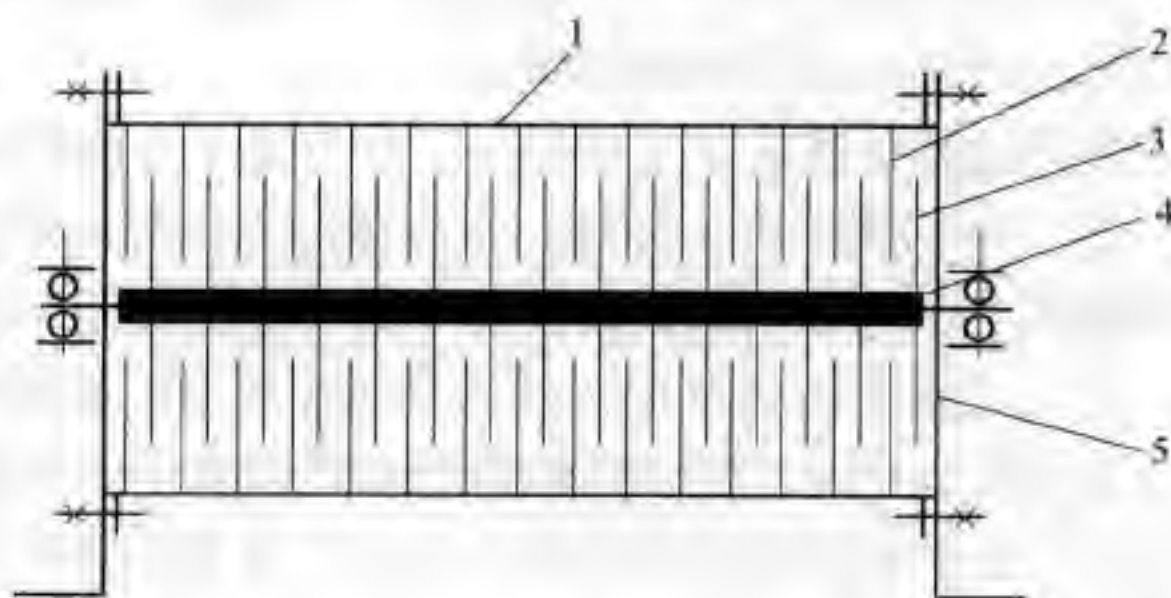


图 5-80 乳化器简图

1—乳化器筒体；2—固定搅拌齿；3—转子搅拌齿；
4—转子轴肩；5—端板

该设备用铝合金制造筒体和固定搅拌齿，其铝合金抗拉强度 σ_b 为 250MPa 左右、延伸率 δ 为 10% 左右、硬度 HB 为 60 左右。该材料各项性能满足搅拌齿的强度与刚度要求。但是铝合金间焊接技术的难度，远远大于合金钢间的焊接。当前多数设备制造厂还不能保证铝合金焊接的理想水平。山西兴安化学材料厂借鉴埃列克公司经验选材设计制造的乳化器，就曾在试车试验中，发生过固定搅拌齿脱落事故，脱落断口均在焊缝处，且呈脆性断裂。分析认为：焊接时破坏了焊缝处铝镁合金的金相组织，从而导致焊缝处材料强度及韧性下降，属焊接质量问题。

郑玉忠等人认为若能从结构上保证不碰搅拌齿,从强度上、刚度上保证齿不断和不变形;在生产管理上保证不混入金属夹杂物,从而也就保证了乳化炸药制造过程中的安全生产,因此也就没必要特别选一“软”——“硬”的材料了。从而研究了选奥氏体不锈钢制作固定搅拌齿与转动搅拌齿的可行性。他们认为黑色金属碰撞时产生的火花,是由碰撞时的机械能转换为热能引燃金属中的碳元素所致,碳元素燃烧时的化学能要远远大于碰撞时机械能产生的热量。该局部热能对基质存在着极不安全隐患。奥氏体不锈钢属低碳或超低碳合金,属不发火材料。而且奥氏体不锈钢耐硝酸铵、硝酸钠的腐蚀性能远远强于铝镁合金。其抗拉强度 σ_b 为750MPa,是铝镁合金的3倍多,伸长率 δ 为40%,是铝镁合金的4倍多,硬度HB为500,约为铝镁合金的10倍。因此,固定齿用奥氏体不锈钢将比用铝镁合金可靠得多,同时不锈钢间的焊接也比铝镁合金间的焊接容易且可靠得多。他们提出从结构设计方面保证不发生搅拌齿间碰撞的安全措施,具体如下:搅拌齿的几何形状设计为圆弧结构,以避免棱角形状,使之在受力状态下不产生应力集中,从而提高搅拌齿抗疲劳能力;齿形可设计成截圆锥和梯形,以增加齿根部的抗弯能力;制造搅拌齿的原材料进行无损探伤,以避免因材料疵病而引起搅拌齿脱落或折断;转子轴肩与端板之间单面间隙要小于搅拌齿之间间隙。当轴承突然失效而引起轴窜动,其轴肩顶到端板上时,也不致引起搅拌齿间的相互碰撞;在设备电路设计上,要加装电机的电流限流装置,以备负载突然过大时,设备能迅速自动停车。

b 对乳化器的安全防护措施

对乳化器实施超温保护、冷却水断流保护,由专人负责安装,定期检查、维护、保养,发现异常情况及时停车等措施,是乳化炸药安全防护的常用手段。在此介绍国内相关人员提出的乳化器安全防护措施。

杨忠就胶体磨乳化工序提出了以下几个方面的安全防范措施:

(1) 根据爆炸理论计算,在胶体磨上设计超压防爆隔离小室,泄爆面应该向上。利用胶体磨的工作电流指示,在防爆小室外监视其运行情况,并配备遥控装置,隔离操作;

(2) 为减少胶体磨出口处的基质存放量,用皮带运输机随时将胶体磨的出料运走。同时,采用机械导向使皮带运输机的橡胶带在不同平面上运行,这样就使得基质在运输过程中同时存在于数个空间平面上,错开了基质的轴线方向,避免由于胶体磨意外事故而导致基质敏化工序存料的连爆;

(3) 依照胶体磨的产能及乳胶基质的出口直径设计一个出料延时装置,计算出延时1~2s后,胶体磨产出的基质体积和基质长度,用该体积和长度的乳化炸药模拟试验,测出其同等条件下的最大殉爆距离。延时时间除以2~3倍的最大殉爆距离便得出所需皮带运输机的运行速度。利用出料延时装置和皮带运输机匀速运动的关系,胶体磨的内压脉冲将促使下料基质在皮带运输机上呈间隔传送;

(4) 乳化器在生产过程中严禁断料运转。应根据不同的工艺特点设置必要的安全保障设施,对制药工序关键设备的物料、冷却水、压力、温度、电流等出现异常时实施有效的紧急控制(包括单机运行时)。比如,高转速的连续乳化设备机械密封处需采取有效的降温措施,并在该部位设置可靠的在线温度连续监测手段,配以微机控制程序,一旦温度超出警戒值即发出警报,直至紧急停车(由微机控制程序自动执行)。

严汝宏等人根据胶体磨本身构造、工作原理及介质性质研究分析,认为应从以下几方

面采取措施,预防事故发生:

(1) 正确认识胶体磨是一种具有潜在隐患的设备。在掌握其结构、工作原理、介质性质后,严格按照技术要求安装调试。确保动、静磨片同心度误差不大于0.05mm,动盘径向跳动不超过0.04mm,轴向窜动小于0.1mm,并定期检验。以百分表校验动磨片平衡及两磨片平行度,调整好两磨片间隙(一般为0.2~0.3mm),试车运转,空载电流不得高于5A。

(2) 严格把好过滤关。胶体磨是高速运转设备,物料又在高温下混合,如果过滤效果不好,混入金属等硬质异物都会导致精乳设备聚集和迸发能量,因此进入胶体磨的物料必须经严格过滤。一般情况下预乳液至少经过0.246mm(60目)筛网过滤方可输入胶体磨,以减少硬质颗粒、金属或其他物质进入磨内的可能性。

(3) 螺杆泵连续均衡送料。应在入料口加大漏斗容积,使之入料时经常处于料封状态;应尽量减少螺杆泵下料口混入的空气量,并防止物料研磨时间过长。

(4) 运行过程中严格控制胶体磨工作电流不得出现过高或过低,一般控制范围为12~15A,且生产过程中设备空转时间不大于1min。

(5) 每班工作完毕应放温水冲洗胶体磨机械密封装置及磨片间残余物料以防止结晶,避免机器启动困难。

(6) 定期强制检修。每月至少应打开静磨片一次,彻底冲洗和检查动静磨片齿形槽,并剔出其中金属、砂粒等杂物,校验各参数无异常后安装试车。

(7) 设置多组开关,门旁及胶体磨旁应设置紧急停车按钮,出现异常情况紧急停车。

田素生等人采取了如下措施:勿使水滴入电机,定期检查电机的绝缘性能;每日下班前冲洗胶体磨,擦拭干净,磨内不许留有余料;应尽量避免时停时开;在运行中,机械密封不可放水,保证机壳不间断冷水循环;调节好磨片间隙,并固定好,运行中若电流超过15A或胶体磨发出异常声响时,应立即停机检查;每班检查机械密封是否泄漏,避免基质进入电机转子,保证机械密封和动、静磨盘间的配合精度。

据杨民刚介绍,胶体磨采用了先进的机械密封装置后,其摩擦端面平面度小于 $0.9\mu\text{m}$,可防止空气及其他流体进入磨内,既能保证乳化质量又不致使基质敏化诱发事故。磨体主轴的径向跳动要小于0.04mm,轴向窜动要小于0.1mm,动盘的端面跳动应不大于0.05mm,这样对动静盘的精细加工和装配,保证了端面的跳动量和粗糙度在许可范围内,设置防松螺钉可有效防止零部件的松动。定盘及机械密封的冷却腔在通入不高于 22°C 的自来水后使精乳基质的温升控制在 4°C 以下,可有效防止介质温度升高。这些措施使得乳胶基质在动盘的高速作用下不会使某点温度过高而达到起爆温度,为安全运行提供了充分的前提条件。

C 其他安全防范措施

除了对螺杆泵和乳化器进行重点防范之外,对工艺中的其他设备、管路或工序进行安全防护也是很必要的。主要有:

(1) 自动监视装置。安装自动监视装置是当今乳化炸药生产线进行安全防护的常用手段,自动监视系统能够监视整个生产车间,尤其是主要危险生产部位的情况,所配备的影像和数据自动存储装置能保证影像和数据保存一周以上。自动控制室与生产现场之间有安全有效的通信方式。

(2) 溶(熔)化罐和储存罐的温度控制。若溶解温度过低,则不利于油相、水相的

输送；若溶解温度过高，则造成乳胶基质温度高，容易引发油相、水相燃烧和爆炸。因此，应对水相、油相的溶（熔）化罐和储存罐的温度探头和温度计进行定期校准，保证现场显示温度和控制室显示温度的准确性；并采用减压阀和限压阀（安全阀）对溶（熔）化罐、储存罐的最高蒸汽压力进行限定。

（3）水相和油相的过滤。水相和油相通过过滤后进入储存罐，一旦过滤失效，可能出现两种情况：一是滤网堵塞，造成溢料或放料不畅，可能发生烫伤等问题；二是滤网破损造成大量杂质进入储存罐，如杂质中含铁、纸屑、编织袋残留物或破碎的塑料薄膜内衬，长时间的保温就可能引发燃烧，造成严重后果。如果进入管道，还会堵塞管道过滤器，甚至造成管道过滤器被击穿，进入乳化器，引发更为严重的后果。因此，要做到每晚清洗，每班检查，发现破损，及时更新。

（4）对乳胶基质中微气泡含量的监控。在乳化过程中，乳胶基质可以通过吸入外界空气、体系内部分解和内部水蒸气逸出等途径形成微气泡。除了采取密闭乳化系统和控制体系温度等措施，来防止乳胶基质在搅拌过程中被部分敏化之外，在生产工艺中对乳胶基质中微气泡进行实时监控，也不失为一个好办法。

乳胶基质中含有微气泡以后，典型的外部特征是密度减小和浑浊。不难理解，在一定条件下测量乳胶基质的密度和冲击波感度，可以获得该条件下两者的对应关系。而乳胶基质的浑浊度取决于体系中微气泡的多少和分散程度，在均匀分散的情况下，乳胶基质浑浊度仅仅是微气泡数量的函数。由于浑浊程度可以用光吸收率来定量表示，浑浊程度越高，体系的光吸收率越高。因此，在一定条件下，通过测量乳胶基质的光吸收率和冲击波感度，可以得到乳胶基质浑浊度与感度的对应关系。

可见，在乳化炸药生产过程中，如果能够准确而方便地测定乳胶基质的密度和光吸收率，就可以判断体系的感度，判断生产过程的危险程度。将测定的结果转换成电信号，就可以实现乳化炸药生产过程中危险性的在线检控，再辅以温度监控、乳化器电流监控就可以从根本上保证乳化炸药的安全生产，避免事故的发生。

实际上，光透性物质的光吸收率与物质的密度、温度、杂质含量等都有直接关系，也就是说只要能够在乳化炸药生产线上的合适位置测得乳胶基质的光吸收率。就可以反映乳胶基质的微气泡含量、密度和温度，判断生产状态和危险程度。因此，光测监控是简单、有效和准确的乳化炸药安全生产监控方法。

具体做法为：在乳化器出料口设置一个透明玻璃（有机玻璃）管，选择一束稳定的光源，当光束穿透乳胶基质后，能量部分被吸收，光强度减弱，在光源的对面设置一个光接收器就可以测定其降低程度。在稳定生产的情况下，光强度降低值是稳定的。但在密度和温度变化时，尤其微气泡含量变化时，这一数值会发生变化。采用一个光电转换器将光信号变成电信号，再经适当放大，就可以得到乳胶基质状态变化的定量表示，也就是乳胶基质感度的定量表示。当电信号变化超过设定的危险保护极限值，就可以给出报警信号或停止生产线的运行。图 5-81 是刘祖亮等人研制的光电监控系统的原理示意图。

（5）国内乳化炸药生产线安全措施举例。在此分别介绍三条国内有代表性的生产线所采取的安全措施。

1) LRZ-4 型连续乳化炸药生产线。该生产线从配方、工艺、设备、管理等各方面着

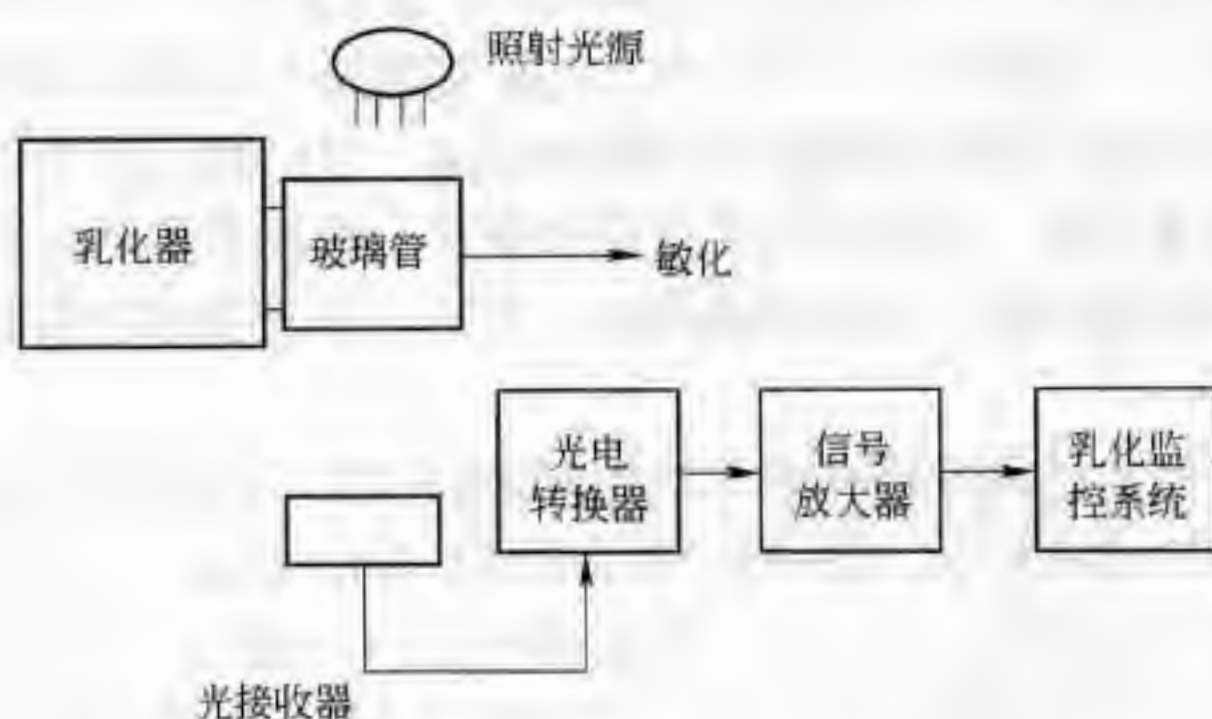


图 5-81 光电监控系统的原理示意图

手,采取了一系列措施消除安全隐患,以确保安全生产。比如,选用摩擦感度低而易于输送的原材料,降低乳胶基质初始机械感度,减少胶体黏滞集热而形成“热点”;制药系统均在密闭的管道或容器内进行,以避免气泡的引入;研究开发了本质安全的关键制药设备,以消除因设备故障而引发安全事故;生产制药系统设置有完善的温度、压力、流量(物料及冷却水)、关键设备工作电流等参数自动检测、调节系统和自保护程序。

2) MRB 型乳化炸药微机控制连续化生产线。整条生产线在布局上,从溶化到乳化为管道式生产,从晾药到敏化为常压敞开式工艺。该生产线针对配方特点,从设备配套、工艺设计、安全管理各方面着手,采取了一系列消除安全隐患的措施,以确保安全生产。主要的措施有:预乳机与精乳机之间以料斗隔开,精乳机出料口到钢带冷却机留有安全距离,皆利于泄爆;生产线采用研制开发的非接触式预乳机、精乳机,消除了因机械密封损坏而可能引发的安全事故;钢带式冷却机的乳胶基质药层厚度不大于5mm(定性检验该基质15mm不传爆),连续敏化机常压输送捏合,内压小、转速低、低温敏化,从而提高了生产线的本质安全性;水相、油相过滤皆采用粗、细、精多级多道过滤,避免杂质进入。制药机及输送机的关键部位用冷却水冷却;设有监控、报警、联锁保护系统。对精乳机的电机功率、系统的工作压力、介质流量、基质温度、冷却水流量等多种参数进行实时检测,如果出现异常则自动报警直至联锁控制强行停车;建立了严格的技术、安全操作规程和安全管理制

3) 北京矿冶研究总院在浙江利民化工有限公司建立的微机控制连续化生产线。该生产线的安全装置主要有：水相、油相计量泵前设过滤装置，防止硬质物质进入乳化器；水相、油相流量自动调节，当出现因管路堵塞、泄漏等故障，流量超出设定值时，声光报警；当螺杆泵出口压力超过设定值时，自动停止运转；精乳机、乳胶输送泵、乳胶计量泵设有连锁装置，以防止螺杆泵无料空转。

5.5.2.3 加强安全管理与防护

A 安全管理

要避免乳化炸药生产安全事故的发生，就必须高度重视安全生产，积极主动吸取行业事故教训，总结经验，正确辨识岗位存在的危险因素，强化技安教育，纠正错误认识和习惯性违章操作，制定出对应、有效的预防措施，加强管理，从而实现长周期的安全生产。

在工业炸药更新换代生产技术快速发展的同时,更要坚持“安全第一、预防为主”的方针。在今后的新产品、新技术推广等方面,均应提高安全保障条件的准入,达不到安全标准的不得推广。相关部门应组织制定安全保障标准,对已建成的生产线,各生产企业必须强化管理,完善规章制度,严格执行安全技术规程,原技术提供方应积极配合生产企业认真整改安全方面存在的问题,完善管理措施,涉及工程改造的应该制订改造计划逐步解决,以确保安全生产。

设计和建立生产线,必须严格按照《民用爆破器材工厂设计安全规范》及国家现行有关规定进行设计。生产线建好后,必须进行必要的安全性试验,经上级主管部门鉴定和安全性评价确有把握后,方能投入生产。所有技术转让(专利),必须是工艺完善,技术可靠并经过较长时间生产实践考验的生产技术与装备,这是保证炸药生产安全的必要条件之一。

生产单位应建立健全各项安全管理规定,对于已经制定的各项生产安全管理规定要认真改进和完善,当生产和新产品、新技术开发与安全发生矛盾的时候,要确保安全生产。从企业管理制度上查漏补缺,并狠抓落实;应认真加强员工的安全知识和技能的培训,考核不合格的不得上岗;应严格执行安全技术规程,严禁超员超量;应认真编制事故应急预案和避险措施,并组织演练。上岗人员必须经过岗位培训,且了解岗位职责,做到不串岗、不代岗、熟悉并遵守操作规程,能熟练完成本岗位操作。未经培训的人员禁止上岗。

各地民爆器材行政主管部门要切实负起责任,督促企业加强管理,严格定员定量规定,认真遵守操作规程,凡存在严重事故隐患的生产线一律停产整顿,整顿后的生产线必须经民爆器材行政主管部门组织专家验收合格后,方可恢复生产。严禁超出设备设计生产能力而进行的超能力生产,在带来经济效益的背后,超能力生产存在着巨大的安全隐患。这是因为,各种设备在设计和制造时都有一个适用范围,它的所有部件都是以此为根据进行选择的,超出这一范围,可靠性就会大幅下降,如胶体磨或乳化器的电机、轴承、轴承金属(动)封、气封、转子大小、所有金属厚度和强度、转子和定子间的间隙等都是按一定产量范围设计的,超出这一范围,电机、轴承会因超负荷运行,发生机械性损坏。达到一定极限后,胶体磨或乳化器内的工作压力会急剧上升,这种情况一旦发生而未被发现即可酿成事故。

进一步修订完善民爆器材建设工程项目验收管理办法;对乳化器、基质或炸药输送泵、制粉系统、装药机和包装机应经有民爆器材资质的中介机构评价合格方可推广应用;技术研制单位对已通过鉴定或安全评价合格的乳化炸药生产技术和专用设备还有下列情况之一者,应重新履行技术鉴定或专项安全评价,否则不得转让和正式投入使用,即:产品主要组分发生重大改变的;生产工艺路线或工艺设备布置发生重大调整的;主要危险生产工序工艺技术参数发生重大变化的;主要危险生产工序设备改变结构或技术参数的;危险工序关键生产设备或生产线在原设计能力基础上提高产能的。

技术研制单位签订技术转让合同时,应明确安全技术措施、安全培训内容、验收标准和方法。应同时签订技术转让过程中的安全责任协议书。建设单位应严格按照设计要求进行施工,未经安全验收评价的项目不得投产。新建、改建、扩建生产线后,生产设施试运行前(工程竣工验收后,须带危险物料进行实际生产调试),企业应按照有关规定进行安全条件预验收,预验收合格后由技术转让方和受让方共同编制试运行大纲(或规程)和事

故应急预案,并经受让方安全负责人审批同意后方可进行危险性带料试生产。对关键生产设备应制定长时间停产的清扫制度和设备零部件更换、定期维修保养的强制管理制度。粉状乳化炸药和胶状乳化炸药共建生产线,应严格加强现场管理,在切换生产前必须对收工生产线进行清扫,现场不得存放炸药。

B 危险性点与控制措施

乳化炸药生产中除乳化和泵送工序之外还应该注意的危险性点与控制措施如下:

(1) 硝酸铵的储存。有案例及研究表明,硝酸铵在环境温度 400°C ,或密闭、通风不畅的情况下 286°C 时会发生爆炸;在强力外界能量的作用下也会发生爆炸,且各种有机杂质、可燃材料混入均能显著地提高其爆炸性。鉴于其危险性,国家于 2002 年将其纳入民爆物品及危化品管理。

控制对策:干燥通风处储存,专仓专储,与有机物、酸类及可燃材料等严加隔离,避免混储混运,防止引起爆炸,同时在生产过程中避免强烈撞击以及滞留生产线过夜。

(2) 水相、油相制备。危险因素:水相物质溶解时混入可燃性物质;没有温控装置或温控失灵,造成水相、油相溶液升温过高,可能导致过热燃烧。控制对策:确保水相、油相过滤的可靠性,严防杂质混入;安装温度、压力、流量、电机电流等主要安全技术参数的监控及联锁装置;严禁设备带病运行。

(3) 添加助剂和敏化工序。危险因素:助剂加入有放热反应且反应过快会导致局部反应激烈;搅拌桨错位,物料渗入轴承,造成摩擦;密封不严渗药、活塞与外套错位摩擦,可能导致燃烧爆炸。控制对策:及时检修和更换密封;严禁铁质杂物混入装药机;严格执行定员定量制度,炸药成品及时转运。

(4) 雷电危害的预防。雷电的危害主要有直接雷击、感应雷击和雷电波入侵三种,这些现象都对炸药生产构成危害。直接雷击是雷电与地面建筑物之间的直接入电雷击。如果工房的避雷针高度不够、引入线选型不当、引入线截面积不足或接地不符合规范要求(如,电阻大于 10Ω 、接地方式不正确等),会使建筑物遭受雷击,引起工房内的危险物品产生燃烧、爆炸;感应雷击是雷电在导体上产生雷电感应,这种感应能量在室内外导体上产生大量静电积累和感应电动势,极易产生电火花、局部过热等现象,对炸药生产构成严重的威胁;雷电波侵入是雷击发生时,在输电线路、供水供汽管路上产生冲击电压,并沿着管路传播,若侵入炸药生产线内,可能造成危险品燃烧、爆炸。

控制对策:严格执行安全规定,定期检测防雷设施和设备接地情况,保证完好合格。

(5) 电气设备。乳化炸药生产线上所用的电气设备和设施较多,存在燃烧、爆炸的潜在危险,主要包括:因电气设备选型和使用不当产生电火花;电气表面局部温度过高;因电气故障造成突然停电,易引起溶(熔)储罐、乳化机等局部过热而产生潜在的事故隐患。

控制对策:设备、设施选型和安装必须严格执行《民爆器材工厂设计安全规范》的要求。

(6) 运输及储存。危险品的运输可能发生的翻车、撞击,药品坠落、碰撞及摩擦等险情,易引起危险品的燃烧、爆炸;包装后的炸药仍具有较高的温度,炸药中的氧化剂和可燃剂会缓慢反应,当热量得不到及时散发时易发生燃烧而引起爆炸。

控制对策:遵守民爆物品运输的安全规定;加强对司机的培训和日常管理;及时维护

和保养好运输车辆。

5.5.3 乳化炸药连续生产设备及工艺技术危险性评价

评价一套新设备、一种新工艺的本质安全性能,是衡量此类设备和技术先进性最重要的因素之一,是决定其是否具有推广价值最关键的依据。我国民爆行业评价易燃易爆危险品生产线专用设备及工艺技术安全性的通常做法是对炸药组分、危险品存量、工序联建方式、电气设备防护等级、防火防爆措施、工房建设、作业环境以及规章制度等是否满足国家现有规定要求进行核对和评价,若满足规定要求则被视为安全性合格,否则就不合格。这种从宏观上评价建设项目的安全性是非常必要的,但缺乏量化评价的权威性。

发达国家对危险评价已建立了一整套系统科学的评价方法,并已成为一种商业行为。如英国、荷兰、美国和日本等国从20世纪70年代以来就开始研究,目前已有几十种危险评价软件包得到了应用。在我国,由劳动部劳动保护科学研究所等单位完成的国家“八·五”科技攻关专题——“易燃、易爆、有毒重大危险源辨识、评价技术研究”,采用了定性评估加定量计算方法,使安全评价工作逐渐向科学、合理方向发展,填补了我国跨行业重大危险源评价方法的空白并得到了较好的推广应用。但尚未在民爆器材科研和生产的安全管理中得到有效应用,因此有必要建立乳化炸药连续生产设备及工艺技术危险性评价方法。

建立民爆器材方面定量安全评价方法十分必要,但是此类方法的建立是一件十分复杂的系统工作,目前国内对连续化乳化炸药生产技术的安全评价方法的研究,还处于初步阶段,还有待进一步深入探讨和完善。

5.5.3.1 乳化炸药连续生产设备及工艺技术危险性的评价方法

安全评价方法的基本思路是将重大危险源评价分为固有危险性评价与现实危险性评价,后者是在前者的基础上考虑各种因素,反映了人对控制事故发生和事故后果扩大的主观能动作用。固有危险性评价主要反映物质的固有特性、危险物质生产过程的特点和危险单元内外部环境状况,可分为事故易发性评价和事故严重度评价。事故易发性取决于危险物质事故易发性与工艺过程危险性的耦合。这种评价方法若被应用于乳化炸药生产新设备、新技术的安全评价中,是非常有指导意义的。

为提高乳化炸药生产线的本质安全性,应针对生产线中危险程度最大的工序采取技术措施,并对乳化炸药生产线进行系统的安全分析。参照安全系统工程方法,结合乳化炸药生产工艺特点,是评价连续乳化生产设备及工艺技术危险性的基本方法。

安全系统工程原理告诉我们,系统的危险度与事故概率和事故危害性有关,即:危险度=事故概率×事故危害性。我国《民用爆破器材工厂设计安全规范》中,主要根据危险品的破坏力和感度,对危险品生产工序和储存设施的等级进行分级,即划分和评价爆炸品的危险等级充分考虑了爆炸品发生事故的可能性和破坏性,综合评价法将其定量概括为:危险度=可能性事故×事故破坏性。

事故发生的可能性取决于危险物质在外界能量作用下的敏感程度与环境条件(工艺过程产生的外界激发能量,条件因素)的互动耦合,即:事故的可能性=危险感度×条件因素。因此,危险度=危险感度×条件因素×事故破坏性。在危险感度、条件因素和事故破坏性几个因素中,危险感度和事故破坏性是相对固定、可定量的因素,但条件因素是变化

的、难以准确定量的因素。条件因素的复杂性和变化性,形成了我国现阶段乳化炸药生产系统的危险因素。根据上述安全评价方法的基本思想,对乳化炸药生产系统进行危险性分析时,将重大危险源的认知分为物质(固有)和条件(现实)两部分。具体方法和步骤如下:

第一步,排查生产线各危险工序(单元或设备)的主要危险因素。对各工序(设备)根据接触的危险物种特性以及工艺过程作用情况可能出现的危害事故进行排查,并给出与危害程度有关的参数分级范围。对于某些存在极度危险因素时,可以设定否决性项目,例如当乳化炸药组分中含有单质炸药成分、乳化机转速和乳化温度达到某指标值、连续线上各工序(设备)乳胶基质或炸药累积量达到一定量等任一项出现时,就应有否决权;

第二步,按一定规则对各程度不同的危险因素取危险分值。根据不同危险因素的参数范围,给每个危险因素 B_i 取分,根据经验取上限为 50 分,最低为 0 分。当有否决项时,应标注出达到某值时为否决项;

第三步,累加各危险分值,并考虑各工序危险事故易发系数 W_j 和采取防范措施的抵扣因素 p_j ,求得各工序的危险值。根据经验或事故统计概率确定 W_j 的值,一般在 0.5 ~ 1.0 的范围内,系数越小,事故概率越小。根据实际采取的安全技术保护措施确定 p_j ,一般在 0.1 ~ 1.0 的范围内,技术措施越有效,系数越小,抵扣的分越多;

第四步,累加各工序危险值求取整个生产线的危险值。以固有危险分高低来评价乳化炸药连续生产专用设备及工艺技术的危险性(即本质安全性),得分越高越危险,得分越低越安全。根据我国乳化炸药现阶段的生产工艺特点,将生产线的危险程度分为三个级次(一般由行业主管部门根据实际水平而定):400 分以上属于高度危险,列为 A 级,被评为该级的生产线属于安全不合格,应立即停产整改;350 ~ 400 分为中度危险,列为 B 级,被评为该级的生产线,应对危险工序立即采取有效的补救保护措施,并在限定时间内整改;350 分以下则属于可接受的危险,列为 C 级,通过加强安全管理可以进行正常的生产,可推广应用。应该注意,在进行危险分级评价时,对于不同产量的生产线应区分对比;对于一个工序或一台设备时,分级标准由评价人员确定。

根据以上四点原则可列出危险度数学模型如下:

$$B = \sum_j^m \left(\sum_i^n B_i \right) W_j P_j \quad (5-39)$$

式中 $\sum_i^n B_i$ ——第 n 项危险工序中 i 项危险因素危险分值之和;

W_j ——第 j 项危险工序事故易发系数;

P_j ——第 j 项危险工序采取若干项技术安全防范措施后的抵扣系数。

适用范围为:在一个工房内各危险工序联建的乳化炸药生产线和对于某个工序或若干个工序联建的生产设施。

危险因素的排查和取分原则一般应由专家讨论确定,必要时可用实验来认证。对于相同工序但设置多台设备时如水相溶化、乳化(粗乳或精乳)、泵送基质(或炸药)等应按实际使用的设备台数累计计算,工艺指标不同者应分别评价。

杨祖一根据个人经验和阅历总结出表 5-32 的数据,他将目前国内乳化炸药连续生产线的主要工序分为水相溶解、过滤、乳化、乳胶基质或乳化炸药的泵送、冷却、敏化、装

药、包装等单元。其他应考虑的危险因素分级和 B_i 、 W_j 、 P_j 取值方法也列于表 5-32 中。

表 5-32 各危险单元危险分值 B_i 、危险系数 W_j 和抵扣因子 P_j

序号	单元	定量分级指标	B_i	W_j	P_j	备注
1	水相溶解	溶解温度 $T_1/^\circ\text{C}$: ≤ 100 $101 \sim 125$ > 125	0 20 50	0.5	溶化釜设灭火装置：自动、手动两套取 0.2，只有自动取 0.5，只有手动取 0.7，无灭火装置取 1.0	
2	过滤	设计不合理或滤网破损 设计合理且滤网完好	50 10	0.8	过滤器便于清扫，有定期清扫、检修制度取 0.5，否则取 1.0	设两级滤网，第一级为初滤，第二级为精滤（0.358 ~ 0.246mm（40 ~ 60 目））
3	乳 化	(1) 乳化机前后物料温升/ $^\circ\text{C}$: $\Delta T < 0$ $\Delta T = 0 \sim 3$ $\Delta T = 3.1 \sim 5.0$ $\Delta T > 5.0$	5 20 30 50	1.0	乳化机设置了物料和冷却水断流监控装置，对基质温度、压力，电机负载电流等参数有监控。若监控是采用计算机自动控制的取 0.5，采用人工监控取 0.7，两者皆有取 0.3，每少控制一项则加 0.1。最高加到 1.0 为止	$\Delta T =$ 乳化机出口基质温度 T_2 - 入乳化机前的水相温度 T_1 ，一般等于溶解温度
		(2) 乳化机出口温度 $T_2/^\circ\text{C}$: < 100 $101 \sim 120$ $121 \sim 135$ > 136	0 20 50 ①			
		(3) 乳胶基质有无雷管感度： 有雷管感度 无雷管感度	50 10			雷管感度试验方法按 GB 14372—93《危险货物运输爆炸品分级试验方法和判据》标准进行
		(4) 乳化机主轴转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ < 1000 $1001 \sim 2000$ $2001 \sim 3000$ > 3000	10 30 50 ①			乳化机转子外径大于 400mm 时，应按转子最外径相对应的线速度计算
		(5) 转子与定子间隙/mm : < 0.5 $0.51 \sim 1.50$ $1.51 \sim 3.0$ > 3.0	① 50 30 10			
		(6) 对于密闭式乳化机： 有超压泄爆装置 无超压泄爆装置	10 50			普通压力容器的安全阀不能视为泄爆装置，应采用薄膜压力片，截面积不小于乳化机出口的截面

续表 5-32

序号	单元	定量分级指标	B_i	W_j	P_j	备 注
4	乳胶基质 或炸药输 送泵	(1) 设定转速/ $r \cdot \min^{-1}$; 0 ~ 100 101 ~ 150 151 ~ 200 > 200	0 20 50 ①	1.0	由温度、压力、转速、 电机负载电流参数监控, 有计算机自动监控且有效 取 0.5, 由人工监控且直 观, 操作方便取 0.7, 上 述监控项目每少一项加 0.1, 加到 1.0 为止	超温自动停机泵已由 国内专业工厂提供。输 送泵出口采用耐压小于 2MPa 以下的软管具有较 好的泄爆作用
		(2) 转子与定子材质: 有一件是非金属材料 均为金属材料	0 50			
		(3) 泵体设有: 超温自动停机保护装置 无自保装置出口有泄爆软管 无自保装置出口为钢管连接	0 20 50			
5	冷 却	(1) 存药量大于 500kg 摊放风冷	50	0.5	1.0	
		(2) 存药量大于 150kg, 线速度 大于 100m/min 的机械搅拌冷却机	30			
		(3) 装置内存药量小于 150kg 连续冷却机, 允许有线速度小于 100m/min 的机械搅拌	10			
6	敏 化	(1) 敏化过程有放热反应 敏化过程无放热反应	50 10	0.7	快速混合发泡剂的混合 机设置了冷却水断流装 置, 对温度、压力、电机 负载电流等参数有自动监 控取 0.5, 采用人工监控 取 0.7, 对上述监控项目 每少一项加 0.1, 最高加 到 1.0 为止	用于发泡细化作用的 均化机或用于连续混拌 物理敏化剂的捏合机可 按连续冷却机对待
		(2) 敏化温度/ $^{\circ}\text{C}$: < 60 61 ~ 85 > 85	0 30 50			
		(3) 连续均化机或捏合机				
7	装 药	(1) 自动装药机用的输送泵按 前述第 4 条方法对待		1.0	1.0	若纸筒与装药联建, 暴露在危险作业下的固 定操作人员也应计入装 药人员
		(2) 按设计产量, 装药工位每 使用一名固定操作工人取 5 分, 累 计计算				
8	包 装	按设计产量计, 包装工位每使用 一名固定操作工取 5 分, 累计计算		1.0	包装与装药联建取 1.0 包装与装药分开者取 0.5	若装药与包装分建但 传送带有隔爆措施时, 可按分开处理, 否则按 联建对待
9	其 他	存在与《设计安全规范》不符 者或有明显安全隐患项目, 每出现 一项计 10 ~ 20 分		1.0	1.0	

①项目为否决项。

5.5.3.2 上述危险性评价方法的应用实例

实例一：对某厂年产 8000t 乳化炸药连续生产线进行固有安全危险性评价，各工序的危险分值计算列于表 5-33。该实例的得分属安全级，可投入使用且具备推广价值。

表 5-33 某厂年产 8000t 乳化炸药连续生产线各工序的危险分值

序号	单元名称	危险因素及工艺参数	B_i	W_j	P_j	$(\sum_i B_i)W_jP_j$	备 注
1	水相制备	溶化温度 105℃，未设灭火装置	0	0.5	1.0	$0 \times 0.5 \times 1.0 \times 2 = 0$	2 台溶化釜
2	过滤器及过滤方式	油水相均设两级，过滤器设计合理且完好	10	0.8	0.5	$10 \times 0.8 \times 0.5 \times 2 = 8$	
3	乳 化	乳化前后物料温升 5℃ 乳胶基质出口温度 110℃ 乳胶基质无雷管感度 乳化机转速 1680r/min 转子与定子间隙 2.0mm 乳化机有超压泄爆装置 转速 50 ~ 120r/min 定子为橡胶	20 20 10 30 30 10 20 0	1.0	0.7	$120 \times 1.0 \times 0.7 = 84$	冷却水、温度、压力由计算机自动控制，物料、电机负载电流未监控。一台乳化机一次成乳
4	乳胶基质输送泵	无自保装置，出口钢管连接	50	1.0	0.5	$70 \times 1.0 \times 0.5 = 35$	各参数均由计算机自动监控
5	冷 却	存量 65kg、机械搅拌线速度 45m/min 的连续冷却机	10	0.5	0.5	$10 \times 0.5 \times 0.5 = 2.5$	
6	敏 化	无放热反应，混合器转速 670r/min；敏化温度低于 60℃	20	1.0	0.7	$30 \times 1.0 \times 0.7 = 21$	发泡剂 NaNO_2 、玻璃微球复合敏化
7	装 药	炸药输送泵（3 台）： 转速 40 ~ 60r/min 橡胶定子 无泄爆装置出口泄爆软管 3 台自动装药机共 6 人	0 0 20 30	1.0	1.0	$(20 \times 3 + 30) \times 1.0 \times 1.0 = 90$	共 4 台装药机，有 1 台备用
8	包 装	装药与包装断开，用皮带连续输送，包装工 4 人	20	1.0	0.5	$20 \times 1.0 \times 0.5 = 10$	皮带输送有断爆装置
9	其 他	传送带有碍装药工人安全疏散	10				
		控制室与规范不符	10	1.0	1.0	$20 \times 1.0 \times 1.0 = 20$	
合 计						270.5	

实例二：对某厂年产 6000t 乳化炸药连续生产线进行固有安全危险性评价，各工序的危险分值计算列于表 5-34。该实例的得分属中度危险级，应分析原因提出整改计划逐步达到可接受的危险级。

表 5-34 某厂年产 6000t 乳化炸药连续生产线各工序的危险分值

序号	单元名称	危险因素及工艺参数	B_i	W_j	P_j	$(\sum_i B_i)W_jP_j$	备 注
1	水相制备	温度 135℃, 溶化釜内已设自动 灭火装置	50	0.5	0.5	$50 \times 0.5 \times 0.5 \times 2 = 25$	2 台溶化釜
2	过滤器及 过滤方式	油水相均设两级, 过滤器 设计合理且完好	10	0.8	0.5	$10 \times 0.8 \times 0.5 \times 2 = 8$	
3	乳 化	粗乳、精乳机前后物料温升 5℃ 粗乳、精乳胶基质出口温度 130℃ 粗乳、精乳基质均无雷管感度 粗乳 1680r/min 精乳 2960r/min 转子与定子间隙均为 2.0mm 乳化机均无超压泄爆装置	20 50 10 20 50 30 10		1.0	1.5 $230 \times 1.0 \times 0.5 = 115$	物料、电机负 载电流、冷却水、 温度、压力均由 计算机自动监控 两台乳化机, 两级乳化
4	乳胶基质 输送泵	转速 50 ~ 120r/min 定子为橡胶 无泄爆装置出口钢管连接	20 0 50	1.0	0.5	$70 \times 1.0 \times 0.5 = 35$	各参数均由计 算机自动监控
5	冷 却	存药量较少、连续冷却机	10	0.5	0.5	$10 \times 0.5 \times 0.5 = 2.5$	
6	敏 化	无放热反应 混合器转速 700r/min 敏化温度 70℃	10 20 30	1.0	0.7	$60 \times 1.0 \times 0.7 = 42$	发泡剂 NaNO_2 中温敏化
7	装 药	炸药无输送泵, 有 2 人监控上药; 2 台纸筒装药机装药 8 人; 共 10 人	50	1.0	1.0	$50 \times 1.0 \times 1.0 = 50$	每台装药机装 药 3 人, 送纸筒 1 人
8	包 装	装药与包装在同一工房, 包装工 10 人	50	1.0	1.0	$50 \times 1.0 \times 1.0 = 50$	药卷沾蜡包中 包
9	其 他	控制室设置与规范不符	10	1.0	1.0	$10 \times 1.0 \times 1.0 = 10$	
合 计						337.5	

从以上两个实例评价的结果可以看出, 同是一条连续化、微机自控的乳化炸药生产线, 设备技术性能也差不多, 但最终的固有危险性是不一样的。两者的主要差距在于水相溶解温度、乳化机的性能和乳化方式。例如: 实例二的溶化温度达 135℃, 采用两段乳化, 乳化机转速较高, 造成危险分值超过实例一; 装药包装方式也不同, 操作工人较多也是造成危险分值差距的主要原因之一。

参 考 文 献

- 1 卢华, 万山红. 硝酸炸药. 北京: 国防工业出版社, 1970, 20 ~ 23
- 2 云主惠. 爆破器材. 1980 (2): 1 ~ 4
- 3 北京矿冶研究总院等. 金属矿山. 1982 (8): 9 ~ 15
- 4 U. S. P. 4149917

- 5 汪旭光. 云南冶金. 1983 (6): 18
- 6 宋锦泉, 汪旭光. 乳化炸药配方优化设计原则及数学模型. 有色矿冶. 1999 (6): 1~4
- 7 云主惠. 爆破器材. 1984 (1): 3~4
- 8 Mader CL. LA22613, 1961
- 9 Jacobs SJ. Twelfth Symposium (International) on Combustion, 1969: 501
- 10 韦秉旭, 唐健军, 吴雄. 乳化炸药的配方设计及 BKW 状态方程的应用. 矿冶工程, 2002, 22 (3): 29~31
- 11 唐健军, 等. 多元混合炸药的配方设计及最优化问题. 爆破器材, 1992, 21 (5): 1~5
- 12 吕春绪, 等. 工业炸药. 北京: 兵器工业出版社, 1994
- 13 陆明, 吕春绪. 乳化炸药配方设计的数学方法. 爆破器材. 2003, 32 (4): 1~4
- 14 陆明, 吕春绪. 乳化炸药配方设计的数学模型研究. 爆炸与冲击. 2002, 22 (4): 338~342
- 15 申英锋, 汪旭光. 乳化炸药结构模型与优化技术的研究. 北京矿冶研究总院鉴定资料. 1997
- 16 云主惠. 有色金属 (矿山部分). 1978 (3): 27~31
- 17 陈积松. 我国乳化炸药的新进展. 金属矿山. 1996 (1): 5~7
- 18 叶涛, 耿一平, 栾勇等. 高威力 (一级) 岩石乳化炸药的研制. 爆破器材. 2000, 29 (3): 8~11
- 19 长沙矿山研究院. 金属矿山. 1982 (8): 16~20
- 20 U. S. P. 4110134
- 21 U. S. P. 4216040
- 22 Persson P A, Bjorn Engsbräten. Emulsionssprängämne-enemy Generation AV Vattenbaserade. Sweden Nitro Nobel AB, 1982
- 23 日本公开特许公报, 昭 55—75995
- 24 汪旭光. 云南冶金. 1983 (6): 19
- 25 崔安娜, 任晓民, 花宝玲. MAN 系列高威力乳化炸药研制与生产应用. 矿业研究与开发. 1996, 16 (增刊): 153~156
- 26 张贤荣, 范小雄, 邹招保等. BDS 系列安全乳化炸药在德兴铜矿预装药爆破中的应用. 铜业工程. 2003 (3): 13~17
- 27 李建军. 国外乳化炸药的发展状况及趋势. 矿业快报. 2005 (3): 6~9
- 28 薛毅生, 曾世奇. M 系列商品乳化炸药及其丁二酰亚胺类乳化剂研究综述. 金属矿山. 1995 (3): 5~11
- 29 Cranney Don H, Maxfield Blake T. Emulsion that is compatible with reactive sulfide/pyrite ores. U. S. P. 5159153
- 30 Sudweeks, Walter B (Orem UT), Lawrence, Lawrence D. Emulsion explosive manufacturing method. U. S. P. 4867920
- 31 Sawada Tetsuya, Kurokawa Koichi, Sumiya Fumihiko, Kato Yukio. Development of heat resistant emulsion explosives. Proceedings of the Annual Symposium on Explosives and Blasting Research. Publ by International Society of Explosives Engineers. 1992, 73~82
- 32 Vasil'ev V D, Kuprinenok V M, Kutuzov B N, Ovyann A I. Manufacture of the matrix of industrial emulsion explosive using vibro-cavitation technology. Gornyi Zhurnal. 2002, (8): 75~77
- 33 Eagar, Simon Edward (Beecroft AU), Hunter, Andrew David. Apparatus and process for explosives mixing and loading. U. S. P. 5712440
- 34 Oliver, Raymond, Smith, Jeremy G B. Emulsification method. U. S. P. 4986858
- 35 Cribb, William E, Chiles, John R. Emulsion blasting agent preparation system. U. S. P. 4948440
- 36 李美堂. WR 系列乳化炸药. 武钢矿业文集. 52~54

- 37 刘颖散. GWR 乳化炸药和 JCH 重铵油炸药及其应用. 爆破. 1996, 13 (2): 88 ~ 92
- 38 王惠娥. 乳化炸药的低温乳化工艺改进. 爆破器材. 2000, 29 (5): 9 ~ 12
- 39 倪静安. 无机及分析化学. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 40 汪存信, 等. 物理化学. 武汉: 武汉大学出版社, 1997
- 41 朱福元. 浅析连续法生产乳化炸药的质量控制. 淮南职业技术学院学报. 2004, 4 (4): 96 ~ 97
- 42 查正清, 史良文. 中小直径乳化炸药连续乳化装置的研究. 有色金属. 2000, 52 (3): 22 ~ 25
- 43 姜科, 苑璞. 乳化炸药性能比较及配方调整. 中国矿业. 2003, 12 (2): 63 ~ 65
- 44 王永斌, 裴海兴, 吴龙祥, 等. MRB 型乳化炸药大产能微机控制连续化生产线的研究及应用. 爆破器材. 2004, 33 (增刊): 1 ~ 4
- 45 曹文俊, 王春乐. 对国内三种典型乳化炸药生产线的比较和探讨. 爆破器材. 2003, 32 (6): 11 ~ 13
- 46 许志壮. 关于乳化炸药工艺技术的评述. 中国矿业. 2000, 9 (1): 16 ~ 19
- 47 宋敬埔, 吴红梅. 我国乳化炸药的研究近况及发展建议. 爆破器材. 2003, 32 (4): 5 ~ 10
- 48 肖月华, 童进秋. 自控技术在乳化炸药生产中的应用. 爆破器材. 2004, 33 (增刊): 14 ~ 17
- 49 唐秋明. 乳化炸药的乳化物理模型和理想乳化模态. 爆破器材. 1993, 22 (3): 1 ~ 4
- 50 卢成世, 王振宇. 乳化炸药组分及其工艺条件. 山西化工. 1995 (1): 35 ~ 37
- 51 高琳. 二次爆破乳化炸药工艺条件分析. 海南矿冶. 1996 (2): 10 ~ 13
- 52 许志壮. BGRIMM 乳化炸药及工艺流程特点. 中国矿业. 1994, 3 (6): 33 ~ 37
- 53 郭冰若, 张秀亭, 汪旭光. 乳化炸药生产过程自动控制系统的研制. 爆破器材. 1995, 24 (6): 8 ~ 11
- 54 廖向明, 谢金安. 乳化炸药生产过程自动控制系统浅析. 铜业工程. 2000 (1): 38 ~ 40
- 55 朱凌云, 蒋锋, 何端阳. 乳化炸药连续乳化生产线计算机控制系统. 现代电子技术. 2003 (12): 68 ~ 70
- 56 许志壮, 花宝玲. 乳化炸药制备安全性的探讨. 工程爆破. 1998, 4 (3): 8 ~ 11
- 57 程治平. 乳化炸药连续生产线的探讨. 爆破器材. 1997, 26 (5): 11 ~ 13
- 58 钟荫庭, 史良文, 王军忠. 赞比亚 6000t/a 乳化炸药微机控制连续化生产线. 矿冶. 2004, 13 (1): 1 ~ 5
- 59 杨祖一. 我国连续化小直径乳化炸药亟待解决的几个问题. 爆破器材. 1996, 25 (4): 12 ~ 15
- 60 王春乐, 杨祖一. 一种乳化炸药连续乳化冷却工艺技术. 爆破器材. 1999, 28 (3): 12 ~ 15
- 61 黄隆杰, 霍秀华. 乳化炸药连续生产工艺. 冶金矿山设计与建设. 1998, 30 (5): 26 ~ 29
- 62 鬲子江, 史良文. 乳化炸药连续生产线流量参数的测定. 爆破器材. 2000, 29 (5): 16 ~ 19
- 63 Oliver Raymond, Smit Jeremy G B. Explosive emulsification method. U. S. P. 4911770
- 64 Hooper Alan, Collins Les, Reckzin Earl, Richard Andrew. Method and apparatus for controlled refining of explosive compositions. U. S. P. 5672839
- 65 Lawrence Lawrence D, Halander John B. Method for forming paper-wrapped emulsion explosive cartridges. U. S. P. 5445059
- 66 Kakino, Shigeru, Nakamura. Tatsushi. Water-in-oil type emulsion explosive envelope. U. S. P. 5069132
- 67 严晖. 乳化炸药生产中计算机变频调速控制技术. 矿业研究与开发. 1998, 18 (6): 29 ~ 31
- 68 陈飞, 肖才榕. 乳化器中搅拌结构及参数对乳化作用的影响. 爆破器材. 2002, 31 (4): 33 ~ 37
- 69 钟荫庭, 汪旭光, 查正清, 等. 年产 8000tML 型小直径乳化炸药连续化微机控制生产线技术的研究. 2000, 29 (2): 7 ~ 12
- 70 许志壮, 鬲子江. 乳化炸药基质冷却的初步探索. 金属矿山. 1999 (5): 3 ~ 5
- 71 谢永祥, 韩承坤, 郭洋. 乳化炸药生产线静态冷却器的研究. 爆破器材. 2004, 33 (增刊): 23 ~ 26
- 72 席文杰. 连续无机化学敏化乳化炸药生产工艺的探讨. 爆破. 2003, 20 (增刊): 122 ~ 123
- 73 郎建华. 乳化炸药自动化生产工艺的探讨. 爆破器材. 1994, 23 (6): 17 ~ 20

- 74 陈积松. AE 型乳化炸药连续乳化工艺设备工业试验成功. 金属矿山. 1997 (12): 47~48
- 75 康俊卿. 乳化炸药装药机的改造和使用. 爆破器材. 1996, 25 (6): 32~35
- 76 郭宝义. 乳化炸药连续化生产工艺探讨. IM&P 化工矿物与加工. 2000 (4): 11~12
- 77 孙绩珍. 对我国乳化炸药包装质量的探析. 爆破器材. 1995, 24 (4): 10~12
- 78 张春元. 我国乳化炸药与引进自动装药机“技术对接”述评. 爆破器材. 2002, 31 (3): 9~14
- 79 许志壮, 鬲子江. 浅谈乳化炸药厂设计的安全问题. 29~32
- 80 廖向明. 永平铜矿 LRZ-2 型乳化炸药生产线的生产工艺与产品性能. 矿业研究与开发. 2000, 20 (2): 43~44
- 81 任卫东. LRZ-4 型微机自控连续乳化炸药生产线技术的研究及应用. 爆破器材. 30 (5): 13~17
- 82 郭冰若, 张秀亭, 汪旭光. 额尔登特乳化炸药厂生产过程自动控制系统的研究. 化工自动化及仪表. 1996, 23 (1): 16~21
- 83 郭冰若, 张秀亭, 汪旭光. 额尔登特乳化炸药厂生产过程自动控制系统设计. 电子·仪器仪表用户. 1997 (2): 21~24
- 84 汪旭光. 爆破器材, 3, 1983. 39~40
- 85 U. S. P. 4138281
- 86 Bampfild H A, Morrey W B. Emulsion Explosives. Explosives Division CIL Inc
- 87 邓绍根. 智能流量积算仪在乳化炸药组分配比中的应用. 矿业研究与开发. 1996, 16 (1): 51~53
- 88 许志壮, 王军忠, 史良文, 等. 高产量多品种乳化炸药微机控制连续化生产技术. 矿冶. 2002, 11 (1): 14~17
- 89 许志壮, 王军忠, 许志中. 高产量多品种炸药在歪头山露天铁矿的生产及应用. 工程爆破. 2002, 8 (2): 59~61
- 90 贺建军, 喻寿益, 桂卫华. 基于微机监控的乳化炸药全自动连续生产线. 中南工业大学学报. 1999, 30 (4): 422~425
- 91 曹倬. 乳化炸药自动生产线. 矿业研究与开发. 2000, 20 (1): 40~42
- 92 赵丽梅, 甲继承. 乳化炸药生产线自动保温控制系统设计. 煤炭技术. 2003, 22 (8):
- 93 段仁君. 乳化炸药连续生产自动控制系统. 矿业研究与开发. 1995, 15 (1): 60~63
- 94 李宏喜. 乳化炸药生产线自动控制系统. 采矿技术. 2004, 4 (1): 31~33
- 95 甲继承, 李可心. PID 调节在连续乳化炸药生产中的应用. 齐齐哈尔大学学报. 2003, 19 (1): 67~70
- 96 姜磊, 邓绍根. STD 工业控制机在炸药连续乳化生产线中的应用. 矿业研究与开发. 1995, 15 (4): 44~46
- 97 贺建军, 喻寿益, 桂卫华. PLC 在乳化炸药全自动连续生产线中的应用. 自动化仪表. 1999, 20 (8): 29~31
- 98 杨启尧, 王越胜. 乳化炸药生产线油水相流量的模糊控制及仿真. 工业控制计算机. 2004, 17 (7): 17~19
- 99 段仁君. 连续乳化炸药生产工艺的自动控制. 基础自动化. 1995 (6): 33~35
- 100 杨卫东. 乳化炸药连续乳化生产工艺及设备设计初探. 西山科技. 2001 (3): 29~32
- 101 袁宝时, 杨廷柱. 乳化炸药水相间溶解罐搅拌机构的研制. 矿业研究与开发. 1996, 14 (2): 43~44
- 102 裴海兴, 何楠, 李昌满. 新型乳化器在乳化炸药生产中的应用. 吕春绪. 中国民用爆破器材学会第六届年会论文集. 南京: 2004, 126~128
- 103 陈厚和, 裴艳敏, 马慧华. 一种制备乳化炸药的连续乳化和敏化方法. 爆破器材. 2003, 32 (5): 10~12
- 104 李关昌. 乳化炸药连续乳化器的研究. 矿业研究与开发. 1995, 15 (增刊): 36~39
- 105 郑峰. 罐式乳化机功率准数与离心雷诺准数关系的研究. 爆破器材. 1995, 24 (1): 6~9

- 106 杨民刚, 刘德全, 吕惠英. 试论乳化炸药基质连续冷却工艺. 爆破. 2001, 18 (3): 89~91
- 107 史良文, 查正清, 钟荫庭. 新型乳胶基质冷却器的研制与应用. 矿冶. 1999, 8 (3): 13~16
- 108 Perlid Hans Pump safety tests regarding emulsion explosives. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. 1996, 2: 101~111
- 109 Xuguang Wang, Guozhong Li, Daiyu Xiong. The new progress in the BGRIMM emulsion explosives technology. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. 2003, 1: 407~421
- 110 Ge Zijiang. Pumping of emulsion explosive matrix and safety. Kuang Yeh/ Mining & Metallurgy. 2000, 9 (1): 21~24
- 111 Zha Zhengqing, Shi Liangwen, Zhong Yinting, Wang Xuguang. Application of static mixer in production process of emulsion explosives. Kuang Yeh/ Mining & Metallurgy. 1998, 7 (3): 5~9
- 112 Kang Junqing. Improvement and use of charging machines of emulsion explosives. Baopo Qicai/Explosive Materials. 1996, 25 (6): 32
- 113 Zhang Chunyuan. Review of the interface differential technique of Chinese emulsion explosives with imported automatic cartridge fill machine. Baopo Qicai/Explosive Materials. 2002, 31 (3): 9
- 114 Yang Zuyi. Some problems to be immediately solved on continuous manufacturing process of small diameter emulsion explosives in China. Baopo Qicai/Explosive Materials. 1996, 25 (4): 12
- 115 永田进治. 混合原理与应用. 北京: 化学工业出版社. 1984
- 116 杨民刚, 于魏清, 杨卫东. 乳化炸药连续冷却机的研制. 煤矿爆破. 2001 (1): 4~7
- 117 邱朝阳, 刘宝康, 毛一原. 温度模糊控制器在乳化炸药连续生产中的应用研究. 爆破器材. 1996, 25 (4): 8~12
- 118 朱向祥, 张惠敏. 几种高黏度乳化炸药冷却机的技术分析. 煤矿爆破. 1994 (3): 16~19
- 119 刘红军. 山西省乳化炸药和粉状乳化炸药现状及展望. 爆破器材. 2005, 34 (2): 33~35
- 120 于魏清, 黄学会, 杨宗玲. 乳化炸药双螺旋连续冷却机设计. 煤矿爆破. 2006 (2): 7~9
- 121 邱天. 钢带冷却机驱动系统的设计. 辽阳石油化工高等专科学校学报. 2001, 17 (1): 38~40
- 122 谢皆见. 钢带凉药机的应用. 矿业快报. 2005 (5): 44~45
- 123 岳永军, 巢文革. 不锈钢带冷却装置简介. 中国建筑防水. 2002, (4): 32~33
- 124 鬲子江, 许志壮, 章士逊, 等. 小直径乳化炸药基质的混合. 矿冶. 1998, 7 (2): 11~15
- 125 吴龙祥, 金耀清. 立式胶体磨生产乳化炸药的实践. 爆破器材. 1997, 26 (1): 17~20
- 126 许志壮, 刘俊希, 高晓军. 年产 8000t 小直径乳化炸药连续化生产线工程设计. 矿冶. 1999, 8 (2): 77~80
- 127 杨家福, 胡波, 王建国. 从乳化炸药工业试验线爆炸所引发的对安全技术问题的思考与建议. 爆破器材. 1999, 28 (3): 35~37
- 128 杨桐. 从乳化炸药六起事故中吸取教训. 爆破器材. 1995, 24 (4): 23~27
- 129 吴龙祥, 裴海兴, 李昌满等. 乳化炸药连续乳化生产工艺安全性浅析. 爆破器材. 2003, 32 (2): 3~8
- 130 唐勇. 乳化炸药生产中硝酸铵溶液自燃现象研究. 工程爆破. 1996, 2 (3): 19~22
- 131 [日] 东京消防厅编, 王希庆等译. 化学物品混合接触危险性手册. 北京: 群众出版社. 1981
- 132 陈寿椿. 重要无机化学反应 (第三版). 上海: 上海科学技术出版社. 1986
- 133 王成禹. 浅谈乳化炸药生产预乳工艺的安全性. 爆破器材. 1996, 25 (1): 16~17
- 134 严汝宏, 隋湘滨. 乳化炸药生产过程中胶体磨的安全问题及对策. 爆破器材. 1999, 28 (2): 9~10
- 135 徐东平, 裴海兴, 吴龙祥. “6.24” 爆炸事故之启示. 金属矿山. 2003 (3): 50~51
- 136 杨民刚. 乳化炸药二级乳化工艺设备及其安全性. 爆破器材. 1999, 28 (5): 11~13
- 137 田素生, 孟祥平. 乳化炸药生产中螺杆泵和胶体磨的使用安全性. 工程爆破. 2000, 6 (1): 70~73
- 138 鬲子江. 乳化炸药基质泵送与安全. 矿冶. 2000, 9 (1): 21~25

- 139 赵杰. 对连续式乳化炸药生产工艺中泵送过程安全及质量问题的探讨. 爆破器材. 2001, 30(4): 8 ~ 12
- 140 刘宇星. 单螺杆泵使用中的问题探讨. 矿业研究与开发. 1996, 16 (2): 45 ~ 47
- 141 胡筱敏, 等. 第二届全国选矿学术讨论会文集. 中国有色金属学会选矿委员会编. 1991: 37 ~ 43
- 142 张春元. 乳化炸药基质及乳化作业危险性辨识. 爆破器材. 2000, 29 (4): 18 ~ 21
- 143 JanHansson. 与炸药安定性有关的化学问题. 北京: 国防工业出版社, 1975. 57 ~ 88
- 144 北川辙三. 爆炸事故的分析. 北京: 化学工业出版社, 1984. 169 ~ 235
- 145 炸药理论编写组. 炸药理论. 北京: 国防工业出版社, 1959. 79
- 146 滕威, 张少波. 连续乳化生产线的危险性评析及解决途径. 煤矿爆破. 2004, (3): 1 ~ 4
- 147 鲍姆Φ A 等. 爆炸物理学. 北京: 科学出版社, 1963. 44, 49
- 148 刘祖亮. 乳胶基质安全监控系统的设想. 爆破器材. 2004, 33 (6): 35 ~ 36
- 149 郑玉忠, 赵杏沾. 乳化炸药用乳化器筒体和固定搅拌齿的选材探讨. 爆破器材. 1996, 25 (1): 32 ~ 33
- 150 杨忠. 乳化炸药连续乳化设计中的预先危险性分析. 爆破器材. 1994, 23 (2): 13 ~ 17
- 151 赖志成, 戴建毅, 郑卫东等. 乳化炸药连续生产的安全性探讨. 爆破器材. 2003, 32 (6): 18 ~ 20
- 152 周志, 郭庆光. 连续乳化炸药生产线危险因素辨识和控制对策. 煤矿爆破. 2005, (3): 29 ~ 31
- 153 杨祖一. 乳化炸药连续生产专用设备及工艺技术危险评价方法探讨. 爆破器材. 2002, 31 (6): 25 ~ 31
- 154 吴宗之等. 危险评价方法及其应用. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- 155 Hopler, Robert B. Computer applications in the explosives industry. Mining Engineering (Littleton, Colorado). 1994, 46 (6): 505 ~ 506
- 156 Kamkin I R, Ogienko V F, Funderatov Yu V. Experience of fabrication and usage of emulsion explosive entitled Slarrit. Tsvetnye Metally. 2001, (2): 19 ~ 22
- 157 Vasilév V D, Kuprinenok V M, Kutuzov B N, Ovyán A I. Manufacture of the matrix of industrial emulsion explosive using vibro-cavitation technology. Gornyi Zhurnal. 2002, (8): 75 ~ 77
- 158 Osborne Alfred M. Progressive cavity pump safety improvement. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. International Society of Explosives Engineers. Las Vegas, 2002, II: 119 ~ 127
- 159 Hopler Robert B. Computer applications in the explosives industry. Mining Engineering (Littleton, Colorado). 1994, 46 (6): 505 ~ 506
- 160 Sharon L Watt, Deane Tunaley, Simon Biggs. The formation of water-in-oil microemulsions using a concentrated saline aqueous phase. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1998, (137): 25 ~ 33
- 161 Mahadevan Erode G. A Practical Guide to Safety in the Manufacture of Emulsion Explosives. Proceedings of the 2003 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics (2003 IASPEP) -Theory and Practice of Energetic Materials, Guilin, China. Publisher: Science Press. 2003, 5: 873 ~ 881
- 162 Masalova, Irina, Malkin, Alexander Ya. Tube transportation of highly concentrated emulsions. 2006 ASME Joint U. S. -European Fluids Engineering Summer Meeting, FEDSM 2006, Miami, FL, United States, 2 FORUMS, 127 ~ 131
- 163 Carter, Russell A White. Lane Blasting: Evolving from an art into a science new products improve safety and take the guesswork out of blast design. Engineering and Mining Journal. 2004, 205 (12): 22 ~ 26

粉状乳化炸药、煤矿许用 乳化炸药及其他品种

尽管乳化炸药脂膏状的形态，使其既可以泵送又可以装填成不同规格的药卷，但是人们发现在生产、运输、储存和使用过程中，乳化炸药存在着药态比较软、装药困难、使用不便、威力较铵梯炸药小等缺点。因而，将乳化炸药的形态变为固体状态，研制出一种既具有乳化炸药的优良特性又具有粉、粒状形态的炸药新品种就显得很有必要。在对固态乳化炸药的研究与开发过程中，粉状乳化炸药获得很大成功，得到了蓬勃发展。

6.1 粉状乳化炸药

6.1.1 粉状乳化炸药的特点和组分

6.1.1.1 粉状乳化炸药的特点

粉状乳化炸药（powdery emulsion explosives，简称 PEE）是 20 世纪 80 年代开始发展起来的一种新型粉状工业炸药，它是以较低含水量的氧化剂溶液或熔融的氧化剂微细液滴为分散相，特定的碳质燃料与乳化剂组成的油相溶液为连续相，在一定工艺条件下通过强力剪切形成油包水型乳胶基质，通过喷雾制粉、旋转闪蒸或冷却固化后粉碎等方法制成的一种粉状硝酸铵炸药。它突破了传统的乳化炸药的药体概念，其最终产品的外观不再是乳胶状，而是以极薄油膜包覆的硝酸铵等无机氧化剂盐结晶的粉末状固体。兼有乳化炸药及粉状铵梯炸药的优点，同时组分中不含猛炸药，又具有无需气泡敏化，现场使用、装药方便，爆炸性能优良和储存性能稳定的优点。

由于传统习惯和使用、运输上的方便，粉、粒状炸药一直是人们最易接受的工业炸药品种。粉状硝酸铵类炸药在我国工业炸药尤其是商品炸药的生产和使用中一直占有重要的地位，其生产主要采用轮碾机碾混，工艺简单、易于操作，但生产环境差，无法实现连续化、自动化生产，效率低，而且炸药易吸湿、结块，储存性能和抗水性能差，特别是粉状铵梯类炸药，含有对身体健康危害较大的梯恩梯，环境污染也很严重。粉状乳化炸药的出现，为解决粉状硝酸铵类炸药生产中存在的安全、环境污染、吸湿结块等诸多问题提供了可能。其松散的微细结晶粉末的外观状态便于装填成挺实的药卷，也为爆破作业人员运搬炸药和装填小直径炮孔提供了方便条件，有利于取得好的爆破效果。同时，由于组分中不含 TNT，消除了其对人体及环境的危害，兼具乳化炸药和粉状炸药的优点，符合我国民爆行业规划要求和发展方向，粉状乳化炸药具有广阔的应用前景，是我国民爆行业重点推广的炸药品种。

粉状乳化炸药是含水工业炸药家族中的一员,其实质是乳化炸药。从外观上看乳化炸药有脂膏形态及固态,而固态中又可分为块状、粒状和粉状。因而,粉状乳化炸药具有以下几个特点:

(1) 属于含水工业炸药类。由于炸药配方、工艺不同,故外观形态也不同。一般脂膏状乳化炸药含水量在10%左右,粉状乳化炸药含水量为2%~5%,而传统的粉状工业炸药含水量均小于0.5%。

(2) 其显微结构仍具有油包水型的乳化炸药的结构特征。

(3) 由于乳化体系中氧化剂与可燃物具有高度的均匀性和紧密接触,粉状乳化炸药的原材料组分中虽然不含爆炸物作敏化剂,但其爆炸性能优良。

(4) 粉状乳化炸药具有较好的抗水性能和储存稳定性。

(5) 其生产线既可以生产普通乳化炸药,又可以生产粉状乳化炸药,且生产不受季节影响。

6.1.1.2 粉状乳化炸药的组分及其作用

在粉状乳化炸药的组分中既有形成乳胶基质的连续相和分散相的物质,还可能有促进固化结晶的物质。

A 氧化剂

一般地说,它的分散相是由水和无机氧化剂盐类组成的,凡是能在爆炸环境下以较高的速率释放出足够量的氧的氧化剂均可满足这些要求。这些氧化剂包括:氨和碱金属及碱土金属的硝酸盐、氯酸盐和高氯酸盐等。例如,硝酸铵、硝酸钠、硝酸钾、硝酸锂、硝酸钙、高氯酸铵、高氯酸钠、高氯酸钾、高氯酸钙、氯酸钠、氯酸钾、氯酸钙等。然而实践表明,硝酸铵是这类炸药中最基本的氧化剂盐,其用量至少为供氧盐成分的50%以上。只有在必要时才加入一种或两种能与硝酸铵一起在加热时形成低共熔体的物质。例如,硝酸钙、硝酸铅、硝酸钠、尿素、甲胺硝酸盐、六亚甲基四胺、甲酰胺、甘露糖醇、季戊四醇、麦芽糖等。分散相质量通常占乳胶总质量的85%~95%。

在选择氧化剂相的组成时,要考虑其水溶液的析晶点。一方面,水溶液的析晶点高有利于氧化剂相的结晶,因为析晶点越高,由乳化温度降到析晶点所需的时间越短,变相所需时间也就越短、速度越快;另一方面,在制备乳胶基质时,析晶点高水相溶化所需时间长,从这个角度看析晶点应不宜太高,因此,析晶点要选择适当,不能顾此失彼。

生产实践表明,不同厂家生产的硝酸铵因纯度、添加剂、水分、pH值等有差异,而造成硝酸铵晶型变化、晶变速度和析晶点不同,影响粉状乳化炸药氧化剂盐的结晶状态和乳胶基质的质量。因此,使用不同厂家的硝酸铵生产出的药粉存在不同的流散性,装填的药卷密度和质量存在差异。

B 水

常规乳化炸药要求其氧化剂相在冷却使用条件下不结晶或少结晶,因而氧化剂相中需要含有一定量的水以降低氧化剂相的溶解温度并有利于乳化,含水量一般为8%~15%,有时甚至高达20%。粉状乳化炸药则由于其终态为固态,反而要求氧化剂相结晶和固化,因此其含水量远低于常规乳化炸药,一般应低于炸药总质量的5%,甚至可以完全无水。低的含水量不仅使氧化剂相的析晶点提高,有利于结晶和固化,而且还会使炸药少损失因在爆炸时水分的汽化而吸收的那部分能量,有利于粉状乳化炸药的起爆和提高爆炸威力。

值得注意的是,水含量的减少在一定范围内会使炸药的变相速度加快,但太少会带来乳化时间长、乳化困难、乳化效果不好等不利因素,因此有一个最佳水含量,表 6-1 给出水含量对变相速度的影响。

表 6-1 水含量对变相速度的影响

水含量(质量分数)/%	4	5	6	7	8	9	10	11	12
变相速度									
固化效果									
殉爆距离/mm	100	100	80	80	60	60			

C 油相材料

油相材料和乳化剂一起构成粉状乳化炸药乳胶基质的连续相,为炸药提供可燃剂和敏化剂。一般地说,连续相的质量占炸药总质量的 5%~15%,最佳含量为 8%~10%,这种质量比例应主要受氧平衡的制约。这种连续相通常包括:柴油、石蜡油、石蜡、微晶蜡、蜂蜡、棕榈蜡、乳化剂等,必要时还可加入一种或两种高分子聚合物,如聚异丁烯、聚乙烯、酚醛乙烯酯等。为了有利于乳化,油相材料在加热升温至一定温度时应形成流动性极好的流体,以保证氧化剂相能在乳化剂的作用下搅拌剪切形成高质量的乳胶,使氧化剂相与燃料相充分接触。乳胶基质经适当冷却后应迅速固化并较完整地将氧化剂相微晶粒包裹其中,从而得到成品炸药。固化的油膜还应具有一定的抗拉强度,以阻止氧化剂相微晶粒突破油膜阻挡层连接成片。因此,油相材料不仅在常温下要呈固态并具有一定的韧性,而且在加热升温时要容易形成黏度小的流体,冷却固化时也具有一定的流动性,以使油膜具有一定的自我修复能力,从而弥补氧化剂相微晶粒可能对油膜所产生的破坏作用。

实践表明,油相材料中的微晶蜡、松香对于炸药在常温下的成形具有重要的作用,使用不当时容易出现药卷萎缩、药粉破乳等现象。因此,在生产上微晶蜡和松香使用稳定后,不宜轻易更换微晶蜡和松香的生产厂家。

D 乳化剂

乳化剂对于形成优良的乳胶基质,尤其是在加入成粉剂或成核剂后仍能保证乳胶基质的高质量是必不可少的。与常规乳化炸药相比,粉状乳化炸药的油相与氧化剂的熔点均较高,所采用的乳化剂应具有良好的耐高温性能,以利于与油相材料一起构成包裹于氧化剂相微晶粒外并在常温下呈固态的高强度极薄油膜。通常选用高分子乳化剂或混合乳化剂作为粉状乳化炸药的乳化剂,如单一聚异丁烯丁二酰亚胺、双—聚异丁烯丁二酰亚胺以及聚异丁烯丁二酰亚胺与 Span-80 的复配物等。

具有大分子框架结构的乳化剂,以单分子溶解在油中,形成单分子膜,吸附于界面。实践表明,当乳化剂运动黏度为 $380 \sim 400 \text{ mm}^2/\text{s}$ 时,乳化产生的油膜较厚,形成的乳胶基质比较黏稠,这将造成乳化设备工作电流加大,输送乳胶基质的螺杆泵压力偏高,压力有时高达 $1.2 \sim 1.5 \text{ MPa}$,已接近压力报警限。同时,生产出的药粉因黏滞性高,流散性降低,装药时药卷的密度忽大忽小,不合格品增加,降低了药卷的成品率。而运动黏度为 $320 \sim 340 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的乳化剂,螺杆泵压力控制在 $0.4 \sim 0.8 \text{ MPa}$ 范围内,乳化与制药过程运行良好,同时制得的药粉利于装药。

在氧化剂相中加入一定量的水溶性的表面活性剂不仅有利于乳化,而且可以防止固态

油膜对氧化剂微晶粒包裹缺陷所引起的性能下降。尤其是对于粒度极细的粉状乳化炸药，可以防止和减少可能出现的黏结和吸潮现象，增加流散性。这类物质一般可用十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠以及十八烷胺及其盐类等。

E 成粉剂或成核剂

乳胶基质在冷却结晶固化时，如果氧化剂相结晶速度太慢（尤其是在外围的油相已经固化时），会造成油膜很大程度上的破坏，从而容易造成大部分结晶微粒连接成片而形成固体阵列，导致粉状乳化炸药爆炸性能、防潮及抗水性能的降低。因此，为了加快氧化剂盐的结晶，有时还需要向乳胶中添加成粉剂或成核剂。这种物质在乳胶冷却时会加速氧化剂相的结晶，保证其可靠地固化，将氧化剂相微晶粒较完全地封闭于油膜中。同时，有助于乳胶的成粉（无论半流动的乳胶态还是已经固化的乳胶态），也增强粉体的流散性。成粉剂一般为惰性无机粉末（如碳酸钙、黏土、石英粉等）和燃料粉末（如炭黑、活性炭、金属及其合金粉末、硫磺粉等），也可以是在乳胶中就地形成的固体胶态粒子（如通过盐的分解或可溶性盐之间的复分解反应而得到的不溶性盐微粒）。例如，在制备乳胶之前，将铝盐（如硫酸铝）颗粒与氧化剂盐进行预混，这样就可使固体胶态粒子在乳胶中就地形成，即借助于铝盐水解或复分解反应直接形成胶态粒子，这种方法提供了准确控制乳胶中氧化剂盐类微滴固化时间的措施，这样可使微滴间燃料阻挡层只产生轻度破裂。

成粉剂一般呈固体微粒状，最好是高度分散的胶态固体粒子，其成分可以是一种物质也可以是几种微粒的混合物。它必须是不溶于乳胶的，但可与已制备好的乳胶相混合，例如，胶态的二氧化硅或二氧化钛或它们的含水悬浮体均可与已形成的乳胶相混合。也可以在制备乳胶之前与某一单独组分相混合，但以加入到硝酸盐水溶液中为佳。一方面这样可以分散均匀，另一方面在乳化结束后，只要乳胶基质温度降到硝酸盐水溶液析晶点就会结晶，很快变相成为固体。

总的来说，成粉剂必须具备以下几个条件：第一，应为不溶于硝酸盐水溶液的复合物；第二，要越细越好；第三，要分散均匀；第四，要有足够的量，但当其增大到一定量后，结晶速度变化不大，炸药性能不再提高，反而下降（见表6-2）。

表 6-2 成粉剂加入后的变相速度对比

成粉剂加入量（质量分数）/%	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
变相速度/min	60	50	40	30	20	20	20

F 辅助燃料

实践表明，向乳胶中添加一些固体辅助燃料也是非常有益的，可以用来提高粉状乳化炸药的爆炸性能。这种固体颗粒材料可包括：煤粉、石墨、炭黑、木粉、硫磺粉、铝粉、镁粉，以及它们的混合物等物质，都是优先选用的辅助燃料。一般地说，固体辅助燃料的添加量以不超过炸药总质量的5%为宜。添加方式包括：加入到乳胶基质中，或分别加入到氧化剂相和油相中，还可以最后掺和。

6.1.2 粉状乳化炸药的制备技术

粉状铵梯炸药是固体组分的混合，各组分的颗粒粒度与混合时间及工艺方式将直接影响炸药的起爆与传爆性能，因而为获得良好的爆速，就必须改善固体组分的颗粒粒度和延

长混合时间或采用炸药敏化的手段来达到炸药的起爆和传爆的要求。粉状乳化炸药吸取了乳化炸药各组分的准分子混合的优点，并引入制粉工艺，使乳胶基质在制粉过程中通过控制工艺条件来达到控制炸药的密度，这二者的结合，较好地满足了工业炸药非理想爆轰传播过程所应具备的条件，从而能制造出具有良好爆炸性能的粉状乳化炸药。粉状乳化炸药的生产工艺采用连续乳化和喷雾制粉新工艺，不仅提高了生产技术水平，而且生产过程中不产生废水，对环境无污染，是一种生产工艺先进、爆炸性能优良的环保型工业炸药品种。

6.1.2.1 工艺流程

粉状乳化炸药的生产过程包括制备油包水型乳胶基质和固化分散成微细结晶粉末两部分，因而，其生产工艺主要分为两个阶段：第一阶段是制备乳胶基质，或不含水的燃料包熔化物；第二阶段是将所得的乳胶冷却粉化成微细的氧化剂盐结晶粉末，利用不同型号的装药机将其装填包装成不同直径的药卷产品，入库备用，也可以散装形式直接使用，工艺流程方框图如图 6-1 所示。



图 6-1 粉状乳化炸药的生产工艺流程框图

A 制备乳胶基质

乳胶基质的制备与一般商品乳化炸药（小直径乳化炸药）工艺相同，可以是间断的，也可以是连续的，仅是配方及工艺参数有其特殊要求。在此过程中首先制备一种含水量小于最终混合炸药质量的 5% 的无机氧化剂盐过饱和水溶液，通常是将硝酸铵等氧化剂盐和水一起加热形成水溶液。值得提出的是，由于含水量较低，制备过饱和水溶液的温度较高，加热时间要长一些。也就是说，消耗的热能要多一些。为了克服这一缺点，通常要添加硝酸钙或硝酸钠等辅助氧化剂或其他有机物质，尽可能地降低溶解温度。此种添加物质最好有一种能与硝酸铵一起加热时形成低共熔体的物质。与此同时，制备油相混合溶液，即按给定的质量比例将各种燃料（如石蜡、微晶蜡、凡士林、矿物油等）混合加热熔化之。在即将进行乳化时，将乳化剂添加其中，混合均匀后便获得油相混合溶液。应当注意，油相混合溶液的温度要与水相溶液温度基本接近，以避免水相溶液进入油相时，由于温度差过大引起氧化剂盐析出结晶。显而易见，在油包水型乳胶没有形成之前析出结晶是不希望的。鉴于 Span-80 乳化剂在较高温度（如 130 ~ 140℃）下乳化能力较低，通常在制备低含水量乳胶时宜选用耐高温的高分子乳化剂，以保证在乳化初期能及时地形成质量良好的乳胶。

在生产中，要严格控制油水配比，这是由于油水配比不仅影响乳胶基质质量，也影响制粉的顺利进行，决定着炸药性能和储存的稳定性。若油水配比失调，易造成质量事故。例如，当油相比比例过大时，制成的药粉黏结性大，不利于装药。

乳化是制备油包水型乳胶的关键步骤，又是获得高质量粉状乳化炸药产品的重要环节。从工艺步骤上讲，它与普通乳化炸药的乳化操作基本相同，只是操作时要更精心一些。即将已经制备好的两种混合溶液——氧化剂盐水溶液和燃料混合溶液（包括乳化剂）

在控制一定的混合速率下,同时输入乳化器中,并使其停留一定的时间,以使在乳化剂的作用下,两种混合溶液混合得相当均匀,形成稳定的高质量乳胶基质。实践表明,那种似乳非乳的乳胶基质可获得性能优良的粉状产品。

B 制粉工序

乳胶冷却粉化过程的关键在于,既要加快氧化剂盐类结晶的形成,又要可靠地保证乳胶微滴之间的燃料阻拦层只有轻度的破裂,从而获得极薄油膜包覆的氧化剂盐微细结晶产品。主要采用三种成粉方法:即旋转闪蒸成粉法、喷雾成粉法和冷却机械成粉法,其中喷雾成粉法在工业化生产中得到了广泛的推广应用。

喷雾成粉技术的基本原理是采用特殊的雾化器将物料雾化成细颗粒,在气流的作用下,脱水干燥或低温冷风造型,制成最终产品,整个过程涉及乳胶基质的输送、雾化、传热和传质以及气-固相分离等过程。物料的雾化是该技术的核心。由于乳胶基质是由氧化剂和可燃物经过乳化形成的黏稠状的非牛顿流体。因此,采用何种雾化形式既保证安全,同时又可以控制产品的质量是关键问题。目前,雾化技术主要有三种形式:离心式、压力式、气流式。由于离心式会产生强摩擦,仅能适用于不具有爆炸危险性的物料;压力式是通过高压使物料在雾化器内通过螺线高速运动分散,也不适用于具有爆炸危险性的物料;气流式雾化是粉状乳化炸药制备技术的特点,物料在气流的作用下雾化为小颗粒。至于采用二流式、三流式还是多流式喷雾结构可结合工艺及产品要求确定。

具体地讲,在喷雾制粉过程中,乳化机产出的乳胶基质通过螺杆泵输送至气流式雾化器——喷枪,同时利用干燥的压缩空气的高速气流的剪切作用,通过喷枪将乳胶基质雾化分散成微细的基质液滴,与经热风分配器进入的气流在干燥塔内相遇,液滴被脱水、冷却固化成为粉状颗粒,落至干燥塔底,通过星形阀进入风管,由鼓风机提供的气流将药粉输送至主旋风分离器进行气固分离,同时药粉在管道内降温,经星形阀排出即为粉状乳化炸药产品。主旋风分离器尾气返回干燥塔,干燥塔尾气进入辅旋风分离器,气固分离,药粉颗粒被分离出来,经星形阀进入风管,尾气由湿法除尘器净化后经引风机及排风管排入室外大气中。

该工艺对药粉输送气流的温度和湿度有相当严格的要求。为了不受气候和季节影响,配备一台除湿机,保证药粉输送气流的温度和湿度在一定的范围内,避免在药粉的输送过程中水分增加而影响产品性能。

C 工艺参数的确定

确定乳化工艺参数要从本质安全角度出发,在满足乳化效果的基础上,应尽可能降低水、油相的温度。大量试验表明,比较适宜的工艺参数为:水相物料的温度为 $130 \sim 138^{\circ}\text{C}$;油相物料的温度为 $115 \sim 125^{\circ}\text{C}$ 。确定喷雾制粉工艺参数时,以确保药粉质量为前提,药粉输送气流的温度控制在 $10 \sim 25^{\circ}\text{C}$,湿度小于 40% ;压缩空气的温度控制为 $115 \sim 130^{\circ}\text{C}$;压力为 $0.5 \sim 0.7\text{MPa}$ 。

以南京理工大学与溧阳矿山化工厂研制的粉状乳化炸药为例。第一阶段将硝酸铵、硝酸钾、十二烷基硫酸钠与水加热至 140°C 混溶成水相材料,石蜡、地蜡、松香和 8045 乳化剂在 140°C 时熔化成油相材料,接着在搅拌下将水相材料加入油相材料中乳化成乳胶,并混入活性炭掺和均匀;第二阶段为喷雾粉化制得成品,即将乳胶基质加压输送至气流式喷嘴喷雾成粉。此粉既可直接用作炸药,也可在掺和木粉后用作炸药。

乳胶基质雾化造粒时释放出大量的热。经过除湿机处理的低温干燥风进入制药系统,主旋风分离器的尾风又返至制药塔内,形成冷风系统回路,对药粉进行降温。当除湿机出口风温度高于 25°C 时,药粉易黏结,药粉中有小的基质团出现,这些小基质块极易黏附在装药机机头上,使下料不畅,直接导致药卷密度偏小不合格。经试验,除湿机出口温度在 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 范围内,空气相对湿度40%以下可制得较为理想的药粉而有利于装药。同时,为保证制粉的正常进行,应按生产能力配套一定的系统风量。若风量不足,热量交换不充分,所制成的药粉流散性较差,影响装药药卷的合格率。

利用气流式雾化器喷雾制粉,当气液比大于0.5时,制得的粉体颗粒小,流散性差,不利于装药,生产能耗增大;气液比小于0.2时,制得的粉体颗粒大,不利于冷却,容易黏附于管道和塔等设备内壁,影响正常生产,装药也困难;气液比在 $0.2\sim 0.4$ 范围内时,所制得的药粉较容易装药。

6.1.2.2 自动控制系统

粉状乳化炸药的生产由一套完整的微机自动控制系统掌控,这套系统主要由工业控制系统、流量自动控制系统、转速控制装置、参数显示屏,以及温度、流量、压力检测仪表,超限报警装置、仪表控制柜以及电视监视系统等组成。

各个系统的主要功能为:工业控制系统完成生产过程各参数的监测、生产设备的控制和生产数据的管理;流量自动控制系统用于自动控制水相和油相的流量;参数显示屏显示生产过程中的温度、流量和压力信号;转速控制装置则通过改变各工艺泵的转速达到调节流量的目的;超限报警装置可以在工艺参数超限时报警,并自动连锁停机;电视监测系统则可显示整个生产状况,使生产监测人员及时掌握生产运行情况。

PEE的连续化生产,大大减轻了生产工人的劳动强度,彻底取消了铵梯炸药的研磨、混药、人工装药等落后工艺,减少了安全隐患,提高了生产效率。

PEE的制造工艺及设备是我国工业炸药的创新,经过10余年的生产实践已形成年产4000t、6000t和10000t的整套工艺和设备,并已在20多个省市推广。

以北京矿冶研究总院研究设计的连续化微机控制生产技术为例。该生产技术包括大产能溶液制备系统、连续乳化与输送系统、雾化制粉、收集与冷却干燥系统及装药机等关键设备,并且相互匹配,便于粉状乳化炸药的生产,生产能力可达到 8000t/a 以上。通过调整炸药配方、工艺条件及技术参数,来达到在一条生产线上,生产岩石型与不同安全等级的煤矿许用型粉状乳化炸药,企业可根据市场行情灵活安排生产,既节约了建厂投资,又减小了管理规模。实现炸药生产微机监控、机械化装药,有利于提高生产效率,降低操作工人的劳动强度,实现规模生产。与同样产量的铵梯炸药相比,操作人员可减少60%以上,综合成本降低40%。

6.1.2.3 工艺运行安全措施

粉状乳化炸药具有很好的安全性,但作为一种含能材料,其生产过程也会有一些相对危险的工艺点和设备。为此,在生产中采取了多种措施,以确保生产的安全。

(1) 采用常压式连续乳化器制备乳胶基质,一次乳化成功。乳化器是制备乳胶基质的关键设备,同时也是容易产生安全事故的危险工艺设备之一,为了确保乳化工序的安全,设计了常压式连续乳化器。这种乳化器为不带压力的敞开式结构,内部机件间隙较大,转速也较低,但乳化效果很好。同时,该乳化器装配有过载装置,避免因超压或过载而引发危险。

(2) 乳胶基质输送泵也有多种安全措施，为了防止因断料引起的空转干磨和因堵料引起的泵内压力急剧升高，在反复摩擦下引起乳胶基质的燃烧、爆炸，设置了压力传感器，限定压力范围，当空转低压或堵料高压时都会因为压力超限而自动停机，从而保证输送过程的安全。

(3) 采用负压的制粉系统，避免药粉在塔外的弥散；通过冷风使乳胶迅速降温脱水，并将药粉迅速带离制粉塔；通过控制空气湿度，抑制静电的产生和积聚；通过控制药粉颗粒，减少微细药粉的产生。

(4) 生产线实行在线检测连锁，对主要工序出现的超温、超压和断流进行报警并立即自动停机和连锁停车，以保证生产安全。

(5) 整个生产线实现计算机监控和在线检测显示，一旦生产中出现异常，中心监控室和巡视工人均可采取紧急措施，以保证生产安全。

(6) 在生产过程中除个别工序外，不设固定的岗位操作工，只设少量巡视工人，初步实现生产的无人操作。

6.1.3 粉状乳化炸药产品及生产工艺举例

虽然不同厂家、不同研究者从油包水型乳胶基质获得最终粉状产品的性能大体相同，但各自的组分配比、技术路线、生产设备和工艺条件则相差甚大。现举例说明。

6.1.3.1 以南京理工大学为主研制的粉状乳化炸药

该粉状乳化炸药的制备工艺是乳胶制备、冷却和喷雾干燥成粉，倪欧琪等人对该粉状乳化炸药的组分配比、工艺技术和产品性能等进行了比较深入的研究。

A 组分配比

粉状乳化炸药的油相以蜡为主。一般地说，选用晶体小、韧性大、熔点高、收缩率低的蜡，可以使形成的油膜具有较高的强度，改善油膜包覆晶粒的完整性。倪欧琪等人的试验指出，单一的蜡难以满足上述要求，通常将少量微晶蜡加入石蜡中，可以使石蜡的结晶明显变细，同时提高石蜡的熔点，增强韧性，改善石蜡抗氧化性。由这种混合蜡形成的乳胶基质，既有较高的油膜强度，又比较容易分散成固体粉末。他们选用了高分子乳化剂8045，以增强高温乳化能力和乳胶油膜强度。氧化剂以硝酸铵为主，加入少量其他无机氧化剂盐（如硝酸钾）。表6-3列出并比较了粉状乳化炸药、胶状乳化炸药和1号粉状铵油炸药的配方。表6-4列出了该粉状乳化炸药的几个典型配方（质量分数）。

表 6-3 粉状乳化炸药的组分配比 (%)

组分名称	工业炸药名称			组分名称	工业炸药名称		
	粉状乳化炸药	胶状乳化炸药	1号粉状铵油炸药		粉状乳化炸药	胶状乳化炸药	1号粉状铵油炸药
硝酸铵	84~88	56~69	92	木粉(炭粉)	1~4		4
硝酸钠	2~3	10~12		水	3~5	10~12	
尿 素		2~3		乳化剂	1~2	1~2	
柴 油		1~2	4	密度调节剂		0.2~0.7	
蜡	2~4	3~5					

表 6-4 喷雾工艺粉状乳化炸药的配方 (%)

组 分	典 型 配 方			组 分	典 型 配 方		
	1	2	3		1	2	3
硝酸铵	88.0	86.5	84.6	地 蜡	1.0	0.9	0.5
硝酸钾	2.5	2.3	2.5	松 香	1.5	1.4	1.8
十二烷基硫酸钠	0.1	0.1	0.2	乳化剂	2.0	2.0	2.0
水	3.0	3.0	3.0	活性炭	0.9	0.9	0.4
石 蜡	1.0	0.9	1.2	木 粉		2.5	

B 制备工艺

图 6-2 是上述粉状乳化炸药的制备工艺流程示意图。

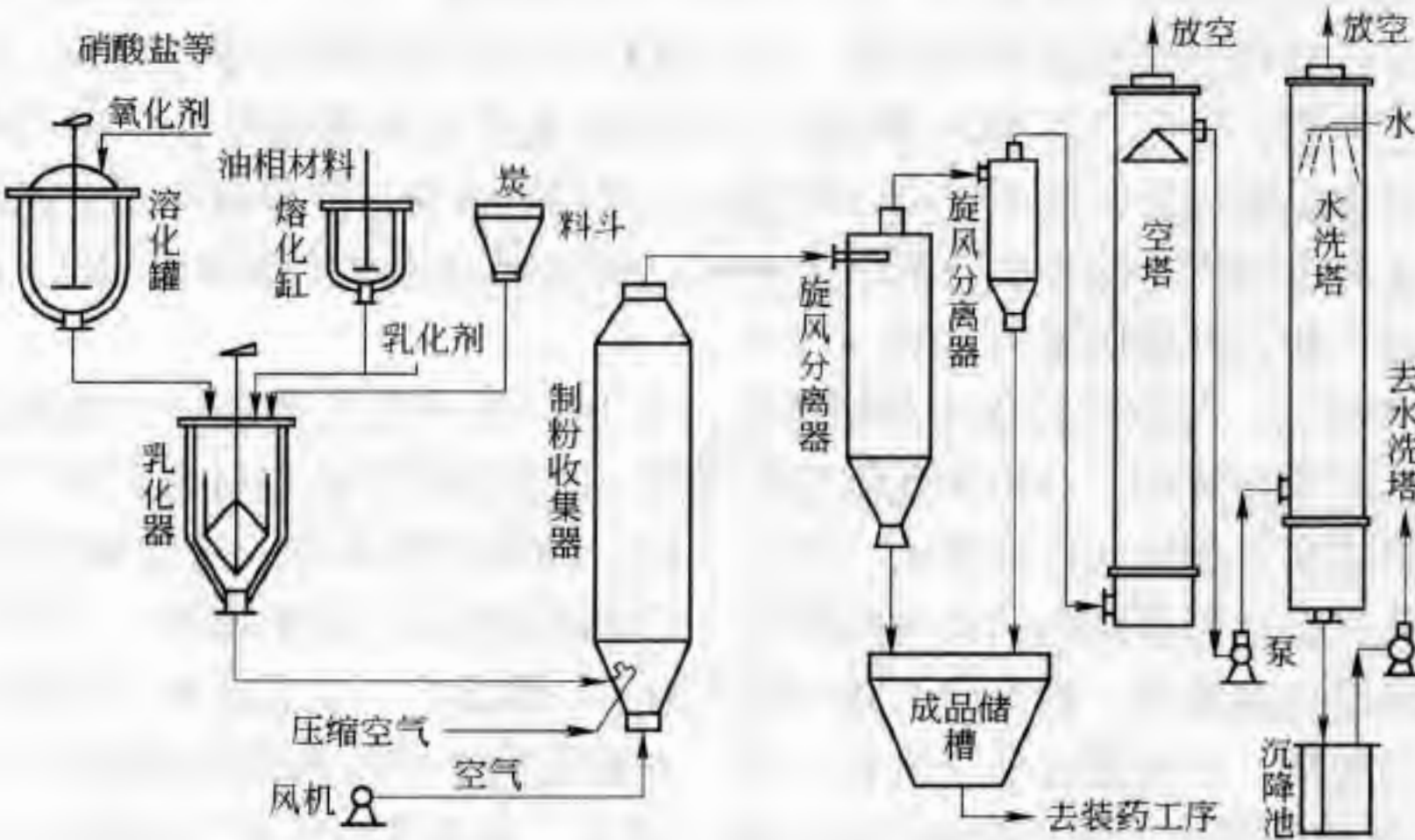


图 6-2 南京理工大学研制的粉状乳化炸药的制备工艺流程

由图 6-2 可以看出，其前部的乳胶制备工艺与胶状乳化炸药的乳化工艺基本相同，但由于水分含量较低，且需要添加较大量的固态粉料，所以工艺参数有较大差别。后半部分的喷雾粉化工艺与设备则与粉状硝酸铵炸药的制备工艺完全不同，前者系采用乳胶雾化冷却使高温黏稠的乳胶基质迅速分散、冷却成为固态粉末，后者则从固体硝酸铵出发采用机械的方法使其粉碎混匀。试验表明，选用气流式喷嘴来处理黏性大的乳胶基质是比较适宜的。乳胶经过喷嘴在雾化塔内形成多数由极薄油膜包覆的无机氧化剂盐微细结晶，气流将其送入一、二级气固分离器，经分离获得所需的粉状乳化炸药产品，尾气经水洗等净化处理后排出。经验指出，恰当的喷嘴尺寸与形状、喷嘴与雾化塔的匹配、乳胶质量好坏与供给方式、气流输入数量与方式等都对获得均匀微细结晶起着重要的作用，因此应当仔细选择各种工艺条件与参数，寻求各种影响因素间的最佳搭配。这种工艺是以强制快速冷却促进结晶为其基本点的，不一定要向乳胶中添加固体成核剂，但要严格控制水分含量（不大于 5%）和恰当选择油相材料。

6.1.3.2 北京矿冶研究总院研制的粉状乳化炸药

北京矿冶研究总院在胶状乳化炸药的研究基础上,对粉状乳化炸药的配方、生产工艺和影响因素进行了系统深入的试验研究,先后提出了三种不同的生产工艺,现逐一举例。

A BLG 粉状乳化炸药的制备工艺

该工艺包括乳胶制备、快速冷却和旋转闪蒸气流机械双重作用成粉。李建军、贯荔和金锦哲等人对 BLG 粉状乳化炸药的组分选择、生产工艺条件与设备进行了试验研究,确定了配方与生产工艺。

a 组分选择与配方确定

(1) 氧化剂相。胶状乳化炸药中的氧化剂同样适用于 BLG 粉状乳化炸药,不过最好采用硝酸铵作为主氧化剂,其用量至少占供氧盐成分的 60% 以上。再根据实际工艺需要和其他性能要求加入少量的其他氧化剂成分,如硝酸钠、硝酸钾、硝酸钙、硝酸锂、高氯酸钠、高氯酸钾、氯酸钠和氯酸钾等。也可以加入含氮有机物,如尿素、硝基脲等。为了保证炸药的最终形态为精细匀质粉态,氧化剂相中水的含量一般不应大于乳胶质量的 6%。低的含水量不仅有利于炸药的最终形态,而且有利于炸药的能量与爆炸性能,但低的含水量对乳化工工艺不利。为此,在 BLG 粉状乳化炸药的氧化剂中通常包含一种与硝酸铵形成低共熔体的其他供氧成分,这不仅可以降低氧化剂相的熔点,使得乳化工工艺条件变得比较宽松,而且还有可能完全除去氧化剂相中的水。氧化剂相的溶化温度以 100 ~ 150℃ 为宜。氧化剂相的量一般占乳胶质量的 85% ~ 95%。

(2) 油相材料。与胶状乳化炸药相类似,在 BLG 粉状乳化炸药中,油相材料与乳化剂一起构成乳胶的连续相。对粉状乳化炸药而言,这不仅要求油相材料有利于乳胶的形成和稳定,而且还要求乳胶在冷却固化(硬化)时,油相材料具有一定的流动性和柔软性,以保证油膜能完整地包覆结晶的氧化剂微粒;同时还应具有一定的刚性,以阻止氧化剂相突破油膜阻挡层连接成片。基于此,同时还选用了一些具有一定乳化能力的羧酸。这些常温时呈固态的羧酸,一方面有助于乳化,另一方面有利于成粉和使油膜具有一定的韧性。在 BLG 粉状乳化炸药中,油相材料的熔点高于 55℃,其用量占乳胶总质量的 5% ~ 15%。

(3) 乳化剂。由于 BLG 粉状乳化炸药在乳胶制备时,氧化剂相的温度较胶状乳化炸药高,这就要求油相(含乳化剂)的温度也要较普通乳化炸药高,应接近氧化剂相的温度,因此,粉状乳化炸药选用的乳化剂一般应具有好的耐高温性能,在 BLG 粉状乳化炸药中选用高分子的双—聚异丁烯—丁二酰亚胺或与少量的 Span-80 的混合物作乳化剂,用量一般为乳胶总质量的 1.5% ~ 3.0%。

(4) 成粉促进剂。与胶状乳化炸药要求氧化剂相不结晶或少结晶不同,粉状乳化炸药则要求氧化剂相在以分散相均匀地分散于连续相中形成高质量的乳胶后,再冷却粉化时形成结晶,但这种结晶最好只在分散相液滴内发生,而不会使分散的氧化剂相因结晶而重新连接成片。结晶成固态的氧化剂仍能完整或至少较完整地包覆在已固化的油膜中,以保证氧化剂与油相的充分接触进而赋予粉状乳化炸药良好的爆炸性能和抗水防潮性能。试验表明,向乳胶基质中加入成粉促进剂——固体粉末,不仅有利于氧化剂相的结晶、固化成粉,而且也在一定范围内有利于乳胶的稳定。通常包括碳酸钙、黏土、炭黑、活性炭、石英、金属及其合金粉末、硫磺粉以及这些物质的混合物。在 BLG 粉状乳化炸药中,成粉促进剂的加入量为乳胶质量的 0% ~ 5%,最好为 0% ~ 3%。

(5) 辅助燃料粉末添加剂。乳胶基质经气流旋转闪蒸成粉设备成粉后,既可以直接使用(装成各种尺寸的药卷或散装均可),也可以根据需要向粉体中加入各种辅助燃料的固体粉末。辅助燃料包括金属及其合金粉末、硫磺粉、煤粉甚至惰性物质粉末等,其加入的量视需要而定,可以为乳胶粉体的2%~10%,甚至可以高达30%。

BLG粉状乳化炸药的典型配方举例分别见表6-5和表6-6。

表 6-5 BLG 粉状乳化炸药的典型配方(质量分数) 举例 (%)

序 号	1	2	3	4	5	6	7
氧化剂盐 ^①	90	90	90	90	90	90	91
水	4	5	4	4	4	4	3
蜡及其添加物	2.45	2.7	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
羧酸类物质	1.5	1.0	1.5	1.5	1.0	1.2	2.0
乳化剂	2.0	2.0	2.5	2.5	3.0	2.5	2.5
成粉促进剂	3	0.5	0.5	0.9		0.5	
辅助燃料添加剂				3			5

①其中硝酸铵占氧化剂盐总量的80%~100%。

表 6-6 BLG 粉状乳化炸药的典型配方(质量分数)

组分/%	典 型 配 方				组分/%	典 型 配 方			
	1	2	3	4		1	2	3	4
氧化剂盐	88.5	85.5	88.4	89.6	有机羧酸	0.2	0.1	0.2	0.1
有机添加剂	2.05	2.05	2.1	2.1	乳化剂	2.0	2.3	2.5	2.3
水	3.0	2.0		1.0	成粉剂	1.5	1.5	1.6	1.5
蜡及其复合物	2.75	3.45	3.2	3.4	辅助燃料		3.0	2.0	

b 制备工艺

BLG粉状乳化炸药制备工艺包括乳胶制备、快速冷却和气流机械成粉两个主要步骤。图6-3是BLG粉状乳化炸药的连续化生产工艺流程图。

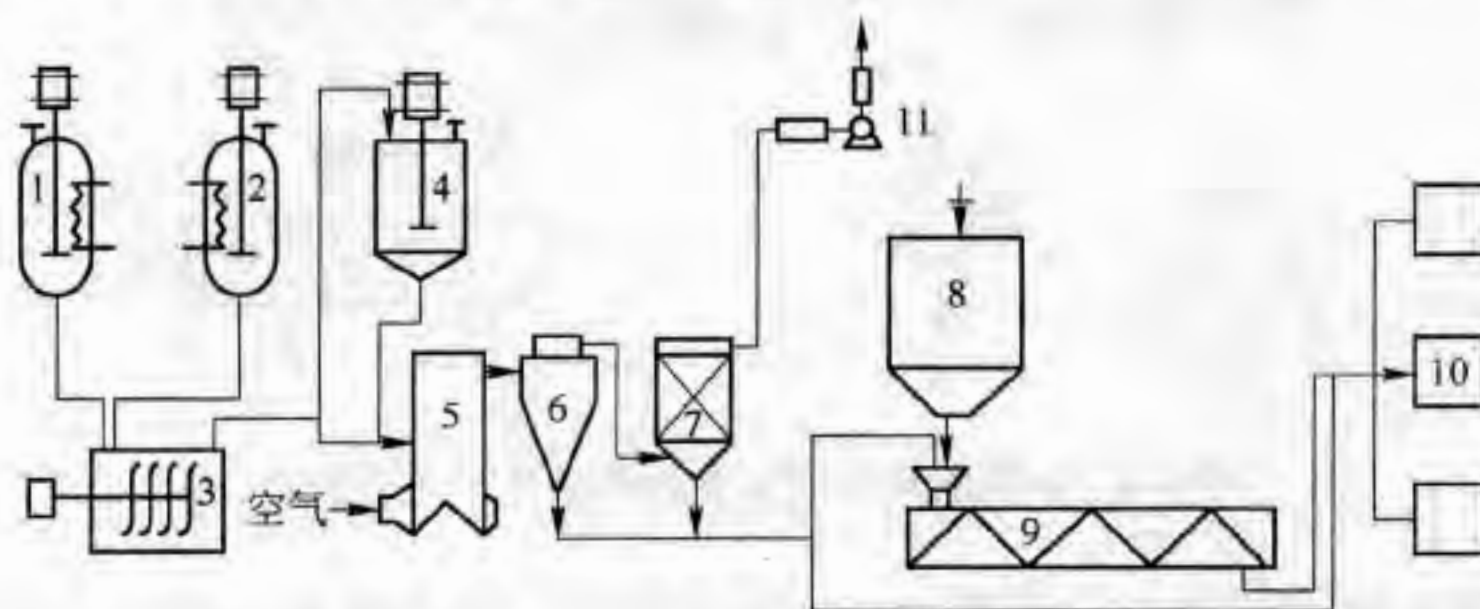


图 6-3 BLG 粉状乳化炸药连续化生产工艺流程图

- 1—氧化相制备罐；2—油相材料与乳化剂混制罐；3—连续乳化器；4—成粉促进剂掺和器；
5—气流旋转闪蒸成粉塔；6—旋风分离器；7—旋风分离沉降室；8—辅助燃料粉末
添加剂储罐；9—螺旋掺和机；10—装药机；11—引风机

BLG 粉状乳化炸药的乳胶制备工艺与普通乳化炸药的乳胶制备工艺相似,不同的是工艺条件有所差别。粉状乳化炸药的氧化剂相的温度一般为 $120 \sim 140^{\circ}\text{C}$,油相为 $95 \sim 115^{\circ}\text{C}$ 。由氧化剂相与油相在乳化剂作用下形成乳胶后,可以连续直接送入气流旋转闪蒸成粉塔内成粉,(也可以根据需要在成粉前添加一定的成粉促进剂并掺和均匀)。在气流旋转闪蒸成粉塔内,乳胶在气流的快速冷却和气流机械双重作用下固化,分散成粉,气流带走的粉尘在不同的气固分离器中被分离收集,得到乳胶粉体产品。在这里,气体流速与流量的恰当选择对于保证产品质量是非常重要的。经验表明,只要气体的流速、流量控制得当、即使在乳胶冷却、粉化过程中出现个别较粗的粉粒,也会在下落过程中再次受到粉化机构的作用,使其达到合格的产品。这两种粉状产品均可装填成各种规格的药卷,也可散装使用。

B BGRIMM 粉状乳化炸药的生产工艺

该生产工艺流程如图 6-4 所示。首先,制备水相和油相溶液,通过自动控制的设备将油相和水相溶液按配方要求输入常压连续乳化器进行乳化。制备好的似乳非乳的乳胶基质经输送泵送入三流式雾化器雾化成粉,粉体物料经塔底的集料器进入振动式流化床进行流化处理,物料经流化床出料口流出,送入包装工房,用装药机装填成小直径(如 $\phi 32\text{mm}$)药卷,中包后装箱入库。

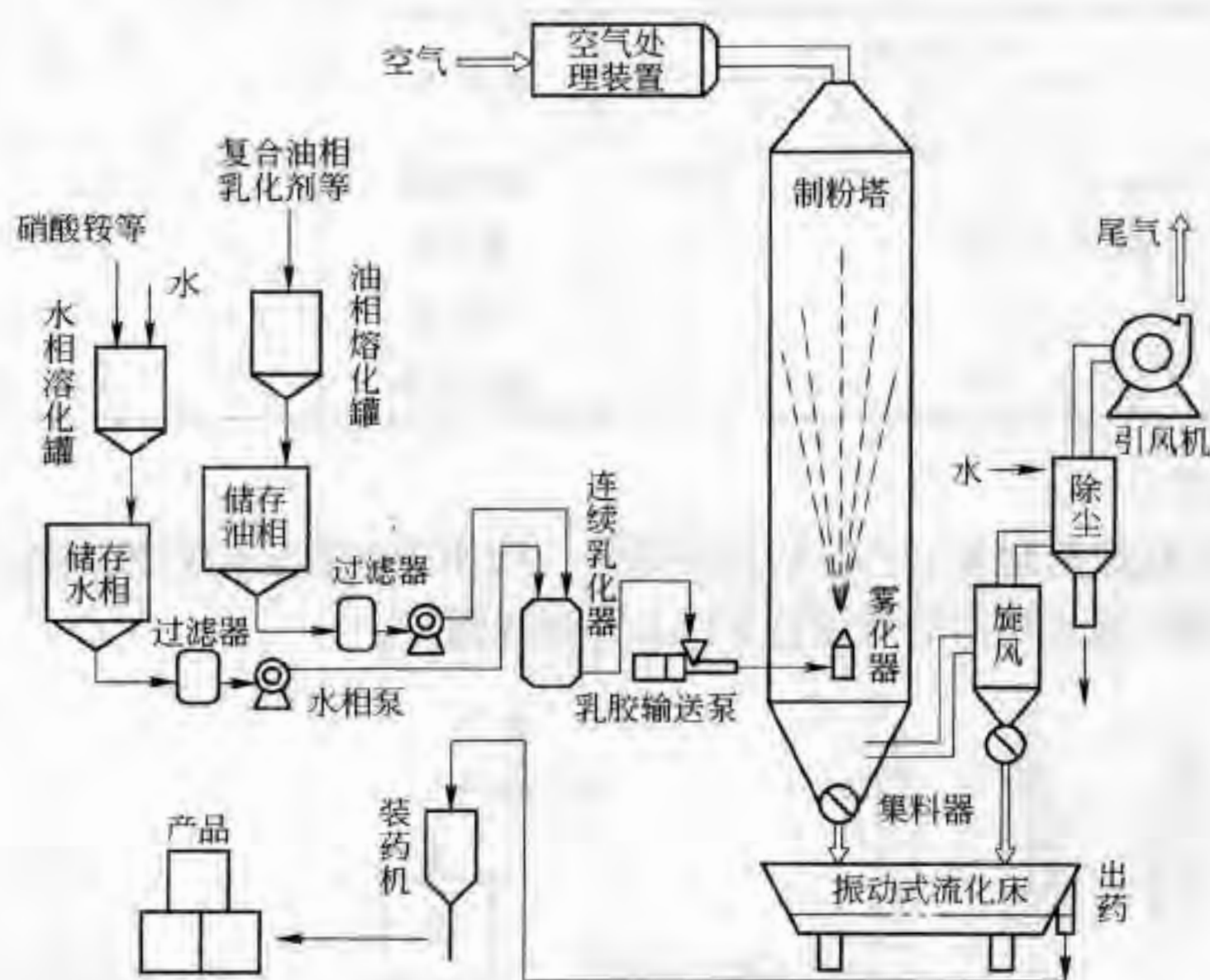


图 6-4 BGRIMM 粉状乳化炸药的生产工艺流程

该生产线的主要技术特点:采用常压连续乳化器,耐高温油、水相计量泵,高可靠性微机控制系统,生产过程连续化、自动化程度高;生产能力大,年产 $3000 \sim 10000\text{t}$;实现机械化装药,设计出六头装药机,装药密度可达 $0.9 \sim 1.05\text{g}/\text{cm}^3$,每台装药机的装药效率为 $400\text{kg}/\text{h}$ 左右;采用冷风气流雾化,炸药出药温度低,不需要凉药或长时间自然冷却,真正解决了小直径粉状乳化炸药机械化装药的技术难题;采用空气处理装置控制干燥气体

的温度和湿度，通过设备接地、控制空气湿度，以防止和减少产品带静电的可能，确保静电安全；在运行设备上装有报警装置，由中心计算机控制室统一监控，对生产各工序的温度、压力、流量等进行信号采集，参数大屏幕显示，可有效地对生产过程各环节进行控制，减少人为因素影响，有利于稳定与安全生产，并大大降低生产成本。图 6-5 为 PEE 的几个主要生产设备的照片，其中 *a* 为制粉工序的外观，*b* 为成品装药工序。



图 6-5 BGRIMM 粉状乳化炸药的主要生产设备实物图

喷雾制粉工艺主要具有三大优点：其一，对乳胶粒子的微观物理结构破坏小，较好地保持了乳胶基质内部分散均匀的油包水型微观结构；其二，集冷却、粉碎于一体，工艺流程先进；其三，通过控制喷雾系统各流体的各种工艺参数如速度、温度、湿度等，可以有效地控制产品的质量。经过多年的改进、实践和完善工作，喷雾制粉系统工作可靠，设备运行稳定，产品质量好，粒度均匀。

喷雾制粉工艺的缺点是：需要协同控制乳胶基质、压缩空气、冷空气等流体的流量、温度、压力等多种工艺参数；要确保雾化后的颗粒冷却到一定程度，除需要精确控制并且消耗较大的能量来改变物流参数外，设备中必须有足够的密闭空间，以保证物料冷却所需的悬空时间。因此，其设备较大，控制水平要求较高，运行能耗也较大。

C BGRIMM 粉状乳化炸药冷却—机械制粉工艺

该工艺采用乳化—冷却固化—机械粉碎制粉的工艺路线，其工艺流程如图 6-6 所示。该工艺的技术特点为：配方独特、制粉设备投资小、成本低、安全性高、绿色环保。具体地讲，即为特殊的配方设计使得成品炸药具有优良的储存稳定性，药粉流散性好，利于机械化装药，并且药粉堆积密度较喷雾成粉工艺生产的粉状乳化炸药显著提高，增大了炸药的体积威力；生产线无制粉塔、旋风收尘器、雨淋除尘器等体积较大设备，不仅降低了能

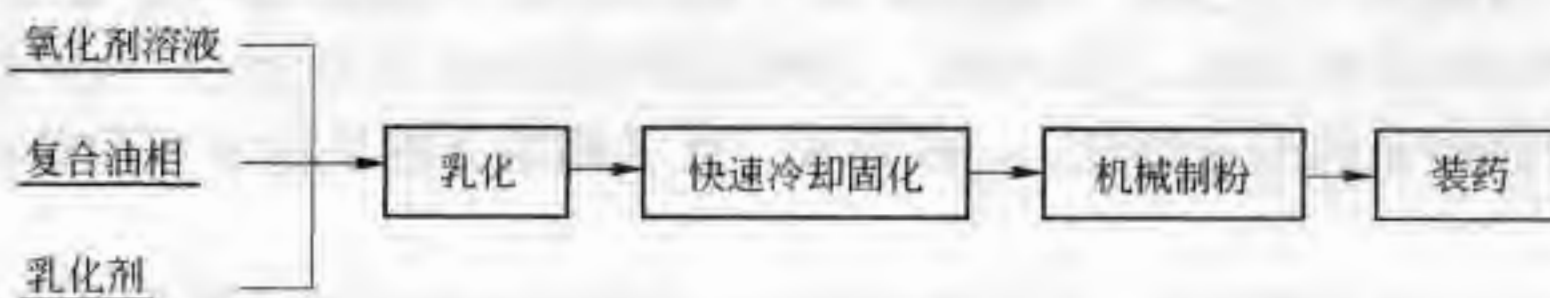


图 6-6 BGRIMM 粉状乳化炸药机械制粉工艺流程图

耗，而且大大减少了设备及厂房基建投资；生产过程中的粉碎和筛分工序，作用时间短，无热量累积，作用力柔和，无激烈摩擦，本质安全性高；不采用空气处理技术，药粉回收率达 100%，生产过程中无粉尘，对环境无污染。因此，该工艺和产品不仅符合国家建设节约型社会的政策及国防科工委制定的民爆行业“十一五”发展规划的要求，也必将为粉状乳化炸药的发展注入新的活力。

该工艺生产的粉状乳化炸药也保持了乳化炸药油包水型微观结构，仍然具有优良的爆轰性能。按照粉状乳化炸药的测试标准对其爆炸性能进行测试，测试结果见表 6-7。

表 6-7 新型粉状乳化炸药主要性能指标

测试项目	装药密度 /g · cm ⁻³	爆速 /m · s ⁻¹	猛度 /mm	殉爆距离 /cm	撞击感度 /%	摩擦感度 /%	有效期 /月
数 据	0.90 ~ 1.05	3500 ~ 3900	15 ~ 17	10 ~ 12	0	0	≥6

注：药卷规格为 $\phi 32\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的纸筒包装。

6.1.3.3 英国帝国化学公司 (ICI) 的粉状乳化炸药

A 组分配比

该公司提供的粉状乳化炸药制备工艺为：先制备油包熔化物的乳胶基质，再将乳胶基质在冷却中较快地进行可靠固化，其结晶的乳胶微滴之间的燃料阻挡层只有轻度的破裂。

试验发现，如果将一种细粒状的成核剂与乳胶基质进行混合，冷却时结晶速度会加快，而且数量相当可观的微滴完全封闭在流体相中。此外，还可以使用低熔点氧化剂，以从某些没有成核剂时在相当长时间内不产生固化的混合物中获得固态产品。典型的乳胶每毫升含 $10^{10} \sim 10^{12}$ 个微滴。由于乳胶微滴非常小，为保证微滴的均匀成核，粒状成核剂最好是高度分散的胶态固体粒子。

这种固体混合物中的无机氧化剂盐，也是以硝酸铵作为无机氧化剂盐的主要成分，必要时加入少量的诸如硝酸钙、硝酸钠等辅助氧化剂，添加的辅助氧化剂最好能与硝酸铵在加热时形成低共熔体。当然，也可以添加诸如尿素、甲胺硝酸盐、六亚甲基四胺，乙二醇、甘油等有机化合物。分散相的质量一般可占乳胶总质量的 70% ~ 90%。分散相可完全无水，最好是含有少量的水，其水分含量最多不超过混合炸药总质量的 5%。

形成粉状乳化炸药的乳胶连续相是该炸药的可燃剂，是一类不溶于分散相的组分，而且能在合适的乳化剂存在下与分散相形成乳胶。连续相的组分通常包括：石蜡、微晶蜡、蜂蜡、柴油、石蜡油、凡士林、二硝基甲苯、苯乙烯等，必要时还可添加诸如聚异丁烯、聚乙烯等一种或两种聚合物。应该指出，这种连续相组分应以蜡为主，也就是说应以一种或多种蜡来控制体系的流变特性。一般地说，连续相组分的质量占炸药总质量的 3% ~ 6%。

由于组分中水分含量较低，乳化温度较高，因此乳化剂的恰当选用就显得特别重要。通常选用混合乳化剂，它包括山梨糖醇倍半油酸酯、山梨糖醇单油酸酯、甘油油酸酯、大

豆卵磷脂、羊毛脂肪酸酯等非离子型乳化剂；醇酸树脂、环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物及疏水—亲水型的嵌段共聚物等高分子乳化剂；以及适量的离子型乳化剂。乳化剂含量一般占混合炸药质量的1%~3%。

应当指出，在该混合炸药乳胶中适当添加一些固体颗粒材料是非常有益的，它们可包括：煤、石墨、炭、硫磺、铝、镁等，或是这些物质的混合物，但是它们的粒度必须与最终形成的无机氧化剂盐的微细结晶相匹配。

以下为上述油包熔化物乳胶基质的组分配比：

熔化物相	质量分数/%
硝酸铵	49.0
硝酸钠	5.0
硝酸钾	5.0
硝酸锂	10.0
二硝酸乙二醇	5.20
油相	
矿物油	4.0
山梨糖醇倍半油酸酯	2.0

B 制备工艺

该粉状乳化炸药的制备工艺是，在升高温度时将含水量小于5%的液态盐类氧化剂组分与液体燃料组分在乳化剂存在下进行乳化，形成一种燃料包熔化物的乳胶基质；冷却此乳胶使无机氧化剂盐与成核剂混合进行结晶，加快了无机氧化剂盐的结晶速度，获得均匀的粉状乳化炸药。现以上述组分配比为例，说明这种炸药的制备过程：将105℃熔化的氧化剂熔融物徐徐地加到盛有95℃的油相的乳化器中，猛烈搅拌形成乳胶基质，其内相粒子的平均直径大约为1.5μm。然后对比处理：

(1) 将100g乳胶基质密封在一玻璃瓶中，在0~10℃下存放5d以后，没有结晶；而且样品呈现流动和半透明状态；

(2) 将100g乳胶基质与1g（正丁基）原钛酸盐（此化合物在乳胶中分解产生胶态的二氧化钛）连续搅拌混合。10s以后，样品凝固成细粒状粉末；

(3) 将100g乳胶基质与2g硅酸四甲基酯（在乳胶中分解产生胶质的二氧化硅）进行混合。约18h后，此样品已经凝固成为细粒状粉末；

(4) 将100g乳胶基质与1g原硅酸四甲基酯及1g水混合。18h后，样品凝固成细粒状固体物。

6.1.4 粉状乳化炸药的性能

由于粉状乳化炸药保持了胶状乳化炸药的氧化剂和可燃剂紧密接触的特性，且呈粉末状，故无需引入敏化气泡就具有较高的爆轰感度和良好的爆炸性能。同时，油包水型（W/O）的微观结构保证了粉状乳化炸药具有较好的抗水性，在制粉过程中乳胶基质中的部分水分被脱除，产品中的水分最终低于3%，这使粉状乳化炸药的做功能力提高。

6.1.4.1 微观结构

炸药的物理化学性能与其微观结构密切相关，因而，要想理解粉状乳化炸药的各种性

能,必须先了解其内部结构。以下为分别以南京理工大学和北京矿冶研究总院的技术生产的 PEE 微观结构的显微观察结果。

A 微结构的显微观察

各实例的微结构显微观察结果如下:

(1) 南京理工大学的观察。使用的仪器为电子显微镜,样品为采用喷雾成粉工艺制备的 PEE,观察的对象为成粉前的乳胶基质与成品的微观结构(图 6-7)。其中图 6-7a 显示的是 PEE 成粉前基质的显微照片。可以看出,PEE 的基质和一般乳化炸药基质的微观结构是相同的,非连续的氧化剂相的粒径均匀,基本上在 $2 \sim 5 \mu\text{m}$;图 6-7b 中呈现的是 PEE 颗粒的微观结构,颗粒的尺寸在 $5 \sim 25 \mu\text{m}$,比基质中氧化剂相粒子尺寸大 $3 \sim 5$ 倍。从这些颗粒中可以清楚地分辨出直径 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 被油膜包覆的氧化剂粒子。这说明乳胶基质在喷雾成粉的过程中虽然在气流的作用下被分散成粉状颗粒,但是每个颗粒中仍然均匀地分散着被油膜包覆的氧化剂粒子。或者说,每个颗粒都是由脱水后的乳胶小颗粒构成。每个小颗粒都具有油包水的结构,这种结构是构成粉状乳化炸药的最微小结构。所以,从微观上看,每个颗粒实际上是一小块固态的乳胶基质,仍然保持了乳化炸药混合均匀性良好和具有抗水性的特点。

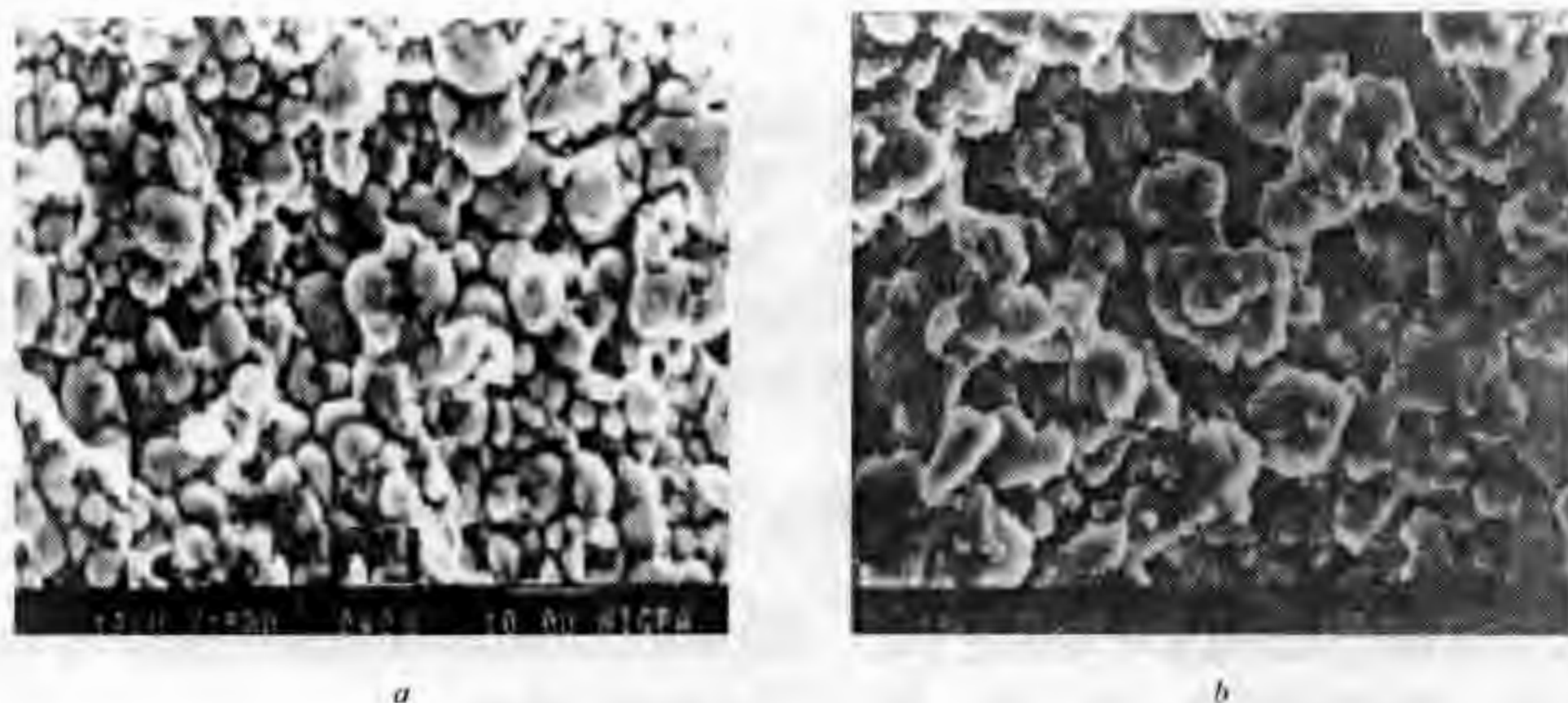


图 6-7 乳胶基质及粉状乳化炸药的显微结构

a—乳胶基质; b—粉状乳化炸药

(2) 北京矿冶研究总院的显微观察。使用电子显微镜,观察了本院技术生产的粉状乳化炸药的微观结构,如图 6-8 所示。从图 6-8 可以看出,这种工艺生产的 PEE 产品具有理想的油包氧化剂颗粒的微观结构,这种结构对提高产品的抗水性能和爆轰性能都十分有利。在显微镜下观测,药体呈不规则粉粒体,多为小颗粒的集合体,这些小颗粒和集合体的大小、结构与炸药密度和爆轰性能直接相关。

由显微观察结果可知,粉状乳化炸药具有与乳化炸药相似的 W/O 型微观结构,且分散均匀具有准分子水平,因此具有良好的抗水性能;氧化剂与可燃剂准分子的结合方式,使其具有与乳化炸药相似的理想爆轰条件,爆速较高;分散相的氧化剂微滴以固体形式存在,体系本身变成热力学稳定体系,大大提高了炸药的储存稳定性。

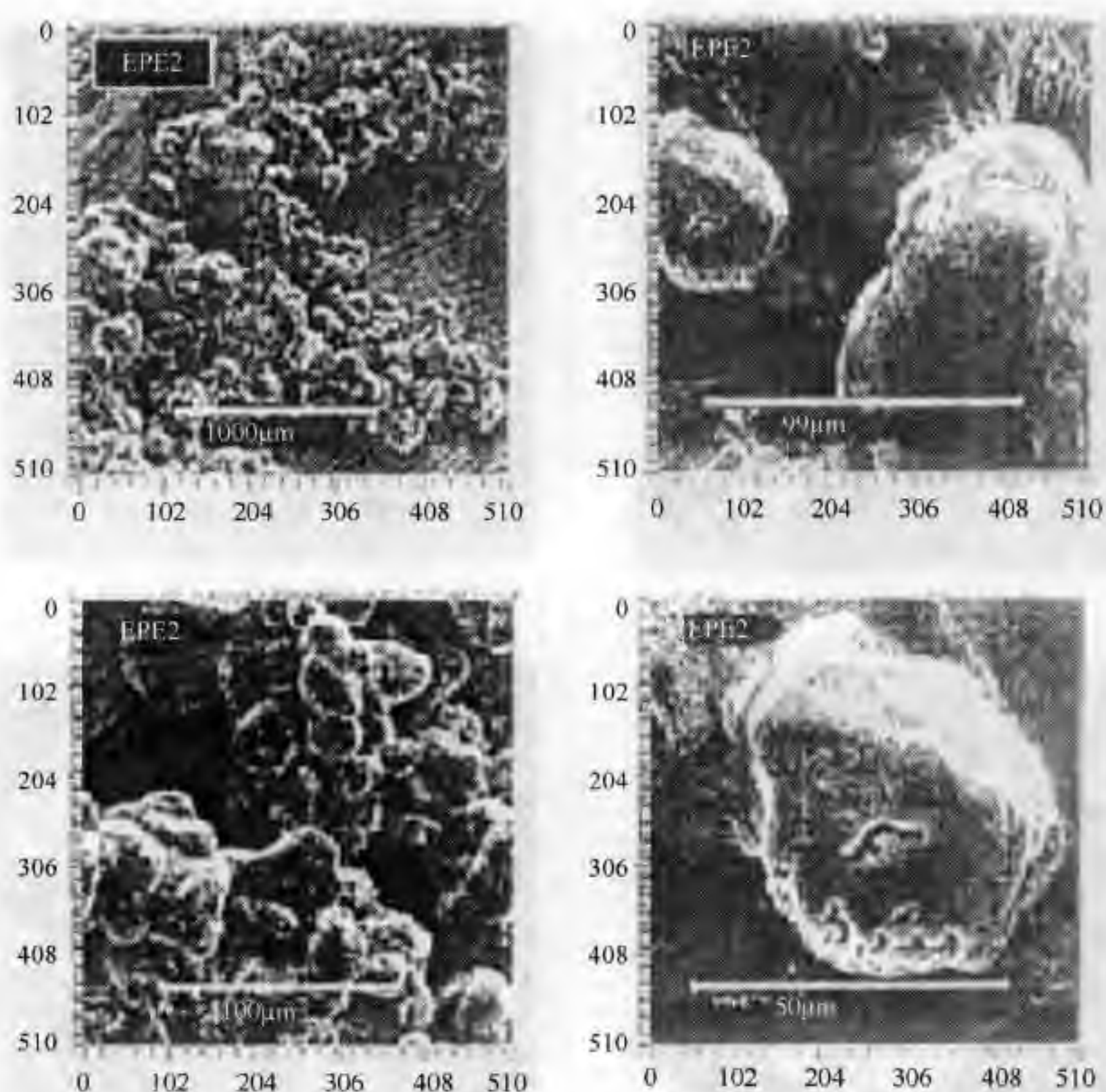


图 6-8 粉状乳化炸药样品结构图

(3) 岩石粉状乳化炸药的显微观察。在喷雾制粉干燥过程中，随着水分的快速蒸发和温度的迅速下降，分散相中的硝酸铵结晶析出；由高熔点油相构成的连续相油膜迅速冷却，固化成型，并在表面活性剂的作用下均匀地将已结晶的水相包覆其中；同时水分蒸发和油膜的迅速冷却变硬，使固化的产品颗粒中形成很多微气泡。

图 6-9 分别为普通结晶硝酸铵和岩石粉状乳化炸药的微观结构，使用的仪器为日本日立 X-650 扫描电子微观分析仪。

图 6-9b、c 是在 20kV 放大 7000 倍时的颗粒微观结构，10 个间隔总长为 $4.3\mu\text{m}$ ；图 6-9d 是在 20kV 放大 10000 倍时的颗粒微观结构，10 个间隔总长为 $3.0\mu\text{m}$ 。

从图 6-9b、c 可以清晰地看到岩石粉状乳化炸药的油包水型微观结构 (W/O)；颗粒直径约为 $6\sim 9\mu\text{m}$ ，外层为油膜，内部是形态松散的硝酸铵结晶，该结晶形态与图 6-9a 普通硝酸铵的结晶形态有着明显的不同。在油膜与硝酸铵结晶之间，以及硝酸铵的“裂隙”间，还有另外一相存在，根据配方分析，应为饱和态的硝酸铵水溶液。此外根据生产工艺分析还应有很多微气泡存在，由于分析手段的制约，电镜照相对此无法显示。

在原材料和配方相同的情况下，粒径的大小取决于乳化机的剪切强度。图 6-9b、c 显示的颗粒是用连续乳化器乳化的；图 6-9d 显示的是用胶体磨乳化的，粒径约为 $3\mu\text{m}$ 左右。

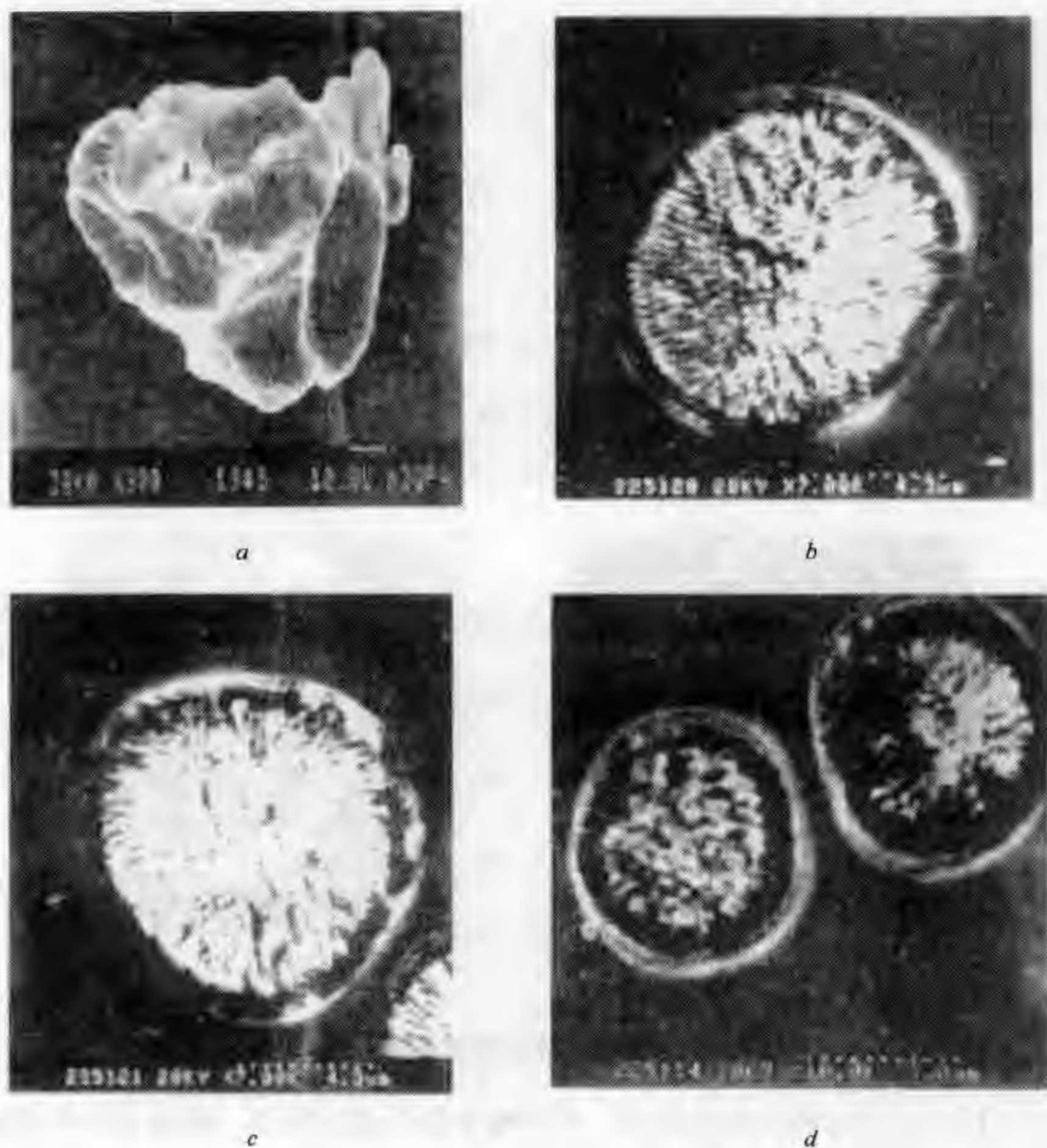


图 6-9 硝酸铵晶体及岩石粉状乳化炸药微观结构
a—普通结晶硝酸铵图；b、c、d—岩石粉状乳化炸药微观结构（W/O）

从微观结构看，同前述是一致的。这表明无论岩石粉状乳化炸药的粒径大小如何，其微观结构基本一致。

B 生产过程对粉状乳化炸药微结构影响分析

从理论上分析，在乳化剂的作用下，岩石粉状乳化炸药的油相和水相在乳化机中被混合乳化成均匀的油包水的乳胶体，然后喷雾制粉。在雾化过程中，假设结晶可以在胶体内任一点率先出现或在多点同时出现，由于硝酸铵在结晶时不形成结晶水，因此未被干燥脱除的水分，会在结晶周围形成饱和硝酸铵水相。根据表面活性剂的作用原理，乳化剂是在油膜和水相之间存在的，它的亲油基团和亲水基团，一端在油相中，一端在水相中。因此，在被雾化的胶体中，受乳化剂亲水基团的影响，结晶产生的饱和水相会向油膜处运动，最终在油膜与结晶之间形成饱和硝酸铵水相层。

微气泡是基质雾化过程中水分蒸发产生的，在水分蒸发、温度下降的同时，硝酸铵迅速发生结晶，并形成“裂隙”。因此，大多数微气泡应集中在硝酸铵的“裂隙”中，与硝

酸铵饱和水相共存。如果“裂隙”中仅有微气泡存在，饱和水相会在吸附力和亲和力的作用下，迅速向“裂隙”中渗透，最终形成共存。对于该结构中松散的结晶形态，形成的过程尚不十分清楚，还有待于进一步观察研究。

在喷雾制粉工艺中，乳胶基质在气流的作用下形成一个锥形薄膜，薄膜不断地膨胀扩大，然后分裂成极细的雾滴。雾滴在具有一定温度的气流中被干燥和固化，形成最终产品。经过这一过程后，粉状乳化炸药仍具有分散均匀的 W/O 型微观结构的原因有两个。其一，当气流与胶体相互作用时，基质的温度为 $100 \sim 110^{\circ}\text{C}$ ，在此温度下的基质具有较好的流动性。基质受到力的作用后主要发生的是形状的变化。分散后的颗粒尺寸是基质中氧化剂分散相粒子尺寸的 $3 \sim 5$ 倍；其二，当形成的薄膜被分裂成小颗粒时，会有一些 W/O 型结构的损坏，但由于乳胶的温度较高，具有流动性，且在表面活性剂的作用下，油膜具有一定的自修复能力，使得颗粒表面包覆的不完整部分得以修复。基于上述原因，喷雾制粉工艺的粉状乳化炸药仍然保持了乳胶基质具有的分散均匀的 W/O 型微观结构。但是，若在乳胶基质处于半固化或完全固化状态下，施加机械力进行破碎，情况就不一样了。此时基质的流动性基本消失，当受到机械剪切时，必定引起油膜的破裂。而此时的油膜已不再具有自修复能力。产生的结果必然是炸药吸湿性增加，爆炸性能下降。吸湿性试验的结果已证明了这一点。因此，粉状乳化炸药 W/O 型微观结构的完好状态除了与众所周知的油膜强度等因素有关外，还与成粉工艺有着密切关系。

PEE 的微观结构与其各种物理化学性能密切相关，为了保证具有优良的爆炸性能和安全性能，在生产过程中应避免该结构的破坏。研究表明，要获得并保持 PEE 的 W/O 型微观结构不被破坏，基质的乳化效果是关键。

6.1.4.2 爆炸性能

粉状乳化炸药 (PEE) 无需添加任何形式的敏化剂，就具有雷管起爆感度，因为在乳胶基质的脱水成粉过程中，内部会产生很多微气泡，主要集中在硝酸铵晶体的“裂隙”中，与硝酸铵饱和水相共存，同时 PEE 的粉体状态使得固体颗粒之间本身就存在空气和间隙，当雷管被激发后，雷管的爆轰波瞬间对临近的药体产生猛烈的压缩，不管是微气泡，还是空气间隙，在被绝热压缩后，都容易成为热点，引发爆炸。不仅具有良好的雷管起爆感度，PEE 同时具有优良的爆炸性能，已经被多次试验和实践所证实。下面给出几种 PEE 的爆炸性能测试结果。

(1) 依托北京矿冶研究总院的技术生产的粉状乳化炸药爆炸性能。表 6-8 列出了 BGRIMM 粉状乳化炸药的爆炸性能。从表中可以看出，BGRIMM 粉状乳化炸药的爆炸性能优于一级岩石乳化炸药和 2 号岩石铵梯炸药。经测试，粉状乳化炸药爆炸后的有毒气体生成量为 42L/kg ，低于国家规定值。

表 6-8 BGRIMM 粉状乳化炸药的爆炸性能

药卷密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/ mm	殉爆距离/ cm	爆炸威力/ mL
0.90 ~ 1.05	4198	18.42	16	352

(2) 南京理工大学研制的粉状乳化炸药的爆炸性能。表 6-9 列出并对比了粉状乳化炸

药、岩石乳化炸药和 2 号岩石铵梯炸药的爆炸性能。

表 6-9 粉状乳化炸药的爆炸性能及其比较

品 种	爆 炸 性 能			
	殉爆距离/cm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/mm	爆炸威力/mL
粉状乳化炸药	5 ~ 10	3700 ~ 4300	15 ~ 18	340 ~ 380
岩石二级乳化炸药	≥ 4	≥ 4500	≥ 16	≥ 320
岩石一级乳化炸药	≥ 3	≥ 3000	≥ 12	≥ 280
2 号岩石铵梯炸药	≥ 3	≥ 3200	≥ 12	≥ 320

由表 6-9 可知, 粉状乳化炸药的爆炸性能远远优于一级岩石乳化炸药的指标, 除爆速略低外, 其余爆炸性能已达到或超过了二级岩石乳化炸药的性能指标, 明显优于 2 号岩石粉状铵梯炸药的性能指标。这是因为固态混合的粉状炸药各成分的颗粒尺寸较大, 一般在几百微米大小, 从而影响了氧化剂与可燃物的混合均匀性。而 PEE 的氧化剂相的粒度仅为 $3 \sim 5 \mu\text{m}$, 且与油相可燃物紧密结合。这是 PEE 具有优良的爆轰性能的内在因素。

(3) 煤矿许用粉状乳化炸药的爆炸性能。陈志明报道的三级煤矿许用粉状乳化炸药的配方和爆炸性能见表 6-10。研究表明, 随着消焰剂含量的增大, 炸药的殉爆值无显著变化。

表 6-10 三级煤矿许用粉状乳化炸药配方和爆炸性能

配方(质量分数)/%		爆 炸 性 能		配方(质量分数)/%		爆 炸 性 能	
NH_4NO_3	65 ~ 75	殉爆距离/cm	5 ~ 12	复合乳化剂	0.3 ~ 1.0	安全性白炮	450g, 0/5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3 ~ 6	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2600 ~ 2900	复合蜡	4 ~ 6	临界直径/mm	10
NaNO_3	3 ~ 15	猛度/mm	10 ~ 13	添加剂 B	1 ~ 2	摩擦、撞击感度	0/25
尿 素	1 ~ 8	做功能力/mL	230 ~ 270	消焰剂	15 ~ 35	管道效应/m	>4
添加剂 A	0 ~ 1	有毒气体/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	40 ~ 50	H_2O	3 ~ 6	储存期/月	>12

6.1.4.3 抗水性能

粉状乳化炸药 (PEE) 的抗水性能, 通常用浸水后的殉爆距离或爆速等性能指标来检验, 即将一定量的 PEE 置于某一深度的水中, 每隔一段时间, 测试炸药的殉爆距离或爆速, 观察爆炸性能随着浸水时间的增加而下降的情况, 以此来判断炸药的抗水性能。另外, 溶损和吸湿性试验也可以用来判断其抗水性能的优劣, 这两种方法都有可取之处。

(1) 以殉爆距离或爆速表述的抗水性能。依托北京矿冶研究总院技术生产的 PEE 的抗水性能测试结果见表 6-11。

表 6-11 BGRIMM 粉状乳化炸药的抗水性能

性 能	浸水时间/h		
	0	24	37
殉爆距离/cm	16	12	10

以南京理工大学技术生产的 PEE 的抗水性能测试结果如表 6-12 所示,其具体操作是将粉状乳化炸药的药卷在 1m 水深的条件下放置,定时测试其爆炸性能。

表 6-12 粉状乳化炸药的抗水性能

浸水时间/h	2	6	10	14	18	24
殉爆距离/cm	8	8	8	6	6	4
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4032	4000	4065	4132	4274	3874

从以上两表中的数据可以看出,尽管不同工艺生产的粉状乳化炸药抗水性能有差别,但是在长时间浸水后仍然具有优良的爆轰性能,说明该类炸药具有较好的抗水性能。

(2) 硝酸铵的溶损试验。通过测试炸药在水中浸泡一定时间后,硝酸铵的溶损量也可以了解炸药的抗水性能,具体操作如下:在一定量的水中浸泡定量的样品,定时测试硝酸铵在水中的溶解量,并计算溶解量占原样品中硝酸铵含量的百分数,测试结果见表 6-13。可以看出,PEE 中硝酸铵的溶损量略高于乳化炸药,而两者又远远低于 2 号岩石铵梯炸药。其原因是 2 号岩石铵梯炸药中的硝酸铵颗粒基本上是处于裸露状态,遇水后很快就溶解了。而粉状乳化炸药的溶损量略高于 EL 乳化炸药是由两方面的原因造成的。其一,对于质量相同的样品,粉状乳化炸药的表面积远远大于 EL 乳化炸药的表面积,因此,与水接触的面积要大得多,溶损量也就有所增加;其二,在制粉过程中部分油膜有轻微的破损,与水接触时油膜内的硝酸铵晶体通过破损的裂纹向水中扩散。从表 6-13 中数据也可以看出粉状乳化炸药仍具有较好的抗水性能。

表 6-13 溶损试验溶解量(质量分数)测定结果 (%)

时间/h	24	48	72	96	120	144
EL 乳化炸药	0.5	0.9	1.1	1.3	1.4	1.5
粉状乳化炸药	2.2	2.4	2.5	2.7	2.8	
2 号岩石铵梯炸药	68.0	85.0	90.0			

(3) 吸湿性实验。工业炸药的抗水性能与防潮性能是相关联的,即如果炸药具有良好的抗水性能,则其防潮性能也同样很好,不易吸湿,因而通过吸湿性实验也可以看出粉状乳化炸药的抗水性能。

试验操作如下:将被测样品置于底部放有 KNO_3 饱和溶液的保干器中,再将保干器放入恒温 50°C 的水浴烘箱内,定时用光学显微镜观察样品形态的变化。选用的样品有:分别用喷雾制粉工艺和机械搅拌成粉工艺制备的两种粉状乳化炸药和粉状硝酸铵。测试结果见表 6-14。

表 6-14 几种样品的吸湿性比较

样品名称	观 察 结 果			
	1h	2h	5h	12h
粉状乳化炸药（喷雾制粉）	无变化	极少数颗粒边上有水珠	水珠尺寸增大	水珠尺寸增大
粉状乳化炸药（搅拌成粉）	无变化	大部分颗粒边上有水珠	水珠尺寸增大	水珠尺寸增大
粉状硝酸铵	颗粒边上有水珠	全部溶解为水溶液		

6.1.4.4 储存稳定性

实践已经表明，粉状乳化炸药（PEE）具有优良的储存稳定性，是较传统脂膏状乳化炸药优越的一个重要方面。由胶体状态变为固体状态后，使系统由一种热力学不稳定体系变为一种较稳定的体系，这是 PEE 储存稳定性得到了明显提高的内在原因。下面给出几种不同配方和工艺生产的 PEE 的储存稳定性测试结果，分别见表 6-15 和表 6-16。

表 6-15 粉状乳化炸药的储存性能

指标名称	储 存 时 间 与 性 能 指 标							
	24h		4 个月		7 个月		8 个月	
	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	爆速 /m·s ⁻¹	殉爆距离 /cm
粉状乳化炸药	4302	5	4302	5	3846	5	3968	5

表 6-16 粉状乳化炸药的储存稳定性

储存时间/月	2	4	6	12
爆速/m·s ⁻¹	4430	4500	4480	4520
殉爆距离/cm	8	8	8	8

从上述各表中的数据可知，尽管生产工艺和配方各有差别，PEE 长时间储存之后爆炸性能只是略微有所下降或几乎不变，因而具有相当好的储存稳定性，这是 PEE 深受用户欢迎的一个重要原因。

6.1.5 粉状乳化炸药的生产与使用安全性

工业炸药要获得广泛的应用，必须具有合理的敏感度，既要能被可靠地起爆也要具有相当的安全性能。在一种新的炸药品种投入市场之前，其爆炸的敏感度应该被全面而准确地了解。因为，如果炸药不具有可靠的起爆性能，就无法在实际中推广应用，反之如果爆炸敏感度过高则不能保证其使用的安全性。粉状乳化炸药在生产、运输、使用 and 储存过程中，不可避免地会受到各种外界能量的作用，如机械撞击、摩擦、挤压、温升等，这些外界能量如果达到或超过炸药的敏感度就有爆炸的危险，因而必须对 PEE 在各种能量作用下的爆炸敏感度有所了解，包括各种机械感度和热感度等。

6.1.5.1 机械感度

炸药的机械感度是指在机械作用下发生爆炸反应的难易程度，机械感度的大小对于生产、使用等过程中的安全防护具有重要意义，通常包括撞击感度、摩擦感度和枪击感度，都已经具有工业测试的标准试验方法。

A 撞击感度

采用固体炸药撞击感度测定法,对 PEE 样品的撞击感度进行测试。每个样品按规定进行两组平行试验,每组 25 发,测定每组试样的爆炸百分数,两组结果若平行一致,以它们的算术平均值作为该试样的撞击感度值,测试结果见表 6-17。

表 6-17 粉状乳化炸药的撞击感度 (%)

样品名称	撞 击 感 度		
	第一组	第二组	第三组
粉状乳化炸药	0	0	0

B 摩擦感度

依据固体炸药摩擦感度测定法,对上述 PEE 样品的摩擦感度进行测试,测试条件:摆角为 96° ;表压为 4.92MPa;药量为 (30 ± 1) mg。每个样品按规定进行两组平行试验,每组 25 发,测定每组试样的爆炸百分数,两组结果若平行一致,以它们的算术平均值作为该试样的摩擦感度值。测试结果见表 6-18。

表 6-18 粉状乳化炸药的摩擦感度 (%)

样品名称	摩 擦 感 度		
	第一组	第二组	第三组
粉状乳化炸药	0	0	0

C 枪击感度

依据炸药枪击感度测定法,用步枪在规定距离直接向一定数量的药包端面射击,以发生爆炸、燃烧药包个数作为该试样的枪击感度。试验条件:试验用枪为 7.62mm 口径半自动步枪;试验用弹为 7.62mm 普通枪弹;枪弹初速为 710 ~ 725m/s;射击距离为 25m;药包规格、质量为 $\phi 40\text{mm} \times 40\text{mm}$ 、50g。每次试验要求依次击中 6 个药包。本试验对 6 个纸包装的粉状乳化炸药进行了枪击,被击中的 6 个药包未发生燃烧和爆炸现象。在另外的一次测试中,用 56 式半自动步枪距离 25m,枪弹击中药包 15 发,均不爆炸,也无燃烧现象。

从上述测试结果可以看出,无论是小药量的撞击感度和摩擦感度试验,还是大药量、强冲击的枪击感度试验,PEE 均较钝感。

对于在机械作用下炸药发生爆炸的机理,目前比较公认的是热点学说,即当炸药受到机械作用时,首先在局部的小区间形成热点,并发生分解。当热点足够多,尺寸足够大,温度足够高时,就可以引起爆炸。也就是说,形成热点是炸药在机械作用下发生爆炸的基本条件。PEE 之所以对机械作用钝感,是因为同其他粉状炸药相比,微观结构不容易形成热点。油包水的乳化体系结构,使之含水量可达 3%,远高于一般粉状炸药不大于 0.5% 的水平,而且这些水均匀地分布在整個乳化体系中。当 PEE 受到机械作用时,油膜与硝酸铵晶体之间存在的饱和硝酸铵水溶液,会迅速将机械作用产生的热量传播、分散,微气泡受到绝热压缩作用产生的热能,也迅速被与其共存的水相吸收、传播,而水相温度上升后变为不饱和溶液,周围的硝酸铵晶体发生溶解,又吸收一部分热量,结果微气泡的温度迅速下降,难以形成热点,从而减小了 PEE 受机械作用时发生爆炸的可能性。由此可见,PEE 的微观结构对外界的能量作用,有较大的缓冲能力。只有当外界的激发能量大到足以克服这种缓冲能力后,才能形成热点,引发爆炸。因此,PEE 的机械感度较低。

6.1.5.2 热感度

A 铁板试验和爆发点测试

依据乳化炸药标准中的热感度测定法，称取 1g 炸药，分为 4 份。将 4 份炸药分别放入铁板上的 4 个圆坑内，将铁板加热至 $200^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 并恒温，同时开始记录时间，观察在 20min 内样品是否出现燃烧或爆炸。每个样品进行 3 次试验。3 次都不出现燃烧或爆炸为合格。

PEE 在整个试验过程中始终呈融熔状态，3 次试验均未出现燃烧或爆炸现象，因此，PEE 对热作用不敏感。这是因为 PEE 的配方中不含任何强氧化剂，油相材料中没有易挥发性成分的缘故。

表 6-19 给出了粉状乳化炸药和部分其他工业炸药的爆发点，从中可以看出，PEE 的热感度与乳化炸药相当，比一般工业炸药如 2 号岩石铵梯炸药等安全。

表 6-19 部分工业炸药的爆发点

炸 药 名 称	粉状乳化炸药	乳化炸药	2 号岩石铵梯炸药	硝化甘油炸药	2 号煤矿炸药
5min 延迟期爆发点/ $^{\circ}\text{C}$	240.7	235.2	186 ~ 230	200 ~ 205	180 ~ 188
5s 延迟期爆发点/ $^{\circ}\text{C}$	326.3	339		222	

另外，采用爆发点 5s 延滞期法，对岩石粉状乳化炸药进行了多次试验，结果表明爆发点范围为 $293 \sim 326^{\circ}\text{C}$ 。

PEE 在受热时，对热不敏感，这取决于 PEE 的微观结构和组分。当受热时，高熔点油相形成的油膜，会将热能传递给饱和硝酸铵的水相层，液相有较高的热传导能力，热量被迅速分散、吸收。同前述一样，温升导致已结晶的硝酸铵的溶解，大量的热被吸收。由于硝酸铵的水溶液几乎没有氧化作用，而高熔点油相又不易挥发和分解，要使它发生燃烧或爆炸，还要进一步使水分挥发，使硝酸铵分解。因此，PEE 具有较好的热稳定性。

B 真空安定性

为了确定 PEE 配方的安定性，按照火工品药剂真空安定性试验水银压力计测定法进行了试验。即将一定量的试样在定容、恒温和真空条件下进行热分解，利用水银压力计测量所产生气体的压力变化，然后根据理想气体状态方程换算成标准状态下的体积。释放的气体量越少，炸药的安定性越好。试验的条件： 100°C 、48h、药量为 2g。试验结果表明，气体量仅为 0.07mL/g 。

美国海军规定气体量不大于 2.0mL/g 的炸药为合格，国际上通常也采用这一标准。从测试结果可见，PEE 的产气量远小于国外标准规定的指标。因此 PEE 具有很好的安定性。试验结果符合该炸药具有优良的储存稳定性的实际情况。

C 燃烧转爆轰

燃烧转爆轰（deflagration to detonation transition，简称 DDT）的敏感性，反应了在热源或明火作用下，PEE 由燃烧转变为爆轰的难易程度和可能性，了解 PEE 的这项性能对于安全生产和使用具有重要意义。图 6-10 所示为测试 PEE 燃烧转爆轰的实验装置，即密封

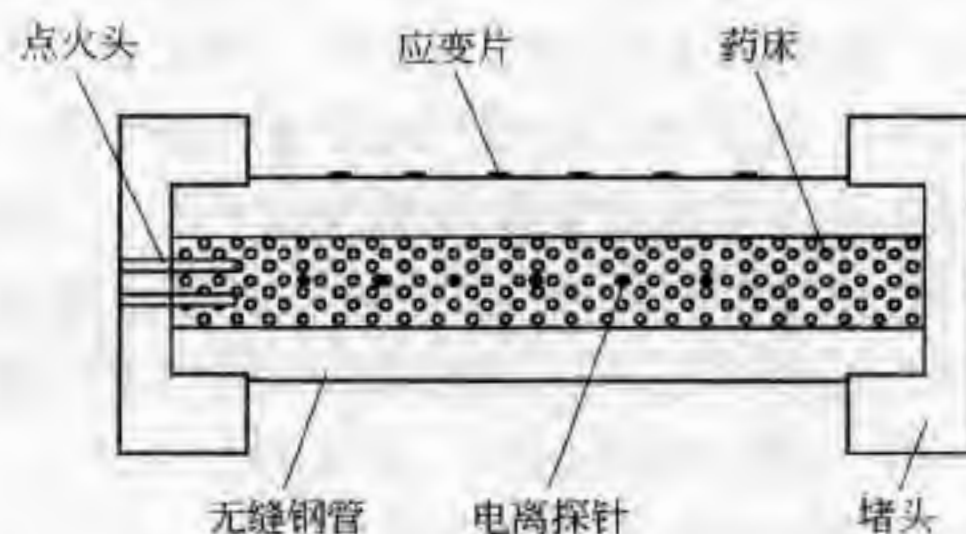


图 6-10 DDT 结构管示意图

的 DDT 无缝钢管。图 6-11 给出了被测试炸药发生爆轰后的 DDT 管碎片。

a 燃烧转爆轰的敏感性

(1) 无约束条件下 PEE 的燃烧。样品的平均粒径分别为 $92\mu\text{m}$ 和 $130\mu\text{m}$ ，质量分别为 10g、30g、50g。将样品置于裸露的铅板上，采用电阻丝和点火药两种方式点火，结果表明各样品的燃烧情况基本一样。

当电阻丝的温度大约在 150°C 时，电阻丝附近的样品开始冒烟、熔化；

当电阻丝温度升至 280°C 左右，样品着火燃烧。燃烧向远离电阻丝方向的传递很困难，一旦停止供热，样品的燃烧很快熄灭；即使电阻丝持续供热，与电阻丝直接接触的药品燃烧完之后，燃烧也立刻停止。采用点火药包点火时，结果与电阻丝加热基本类似。点火药包无法像电阻丝那样持续供热，随着其燃烧结束，与之接触的样品的燃烧也很快熄灭。

总之，PEE 的着火温度在 $280 \sim 310^{\circ}\text{C}$ 之间，在获得外界持续、足够的供热情况下，PEE 才能在没有约束条件下持续燃烧；没有了外界的供热，PEE 不能自持燃烧。

(2) 弱约束条件下 PEE 的燃烧。样品平均粒径为 $68\mu\text{m}$ ，包括含铝粉和不含铝粉两种。约束强度：内径和外径分别为 39mm 和 45mm 的 DDT 管的抗拉强度为 0.0812GPa；内径和外径分别为 49mm 和 55mm 的 DDT 管的抗拉强度为 0.0676GPa。弱约束条件下实验结果见表 6-20。

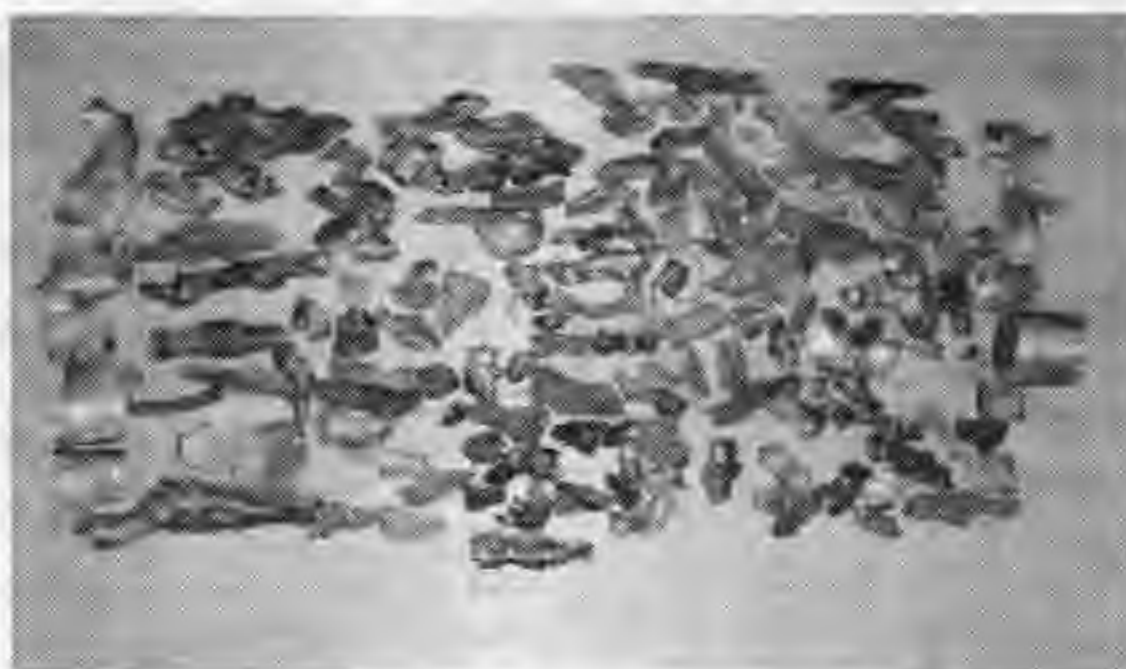


图 6-11 爆轰后 DDT 管碎片

表 6-20 弱约束条件下 PEE 燃烧转爆轰实验结果

实验编号	样 品		DDT 管			实 验 现 象
	装填密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	铝粉含量 $\text{}/\%$	内径 $\text{}/\text{mm}$	外径 $\text{}/\text{mm}$	长度 $\text{}/\text{mm}$	
1	0.82		39	45	300	全部燃烧，DDT 管有微弱的膨胀变形
2	0.82		39	45	550	燃烧一半后停止，DDT 管没有变化
3	0.86		49	55	550	DDT 管堵头被冲开，发现部分未燃烧残渣
4	0.82	4	39	45	300	DDT 管堵头被冲开，有未燃烧残渣
5	0.83	4	39	45	550	DDT 管被撕裂，管壁发现未燃烧残渣痕迹
6	0.86	8	39	45	300	全部燃烧，DDT 管堵头被冲开
7	0.86	12	49	55	550	DDT 管被撕裂，有未燃烧残渣

注：1、2、3 为不加入铝粉的 PEE；4、5、6、7 为加入铝粉的 PEE；实验全部未发生爆轰。

实验表明，在弱约束条件下，含铝粉的 PEE 比不含铝粉时燃烧得剧烈，铝粉含量小于 4% 时，差别不明显，大于 8% 时燃烧加剧，但都没有发生 DDT 现象。这主要是由于在达到爆轰以前，管内燃烧压力超过了管壁的抗拉强度，将 DDT 管撕裂，从而使压力陡减，燃烧速度变缓无法成长为爆轰反应。

(3) 强约束条件下 PEE 的 DDT。内径和外径分别为 27mm 和 45mm 的 DDT 管抗拉强

度为 0.21GPa；内径和外径分别为 37mm 和 55mm 时抗拉强度为 0.18GPa。实验结果表明，样品的铝粉含量大于 8% 时，DDT 的敏感性显著提高，如表 6-21 所示。铝粉的加入可以增加 PEE 的燃烧速度，使单位质量的 PEE 放热量明显增加。没有铝粉等增热剂的加入，粉状乳化炸药的 DDT 敏感性很低。

表 6-21 强约束条件下 PEE 燃烧转爆轰实验结果

实验编号	样 品		DDT 管			实 验 现 象
	装填密度 /g·cm ⁻³	铝粉含量 /%	内径 /mm	外径 /mm	长度 /mm	
1	0.86		27	45	550	全部燃烧，DDT 管有膨胀变形
2	0.88		37	55	550	管堵头被冲开，未发现剩余残渣
3	0.85	8	37	55	550	DDT 管被炸碎，管壁未发现剩余残渣
4	0.86	8	27	45	550	DDT 管被炸碎，管壁未发现剩余残渣
5	0.88	10	27	45	550	DDT 管被炸碎，管壁未发现剩余残渣
6	0.88	10	37	55	550	DDT 管被炸碎，管壁未发现剩余残渣

注：1. 1、2 为不加入铝粉 PEE；3、4、5、6 为加入铝粉 PEE；

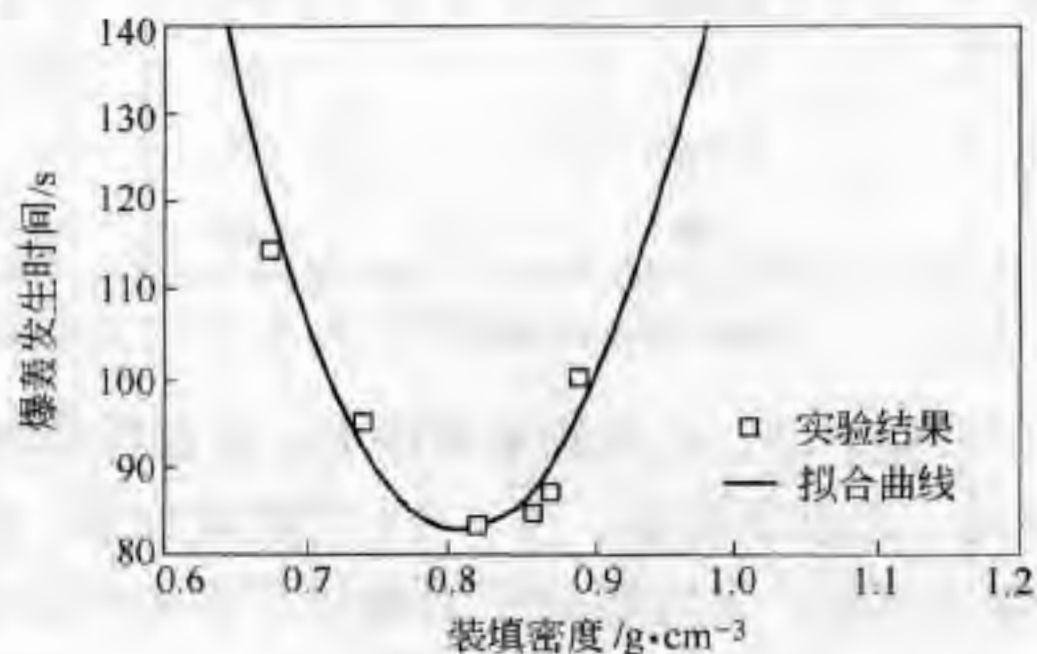
2. 1、2 未发生爆轰；3~6 发生爆轰。

在强约束条件下，铝粉含量 8% 的 PEE，装填密度 0.55 ~ 0.93g/cm³ 的 DDT 实验结果见表 6-22。

表 6-22 不同密度下 PEE 燃烧转爆轰实验结果

实验编号	装填密度/g·cm ⁻³	是否发生爆轰	爆轰发生时间/s	实验现象
1	0.55	未发生		样品未完全燃烧
2	0.68	发 生	115	DDT 管被炸碎
3	0.74	发 生	95	DDT 管被炸碎
4	0.82	发 生	83	DDT 管被炸碎
5	0.86	发 生	85	DDT 管被炸碎
6	0.87	发 生	87	DDT 管被炸碎
7	0.89	发 生	102	DDT 管被炸碎
8	0.93	未发生		样品未完全燃烧

表 6-22 中的“爆轰发生时间”指的是从电阻丝通电开始计时，到 DDT 管发生爆轰为止的这段时间，与诱导爆轰时间的概念不同，其值越小，样品对 DDT 的敏感性越大。对装填密度与爆轰发生时间作拟合曲线，如图 6-12 所示。从图中曲线可知，PEE 样品对 DDT 的敏感性与装填密度有关，随着密度的增加 DDT 的敏感性先增加后减小，存在一个 DDT 比较敏感的密度区间 0.78 ~ 0.87g/cm³，装填密度落在该区间时容易发生 DDT 现象。



用多孔药床的 DDT 机理进行解释，当 图 6-12 装填密度与爆轰发生时间关系拟合曲线

装填密度适宜时,药床具有一定的透气性,气体产物容易渗透,燃烧表面积增加,气体释放速率加快,有利于爆轰的形成;当装填密度过小时,药床透气性过大,单位体积内的药量太小,降低了气体产物的释放速率,药床内不能形成足够的压力,同时由于火焰区长度增加,使已燃区能量损失过大,不利于爆轰的形成;当装填密度过大时,药床不易渗透,不能形成有效的对流燃烧,气体产物的释放速率很低,不利于已燃区压力的增长,很难形成爆轰。

图 6-13 给出 PEE 的平均粒径与爆轰发生时间的拟合曲线。由曲线可知,在密度相同 ($0.86\text{g}/\text{cm}^3$) 的情况下,随着平均粒径的增加,DDT 敏感性减小。

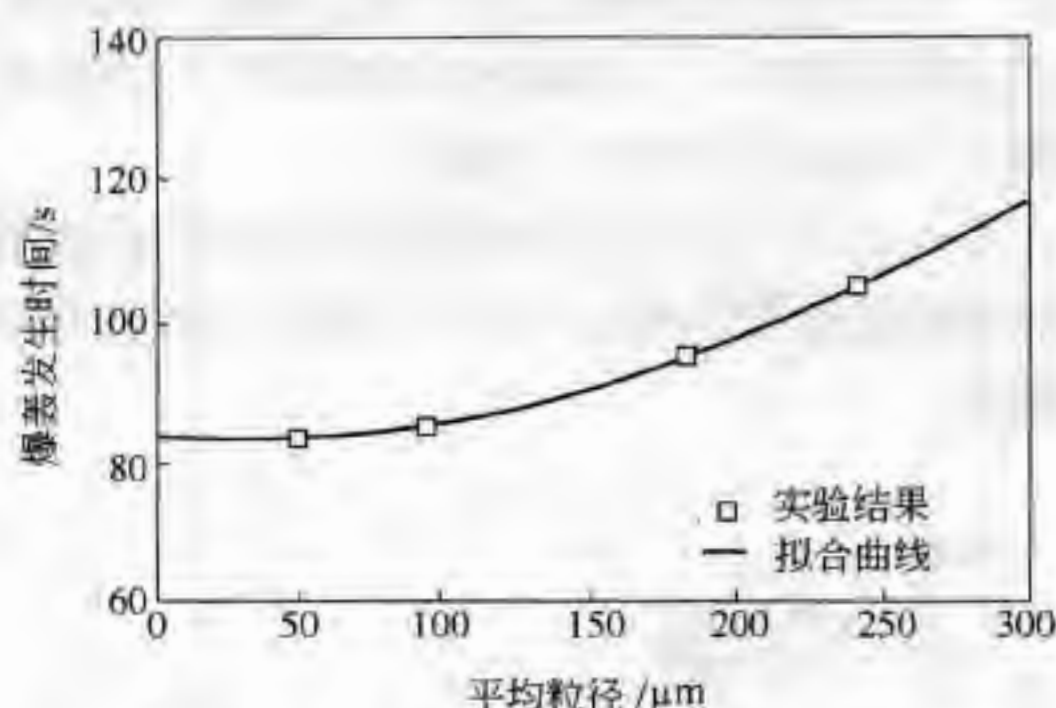


图 6-13 平均粒径与爆轰发生时间的拟合曲线

b 燃烧转爆轰的实验测试及分析

应变片的记录结果和测试数据表明,药床燃烧作用产生压缩波,随燃烧反应的加剧,药床中压力增加,使压缩波不断增强,并连续加速传播,在一定时刻转变为冲击波。从药床底部多次测得的压力波形对比可见,尽管样品的装填密度不同,粒径不同,但压力波形的变化规律却是基本相似的。表现为压力信号都首先有一小段时间的增长,说明药床都存在一个由被压缩到压实的过程。

图 6-14 给出了燃烧波阵面在管内的传播规律,展现了药床从低速对流燃烧发展到稳态爆轰的全过程,结合燃烧波阵面平均传播速度的测试数据,可将其发展历程分为速度不断增加的对流燃烧和稳态爆轰两个阶段,这两个阶段的交点对应的位置正是临界爆轰发生点。在对流燃烧阶段,燃烧波传播速度较低,波阵面位置与时间的关系曲线近似于指数形式;而在稳态爆轰阶段,化学反应区在前导冲击波的引导下,以稳定的速度向未燃药区传播,波阵面位置与时间的关系曲线是线性的。

图 6-15 给出三种粒度药粉的诱导爆轰距离随装填密度的变化关系。由图 6-15 可看出,各粒度实验结果的拟合曲线都呈“U”形变化,都有一个密度范围最容易发生燃烧转爆轰现象,并且这个密度变化范围几乎是一样的。在相同密度下,三种粒度的诱导爆轰距离变

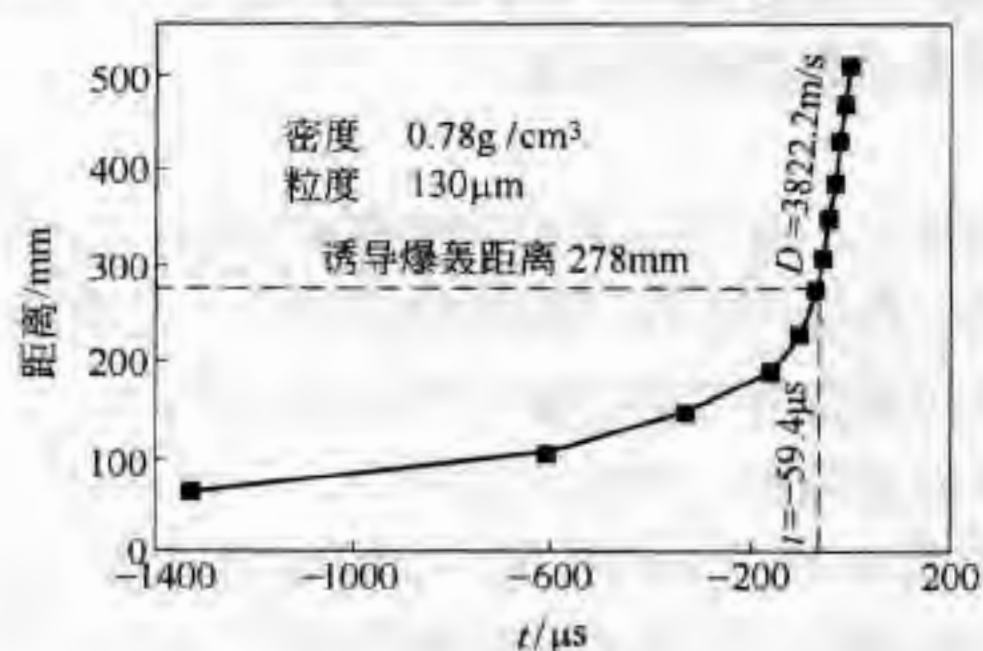


图 6-14 燃烧波阵面传播轨迹

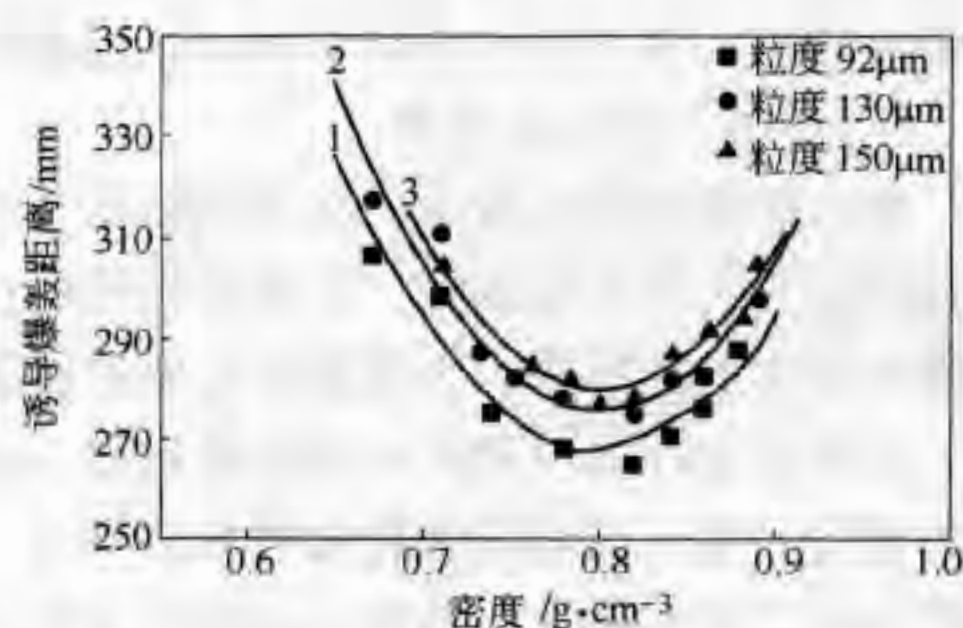


图 6-15 不同粒径药床的诱导爆轰距离对比
1—92 μm 曲线; 2—130 μm 曲线; 3—150 μm 曲线

化虽然不大,但呈现出一定的变化规律,即:密度相同时,诱导爆轰距离随着粒径减小而减小,也即粒径越小越容易发生燃烧转爆轰现象。这符合多孔药床的对流燃烧特征,因为相同密度的药床,其孔隙度是相同的,粒径越小,单位体积内药粒的总比表面积越大,越有利于燃烧并易于转变为爆轰。

图6-16所示为根据测试数据绘制的装填密度 0.78g/cm^3 、平均粒径 $130\mu\text{m}$ 药床的压缩波和燃烧波传播轨迹。图6-17所示为该药床内不同位置处压缩波和燃烧波的平均传播速度曲线。

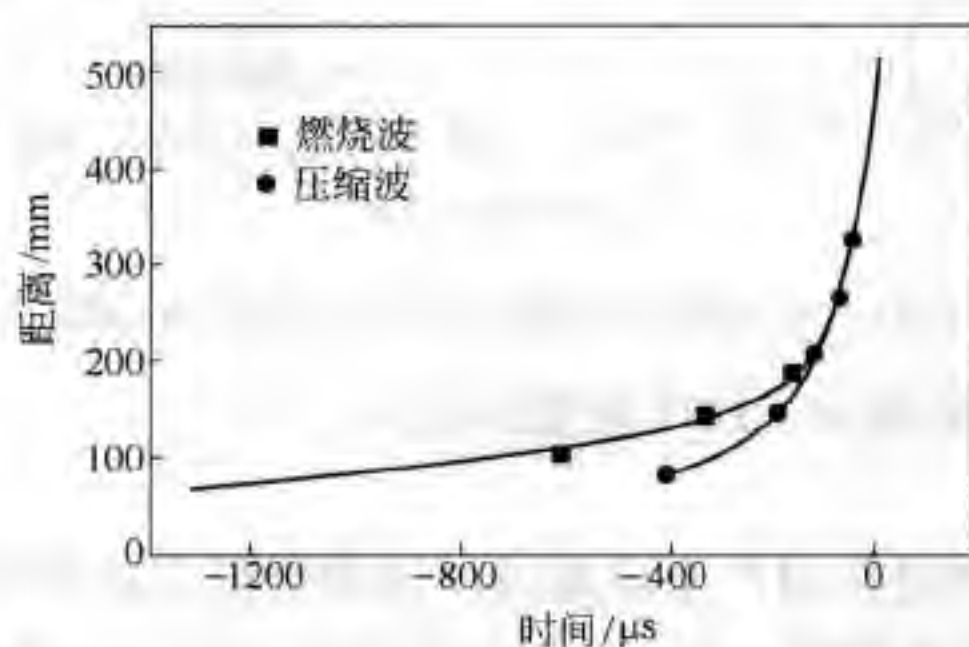


图 6-16 燃烧波和压缩波传播轨迹

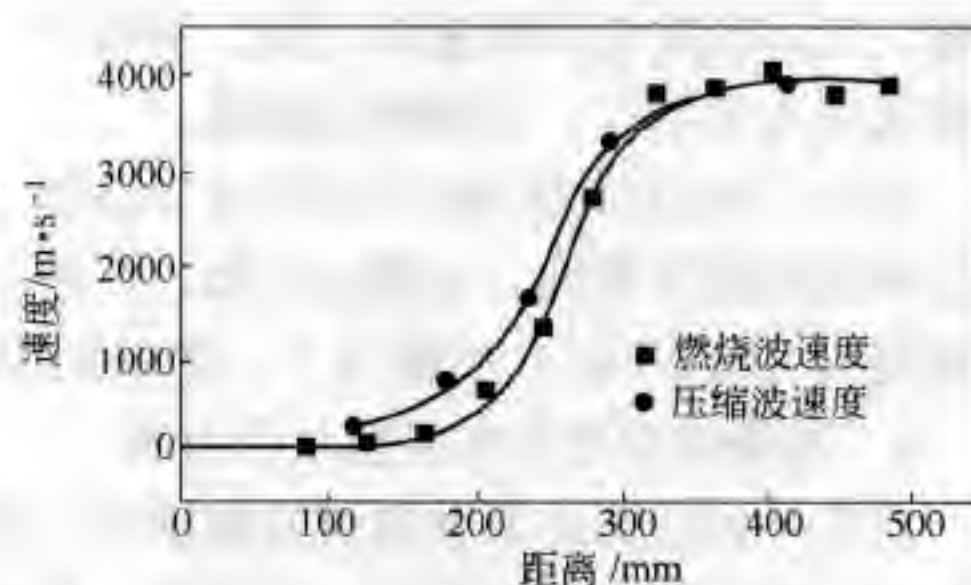


图 6-17 药床内燃烧波和压缩波速度的变化

结合图6-16和图6-17,可以将粉状乳化炸药的燃烧转爆轰过程分为以下几个阶段:(1)缓慢对流燃烧阶段。该阶段内,多孔药床被点燃后,很快开始对流燃烧,燃烧波以近似线性速度增长方式向前传播,传播速度很慢,速度增长不大;(2)压缩对流燃烧阶段。当缓慢对流燃烧进行了一段时间后,燃烧气体产物使已燃区压力增长到一定值,在燃烧波后面产生了具有一定强度并向未燃药区传播的压缩波。在压缩波的驱动作用下,药床进入了压缩燃烧阶段,这个阶段燃烧波以指数形式向前加速传播,压缩波和燃烧波的速度也是以指数形式迅速增长;(3)冲击波转变为爆轰波阶段。压缩波不断加速向未燃药区传播,在某一时刻,压缩波速度超过了材料的基体音速,形成冲击波(强压缩波)。由图6-16和图6-17可以看出,压缩波速度达到药床基体音速时,其位置仍在燃烧波的后面,说明冲击波形成于燃烧波之后。冲击波形成后,以更快的速度追赶燃烧波,并在很短的时间内赶上了燃烧波,这时冲击波和燃烧波的速度都已达到了爆轰速度,即药床开始爆轰;(4)稳态爆轰阶段。冲击波引导化学反应区以稳定的速度向未燃炸药传播。

6.1.5.3 静电安全性

静电燃爆事故的发生,必须同时具备三个条件:一是产生并积累足够静电荷,使局部场强超过介质的击穿场强,发生静电放电;二是工作场所存在可燃性混合物,并且浓度处于爆炸发生的范围内;三是静电放电的能量超过可燃性混合物的最小静电着火能量。

粉状乳化炸药(PEE)的药体是细小的固体粉状颗粒,在生产过程中,一般会有一定量的粉尘产生。这些微细粉尘颗粒表面由一层有机高分子油膜包覆,因此绝缘程度较高。在机械或气流作用下,药体与容器或管壁发生的接触-分离和摩擦过程等相对运动而带上静电荷,当静电积累达到一定程度,使静电场强达到或超过粉体的击穿场强时,就会被击穿,从而发生静电放电。同时,PEE作为一种含能材料,一旦引起静电放电,就有可能点

燃炸药从而引发事故。经验和教训都已经表明,静电是炸药特别是粉状炸药和起爆器材生产安全的重要隐患之一。

要想了解 PEE 生产过程中的静电安全性,就必须对生产过程中的静电积累、粉尘的最小点火能量,以及粉尘的爆炸特性有所了解,从而对其做出安全评估。

粉尘起电的难易程度和静电积累情况,取决于其静电特性参数,如果是易起电物质必然从这些参数反映出来,因而必须首先了解 PEE 粉尘的静电特性参数。

A 静电特性参数的测定

粉体在气流或机械作用下与其他物质如管壁发生相对运动时,就会造成静电荷的产生和积累。同时,随着带电量的增加,粉体内部电荷又会因为相互排斥而逐渐流散。表征粉体静电积累和流散最重要的参数有相对介电常数 ϵ_r 、半衰期 $t_{1/2}$ 、放电时间常数 τ 和体积电阻率 ρ 等,其中 τ 表示物质带电后电荷流散的难易程度。通过一定手段测定物质的 ϵ_r 和 $t_{1/2}$ 之后,就可以推导出 τ 和 ρ ,从而了解其静电性能。

分别测定 PEE 的相对介电常数 ϵ_r 和半衰期 $t_{1/2}$,再计算其放电时间常数 τ 和体积电阻率 ρ (具体测定方法请参阅相关文献)。经测定,PEE 的相对介电常数 $\epsilon_r = 2.92$,表 6-23 给出了湿度分别为 26% 和 70% 的条件下测定的 PEE 的半衰期 $t_{1/2}$ 。经过计算,在环境湿度 $RH = 26\%$ 时, $\tau = 83272\text{s}$, $\rho = 3.22 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$; 当 $RH = 70\%$ 时, $\tau = 16187\text{s}$, $\rho = 6.26 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{m}$ 。由于高分子物质的相对介电常数 ϵ_r 差距并不是很大,因此,物质的体积电阻率 ρ 在很大程度上可表征其静电起电和静电积累的能力。表 6-24 给出部分物质的相对介电常数和体积电阻率,通过比较可以了解 PEE 的静电特性大小。

表 6-23 粉状乳化炸药半衰期测定结果

$RH/\%$	t_0	V_0/V	t_1	V_1/V	$t_{1/2}/\text{s}$
26	15 : 10	-3200	07 : 12 (第二日)	-1600	57720
70	15 : 18	-800	18 : 25	-400	11220

表 6-24 部分物质的相对介电常数与体积电阻率

物 质	聚氯乙烯	石英玻璃	聚乙烯	石 蜡	地 蜡	聚四氟乙烯	粉状乳化炸药
相对介电常数 ϵ_r	2.8 ~ 3.6	3.6	2.25 ~ 3.25	1.9 ~ 2.5	2.1 ~ 2.4	3.14	2.92
电阻率/ $\Omega \cdot \text{m}$	$10^{14} \sim 10^{15}$	10^{14}	$< 10^{14}$	$> 10^9$	10^{13}	$> 10^{16}$	$> 10^{14}$

一般认为, PVC 是具有极强起电能力的物质。在 PVC 粉体气力输送试验中,测到的最大质量电量密度达 10^{-5}C/kg 以上,并常能检测到微安级以上的放电电流。从表 6-24 可见,粉状乳化炸药的体积电阻率和放电时间常数都与 PVC 基本相当,因此可以推测,粉状乳化炸药也是易起电物质。

B PEE 气流输送过程中的起电测定

气流输送过程中的环境因素和工艺技术条件都对 PEE 的静电起电有重要影响,考察不同环境和工艺技术条件下 PEE 的静电起电能力,找出静电起电的影响因素,就可以通过调节它们的大小来控制 PEE 生产输送过程的起电多少,尽量缓解物料带电,提高生产的静电安全性。

试验测定了不同的气流速度、环境湿度,以及不同的输送管路长度和材料条件下,

PEE 质量电量密度, 结果如图 6-18 所示, 图 6-19 为测定装置示意图, 具体试验方法和操作过程请参阅相关文献。

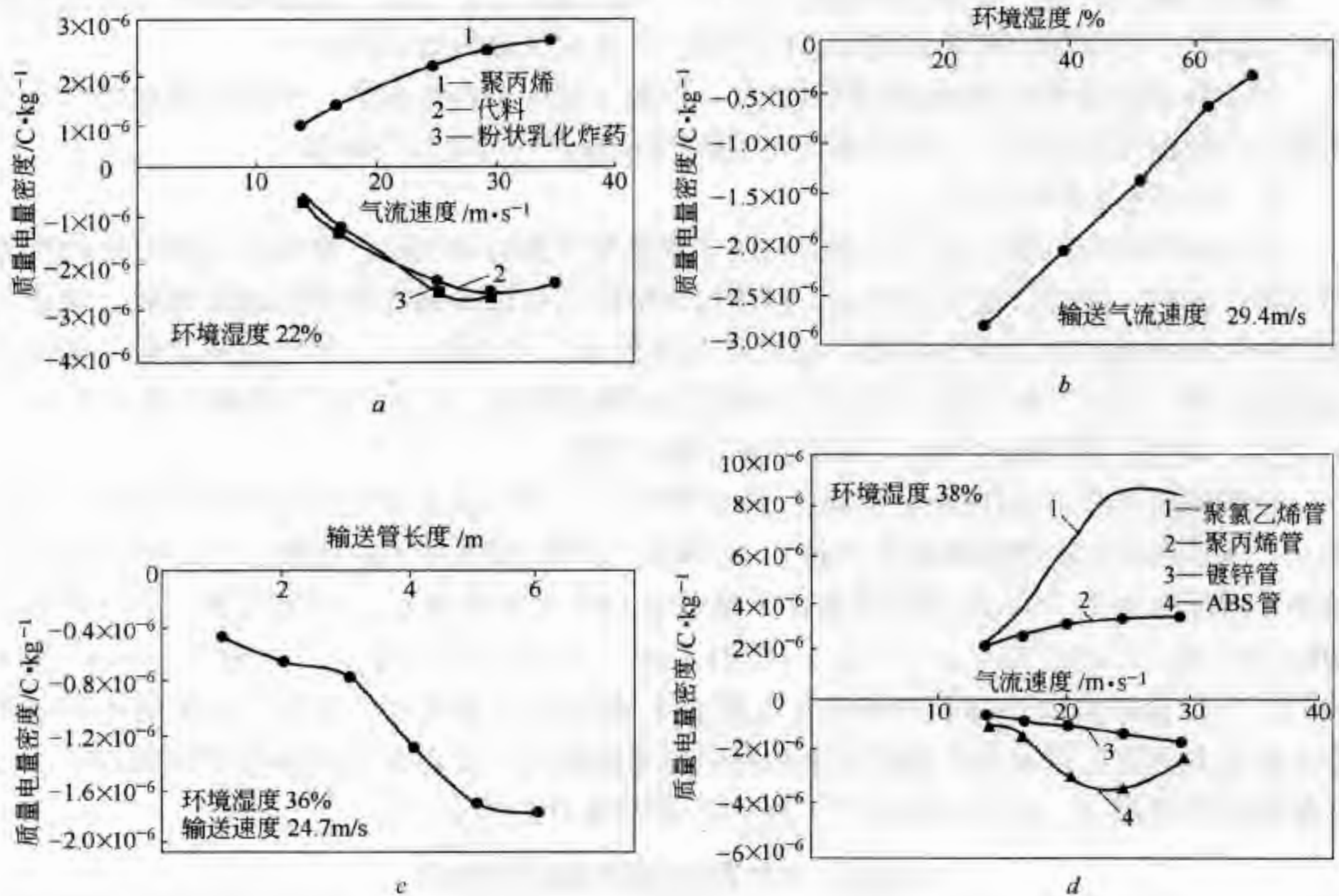


图 6-18 PEE 质量电量密度与各影响因素的关系曲线

a—质量电量密度—气流速度曲线; b—质量电量密度—环境湿度曲线
c—质量电量密度—输送管长度曲线; d—质量电量密度与管路材料的关系

从上述图线可以看出, 输送气流速度的变化对物料的质量电量密度有着重要的影响, 随着气流速度增大, 物料的质量电量密度也增大。但当气流速度大到一定程度后, 物料的质量电量密度的增加就极为有限甚至开始减小, 其原因在于随气流速度增大, 摩擦加剧, 带电增加。PEE 的质量电量密度可达到 $-2.62 \times 10^{-6} C/kg$, 另据测定, 在这一过程中, PEE 的带电电压可达 $-7500V$ 。说明 PEE 在气流作用下, 在铁制管路中运动时, 容易带上较多的负电荷。当带电达到一定程度后, 相同符号的电荷相互排斥而使电荷流散, 带电与电荷流散达到平衡。随着环境湿度即输送气流的湿度增大, 物料的质量电量密度呈减小的趋

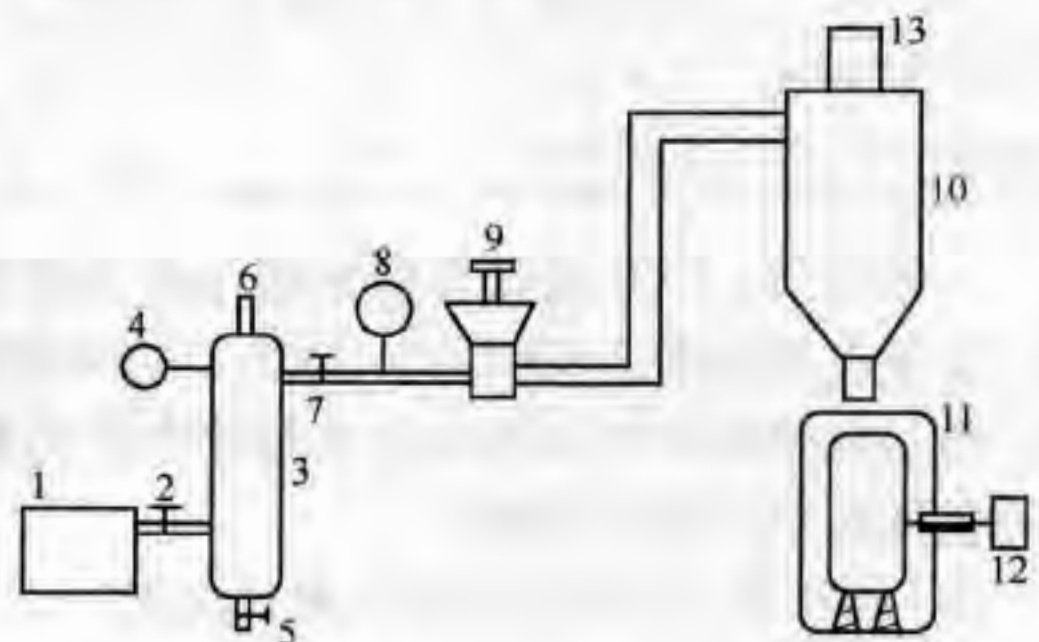


图 6-19 粉体质量电量密度测定装置

1—空压机; 2—阀门; 3—储气罐; 4—压力表;
5—排气阀; 6—泄压阀; 7—控制阀; 8—低气
压表; 9—加料器; 10—旋风装置; 11—法拉
第筒; 12—集电极; 13—除尘袋

势,当湿度超过 60% 后,物料的质量电量密度降到很小,这与湿度增大,空气电导率增加有关。随着输送管长度增大,物料的质量电量密度增大,但当长度增加到一定值(在本实验条件下约为 6m)后,物料的质量电量密度基本上保持不变,此时带电与电荷流散达到平衡。而在与不同材料的摩擦中,不但粉体的起电强度不同,带电符号也有不同。对于带电强度,使用 PVC 管路时,起电最强,带电电压可达 20000V 以上,质量电量密度超过 $8 \times 10^{-6} \text{C/kg}$ 。

C PEE 生产的静电安全性评价

PEE 静电火花感度(用最小静电着火能表示)及其在气流中发生静电起电的影响因素,生产中可能出现的最大静电火花能量等物理量,对其生产中的静电安全评价至关重要。即,要评价粉状乳化炸药生产线的静电安全性,必须考察这种炸药的最小静电着火能 $E_{0.01}$ 和工艺中可能出现的最大静电放电火花能量 $E_{\max}$ 。如果 $E_{0.01} > E_{\max}$,则认为生产过程是安全的,否则,就可能是危险的。

a 最小静电着火能

PEE 最小静电着火能 $E_{0.01}$ 是根据其静电火花感度 E_{50} 计算的。计算公式为:

$$E_{0.01} = 0.05 E_{50} \quad (6-1)$$

根据不同的测试对象、测试条件和环境,静电火花感度测试采用的方法和装置也不同。参照我国起爆药静电感度测试的行业标准,采用 JGY-50 型静电火花感度仪测定 PEE 的静电火花感度。

静电感度的测定结果受电极间距、串联电阻、放电电容、环境湿度等诸多因素影响,因此应预先进行条件试验,找出样品发火的最敏感条件,以在此条件下的静电感度测试结果作为静电安全性评估的依据。根据条件试验的结果,考虑到测试装置耐压限制,采用如下条件进行测试:

电容 $(0.22 \pm 0.05) \mu\text{F}$; 电极间隙 0.50mm; 电阻 $(130 \pm 0.05) \text{k}\Omega$; 极性为负极; 温度 15°C ; 湿度 35%; 试验电压 $(10.0 \pm 0.5) \text{kV}$ 。测试 25 发,全部没有发火,即发火百分数为 0%。

将上述数据代入电极极间能量计算式 (6-2):

$$E = CU^2/2 \quad (6-2)$$

式中 C ——放电电容;

U ——充电电压。

计算得到极间能量 $E = 11000 \text{mJ}$, 串联 $130 \text{k}\Omega$ 电阻时的能量损失按 80% E 估算, PEE 静电火花感度 $E_{50} > 20\% E = 2200 \text{mJ}$, $E_{0.01} > 110 \text{mJ}$, 说明在该试验条件下,点火能量低于 110mJ 时,样品不能被静电火花点燃。

另外,静电火花感度测定结果如下:

依据火工品药剂静电火花感度测定法,使炸药试样受到一定能量的尖端放电的电火花作用,观察试样是否引爆。试验条件:电容为 $(10000 \pm 500) \text{pF}$; 间隙为 0.12mm; 串联电阻为 $0 \text{k}\Omega$; 针电极极性为负极; 充电电压为 20kV; 样品量为 30mg。以上述条件即 2J 的放电能量对 PEE 样品进行静电火花感度测试,共测 25 发,未出现冒烟、燃烧和爆炸现象。而 TNT100% 发火率的最小电火花能量为 0.374J。

b 工艺中最大静电放电火花能量 $E_{\max}$

由于 PEE 是电阻率极高的绝缘体,与导体的静电放电不同,不是一次性将电荷放完,故不能由其所带静电电量和静电电位直接计算得到静电火花放电能量。但是,可以从放电电流间接计算静电火花电量,放电电流的测量和火花电量的计算请参阅相关文献,表 6-25 给出了放电电流的测量结果。

表 6-25 放电电流测试结果

探 测 部 位		管入口处	管中段	接料口处
探极电流/ μA	一般值	0.001 ~ 0.007	0.003 ~ 0.01	0.003 ~ 0.09
	最大值	0.0073	0.018	0.092

火花电量的大小不但与空间的电位和电量密度有关,而且与探极端部的曲率有关。在介质条件确定的情况下,探极端部尖锐时,容易发生击穿放电,但由于放电频率高,每次的放电电量小;探极端部曲率半径大时,火花频率低,但每次放电量大。曲率半径超过一定值后,则不能发生击穿放电,测不到电火花。因此,采用半径不同的球电极,最后可以测得最大放电火花电量。由于带电介质在工艺过程中将和设备内部各种曲率的凸出表面接触,因此可以将探测到的最大放电火花电量作为设备内可能出现的最大可能放电火花电量,并以此为基础,判断生产过程中的静电安全性。为此,曹海峰等人做了如下计算:

分别采用不同直径的铜制球状探极,测定 PEE 在气流中的静电放电电流。试验条件为气流速度 29.4m/s,环境湿度 24%,温度 12℃,测试装置对地电容为 61.40pF。其探极直径与探极电流的关系见表 6-26。

表 6-26 不同探极直径的最大电流测试结果

探极直径/mm	2	4	6	8	10
最大电流/ μA	-0.006	-0.012	-0.048	-0.092	0

结果表明,当使用直径为 8mm 的球状探极时,测到的放电电流最大,为 $-0.092\mu\text{A}$;此时的放电电量也最大,为 $-0.287\mu\text{C}$ 。计算得出最大静电放电火花能量 $E_{\max} = 0.67\text{mJ}$ 。

另外,倪欧琪采用《起爆药实验》中静电积累的测定法进行试验,将一定量的药剂沿规定材料制成的滑槽,以一定的角度下滑,此时因摩擦而产生静电,通过测定药剂落入接药盒时的静电电位,来相对比较药剂的静电积累。

试验条件:试验设备是由兵器工业总公司 213 所生产的专用设备;采用的滑槽分别由不锈钢、铝板、涂虫胶漆的中性包装纸板和防静电胶板制成;滑槽的角度为 $45^\circ \pm 1^\circ$;药量为 10g;相对湿度 65%。

每个样品平行进行 4 次静电电位(最大值)测定,以其算术平均值作为该样品的静电积累测定结果,见表 6-27。与此同时,测定了 2 号岩石铵梯炸药的静电积累,以作对照。

表 6-27 静电积累测试结果

样品名称	各种材料滑槽的表面积累电位/V			
	铝 槽	不锈钢槽	导电橡胶槽	纸 槽
粉状乳化炸药	40	36	53	26
2 号岩石铵梯炸药	220	192	256	356

从表6-27的结果可见, PEE与各种材料摩擦时引起的静电积累远小于2号岩石铵梯炸药, 因此, 产生静电火花的可能性也就小得多。

c 工业现场的静电测试

考虑到北方冬季环境湿度相当低, 一般都在30%以下, 静电积累可能较为严重, 因此, 曹海峰选择冬季在辽宁某炸药厂的ML-2型粉状乳化炸药生产线进行现场测试工作。测定结果见表6-28。

表 6-28 工业现场静电测试结果

项 目	电压/V	法拉第筒电位/V	物料质量/kg	质量电量密度/C · kg ⁻¹
大塔下料口	-60	-220	0.95	-4.3×10^{-8}
旋风下料口	-80	-240	0.54	-8.2×10^{-8}
成品下料口	-60	-440	1.80	-4.1×10^{-8}

由上述试验和现场静电测试可知, PEE的最小静电点火能大于110mJ, 而其在气流中的最大静电火花能量仅为0.67mJ, 也即 $E_{0.01} > 110\text{mJ} > 0.67\text{mJ} = E_{\max}$, 按静电安全判别标准, PEE在气流中起电后, 即使发生静电击穿而形成火花放电, 也不会被静电火花点燃而形成静电燃爆事故。在工业现场测试中, 物料带电后的静电电压还不到-100V, 质量电量密度约为 10^{-8}C/kg 数量级, 远比气流试验中的小, 很难发生静电放电; 对于人体带电, 按极端情况估算, 静电电压为10kV, 电容500pF, 人体静电的能量为25mJ, 也小于PEE的最小静电着火能。因此, PEE在工业生产过程中, 不会因静电引发燃爆事故, 对静电是安全的。

另外, 康廷璋等人通过对PEE的着火温度(MIT)、着火能量(MIE)、粉尘爆炸浓度下限(MEC)以及最大爆炸压力($P_{\max}$)的系统研究也发现, PEE的粉尘爆炸安全性比普通含能材料好, 表6-29是部分可燃性粉尘的爆炸安全性参数。可以看出, PEE的最低着火温度为290℃, 远远高于130℃的制造工艺温度, 而678MJ的最小着火能也远大于一般感应能量, 加上乳胶基质成粉后很快被冷风冷却并带离制粉塔, 因此就粉尘爆炸而言, 工艺是安全的。

表 6-29 粉状乳化炸药与部分可燃性粉尘的爆炸安全性参数

名 称	MIT /℃	MEC /g · m ⁻³	MIE /MJ	$P_{\max}$ /MPa	名 称	MIT /℃	MEC /g · m ⁻³	MIE /MJ	$P_{\max}$ /MPa
粉状乳化炸药	290	1330	678	0.287	大米淀粉	360	60	>100	0.74
玉米淀粉	380	40	38	0.67	亚麻粉尘	400	65	7	0.57
小麦淀粉	380	100		0.55	烟煤(V29%)	600	35		0.80

6.1.5.4 PEE 粉尘爆炸的可能性分析

PEE生产过程中的安全性除了与静电放电有关外, 还与粉尘本身的爆炸特性有关, 因而, 考察PEE粉尘的爆炸特性具有同样重要意义。

A 粉尘最大爆炸压力 $P_{\max}$ 及其上升速率 (dP/dt) 的测试

实验装置如图6-20所示, 主要由测试系统、20L爆炸罐和点火仪等3部分组成, 测试样品为北京矿冶研究总院采用旋转闪蒸法制备的PEE。

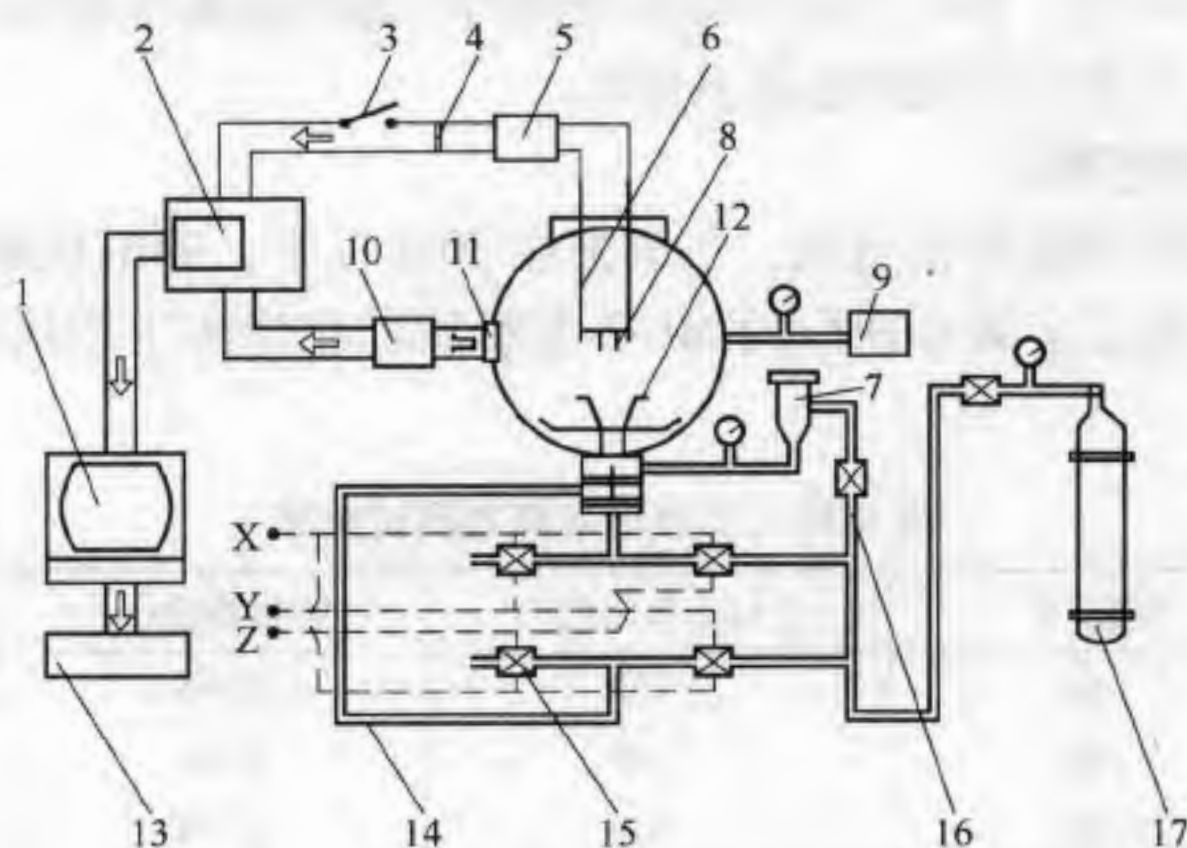


图 6-20 粉尘云爆炸特性测试系统示意图

1—计算机；2—示波器；3—行程开关；4—信号电阻；5—同步仪；6—点火电极；7—粉尘盒；
8—化学雷管；9—真空泵；10—应变仪；11—压力传感器；12—粉尘样品；13—打印机；
14—气路；15—电磁阀；16—手动阀；17—压缩空气瓶

采用图 6-20 所示装置，分别考察了粉尘浓度、粒度和扬尘压力对最大爆炸压力及其上升速率的影响。图 6-21 系 PEE 的 P 和 (dP/dt) 典型的测试结果。

(1) 粉尘浓度的影响。为了便于比较，利用图 6-20 所示的测试系统，分别测试了 PEE、TNT、玉米粉粉尘爆炸的最大爆炸压力及其上升速率，如图 6-22 所示。

从图 6-22 可看出，随着 PEE 粉尘浓度的增大，最大爆炸压力 $P_{\max}$ 和最大爆炸压力上

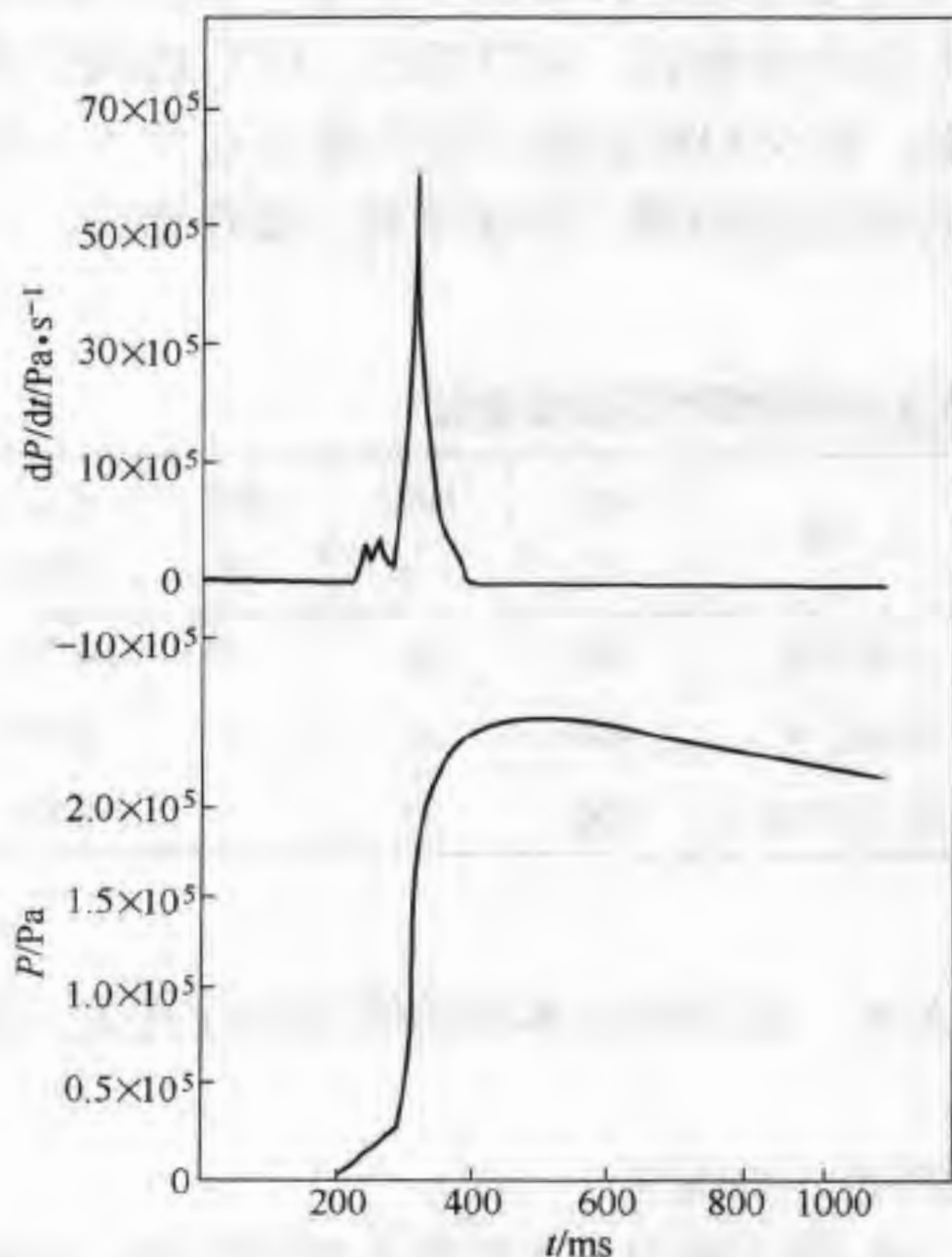


图 6-21 P 和 (dP/dt) 的典型实验曲线

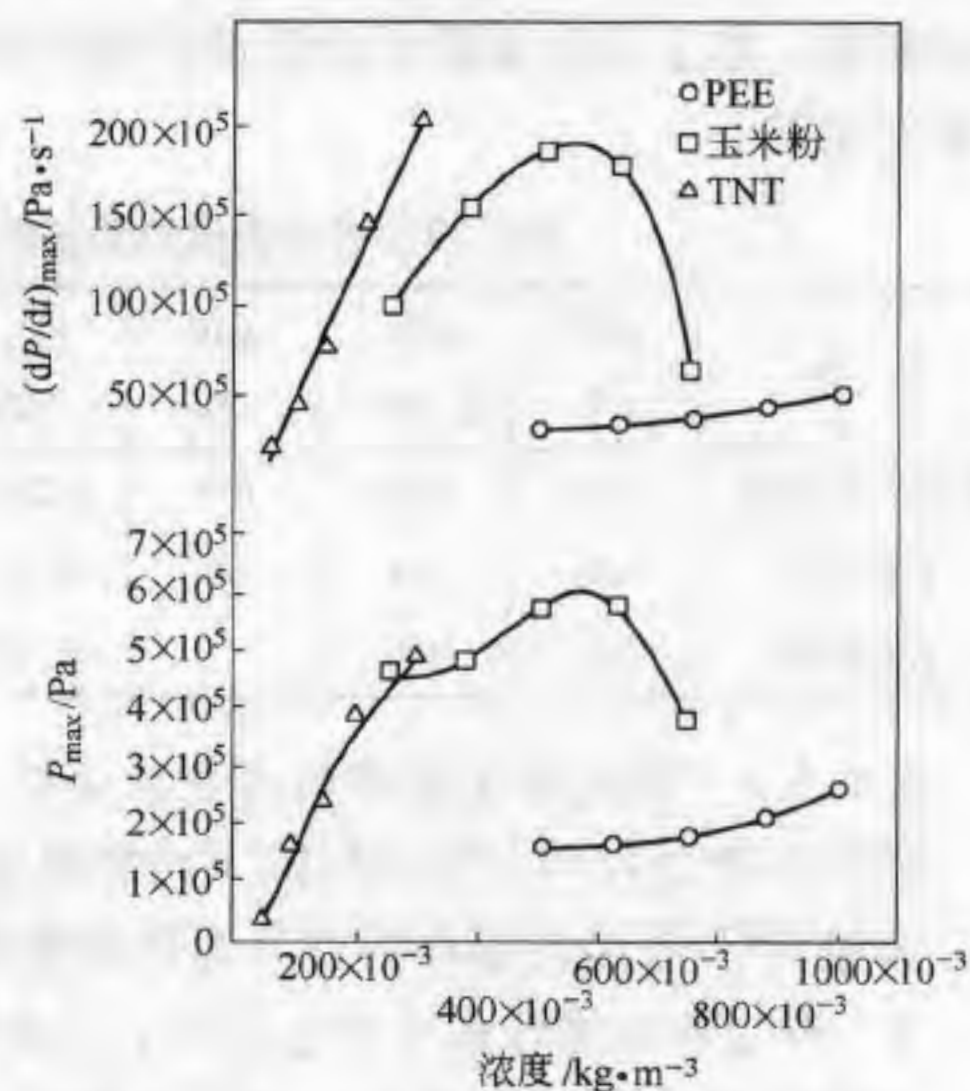


图 6-22 浓度对 $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 的影响

升速率 $(dP/dt)_{\max}$ 均随之增大,不像一般的非自供氧粉尘那样,存在一个最佳的浓度。这是因为 PEE 自身供氧,不存在缺氧或供氧不足的问题,随着粉尘浓度的增大, $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 均增加。但 PEE 的 $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 不仅比 TNT 小得多,而且浓度也要大得多,且增加速度更是缓慢得多。这表明 PEE 粉尘比 TNT 粉尘的爆炸危险性要小一些,这与一般工业炸药的爆炸威力较单质猛炸药要弱得多是一致的。

在火焰传播方面,PEE 与其说像炸药,不如说更像非自供氧粉尘(如玉米粉粉尘)。因为当粉尘云浓度较大时,PEE 粉尘并未反应完全。事实上,随着浓度的增大,未反应的 PEE 粉尘也增多,经常发生电磁阀被未反应粉尘堵塞的情况。这表明 PEE 粉尘在条件较弱时,其火焰的传播是比较困难的。当考虑到 PEE 的主要成分为硝酸铵时,这就不难理解了。

另外,PEE 的 $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 行为与它的其他粉尘爆炸特性参数(如最低着火温度、最小点火能和最小点火浓度)行为一样,也更像非自供氧粉尘。

(2) 粉尘粒度的影响。图 6-23 给出粉状乳化炸药的粒度对 $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 影响的关系曲线。从图 6-23 可看出,PEE 粉尘的 $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 与其粒度的关系同 TNT 和玉米粉尘相类似。在一定的粒度范围内, $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 随着粉尘粒径的减小而增大,这是因为粉尘爆炸为一个在颗粒表面发生的非均相反应,粉尘粒径越小,其表面积越大,反应越完全。但当粒径太小时,粉尘的流散性不好,且微细粉尘粒子相对运动的静电吸附使过细的粉尘聚集在一起不易分散,产生了比表面减小的实际效果。这种现象对本来就较易结块的 PEE 粉尘来说表现得更为突出。

(3) 扬尘压力的影响。图 6-24 为扬尘压力对粉状乳化炸药的 $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 影响的关系曲线。

从图 6-24 可发现,扬尘压力存在最佳值,该值大约为 1.2MPa,为玉米粉粉尘的两倍。

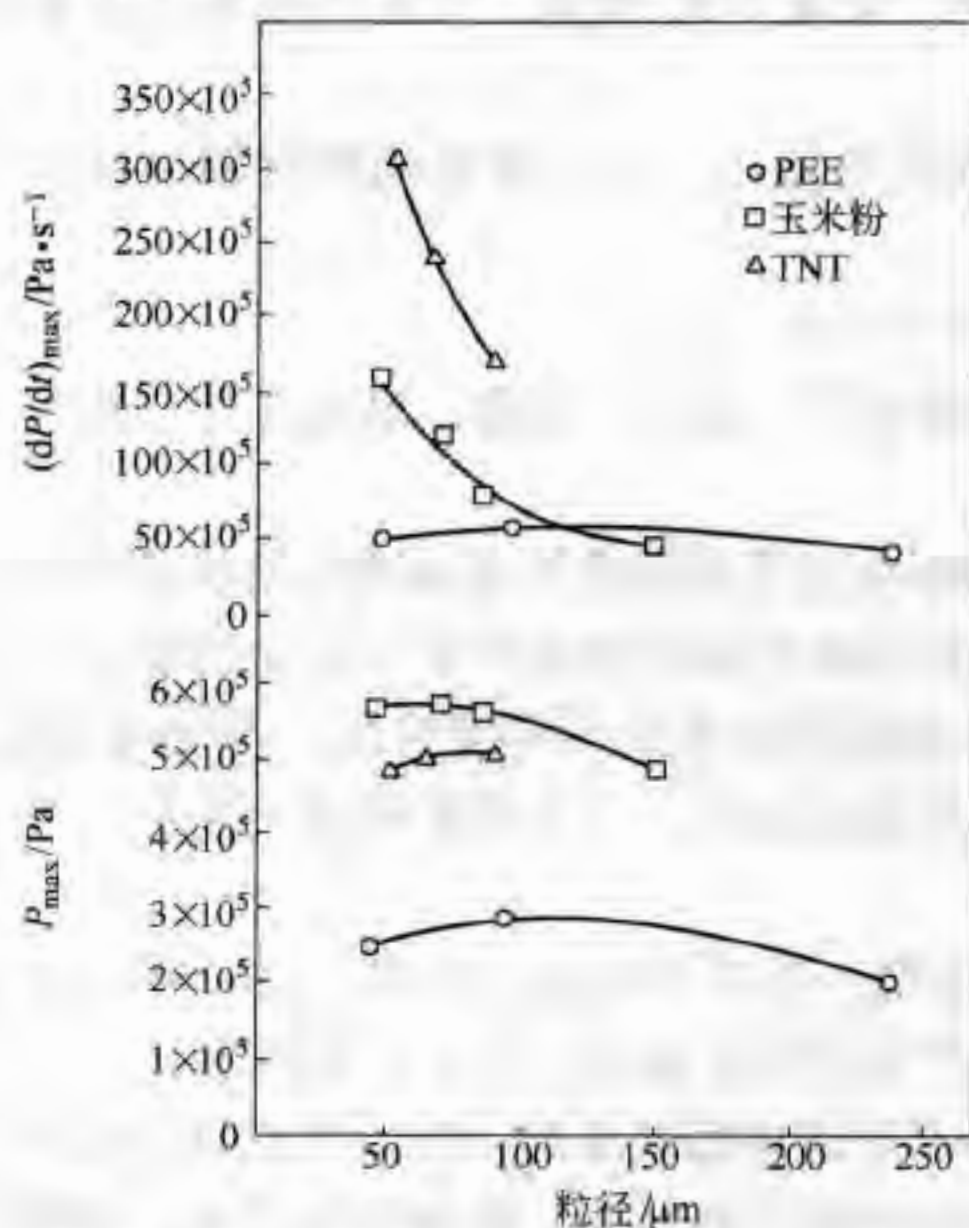


图 6-23 粒径对 $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 的影响

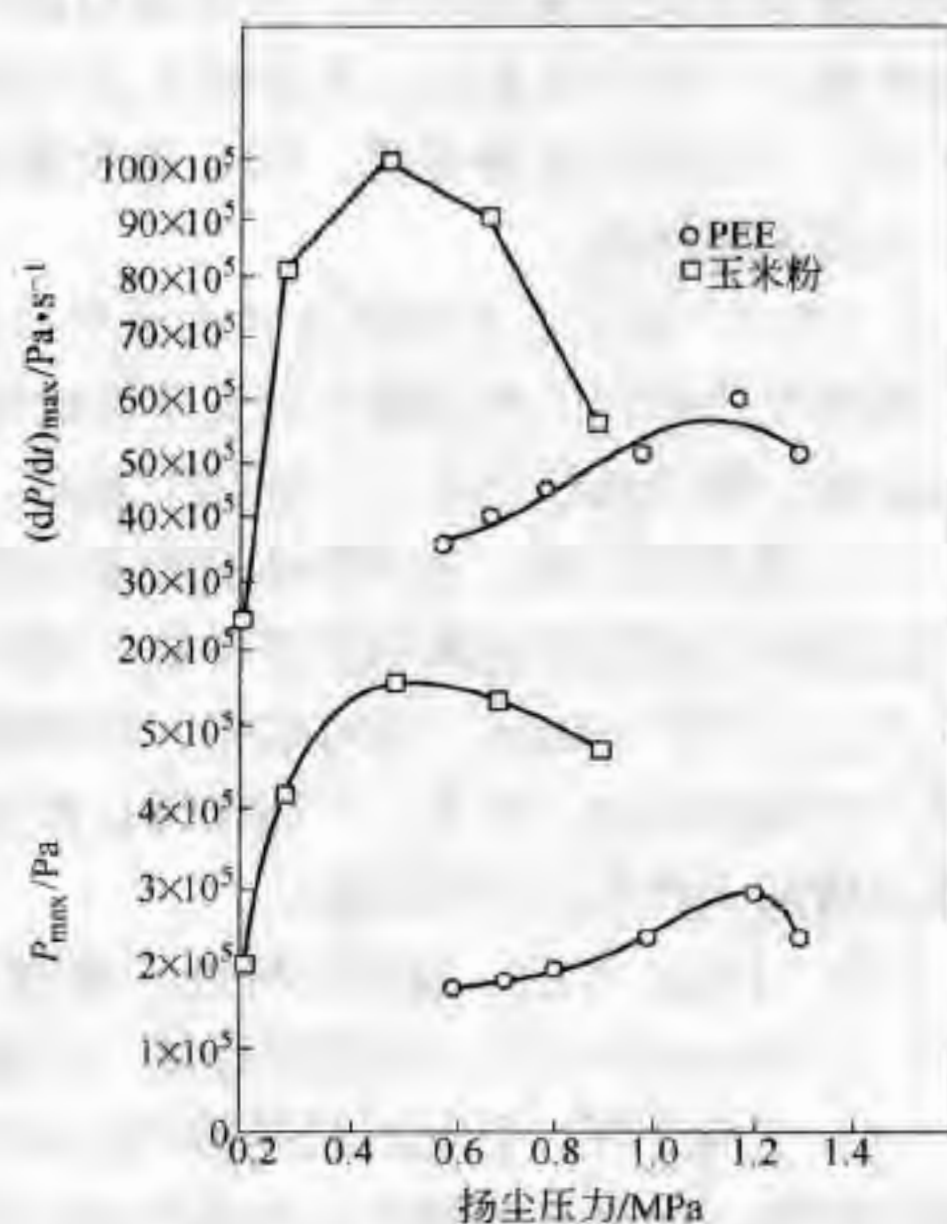


图 6-24 扬尘压力对 $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 的影响

这是因为气体的湍流是形成稳定粉尘云的決定因素。在粉尘表观浓度和点火延迟时间一定的情况下，扬尘压力小，湍流也小，不易形成稳定的粉尘云，有效浓度减小，使得 $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 减小。对 PEE 来说，较小的燃烧热（爆热）和较长的延迟时间使这种现象更为突出。当扬尘压力太大时，粉尘云中的大部分粉尘在点火发生之前就已经落到爆炸罐底部，其 $P_{\max}$ 和 $(dP/dt)_{\max}$ 也不大。

B 粉尘爆炸模拟试验

对 PEE 的粉尘与空气的混合物采用静电火花点火，粉尘浓度为 0.051g/L ，约为喷雾成粉塔中实际浓度的 4 倍，并采用 2J 的较大点火能量，未出现任何燃烧和爆炸现象。国内也有采用 Hartmann 装置，对 PEE 的最小点火能量和粉尘爆炸下限浓度进行了较深入的研究，其结果见表 6-30 和表 6-31。

表 6-30 几种典型粉尘云的最小点火能量

炸药粉尘名称	PETN	PEE	黑火药	RDX	TNT
最小点火能量/J	0.83	0.68	0.40	0.33	0.07

表 6-31 几种典型粉尘的爆炸下限浓度

炸药粉尘名称和玉米粉	PEE	PETN	TNT	玉米粉
爆炸下限浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.33 ± 0.08	0.112 ± 0.005	0.077 ± 0.005	0.184 ± 0.005

从表 6-30 可见，除 PETN 外，PEE 的最小点火能量比其他炸药粉尘都高，而且最小点火能量试验的粉尘浓度为 7.5g/L ，其他粉尘的浓度均不大于 1.25g/L ，这进一步证明 PEE 粉尘的最小点火能量比较大，点火的可能性较小。从表 6-31 得知，PEE 与其他炸药相比其粉尘爆炸下限浓度要高，甚至高于玉米粉尘。

从以上的试验结果可见，PEE 粉尘爆炸的危险性较小。这主要是硝酸铵燃烧性能较差，点火困难所致。

6.1.5.5 粉状乳化炸药生产过程中的安全影响因素

粉状乳化炸药生产过程中的安全影响因素主要包括：温度、过滤、乳化工序、螺杆泵泵送过程、除尘和超负荷生产等几个方面。

(1) 温度的影响。油相和水相制备过程中的溶解温度和输送管道温度是粉状乳化炸药生产过程中应该重点观测的工艺参数。油相、水相溶解和储备温度对生产安全的影响，已于 5.5.2.2 节作了论述。而对水相、油相及乳胶基质输送管道的温度来说，若温度过低，容易产生物料堆砌、堵塞，不能保证正常生产；若温度过高，一方面影响安全生产，另一方面又增加了冷却工序的负担。

(2) 过滤。水相、油相物料进入储存罐时必须经过 0.833mm (20 目)、 0.370mm (40 目)、 0.246mm (60 目) 三层滤网过滤。过滤对生产安全性影响如 5.5.2.2 节所述。

(3) 乳化工序。乳化过程是粉状乳化炸药生产过程中最重要的一环。乳化机内部不能摩擦与碰撞，如果有杂质进入与高速运转的部件发生撞击和摩擦，轻则损坏设备，重则引发事故，这点与胶状乳化炸药乳化过程的安全性是一样的。由于油相和水相的温度较高造

成了粉状乳化炸药的乳化温度较高,因此其乳化工序的安全性较胶状乳化炸药的要求更高。

人们依据实践经验和安全事故的考验,总结得出:当出现下列情况之一时,应立刻停机检查:一是乳化机安装松动,发出异响;二是乳化过程中冷却系统断流;三是乳化过程中发生乳化机断料空转;四是乳化过程中乳化机排出的基质含有大量气泡,或密度较低、感度较高;五是乳化机排出的乳胶基质温度超过 145°C ;六是乳化过程中突然断电造成停机现象;七是在小时产能不变的情况下乳化机电机突然出现负载电流过高或过低等异常现象。

(4) 螺杆泵泵送。螺杆泵在试运转和生产过程中严禁干磨和高速运转。断料干磨有三种情况:一是泵速过快造成乳胶基质料斗内空料;二是料斗内有乳胶基质,但乳胶基质黏度过高或泵体漏气;三是乳化结束后料斗内乳胶基质被排空,螺杆泵内因仅留残留基质而无法输送造成断料干磨。出现干磨情况都应立刻停机,查明具体原因,排除故障后再开机。螺杆泵内严禁落入异物,为清除泵内残留基质,螺杆泵在送料前必须用热水回流循环预热。螺杆泵输送压力不能超过额定值,禁止出现螺杆泵前端发生堵塞。为保证安全,工艺上一般采用低压、超压自动停车的安全技术,同时安装泄压阀。

(5) 除尘。对于粉状乳化炸药来说,除尘不仅仅是个环保问题,更是一个不容忽视的安全问题。这是因为,如果除尘不好将会造成炸药粉尘进入引风机内,当达到一定浓度时,一旦旋转叶轮与机壳间发生摩擦打火,就可能引燃或引爆本身就具有爆炸性的药粉。

(6) 超负荷生产。正如 5.5.2.3 节所述,与胶状乳化炸药一样,粉状乳化炸药的生产也应该严禁超负荷生产。

6.2 煤矿许用乳化炸药

6.2.1 煤矿许用炸药的特点、分级和主要品种

6.2.1.1 煤矿许用炸药的特点

煤矿许用炸药应具备以下特点:

(1) 炸药本身的能量应有一定的限制,爆热、爆温、爆压均不能太高,以保证炸药爆炸后不致造成矿井混合气体局部升温到发火点。

(2) 煤矿许用炸药本身应有较高的爆轰敏感度和较好的传爆能力,以保证炸药爆轰的完全和传爆的稳定,从而杜绝炽热固体微粒的形成,消除矿井沼气被直接点燃的条件。

(3) 煤矿许用炸药应保持零氧平衡或接近于零氧平衡,以避免产生爆炸产物的二次火焰,特别要避免生成氮氧化物,因为氮氧化物不仅毒性很大,而且对沼气氧化反应起催化作用。

(4) 煤矿许用炸药不能含有金属粉末等,以避免爆炸后生成炽热的粒子。

6.2.1.2 我国煤矿许用乳化炸药的分级

煤矿矿井沼气等级,是按照平均日产 1t 煤涌出沼气量和沼气涌出形式的不同来划分的。我国煤矿矿井沼气等级的划分标准是:

低沼气矿井： 10m^3 及其以下；

高沼气矿井： 10m^3 以上；

煤尘与沼气突出矿井（即双突矿井）。

根据上述矿井沼气安全等级的要求，我国 MT61—82 标准和《煤矿炸药管理条例》规定，煤矿许用乳化炸药划分为五个等级，即：一级煤矿许用乳化炸药、二级煤矿许用乳化炸药、三级煤矿许用乳化炸药、四级煤矿许用乳化炸药和五级煤矿许用乳化炸药。

上述分级的依据，主要是根据当时我国煤矿炸药的发展水平，一级和二级分别对应于 2 号和 3 号铵梯炸药，三级基于引进的 PT473 和 PT505 水胶炸药，四级基于由被筒炸药衍生的当量炸药，五级则是以离子交换炸药为基础的。一般地讲，一级和二级煤矿许用乳化炸药适用于低瓦斯矿井的煤层采掘工作面 and 半煤岩掘进工作面，三级煤矿许用炸药适用于高瓦斯矿井、低瓦斯矿井的高瓦斯区域和有瓦斯突出危险的工作面，四五级煤矿许用乳化炸药则适用于某些特殊要求或更高安全度要求的煤矿矿井。在 MT61—82 标准中，各级炸药的分级及合格标准见表 6-32。

表 6-32 我国煤矿许用炸药安全等级及其使用范围

安全等级	试验标准	合格标准	使用范围	与国外炸药相当
一	100g 白炮试验通过	0/5 或 1/15	低沼气矿井	前苏联 III，英 P1
二	150g 白炮试验通过	0/5 或 1/15	低沼气矿井	前苏联 IV，英 P2
三	450g 白炮法 ^① 或 150g 悬吊法 ^② 通过	0/5 或 1/15 0/5 或 1/15	高沼气矿井，有沼气危险的煤和半煤岩	前苏联 V，英 P2、P3
四	250g 悬吊法通过	0/5 或 1/15	煤尘与沼气突出矿井，特危的爆破作业	前苏联 IV，英 P4
五	450g 悬吊法通过	0/5 或 1/15	揭突石门和煤仓爆破作业，余同上	前苏联 VI，英 P4

①适用于含水炸药；②适用于粉状炸药。

6.2.2 瓦斯煤尘的爆炸原理和煤矿许用炸药的安全作用

6.2.2.1 瓦斯煤尘的爆炸原理

一般地说，煤矿矿井的大气特征是含有瓦斯和悬浮状态的煤尘。作为煤矿井下特有气体，瓦斯一般泛指甲烷（ CH_4 ）及其他低级烷烃、可燃气体与空气的混合物，主要成分为 CH_4 ，其他的可燃气体包括 H_2 、 H_2S 、 CO 、 SO_2 等。 CH_4 属于易燃易爆气体，在煤矿井下， CH_4 或煤尘达到一定浓度后，与空气形成的混合气体具有强烈的爆炸性，火焰、电火花、炽热的微粒或其他热源等都可能是起爆源。

通常情况下 CH_4 引燃温度为 $650 \sim 750^\circ\text{C}$ ，爆炸上下限的浓度为 $5.0\% \sim 16.0\%$ ，最易引爆浓度为 9.0% 左右。但是 CH_4 的这些特性是随外界条件的变化而变化的，尤其是各种气体的混入对其爆炸有重要影响。具体地讲，有如下三种情况：（1）氧气。从图 6-25 可以看出氧气浓度与 CH_4 爆炸界限的关系。当 CH_4 混合气体中氧气浓度下降到 12%

以下时即不能再引起爆炸；在瓦斯和空气混合物的爆炸下限时有过剩的氧没有参与反应，只起到一种“镇热气”作用，由于氧和氮的热性质几乎相同，用氧代替氮实际上对下限不发生作用。就是说瓦斯与空气或者与氧气混合，它们的爆炸下限数值特别相近。但是在爆炸上限缺氧，此时用氧代替空气里的氮，将爆炸上限扩展，并能增加瓦斯的引爆感度；(2) 惰性气体的混入。瓦斯混合气体中每增加 1% 的 CO_2 ，其爆炸下限提高 0.033%，上限将下降 0.26%，当 CO_2 增至 22.8% 时，即不能被引爆。在正常的瓦斯空气混合气体中，氮每增加 1%，爆炸下限提高 0.017%，上限下降 0.54%，如果增加量超过 81.69% 时混合气体即不能引爆。此外， CO_2 、 N_2

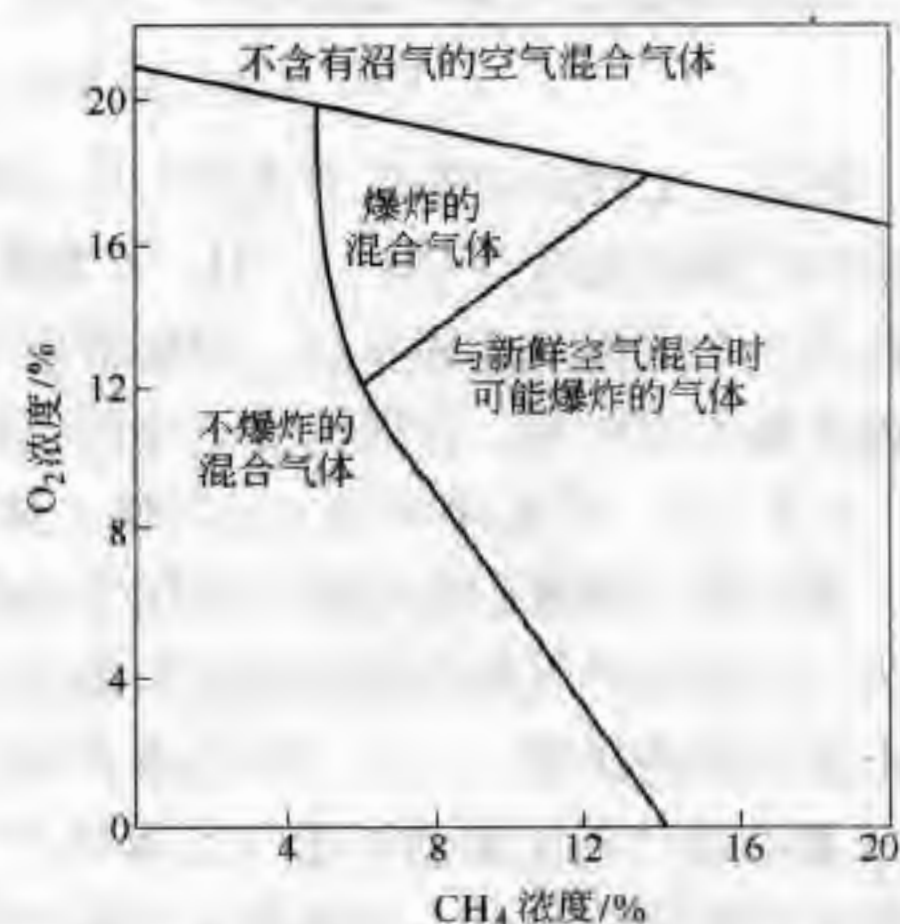


图 6-25 氧气浓度与甲烷爆炸界限的关系

的混入使瓦斯引火延迟时间增长，且不易引爆；(3) 可燃气体的混入：乙烷 (C_2H_6)、乙烯 (C_2H_4)、 H_2 、 CO 、 H_2S 等可燃气体，在空气中含有浓度时都具有爆炸性，因此它们都具有各自的爆炸界限，由于各种气体的爆炸界限不同，它们的混入会使甲烷空气混合气体的爆炸界限发生变化，并影响点火延迟时间。因此，对于煤矿瓦斯而言，其安全度检测的我国有关标准中除了规定其甲烷含量外，其他气体（可燃气体、惰性气体）也应明确规定，因其直接影响到检验结果。否则，易造成各检测单位检验时掌握的标准尺度不一致。

对于矿井来说，瓦斯等级越高，发生爆炸等灾害的危险性也愈大。因此，不同等级的瓦斯矿井对爆破器材的要求也是不相同的。

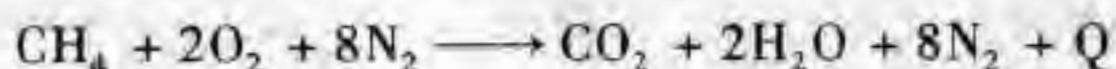
最易发生爆炸的沼气—空气混合物约需 10s 的诱导时间。温度越高，诱导时间越短，爆炸危险性也愈大，表 6-33 的数据显示了一种关系。而压力、瓦斯浓度、氧气浓度和杂质等的不同都足以影响它的引燃温度和延迟时间。实验证明：当温度一定时，随着压力的增加，延迟时间相应地减少；当温度和压力不变时，在瓦斯浓度为 $(9 \pm 0.3)\%$ 情况下，其半数引火量最小，随着浓度的升高或降低，半数引火量都增大；当氧气的浓度增加时，瓦斯的引燃温度急剧降低；而杂质对瓦斯的燃烧和爆炸的影响有两方面，有的杂质能够降低引燃温度和缩短延迟时间，起到催化作用，有的杂质正好相反，可以起到阻化作用。

表 6-33 沼气—空气混合物的引爆诱导时间

(s)

沼气浓度 (体积分数)/%	发 火 温 度/℃						
	700	725	750	775	825	925	1025
4	8.2	3.6	2.4	1.4			
6	10.0	4.3	2.6	1.5	0.62	0.21	0.07
8	14.0	5.2	3.0	1.6	0.67	0.25	0.08
10		6.3	3.5	1.75	0.72	0.26	0.09
12		7.9	4.1	1.9	0.77	0.21	0.09

瓦斯的燃烧和爆炸过程基本上是沼气的氧化反应，其反应式如下：



但是，上述反应并没有表示出反应的过程，只不过写出了反应的始态和终态。在反应的中间产物中发现有 OH^- 、 CH_3^- 等游离基和自由原子氧的存在，可以认为瓦斯的（氧化）爆炸是一个游离基连锁反应。根据游离基反应的特点，可以加入某种化合物以改变它的反应速度和反应过程。在煤矿安全炸药中加入一些卤化物作消焰剂的道理就在于此。

6.2.2.2 引起煤矿井下瓦斯煤尘爆炸的原因

煤矿井下爆破引起可燃气及煤尘的燃烧和爆炸，主要来自炸药爆炸释放的能量。一般认为，引起可燃气和煤尘的燃烧和爆炸主要有以下三个原因：（1）炸药爆炸时形成的空气冲击波的绝热压缩；（2）炸药爆炸时生成的炽热的或燃烧着的团体颗粒的点火作用；（3）炸药爆炸时生成的高温气态爆炸产物及“二次火焰”的直接加热。如在煤矿矿井爆破作业中使用炸药时，高温高压气体产物对周围混合气体进行的绝热压缩，可使其局部温度高达发火点以上，从而引爆矿井混合气体。若炸药爆炸时还产生炽热的微粒的话，引爆混合气体的可能性就更大。无疑，这是人们所不希望的。与此相反，如果炸药的爆温较低，且爆轰敏感度较高，那么爆炸后所造成的矿井中混合气体的局部温度就达不到发火点，爆轰完全则不会产生炽热的固体微粒或处于燃烧状态，这样就消除了引爆混合气体的可能性，这种炸药在煤矿矿井中使用就是安全的，或者说是许可使用的。

另外，炸药的爆燃也可能引起瓦斯煤尘的爆炸。炸药的爆燃指的是在爆破作业时由于爆轰波的衰减而引起的炸药燃烧现象，而炸药本身具有抑制发生爆燃现象的能力即为抗爆燃能力。爆燃具有很大的危险性，尤其在易燃易爆介质中往往导致意外事故发生。因为炸药爆燃或燃烧较之爆轰速度缓慢，可持续几秒至几分钟，在这段时间内正常爆轰的装药疏松了煤层而逸出大量可燃性气体或矿尘，并迅速集聚，这时爆燃的炸药就可能成为火源。因此，为了保证矿井爆破安全，煤矿许用炸药必须具有较高的抗爆燃能力。

6.2.2.3 煤矿许用炸药的安全作用

A 碱金属盐类的消焰作用

为了达到上述安全性要求，在设计煤矿安全型炸药时都要添加一定含量的消焰剂。瓦斯燃烧实验证明：大多数碱金属盐类是典型的消焰剂，能使瓦斯的引燃温度增高，延迟时间增长，对瓦斯的燃烧和爆炸起到抑制作用。比较常用的食盐等消焰剂，是一类热容量大的物质，在炸药发生爆炸的一瞬间，在高温作用下食盐气化变成气体，气化时吸收一部分爆热，使爆温有所降低，形成的火焰小且持续时间短暂，这样便能防止矿井混合气体局部温升过高；但能够起消焰作用更重要的是其化学性质，它能抑制沼气—空气混合气体的氧化还原反应进行的速度，起负催化剂的作用，即破坏沼气氧化燃烧时连锁反应过程中所产生的活化中心——游离基（或自由基），使反应过程中断，从而阻止混合气体的爆炸。

消焰剂种类很多，如 NaCl 、 KCl 、 NH_4Cl ，甚至 NaNO_3 和 KNO_3 等含有碱金属的盐及卤元素类和磷系化合物均可起到抑制瓦斯爆炸的作用。但不同的消焰剂，因其本身的化学性质、性能参数和特性不同，抑制瓦斯爆炸的效果和对炸药爆炸性能的影响程度也不同。表6-34是几种消焰剂的性能参数，表6-35是各种消焰剂对瓦斯引火的延迟时间的测试数据。

表 6-34 某些消焰剂的性能参数

参 数	NaCl	KCl	NaNO ₃	KNO ₃
单位质量的能量贡献/ $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$			-3.00	-3.05
键断裂能/ $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	7.30	5.07		
碱金属能/ $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	39.3	57.4	27.1	38.6
比定压热容 $c_p^0/\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.851	0.688	1.09	0.952

由表 6-34 可看出, NaNO_3 和 KNO_3 的 c_p^0 值较大, 单位质量的能量贡献为负值, 同时它们的碱金属含量相对较低, 不含卤元素。因此, NaNO_3 和 KNO_3 的瓦斯抑爆效果明显低于 NaCl 和 KCl , 且加入后炸药爆炸性能的下降幅度较大。试验结果表明, 此种炸药每增加 1% NaNO_3 , 爆速要降低 1 ~ 50m/s。故此, 在保证水相溶液析晶点不超过一定值的情况下, 应尽量少加或不加 NaNO_3 和 KNO_3 , 而采用 NaCl 或 KCl 作消焰剂。另外, 由表 6-34 还可看出, 单位质量 KCl 的键断裂能小于单位质量 NaCl 的键断裂能约 20%, 而 NaCl 的 c_p^0 值要大于 KCl 的 c_p^0 值约 20%。由此可见, 采用相同含量的 NaCl 和 KCl 作消焰剂, 前者造成炸药爆炸性能降低的幅度要明显高于后者。试验结果表明, 其殉爆距离相差 2 ~ 4cm, 爆速相差 200 ~ 400m/s。倘若考虑到 KCl 的瓦斯抑爆效果优于 NaCl 的 43%, 那么, 在条件许可的情况下, 采用 KCl 作消焰剂就可保证在安全性达标的情况下研制出威力足够大的高安全煤矿许用型炸药品种。

表 6-35 在不同温度下各种消焰剂的延迟时间 (s)

无机盐种类	温度/ $^{\circ}\text{C}$									
	750	760	770	780	790	800	810	820	830	840
CaCO_3	1.4	1.1	0.9	0.75						
BaCl_2	1.45	1.13	0.92	0.75						
NaCl	3.2	1.9	1.4	1.0	0.8	0.6				
Na_2SO_4	2.56	1.53	1.00	0.60						
KF	7.10	5.28	2.32	0.76	1.16	0.92	0.78	0.70		
K_2SO_4		5.25	2.75	0.93	0.80	0.66				
KOH					3.40	2.00	1.37	1.03	0.66	
LiCl					4.20	2.20	1.95			
KCl						5.60	3.90	2.85	2.53	1.35
K_2CO_3						1.80		1.27	1.17	1.13
CsCl							4.00	3.05		

表 6-35 中的数据表明, 在同一温度下, 不同的消焰剂对瓦斯引火延迟时间的影响有很大差别, 延迟时间愈长, 表明其消焰作用愈大。

B 煤矿许用乳化炸药的优越性

在煤矿井下使用的煤矿许用粉状铵梯炸药, 虽然在某种程度上能防止引爆井下的可燃气体及煤尘, 但当爆破作业中炮孔装药密度过高或雷管起爆能力不足时, 该炸药的安全度就大大低于煤矿许用乳化炸药, 这与其组成及结构等特点有相当的关系。

就完全爆炸而言，乳化炸药相对于粉状铵梯炸药的安全等级要高出许多，这是由于膏状体的乳化炸药的爆炸不会产生固体颗粒，通常情况下也不会因为爆炸不完全而继续燃烧产生明火，形成引燃瓦斯的客观条件。为了对比煤矿许用乳化炸药和煤矿许用铵梯炸药的差别，表6-36给出了用化学发泡敏化的三级煤矿许用乳化炸药和3号煤矿铵梯炸药的主要性能，后者的瓦斯安全性为二级。

表 6-36 煤矿许用炸药的性能

项 目		三级煤矿许用乳化炸药	3号煤矿铵梯炸药	项 目		三级煤矿许用乳化炸药	3号煤矿铵梯炸药
炸药组分 (质量分数) /%	硝酸铵	58~62	67	性 能	氧平衡/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	-0.07	1.86
	硝酸钠	10~15			爆热/ $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	2.48~2.80	3.10
	水	8~11			比容/ $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	0.80~0.86	0.735
	氯化铵	2~5			爆温/ $^{\circ}\text{C}$	1800~1900	2056
	氯化钠	8~12	20		密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.1~1.2	0.95~1.10
	乳化剂	1~3			爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	3.80~4.30	3.26
	石 蜡	5~6			爆炸威力/mL	220~240	240
	发泡剂、木粉	0.3	3		猛度/mm	12~13	10
	TNT		10		殉爆距离/cm	4~5	4

一般煤矿许用炸药中的消焰剂含量越高，其瓦斯安全性越好。由表6-36中数据可知，乳化炸药比铵梯炸药的消焰剂含量少很多，但乳化炸药的瓦斯安全性达到了三级，而铵梯炸药的瓦斯安全性只有二级。究其原因，主要是这两种炸药具有不同的结构特征。铵梯炸药是粉状的，消焰剂也有一定粒度，颗粒较大，比表面积就小；颗粒状的消焰剂随爆炸产物抛入井下空气中，与瓦斯的接触表面积是有限的。乳化炸药中的消焰剂主要溶解在氧化剂水溶液中，在爆炸过程中形成微小晶粒，具有较大的比表面积；同时，乳化炸药含有的氯化铵和硝酸钠在爆炸反应过程中发生离子交换反应，能生成分子状态的消焰剂，分散均匀。

正因如此，乳化炸药中消焰剂的消焰效果大大优于铵梯炸药中的颗粒状消焰剂，这是乳化炸药含较少消焰剂而能达到较高瓦斯安全等级的主要原因。另外，乳化炸药中含有近10%的水，在爆炸过程中水被汽化而吸收热量，降低了爆炸产物温度，也在一定程度上提高了瓦斯安全性。从表6-36可看出，乳化炸药的爆热、爆温都比较低，但爆轰速度很高，说明乳化炸药爆轰过程中的化学反应较完全，爆炸产物中未反应成分少，爆炸产物二次火焰弱。因此，引燃瓦斯能力也弱。由此可知，爆轰反应完全程度与瓦斯安全性有密切关系。

6.2.3 煤矿许用乳化炸药与煤矿许用铵梯炸药的可燃气安全度比较

试验表明，煤矿许用乳化炸药的爆燃和燃烧倾向低于煤矿许用铵梯炸药，可燃气体安全度高于煤矿许用铵梯炸药，所以在煤矿井下，尤其是在高甲烷矿井、双突矿井中的爆破作业，使用煤矿许用乳化炸药能可靠地防止发生井下可燃气体燃烧或爆炸事故；另外，由于乳化炸药具有优良的爆炸性能，应用中还能达到更好的爆破效果。

6.2.3.1 两类炸药的爆温、爆热比较

二级、三级煤矿许用乳化炸药与2号煤矿许用铵梯炸药、3号抗水煤矿许用铵梯炸药的爆温、爆热比较见表6-37。从表中可以看出,乳化炸药的爆温和爆热都低于铵梯炸药。

表 6-37 两类煤矿许用型炸药的爆温、爆热比较

炸药名称	乳 化 炸 药		铵 梯 炸 药	
	二级煤矿	三级煤矿	2号煤矿	3号抗水煤矿
爆温/℃	1824	1654	2230	2056
爆热/kJ·kg ⁻¹	2594.3	2095.2	3324.8	3060

原因主要有:(1)乳化炸药中含有10%~12%的水,在炸药爆炸过程中产生的高温将水汽化,消耗一部分能量,这样可使炸药爆炸时所产生的热量降低230kJ/kg。值得注意的是,水气的生成,还可以起到消焰、消尘的效果,降低了煤尘的浓度;(2)煤矿许用乳化炸药中含有氯化铵、硝酸钠等无机盐,在炸药爆炸过程中将会发生离子交换反应:



反应产物中的NaCl正是煤矿许用炸药中所需的消焰剂,而且在反应瞬间呈分子状态,分散均匀,这样就可以使炸药爆炸时形成的火焰小而且持续时间短,防止可燃气体局部温升过高。另外,由于NaCl的生成,使爆炸产物的热容量增大,从而降低了炸药的爆温。

6.2.3.2 两类炸药爆炸后的残渣生成量比较

如前所述,炸药爆炸后所产生的炽热固体颗粒是引燃井下可燃气体的条件之一,因此炸药爆炸后生成的残渣量多少影响着炸药可燃气安全度的高低。爆炸反应不完全,残渣生成量多,在炸药爆炸过程中形成的炽热固体颗粒就多,其可燃气安全度就差。

表6-38列出了不同品种炸药悬吊在 $\phi 3.7\text{m}$ 的中空抛光钢球中爆炸后收集到的残渣量。从表中看出,乳化炸药爆炸后生成的残渣量明显低于铵梯炸药,造成此现象的主要原因是由于铵梯炸药的加工制造系固体机械混合,炸药各组分的细度及混合均匀性都很差,在爆炸过程中难免有反应不完全的炽热颗粒向四周飞散,因此收集到的残渣量就多;而乳化炸药的加工制备是在液相中通过机械混合而成,组分中的氧化剂与可燃剂以近似分子状态彼此紧密接触,有利于爆炸反应的充分进行,因此残渣的生成量就少。

表 6-38 煤矿许用炸药爆炸后残渣量

煤矿许用炸药	二级乳化炸药	三级乳化炸药	2号铵梯炸药
残渣量/%	14.3	13.8	30.1

6.2.3.3 两类炸药的可燃性倾向比较

炸药爆炸后所产生的气态产物在爆炸瞬间可被加热到1800~3000℃,这大大超过了可燃气体的点火温度,也可以认为它是引起井下可燃气和煤尘爆炸的主要根源,但是当炸药出现燃烧或爆燃时,就会更容易引起可燃气和煤尘的燃烧或爆炸。这是因为:

(1)炸药燃烧反应的分解产物(NH_3 、 NO_2 等)是可燃气燃烧或爆炸的有效催化剂。例如,对浓度9%的甲烷—空气混合物,由于炸药爆燃使周围气体中 NO_2 含量增加1%,其点火温度约降低170℃;由于炸药燃烧使周围气体中 NO_2 含量增加4%时,其点火温度则降低200℃;

(2) 可燃气体点火温度与延滞时间的经验关系式:

$$T_d = 4.169 \times 10^{43} t_b^{14.07} \quad (6-3)$$

式中 T_d ——点火温度, K;

t_b ——延滞时间, s。

由上式可知, 当炸药出现爆燃或燃烧时, 由于其速度慢, 所产生的火焰延滞时间长, 所以就会大大降低可燃气的点火温度。

实际爆破中, 造成炸药发生爆燃或燃烧的原因很多。业已知道, 当粉状铵梯炸药的水分增大、药卷密度过高或过低、炸药变质时, 其爆轰感度就相应降低, 在爆破过程中发生爆燃和燃烧的可能性就增加。对乳化炸药而言, 尽管炸药组分中含有水, 但由于其具有特殊的物理结构和敏化方式, 使炸药具有较好的爆轰感度, 因此基本上不会发生爆燃或燃烧, 以下试验可以证明这一结论。

1) 喷灯的灼烧试验。各称取 2 号煤矿铵梯炸药和二级煤矿乳化炸药 50g, 铺成条状。用喷灯灼烧时, 乳化炸药首先是水分被蒸发, 呈流变状态, 继续烧灼时则出现冒烟, 移走喷灯, 火焰自动熄灭。而铵梯炸药表面则很快被点燃。

2) 电热板加热试验。各称取 5g 三级煤矿许用乳化炸药和 3 号抗水煤矿许用铵梯炸药, 在 500W 的电加热板上铺成薄条状, 通电后观察分解温度、着火时间和变化过程, 结果见表 6-39。从表 6-39 可看出, 乳化炸药的热感度明显低于铵梯炸药。

表 6-39 炸药电热板加热试验

炸 药 名 称	分解温度/℃	着火时间/s	现 象
三级煤矿许用乳化炸药	220	24	先冒水汽后冒烟, 断电后停止燃烧
3 号抗水煤矿许用铵梯炸药	180	10	通电 5s 后冒浓烟, 断电后继续燃烧

6.2.3.4 雷管爆炸碎片试验

将二级煤矿许用乳化炸药和 3 号煤矿许用铵梯炸药的药卷放在一个 $\phi 70\text{mm}$ 钢管中, 周围用煤粉包围; 一部分试验将金属壳雷管在距炸药卷一定距离处起爆, 用雷管爆炸后的金属碎片冲击炸药药卷的一端; 另一部分试验将纸壳雷管插入药卷的一端起爆, 观察受试炸药的爆燃和燃烧倾向情况, 结果见表 6-40。从表中数据可看出, 金属雷管爆炸后的金属碎片在一定距离内可以引起铵梯炸药发生爆燃或燃烧, 但对乳化炸药, 金属碎片只能扎入药卷, 炸药无变化; 用“半爆”纸壳雷管引爆时, 铵梯炸药会发生爆燃或燃烧现象, 而乳化炸药只能是药卷被炸散, 不被引燃。

表 6-40 雷管爆炸碎片试验

炸 药 名 称		金属壳雷管与炸药卷的距离/cm			纸壳雷管试验
		2	4	8	
爆燃或燃烧频率	许用乳化炸药	0/3	0/3	0/3	0/3
	许用铵梯炸药	3/3	1/3	2/3	3/3

6.2.3.5 可燃气体安全度比较

煤矿许用炸药的可燃气安全度是指炸药在有可燃气体或煤尘爆炸危险的煤矿井下使用的安全程度。为了比较煤矿许用乳化炸药和煤矿许用铵梯炸药的可燃气安全度, 其试验方法

是参照有关标准在试验巷道内进行,安全度用半数引火量 M_{50} 表示,结果见表 6-41。由表列数据可知,二级和三级煤矿许用乳化炸药的可燃气安全度都高于目前在高甲烷矿井中普遍使用的 3 号抗水煤矿许用铵梯炸药。

表 6-41 两类许用炸药可燃气体安全度比较

炸药名称	2 号煤矿许用铵梯炸药	3 号抗水煤矿许用铵梯炸药	二级煤矿许用乳化炸药	三级煤矿许用乳化炸药
M_{50}/g	140	205	248	456

6.2.3.6 爆炸性能比较

一、二、三级煤矿许用乳化炸药和 1 号、2 号、3 号煤矿许用铵梯炸药爆炸性能的比较见表 6-42。

表 6-42 一、二、三级煤矿许用乳化炸药和 1 号、2 号、3 号煤矿许用铵梯炸药的爆炸参数

炸药名称	氧平衡/ $g \cdot g^{-1}$	殉爆距离/cm	猛度/mm	爆炸威力/mL	爆速/ $m \cdot s^{-1}$
一级煤矿许用乳化炸药	-2.06	≥ 3	≥ 12	≥ 240	≥ 3500
二级煤矿许用乳化炸药	-1.29	≥ 3	≥ 12	≥ 220	≥ 3000
三级煤矿许用乳化炸药	-0.936	≥ 3	≥ 12	≥ 200	≥ 2500
1 号煤矿许用铵梯炸药	-0.26	≥ 3	≥ 12	≥ 290	≥ 3500
2 号煤矿许用铵梯炸药	+1.28	≥ 3	≥ 10	≥ 250	≥ 3600
3 号煤矿许用铵梯炸药	+1.86	≥ 3	≥ 10	≥ 240	≥ 3262

6.2.4 煤矿许用乳化炸药的组分、配方及制备工艺

煤矿许用炸药的配方设计在考虑零氧平衡的前提下,必须着重考虑消焰剂的含量和种类,另外配方中合适的含水量和如何提高炸药的稳定性都是非常重要的。

6.2.4.1 煤矿许用乳化炸药的组分

煤矿许用乳化炸药既有一般乳化炸药的组分,又有它的特有组分,通常是由下述几个部分组成:

A 氧化剂水溶液

该类炸药的氧化剂水溶液是由硝酸铵、硝酸钠、消焰剂、水和其他水溶性的添加剂组成的。在煤矿许用乳化炸药中,水是不可缺少的组分之一。适量水可以使煤矿许用乳化炸药达到比较理想的爆轰感度和爆炸威力。此外,还能降低爆温,提高该类炸药的安全度。

B 油相材料

煤矿许用乳化炸药的油相材料由油、蜡、乳化剂和其他油溶性材料所组成。有时还添加适量的地蜡、凡士林等,以增强乳胶基质的黏度和油膜强度。

乳化剂仍是制备煤矿许用乳化炸药的关键组分。随着乳化炸药的发展,乳化剂已从单一的 Span-80 逐渐向复合型乳化剂发展,例如,Span-80 与聚异丁烯丁二酰亚胺的复配物等。无疑,复合乳化剂为煤矿许用乳化炸药提供了更多的选择。由于使用场合和配方的不同,一般都是通过试验来确定是使用单一乳化剂还是复合乳化剂。有时在乳化过程中加入一定量的其他材料(如水溶性表面活性剂、大豆卵磷脂等)可以降低油水界面张力,增加界面膜强度,提高乳化效果。

C 消焰剂

根据不同安全度的要求,在煤矿许用乳化炸药中可适量添加消焰剂。消焰剂的种类多为 NaCl、NH₄Cl 和 KCl,均能够在乳化炸药爆炸时降低其爆温和爆热,缩短爆炸火焰的长度和保持时间,从而保证其可燃气安全度。值得注意的是,这些消焰剂既可溶于水相中,也可以粉末形式加入。有的厂家在生产三级煤矿许用乳化炸药时,为了确保其可燃气安全度,除在氧化剂水溶液中加入一定量的氯化铵和氯化钾外,还与敏化剂一起再加入一定量的粉末状食盐,以增强消焰效果。表 6-43 为煤矿许用乳化炸药的典型配方和爆炸性能。

表 6-43 煤矿许用乳化炸药的典型配方和爆炸性能

许用级别	煤矿许用乳化炸药组分(质量分数)/%					
	硝酸铵	硝酸钠	水	消焰剂	乳化剂	油 蜡
二 级	65~67	6~7	10~12	5~6	2~3	1.8~2.5
三 级	60~62	10~12	10~12	9~10	2~3	2~3

许用级别	煤矿乳化炸药爆炸性能					
	殉爆/cm	爆速/m·s ⁻¹	猛度/mm	爆炸威力/mL	安全度/g	有毒气体/mL
二 级	5~7	3000~3500	13~15	290	M ₅₀ >245	19.7
三 级	4~6	3000~3200	12~14	275	M ₅₀ >400	24.8

无疑,适量消焰剂可以保证煤矿许用乳化炸药的安全度,但过量又会使爆轰感度和爆炸威力降低,因此消焰剂的添加量应以满足煤矿许用乳化炸药的安全性为准。张现亭等人采用不同的敏化方式对不同含量的消焰剂进行了比较深入的考察。结果列于表 6-44 和表 6-45。试验数据表明,消焰剂含量与沼气安全性(以半数引火量表示)和爆速、爆力之间均不是线性关系。它们之间的关系是随着消焰剂含量的增加其半数引火量呈上升趋势,爆速和爆力呈下降趋势。结果表明,三级煤矿许用乳化炸药适宜的消焰剂含量应在 6%~8.5%。

表 6-44 物理方式敏化时消焰剂含量与沼气安全性及爆炸性能的关系

消焰剂含量 (质量分数)/%	半数引火量 (白炮)/g	爆速 /m·s ⁻¹	爆炸威力 /mL	消焰剂含量 (质量分数)/%	半数引火量 (白炮)/g	爆速 /m·s ⁻¹	爆炸威力 /mL
10.0	552	3131	239	2.0	238	3652	284
8.5	518	3463	255	0.0	148	4040	289
5.0	225	3456	266				

表 6-45 化学气泡敏化时消焰剂含量与沼气安全性及爆炸性能的关系

消焰剂含量 (质量分数)/%	半数引火量 (白炮)/g	爆速 /m·s ⁻¹	爆炸威力 /mL	消焰剂含量 (质量分数)/%	半数引火量 (白炮)/g	爆速 /m·s ⁻¹	爆炸威力 /mL
8.5	523	4651	255	2.0		5161	284
5.0	210	5063	279	0.0		5196	289

D 密度调整剂

煤矿许用乳化炸药和其他乳化炸药一样,在炸药中应该含有足够量的敏化气泡,才能

用雷管引爆。敏化气泡的加入,一方面可以调节炸药密度,同时又提高炸药起爆感度和爆炸性能。目前,国内煤矿许用乳化炸药调节密度的方法有两种:一种是加入气泡载体来达到敏化炸药的目的。最常用的气泡载体有憎水膨胀珍珠岩、空心树脂微球、空心玻璃微球和其他空心微球。另一种即加入能分解产生气体或两种及两种以上反应能放出气体的物质,以达到调整密度和敏化的目的。通常加入亚硝酸钠等无机盐,有机物发泡剂也被采用。近年来,快速化学发泡技术已在煤矿许用乳化炸药中获得应用,即加入一种或一种以上有机物,在几分钟内即完成发泡的全过程。常用的快速化学发泡剂有 DTPA、AC、PAPI、磷酸铬等,这种发泡工艺简单、成本低,是一种很有前景的敏化方法。

6.2.4.2 配方

A 氧平衡

实践表明,将煤矿许用乳化炸药的氧平衡值设计成负氧平衡比较好,且负氧平衡数值在 2%~4% 之间为最佳配方,具有较好的安全性,既不会产生灼热的碳粒,也不会产生较多的氧化氮,能量适中,爆轰稳定。

B 典型配方

煤矿许用乳化炸药配方很多,各个厂家的配方均有差异,但总的看来其组成大同小异,基本组成都相同,氧化剂均为硝酸铵和硝酸钠混合氧化剂,油相材料多以蜡为主,有的加入机油或其他油类,乳化剂则为单一 Span-80 或复合乳化剂。消焰剂多为氯化钠、氯化钾、氯化铵,现将几组典型配方(质量分数)列于表 6-46 中。表 6-47 给出一级、二级、三级煤矿许用乳化炸药的配方组分(质量分数)和氧平衡值。

表 6-46 煤矿许用乳化炸药典型配方 (%)

原料名称	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5
硝酸铵	50~65	52~65	55~65	55~65	50~60
硝酸钠	10~15	15~20	10~15	10~15	10~15
尿 素	1~3	1~3	1~3	1~3	1~3
消焰剂	1~10	1~6	4~10	2~8	2~8
敏化剂	1~3	1			
水	10~15	12~15	12~16	10~13	10~15
6503				0~1	
蜡	1~3	1~3	1~3	1~4	1~3
油	1~2	1~2	1~2		1~2
其他添加剂	0~1				
乳化剂	1.5~2	1.5~2	1~2	1~2	1~2
珍珠岩	2~5	1~4		2~4	
塑料微球	0	1~2			
亚硝酸钠			0.1~1		
有机发泡剂					0.2~1

表 6-47 煤矿许用型乳化炸药配方实例

(%)

原料	硝酸铵	硝酸钠	尿素	水	消焰剂	稳定剂	乳化剂	机油	石蜡	凡士林	密度调整剂	氧平衡 /g·g ⁻¹
一级煤矿	66.9	13	2	8	3.5	0.1	2	1.3	1.5	1.5	0.1	-2.06
二级煤矿	64.4	14	1	8	6	0.1	2	1.3	1.5	1.5	0.1	-1.29
三级煤矿	61	14	1	8	10	0.1	2	1.3	1.4	1.4	0.1	-0.936

6.2.4.3 制备工艺流程

煤矿许用乳化炸药的工艺流程如图 6-26 所示,其制备工艺大致可分为如下几个步骤:

(1) 水相制备。将水溶性物质(如 NH_4NO_3 、 NaNO_3 、尿素等)加入水相制备罐中,在不断搅拌下,加热升温使其全部溶解于水中,并保温备用。水相罐的大小则根据生产规模予以确定,其容积一般为 $4 \sim 5\text{m}^3$ 。

(2) 制备油相材料。将油、蜡等油相材料加入油相制备罐中,加热搅拌使其熔化。待油、蜡等全部熔化后,及时加入乳化剂,搅拌混匀后备用。

(3) 乳化。遵循水入油的原则,即先将油相材料加入乳化器中,在强烈搅拌下缓慢地将水相加入油相中,很快形成油包水型乳胶体。如采用连续乳化

器的话,水相与油相分别计量,连续不断地按比例同时进入乳化器,形成乳胶后进入冷却

工序。

(4) 冷却。冷却工艺和设备与岩石型乳化炸药相同。

(5) 混拌。煤矿许用乳化炸药的特性注定了在混拌过程中不能掺入金属粉末(如铝粉)或硫黄粉,在这里只完成炸药的敏化过程,即引入敏化气泡,形成“热点”。也就是说,添加膨胀珍珠岩或空心树脂微球等夹带气体的轻质固体微粒,使其获得敏化;或是通过添加无机或有机发泡剂,快速分解形成微小气泡达到敏化的目的,也可采用快速化学发泡方法。

(6) 装药与中包装箱。煤矿许用乳化炸药通常都是弹塑态的,可使用不同的药卷装药机将其装填成不同直径的药卷,然后中包装箱入库备用。

消焰剂加入方式综合起来有 3 种,即:与水相材料同时加入进行溶化;在敏化工序前后以固体的形式掺入乳胶体中;部分在溶化时与水相材料同时加入,另一部分掺入胶体中。概括地讲,第一种方式能提高消焰剂的利用率和产品的混合均匀性;第二种方式能使消焰剂的加入量大大增加,且工艺操作简单,但产品储存期较短,爆炸性能较差;第三种

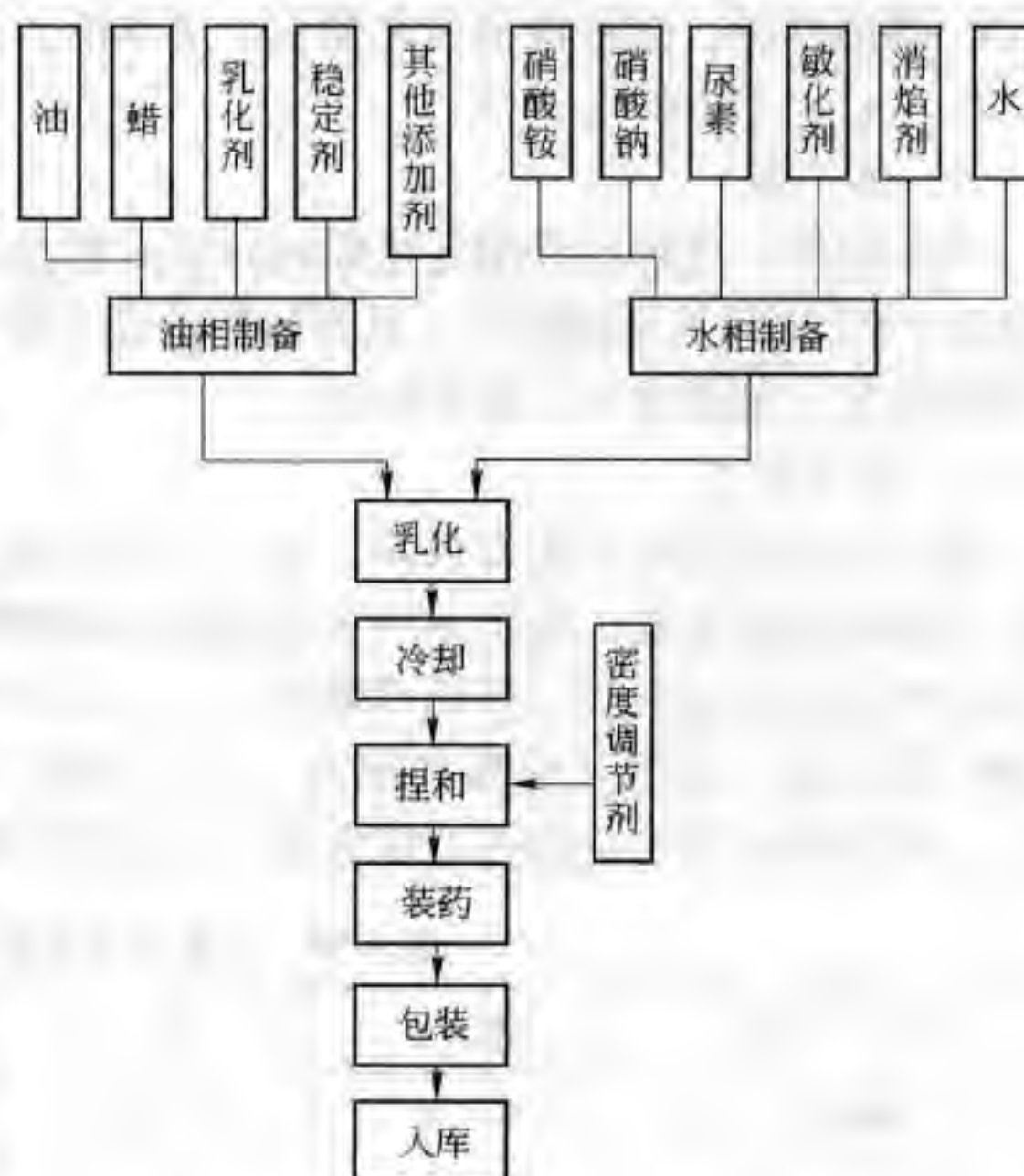


图 6-26 煤矿许用乳化炸药工艺流程图

方式综合了前两种方式的优点,但工艺操作复杂,产品储存期也较短。

一般地说,不同工厂或不同品种的煤矿许用乳化炸药的制备工艺是不相同的,工艺参数也随之而异。现仅以抚顺煤炭研究所研制的煤矿许用乳化炸药的工艺参数作为实例予以说明(见表6-48)。

表 6-48 煤矿许用乳化炸药间断制备工艺参数举例

项目名称	工作压力/MPa	工作温度/℃	时间/min	项目名称	工作压力/MPa	工作温度/℃	时间/min
溶 化	汽压 0.2 ~ 0.3	100 ~ 110	25 ~ 30	捏 合		50 以下	1 ~ 3
乳 化	汽压 0.05	90 ~ 100	5 ~ 30	装 药		50 以下	10 ~ 20
凉 药	水压 0.05	50 以下	20 ~ 30				

6.2.4.4 煤矿许用乳化炸药的半成品与成品检验

煤矿许用乳化炸药的半成品与成品检验各工厂不尽相同,特别是半成品检验没有标准的检测项目和方法,而成品检测通常各工厂只做殉爆距离检验,定期测试爆速、猛度和安全性。表6-49列举的检测仪器只供研究和生产煤矿许用乳化炸药时参考。

表 6-49 半成品与成品检测仪器

仪 器 名 称	规 格 型 号	用 途
生物摄影显微镜	江南 810076 放大 1600 倍	观察乳化效果
立体显微镜	160 倍	观察珍珠岩膨化程度
旋转黏度计	NDJ-79 型	检测乳胶基质药黏度
离心沉降机	YJ03-43-4000	检测乳化炸药储存稳定性
高低温箱	Y70200G 型	试验乳化炸药耐高低温性能
微库仑仪	YS-3 型	测石蜡、机油、乳胶基质水分
开口闪点测试仪	SYPI001-1 型	测机油闪点
珍珠岩检测仪器	河南省计量局制	检测珍珠岩容重憎水性
电击穿仪器	自 制	检测乳胶基质耐电压程度
爆速测定仪	计时式	成品检验

6.2.4.5 煤矿许用乳化炸药的使用效果

三级煤矿许用乳化炸药的生产与使用,解决了我国煤矿井下长期使用炸药的不合理局面,提高了煤矿井下开采的安全性和作业效率,发挥了煤矿许用铵梯炸药不可比拟的优势。以下简要介绍几个应用实例,以期对其应用效果有一个大致了解,有关煤矿许用乳化炸药比较详细的应用实例将在本书 10.5 节中介绍。

A 实例一

开滦矿务局推广应用小直径二、三级煤矿许用乳化炸药,取得了可喜的成绩,其中煤尘与沼气突出矿井已全部使用三级煤矿许用乳化炸药,又如:三级煤矿许用乳化炸药已经在峰峰矿务局、辽源矿务局、抚顺矿务局、鹤岗矿务局等十几个矿务局推广应用,产量已

逾万吨。下面仅简单叙述开滦矿务局的应用情况。

开滦矿务局有赵各庄矿、马家沟矿、唐山矿等矿井，矿区均是竖井，沼气量大、煤尘多，为瓦斯、煤尘高突出矿井，多数矿井又都是“炮采”。但由于铵梯粉状炸药的安全度不高，比较容易引起沼气、煤尘的爆炸事故，例如 1984 年赵各庄矿曾发生三次 3 号煤矿铵梯炸药爆破后引燃瓦斯事故，林西矿、马家沟矿、钱家营矿也曾发生这种事故，因此煤矿铵梯炸药在开采工作面的使用已经成为开滦矿务局安全生产的一大隐患，急需高安全度的煤矿许用乳化炸药。经过抚顺研究所试验，三级煤矿许用乳化炸药不但符合 MT—66—82 标准要求，而且用 200g 三级煤矿许用乳化炸药做悬吊试验仍不能引爆瓦斯煤尘，三级煤矿许用乳化炸药的安全度远高于 3 号煤矿铵梯炸药。三级煤矿许用乳化炸药适合开滦矿务局的实际情况。

开滦矿务局 602 厂生产的煤矿许用乳化炸药组分中含 10% ~ 15% 的水分，爆破时起到部分消烟除尘作用，通过现场测试爆破后的排烟时间，铵梯炸药需要 20min，乳化炸药只需 5min，减少了爆破后的排烟时间，提高了矿井采掘工作效率。另外，煤矿许用乳化炸药在生产过程中基本上实现了三无（无尘、无害、无毒）作业，有利于安全生产。从乳化炸药投产 10 年中，操作人员无一人中毒，厂区及周围农村均未受到环境污染，符合国家环保要求。

基于上述原因，开滦矿务局十分重视推广应用三级煤矿许用乳化炸药。综合爆破效果如下：

40 个掘进工作面统计，断面 4.7m^2 ，炮孔深度 1.5m，内装 3 ~ 4 个药卷，进尺 1.3m；炮孔深 1.3m，内装 3 卷药，进尺 1.1m。断面 5m^2 ，装 2 ~ 4 卷药，进尺 1m。1989 年 1 月 24 日，马家沟矿 8321 工作面，全煤掘进，断面 6m^2 ，炮孔深 1.2m，打 15 个炮孔，共装 33 卷药，爆破后无丢荏、无爆燃。

20 个炮采工作面统计，孔深 2.5m，内装 6 ~ 8 个药卷，进尺 2.3m；孔深 1.5m，内装 4 ~ 5 个药卷，进尺 1.4m；孔深 1.2m，内装 2 ~ 3 个药卷，进尺 1.0m。赵各庄矿 1137 长壁炮采面连续测定 3 次，孔深 1.2m，进尺 1.2m。开拓巷道的应用，赵各庄矿 0299 岩巷，断面 4.7m^2 ，炮孔深 1.5m，内装 5 个药卷，进尺 1.5m；断面 4.7m^2 ，孔深 1.2m，内装 3 ~ 4 个药卷，进尺 1.2m。爆破效果好于二号岩石粉状铵梯炸药。范各庄二水平开拓巷道工作面，断面 7.8m^2 ，孔深 1.2m，全断面 56 个炮孔，一次爆破装药量 42kg。共用 2t 三级煤矿许用乳化炸药，爆破效果很好，不丢荏。

B 实例二

本实例介绍三级煤矿许用乳化炸药在某矿井开采作业面的试验情况。试验矿井年生产能力为 120 万 t，煤层厚度平均 6m，倾角 12° ，有煤尘与瓦斯突出危险。相对瓦斯涌出量为 $18\text{m}^3/\text{t}$ ，煤尘爆炸指数为 36.8%。

试验地点在 -440m 以上，煤层中等硬度，有煤尘突出危险，炮孔内瓦斯平均浓度为 10.0%。掘进断面 5.3m^2 ，炮孔直径 42mm，炮孔深度 1.6m。掏槽孔 5 个，周边孔 11 个，辅助孔 5 个。每孔装药 2 ~ 4 卷，雷管正向起爆，全断面一次爆破，进行了三级煤矿许用乳化炸药和 3 号煤矿铵梯炸药的对比试验，掘进爆破效果及经济技术成本分析分别见表 6-50 和表 6-51。

表 6-50 爆破效果分析

项 目	三级煤矿许用 乳化炸药	3 号煤矿铵梯 炸药	项 目	三级煤矿许用 乳化炸药	3 号煤矿铵梯 炸药
循环次数/次	3	3	雷管消耗/发·m ⁻¹	15.2	15.4
炮孔利用率/%	83.5	81.0	掘进效率/m·工 ⁻¹		0.042
平均进尺/m	1.33	1.30	掘进工作面 CO 含量/%	0.0098	0.0640
炸药消耗/kg·m ⁻¹	5.87	6.04	掘进工作面 NO 含量/%	0.0036	0.0069

表 6-51 经济技术成本分析

项 目	三级煤矿许用 乳化炸药	3 号煤矿铵梯 炸药	项 目	三级煤矿许用 乳化炸药	3 号煤矿铵梯 炸药
炸药成本/元·m ⁻¹	29.35	28.99	掘进成本/元·m ⁻¹	642	650
雷管成本/元·m ⁻¹	12.16	12.32	成本对比/%	98.8	100

虽然乳化炸药爆力略低于铵梯炸药,但其爆速较高,综合结果为使用乳化炸药的炮孔利用率比使用 3 号煤矿铵梯炸药高 2.3%;平均每米进尺和炸药、雷管消耗量等指标也低于铵梯炸药,分别下降约 2.8% 和 1.3%;掘进工作面测得的有毒气体(CO、NO)含量表明,使用乳化炸药比使用铵梯炸药炮烟少,有毒气体 CO 和 NO 含量分别减少了 84.6% 和 47.8%,这对改善作业环境、保证安全生产起到了积极作用。

6.2.5 煤矿许用粉状乳化炸药

6.2.5.1 煤矿许用粉状乳化炸药的配方设计

A 煤矿许用粉状乳化炸药的配方设计原则

配方设计是煤矿许用粉状乳化炸药研制过程中的关键,是不是具有煤矿使用安全性首先取决于炸药的配方设计,在此过程中必须遵循两个基本原则:最大安全原则和能量适中原则。

前已述及,在煤矿井下爆破作业中,能够引起瓦斯煤尘燃烧和爆炸的原因,主要有三个方面:炸药爆炸时形成的空气冲击波的绝热压缩;灼热或燃着的固体颗粒的点火作用;生成的气态爆轰产物及二次火焰的直接加热。因而,在设计煤矿许用粉状乳化炸药时要充分考虑这些因素。具体地说就是,为避免爆炸气体生成二次火焰和产生有毒气体,煤矿许用炸药的氧平衡应接近于零,同时能够降低爆温和减少灼热固体颗粒的生成,以保证煤矿井下使用的安全;性能与作业对象相匹配,在保证安全的前提下炸药本身还要保持足够的爆炸能量,能够顺利完成爆破作业;另外,还要考虑性能价格比和生产工艺、环境污染等多个方面。

相对于零氧平衡的工业炸药而言,正氧或负氧平衡的工业炸药的氧化剂或可燃剂的含量分别过高,在炸药的爆炸瞬间,氧化剂或可燃剂未被充分利用,既造成了资源浪费,爆炸性能下降,又使得有毒气体产生量明显高于零氧平衡的炸药,给使用安全带来隐患。因此,在煤矿许用炸药中,配方的氧平衡既关系到炸药的爆炸性能,又关系到使用安全。具体地讲,正氧平衡的炸药爆炸后有毒气体中氮氧化物的含量较高,虽然氮氧化物的存在有

利于降低瓦斯的引燃温度，但爆炸后有毒气体的总量大大增加，井下作业对人体伤害增大；负氧平衡的炸药爆炸后有毒气体中 CO 的含量较高，容易造成作业人员窒息，且未发生反应的可燃残留物多，易引燃井下瓦斯。因此零氧平衡的设计原则，对保证煤矿许用炸药在井下的使用安全至关重要，煤矿许用粉状乳化炸药配方宜采用零氧平衡设计。

B 组分的选取

各组分的选取有以下原则：

(1) 氧化剂的选择。硝酸铵是硝酸盐中最常用的氧化剂，虽然有效氧含量不高，但来源广泛、价格低廉、性能稳定。硝酸铵本身也是一种钝感炸药，爆炸时的生成物全为气态。用它制造的炸药感度适中，生产和使用的安全性高，做功能力较大，因此被广泛地应用于工业炸药的制造。常温下硝酸盐固体或水溶液比较稳定，除了在酸性介质条件下，其水溶液几乎没有氧化性。基于上述性质，选用硝酸盐做煤矿许用粉状乳化炸药的主要氧化剂，以硝酸钠、硝酸钾等硝酸盐为辅助氧化剂，既保证了生产的安全性，同时又考虑了经济性。

(2) 可燃剂的选择。为了满足制粉工艺要求，可燃剂油相以熔点较高的固态复合蜡为主，配以相应的乳化剂。固态蜡类多为化学性能稳定的烷烃，具有较高的韧性和较小的透湿性，熔化后黏度较低，对油相具有良好的黏度调节作用。因此选用固态复合蜡，既有利于乳化，又有利于制粉，适宜于制造煤矿许用粉状乳化炸药。在使用固态复合蜡的同时，应考虑油相的附着力和成膜强度。

(3) 消焰剂的选择。消焰剂是煤矿许用炸药的重要组分，主要分为两类：一类是能够降低炸药爆温的物质，避免火焰形成，主要以惰性有机物质为主；另一类主要是碱金属盐类，它能使瓦斯的引燃温度增高，延迟时间增长，对瓦斯的燃爆起阻化作用，从而降低二次火焰的形成，增强消焰效果。比较理想的情况是，选用常用的碱金属盐类为主要消焰剂，惰性有机物质为辅助消焰剂。

C 煤矿许用粉状乳化炸药的举例

(1) 以南京理工大学为主设计的煤矿许用粉状乳化炸药。通过大量实验和分析，最终确定了一、二、三级煤矿许用粉状乳化炸药的配方（质量分数），见表 6-52。该组配方呈微负氧平衡，组分简单，爆炸性能良好，安全性能优良，原料成本低，工艺适应性好，适用于工业化生产。

表 6-52 煤矿许用粉状乳化炸药的配方 (%)

级 别	一 级	二 级	三 级	级 别	一 级	二 级	三 级
复合氧化剂	78.0 ~ 92.0	76.0 ~ 90.0	74.0 ~ 87.0	复合蜡	2.0 ~ 4.0	1.5 ~ 3.5	1.0 ~ 3.0
消焰剂	2.0 ~ 4.0	4.0 ~ 6.0	6.0 ~ 9.0	乳化剂	1.0 ~ 3.0	1.0 ~ 3.0	1.0 ~ 3.0
水	1.0 ~ 5.0	1.0 ~ 5.0	1.0 ~ 5.0	有机消焰剂	1.0 ~ 3.0	1.5 ~ 3.5	2.0 ~ 4.0
增溶剂	1.0 ~ 2.0	1.0 ~ 2.0	1.0 ~ 2.0				

(2) 北京矿冶研究总院研究开发的煤矿许用粉状乳化炸药。氧化剂和可燃剂的选择如上所述，关键是消焰剂的选择。在选择消焰剂时主要考察了消焰剂的种类和含量对氧化剂相析晶点和炸药爆炸性能的影响。

在拟定的水相中加入不同类型及含量的消焰剂，测量氧化剂水溶液与消焰剂共溶物的析晶点，以探求消焰剂对水相溶液析晶点的影响。试验结果如图 6-27 所示。

由图 6-27 可知，随着水相中消焰剂含量的增加，水相的析晶点先是逐渐下降，到一定程度后又逐渐上升，可见就水相的析晶点而言，消焰剂的含量存在一个最佳值，对于不同种类的消焰剂必须经过多次试验来确定其最佳含量。

不同消焰剂含量对煤矿许用粉状乳化炸药的主要爆炸性能的影响，试验研究结果如图 6-28、图 6-29 所示。就炸药的爆速和猛度两个性能指标而言，随着消焰剂含量的增大，大都呈下降趋势，因而，消焰剂的含量必须控制在一定的范围之内，使得炸药具有适当的爆炸性能。

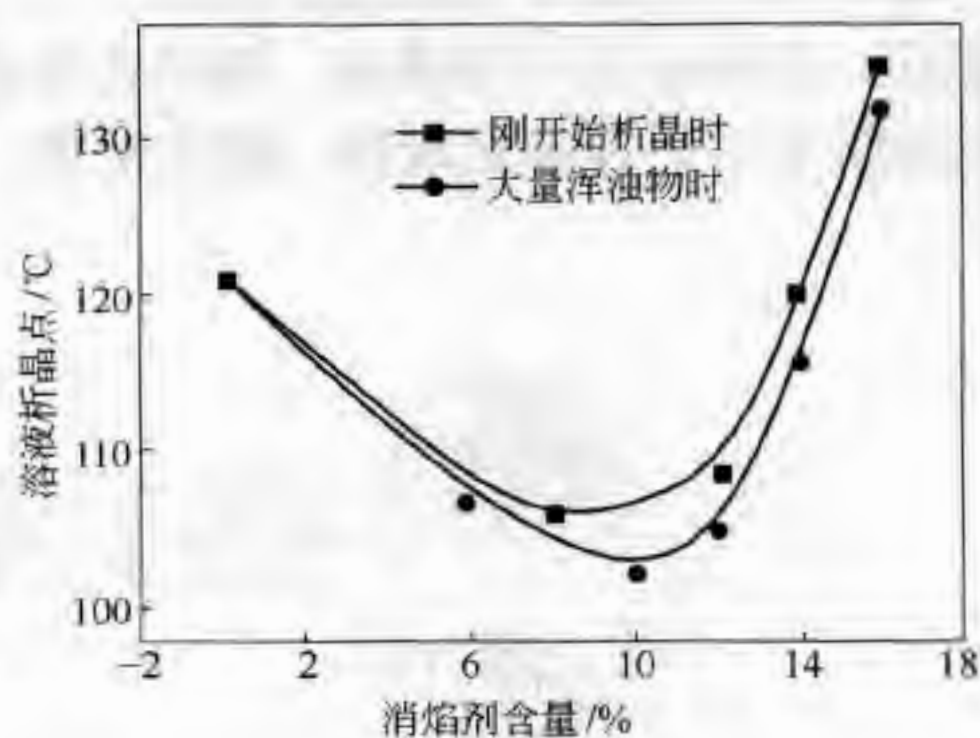


图 6-27 消焰剂含量与溶液析晶点的关系

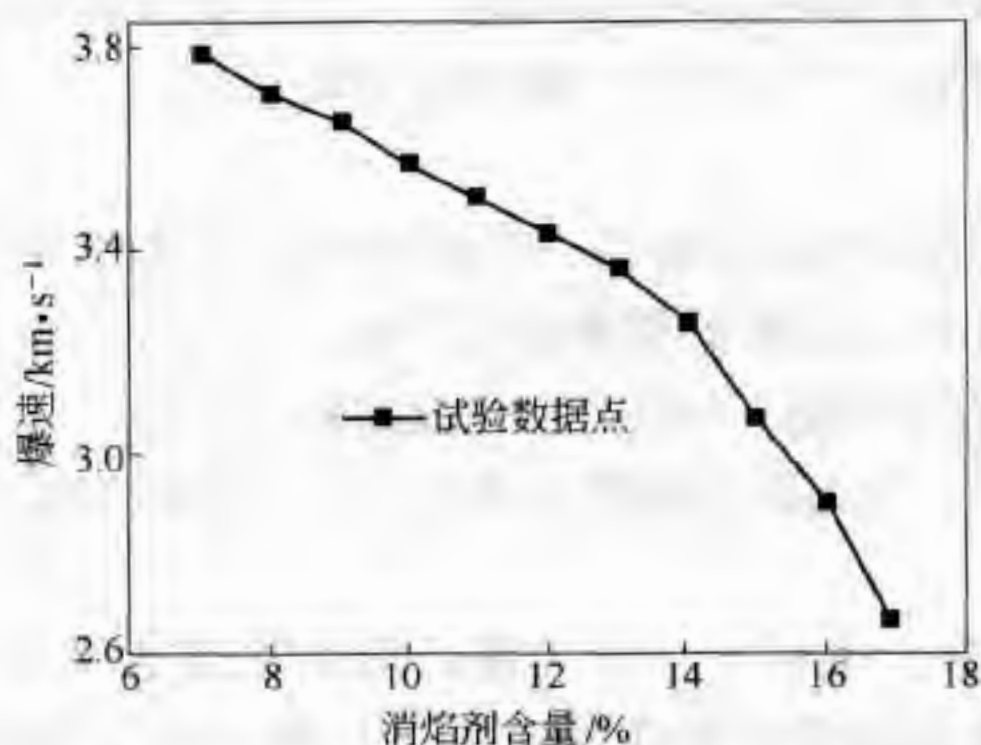


图 6-28 消焰剂含量与炸药爆速的关系

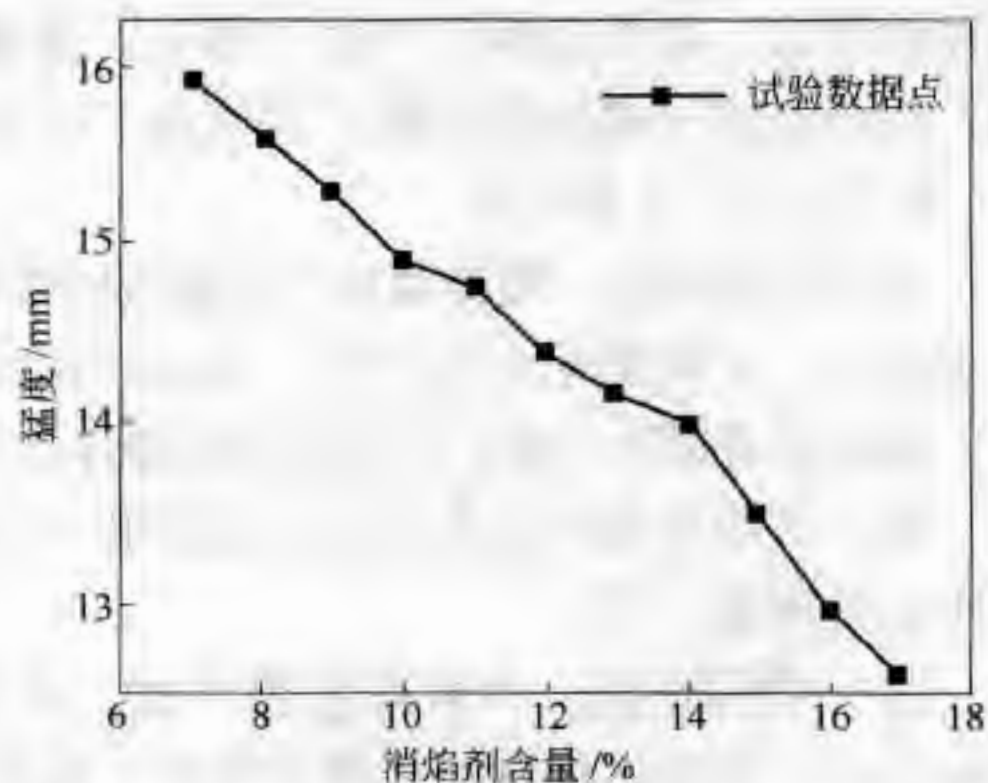


图 6-29 消焰剂含量与炸药猛度的关系

表 6-53 是该院研发的二、三级煤矿许用粉状乳化炸药配方。

表 6-53 二、三级煤矿许用粉状乳化炸药配方

组 分		氧化剂	油 相	水	乳化剂	消焰剂
含量 (质量分数) /%	二级	75.0 ~ 88.0	3.0 ~ 5.5	3.0 ~ 8.0	1.5 ~ 3.0	5.0 ~ 10.0
	三级	76.0 ~ 86.0	3.5 ~ 4.5	2.5 ~ 5.0	1.5 ~ 2.1	8.0 ~ 12.0

6.2.5.2 生产工艺

炸药的性能不仅取决于炸药的配方，而且与炸药的生产工艺密切相关。煤矿许用粉状乳化炸药的生产工艺过程与一般粉状乳化炸药基本相似，不同的是在制备过程中需要加入适量的消焰剂。配方和工艺上的综合作用，增强了煤矿安全炸药的使用安全性，满足煤矿许用炸药可燃气体检测一、二、三级的指标要求。

图 6-30 是北京矿冶研究总院的二、三级煤矿许用粉状乳化炸药的生产工艺流程示意图。由图 6-30 可以看出，煤矿许用粉状乳化炸药的生产工艺是将制备好的油水相连续乳化、连续雾化成粉、流化干燥、高效回收，形成一个完整的进料和出药系统。

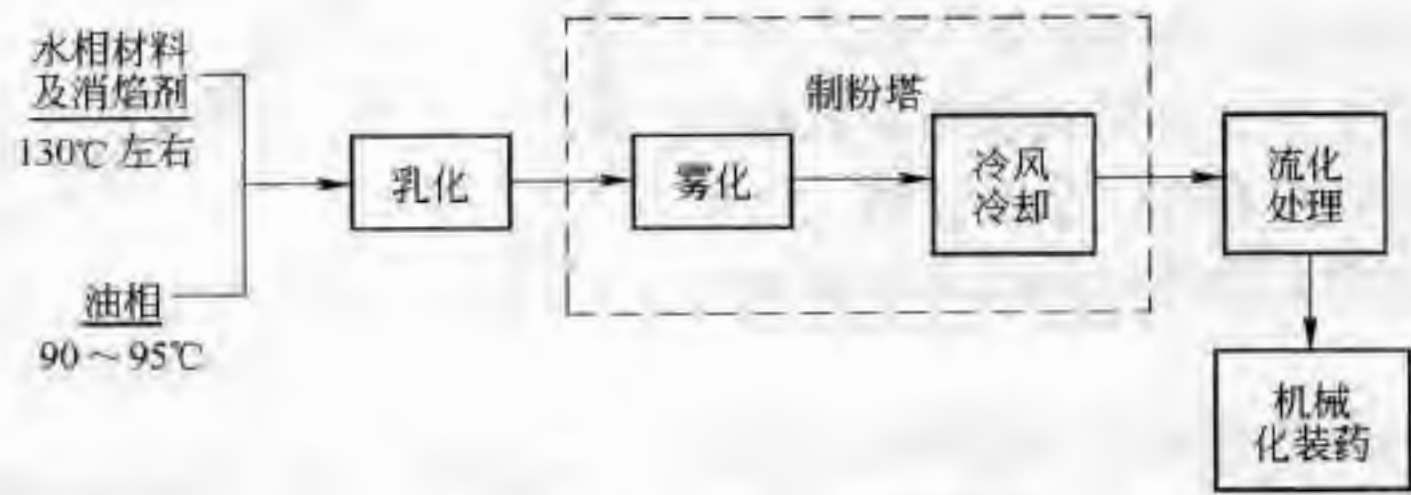


图 6-30 煤矿许用粉状乳化炸药连续化生产工艺流程图示意图

该生产工艺不仅具备连续化和自动化程度高、产品质量稳定、产能大等优点，还具有药粉的回收率高、不产生或很少产生微细的药粉，有利于对环境的保护，以及成品药卷的储存性能好，在储存期不产生“缩头”现象（即药卷内的药粉在储存一段时间后体积收缩，在药卷的一端出现空腔）等优点。因而，受到了广大生产厂家的好评和欢迎。

6.2.5.3 主要性能

采用乳化混合—喷雾制粉工艺制造的煤矿许用粉状乳化炸药，炸药中的颗粒具有 W/O 微观结构，水相液滴的尺寸为 2~5 μm ，因此氧化剂、还原剂和消焰剂的混合均匀性大大提高，从而显著提高了煤矿许用炸药的爆炸性能、安全性能，并且具有优良的抗水性能。

煤矿许用粉状乳化炸药的主要性能介绍如下，均为国家煤矿防爆安全产品质量监督检验中心检测值，即：

（1）物理性能。为黄褐色粉末状、流散性好、不粘手、不飞扬；堆积密度为 0.7~0.8 g/cm^3 ，能很好地进行机械化装药，机械化装药后药卷密度为 0.90~1.05 g/cm^3 ，储存期内炸药中水分含量小于 3%，在储存期内没有结块、发硬等不良现象。

（2）爆炸性能。与国内相应煤矿许用炸药爆炸性能的比较见表 6-54。表中的数据对比表明，煤矿许用粉状乳化炸药的各项爆炸性能指标明显优于国内相应级别的许用炸药指标。

表 6-54 二、三级煤矿许用粉状乳化炸药与国内相应煤矿许用炸药爆炸性能比较

性 能	爆速/ $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/ mm	爆炸威力/ mL	殉爆距离/ cm
二级煤矿许用粉状乳化炸药	3.2~3.6	12.9~15.4	288~331	8~14
3 号煤矿铵梯炸药	≥ 2.5	≥ 10	≥ 218	≥ 2
二级煤矿许用乳化炸药	≥ 3.0	≥ 10	≥ 220	≥ 2
二级煤矿许用水胶炸药	≥ 3.2	≥ 10	≥ 220	≥ 2
三级煤矿许用粉状乳化炸药	3.0~3.4	12.1~14.9	286	8
三级煤矿许用乳化炸药	≥ 2.8	≥ 8	≥ 210	≥ 2

(3) 储存性能。二级与三级煤矿许用粉状乳化炸药的储存性能如表 6-55 所示, 由于产品包装及储存条件等原因, 储存期内部分性能指标下降较快。但是也可以看出, 该炸药具有较好的储存性能, 完全能够满足用户的使用要求。

表 6-55 二级、三级煤矿许用粉状乳化炸药的储存性能

炸药性能	二级炸药储存时间/月						三级炸药储存时间/月					
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	3649	3532	3481	3361	3293	3183	3467	3382	3323	3276	3195	3022
猛度/mm	15.8	15.1	14.5	13.6	12.9	12.5	14.9	14.2	13.5	13.5	12.1	11.3
殉爆距离/cm	14	13	11	10	9	8	12	11	10	9	7	6

(4) 安全性能。利用北京矿冶研究总院和南京理工大学研制的配方和工艺生产的煤矿许用粉状乳化炸药的安全性能分别列于表 6-56 和表 6-57, 无论是撞击感度、有毒气体的生成量, 还是可燃气安全度等指标与同级别的许用炸药相比都具有较大的优势。可见该炸药具有较好的安全性能, 对煤矿井下安全生产具有重要的现实意义。

表 6-56 煤矿许用粉状乳化炸药的安全性能

级 别	撞击感度/%	摩擦感度/%	有毒气体生成量 $/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	可燃气安全度 (半数引火量/g)	抗爆燃性
二 级	2	0	29	387	0/10
三 级	0	0	19	564	0/10

表 6-57 煤矿许用粉状乳化炸药安全性能试验

炸药级别	一级	二级	三级	炸药级别	一级	二级	三级
撞击感度/%	0	0	0	爆炸后有毒气体含量/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	34	43	43
摩擦感度/%	0	0	0	可燃气安全度 (半数引火量/g)	221	317	500
爆发点 (5s) / $^{\circ}\text{C}$	307	293	299	抗爆燃	未引燃	未引燃	未引燃

6.3 乳化型震源药柱

6.3.1 概述

6.3.1.1 地震勘探和炸药震源简述

地震勘探是指用人工方法模拟地震产生地震波, 通过接收来自地层内部的回波信息, 获得地质构造, 从而判断和寻找可能藏有目的物构造的一种方法, 是一种寻找能源的重要手段。石油和天然气形成于沉积岩层中, 并且在聚集于密封的地质构造以前有向地表流动的趋势, 这些地质构造包括: 背斜、断层、盐丘和石灰岩脉。石油与天然气地震勘探就是基于这种地质构造中岩层的不同密度和不同弹性形状, 通过地震波的“激发”和“接受”, 研究地震波的传播规律和特点, 凭借测定勘探目标位置和深度, 以搞清地质成层中的不规则性, 如断层和褶曲, 而这些构造可以作为天然气和石油的蓄积库。地震波的“激

发”需要一个震源，因此震源对石油地震勘探是必不可少的基础装备，震源的研究是一项十分重要的基础研究。长期以来，人们已经把地震勘探的原理、方法与器具综合发展为一门技术先进的科学。主要的地球物理探矿仪器有：重力仪、磁力仪和地震仪，其中地震仪尤为重要。人工震源即是应用地震仪来探测。

由于地震勘探对象和生产环境的复杂性，决定了炸药震源多样化和系列化，按其作用形式可分为散装、成形、线状等炸药震源。按其安放位置又可分为井下爆炸炸药震源、地面组合爆炸炸药震源。

炸药震源的主要优点是：能量强、频带宽、能穿越比较深的地层和岩层。虽然国内外已研究发展了非炸药震源（如瓦斯发爆器、空气地震枪和机械式震动器等），但大部分陆上地震队仍然使用炸药震源，使之成为主要的震源形式。随着高分辨地震勘探技术及其他新的勘探技术的兴起，对新型炸药震源的要求也越来越迫切，水平也越来越高。

6.3.1.2 震源药柱的分类和性能

目前，国内定点生产的震源药柱产品的外观大同小异。产品名称除沿用国家标准外，尚有各自不同的名称。国家《震源药柱产品样本》归纳为8类，即：高、中、低密度震源药柱；高分辨率型；高抗水型；地面型；高威力型及震源导爆索等。按内装药的种类及形态不同，震源药柱可分为：铵梯型、膨化硝铵型、太梯型、梯黑型及乳化型、胶质炸药型等。乳化型按药态又可分为普通胶状乳化型和粉状乳化型；按功能大小又可分为普通型和高能型等。

表6-58列出了震源药柱国家标准规定的高、中、低密度三类震源药柱的主要技术性能。其分类原则基于震源药柱选型上的“阻抗匹配”理论，未考虑装药的成分及形态，对装药的做功能力也未作要求，性能指标中高低温爆炸完全性一项的规定方法规定也较模糊，未规定测试时的温度条件。

表 6-58 震源药柱技术性能一览表

项 目	指 标		
	低密度	中密度	高密度
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.00 ~ 1.20	1.20 ~ 1.40	≥ 1.40
水压试验	爆炸完全	爆炸完全	爆炸完全
连接力/N	≥ 98 ($\phi 60\text{mm}$)	≥ 98 ($\phi 60\text{mm}$)	≥ 98 ($\phi 60\text{mm}$)
爆轰连续性/kg	6, 药柱 $\phi 60\text{mm}$ 以下; 10, 药柱 $\phi 60\text{mm}$ 以上	6, 药柱 $\phi 60\text{mm}$ 以下; 10, 药柱 $\phi 60\text{mm}$ 以上	6, 药柱 $\phi 60\text{mm}$ 以下; 10, 药柱 $\phi 60\text{mm}$ 以上
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\phi 60\text{mm}$)	≥ 3500	≥ 4000	≥ 5000
爆炸完全性 ($-20^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$)	爆炸完全	爆炸完全	爆炸完全
跌落试验	不燃不爆	不燃不爆	不燃不爆
储存期/年	2	1	

6.3.1.3 相关技术的改进

经验表明，震源药柱实际应用的好坏，不仅限于炸药本身的问题，包装外壳也起一定的作用。乳化型震源药柱外壳是用塑料经模具压制而成的，要求其具有强度好、不变形、直径变化公差小、封口严密牢固、药柱通过丝扣可互相连接成任意长度且牢固可靠

等特点。

基于经济方面的原因,国内震源药柱一般以高密度聚乙烯吹塑容器作为载药壳体,其刚度较差,厚薄不均。如果主装药为非固体状,则药柱偏软,影响连接,有时还会造成下井困难。凯龙公司采取将壳体壁加厚、沿轴向分布加强筋等方法解决了上述问题,并设计了一种新型载药壳体使得可靠性大大加强,该结构壳体的连接须通过一特制的连接套来实现,产品在出厂时每发即连了一个连接套,使用很方便。这种壳体结构呈纺锤型,两头螺纹细,中间直体粗。在装填粉状或胶状炸药时,靠螺旋压装或挤压式装药均可,但在装填由柱状块体炸药组装的药柱时存在困难。另外,该公司还分别设计了一种承压堵头和防浮定位尾翼,前者用于深井作业时保护顶端的雷管及炮线不被磨损,后者的尾翼能够挂住井壁,起防浮和定位作用。

炸药在土石介质中爆炸形成三个区,即:排出区、破碎松动区和震动区。地震勘探上把破碎松动区所包括的范围称为“等效空穴”。地震波的强度取决于爆炸反应物在“等效空穴”界面上的压强和维持压强时间的长短。一般用振幅和频率来表示地震波的能量,振幅和频率与药量有关,小药量易激发高频率地震波,但振幅小。地震波在土石介质中传播会以摩擦的形式将弹性能转变为热能而损耗,因而地震波的高频成分不易到达深层。可选用能产生二次反应主装药的震源药柱解决此矛盾;也可利用地震波的叠加效应,采用组合式震源或在同一井中间隔装药分段起爆。对于高分辨率地震勘探和深层地震勘探这点尤其有意义,可提高资料的信噪比。间隔装药分段起爆可利用高精度的电子电雷管或电子元件控制普通电雷管的得电时间而实现。实际施工中可结合目的层大致深度、激发层地质条件等试验,确定装药间隔及延期时间,以获得高性价比的地质材料。

6.3.2 耐低温乳化型震源药柱

本节介绍北京矿冶研究总院与大庆石油管理局射孔弹厂合作研制的BSE系列耐低温乳化型震源药柱,该系列乳化型震源药柱具有耐低温、高抗水、密度大且可调节、爆速高而稳定、地震波清晰、深地层反应灵敏、使用安全可靠等一系列优点,受到地震勘探部门的欢迎,其产品在大庆地区的石油地震勘探中获得了推广应用。实践表明,该系列乳化型石油震源药柱的配方先进、生产工艺简单、使用方便,并且可根据地震勘探要求所需能量的大小,进行不同密度、爆速和能量的调整,以适应不同地层地震勘探的要求,为用户提供选择灵活性。

6.3.2.1 产品配方

乳化型震源药柱要保持高密度、高爆速且具雷管感度,就必须选择适当的敏化剂及恰当的工艺条件及配套设备。同时为了提高炸药的耐低温性能、增强储存稳定性,选择合适的水相组分和油相材料也是至关重要的。

(1) 乳化剂。系列试验证明,Span-80 仍可作为该种震源药柱的主要乳化剂,适当加入一些辅助乳化剂,有利于提高乳化效果和炸药的储存稳定性能。在BSE-1型震源药柱中,除了加入一种油溶性的高分子乳化剂与Span-80复配之外,还要加入一些水溶性乳化促进剂;而在BSE-2和BSE-3型震源药柱中,只以Span-80和油溶性高分子乳化剂复配即可。复合乳化剂的采用,也有利于改善乳化炸药的耐低温性能。

(2) 油相材料。根据密度调节方式的要求,对于BSE-1型药柱,试验选择了以复合蜡

为主的复合油相材料；对于 BSE-2 和 BSE-3 型药柱，则选择了以凡士林为主的复合油相材料，其耐低温性能和储存性能均很好，特别是复合蜡价格便宜、乳化效果好，是 BSE-1 型药柱理想的油相材料。

(3) 水相组分。一般地说，氧化剂盐溶于水，颗粒间的空隙被充满，可使乳化炸药具有较高的密度，特别是当组分中含有不同含量的碱金属和碱土金属的硝酸盐时，其密度还会更高一些。体系的高密度和氧化剂与可燃剂的紧密接触，在一定范围内也可使乳化炸药的爆速和猛度增大。此外，由于采用混合乳化剂，因此可通过适当选择水分含量，添加必要的晶型改进剂和抗冻剂，来改善乳化炸药的储存稳定性和耐低温性能。

(4) 密度调整剂。根据该系列炸药不同品种的要求，采用两种方法来调节炸药的密度。BSE-1 型采用化学发泡敏化法，BSE-2 和 BSE-3 型采用空心树脂微球调节密度。该空心微球质量轻（堆积密度为 $0.02 \sim 0.06\text{g/cm}^3$ ），与空心玻璃微球、膨胀珍珠岩等惰性固体载气物质相比，其可取之处是能够参与爆轰反应，增加爆炸能量。

BSE 系列耐低温乳化型震源药柱的配方（质量分数）列于表 6-59。

表 6-59 耐低温乳化型震源药柱的品种配方 (%)

品 种	混合氧化剂水溶液	复合乳化剂	复合蜡	凡士林	矿物蜡	矿物油	密度调整剂	其他
BSE-1	88 ~ 92	1.5 ~ 2.5	2 ~ 2.5		0.2 ~ 0.5	1 ~ 1.5	0.2 ~ 0.5	0 ~ 3
BSE-2	88 ~ 90	1.5 ~ 2.5		1.5 ~ 2.0	1.8 ~ 2.5	1	1.5 ~ 2.5	0 ~ 3
BSE-3	86 ~ 89	1.5 ~ 2.5		2.0 ~ 2.5	2.0 ~ 2.5	1	2.0 ~ 2.5	0 ~ 6

6.3.2.2 生产工艺

一般地说，乳化型震源药柱的质量好坏，不仅取决于配方，而且也取决于合理的生产工艺和工艺条件控制以及药柱装填质量。图 6-31 是 BSE 系列乳化型震源药柱的生产工艺流程。由于 BSE-1 型药柱和 BSE-2、3 型药柱是两种外观状态不同的药体（前者是普通的脂膏状，后者是高黏稠度的弹塑态），为满足这两种不同药体密度调节的混拌要求，选用不同的掺和设备，以保证震源药柱药体的质量。尤其是自吸液压装药机的选用，实现了自动吸料定量装药，使装药密度稳定保持在 $1.20 \sim 1.27\text{g/cm}^3$ 范围内，爆速稳定在 $5500 \sim 6000\text{m/s}$ 范围内。

6.3.2.3 主要性能

大庆物探队使用 BSE 系列乳化型震源药柱完成了大面积的勘探任务，实际应用证明该系列乳化型震源药柱在严冬、盛夏、沟梁、水塘等各种条件下均能安全可靠地使用。以下分别介绍其基础性能和现场使用性能。

A 基础性能试验

基础性能试验包括：

(1) 抗水性能试验。将成品药柱置于深水井中，浸泡一定时间后，测试其对 8 号工业雷管的起爆敏感性，检测结果列于表 6-60。

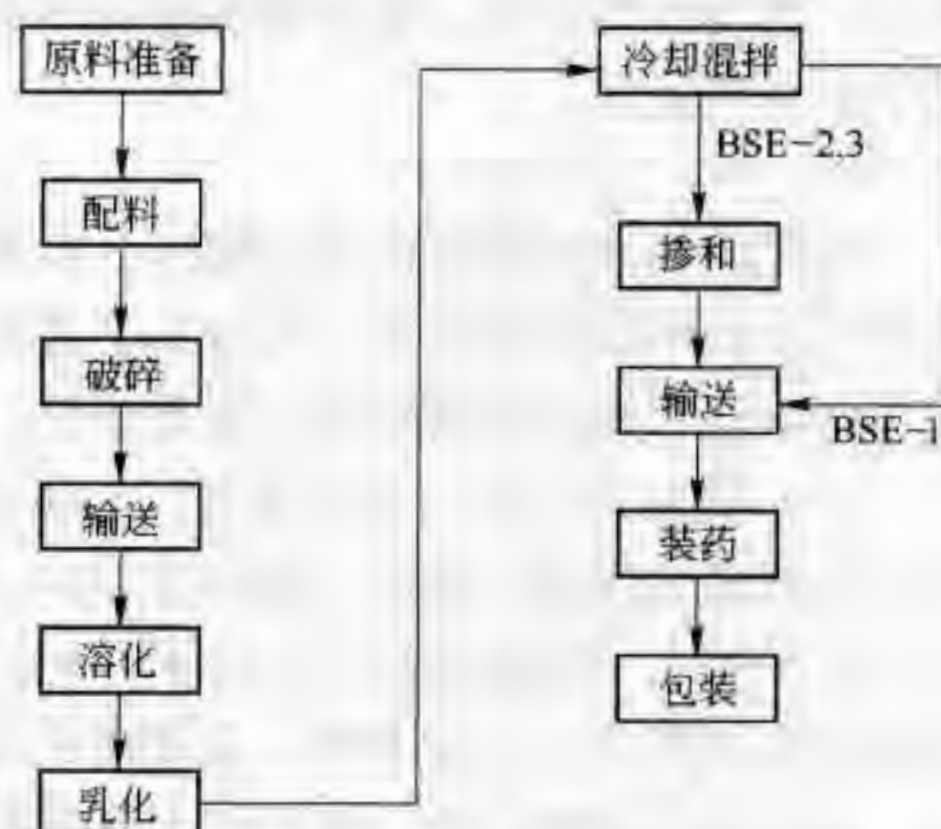


图 6-31 耐低温乳化型震源药柱生产流程

表 6-60 BSE 系列乳化型震源药柱的抗水性能测试结果

品种	药柱直径 /mm	单发装 药量/g	浸水时间 /h	深井水深 /m	浸水组合 /发	测试场地	单发起爆率 /%	成功率 /%
BSE-1	75	1000	48	20		地面	100	100
BSE-2	75	1000	48	20		地面	100	100
BSE-3	75	1000	48	20		地面	100	100
BSE-3	65	1000	24	50	10	水塘	100	100
BSE-3	65	1000	48	50	9	水塘	100	100
BSE-3	65	2000	105	50	8	水塘	100	100

(2) 低温感度试验。将成品药柱置于低温环境中（在超低温冰箱和大庆冬季露天存放，大庆冬季最冷达 -40°C 左右）冷冻一定时间后，观察药柱状态，并在低温下测试其对 8 号工业雷管的爆轰敏感性。BSE-1、2、3 震源药柱在药柱规格为 $\phi 75\text{mm} \times 1000\text{g}$ 、试验温度为 -36°C 、冷冻时间为 42h 的条件下，多次试验结果为 8 号工业雷管 100% 起爆。将两组成品药柱（各 100 发）置于大庆让湖路大型冷库中（ -36°C ）480h 和 552h 后，药柱状态不变，单发起爆率和组合连接起爆率均为 100%。由此可见，BSE 系列乳化型震源药柱低温感度好。

(3) 爆轰性能试验。BSE 系列乳化型震源药柱的爆轰性能主要包括爆轰敏感度、爆速、传爆和殉爆。对该系列炸药的不同批号工业产品的爆轰性能进行了大量测试，其部分测试结果列于表 6-61。表 6-61 中数据表明，BSE 系列震源药柱的爆轰性能优良，该系列 3 个型号的爆速、殉爆以及密度和感度都超过了设计要求的指标，起爆成功率 100%。一般地说，如果炸药阻抗（爆速和装药密度的乘积）等于或稍大于地层的阻抗（地层中波速与地层密度的乘积）时，炸药在炮井中爆炸后，就获得比较好的震源效果。经大庆物探队试验，药柱的装药密度调整在 $1.20 \sim 1.27\text{g}/\text{cm}^3$ ，爆速在 $5500 \sim 5800\text{m}/\text{s}$ 时比较适宜。

表 6-61 BSE 系列乳化型震源药柱爆轰性能部分测试结果

性 能	BSE-1			BSE-2				BSE-3							
	890416	891228		890411		891229		890414	900103	900106	900107	900108	900114	900122	
装药密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.15	1.13		1.15		1.13		1.15	1.14	1.14	1.21	1.20	1.20	1.21	
药柱直径 /mm	75	60	65	75	40	35	32	65	60	65	65	65	65	65	65
爆速 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	5185	5162	5000	5036	5000	4854	4673	5525	5612	5730	5617	5830	5681	5617	5865
	5385	4969	5244	5072		5000	4545	5645	5555	5923	5685	5813	5602	5794	5813
	5000			5109				5648					5763	5763	5835
				5035				5587						5633	5876
殉爆距离/cm					9	8	9, 10				10	12		15	20, 20

药柱的传爆可靠性关系到地震勘探成功率的高低，这是由于每一炮均是由数只药柱连接而成，只有所有药柱全部爆轰，才能达到设计要求的震源能量，该炮才是成功和有效的。为此，震源药柱均要求测试传爆的可靠性，即进行连爆试验。表 6-62 列出了该系列

震源药柱的连爆试验数据，表中数据表明该震源药柱传爆可靠，成功率很高。

表 6-62 地面组合连接药柱爆轰连续性试验结果

序号	每炮连接数	试验炮数	起爆率(成功率)/%	序号	每炮连接数	试验炮数	起爆率(成功率)/%
1	8	4	100	5	6	5	100
2	10	4	100	6	2	33	100
3	11	2	100	7	13	2	100
4	4	6	100	8	12	4	100

注：药柱直径 65mm，单发装药量 2000g。

(4) 储存稳定性试验。BSE 系列震源药柱储存性能部分测试结果列于表 6-63。表中数据表明，该系列震源药柱性能稳定，其存放条件大都经过了严冬，药柱储存 1 年后，殉爆距离还可达 10~15cm，爆速不低于 4000m/s。

表 6-63 BSE 系列乳化型震源药柱储存稳定性测试结果

储存时间/月	BSE-1		BSE-2		BSE-3	
	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
初 始	5000 5185		5645 5648		5469 5932	
1	5000 4965	10	5035		5612 5555	
2	4138		5587 5525	10	5587 5535	10
4	5155 4830	10	5305		5617 5633	
5	4167 4376	10	5141 5167			10
7	全爆（仪器故障）	10, 15	5575 4698	15, 15		
10	4118	10	4545 4166	10, 15		
13			4166 4895	10, 10		

(5) 地面落高试验。野外地震勘探线长几公里，每条测线有几十至上百个炮井，各井孔所需药柱一般都是从运行的汽车上扔至炮井边，该作业要求药柱有可靠的机械安全性能，为此对药柱进行落高试验。在药柱直径 65mm、单发装药量 2000g、自由落下高度 18m 的条件下，共试验 8 次，均不燃不爆。

B 现场使用性能

BSE 系列乳化型震源药柱的现场使用性能指标是在大庆地区冬季（最低温度 -40°C ）地震勘探作业中获得的，在此作一介绍。

(1) 频率谱。选择松辽盆地的标准层作处理层分析，该系列乳化型震源药柱的典型激发频率谱如图 6-32 所示。由图 6-32 可见，该系列乳化型震源药柱所激发的频率谱比较稳定，其频率值均集中于 23~25Hz 范围内。

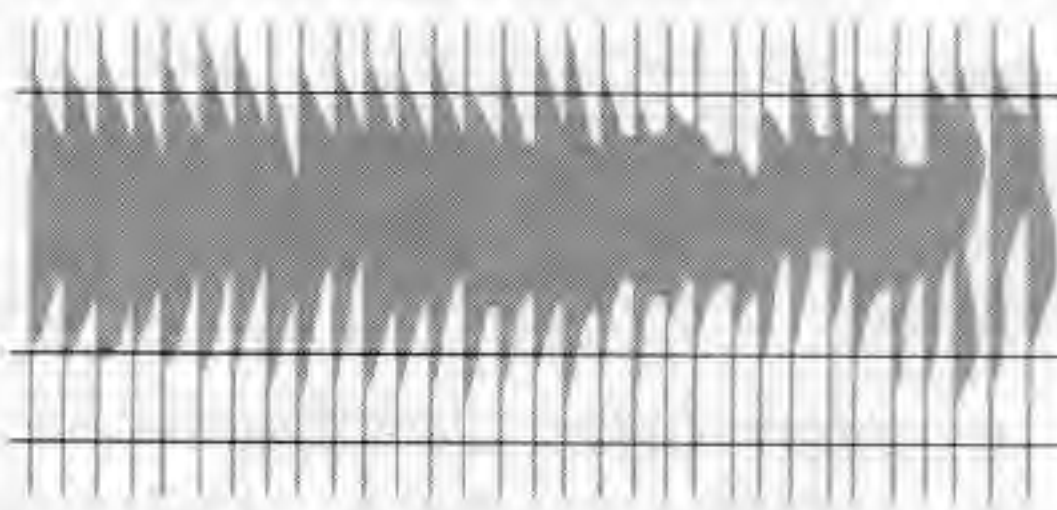


图 6-32 乳化型震源药柱的典型激发频率谱

(2) 能量谱。图 6-33 记录了乳化型震源药柱的能量谱, 图 6-33 表明该震源药柱所激发的能量比较集中且稳定, 一般集中于 25 ~ 30Hz。

(3) 视振幅。该系列乳化型震源药柱的典型振幅曲线如图 6-34 所示, 图 6-34 表明振幅曲线变化比较平稳, 未出现大起大落现象, 平均振幅值为 10.36mm (辽宁庆阳胶质炸药乳化震源药柱的平均振幅为 9.84mm)。

(4) 视频率。图 6-35 是该系列乳化型震源药柱的视频率曲线, 由图 6-35 可见乳化型震源药柱所激发的频率相对稳定, 视频率较高, 平均频率值为 32.08Hz。

(5) 层间分辨率。通过对现场试验药柱处理的剖面分析, 乳化型震源药柱可以连续跟踪对比, 而且层间反射、波形特征比较明显, 激发频谱也比较高, 能量集中, 层间分辨率较高, 如图 6-36 所示。

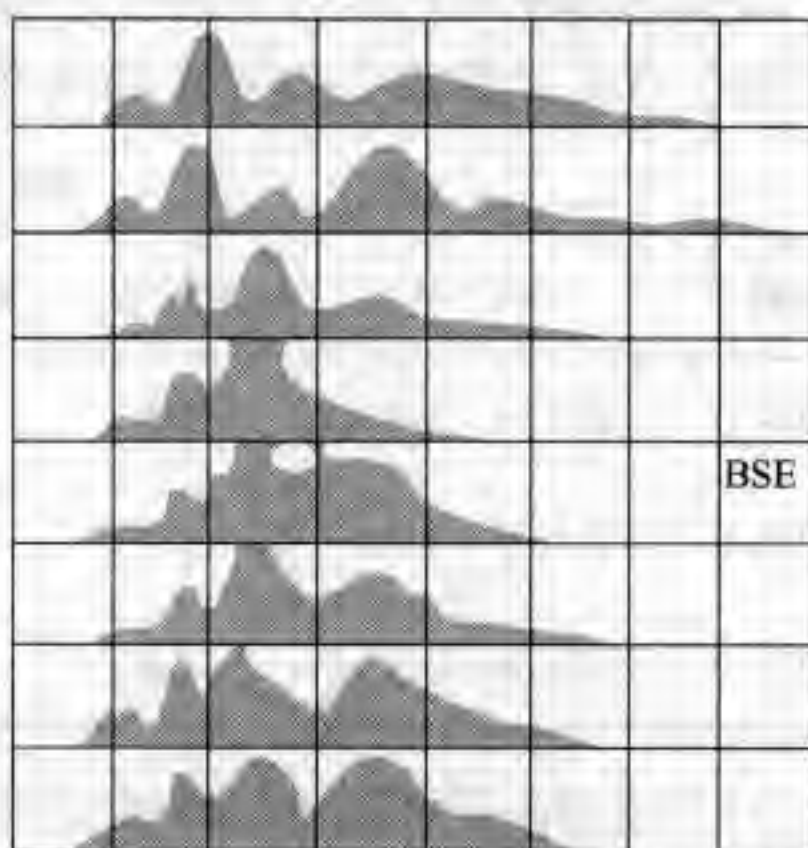


图 6-33 乳化型震源药柱激发能量谱

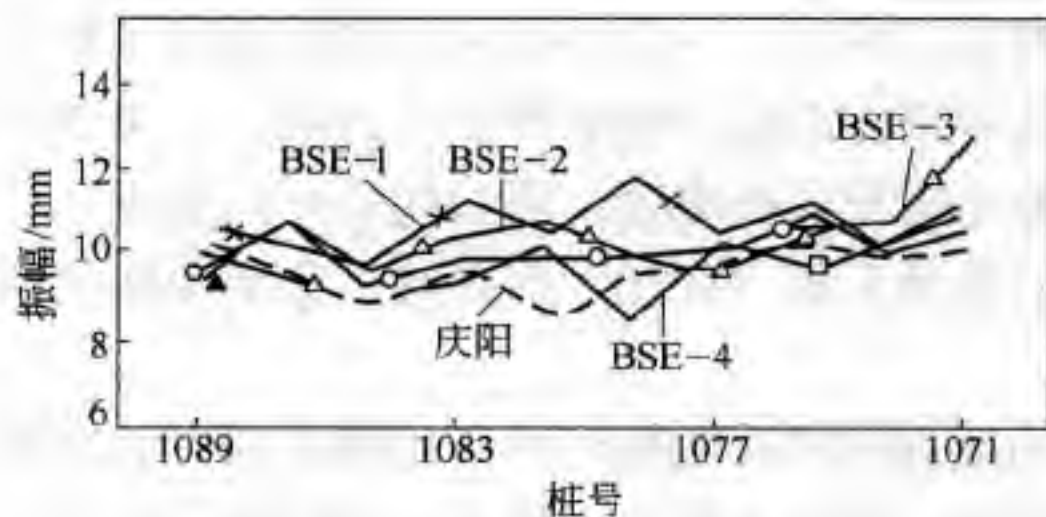


图 6-34 典型振幅曲线

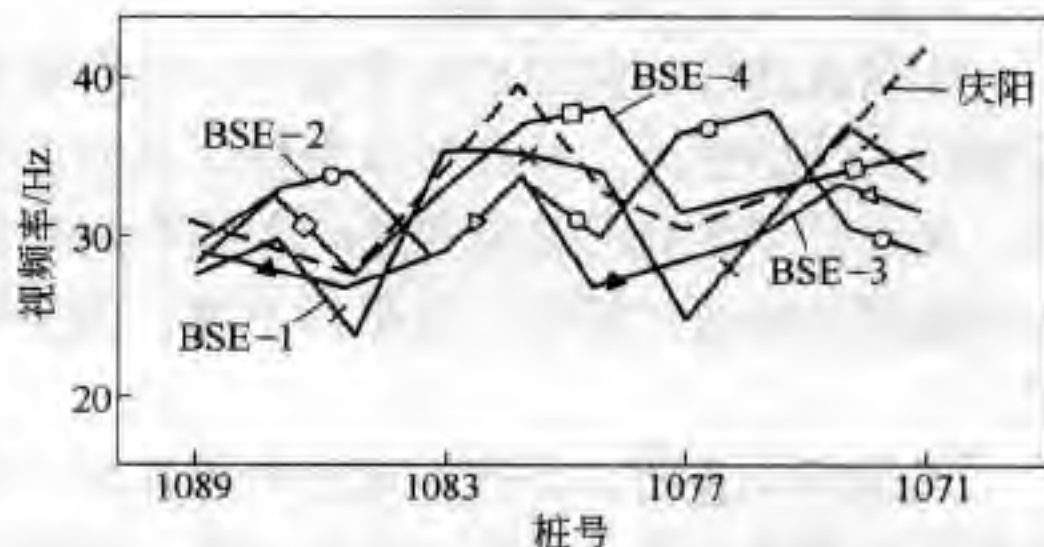


图 6-35 视频率曲线

6.3.2.4 现场应用举例

作为一个例子, 在此介绍 BSE 系列乳化型震源药柱在松辽盆地北部——大庆长恒南地区 (测线 89.0; 起止桩号: 452.70 ~ 457.65) 和富裕县 Z (地区测线 374.0、376.0、378.0、380.0、381.5; 起止桩号: 227.25 ~ 244.75) 石油地震勘探作业中的使用情况。

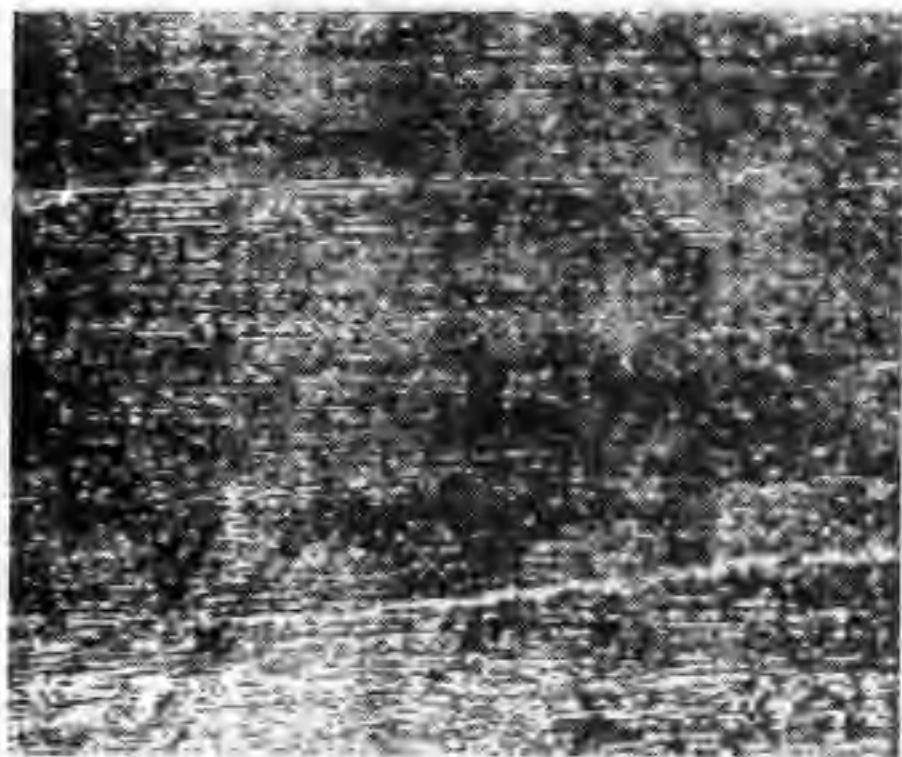


图 6-36 层间分辨率

施工因素: 仪器型号 SN348, 测线号 89, 井深 15m、21m, 药量 4kg, 反复 30 次, 发炮方向为单边小号, 偏移距 100m, 道间距 25m, 检波器 18 个, 组内距 2m, 组合基距 35m, 组合形式为线性。

记录因素: 记录长度 6s, 采样间距 2ms, 前放增益 2.7, 前放滤波为 1。

回放因素: 滤波 1, 压缩延迟 4ms, 起始增益为 0。

乳化型震源药柱组合连接在地勘作业现场炮井中爆轰连续性能试验结果见表 6-64。由此可知,在 5 条测线上共测试 1651 炮,起爆率均为 100%。

表 6-64 组合连接爆轰性能

测线号	桩 号	放炮数	起爆率/%	测线号	桩 号	放炮数	起爆率/%
374.0	227.90 ~ 244.10	325	100	380.0	227.90 ~ 244.10	325	100
376.0	227.95 ~ 244.10	324	100	381.0	227.25 ~ 244.75	351	100
378.0	227.90 ~ 244.10	325	100				

对上述震源药柱的现场原始记录,选择炮点桩号 1071 ~ 1089 进行了视频、视振幅分析。选取的原则是,每炮取相同 5 道,再将每道好的视频、视振幅值相加后取其平均值。其视频率值是:30.35Hz、30.33Hz、32.28Hz。

6.3.3 低爆速乳化型震源药柱

6.3.3.1 问题的提出

如何改进炸药震源的激发条件,提高地震勘探分辨率,一直是高分辨率地震勘探野外采集所关注的焦点。炸药激发是整个高分辨率地震勘探系统工程诸环节中的第一个关键环节。爆炸信号的好坏将直接影响着整个高分辨率地震勘探的成败,因为如果炸药激发所产生地震波的能量比较弱,信噪比不高,就使得后续的采集、处理、解释难以达到预期的结果。

理论研究表明,炸药在地层中爆炸所产生的地震波波阵面的形状和传播方向,将取决于炸药的爆速与激发地层的纵波速度,即速度匹配。基于该理论,研制一种爆速与地层的纵波速度相匹配的炸药,用这种炸药作为高分辨率地震勘探的炸药震源就成为研究者的一项重要工作。鉴于我国东部油田地震勘探中,其震源激发多在第四系土层激发,其纵波速度大多在 1700 ~ 2100m/s 的范围内,因此,研制爆速为 2000 ~ 2100m/s 的低爆速乳化型震源药柱具有实际意义。

6.3.3.2 组分配方

低爆速炸药是一类极限爆速比较低的炸药,其配方原理是在一种炸药中加入另一种与其相容的、广义的稀释剂来降低爆速。因此,低爆速震源药柱的研制,就是在保证炸药能够稳定爆轰的前提下,控制其能量,降低其密度,同时从提高炸药反应完全性入手,增加装药外壳的强度、药柱的密封性和抗水性。为此,安徽理工大学的黄文尧等人采取了以下措施:

组分中引入特殊的气泡载体,以降低炸药密度,进而降低炸药爆速,同时又能提高炸药的爆轰感度;利用表面活化技术和表面防潮技术,使硝酸铵表面覆盖着抗水层,进而使炸药具有一定的抗水、防潮性能;选用硬质管材作为震源药柱的外壳,确保药柱抗压并消除管道效应的不利影响等。

与一般乳化炸药相同,氧化剂仍然以硝酸铵、硝酸钠为主。乳化剂采用 Span-80 和 T-152 高分子乳化剂的复合乳化剂。油相材料选用液体燃料油和固体燃料(如高熔点的微

晶蜡和白蜡等复配的复合蜡)的混合物。其最主要的特点是选择了一种有机气泡载体作密度调节剂。该气泡载体突出的特点是密度低,一般为 $0.015 \sim 0.025 \text{ g/cm}^3$;其形状不规则,毛刺多,呈絮状,体系内均匀分布大量孔洞;传热性能低,软化点较高;组成为碳氢化合物,能参与爆炸反应。例如,将硝酸铵饱和水溶液以零氧平衡与之混合并干燥后,在约束条件下,做成直径为25mm的药卷,不仅有雷管感度,而且能完全爆轰。以硝酸铵、燃料油、木粉等混合物,加入不同含量的该有机气泡载体,其爆炸性能的变化如表6-65所示。

表 6-65 不同含量的有机气泡载体对炸药爆炸性能的影响

气泡载体含量(质量分数)/%	装药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/mm	殉爆距离/cm	储存期/月
0	0.92	1810	8.32	2.0	1
0.5	0.86	2170	10.35	5.0	4
1.0	0.86	2250	10.40	6.0	5
2.0	0.71	1988	8.91	4.0	6
3.0	0.62	1723	7.69	4.0	5
4.0	0.57	1651	7.23	3.0	5

由表6-65可以知道,当炸药组分中加入少量(0.5%)的有机气泡载体,炸药的猛度和殉爆距离均大幅度上升,但随着其含量继续增加,炸药的爆炸性能指标达到最高值后,又下降。由此说明,该有机气泡载体不仅能提高爆炸物的感度和稳定性,而且还可以降低炸药的爆速。

另外,还选择表面活性剂与分散剂、防水剂等复合成的添加剂,通过表面活性剂作用于硝酸铵颗粒表面,对硝酸铵进行活化抗水处理,使得硝酸铵等氧化剂具有活化和抗水防潮的功效,有效地降低了硝酸铵的吸湿结块性,提高了硝酸铵的抗水能力。

该低爆速震源药柱的内装药配方见表6-66。

表 6-66 炸药组分配方

组 分	硝酸铵	硝酸钠	尿素	水	燃料油	复合乳化剂	气泡载体	添加剂
含量(质量分数)/%	80~85	8~14	1~3	1~3	1~2	1~2	3~5	1~2

6.3.3.3 主要性能

该低爆速炸药呈粒状,流散性好,利于硬质塑料管装药,具有小直径雷管感度,传爆性能稳定,经井下试验证明,产品性能稳定,质量优良。其爆速测试结果见表6-67。按照地震勘探炸药震源弹制造标准GB 15563—1995,对该震源药柱性能指标进行检测,结果见表6-68。

表 6-67 不同装药直径和外壳对爆速的影响 (m/s)

装药直径/mm	纸 壳	UPVC 管	UPVC 管 6m 井下	铁 管
20	1618	1760	2044	2289
25	1693	1968	2129	2405
32	1829	2016	2241	2405

表 6-68 低爆速震源药柱主要性能

性 能	测 试 结 果	性 能	测 试 结 果
装药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.6 ± 0.1	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	1700 ~ 2100
爆炸威力/mL	≥ 260	猛度/mm	≥ 4
起爆率/%	100	殉爆距离/cm	≥ 3
药柱抗水性	0.294MPa, 72h	连接力/N	≥ 294
高低温/ $^{\circ}\text{C}$	-10 ~ 40	跌落试验	9m, 不爆不燃

6.3.3.4 制备工艺

为使炸药的各组分充分分散、接触、均匀混合，提高比表面积，并确保具有适宜的爆轰感度和促进爆炸反应完全，其制备工艺为先按照配方制备乳胶基质，再与气泡载体和活化硝酸铵混合。被乳胶基质包覆的气泡载体易于形成“热点”，使其具有较好的起爆感度。其混药工艺的主要工艺流程如图 6-37 所示。



图 6-37 混药的主要工艺流程

该低爆速震源药柱的长度为 10 ~ 20m。为便于装药及增强其抗水和抗压能力，对药柱包装结构进行了改进，材质均为 PVC。将装药管设计成长 0.8m 的单元药柱，每一单元药柱相对独立，各自具有防水和抗压能力，可以根据要求进行首尾相接达到药柱长度，方便快捷。单元药柱结构如图 6-38 所示，其底部为外凸螺纹盖，上部为内凹螺纹盖，彼此之间除了螺纹连接之外，还用 PVC 胶和热熔胶粘合。



图 6-38 低爆速乳化型震源药柱单元示意图
1—外凸螺纹盖；2—PVC 装药管；3—内凹螺纹盖

6.3.3.5 现场使用情况

2001 年河南煤田地质局物测队在两个地震勘探施工区块中，使用了该种低爆速震源药柱，经三维三分量多波地震勘探生产性考核，认为该炸药性能稳定，起爆率达 100%，能实现与激发地层纵波速度相匹配（激发地层纵波速度 1800 ~ 2000m/s，炸药爆速 2000m/s，激发井深 12 ~ 18m，井径 $\phi 50\text{mm}$ ，药柱外径 $\phi 25\text{mm}$ ，药柱长度 6 ~ 12m）。具有良好的激发性能，与常规炸药震源相比，原始记录信噪比明显较高，频带较宽，且这种细长型震源药柱还激发出很强的横波。因此，十分有利于煤田进行高分辨率多波勘探，并且完全可代替横波可控震源。

为了检验该药柱在井下的爆速和传爆性能，在江苏省沛县大屯煤电公司龙东煤矿西二采区进行了单炮试验，该井深 23m，直径 55mm，测试结果列于表 6-69。结果表明，井下爆速略高于地面爆速，且传爆性能可靠。经现场使用表明，其结构合理，操作方便、可靠。

表 6-69 低爆速震源药柱爆速与传爆性能指标

装药直径/mm	包装材料	壁厚/mm	装药密度 /g·cm ⁻³	地面爆速 /m·s ⁻¹	井下爆速 ^① /m·s ⁻¹	20m 药柱连接 ^②
20	PVC	1.2	0.52	1756	1829	传 爆
25	PVC	1.5	0.54	1868	1940	传 爆
32	PVC	1.5	0.55	1961	2078	传 爆

①井深 6m，反向起爆；②井深 23m，正向起爆。

6.3.4 高威力乳化型震源药柱

本小节分别介绍国内添加铝粉的高威力乳化型震源药柱和含退役发射药的高威力乳化型震源药柱。

6.3.4.1 添加铝粉的高威力乳化型震源药柱

本部分主要介绍黄文尧等人研制的高威力乳化型震源药柱。

A 配方设计

a 基本配方

高威力乳化型震源药柱的基本组分如下：

(1) 氧化剂。由于硝酸钠在乳化炸药中的主要作用是提高炸药的氧平衡和降低水相的析晶点，对提高炸药的能量贡献较小。因此，氧化剂采用单一的硝酸铵，少用或不用硝酸钠。

(2) 复合燃料油。作为可燃剂，其质量和性能直接关系到乳化炸药的药态、敏化、装药以及产品的爆炸性能和储存稳定性。对于制备储存稳定期相对较长的乳化炸药震源药柱，复合燃料油应选取一些氢元素含量高的有机化合物，如碳氢链较长、晶粒较细、熔点较高的微晶蜡等，使制备的乳化炸药形态较硬，易于吸留气体，有利于提高炸药的爆轰感度。

(3) 乳化剂。选用 Span-80 与丁二酰亚胺类乳化剂复合。

b 水相添加剂

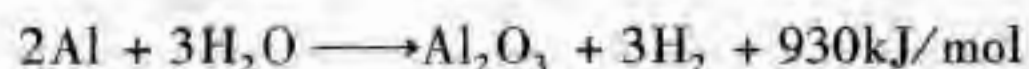
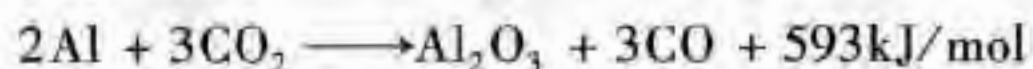
为避免炸药组分中过量水的汽化吸热降低炸药的爆炸能量，就需要降低氧化剂水溶液中的水含量，但由于选取单一硝酸铵作氧化剂，其水溶液的析晶点较高，因此需要加入水相添加剂以降低析晶点。在氧化剂水溶液中加入多元醇，硝酸铵分子与多元醇之间可形成氢键，降低了硝酸铵分子之间的作用力，从而使其析晶点下降。表 6-70 列出了不同含量的多元醇对氧化剂水溶液析晶点影响的试验结果，由表中数据可知随着多元醇含量的增加，氧化剂水溶液的析晶点依次降低。

表 6-70 多元醇含量对氧化剂水溶液析晶点的影响

含量（质量分数）/%	0	0.2	0.4	0.6	0.8
析晶点/℃	86	81	76	72	70

c 高能燃烧剂

工业炸药上常用来增加做功能力的物质有铝粉、镁粉、硅铁粉等。它们的加入,使炸药具有良好的后燃效应和较长的爆轰反应区,能提高乳化炸药的能量密度和爆炸势能。例如,铝粉与爆轰产物中的 CO_2 和水反应,放出大量的热量,其反应式如下:



若铝粉细度接近 10nm 级,除了增加乳化炸药的爆热之外,通过该铝粉可以引入大量的微气泡,为炸药的爆轰提供热点。这是由于铝粉比表面积大,其表面吸附着大量的微小气泡,当铝粉充分吸附在药体中时,微小气泡也均匀地分散在炸药中,炸药爆炸时铝粉表面的微小气泡很容易形成热点,有利于炸药的起爆和传爆,提高炸药的起爆和传爆性能。从这个意义上讲,铝粉也起到敏化剂的作用。另外,铝粉在乳化炸药爆炸过程中进行的二次反应,使炮孔压力衰减缓慢,从而增加炸药的做功能力。

对于达到上述细度的铝粉,当炸药爆轰以后,铝粉可快速地吸热达到活化温度,使得铝粉参与反应的时间提前,反应区较宽,约为 RDX、TNT 等单质炸药的百倍,这时铝粉在爆轰反应区内反应将更加充分,能量输出更大,从而使爆炸能量更有效地转变为弹性波的能量,增强激发效果。理论计算结果表明,对于硝酸铵与铝粉的混合物,随着铝粉含量的增加,其爆热相应增加,计算结果见表 6-71。

表 6-71 硝酸铵和铝粉混合物的理论爆热

硝酸铵: 铝粉	100: 0	95: 5	90: 10	80: 20
理论爆热/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	2564	2940	4200	6720

高威力乳化型震源药柱的配方见表 6-72。

表 6-72 高威力乳化炸药震源药柱的配方

组 分	氧化剂	水	水相添加剂	复合燃料油	复合乳化剂	增能物质	发泡剂
含量(质量分数)/%	77~84	7~9	0.3~0.8	2~4	1~3	5~10	0.05~0.15

B 产品性能与试用情况

经测试,该高威力乳化型震源药柱的装药密度不低于 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$,爆速 4000~5000 m/s,爆炸威力不低于 330mL,连接力 98N,传爆药量不低于 20kg;在 0.294MPa 水下浸泡 48h 后完全爆炸;于 $-20^\circ\text{C}/60^\circ\text{C}$ 高低温循环后完全爆炸;9m 跌落试验为不燃不爆;储存期 1 年。

根据地震勘探的阻抗匹配原理,该产品可取代中高密度的铵梯炸药震源药柱,或可作为小药量的精细地震勘探使用。试验结果表明(图 6-39),上述高威力乳化型震源药柱与铵梯炸药震源药柱相比,激发产生的信噪比高,提高了地震勘探的分辨率。

韩学军报道的乳化型震源药柱的性能指标见表 6-73,其中高威力乳化型震源药柱中也添加了高热值的铝粉。该产品在海南的山地、大西北的黄土塬、非洲的沙漠都受到用户的好评。其局限性是环境温度的变化对性能的影响较大。

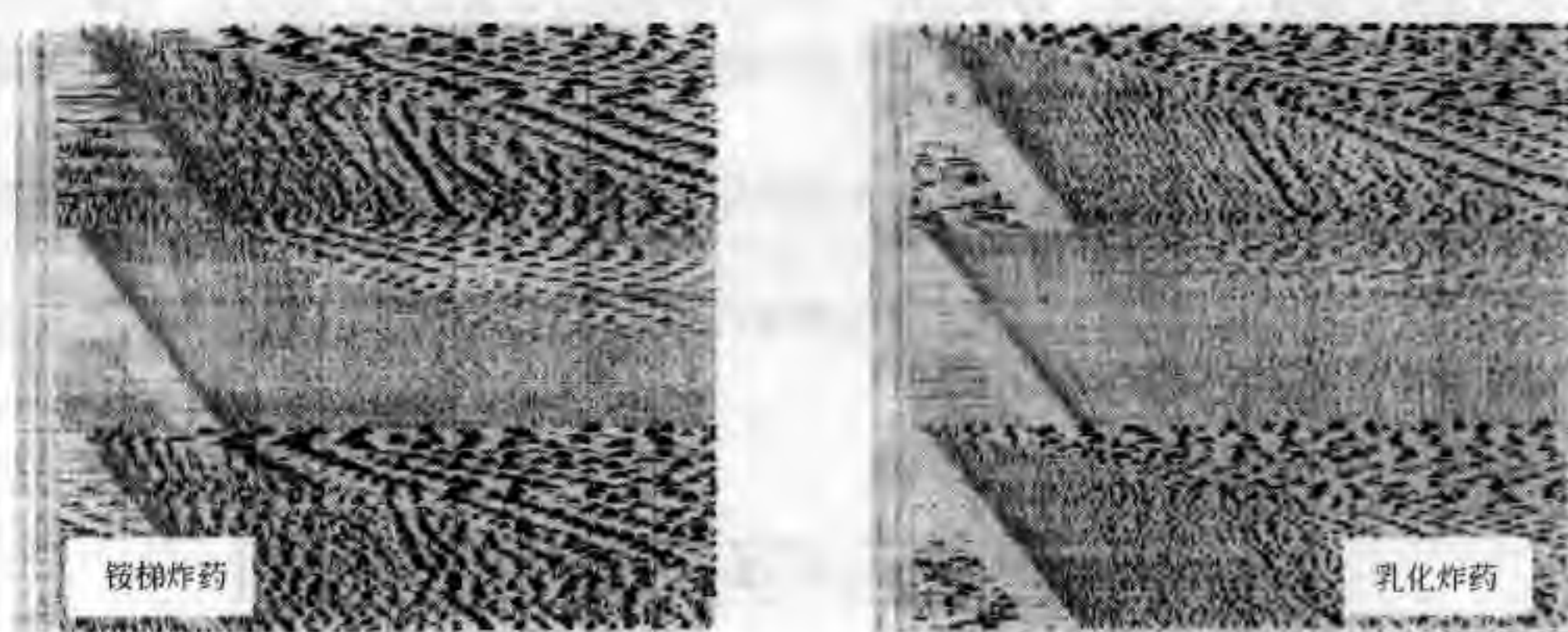


图 6-39 震源药柱原始记录三维波形图

表 6-73 乳化震源药柱技术性能

项 目	指 标	
	乳化震源药柱	高威力乳化型震源药柱
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.05 ~ 1.20	1.05 ~ 1.20
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\phi 60\text{mm}$ 以下 4500, $\phi 60\text{mm}$ 以上 5000	$\phi 60\text{mm}$ 以下 4500, $\phi 60\text{mm}$ 以上 5000
爆炸威力/mL	260	300
爆轰连续性/kg	0.75 ($\phi 30\text{mm}$), 2 ($\phi 45\text{mm}$), 10 ($\phi 60\text{mm}$)	0.75 ($\phi 30\text{mm}$), 2 ($\phi 45\text{mm}$), 10 ($\phi 60\text{mm}$)
使用温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	-20 ~ +50	-20 ~ +50
保质期/月	6	10

6.3.4.2 含退役发射药的高威力乳化型震源药柱

这种震源药柱是以乳胶基质与废弃发射药混合,再配以一支起爆药柱而做成的,发射药提高了震源药柱的爆炸能量。

所用的发射药主要是单基药、双基药和三基药。单基药中硝化棉是唯一提供能量的材料,各种单基药的硝化棉含量比较接近。实践表明,尽管各种单基药在未粉碎之前,其自然堆积密度不同,性能有差异,但粉碎之后,颗粒直径相同时,各种单基药的能量示性数差异不大。如果火药不经粉碎,以相同的质量比例与乳化炸药相混后,达到相同的密度,则爆炸后各种性能相近。当震源药柱直径在 60mm 以上,单基药的颗粒大小在 3 ~ 6mm 时,爆炸反应无差异。由于大部分单基药颗粒都在 6mm 以下,因此,单基药可以不粉碎,只要清理出杂物后即可与乳胶基质相混合。对颗粒较大的单基药可用压延机破碎、过筛后再用,只要颗粒在 6mm 以下即可。双基药形状有带状、环状、柱状等,双基药的组分区别较大,但粉碎之后其性能区别也都不大。加工成粉状的双基药密度低,某些能量示性数有所下降。因此,对带状、环状的双基药粗碎成直径 3 ~ 6mm 为宜。对于柱状的双基药破碎较麻烦,需增加铣切工序。柱状双基药的密度高、爆速高。因此,根据震源药柱的直径和长度,适当选用柱状双基药切成两半或四半,再按震源药柱的长度要求截断,其余料粗碎加工后再使用。

该震源药柱制造工艺简单、操作方便，生产过程和储存运输过程比较安全，内装药密度高，爆炸产生的能量高、爆速高，其各项性能指标超过铵梯（1：1）类高爆速震源药柱性能。

A 含退役发射药震源药柱的加工工艺

该震源药柱的高能高爆速内装药制备关键是火药粒径筛选、乳化炸药制备和压装技术。乳化炸药与颗粒状发射药混合加工生产工艺如图 6-40 所示。将颗粒粒径在 3 ~ 6mm 之间的发射药直接与温度在 90℃ 以上的乳化炸药相混，装入震源药柱塑料筒中形成内装药，要求内装药的密度在 1.4g/cm³ 以上。

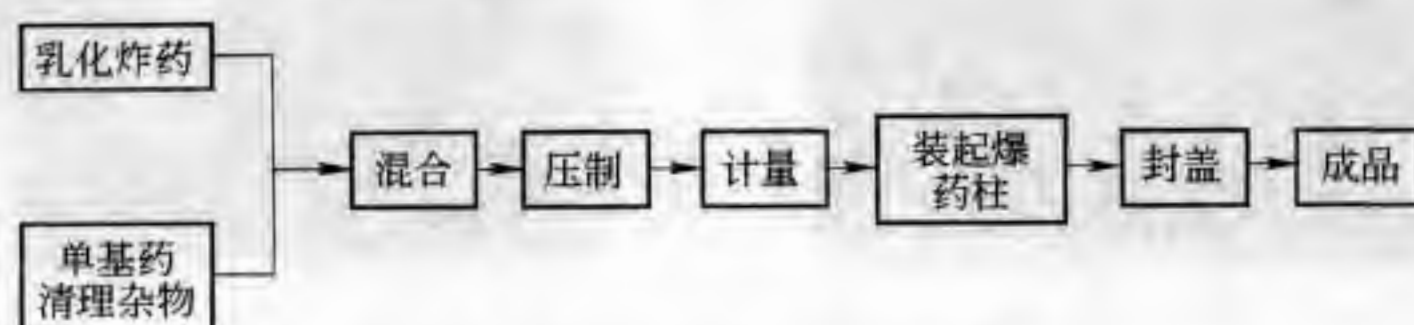


图 6-40 乳化炸药与颗粒状发射药混合加工工艺

乳化炸药加柱状双基药的加工工艺如图 6-41 所示。先将乳化炸药装入震源药柱塑料筒中，再将符合直径和长度要求的柱状双基药压入该塑料筒内，形成含发射药震源药柱内装药。

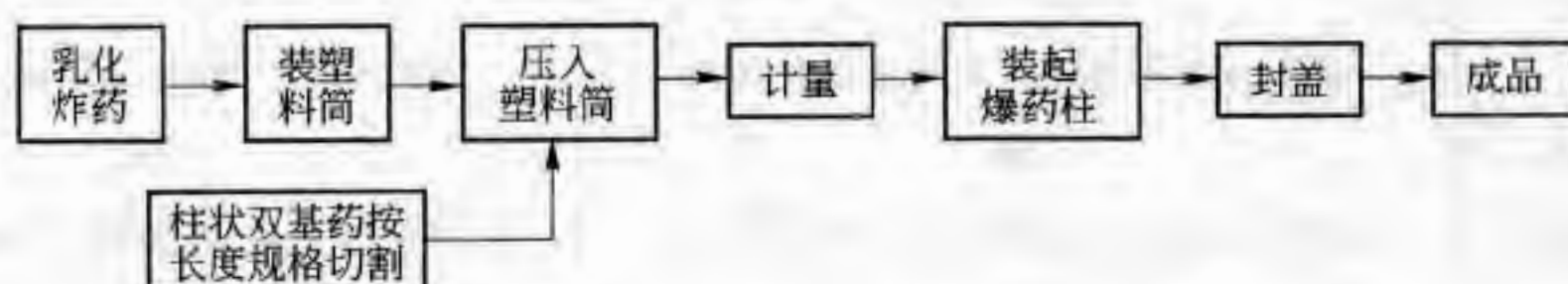


图 6-41 乳化炸药加柱状双基药的加工工艺

B 含退役发射药震源药柱的性能

含发射药震源药柱的性能测试结果见表 6-74。

表 6-74 含退役发射药震源药柱性能

性 能	含颗粒状发射药震源药柱	含柱状双基药震源药柱
爆速/m·s ⁻¹	6666	7246
殉爆距离/cm	8	10
爆炸完全性	爆炸完全	爆炸完全
爆炸连续性	12kg 爆炸完全	12kg 爆炸完全
高低温爆炸完全性（50 ~ -40℃）	爆炸完全	爆炸完全
抗水压试验	爆炸完全	爆炸完全
做功能力/mL	364	
猛度/mm	20.5	
跌落试验	不燃不爆	不燃不爆

注：爆速是国家煤矿防爆安全产品质量监督检验中心测试结果；抗水压试验时，水表压为 0.4MPa，保压时间为 72h，然后再按 GB 15563—1995 标准进行爆炸完全性和连续性试验；跌落试验条件为：受试样品分别距地面垂直高度 6m、8m、10m，自由下落到硬土地面。无论是含颗粒状发射药还是含柱状双基药，该高威力震源药柱用的乳胶基质配方和工艺均相同。

表 6-74 表明, 含柱状双基药的高能震源药柱的爆速和能量更高, 这是由于柱状双基推进剂可以不用粉碎, 其密度为 $1.598\text{g}/\text{cm}^3$, 爆速为 $7400\text{m}/\text{s}$ 。乳胶基质的密度低于双基推进剂, 且均匀包覆柱状双基推进剂, 当在起爆药柱的激发下, 乳胶基质爆炸放出的能量引爆双基推进剂, 高密度双基推进剂爆轰后产生高能量、高爆速。

C 含退役发射药震源药柱的性能影响因素

影响因素有:

(1) 发射药粒径的影响。发射药的粒径大小差异很大。粒径小, 与乳化炸药相混后密度低、感度高; 当发射药粒径过小时, 乳胶基质与小粒径发射药相混后, 有部分空气滞留在颗粒与乳化炸药之间, 导致密度值下降, 细小气泡在压装药时被挤压进炸药中, 提高了炸药的感度; 当颗粒大时, 滞留在混合炸药中的空气量下降, 则密度值上升、感度下降; 当粒径过大时, 内装药易出现破乳现象, 例如当密度达到 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 时, 内装药均破乳, 密度在 $1.43 \sim 1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 之间破乳现象严重。通过表 6-75 可以看出, 高密度、高爆速含发射药震源药柱选用发射药粒径在 $3 \sim 6\text{mm}$ 为宜。

表 6-75 发射药粒径对震源药柱密度和感度的影响

发射药粒径 /mm	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	殉爆距离 /cm	爆速 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	发射药粒径 /mm	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	殉爆距离 /cm	爆速 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
0.5 ~ 1.0	1.350	16	5625	4.1 ~ 5.0	1.410	12	6423
1.1 ~ 2.0	1.370	15	5775	5.0 ~ 7.0	1.412	11	6660
2.1 ~ 3.0	1.385	14	5975	5.0 ~ 7.0	1.430	10	6660
3.1 ~ 4.0	1.395	13	6250				

(2) 装药密度对爆速的影响。不同粒径的发射药与乳胶基质相混后得到不同的装药密度。由表 6-75 可以看出, 爆速随着装药密度的增加而增加。为防止乳胶基质油膜破裂, 压装药时压力不能过大, 因此限制了该震源药柱的密度, 根据试验数据, 发射药与乳化炸药混合后炸药密度在 $1.40 \sim 1.42\text{g}/\text{cm}^3$ 之间为宜。

(3) 乳胶基质的影响。乳胶基质油膜应具有较高的强度, 否则与发射药相混合在压装时乳胶基质就容易破乳, 使得震源药柱失去抗水性。乳化炸药的乳化剂与油膜原材料对油膜强度起关键作用, 往往影响震源药柱的性能。乳胶基质含水量过高, 震源药柱密度下降, 综合性能下降; 含水量过低, 乳化炸药易破乳。因此, 乳胶基质的配方对震源药柱的性能有较大的影响。

D 含退役发射药震源药柱的应用

由于该震源药柱能量高、爆速高, 能有效地提高勘探效率, 尤其适合交通不便、山地或地质条件复杂不便携带大量仪器设备的地区作高分辨率勘探。例如, 塔里木盆地西部勘探事业部确认该含发射药震源药柱为满意产品。

6.4 高威力乳化炸药

由于乳化炸药中含有 10% 左右的水, 与铵梯炸药、粉状乳化炸药相比, 其做功能力偏低。为拓展乳化炸药的应用领域, 在不影响其安全性能的前提下, 研制储存期长、威力

大、成本低的乳化炸药是一个很重要的课题。国内已经对此做了大量的研究工作，本节就高威力乳化炸药的研制进行探讨。

6.4.1 提高乳化炸药爆炸威力的基本原理

炸药爆炸后对周围介质的各种破坏作用和抛掷作用，可以近似地用做功能力和爆速两个指标来衡量。一般乳化炸药的爆速、猛度都能达到一号岩石乳化炸药的标准要求，只是其做功能力和一号岩石乳化炸药标准要求相差甚远。

炸药爆炸理论指出，炸药做功能力的最大值是其爆热，在数值上等于爆炸产物无限绝热膨胀时所做的功。但事实上，爆炸产物的膨胀是有一定限度的，总存在一个做功效率的问题。而做功效率与爆炸产物的膨胀比和绝热等熵指数有关。显然，产物膨胀比越大，绝热指数越大，做功效率也就越大。例如，爆炸产物含双原子气体多时，热容量小，绝热指数值大，这样的炸药做功能力大；含多原子气体或固体残渣，热容量都较大，绝热指数值小，这样的炸药做功能力就小。因此，炸药的做功能力与其爆热和爆炸产物的比容成正比关系，即爆热、比容愈大，做功效率愈高，炸药的做功能力就愈大。

爆速的高低首先取决于炸药本身的性质，对于不含高能燃烧剂（如铝粉、镁粉）的油包水型乳化炸药，其爆炸反应机理更接近于单质炸药，爆速随爆热、比容和化学反应速度的增大而增大。这是因为爆热和比容愈大，反应区的压力和温度愈高，反应速度相应加快，所以爆速就愈大。

通过以上分析可知，为了提高炸药的综合作爆效果，提高炸药的做功能力和爆速，关键是提高炸药的爆热和爆炸产物的比容。

因此，为了提高乳化炸药的做功能力，基本上可通过以下几个途径来实现，即：一是优选乳化炸药的原材料，降低水分含量，但如果水分含量太低会给乳化炸药的制备及储存增加难度，适当的水分含量使炸药更密实，更有利于炸药爆热值和能量有效利用率的提高，因此，应该选择适当的水分含量；二是改善乳化炸药的氧平衡，根据最大放热原则，应采用零氧平衡设计炸药配方，这是因为正氧平衡的爆炸体系产物中有氮的氧化物生成，降低了爆炸反应的生成热，负氧平衡体系爆炸后生成爆热较低的 CO，甚至有固体碳产生，不但降低爆炸反应的生成热，也降低比容；三是在乳化炸药中引入高能元素或加入高能量的燃烧剂，如铝、镁、铍等的金属粉，来增加炸药的爆热；四是通过增加气态产物的物质的量来提高炸药的比容，例如，尽量采用爆炸产物全部为气体的氧化剂或尽量多地引入能够生成双原子气体的元素；五是采用加入乳化助剂或复合乳化剂的方法提高乳胶体系分散相的分散度，使氧化剂和可燃剂的接触更加紧密，爆炸反应进行得更完全，以提高炸药的爆热和比容。

6.4.2 乳化炸药组分和工艺条件对其爆炸威力的影响

6.4.2.1 乳化炸药组分对其爆炸威力的影响

氧化剂和可燃剂是炸药的主要能量释放物质，其含量的多少直接影响乳化炸药的做功能力。理论上讲，在按零氧平衡原则设计的配方中，氧化剂和可燃剂含量越大，威力越高。

A 氧化剂和水含量的影响

增加乳化炸药中硝酸铵的含量，能提高爆热和比容，但是硝酸铵在水中的溶解度的温

度梯度较大,随着温度的降低,其溶解度急剧地减小。当降低到一定温度时便会发生析晶,这对提高乳化炸药的稳定性很不利。众所周知,乳化炸药的析晶点越低,其性能越好,为了降低水相的析晶点,国内外通常采用混合氧化剂,即以硝酸铵为主,加入一些能与硝酸铵组成低共熔点的物质,如 NaNO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和尿素等。

从理论上讲,碱金属和碱土金属硝酸盐爆炸反应后要生成金属氧化物,其反应生成的气体比使用单一硝酸铵氧化剂要少,对提高炸药的做功能力不利。为了尽量降低辅助氧化剂和水分含量,以提高做功能力,张现亭等人对不同的主氧化剂硝酸铵和辅助氧化剂配比,以及不同水分含量的乳化炸药进行爆炸性能测试,表 6-76 为其测试结果。

表 6-76 主、辅氧化剂配比及含水量对炸药爆炸性能的影响

性 能	主/辅氧化剂配比				含水量 (质量分数)			
	84/0	78/5	75/9	69/15	5%	8%	10%	12%
初始爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4950	4808	4850	4894	4965	4840	4950	4812
初始殉爆距离/cm	11	10	10	10	12	12	11	10
初始爆炸威力/mL	316	302	310	286	331	325	316	302

由表 6-76 中数据可看出,在水相组分总量基本不变的情况下,主氧化剂与辅助氧化剂的配比增加,炸药的做功能力有所提高,但增加不是很显著;而减少水的含量,炸药的爆炸性能均呈上升趋势,特别是炸药的做功能力增加很明显。

B 油相材料的影响

油相材料的种类和含量直接关系到乳化炸药的爆炸性能和储存稳定性的优劣。张现亭等人对石蜡、机械油、凡士林、复合蜡、微晶蜡等多种油相材料进行了对比试验。结果表明,采用精炼的或半精炼的烷烃如石蜡、机械油等对炸药做功能力是有利的,但是考虑到配方的经济性,采用廉价的复合蜡或蜡油也是可以的。表 6-77 列出几种油相材料和乳化助剂对乳化炸药爆炸性能的影响,其中油相材料在炸药中的含量均为 4%。

表 6-77 不同油相材料和乳化助剂对炸药爆炸性能的影响

性 能 名 称	油 相 材 料				乳 化 助 剂			
	A 型蜡	蜡膏	MF-1	Mx-1	无	C-16	C-18	C-20
初始爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	5040	4860	4762	4852	4846	4985	5051	4950
初始殉爆距离/cm	15	12	10	12	10	12	12	12
初始爆炸威力/mL	290	294	302	305	314	345	351	349

表 6-77 中乳化助剂对炸药爆炸性能的影响是在对水相组分和油相组分进行优化基础上进行的试验。可以看出,在一定的工艺条件和水相、油相组分条件下,加入乳化助剂后炸药的做功能力有明显提高。这可能是由于乳化促进剂的存在,界面张力降低,界面膜的柔性得到改善,界面膜更容易弯曲,分散相粒子更容易被外相包覆,所以体系的分散度更高,粒子直径更小,氧化剂和可燃剂接触更加紧密。当体系进行爆炸时,反应更完全,使得能量得到充分释放。

C 乳化剂的影响

众所周知,乳化剂是制备乳化炸药的关键组分,它的种类、质量、含量和黏稠度对乳

化工艺、乳胶体的质量、内相粒子大小、爆炸性能、储存稳定性等都有明显的影响。根据乳化理论和实践,生产乳化炸药,应选择那些与油相材料相容性好、相对分子质量高、黏稠度大、乳化能力强、性能稳定、来源广泛的油包水型乳化剂。

业已知道,非离子型 Span-80 乳化剂以其原材料来源广泛,乳化能力较强等特点一直为国内大多数乳化炸药厂家选用。PCE (聚乙烯丁二酰亚胺) 高分子乳化剂则具有相对分子质量大、黏稠度高、不溶于水、易溶于机油柴油及有机溶剂、本身性能十分稳定等独特的理化性能,用它作乳化剂制备的乳化炸药性能好,特别是稳定储存期可提高 2~3 倍。龙德权等人测试了此两种乳化剂对乳化炸药爆炸性能的影响,结果见表 6-78。

表 6-78 不同乳化剂的试验

乳化剂	初 始 性 能				储存 7 个月后的性能		
	做功能力/mL	殉爆距离/cm	猛度/mm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm	猛度/mm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
PCE	337.4	[8] 3/3	18.4	5526	[6] 3/3	15.9	4958
Span-80	326.3	[7] 3/3	20.0	5504	拒 爆	0	拒 爆

可见,PCE 作乳化剂时炸药初始性能及储存稳定性都好,且药体弹塑性好,是一种理想乳化剂。Span-80 乳化剂初始性能好,但储存期性能较差。

D 密度调整剂含量的影响

乳化炸药中,不同含量的密度调整剂对应于不同的密度。试验表明,乳化炸药的密度对做功能力的影响比较大,一般地说,在乳化炸药完全爆轰的前提下,其做功能力随密度的上升而增加,龙德权等人的测试数据见表 6-79。因此,确定适宜的密度调整剂含量,对提高乳化炸药的做功能力也很重要。

表 6-79 ARY1 号岩石乳化炸药不同密度做功能力的测试

密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.95~1.05	1.00~1.05	1.05~1.10	1.10~1.15	1.15~1.20	1.20~1.30	1.30~1.40
做功能力/mL	≥ 300	≥ 307	≥ 310	≥ 316	≥ 320	≥ 328	≥ 340

6.4.2.2 乳化炸药工艺条件对其爆炸威力的影响

工艺条件对乳化炸药的做功能力及其他爆炸性能有很显著的影响。张现亭等人对乳化搅拌方式、搅拌速度、敏化温度、敏化时间等进行了考察,结果列入表 6-80~表 6-82。

表 6-80 不同搅拌方式对产品性能影响

搅拌桨形式	搅拌转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	基质黏度(50℃)/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	殉爆距离/cm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	做功能力/mL
推进式	2150	1400	8	4761	326
折叶桨式	2150	1600	12	4980	351
涡轮式	2150	1400	10	4810	335
胶体磨	2900	1600	12	4150	348

表 6-81 折叶桨式搅拌速度对产品性能影响

搅拌转速/ $r \cdot \min^{-1}$	基质黏度(50°C)/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	殉爆距离/cm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/mm	做功能力/mL
600	620	6	4629	15.4	308
1000	1200	8	4808	16.8	324
1500	1400	9	4950	18.6	331
2150	1600	12	5165	19.5	351

表 6-82 化学发泡敏化温度、敏化时间对产品性能的影响

性能名称	敏化 5min			敏化 10min		
	45°C	50°C	55°C	45°C	50°C	55°C
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.17	1.15	1.20	1.10	1.10	1.15
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4605	4718	4471	4860	4910	4831
殉爆距离/cm	6	8	6	10	10	8
做功能力/mL	335	341	338	342	351	346

由上述 3 个表中的数据可以看出：

(1) 搅拌方式对爆炸性能有一定影响，其中折叶桨式和胶体磨方式乳化的乳化炸药爆炸性能相对较高；

(2) 搅拌速度（剪切强度）对做功能力的影响比较明显，随着搅拌转速的提高，其做功能力呈上升趋势；

(3) 适当的敏化温度和敏化时间对提高乳化炸药的爆炸性能和做功能力有利，但不是十分明显。

6.4.3 添加高能材料的高威力乳化炸药

6.4.3.1 添加甲胺硝酸盐和铝粉的高威力乳化炸药

A 配方

为提高乳化炸药的爆炸威力，有时在乳胶基质中添加一定量的单质猛炸药或其他高能组分，大致有以下几种组合：乳化炸药 + 黑索今 + 铝粉；乳化炸药 + 黑索今 + 甲胺硝酸盐；乳化炸药 + 高氯酸盐 + 铝粉。这些组合都给炸药生产和使用带来较大的安全隐患，且单质猛炸药货源紧张，成本高。

本部分介绍一种用于阶段深孔侧向崩矿实践取得了成功，且不含单质猛炸药的高威力乳化炸药，其组分的组合形式为“乳化炸药 + 85% 浓度的甲胺硝酸盐 + 铝粉”，即：将该浓度的甲胺硝酸盐以适当比例加入水相溶液中，除了对提高乳化炸药的爆轰感度和爆炸威力有帮助之外，对水相晶析点的降低也有明显的作用，表 6-83 给出该型高威力乳化炸药的配方。

表 6-83 乳化炸药配方 (质量分数)

组 分	高威力乳化炸药配方中各组分含量/%			组 分	高威力乳化炸药配方中各组分含量/%		
	配方一	配方二	配方三		配方一	配方二	配方三
硝酸铵	50 ~ 70	40 ~ 60	40 ~ 60	燃 油	0.5 ~ 1.0	0.5 ~ 1.0	0.5 ~ 1.0
硝酸钠	10 ~ 15	10 ~ 15	10 ~ 15	乳化剂	1.0 ~ 1.5	1.0 ~ 1.5	1.0 ~ 1.5
甲胺硝酸盐		10 ~ 15	10 ~ 15	亚硝酸钠	0.05 ~ 0.10	0.05 ~ 0.10	0.05 ~ 0.10
尿 素	1 ~ 2	1 ~ 2	1 ~ 2	细铝粉	3 ~ 5		3 ~ 5
水	8 ~ 10	8 ~ 10	8 ~ 10	粗铝粉	5 ~ 7	8 ~ 10	5 ~ 7
A 蜡	1 ~ 2	1 ~ 2	1 ~ 2	晶型改性剂	0.05 ~ 1.00	0.05 ~ 1.00	0.05 ~ 1.00
B 蜡	0.3 ~ 0.7	0.3 ~ 0.7	0.3 ~ 0.7				

B 生产工艺

该系列乳化炸药的生产采用间歇—连续的混合式生产工艺,采用现场手控和集中自动控制方法进行生产操作。其生产工艺过程主要包括:两相制备、粗制乳胶基质、精制乳胶基质、混合发泡和包装。工艺流程如图 6-42 所示。

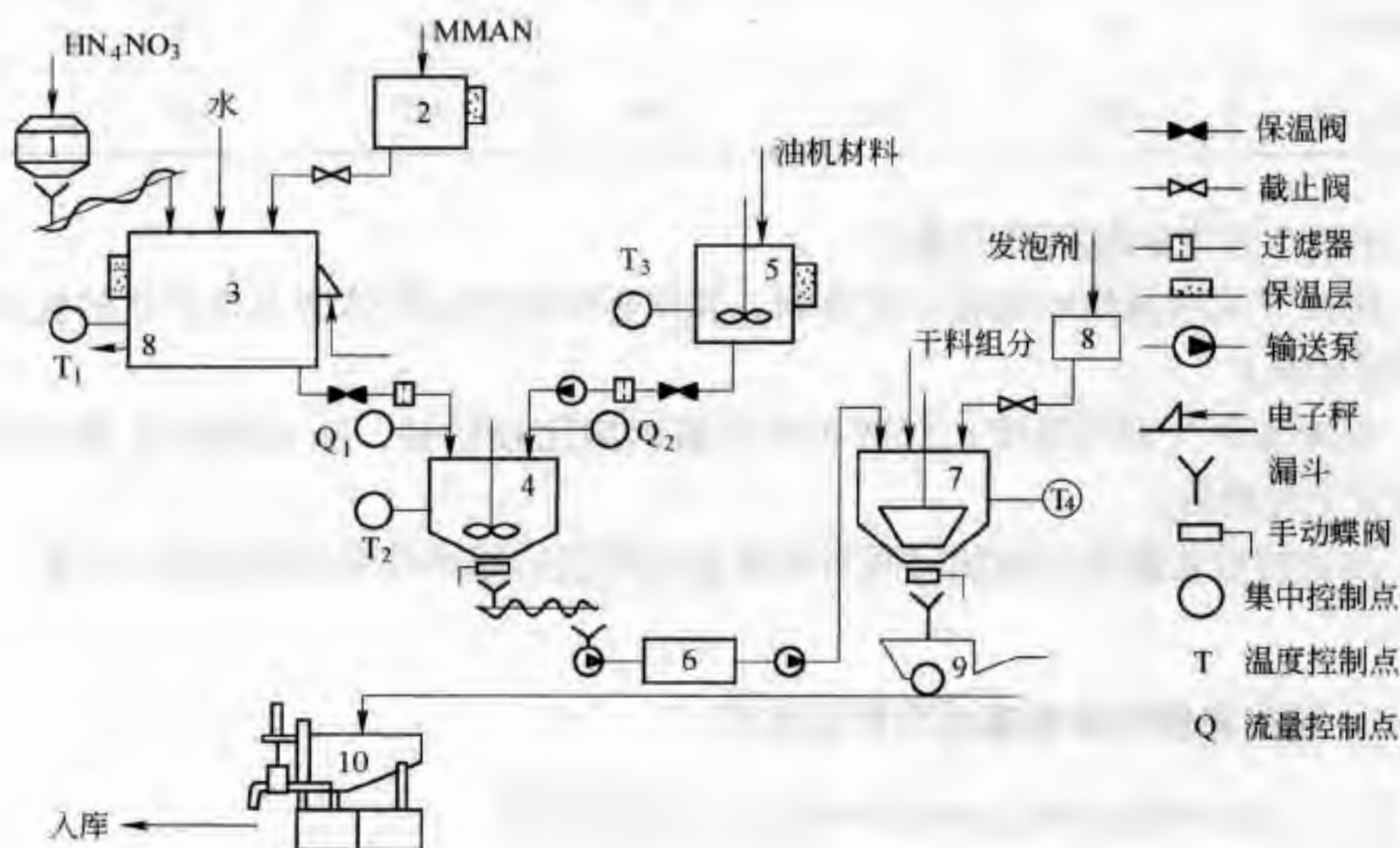


图 6-42 高威力乳化炸药生产工艺流程

1—破碎机; 2—甲胺盐溶化罐; 3—水相溶储罐; 4—粗乳器; 5—油相溶储罐;
6—精乳器; 7—混合器; 8—发泡剂制备罐; 9—运药斗车; 10—药包灌装机

由于该系列炸药的油相比比例较低,为获得优良性能指标,因此对乳化的控制技术要求较高,必须保证乳化时物料的停留时间。同时利用间歇式生产工艺的特点,采用高温发泡技术,通过严格控制发泡反应速率、投料顺序和混拌时间,使之获得较好的发泡质量,保证了炸药密度和良好的爆炸性能。

C 性能

该高威力乳化炸药的外观为银灰色膏状物,有弹性,密度为 $1.35 \sim 1.45 \text{g/cm}^3$,黏

度不小于 $80\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

表 6-84 给出该高威力乳化炸药爆炸威力的理论计算值,其中重量威力和体积威力均以 2 号岩石铵梯炸药的爆炸威力为 1.00 计算。在无约束条件下,用黑梯药柱起爆,测定的该高威力乳化炸药的爆炸性能和安全性能数据列入表 6-85。表 6-86 给出了配方三乳化炸药的储存性能测试结果。用于井下阶段深孔侧向崩矿充填法的爆破实践和现场爆破漏斗试验均表明,该型三个配方的乳化炸药威力较大,爆破效果较好。

表 6-84 高威力乳化炸药的爆炸威力

性 能	高威力乳化炸药			性 能	高威力乳化炸药		
	配方一	配方二	配方三		配方一	配方二	配方三
氧平衡/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	-3.393	-6.80	-6.80	重量威力	>1.5	>2.0	>2.0
热容/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	969	989	989	体积威力	>2.0	>2.5	>2.5
爆热/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	3395.49	4027.70	4027.70				

表 6-85 高威力乳化炸药爆炸和安全性能测定结果

性 能	爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	临界直径 $/\text{mm}$	最小起爆 药量/ g	撞击感度 $/\%$	摩擦感度 $/\%$	热感度 $/^{\circ}\text{C}$	爆后有毒 气体/ $\%$	抗水性	储存期 $/\text{月}$
测试数据	4500~5500	50	25	0	4	225	65.5	良好	6

表 6-86 炸药储存性能测定结果

性 能		外 观	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
初 始 性 能		良 好	1.35	4851
		良 好	1.39	5349
		良 好	1.42	5190
储存性能	储存 6 个月	微量破乳	1.37	4630
	储存 6 个月	微量破乳	1.40	4980
	储存 10 个月	破乳严重	1.37	3800

6.4.3.2 添加乙二胺二硝酸盐的高威力乳化炸药

A 组分

该乳化炸药的配方见表 6-87。作为主要组分,含可燃剂乙二胺二硝酸盐(EDD)不仅增加了体系能量,还可同硝酸铵形成低共熔物; TiO_2 (纳米型)起诱导成核剂作用,能够控制结晶时间及结晶速度;复合乳化剂由聚异丁烯丁二酰亚胺和可聚合非离子型乳化剂组成;微晶蜡能够改善石蜡晶体结构及氧化安定性;聚乙烯有助于石蜡形成微晶结构,提高石蜡硬度、滴点及光泽,改进石蜡密封强度及在高温下的黏结性。

表 6-87 含 EDD 的高威力乳化炸药配方

组 分	NH_4NO_3	EDD	H_2O	TiO_2	复合乳化剂	石 蜡	微晶蜡	聚乙烯
含量(质量分数)/ $\%$	28	59	8	0.05	2.0	2	0.2	0.8

B 制备工艺

将 EDD、 NH_4NO_3 、 TiO_2 粉末混合均匀溶于水中形成水相,各种油相材料及乳化剂混

合均匀形成复合油相，两相分别加热至 $110 \sim 120^{\circ}\text{C}$ ，然后将水相缓慢加入高速搅拌的复合油相中，继续以 1000r/s 转速搅拌 20min ，冷却至室温后即得乳胶基质，加入空心玻璃微球（乳胶基质质量的 3% ）同乳胶基质混拌均匀即得乳化炸药。

C 性能

电子显微观察结果表明，该乳化炸药的 W/O 颗粒粒径为 $0.5 \sim 3.0\mu\text{m}$ 。分布情况为：粒径大于 $0.5\mu\text{m}$ 的粒子约占 $30\% \sim 40\%$ ；粒径 $0.5 \sim 1.0\mu\text{m}$ 的粒子约占 $50\% \sim 60\%$ ；粒径为 $1.0 \sim 2\mu\text{m}$ 的粒子约占 $6\% \sim 15\%$ ；粒径大于 $3.0\mu\text{m}$ 的粒子基本上没有。其黏度为 $36\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ ，添加空心玻璃微球调节乳化炸药的密度至 $1.10 \sim 1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 。

图 6-43 给出采用 DSC 法（样品量 10mg ，升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）测量的该乳化炸药的热分解曲线，由图 6-43 中曲线可知，在升温过程中，没有发生硝酸铵晶型转换，说明体系中没有固体硝酸铵存在。

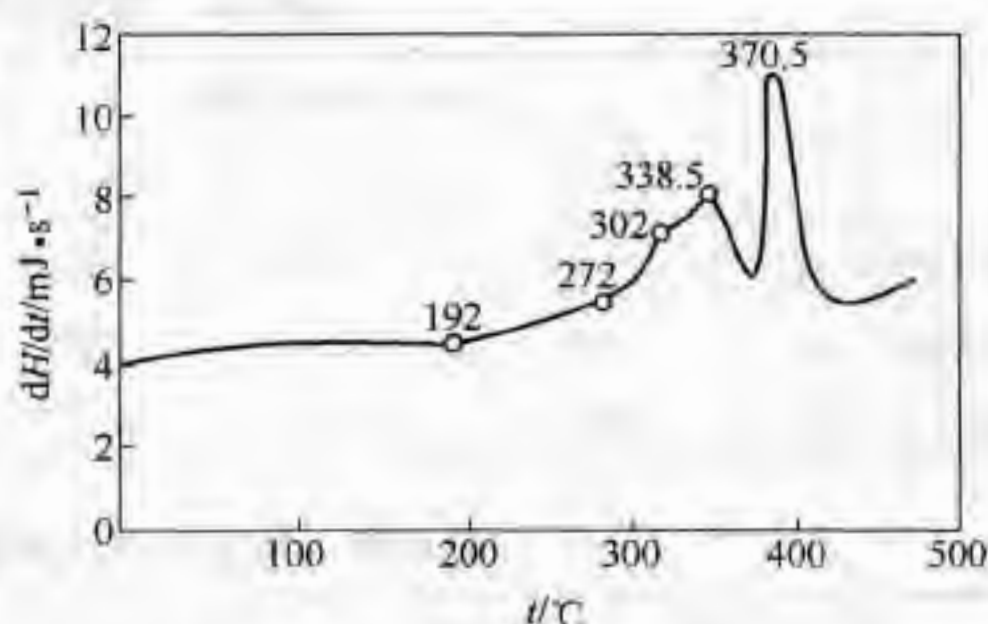


图 6-43 乳化炸药热分解的 DSC 曲线

乳化炸药的爆炸性能如表 6-88 所示。由表 6-88 可知，该乳化炸药在浸水 24h 前后，爆炸性能基本无变化。乳化炸药的储存稳定性及安全性能试验结果为：高低温循环实验， 32 次；摩擦感度 0% ，撞击感度 4% ， 5s 延期爆发点为 350°C 。

表 6-88 高能乳化炸药的爆炸性能

爆炸性能	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/ cm	猛度/ mm	爆炸威力/ mL	临界直径/ mm
浸水前	1.12	5800	12	17.2	360	12
浸水 24h 后	1.12	5600	12	17.0	360	12

6.4.4 不添加任何高能物质的高威力乳化炸药

为了提高乳化炸药的做功能力，而在炸药中添加单质炸药或金属粉末等高能物质，会使得炸药的组分复杂、生产成本低、粉尘污染严重、安全性能低，具有很大的局限性。尤其是用于煤矿井下等场合时，一般不宜采用这种方法提高炸药的爆炸威力。因此，国内的炸药工作者就不添加任何高能物质的高威力乳化炸药进行了研究，本小节分别介绍叶涛和龙德权等人报道的高威力岩石乳化炸药。

6.4.4.1 高威力（一级）岩石乳化炸药

其配方设计依据零氧平衡原理，选取一些生成热较低的物质，使得反应产生生成热较高的气态产物。例如，选取氢元素含量较高的物质，使反应产生更多的 H_2O ，其生成热较高且在高温下为气态。引入大量碳、氢原子，优化组分配比，应用先进的乳化技术使各组分充分接触，乳化炸药的反应速度及能量有效利用均得到充分发挥，乳化炸药的做功能力大（可达 350mL ），爆速（ 35mm ， 200g 药卷）一般均在 5000m/s 以上，且药体不易变形，不粘手。

A 配方设计

该高威力乳化炸药的氧化剂以硝酸铵为主，约占炸药总质量的 80% ，辅以少量硝酸

钠。水分含量在 10% ~ 12%。

对于制备储存稳定期要求较长的商品乳化炸药,宜选取一些碳链较长的、晶粒较细的高熔点微晶蜡与普通的白蜡复配,其用量以炸药的零氧平衡为基准调节。对于化学发泡敏化的乳化炸药,乳胶基质的黏度偏大有利于实现快速发泡敏化和装药。

为了提高乳化炸药的储存稳定性,延长其使用寿命,选用具有高分子框架结构的 W/O 型复合乳化剂。为了改善产品的起爆感度、爆炸性能,充分利用炸药的有效能量,在该高威力乳化炸药中加入了不超过 0.5% 的微量组分。

B 性能指标

该高威力岩石乳化炸药的各项安全性能指标均符合 WJ1989—90《乳化炸药》标准的要求,见表 6-89。表 6-90 列出高威力乳化炸药初始性能及储存性能,试验用 8 号纸壳火雷管,雷管做功能力按 7mL 计算。

表 6-89 高威力(一级)岩石乳化炸药的性能指标对比

产品名称	高威力(一级) 岩石乳化炸药	二级岩石 乳化炸药	2 号岩石粉状 铵梯炸药	产品名称	高威力(一级) 岩石乳化炸药	二级岩石 乳化炸药	2 号岩石粉状 铵梯炸药
殉爆距离/cm	≥5	≥3	≥5	有效储存期/d	240	180	180
猛度/mm	≥16	≥12	≥12	药卷密度/g·cm ⁻³	1.05 ~ 1.25	0.85 ~ 1.25	0.95 ~ 1.10
爆速/m·s ⁻¹	≥4600	≥3000	≥320	抗水性	强	强	弱
做功能力/mL	≥320	≥260	≥320				

表 6-90 高威力乳化炸药初始性能及储存性能

性能指标		980524	980525	980526	980529	980603
初始性能	炸药密度/g·cm ⁻³	1.08	1.08	1.07	1.07	1.05
	药卷密度/g·cm ⁻³	1.14	1.17	1.13	1.15	1.13
	殉爆距离/cm	10	9	9	11	10
	爆速/m·s ⁻¹	5237	5573	5547	5649	5222
	猛度/mm	18.43	19.18	19.64	18.14	19.61
	做功能力/mL	348.9	345.4	360.72	340.2	339.7
储存性能	储存期/d	270	270	270	300	330
	殉爆距离/cm	9	9	9	9	9
	爆速/m·s ⁻¹	5049	5222	5348	5389	5210
	猛度/mm	18.1	17.36	18.46	16.57	16.04
	做功能力/mL	350.88	346	346.28	341.6	339.01

该产品乳化工工艺采用连续乳化设备,敏化工工艺采用快速化学发泡法,药体弹塑性好,储存过程中无膨胀、“发稀”等“后效”产生。产品经试用,具有威力大,炸药爆破单耗低,易于装填炮孔等特性。

6.4.4.2 ARY1 号岩石乳化炸药

A 组分配方

为了较好地满足配方能量高、性能好、成本低的要求,应选择那些单位质量的能量贡

献大,每摩尔供氧原子数多、来源广且价廉的氧化剂盐作为氧化剂。硝酸铵是工业炸药中价廉、有效、来源广、使用量最大的工业炸药氧化剂,也是单位质量能量贡献较大的氧化剂,因此,该乳化炸药中选用硝酸铵作主氧化剂,配以少量含氧丰富的硝酸钠作辅助氧化剂。试验表明,硝酸钠含量为0%~10%时,对提高乳化炸药的爆热和比容最有利。含水量在7%~10%时,乳化炸药具有较好的储存稳定性和较高的爆热和比容。

水相中选择了一种以多元醇化合物和阴离子表面活性剂为主体的功能复合物,用以降低水相析晶点。此种水相添加剂除降低水相析晶点外,还可以控制硝酸铵析晶晶型,缩短水相溶化时间。其使用量不大于0.3%。

选取了一种廉价的MF系列复合蜡作为油相材料,其特点是热值高,黏度适中,具有合适的滴点和油含量,与高分子乳化剂具有良好的匹配性,形成的乳胶基质稳定性好,且成本较低。

选取与PCE乳化剂匹配性较好的DRQ乳化助剂复合使用后,提高了易乳性,其易乳性与Span-80大致相当,可满足低线速度乳化的要求,远远低于单纯用PCE乳化剂的剪切强度,保证乳化炸药安全生产。同时又具有PCE乳化剂生产的乳化炸药储存稳定性好的性质。该种乳化助剂的密度大,还可提高炸药的密度,有利于提高做功能力。

采用亚硝酸钠和助泡剂联合的化学敏化技术。为使气泡分布均匀,提高储存期气泡稳定性,在 NaNO_2 溶液中加入少量黏附剂,采用这种发泡敏化技术,可使乳胶基质迅速发泡敏化,且控制药体密度大于 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$,敏化后15min即可装药,满足了连续生产的要求。

ARY1号岩石乳化炸药的配方见表6-91。

表6-91 ARY1号岩石乳化炸药配方

材料名称	水	硝酸钠	硝酸铵	添加剂	专用蜡	乳化剂	乳化助剂	发泡剂 (外加)	助泡剂 (外加)
含量(质量分数)/%	7~10	0~10	65~85	0.3	2.5~3.0	1.5~2.5	0.5~1.0	0.15~0.2	0.08~0.10

B 工艺参数

由于采用了一种能有效降低水相析晶点的表面活性剂,水、油相熔化温度可降低为 $95\sim 105^\circ\text{C}$,有利于生产过程的安全和实现低温敏化。尽管油相材料较黏稠,且选用高分子型乳化剂,但由于加入了乳化助剂,预乳转速为 $200\sim 300\text{r}/\text{min}$ 即可,这对于提高生产的本质安全性有利。

一般而言,如果加料速度过快,不容易形成稳定的乳胶体,甚至造成油、水相分离;如果加料速度过慢,稍后加入的氧化剂水溶液就很难均匀地分散到黏稠的乳胶体系中。正确的做法是,将水相由慢到快加入到油相中。试验表明,流速控制在 $100\sim 120\text{kg}/\text{min}$,可以形成较好的乳胶体。

敏化温度的高低是保证产品爆炸性能及储存性能的重要条件。这是由于,敏化温度越高,越有利于提高化学发泡剂的反应速率,但不利于吸留气泡,容易形成大气泡,使炸药性能降低。该乳化炸药的敏化温度小于 50°C 时,敏化效果最好。

C 主要性能

该乳化炸药是一种较稳定的油包水型乳胶体,呈白色或浅黄色,无特殊气味,较黏稠,不粘手,不粘袋,可用手搓成球状,具有一定弹性,成形性较好,密度为 $1.20\sim$

1.30g/cm³。

由于该乳化炸药的组分中不含单质炸药和强氧化剂，只靠气泡敏化，故安全性较好，经测试主要安全性能指标：撞击感度8%，摩擦感度0，热感度合格，有毒气体含量小于80L/kg，符合国家标准要求。

产品的主要爆炸性能见表6-92，储存稳定性能测试数据见表6-93。

表 6-92 产品的主要爆炸性能指标

项 目	殉爆距离/cm	猛度/mm	爆速/m·s ⁻¹	做功能力/mL
国家标准要求	≥5	≥16	≥4500	≥320
检测值	5~10	16~22	4800~5700	320~340

表 6-93 产品初始性能及储存性能

批 号	储存时间/月	殉爆距离/cm	猛度/mm	爆速/m·s ⁻¹	做功能力/mL
990407	0	9	19.7	5681	337.2
	3	7	17.2	5128	
	4	7	17.4	4928	
	6	5	17.8		
991008	0	8	19.0	5348	333.5
	6	7	18.7	4950	
	7	8	17.7	4950	
	8	6	16.2	5208	
20020812	5	[4] 3/3	18.9	4587	330.4
	6	[4] 3/3	18.6	4754	
	8	[4] 3/3	18.8	4736	
	12	[4] 3/3	18.8	4679	

表6-93显示，该乳化炸药的储存期远远大于国家标准规定的6个月的要求，分析认为，这与采用了性能稳定、黏稠度较大、乳化能力较强的高分子乳化剂和专用蜡作油相材料，乳化形成的水油相界面膜强度较大，同时配以乳化促进技术，使分散相成为细微液滴均匀分散在连续相中密切相关。

D 现场应用

截至2005年10月，已生产该乳化炸药近20000多吨，用于铁道、水电、矿山、航道、交通等多个国家重点工程中，使用结果均表明，比普通2号岩石乳化炸药的做功能力高，体积威力大，降低了爆破工程中炸药的单耗及爆破成本。且药卷不易变形，药体不粘手，不粘炮孔壁，使用方便。目前，该产品已出口1000多吨到东南亚的泰国、缅甸等国外市场。

6.5 其他品种乳化炸药

6.5.1 小直径乳化炸药

小直径乳化炸药是随光面爆破技术的发展应运而生的。光面爆破技术要求周边孔爆破

后尽可能地减小对围岩的破坏作用,使巷道成形规整,壁面光滑,不产生超挖、欠挖,能看到钻孔的孔痕或半孔。为了达到光面爆破的要求,设计一定的钻孔参数是重要的,但采用适合光面爆破周边孔的专用炸药,要求此种炸药爆炸时作用于孔壁上的冲击压力小于岩石的动态抗压强度也同为重要。而小直径乳化炸药的应用,降低了炮孔单位长度装药量,减少对围岩的破坏,可以达到预期的光面爆破效果。尤其随着“三小”爆破技术在实践中的广泛应用,小直径乳化炸药更是得到了前所未有的发展,不仅用于岩巷掘进、边坡保护等爆破工程中,而且在煤矿开挖中也得到大量使用。本小节分别介绍几个小直径乳化炸药的实例。

6.5.1.1 实例一

本实例介绍张久平报道的内蒙古平庄矿务局六五零厂研制的“三小”爆破技术专用乳化炸药。

(1) 配方。该炸药的配方见表 6-94,其中复合敏化是在 1.0% ~ 1.5% 空心玻璃微球的基础之上,添加有机发泡剂及其促进剂,并通过特定的设备和工艺条件进行快速敏化的。用该敏化方式制备的乳化炸药,具有雷管感度且不增加炸药成本。多年的试用结果表明,该敏化技术适于小直径乳化炸药的生产,成本低廉,产品性能稳定。

表 6-94 “三小”爆破专用乳化炸药配方

原 材 料	岩石乳化炸药		二级煤矿乳化炸药	
	物理敏化	复合敏化	物理敏化	复合敏化
硝酸铵	67 ~ 69	67 ~ 69	67 ~ 68	67 ~ 68
硝酸钠	8 ~ 10	8 ~ 10	10	10
硝酸甲胺	3 ~ 5	3 ~ 5	1.5 ~ 2.0	1.5 ~ 2.0
聚丙烯酰胺	0.02	0.02	0.02	0.02
水	10 ~ 12	10 ~ 12	10 ~ 12	10 ~ 12
冷冻机油	4 ~ 4.5	4 ~ 4.5		
特种复合蜡		4 ~ 4.5		4 ~ 4.5
Span-80	1.5 ~ 2	1.5 ~ 2	1.5 ~ 2	1.5 ~ 2
食 盐			1.0 ~ 2.5	1.5 ~ 2.0
空心玻璃微球	4 ~ 6	1.5	4 ~ 6	1.5
化学发泡剂		0.1		0.1

试验结果表明,硝酸甲胺加入量在 2% 左右就可达到 3 号煤矿粉状铵梯炸药的做功能力,加入量在 5% 左右便可接近 101 型水胶炸药的做功能力。考虑到安全性能和炸药成本等多方面因素,该厂选取 2% 以下作为二级煤矿许用乳化炸药的敏化剂加入量,3% ~ 5% 为不同威力岩石乳化炸药的加入量。当硝酸甲胺加入量在 2% ~ 5% 时,乳化炸药的临界直径在 14 ~ 11mm 之间。

(2) 技术性能指标。据报道,上述小直径乳化炸药的管道效应和临界直径都较小,可

稳定爆轰。与粉状铵梯炸药相比,其主要爆轰参数爆速、猛度、爆炸威力均较高。小直径乳化炸药药卷直径一般为 27mm 或 25mm,每只药卷炸药净重一般为 100g。在 10℃ 以上使用,爆轰参数能达到正常值。运输过程中,应轻拿轻放,严禁抛掷、拖拽、冲击。储存过程中防止日晒、雨淋,防火,防止挤压变形。化学发泡小直径乳化炸药在 30℃ 以下环境中储存为宜。

表 6-95 列出了 $\phi 27\text{mm}$ 乳化炸药的主要技术指标。药卷密度保持在名义值 $\pm 0.05\text{g/cm}^3$,抗间隙效应能力应在内径 $\phi 32\text{mm}$ 钢管中的爆轰长度不小于 2m,抗水性能应在 98kPa 水压下浸泡 2h 后能安全爆轰,有毒气体应符合 MT60 第 1.2 条的规定,煤矿许用炸药的沼气安全性应符合 MT60 第 2.2 条的规定,二级煤矿许用炸药的爆破能力应与 3 号煤矿铵梯炸药的爆破能力相当,岩石炸药的爆破能力应接近于 101 型岩石水胶炸药。此外,使用上应适于原 3 号煤矿铵梯炸药的装药使用方式。产品的生产工艺简便高效,利于大规模工业生产。

表 6-95 “三小”爆破专用乳化炸药主要技术性能

项 目	药卷直径 /mm	殉爆距离 /cm	爆速 /m·s ⁻¹	猛度 /mm	做功能力 /mJ	熄爆直径 /mm	保质期 /月
岩石型	27 ± 1	≥ 2	≥ 3100	≥ 12	≥ 280	≤ 18	≥ 6
煤矿许用型	27 ± 1	≥ 1	≥ 2500	≥ 10	≥ 220	≤ 18	≥ 4

(3) 制备工艺。分别采用了间断式和半连续式两种生产工艺:

1) 简便间断式:水相温度:95 ~ 105℃;油相温度:75 ~ 85℃;乳化釜主轴转速:650 ~ 750r/min;乳化时间:5min;封闭式水环冷却器转速:80r/min;搅拌机:40 ~ 60r/min;半自动装药机效率:500kg/h。

2) 半连续式:水相温度:95 ~ 105℃;油相温度:85 ~ 90℃;预乳釜主轴转速:350r/min;大产能乳化器:900r/min;封闭式水环冷却器:80r/min;捏和机转速:80r/min;半自动装药机效率:500kg/h。

(4) 现场使用。用吹塑聚乙烯硬质塑料筒作为“三小”爆破专用炸药的包装材料。经井下试用表明:产品外表洁净、挺实、变形小且可恢复、药量准确、使用方便,达到了 3 号煤矿许用铵梯炸药的使用效果。

装药时一般不宜用力过猛,以免挤破药卷,同时炮孔必须掏净,以防煤粉或岩粉将药卷隔离。如果必须靠挤压药卷,使其药体变形方可达到耦合装药的目的时,应注意装药后及时放炮,以免药体内敏化气泡或气泡载体破坏后,释放出敏化气泡,造成拒爆。如装药时需用半卷药时,药卷可使用刀片、锯条等锐利工具切断。

6.5.1.2 实例二

本实例介绍赵秀明报道的小直径乳化炸药。

(1) 分别用化学发泡和珍珠岩敏化的乳化炸药性能对照。按照“三小”光面爆破的要求,对两类乳化炸药的几种规格产品药卷,在相同生产工艺和相同测试条件下,进行性能测试,结果见表 6-96。从表 6-96 可以看出,化学发泡敏化的乳化炸药比用珍珠岩敏化的乳化炸药性能好、稳定、威力大,低温爆轰感度高,临界直径小且成本低,易于制成小直径药卷,更适合选作“三小”光面爆破用小直径药卷乳化炸药。

表 6-96 两种敏化方式不同规格乳化炸药主要性能对比

药卷规格/mm			φ25 (110g)	φ27 (140g)	φ35 (140g)
药温 (气温)/℃			4 (4)	4 (4)	4 (4)
岩石乳化炸药	化学发泡敏化	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4084	4110	4545
		殉爆距离/cm	4	4	10
		临界直径/mm	12	12	12
	珍珠岩敏化	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	3590	3610	3738
		殉爆距离/mm	0	2	7
		临界直径/mm	20	20	20
二级煤矿许用 乳化炸药	化学发泡敏化	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	3800	4170	4200
		殉爆距离/mm	3	3	9
		临界直径/mm	13	13	13
	珍珠岩敏化	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$		1980	3252
		殉爆距离/mm	不 爆	0	5
		临界直径/mm			20

(2) 化学发泡敏化的小直径乳化炸药的主要性能见表 6-97。

表 6-97 “三小” 光面爆破用 φ27mm、φ25mm RM II 煤矿许用乳化炸药主要性能

性 能 指 标	规 格		
	φ27mm (135g)		φ25mm (110g)
	初始性能	6 个月后性能	初始性能
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.05 ~ 1.20	1.12	1.05 ~ 1.20
殉爆距离/mm	30 ~ 50	30	30 ~ 50
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	3800 ~ 4200	3817	3500 ~ 4200
猛度/mm	14 ~ 16		14 ~ 16
爆炸威力/mL	280 ~ 300		280 ~ 300
临界直径/mm	13	15	13
有毒气体/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	60	45	39
管道效应	6m 全爆	6m 全爆	6m 全爆
安全性白炮 (150g)	0/5	0/5	0/5
储存期/月	≥6	≥6	≥6

(3) 使用效果。使用结果表明, φ27mm RM II 煤矿许用乳化炸药的爆破效果大大优于使用 φ35mm 三号煤矿铵梯炸药, 爆炸威力与二号岩石铵梯炸药相当。而且爆破后炮烟少, 炸药抗水, 可塑性强, 使用方便, 安全性提高, 经济效益明显。

6.5.1.3 实例三

本实例介绍安徽理工大学郭子如等人报道的光面爆破专用炸药。

(1) 密度调整剂的选择。要获得良好的光面爆破效果, 使用低密度、低爆速、小直径炸药是适宜的。通常情况下, 工业炸药密度降低后, 爆速随之下降, 而用低密度材料充填炸药是获得低密度炸药的最简单办法。因此, 要制备低密度、低爆速、小直径的光面爆破用乳化炸药, 就需要首先选择一种适宜的密度调整剂。

为此,分别以木粉、膨胀珍珠岩和发泡高聚物作为密度调节剂,以铵梯(硝酸铵/梯恩梯=80/20)和铵油粉状混合物作爆炸性组分,混合成低密度炸药进行试验。结果表明,由于珍珠岩为惰性物质,不参与爆炸反应,当铵梯混合物密度降至 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ 时(100g 铵梯混合物外加15g 珍珠岩粉),炸药拒爆;虽然木粉可以参加爆炸反应,且在降低密度的同时对爆轰传播的抑制作用较小,但是由于木粉本身密度较大,无法使炸药的密度与爆速下降到要求的程度;高聚物的发泡体不仅能大幅度地降低铵油混合物的爆速与密度,并且还是一种良好的辅助敏化剂,它能使不含猛炸药的铵油混合物具有雷管感度,且机械感度低、热安定性好。表6-98 是发泡高聚物作密度调整剂的试验结果。可见,发泡高聚物具有调节密度、活性敏化和提供能量三种作用,是制造低密度炸药的理想填料。

表 6-98 发泡高聚物密度调节剂的试验结果

每 100g 铵油混合物外加密度调整剂克数	装药密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	8 号工业雷管起爆	爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	每 100g 铵油混合物外加密度调整剂克数	装药密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	8 号工业雷管起爆	爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
0	0.93~0.95	拒 爆		10	0.45~0.47	爆 轰	1706
5	0.53~0.56	爆 轰	2120	15	0.38~0.40	爆 轰	1371

注:装药外壳是内径25mm、壁厚1.5~2.0mm 的PVC管。

(2) 采用了三种混药方法进行对比试验研究,配方(质量分数)列于表6-99,试验结果见表6-100。表6-100 说明,基本组分相同,由不同混药方法制造出的炸药性能有显著差别。主要表现在:干态混合法制备的炸药感度低;乳化混合法制备的炸药储存期短;乳化干燥法制造出的炸药为颗粒状,流散性好,便于装药。此外和普通的干态硝铵炸药相比,乳化干燥法制造的炸药还具有较好的抗吸湿性能。因此,乳化干燥法是制造低密度炸药的最佳工艺。

表 6-99 不同混药方法炸药配方 (%)

混药方法	硝酸铵	水	机 油	乳化剂	发泡高聚物
干态混合法	85.5		3.0	1.5	10
乳化混合法	72.5	13	3.0	1.5	10
乳化干燥法	83.5	<3.0	3.0	1.5	10

表 6-100 不同混药方法炸药性能比较

性 能	干混法	乳化混合法	乳化干燥法
外 观	粉 状	黏性颗粒	松散颗粒
水分含量(质量分数)/%	<0.3	10~13	<3
装药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.45~0.47	0.51~0.53	0.43~0.45
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	1706	2114	1775
临界直径/mm	纸 壳	21~26	26~30
	硬塑壳	8~16	8~16
殉爆距离 ^① /cm	1	3	3
储存期/d		<3	>180
抗吸湿性	吸湿1%拒爆		吸湿2.4%爆轰

① $\phi 25\text{mm}$ 硬塑管装药。

采用乳化干燥法制备的光面爆破专用炸药，密度与爆速低，并能根据不同的需要进行调节，适用于各种光面爆破或其他控制爆破。发泡高聚物的含量可在 5% ~ 13% 之间变化，炸药性能也随之作相应变化：密度 0.35 ~ 0.70 g/cm³、爆速 1300 ~ 2200 m/s、爆炸威力 263 ~ 359 mL、猛度 6 ~ 7 mm。

(3) 爆破应用。上述炸药分别在山东和山西两家煤矿井下获得应用，具体情况如下：山东龙口矿务局梁家矿副井运输东大巷穿过的岩层为碳质页岩、泥质页岩等软岩，岩石的普氏系数 $f=0.8 \sim 4$ 。钻孔直径为 40 mm，周边孔采用密度为 0.35 ~ 0.45 g/cm³ 的光爆炸药，共进行了 20 多个掘进循环的爆破试验。结果围岩振动显著减弱，巷道成型好，孔痕在 50% 以上，爆破效果良好；密度为 0.60 ~ 0.70 g/cm³ 的光面爆破炸药在山西潞安矿务局常村矿进行中硬岩爆破试验，岩石的普氏系数为 7 ~ 10，根据岩石节理发育程度的不同，使用的药卷直径分别为 21 mm、24 mm、26 mm、35 mm，在钻孔直径为 55 mm（孔深 3 m）和 40 mm（孔深 1.5 ~ 1.7 m）的周边孔中装填光面爆破药卷，爆破效果良好，孔痕率及全长半孔率达 85% 以上，无明显超挖、欠挖现象。

6.5.2 含退役火药的乳化炸药

6.5.2.1 概述

军用退役火药或废弃火炸药是指由于武器更新被替代下来或达到了规定储存期的火药，而火药本身物理、化学安定性仍相当高，仍具有易燃易爆危险，且其本身或分解产物污染环境。

常用的处理军用退役火药的方法是燃烧、分散填埋等，技术复杂、耗资巨大，且易引起燃爆事故和毒害。

火药用于武器装备时称作发射药。发射药按组分主要分为单基药、双基药、三基药和多基药。单基药以硝化棉（NC）为主要能量成分，且硝化棉的含氮量高，能量密度大。双基药是以硝化棉和硝化甘油或其他含能增塑剂如硝化二乙二醇为主要组分，其中硝化棉的含氮量较单基药中低。而三基药是在双基药的基础上增加了第三种能量成分。火药的密度在 1.50 ~ 1.70 g/cm³ 左右，热值在 2900 ~ 5000 kJ/kg 之间，爆炸气体生成量在 700 ~ 1200 L/kg 之间。在外界能量作用下，即使是在无氧状态下也能够以较高的速度燃烧或爆轰，并释放出大量的能量。

由于乳化炸药已成为我国主要的工业炸药之一，利用火药的特殊性质，将退役火药经特殊工艺加工成粉状后，与乳化炸药混合，用于各种爆破工程和爆炸加工中，既能大大提高炸药本身的能量，又能实现资源的再利用，且成本较低。这种废弃军用火药的再利用，既节约了资源，降低了处理成本，也消除了库存火药潜在的安全隐患，改善了环境，是一种安全、环保的再利用途径。因此，具有较好的经济效益和社会效益。

军用发射药均有一定的形状和尺寸，在通常情况下仅能燃烧而不发生爆炸，只有在有强约束条件下（如将药粒装在钢管内）和强力起爆（如用 RDX 起爆）下才有可能发生爆炸，因此报废的发射药不能直接单独用作炸药。将发射药粉碎成一定粒度的粉体时，粉体粒度越小，越容易爆炸，甚至可以达到完全爆轰。但是将发射药粉直接单独用作工业炸药是不合适的，因为干燥的发射药粉机械感度、火焰感度都很高，使用不安全；发射药粉的装药密度小、体积威力小；发射药粉负氧严重，爆炸后产物有毒气体含量大。所以，发射

药粉主要作为敏化剂或高热值材料以增加爆热和反应速度，而用于工业炸药中。

考虑到乳化工序的实际特点，以及废弃火药是一种易燃易爆的颗粒物，如果在乳化工序前加入废弃火药，高温、高速搅拌条件下可能会引发爆炸等安全事故，所以选择在混拌（敏化）工序，实施乳化炸药与废弃火药的混合。即先制备乳胶基质，待其冷却至一定温度后，加入敏化剂进行敏化，同时加入粉碎好的废弃火药，充分混合均匀后出料、包装。

含退役发射药的乳化炸药兼顾了乳化炸药抗水性好、密度可调范围大和发射药的抗水性好、密度和各项性能指标高的优点，且这两种物质相容性好，性能稳定。测试结果表明，该炸药做功能力大、抗水性好、耐冻性强，实际应用效果好。

6.5.2.2 含退役火药乳化炸药举例

A 实例一

本实例含退役火药乳化炸药的配方（质量分数）见表 6-101，其爆炸性能见表 6-102。

表 6-101 含退役火药乳化炸药的配比 (%)

炸药类别	氧化剂	可燃剂	水	乳化剂	退役火药	敏化剂
岩石型	65.0 ~ 75.0	3.0 ~ 5.0	9.0 ~ 11.0	1.0 ~ 3.0	5.0 ~ 15.0	2.5 ~ 4.0
露天型	34.1 ~ 45.4	2.0 ~ 3.0	4.6 ~ 6.6	0.8 ~ 1.2	42 ~ 60	

表 6-102 含退役火药露天钝感乳化炸药的爆炸性能

批 次	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	储存期/d	批 次	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	储存期/d
96-1	1.37	6042	270	97-8	1.32	5843	270
96-3	1.33	5985	270	98-6	1.34	6028	270
97-5	1.30	5960	270	99-12	1.30	5995	270

试验证明，含退役火药的乳化炸药较普通的乳化炸药耐冻性能大大提高，对岩石型来说，该乳化炸药耐低温达 -25°C ；对于露天型来说，该乳化炸药耐低温达 -50°C 。表 6-103 列举了露天型钝感乳化炸药的耐低温性能测试结果。

表 6-103 露天型乳化炸药的耐低温性能测试

序 号	冷冻温度/ $^{\circ}\text{C}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	备 注
1	-30	5624	试验炸药在冷冻箱内温度分别达到 -30°C 、 -35°C 、 -40°C 、 -45°C 、 -50°C 时，恒温 3h 以上进行测试
2	-35	6025	
3	-40	5965	
4	-45	5956	
5	-50	6016	

对于不具有雷管感度的含退役火药乳化炸药，采用同介质爆破漏斗对比法定性地测试做功能力，并选定铵油炸药作为参照，结果表明该露天型乳化炸药较铵油炸药的做功能力大得多。

B 实例二

本实例介绍废弃硝化棉与岩石型乳化炸药混合物的爆炸性能。该混合炸药的密度为 $0.95 \sim 1.21 \text{g}/\text{cm}^3$ ，装药直径 32mm，殉爆距离 5 ~ 10cm，做功能力为 220 ~ 280mL，猛度 17 ~ 20mm，爆速 4500 ~ 5300m/s，有效储存期 26 个月。

表 6-104 列出将 10% ~ 40% 的废弃硝化棉与岩石型乳化炸药混合所配制的工业炸药爆炸性能的测试结果。装药密度控制在 1.01 ~ 1.05g/cm³。从表 6-104 中数据可以看出,随着颗粒状硝化棉含量的增加,爆速降低,而猛度只有在废弃硝化棉含量大于 30% 以后才逐渐降低,这是由于随着废弃硝化棉含量的增加,该混合工业炸药的非均质性增大造成的。将该混合炸药浸水 6h,含 10%、20% 和 30% 废弃硝化棉的混合炸药的殉爆距离都大于 7cm,浸水 48h,仍能用 1 支 8 号工业雷管直接起爆。

表 6-104 混合工业炸药的性能

硝化棉含量 (质量分数)/%	装药直径 /mm	殉爆距离 /cm	猛度 /mm	爆速 /m·s ⁻¹	硝化棉含量 (质量分数)/%	装药直径 /mm	殉爆距离 /cm	猛度 /mm	爆速 /m·s ⁻¹
0	32	10	20	5540	30	32	9	18	5160
10	32	10	20	5200	40	32	9	17	4680
20	32	10	21	5180					

6.5.2.3 含退役火药乳化炸药的生产安全性

A 含退役火药乳化炸药的机械感度

退役火药成品药粒具有很高的机械感度（撞击感度和摩擦感度），粉碎上有一定的危险性。另外，摩擦、发热会产生静电，容易发生燃烧和爆轰。当把火药加入到乳化炸药中后，在火药颗粒外表面包覆着乳胶基质，使之在生产、储存、运输过程中机械感度降低，安全性增加。表 6-105 列出了加入退役火药的乳化炸药的撞击感度和摩擦感度测试结果。

表 6-105 含退役火药的乳化炸药和普通乳化炸药（均为露天型）的机械感度

炸药种类	火药含量 (质量分数)/%	撞击感度/%	摩擦感度/%	备 注
普通乳化炸药	0	0	0	撞击感度：锤的质量为 2kg，落高 250mm； 摩擦感度：表压 4.90MPa，摆角 96°
含火药乳化炸药	40 ~ 60	0	12	

B 静电安全性

退役火药在加工破碎及混合的过程中，必须加入抗静电剂，其作用在于既降低破碎时的药温，从而降低了机械感度，又可以导出静电，防止电火花引起的燃烧和爆轰。

C 退役火药与乳化炸药的相容性

自然储存和差热分析证明，退役火药与乳化炸药是相容的。储存过程的爆速测试结果列入表 6-106，表 6-106 的数据表明，加入退役火药后炸药储存性能稳定，6 ~ 13 个月后性能变化不大。同时，炸药的外观、黏稠度、气味等方面没有异常现象发生，从而表明退役火药与乳化炸药有良好的物理相容性。

表 6-106 乳化炸药储存稳定性

储存期/月	0	4	7	10	13
爆速/m·s ⁻¹	5927	5908	5803	5612	5546

生产实践表明，只要在生产中采取必要的安全保障措施，退役火药加入乳化炸药中是能够保证安全的。另外，还应该注意以下几点：产品必须轻拿轻放，避免强烈的撞击和摩擦；远离电、热源，电器件要选用防爆型，避免阳光直射，储存通风良好；设备的传动部位应尽量保持完好的密封，以防止火药粒和炸药进入，做到勤检查，勤清理；设备与蒸汽

夹层处增添严密完善的防火包覆层；退役火药必须单独限量存放。

6.5.3 硬态不粘手乳化炸药

普通乳化炸药的膏状形态，存在粘手、粘袋、药型偏软的问题，在装填炮孔时，药卷容易变形、破损、粘壁后造成堵孔，给装药带来困难，使用不便。人们希望改善乳化炸药的物理形态，提高药卷硬度，使用药态较硬、不粘手、不粘袋的乳化炸药产品。

6.5.3.1 组分配方

影响乳化炸药硬度的因素很多，其配方组成、原材料种类、制备工艺等均对乳化炸药的硬度和黏稠性有一定影响，其中乳化剂和油相种类影响最大。乳化炸药的外观和硬度主要取决于所选用的油相材料。实践表明，低熔点的油相材料，因相对分子质量小，油膜强度低，若添加普通膨胀珍珠岩作敏化剂时，效果不好，储存期短。因此，应采用高熔点油相材料。

不言而喻，生产这种硬态乳化炸药应选择那些与油相材料相溶性好、相对分子质量高、黏稠度大、乳化能力强的油包水型乳化剂。业已知道，Span-80 具有乳化能力强、容易成乳的特点，但也存在着相对分子质量小、黏度低等缺点。试验表明，在水相、油相确定的情况下，用单一的 Span-80 作乳化剂，普通膨胀珍珠岩敏化的产品，仍会粘手；用单一丁二酰亚胺乳化剂，普通膨胀珍珠岩敏化的药体较硬，不粘手，具有弹塑性，但爆炸性能达不到要求。而采用两者的复合乳化剂，药体能够达到软硬适中、不粘手，爆炸性能好的要求。

表 6-107 为龙德权等人报道的 ARJ-Z 型硬态乳化炸药配方，组分配比符合零氧平衡原则。水相是以硝酸铵为主辅以少量硝酸钠的混合氧化剂饱和水溶液，析晶点为 60 ~ 65℃。油相材料选用一种廉价的高黏稠油相材料——MF 系列乳化炸药专用复合蜡，并添加一种能够降低炸药黏性的有机物。乳化剂采用 Span-80 与丁二酰亚胺高分子乳化剂的复合形式。敏化材料选择使用普通膨胀珍珠岩，所用膨胀珍珠岩的技术指标为：密度 40 ~ 60 kg/m³，粒度 0.833 ~ 0.175mm (20 ~ 80 目) 90% 以上、pH 值 7 ± 1。

表 6-107 ARJ-Z 型乳化炸药配方

组 分	水	硝酸铵	硝酸钠	复合蜡	添加剂	乳化剂	普通膨胀珍珠岩
含量 (质量分数) /%	10 ~ 11	66 ~ 88	14 ~ 16	3 ~ 4	0.5 ~ 1	2.0 ~ 2.3	3 ~ 4

试验表明，膨胀珍珠岩的密度、粒度、组成、微粒的硬度等参数均能影响乳化炸药的性能。一般来说，作为含水炸药密度调整剂的载气多孔微粒，要求其孔壁薄膜比较硬、不透水、颗粒度要适宜。

6.5.3.2 生产工艺

硬态不粘手乳化炸药的生产，只需在普通乳化炸药的生产工艺和设备的基础上，调整局部工艺即可。

以上述 ARJ-Z 型硬态乳化炸药为例，其油相材料的配制为在油相熔化机里熔化所需的复合蜡，打入油相计量槽后，加入计量好的有机添加剂。待其熔化后，加入计量好的复合乳化剂，油相温度以 85 ~ 95℃ 为宜。

膨胀珍珠岩的掺和过程对珍珠岩和乳胶粒子均有不同程度的破坏作用，乳胶基质温度高时，黏度小，较柔软，且乳胶粒子本身有一定塑性，便于与珍珠岩的掺和搅拌和机械装

药。但若敏化温度过高，炸药过烫，对连续当班生产不利；若敏化温度过低，则基质黏度较大，不容易搅拌均匀。兼顾混拌的均匀性，同时又考虑装药时蜡制纸壳的耐温点和包装工人操作的方便，ARJ-Z 型硬态乳化炸药的敏化温度为 60 ~ 65℃，敏化时间 2 ~ 3min，出药温度控制在 40 ~ 45℃，对于装药工序比较适宜。

6.5.3.3 主要性能

上述硬态不粘手乳化炸药的爆炸和安全性能测试结果见表 6-108，储存性能测试结果见表 6-109，其储存性能达到了 2 号岩石乳化炸药的标准。

表 6-108 硬态不粘手乳化炸药的性能测试结果

性 能	殉爆距离 /cm	猛度 /mm	爆速 /m·s ⁻¹	做功能力 /mJ	热感度	撞击感度	摩擦感度	有毒气体含量 /L·kg ⁻¹
标准要求	不小于 3	≥12	≥3000	≥260	合格	爆炸概率 不大于 8%	爆炸概率 不大于 8%	≤100
检测结果	[9] 3/3	18.5	4598	285	合格	0	0	50

表 6-109 硬态不粘手乳化炸药的储存性能

批 次	990609-1	981222	990407	981206	990107
储存期/d	133	181	184	199	217
猛度/mm	12.55	14.34	13.72	14.15	14.68
殉爆距离/cm	4	3	3	3	5
爆速/m·s ⁻¹	3355	3765	3703	3588	3428

该乳化炸药由于采用了价廉的 MF 专用复合蜡和膨胀普通珍珠岩，因此产品成本较低，且做到了在高温时软，便于机械化生产及装药，克服了膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药大多只能手工装药的缺陷，又做到了常温时药态较硬。

6.5.4 耐低温乳化炸药

所谓耐低温乳化炸药是指在低温条件下仍具有较好的稳定性、起爆感度和爆轰性能的乳化炸药品种。例如：在将乳化炸药用于北方冬季严寒地区爆破作业时，就要求乳化炸药具有优越的耐低温性能，要求其不仅不会冻结变硬，而且还应具有相当的爆轰感度和爆炸与储存性能。欧洲专利 67520 中介绍了一种在低温条件下具有较好性能的乳化炸药，其配方特点是在连续相中至少含有液态或具有较好分散颗粒度的聚合物，这种聚合物可以是丙烯腈/丁基丙烯酸盐的共聚物、乙烯基乙酸盐/乙烯的共聚物或它们的混合物。作为例子，本小节介绍北京矿冶研究总院针对哈萨克斯坦地区冬季严寒气温可达 -45 ~ -50℃ 而研制的耐低温乳化炸药。为提高乳化体系的耐寒稳定性，该研究院在抗冻配方设计中采用了防冻综合技术措施，确保了该型炸药的抗冻性能。试验结果表明，该乳化炸药在 -45 ~ -50℃ 严寒条件下连续深冻或速冻均保持软而不冻结，不变质，不导电，起爆可靠，冷冻前后的主要爆轰性能基本保持一致。该乳化炸药的研制成功，为国内外严寒地带冬季采场爆破提供了一种性能可靠的防冻型炸药品种。

6.5.4.1 配方设计

在相同乳化工艺条件下，采用相同的油相组分，制备不同分散相体系的乳化炸药，进

行防冻效果试验。结果表明,分散相为由常规的硝酸铵、硝酸钠和水组成的配方,防冻效果较差,在 -35°C 温度下冷冻3d,药体已经变色变稠,到 -40°C 时炸药已冻结、变硬、导电;而在分散相中添加适当的添加剂和防冻剂的配方在 -50°C 低温条件下连续冷冻3d,炸药仍保持原状,柔软而不导电。这说明,乳化体系抗冻性能的好坏,主要取决于分散相。

试验表明,选择适当的油相材料及其配比,不仅能够保证在常温下软而具有可塑性,不分层,而且在低温下仍能保持软而均质不脆裂,不冻结变硬。小直径雷管敏感的耐低温乳化炸药的系列配方,列于表6-110。

表6-110 耐低温乳化炸药配方(质量分数)

组 分		硝酸铵	水	乳化稳定剂	油相一	油相二	敏化剂一	敏化剂二	防冻剂	密度调整剂
含量 /%	配方一	75~78	10~13	0	6.5~7.0	0	3~5	0	2~4	1.5~2.0
	配方二	75~80	11~13	0	6.5~7.0	0	0	0	1~3	2.5~3.5
	配方三	75~78	10~13	0.1~0.3	0	5.5~6.0	0	2~4	2~4	0.1~0.3
	配方四	75~80	11~13	0.1~0.3	0	5.5~6.0	0	0	1~3	0.1~0.3

6.5.4.2 耐低温性能测定

为了了解所研制的乳化炸药耐低温性能的优劣,利用超低温冰柜(降温范围 $0\sim-85^{\circ}\text{C}$),将乳化炸药置于不同低温设置的冰柜内进行速冻与深冻,冷冻一定时间后,从冰柜中取出立即检测炸药的状态和主要爆轰性能。或者在长时间连续深冻后常温下储存一定时间后检测其炸药状态及爆轰性能,以下是对上述耐低温乳化炸药的测定结果。

分别于 -35°C 、 -40°C 、 -45°C 、 -50°C 温度下冷冻1~2d后,检测该乳化炸药的状态和爆轰性能,试验结果列述于表6-111中。结果表明,该系列耐低温乳化炸药的四个配方,在 $-35\sim-45^{\circ}\text{C}$ 的深冷冻条件下,物理状态仍保持较软,没冻硬,在 -50°C 深冻条件下药体变稠一些,但仍没冻硬,容易插入雷管。温度在 $-45\sim-50^{\circ}\text{C}$ 时,连续深冻6昼夜的试验结果表明,该型乳化炸药仍保持软而不冻结,起爆率为100%,且爆轰性能基本不变。

表6-111 冷冻后炸药爆轰性能与常温下比较

性 能		常 温	-35°C		-40°C		-45°C		-50°C	
			24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h
爆速 $/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	配方一	4739, 4545, 4629	4525, 4545	4444, 4608	4484, 4347	4694, 4629	4385, 4566	4629, 4115	4347, 4504	4524, 4444
	配方二	4000, 4300, 4237					4237, 4255	4065, 全爆		
	配方三	4504, 4484, 4566	4310, 4444	4237, 4405	4166, 4424	3937, 3875	4405, 全爆	3802, 3610	3731, 3891	3610, 全爆
	配方四	4200, 4100, 4300			4081, 4115	4048, 4115				
殉爆距离 $/\text{cm}$	配方一	10	9	7	7	7	7	7	7	7
	配方二	9					8	7		
	配方三	10	10	8	8	7	7	6	5	5
	配方四	9			8	8				

将该乳化炸药在 -35°C 冷冻 3 昼夜，再依次于 -40°C 、 -45°C 、 -50°C 、 -55°C 四个温度，各冷冻 3 昼夜后，从冰柜中取出，放置在室温 ($10 \sim 15^{\circ}\text{C}$) 条件下存放 46 ~ 61d，分别观测炸药的状态和爆轰性能。表 6-112 为上述配方三的乳化炸药爆炸性能测试数据，其装药直径为 $\phi 32\text{mm}$ ，装药密度 $1.10\text{g}/\text{cm}^3$ 。结果表明，该配方的乳化炸药在低温 $-35 \sim -55^{\circ}\text{C}$ 条件下经受连续冷冻之后，又在自然条件下储存 1.5 ~ 2 个月，炸药仍软，不变质，不硬化，起爆可靠，主要爆轰性能仍保持不变。

表 6-112 连续长时间深冻后自然存放的炸药性能

连续冷冻温度与时间	冷冻后自然存放时间/d	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm	深冻炸药状态
$-35 \sim -50^{\circ}\text{C}$ ， 冷冻 12d	46	4484, 4566, 4385, 4444, 4270	7	连续深冻 12d，炸药仍保持稠而软，不结冻，不导电 ($\Omega = \infty$)
-35°C 冷冻 9d， -55°C 冷冻 21d	61	4444, 4270, 4484, 4424, 4504	10	连续深冻 30d，炸药仍保持稠而软，不结冻，不导电 ($\Omega = \infty$)

注：连续冷冻 12d，即 -35°C 冷冻 3d 后，转入 -40°C 冷冻 3d，又转入 -45°C 与 -50°C ，各冷冻 3d。

另外，在 -45°C 条件下冷冻 2 昼夜后，再在室温下存放 5 ~ 11 个月的试验结果表明，上述配方三的耐低温乳化炸药的爆炸性能变化最不明显，即该配方的乳化炸药耐低温性能最好。

6.5.4.3 工业化产品的耐冻性能与井下爆破应用

河北某炸药厂生产的上述配方三耐低温乳化炸药，药卷规格为 $\phi 32\text{mm} \times 200\text{mm}$ ，密度为 $1.10 \sim 1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。 -45°C 条件下连续速冻 1 昼夜后，从冰柜中取出，直接运往井下爆破现场应用。经测定，该工业化生产的产品冷冻前后炸药的主要爆轰性能无较大变化，实测结果详见表 6-113。井下爆破应用试验在该矿井下作业面上进行，全部采用经受冷冻的配方三耐低温乳化炸药，炮孔利用率分别为 83.3% ~ 99.4%。比原使用的铵油炸药提高进尺 25.4% ~ 25.5%。爆破后作业面基本平整到底，有的槽炮呈凹面，无残孔，无大块，取得了良好的爆破效果。

表 6-113 配方三耐低温乳化炸药的工业化产品冷冻前后的主要爆轰性能

温度与时间	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm	猛度/mm	备 注
常温 ($28 \sim 31^{\circ}\text{C}$)	4854	10	20.27	用一支 8 号工业 火雷管引爆
	4366		20.1	
	4901		20.8	
	4807			
低温 -45°C 冷冻 1 昼夜	4629	8	19.2	
	4901		20.4	
	4545		19.3	
	4901			

6.5.5 抗酸性水乳化炸药

在硫化矿床露天矿山深部开采中，地下涌水量较大或雨水较多时，使炮孔中积满酸性水，pH 值达到 1 ~ 2。该酸性水使普通工业炸药装入炮孔后，很快被分解破坏，从而发生

拒爆,不仅造成巨大的经济损失,而且留下了安全隐患。针对上述实际情况,北京矿冶研究总院专门研制出适应于硫化矿床大直径深孔爆破的抗酸性水乳化炸药。

6.5.5.1 组分配方

为了提高乳胶基质的抗酸性能力,组分中添加少量抗酸调节剂。为使乳胶体更细腻,并提高其稳定性,延长储存期,组分中加入一些乳胶稳定剂,包括析晶点调节剂和乳化促进剂,其配方见表6-114。

表 6-114 RA 型抗酸性水乳化炸药配方

组 分	含量(质量分数)/%			备 注
	配方一	配方二	配方三	
水 相	85~90	85~90	85~90	配方一采用化学发泡方法调节炸药密度,配方二添加酚醛树脂微球调节密度。炸药的储存和使用效果均良好
油 相	5~8	5~8	5~8	
Span-80	1.5~2.0	1.5~2.0	2	
密度调整剂	0.2~0.3	1~3		
乳胶稳定剂	0.1~0.5	0.1~0.5	0.1~0.4	
抗酸调节剂	0.1~0.5	0.1~0.5	0.1~0.5	
敏化促进剂	2~4			

表6-114配方的水相中硝酸盐含量80%~85%,水含量11%~14%。油相选择在酸性水中溶胀率很低的油相物料,同时提高油相的黏稠度,以使包覆水相微滴的油膜在酸性流动水的冲击下,包覆完好而不破裂。实验表明,微晶蜡和偏高品号的黄白石蜡及凡士林,均具有在酸性水中溶胀率低的特性。尽管有些有机高聚物也具有较好的耐酸性水特性,但是从成本、原料来源和加工等多方面考虑均不可取。况且,微晶蜡、白蜡和凡士林具有较强的亲油特性,与乳化剂的复合效果较好,制备的乳胶基质质量好。

抗酸调节剂包括:碱金属氧化物、碱金属盐类及某些有机物质,该类物质使乳胶基质在酸性水中的溶胀速度降低,但对该炸药的爆炸性能无任何不良影响。

6.5.5.2 物理性能和爆炸性能

该系列抗酸性乳化炸药中的密度和外观状态见表6-115,爆速、殉爆距离、猛度及传爆长度的测试数据见表6-116,其中配方一和配方二为雷管敏感型乳化炸药,作为起爆药,配方三为非雷管敏感型乳化炸药,作为主装药。

表 6-115 抗酸性水乳化炸药的密度和外观状态

配 方	外观色泽	外观状态	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	配 方	外观色泽	外观状态	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
配方一	银灰色	膏 态	1.05~1.15	配方三	黄 色	如小米稠粥状	1.30~1.38
配方二	粉 色	可塑膏态	1.05~1.15				

表 6-116 抗酸性水乳化炸药爆炸技术性能

配 方	直径/mm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm	猛度/mm	传爆长度/m	备 注
配方一	$\phi 32$	4000~4500	8~10	18~20	≥ 3	雷管敏感
配方二	$\phi 32$	4200~4700	8~10	19~20	≥ 3	雷管敏感
配方三	$\phi 120$	3800~4500			≥ 3.5	非雷管敏感

6.5.5.3 抗酸性水性能

根据实际使用情况设计的浸酸性流动水的模拟装置见图 6-44。水桶的尺寸： $\phi 370\text{mm}$ ，高 500mm；放入酸性水量，40.5kg； $\text{pH} = 1 \sim 2$ ；泵吸排水流速：0.93 ~ 0.97L/min。

将上述配方一和配方二两个配方的抗酸性水乳化炸药的药卷口敞开，在酸性流动水中（ $\text{pH} = 1$ ）浸泡 1 ~ 3d，取出后测试其爆炸性能，结果见表 6-117。由表 6-117 可以看出，它们爆轰完全，爆速和殉爆指标都比较高。

表 6-118 为上述两个配方的乳化炸药在 $\text{pH} = 2$ 的酸性流动水中浸泡长达 7d 后，在常温下存放 69d 后的试验数据。从表 6-118 中数据可以看出，在酸性流动水中浸泡一周之后，它们的平均溶胀率低，爆轰可靠，爆轰数据仍然达到原设计预定的技术指标要求。

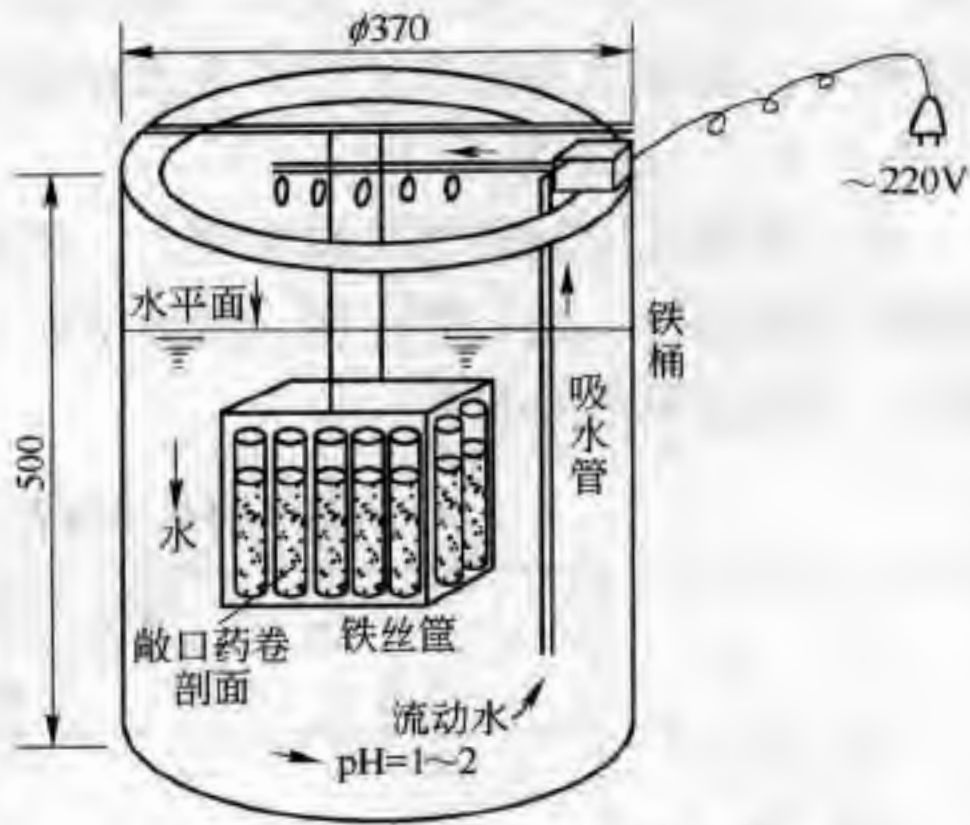


图 6-44 浸酸性水模拟装置

表 6-117 乳化炸药浸酸性水测试结果

配 方	浸水时间/昼夜	药 卷 状 况	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm
配方一	1	$\phi 32\text{mm}$ 药卷变粗，基本完整	4237, 4048, 4219	7, 8, 8
	2	$\phi 32\text{mm}$ 药卷一端稍溶胀	3921, 3927, 4032	7, 7, 7
	3	$\phi 32\text{mm}$ 药卷一端稍溶胀	3984, 4016, 3952	5, 4, 4
配方二	1	$\phi 32\text{mm}$ 药卷完好	5208, 4524, 4464	8, 8, 8
	2	$\phi 32\text{mm}$ 药卷完好	4587, 4545, 4484	8, 7, 7
	3	$\phi 32\text{mm}$ 药卷完好	4329, 4504, 4545	7, 7, 7

表 6-118 乳化炸药浸酸性水测试结果

配 方	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm	平均溶胀率/%
配方一	3984, 4016, 4032	5, 5, 5	0.3489, 0.64, 0.68
配方二	4716, 4830, 5000, 4854	5, 6, 5, 5	0.61, 0.565, 0.60, 0.58

在某铁矿炸药厂，采用普通乳化炸药生产设备，进行了非雷管敏感型抗酸性散装乳化炸药的工业化生产和现场爆破应用试验。即在该矿的采场炮孔中灌满酸性（ $\text{pH} = 1 \sim 1.5$ ）水，模拟硫化矿酸性水的条件，进行该炸药的工业产品的浸水试验和爆轰性能测试。结果表明，浸泡 8h 后起爆，获得了良好的爆破效果；浸泡 24h 后，药体不破乳，不分解，不溶胀，爆速值和未浸酸性水爆速值基本相同，测试数据列于表 6-119。均显示出该乳化炸药的起爆可靠性，且爆炸威力大，可以很好的满足高硫矿山含酸性水情况下，大规模装药爆破的质量要求。

表 6-119 配方三抗酸性水乳化炸药浸水前后性能测试

序 号		1	2	3
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	未浸酸性水	4660	4338	4640
	浸酸性水	4718	4434	4484

注：药卷规格为 $\phi 120\text{mm} \times 450\text{mm}$ ，药量 7kg，装药密度 $1.33\text{g}/\text{cm}^3$ ，起爆药量 200g。

参 考 文 献

- 1 李建军, 汪旭光. 固态乳化炸药的发展现状与未来. 北京矿冶研究总院学报. 1994, 3 (1): 1~7
- 2 汪旭光, 王国利, 张晓智, 等. 乳化粉粒状炸药的研究及其应用. 工程爆破. 2000, 6 (3): 74~79
- 3 璩世杰, 孙长寿, 方祖烈, 等. 复合型粒状乳化炸药及其压气机械化装药在地下矿的应用. 有色金属. 1997, 49 (1): 1~7
- 4 高森克, 张英杰. 粉状乳化炸药的研究. 煤矿安全. 1995 (11): 9~10
- 5 许祖伦, 李兴福, 龙强. 粉状乳化炸药药卷成品率的影响因素探讨. 现代机械. 2006 (5): 125~126
- 6 倪欧琪, 俞明熊. 粉状乳化炸药的研究与发展. 爆破器材. 2000, 29 (2): 12~15
- 7 李均, 贯荔, 金锦哲, 等. CN1085202A, 1994
- 8 俞明熊, 倪欧琪, 罗鹏翼, 等. CN1061213A, 1992
- 9 Cheng Zhiming, Shao Li, Wu Jiehong. The Proceedings of the Seventeenth Conference on Explosives and Blasting Technique. Las Vegas, 1991
- 10 刘建军. 粉状乳化炸药工艺研究. 山西化工. 2006, 26 (4): 19~21
- 11 白建明. 粉状乳化炸药制粉的影响因素研究. 爆破器材. 2006, 35 (1): 14~15
- 12 康廷璋, 张晓智, 李子强, 等. 粉状乳化炸药的生产与应用. 工程爆破. 2003, 9 (1): 48~52
- 13 栗峰雷. 粉状乳化炸药成粉工艺再探. 煤矿爆破. 2005 (3): 15~18
- 14 张兴明, 倪欧琪. 岩石粉状乳化炸药的微观结构与其安全性的关系. 爆破器材. 2003, 32 (1): 8~11
- 15 倪欧琪. 粉状乳化炸药微观结构研究. 爆破器材. 1998, 27 (3): 6~8
- 16 郭宜枯, 王喜忠. 喷雾干燥. 北京: 化学工业出版社, 1983, 54
- 17 陈志明. 高安全煤矿固体(粉状)乳化炸药研究与展望. 煤矿爆破. 1994 (3): 11~15
- 18 倪欧琪, 俞明熊, 孔德让. 粉状乳化炸药的研究与制造. 南京林业大学学报. 1997, 21 (增刊): 59~61
- 19 倪欧琪. 粉状乳化炸药安全性能研究. 爆破器材. 1997, 26 (6): 16~18
- 20 刘自汤, 劳允亮. 起爆药实验. 北京: 北京理工大学出版社, 1995, 134~136
- 21 Takahashi K, Murata K, Kato Y, Fujita M. Non-ideal detonation of emulsion explosives, Journal of Materials Processing Technology, 1999, (85): 52~55
- 22 Eckhoff R K. Prevention and mitigation of dust explosions in the process Industries: A survey of recent research and development, J. Loss Prev. Process Ind. 1996, 9 (1): 3~20
- 23 Crosby W A, Pinco M E. When to use aluminum in bulk explosives. Preprint-Society of Mining Engineers of AIME. 1991. Publ by Soc of Mining Engineers of AIME. 12
- 24 Katsabanis P D, Liu Q. Explosives selection to minimize the risk of dust explosives in underground mines. Proceedings of the Conference on Explosives and Blasting Technique. 1991. Soc. of Explosives Engineers. 241~252

- 25 段宝福, 汪旭光, 宋锦泉. 乳化粉状炸药燃烧转爆轰的敏感性. 北京科技大学学报. 2003, 25 (3): 195 ~ 198
- 26 宋锦泉, 汪旭光, 段宝福. 粉状乳化炸药燃烧转爆轰实验研究与数值模拟. 爆破器材. 2006, 35 (6): 1 ~ 6
- 27 王建民. 提高图像测量系统精度的细分算法的研究. 光学精密工程. 1998, 6 (4): 45
- 28 余新平. 一种具有抗噪声干扰的图像边缘提取算法的研究. 电子技术应用. 1999 (1): 46
- 29 曹海峰, 王国立. 粉状乳化炸药静电特性参数的测试研究. 有色金属. 2003, 55 (4): 153 ~ 155
- 30 曹海峰, 王国立. 粉状乳化炸药静电安全性研究. 矿冶. 2004, 13 (3): 9 ~ 12
- 31 刘尚合. 静电理论与防护. 北京: 兵器工业出版社, 1999
- 32 陈权. 粉体气力输运中的静电问题研究. 北京: 北京理工大学, 1995
- 33 曹海峰. 粉状乳化炸药生产过程的静电安全性研究. 北京: 北京矿冶研究总院. 2002
- 34 李国超. 静电感度仪发展概况及其结构性能探讨. 火工品. 1990
- 35 WJ1869 ~ 89. 火工品药剂静电火花感度测定法
- 36 Turcotte R, Yang R, Lee M C, Short B, Shomaker R. Factors affecting fume production in surface coal blasting operations. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. 2002, II, International Society of Explosives Engineers. 307 ~ 316
- 37 Vanderstraeten B, Tuerlinckx D, Berghmans J, et al. Experimental study of the pressure and temperature dependence on the upper flammability limit of methane/air mixtures. Journal of Hazardous Materials. 1997, 56 (3): 237 ~ 246
- 38 Amyotte Paul R, Pegg Michael J. Explosion hazards in underground coal mines. Toxicological and Environmental Chemistry 1992, 40 (1): 189 ~ 199
- 39 李建军, 汪旭光, 欧育湘, 等. 粉状乳化炸药最低点火能量和粉尘爆炸浓度下限的研究. 民用爆破器材新进展 (4). 北京: 兵器工业出版社, 1995. 314 ~ 318
- 40 中野义信, 田中幸雄, 水岛容二郎. 电雷管的静电感度与通电感度. 工业火药, 1965, 26 (5)
- 41 北京工业学院静电科研组. 静电起电问题. 北京: 中国物理学会, 1980
- 42 李建军, 汪旭光, 欧育湘, 等. 粉状乳化炸药爆炸特性的实验研究. 爆破器材. 1996, 25 (5): 4 ~ 7
- 43 吕春绪, 刘祖亮, 倪欧琪. 工业炸药. 北京: 兵器工业出版社, 1994
- 44 Li Jianjun, Wang Xuguang, Ou Yuxiang, Chen Boren. The Determination of the Minimum Ignition Temperature of A Powder Emulsion Explosive. The Twentieth Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, Austin, U. S. A., 1994
- 45 郑胜强. 粉状乳化炸药安全生产浅析. 科技情报开发与经济. 2006, 16 (4): 279 ~ 280
- 46 赵素芳. 高瓦斯矿井使用三级煤矿乳化炸药的理论分析. 煤. 2003, 12 (6): 49, 62
- 47 征本奎. 煤矿炸药安全等级与矿井瓦斯等级匹配问题的探讨. 煤矿爆破. 1997, (1): 27 ~ 29
- 48 邓新文. 煤炭工业炸药的现状与发展. 矿业研究与开发. 1997, 17 (增刊): 103 ~ 105
- 49 崔勇, 冯建森. 煤矿许用乳化炸药及其可燃性安全度分析. 煤矿爆破. 2003 (3): 24 ~ 27
- 50 董春海, 韩彬. 我国煤矿许用炸药现状及相关标准. 爆破器材. 1997, 26 (1): 14 ~ 17
- 51 煤矿火工技术丛书. 北京: 煤炭工业出版社, 1977
- 52 王惠娥, 黄文尧, 孙继林. 煤矿许用型乳化炸药稳定性的探讨. 煤矿爆破. 2004 (4): 12 ~ 14
- 53 Gu X J, Han M Z, Lawes M, Woolley R. Laminar burning velocity and markstein lengths of methane-air mixtures. Combustion and Flame. 2000, 121 (1): 41 ~ 58
- 54 Cashdollar Kenneth L. Overview of dust explosibility characteristics. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2000, 13 (3 ~ 5): 183 ~ 199
- 55 Kuznetsov M S, Alekseev V I, Yankin Yu G, Dorofeev S B. Flame acceleration in a tube with variable cross-

- section. *Journal De Physique*. IV: JP 2002, 12 (7): 317 ~ 324
- 56 Chen Zhiming, Shao Li, Wu Jiehong. Powder emulsion explosives. *Proceedings of the Conference on Explosives and Blasting Technique*. 1991, Soc. of Explosives Engineers. 157 ~ 163
 - 57 马庆云译. 爆炸物燃烧的催化作用. 北京: 国防工业出版社, 1982
 - 58 陆守香. 乳化炸药煤巷掘进爆破效果分析. *建井技术*. 1997, 18 (3): 31 ~ 33
 - 59 张树明. 煤矿乳化炸药及安全性. *爆破器材*. 1985 (5)
 - 60 吕春绪, 刘祖亮, 倪欧琪. 工业炸药. 北京: 兵器工业出版社, 1994
 - 61 董有田, 牛宝德. 试述负氧平衡煤矿许用乳化炸药的安全性. *西山科技*. 1995 (2): 8 ~ 11
 - 62 张现亭, 杜华善, 王作鹏, 等. 三级煤矿高分子胶状乳化炸药的研究. 2001, 30 (6): 5 ~ 9
 - 63 张兴明, 倪欧琪. 煤矿许用粉状乳化炸药的设计与研究. *爆破器材*. 2004, 33 (2): 8 ~ 11
 - 64 吕春绪等. 膨化硝酸铵炸药. 北京: 兵器工业出版社, 2001
 - 65 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学 (第3版). 北京: 高等教育出版社, 1990
 - 66 李荣兴. 油墨. 北京: 印刷工业出版社, 1986
 - 67 宋锦泉, 汪旭光, 姜显峤, 等. 煤矿许用粉状乳化炸药的研制. *工程爆破编辑部. 工程爆破*. 2004, 10 (1): 73 ~ 76
 - 68 宋锦泉, 汪旭光, 姜显峤, 等. 二级煤矿许用粉状乳化炸药研究及应用. *爆破器材*. 2004, 33 (3): 12 ~ 15
 - 69 韩学军. 地震勘探震源药柱技术进展. *爆破*. 2002, 19 (4): 83 ~ 85
 - 70 康廷璋, 汪旭光, 刘玉华. BSE 系列耐低温乳化型震源药柱. *矿冶*. 1994, 3 (2): 4 ~ 8
 - 71 吕淑然, 黄文尧. 低爆速炸药震源药柱的配方研究. *爆破器材*. 2002, 31 (5): 16 ~ 19
 - 72 黄文尧. 震源药柱用低爆速炸药的研制. *爆破器材*. 2001, 30 (2): 12 ~ 15
 - 73 李庆忠. 地震高分辨率勘探中的误区与对策. *石油物理勘探*. 1997, 32 (6): 751 ~ 783
 - 74 黄文尧, 徐钦明, 龙云玲. 高能乳化炸药震源药柱的研究. *煤矿爆破*. 2004 (3): 8 ~ 11
 - 75 谢永祥, 韩承坤, 郭洋, 等. 含发射药震源药柱研制. *爆破器材*. 2006, 35 (4): 22 ~ 25
 - 76 叶涛, 耿一平, 栾勇, 等. 高威力 (一级) 岩石乳化炸药的研制. *爆破器材*. 2000, 29 (3): 8 ~ 11
 - 77 Ruhe, Thomas C (Duquesne, PA), Rao, Pilaka P. High pressure-resistant nonincendive emulsion explosive. U. S. P. 5 366 571
 - 78 Yabsley, Michael, Skinder, Waclaw. Melt-in-fuel emulsion explosive composition and method. U. S. P. 5 026 442
 - 79 Mulla, John J, Pollack, Robert A. Stabilized energetic water-in-oil emulsion composition. U. S. P. 6 929 707
 - 80 Marlow, Jill M, Bush, James H. Thickened emulsion compositions for use as propellants and explosives. U. S. P. 5 936 194
 - 81 Pollack, Robert A. Thickened water in oil emulsion composition. U. S. P. 6 939 420
 - 82 Smith Jr, Robert G, Fee Harry R. Zinc oxide inhibited emulsion explosives and method. U. S. P. 6 125 761
 - 83 张现亭, 杜华善, 王作鹏. 高威力乳化炸药研究. *煤矿爆破*. 2005 (4): 6 ~ 9
 - 84 龙德权, 张艳梅. ARY1 号岩石乳化炸药研制与生产应用. *爆破器材*. 2006, 35 (3): 6 ~ 10
 - 85 王树民, 任卫东, 唐秋明. 高威力乳化炸药和重铵油炸药的研制与应用. *矿业研究与开发*. 1996, 16 (1): 36 ~ 41
 - 86 刘颖歆. GWR 乳化炸药和 JCH 重铵油炸药及其应用. *爆破*. 1996, 13 (2): 88 ~ 92
 - 87 叶志文, 吕春绪. 高能乳化炸药的制备及性质. *火炸药学报*. 2006, 29 (6): 6 ~ 9
 - 88 王春乐, 常新岩. 小直径乳化炸药在“三小”岩巷光爆锚喷技术中的应用. *山东煤炭科技*. 1994 (1): 24 ~ 25

- 89 张久平. “三小”爆破专用乳化炸药的研制. 煤矿爆破. 2000 (2): 4~7
- 90 郭子如, 胡企强, 张金城. 光面爆破专用炸药的研究. 爆破. 1994: 78~81
- 91 赵秀明, 余乐才. “三小”掘进技术专用小直径乳化炸药. 江西煤炭科技. 1994 (4): 21~24
- 92 王文栋, 李建红, 张志斌. 退役火药在乳化炸药和水胶炸药中的应用研究. 爆破器材. 2003, 32 (5): 13~16
- 93 陈厚和, 裴艳敏, 马慧华, 等. 由废弃火药和乳化炸药制备工业混合炸药. 火炸药学报. 2003, 26 (3): 76~77
- 94 鲁彦玲, 张力, 施冬梅, 等. 废弃发射药的再利用研究. 环境科学与技术. 2006, 29 (增刊): 146~149
- 95 景慧香, 李建红. 含退役火药的水胶炸药和乳化炸药安全性探讨. 爆破器材. 2003, 32 (6): 21~23
- 96 龙德权, 张艳梅. ARJ-Z 型高稠度不粘手乳化炸药的研究. 金属矿山. 2002 (10): 19~21
- 97 崔安娜, 任晓民, 康廷璋, 等. KDW 型抗严寒乳化炸药的研制与生产应用. 有色金属 (矿山部分). 1996 (4): 37~42
- 98 李建军. 国外乳化炸药的发展状况及趋势. 矿业快报. 2005 (3): 6~9
- 99 任晓民, 崔安娜. RA 型抗酸性水散装乳化炸药的研制. 32~36
- 100 Halander John B, Nelson Casey L, Bonner Clark D, Kome Cornelis L. Method and System for Manufacture and Delivery of an Emulsion explosive. WO 2007/086950 A2
- 101 烏居彰夫, 加藤幸夫, 角谷文彦. 油中水型エマルション爆薬組成物 (W/O Emulsion Explosive Composition). WO 91/02706
- 102 Feng Changgen, Chen Lang, Long Xinping. The influence of aluminum particle size on detonation of the aluminized explosives. Kayaku Gakkaishi/Journal of the Japan Explosives Society. 2002, 63 (4): 156~162
- 103 Zhang X, Du H, Wang Z, Wang J. The research of macromolecular gelatinous class 3 permitted emulsion explosive for coal mine. Baopo Qicai/Explosive Materials. 2001, 30 (6): 5~9
- 104 Ni Ouqi. Research of microstructure of powdery emulsion explosive. Baopo Qicai/Explosive Materials. 1998, 27 (3): 6~8
- 105 Taguchi Takuya, Sasaki Shigeyuki, Arika Toshinori, Kimura Yosuke. Developments and field tests of granular emulsion explosives. Science and Technology of Energetic Materials. September/October, 2005, 66 (5): 393~397
- 106 Sugihara, Hideaki, Noguchi, Katsumi, Yoshihara, Kiyoshi, Sato, Yoshimasa. Development and field-blasting tests of water-resistant granular explosive. Science and Technology of Energetic Materials. September/October, 2005, 66 (5): 389~392
- 107 Beach, F Gribble, D Littlefair, M Rounsley. R BlastLite [trademark] -The practical low-density solution. AusIMM Bulletin. September/October, 2004, 5: 77~82

乳化炸药现场混制装填机械化

工业炸药的传统使用模式是：经专门生产厂家生产出包装产品，经储存、运输到爆破作业现场，再进行手工装药，实施爆破。在此过程中，对炸药的储存稳定性和安全性能提出了较高的要求。现场混制装填机械化，简称现场混装机械化，是指不经过专门厂家生产，或者只生产半成品（如乳胶基质），在爆破现场直接利用原材料的水相和油相溶液或乳胶基质混制、输送、装填到炮孔中，进而进行爆破作业。中间省略了乳化炸药的储存和运输阶段，而是现产现用，混制之前现场储存的都是原材料，因而不存在炸药的储存稳定性和安全性问题。而且机械化、自动化程度高，显著提高了爆破质量和生产效率，减少了工人劳动强度、降低了爆破作业成本。还能够优化爆破设计，减少环境污染，节约基建投资，因而成为现代化露天矿山不可缺少的爆破设备。现场混制装填机械化技术集炸药的生产、运输和装药于一体，是一种综合技术，既包括混制装药车及相应的地面辅助设施，也包括所混制的乳化炸药的组分、品种和性能。本章涉及车制乳化炸药、混装车（或装药车）等几个方面。

7.1 概 述

众所周知，乳化炸药是一类由物理状态和化学特性不尽相同的多种原料组成的、用乳化技术制备的含水混合炸药，其外观状态的变化范围是很宽的，既可以是普通的可流动的脂膏体，也可以是不粘容器（炮孔）壁的弹塑性体，甚至还可能是粉末状产品。本章所讨论的现场混制装填机械化是指乳化炸药在爆破现场混制未经包装直接装填炮孔起爆使用的，既包括混装机械——现场混制装药车及相应的地面辅助设施，也包括合适的乳化炸药品种——可泵送的脂膏状的常规乳化炸药或乳化粒状铵油炸药（重铵油炸药）。也就是说，乳化炸药现场混装机械化是由现场混制装药车和相应的乳化炸药配套实现的，二者缺一不可。

乳化炸药混装车技术是集原材料运输、炸药现场混制、机械化装药于一体的先进爆破技术，它具有生产效率高、装药爆破质量好、钻爆成本低、使用方便安全等突出的优点。混装炸药车与地面制备站配套组合，是获得更佳经济效益的技术措施之一。由地面站制备好的水相溶液、油相溶液、发泡剂及其他乳化炸药原材料被装载至乳化炸药现场混装车。混装车开到爆破现场即开始制药，并将生产的乳化炸药装入炮孔内。

7.1.1 现场混装机械化技术的优点

实践表明，乳化炸药现场混装机械化是先进、科学的自动化装药方法，是使含水乳化

炸药获得最佳经济效益的有效措施之一，是乳化炸药发展过程中值得重视的技术进展。主要表现在，相对于过去传统的乳化炸药的生产、运输、储存和装填工序，不仅使炸药性能更易得到保证，使施工安全事故及安全隐患急剧降低，而且还能加快施工进度和降低施工成本。因此，在大规模的爆破工程中采用该技术，所产生的综合效益是巨大的，能为国家带来显著的经济效益和社会效益。

具体地讲，乳化炸药的现场混装机械化技术具有如下诸多优点：

(1) 可以最大限度地选用最简单的原料组分（例如，由硝酸铵、水、柴油和乳化剂等四组分构成的乳化炸药已在现场混装作业中成功地应用）和制备工艺，易于掌握，炸药成本低，每吨炸药与外购相比可节约 1000 元左右，这样就为制造厂商和使用者节省了可观的资金。

(2) 由于炮孔形状、孔壁夹石等因素的影响，常规的包装炸药很难装到孔底，难以保证装药连续，如图 7-1 所示。而乳化炸药现场混装机械化从孔底开始装药，不论炮孔中有水与否，孔壁光滑与否，乳化炸药都相当容易地泵入炮孔中，既不会发生卡孔现象，又很容易将炮孔积水挤到药柱之上，减少炸药与水接触的面积与时间。与包装产品装填炮孔相比，现场混装可以显著提高炮孔装药密度，提高乳化炸药与炮孔壁的耦合系数，炮孔利用率高，延米爆破量比常规爆破大，再加上起爆弹从孔底起爆，有助于改善爆破效果，爆破后的根底平整，爆岩块度小而均匀。经验表明，由于装药密度和耦合系数的提高，可扩大孔网参数约 20% ~ 30%，减少钻孔量达 25% ~ 30%，钻爆成本明显降低。

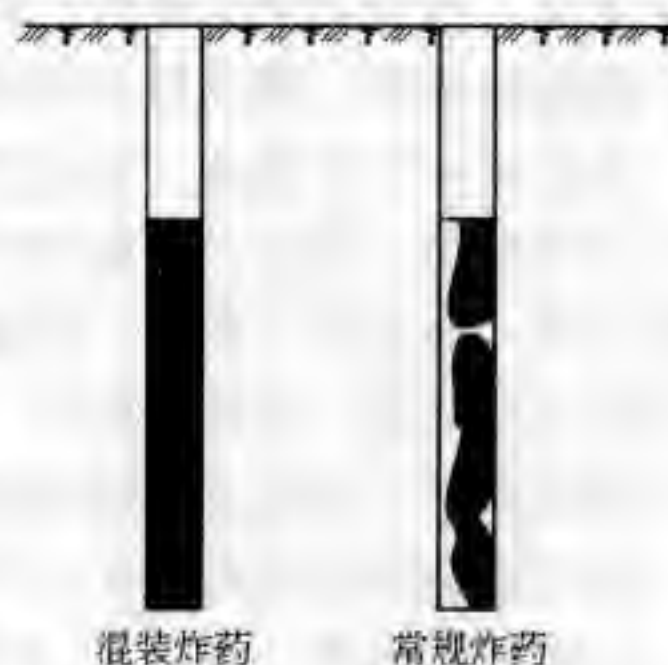


图 7-1 装药结构

(3) 借助混装车的自动计量控制系统，可以按照被爆矿岩的特性和孔网参数的变化情况，自动调节和变换乳化炸药的配比和密度，计量误差小于 2%，炸药各组分的比例实现了智能控制，使之成为不同密度、不同爆速、不同威力的炸药。使炸药能量得以充分发挥，更加有利于降低大块率，克服根底，获得满意的爆破效果。这种技术上的灵活性，既可以使爆破成本保持最低，又可以使爆破效果获得优化。

(4) 由于混装车的机械化程度高，装药效率也高，每分钟可混制和装填炸药 250 ~ 300kg，能减轻工人劳动强度，提高劳动生产效率，缩短装药时间。实践证明，与手工装药相比，一般可提高装药效率 5 ~ 10 倍。

(5) 在混制装填过程中，乳化炸药成品只是在进入炮孔时才形成，而且感度较低，因此在用户的场地范围内无需储存和运输炸药成品，只存放一些非爆炸性原材料，可以大大减少仓储费用和爆炸危险性，比较安全可靠。

(6) 增强了炸药的抗水性能。实践表明，用混装车混制的乳化炸药即使在 $\text{pH} = 2 \sim 3$ 的酸性水中浸泡 48h 以上，其物理和化学性能、爆破性能等均无明显的变化，能量损失甚微。

(7) 可以省去矿山炸药加工厂和炸药库，节省了建设投资。与混装炸药车配套的地面站，是炸药原料储存与粗加工的设施，它与炸药加工厂相比，占地面积小，建筑物简单，安全级别低，投资少。

(8) 使用及时方便, 不受时间、运输、库存等因素的影响。

7.1.2 现场混装车的发展历程

现场混装炸药车的发展经历了装药车和混装车两个阶段。乳化炸药现场混装炸药车的功能, 是将地面供应站配制的水相溶液、油相溶液和微量元素(发泡剂)等, 输送到设置在卡车底盘上的各个储备仓内。然后开赴爆破作业现场, 在车上完成乳化、掺和与泵送等生产工艺, 而后将成品炸药定量地输送到炮孔中或在炮孔中经过发泡之后最终成为成品炸药。它完成了混制和装填炸药的全部过程, 所以被称为混装车。

有的时候, 水相和油相的乳化过程是在地面站或炸药厂完成的, 将已经乳化好的乳胶基质泵送到卡车上的乳胶储备箱(罐)内, 同时将密度调整剂、多孔粒状硝酸铵、燃料铝粉(需要时添加)和其他添加剂也装入各个储存仓内。当运抵爆破现场后, 将以上不同的原料掺和均匀, 定量地泵送到炮孔中。也可将炸药工厂已经乳化掺混好的成品炸药运到爆破现场, 再泵入炮孔内。由于炸药的混制不是在卡车上, 因此这种卡车被称作泵送装药车, 简称装药车。

混装车是集原材料运输、炸药混制与装填于一体的设备, 不需要固定的炸药加工厂, 借助地面辅助设施将炸药原料装到车上, 运到爆破现场, 按炸药配方的要求一边混制炸药, 一边装入炮孔内。它可以根据现场的条件, 定量地调整组分配比, 使乳化炸药的能、密度和黏度达到爆破者所希望的程度, 以保证获得较佳的爆破效果, 因此能较好地适应矿岩特性。且混装车安全性好, 效率高, 因而受到露天采场的欢迎。

不言而喻, 对于装药车来说, 只具备运药和装药两道工序, 炸药的原料配比是事先确定了的, 它不能根据炮孔的具体情况和矿岩特性的需要来临时调整之, 适应性较差。

美国、瑞典、加拿大等国于20世纪70年代末开始研究乳化炸药混装车, 于1982年研究成功。国内在这方面的研究工作始于20世纪80年代初期, 即在我国乳化炸药发展之初, 有关主管部门和技术人员就开始研究乳化炸药的现场混制装药技术。在研制初期, 由于部分制药设备不可靠、计量不准确等原因, 使现场制药工作处于停顿状态, 未能有效地转化为生产力。1984年经原国家计划委员会、国家经济委、机械工业部批准, 由山西省特种汽车制造厂引进国外混装车制造技术, 1986年在北京与美国埃列克公司签订了引进粒状铵油炸药混装车、乳化炸药混装车、重铵油炸药混装车和配套的地面输出设施(即地面站)技术引进合同。1990年在本钢南芬铁矿通过部级鉴定, 并先后应用于德兴铜矿、平朔煤矿等国内大型露天矿山。从此我国的露天作业混装车技术实现了飞跃, 不断修改了原设计中不合理的地方, 采用了液电比例控制等新技术、新元件, 并实现了PLC控制。经过二十多年的发展, 我国乳化炸药的现场混制装药技术(包括混制装药车的设计与制造、合适的乳化炸药新品种、使用技术等)已经成熟起来, 有了专业的混制装药车制造工厂, 并在一批大中型露天矿山爆破作业中获得推广应用。

由于在乳化炸药混装车上, 水相和油相等储存间要经过严格的保温处理, 因此受工况和气候条件的影响比较大, 尤其是季节转换的时候, 容易出现装填的乳化炸药性能不稳定的现象。同时, 不能经受长距离的路途奔波运输。其局限性在国外已经被研究者和用户所认识, 20世纪90年代中期以来, 西方发达国家已逐渐淘汰车载油水相溶液、车上制备乳

胶、现场混制装填的乳化炸药现场混装技术与装备,继而发展了在地面上集中制备乳胶基质,将乳胶基质当作一种原料装于车上的储罐内,直接经敏化后装填于炮孔中或者在敏化前混入粒状 ANFO 和其他干料或液体添加剂后经敏化装填于炮孔中,并在此基础上发展了远程配送系统,实现了集中制备乳胶(如澳大利亚猎人谷地面站年产乳胶 15~20 万 t,占地面积很小)分散装药的体系。美国 Austin 公司、加拿大的 ETI 公司、澳大利亚 Orica 公司、挪威和瑞典的 Dyno Nobel 公司都先后完成了这种转变,并向外输出技术与相应的装备。

第二代露天乳化炸药现场混装技术的主要技术进步,表现为由于将车载乳胶基质制备系统转移到制备油、水两相溶液的固定式地面站,装药车不再运送炸药原料热溶液,改为运送乳胶基质半成品,从而简化了整车保温技术要求与混装工作系统。车上只配置乳胶基质储仓、敏化剂罐和乳胶基质输送、敏化、装填等系统,使装药车整车的抗颠簸、抗冲击性能得以提高。将乳胶基质制备的油水两相泵送、计量、乳化、自控系统设在地面站厂房内,使工作条件良好、稳定,从而确保乳胶基质的质量稳定。因而,该装药车技术性能、工作稳定性和综合作业效率等均获得大幅度提高,并延长系统的使用寿命。

所谓“乳胶基质远程配送”,即像普通硝酸铵一样实现乳胶基质的大规模生产,跨地区、跨国界远程分级配送,然后在最终用户的爆破现场由装药车装填进入炮孔后才使其敏化成乳化型爆破剂,实现了民用炸药的生产、运输和爆破装药一条龙技术和服务体系。乳胶基质远程配送与现场混装技术,是在下列关键技术取得突破的基础上发展起来的:具有“本质安全性”的乳胶基质及其制备技术;乳胶基质常温和低温快速敏化技术。目前,“现场混装乳化炸药技术及其装药车”的发展和应用正方兴未艾,“乳胶基质远程配送”技术系统的试验与发展,已经显示出光明前景。

随着露天现场混装乳化炸药技术的不断发展和推广应用,其技术先进性与本质安全性已受到业界的广泛认同。与此同时,为了解决地下爆破作业的炸药现场混装问题,国内北京矿冶研究总院炸药与爆破研究所开展了地下现场混装乳化炸药技术的研究开发工作。

露天与地下爆破作业的装药炮孔直径不同,前者通常采用牙轮钻或潜孔钻钻凿较大直径的炮孔($\phi 100\text{mm}$ 以上),后者的炮孔直径则较小($\phi 35 \sim 64\text{mm}$,常用 $\phi 45\text{mm}$ 左右)。其实,以乳化炸药为代表的现代工业炸药,装药直径对其爆轰传播有很大影响,适合小直径炮孔装药爆破的炸药,要求具备较小的临界爆轰直径和稳定的传爆性能。乳胶基质的长距离输送、连续敏化成药等关键工艺技术的攻关,解决了小直径乳化炸药的现场敏化、炮孔装填和稳定传爆等问题;在此基础上,研制开发了相应的地下现场混装乳化炸药装药车。这种新型装药车具有很强的机动性和灵活性,除地下爆破作业外,也适用于中小型露天矿山、采石场及其他露天岩土爆破作业。

7.2 车制乳化炸药

混装炸药车现场混制装填的乳化炸药,简称车制乳化炸药,也称作散装炸药。乳化炸药在我国爆破器材行业中已经发挥了重要作用,混装炸药车和车制乳化炸药的应用,又把爆破工程技术推上了一个新的台阶。

7.2.1 可泵送的脂膏状乳化炸药

7.2.1.1 简述

乳化炸药变化范围很宽的脂膏状外观状态,使得乳化炸药的现场混制装填成为可能,可以根据不同的需求通过调节产品的黏度来实现车制乳化炸药的现场输送。

从使用角度来看,乳化炸药产品基本上可以分为包装乳化炸药(小直径 $\phi 32 \sim 50\text{mm}$ 为主)、袋装乳化炸药(大直径 $\phi 65\text{mm}$ 以上)、散装乳化炸药、乳胶溶液产品(Tomix E)、乳胶与铵油炸药的掺和产品等五类。其中,除前两种产品之外,其余品种均可列为车制乳化炸药产品。这类产品除基本上具有乳化炸药抗水性能良好的特点外,还具有产品原料组分少,加工生产工艺简单,炸药密度可根据矿岩性质随时调整等优点。

本小节主要介绍可泵送的脂膏状乳化炸药。一般地说,该产品都是非雷管敏感品,多数是混制以后很快就装填炮孔使用的,因而对储存期通常是没有特殊要求的。目前这种产品主要用于露天矿的大直径炮孔爆破,地下小直径炮孔爆破则使用得还比较少。从技术和经济角度来分析,该产品具备如下几方面优点:

(1) 可节省包装费和降低运输费用,进而降低炸药的最终成本,为生产者和使用者带来经济效益;

(2) 在用户的场地范围内只需存放非爆炸性的原材料,而无需储存炸药,减少储存费用和危险性;

(3) 与包装产品不同,车制乳化炸药的黏度较低($250 \sim 300\text{Pa} \cdot \text{s}$),相当容易泵送,因此不论炮孔中有没有水,都能很容易地装填,不会发生像药包那样的卡孔现象;

(4) 可按照使用者的需要,在装药前或装药过程中调整炸药的组成,以适应不同的最小抵抗线或不同矿岩特性的需要,故在技术上有灵活性。

为使车制乳化炸药适用于各种爆炸条件,我国炸药工作者进行了配方优化,先后开发出除常规乳化炸药品种之外的耐低温($-45 \sim -50^{\circ}\text{C}$)、抗酸性水($\text{pH} = 1 \sim 2$)、硫化矿用防自燃自爆($+70 \sim +100^{\circ}\text{C}$)等多个品种。表7-1和表7-2分别列述的是几种车制乳化炸药品种、配方(质量分数)和性能。

表 7-1 车制乳化炸药品种与配方 (%)

组分名称	车制乳化炸药	BME 乳化粒状炸药	MAN-3 低成本乳化炸药	BDS-1 硫化矿用安全乳化炸药
硝酸铵	60 ~ 80	30 ~ 70	72 ~ 82	75 ~ 85
水	10 ~ 20	20 ~ 30	10 ~ 20	15 ~ 20
乳化剂	1.0 ~ 2.0	1.0 ~ 2.0	1.0 ~ 1.5	1.0 ~ 2.0
油相材料	2 ~ 8	2 ~ 8	5 ~ 5.5	3 ~ 7
添加剂		10 ~ 30	40 ~ 60 ^①	2.5 ~ 4 ^②
敏化剂			0 ~ 5	
微量组分	0 ~ 0.5	0 ~ 0.5		0.05 ~ 2

①多孔粒状铵油炸药; ②1号抑制剂。

表 7-2 几种车制乳化炸药的性能

炸药名称	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	临界直径/mm	传爆长度/m	抗水性能	储存期/d
BME	0.95 ~ 1.40	3000 ~ 3800	50	>3	从弱到强	>30
MAN-3	1.25 ~ 1.35	4200 ~ 4700	60 ~ 65	≥ 3.5	良好	
MGW ^①	1.30 ~ 1.35	3500 ~ 4000		>3	一般	3 ~ 5
BDS-1	1.05 ~ 1.25	3900 ~ 4800	50 ~ 70		良好	5 ~ 7

①高效低成本车制乳化炸药。

7.2.1.2 车制乳化炸药的配方优化

根据确定的炸药性能及生产工艺要求,炸药配方及生产工艺研究是能否顺利应用装药车的关键技术。炸药配方要通过理论计算和分析,在实验室试验的基础上逐步调整完善。

为了适应现场混装机械化作业,车制乳化炸药在具有稳定爆轰性能的前提下,其组分应尽可能地简单,这主要是出于生产成本和效率考虑的,而且其物理状态通常是可泵送的流体,还要能够储存一定时间,行业标准储存期 15 ~ 30d,现场实际预装药只需约 7d 左右。

(1) 配方优化原则。在满足混装车工艺特性要求的前提下,遵循下列原则:

1) 安全性原则。配方组分中尽可能不添加或少添加爆炸性物质;

2) 经济效益原则。在满足用户对炸药爆炸性能和操作特性要求的前提下,尽可能简化组分、降低昂贵原材料组分的比例,最大限度地节省炸药成本及其相应的运、储费用;

3) 简化生产工艺原则。配方的优化研究应有利于简化生产工艺、充分发挥机械设备的效率,而不能增加工艺难度;

4) 减少或防止环境污染原则,配方中应力求不添加有毒、有害以及强腐蚀性、强氧化性组分,使用的原材料在生产过程中不产生粉尘和废液。

(2) 配方优化试验。硝酸钠的存在是为了降低水相溶液的析晶点,提高商品乳化炸药的储存期,考虑到车制乳化炸药的储存期要求比较短,在炸药组分中将之取消就成为可能,同时取消了硝酸钠还有利于提高炸药的重量威力。发泡效果和水分含量都影响炸药的重量威力。因而,在试验中取消硝酸钠和影响发泡效果的物质,调整水含量和炸药氧平衡,分步骤逐渐完善组分配方,以达到优化的目的。试验内容包括以下几个方面:

1) 消除影响发泡作用的根源。在不加硝酸的情况下,测得氧化剂水溶液 pH 值为 4.2,为发泡剂正常发泡作用所需值的下限。若加入硝酸和硫脲等发泡促进剂,溶液的 pH 值将超出合理范围,对于发泡过程不利,因此有必要取消这两种物质,对比实验结果如表 7-3 所示。结果表明,取消硝酸和硫脲在一定程度上改善了爆破效果,且有利于生产工人的健康和降低炸药成本。

表 7-3 对比试验结果

配方组成（质量分数）及试验条件								发泡时间				气泡大小	爆破效果
硝酸铵 /%	硝酸钠 /%	水 /%	硝酸 /%	硫脲 /%	亚硝酸钠 /%	pH 值	发泡温度 /℃	2	3	4	5		
								炸药密度/g·cm ⁻³					
75~82	4~6	15~19	0.05	0.10	0.15	4.0	79~80	1.24	1.20	1.15	1.11	细小均匀	改善
75~82	4~6	15~19		0.10	0.15	4.2	79~80	1.15	1.19	1.17	1.15		
75~82	4~6	15~19			0.15	4.3	79~80	1.25	1.23	1.20	1.18		

2) 以适量硝酸铵取代硝酸钠。从现场爆破效果来看, 不影响炸药性能。

3) 确定乳化剂的最佳用量。炸药中 Span-80 的临界用量为 0.5%, 但实际用量均超过此值, 目的是改善乳化效果和延长炸药储存期。多余的乳化剂增加了炸药成本, 挤占了柴油的份额, 不利于开发给定供氧量情况下炸药的最大有效能。充分利用车制乳化炸药无需较长储存期的特点, 尽可能降低乳化剂用量, 以降低成本、提高炸药威力。通过大量实验, 乳化剂用量为 0.9%~1.2% 时能够满足要求。

4) 在满足车制乳化炸药可泵送的前提下, 适当降低炸药含水量, 同时相应调整硝酸铵用量, 根据氧平衡原则确定柴油的份额。

通过制药验证, 多次修改之后, 炸药配方可精简为硝酸铵、水、柴油、乳化剂和亚硝酸钠几种组分, 最终达到了优化的目的, 重量威力提高、半成品配制方便、生产成本下降、实际应用效果良好。优化前后炸药的配方及性能见表 7-4。

表 7-4 两种配方 (质量分数) 炸药的性能

组 分	硝酸铵 /%	硝酸钠 /%	硫脲 /%	硝酸 /%	水 /%	亚硝酸钠 /%	柴油 /%	Span-80 /%	储存期 /d	爆速 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	重量威力 ^① /%
原配方	75~80	3.5~6.0	0.1	0.01	15~19	0.1	4.2~5.2	1.2~1.3	32	4860	78
优化配方	78~84				16~20	0.1	4.2~5.0	1.0~1.2	20	5130	81

①重量威力以密度为 $0.82\text{g}/\text{cm}^3$ 的硝铵炸药为 1.00 计算, 采用爆破漏斗法测试。

应当指出, 并不是所有的车制乳化炸药都可以用上述简化的配方, 要根据具体的使用目的和要求、生产工艺设备、原料来源等进行适当调整。因而, 不同类型的车制乳化炸药, 其配方也不尽相同, 尤其是微量元素。但是, 在配方研制和优化过程中, 所遵循的基本原则和方法是一致的。

7.2.1.3 车制乳化炸药的生产

车制乳化炸药的生产, 包括地面供应站和混制装药车两个部分。地面供应站负责提供氧化剂水溶液和乳化剂燃料油混合液, 再由混装炸药车将两种溶液进行混合并装填到炮孔内, 经过化学发泡之后最终在炮孔内形成炸药。因此, 要想了解车制乳化炸药的生产, 必须先介绍地面供应站的生产情况。

A 地面供应站

地面供应站的设计研究, 是一个实际而又重要的课题, 将随着混装炸药车的进一步推

广应用而增加。其主要功能为储存原材料、制备氧化剂和油相溶液，为混装车混制装填乳化炸药做准备，可以分为固定式和移动式两种类型。虽然制造、加工、储存的物品，具有一定的燃烧或爆炸危险性，但是和乳化炸药成品相比，其敏感度大大下降，而且储存量较小，因而生产安全是有保障的，极大地减少了发生爆炸的危险性。

a 固定式地面供应站

(1) 厂区布置与危险等级划分。乳化炸药现场混装地面制备技术是在工厂生产技术基础上发展起来的，两者密不可分。这种类型的地面供应站实际上是一个小型加工厂，由于不用附建炸药仓库，只需设置原料储存和生产车间等项目，这就为整个厂区布置带来了极大的便利条件。以年产 5000t/a 露天矿用乳化炸药生产规模为例，厂内布置的子项明细列于表 7-5。

表 7-5 制备厂内布置的子项明细

序 号	子项名称	数 量	建筑面积/m ²	主 要 功 能
1	原料仓库	2	600	仓储硝酸铵 ^①
2	原料仓库	2	200	油相材料、乳化剂
3	生产车间	1	90~110	破碎、溶化、乳化、泵送
4	办公值班室	2	36	
5	配变电	1	18	
6	锅炉房	1	90	
7	柴油站	1		
8	车 库	1	60~80	

①单个硝酸铵仓库储存 600t。

由于不附建起爆器材车间和炸药仓库，因此可执行现行国家标准《建筑设计防火规范》GBJ16—87，划定生产车间的危险等级为 D 级，混装车可进入 D 级工房进行装车作业。由于危险等级的降低，各生产工房之间没有安全距离的要求，使得厂区占地面积减少，各生产工序布置更加合理紧凑。

(2) 生产成本与投资回报。生产成本首先与炸药的组分有关，组分越多，除了原材料的成本增加之外，相应的质量控制措施也越复杂，总的成本自然增加；设备的选型不仅涉及到投资大小，而且直接影响到生产成本，例如：如果水相溶化罐和储存罐的容积不是倍数关系，溶化罐就不能充分发挥作用，而且增添了操作和计算的复杂性；质量控制措施、劳动编制与工艺流程是否匹配、设备及其布局是否合理等因素均影响生产成本。

因而，从投资回报的角度考虑，要减少生产成本，不仅要设计出合理的配方、工艺流程、设备选型，而且要提出使质量稳定的生产技术措施，这样做不仅能够满足安装调试试产成功，而且保证了乳化炸药产品的质量和性能的持续稳定。这些技术措施包括计量准确可调，流量适宜，调温和保温可靠，搅拌乳化得当，管道泵送安装正确，硝酸铵破碎块度大小和输送合理等几个方面。

在有效控制生产成本的同时，确定地面站的生产规模也很重要，以 1994 年间投资的 1000t 乳化炸药地面站为例，投资为 500~1000 万元左右，回收年限为 4~7 年。

b 移动式地面供应站

相对于固定式地面站来说,移动式地面站可以根据现场和混装车的需要更换位置,机械化、自动化程度更高。一般情况下由四辆主体车、两辆辅助车组合而成。主体车主要配置:原料运输车、生产制备车、动力车、生活车。辅助车主要配置:加油车、工具车。整个生产主体系统和辅助系统分别组装于卡车的底盘上,每辆车上通常设有控制室、动力输出系统、液压系统、电气控制系统等。

毋庸置疑,该生产系统具有很好的机动性、灵活性与方便性。面对较大规模的工程项目与爆破作业时,可以将该系统开赴建设工程或爆破作业现场附近,在较短的时间内,便可方便快捷地组合成一个建立在运输车上的移动式炸药制备厂。当生产条件具备后,利用动力车的动力、热力供应条件,将原料车上的生产用料输送至生产制备车上,在生产制备车上进行炸药半成品的制备。当完成乳胶基质的地面制备,便可与混装车进行上料配套作业,而后将混装车开赴爆破作业现场,进行乳化炸药现场的混制与炮孔装填。

北京矿冶研究总院炸药与爆破研究所于近年成功研究出 MEF 移动式乳胶基质制备站,其外观见图 7-2。其主要技术特点有:(1) 将油水相制备系统、输送计量系统、连续乳化系统、电气自控系统、安全检测系统及水电汽等辅助系统高度集成,装配在两台封闭型半挂车上,由标准型号牵引车



图 7-2 MEF 移动式乳胶基质制备站外观

牵引到达爆破工程作业现场附近,快速组装后即可生产;(2) 生产配方可调,既能制备传统大直径炮孔(露天型)现场混装用乳胶基质,又能制备中小直径炮孔现场混装用乳胶基质;(3) 与乳化炸药现场混装车配套使用,最终实现民用炸药的现场制备与爆破装药机械化作业。特别适用于水利水电开挖、铁路公路(含地铁)修筑、港口机场建设、中小型矿山采掘等爆破作业强度相对集中、作业周期较短(1~2a)、作业流动性较大的各类土石方爆破工程。其主要性能参数为:产能 2~10t/h;装机容量 75~80kW。

B 生产工艺

车制乳化炸药的生产工艺主要分为原料制备、溶解、保温和现场混制装填两个过程。

a 原料的制备

车制乳化炸药主要由水相(硝酸铵溶液)、油相(柴油和乳化剂的混合物)和微量元素(发泡剂)三大部分混制而成。必要时,还可向其中添加多孔粒状硝酸铵、铝粉、硫磺粉等多种干料。地面供应站主要提供氧化剂水溶液、油相溶液和混制添加剂及微量元素。硝酸铵在溶化罐内加水升温溶解,乳化剂燃料油在油箱罐内加热升温熔化并搅拌混合均匀。一般情况下,水相溶液析晶点控制在 60℃,保温 75℃。油相溶液经溶解保温 80℃;当混装车进入生产工房内,将以上溶液以及密度调整剂分别泵入车上的不同储存箱内,便可运抵爆破作业现场进行现场混制。图 7-3 为混制装药车在地面站上料示意图,图 7-4 为工艺流程示意图。

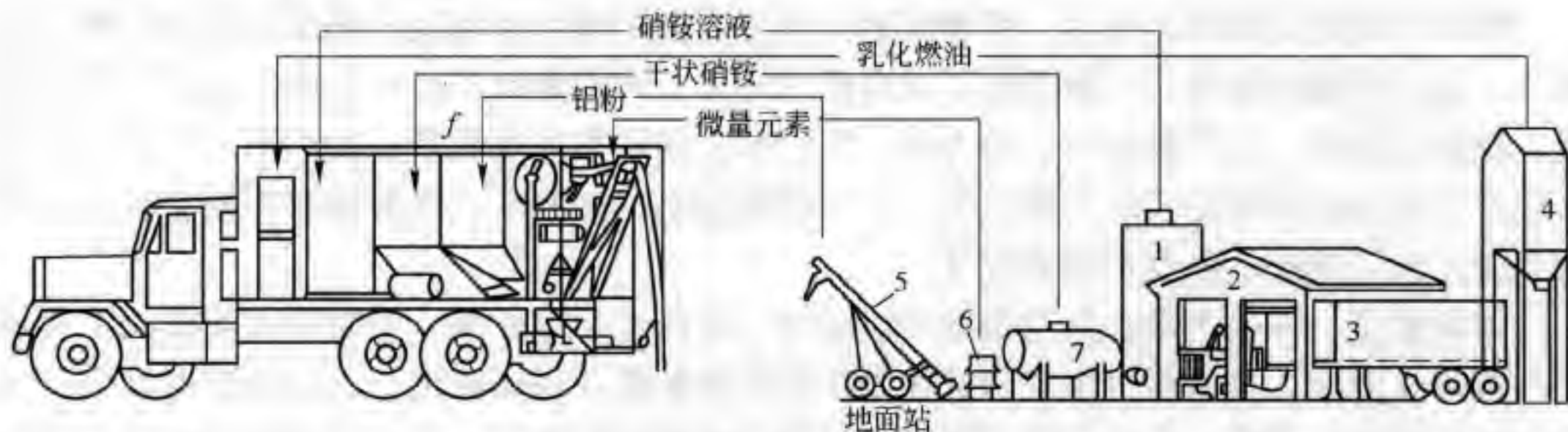


图 7-3 混装车在地面站上料示意图

1—溶化罐；2—车库；3—辅助装置；4—上料塔；5—螺旋上料机；6—微量元素储罐；7—乳化剂燃油储罐

如图 7-4 所示，硝酸铵经破碎机 1 粉碎之后输送到溶化罐 2，溶化后泵送至储存罐 3；柴油和乳化剂经过预热之后，经不同管道分别输送到乳化罐 6；并在适当的时候加入添加剂。当混装炸药车开入地面站时，分别将储存罐 3 和乳化罐 6 内的物质泵送至混装炸药车的容器中，也可分别将溶液从地面站运输到作业面上的混装炸药车上，此时注意采取保温措施。

b 现场混制

将制备好的水相、油相和发泡剂泵入混装车上的各料仓内后，混装车直接驶入爆破现场。现场混制时，要求车上水相溶液的温度不低于 70℃，然后开动计量仪表、计量泵，将混装车上的水相和油相靠泵的压力在管道中汇合后连续不断地进入乳化器内并进行乳化。制备好的乳胶基质又连续不断地注入混合器内与微量元素（发泡剂）进行混合，必要时还与多孔粒状硝酸铵或铝粉进行混合，混合后的药体经漏斗流入螺杆泵（MONO 泵）内，借助于螺杆泵的压力，通过软管卷筒，经输药管将这种药体定量地输送至孔底。药体在炮孔内，经过 5~10 min 的时间化学发泡后，便形成乳化炸药。在现场混制时，应根据炸药的密度随时监测并调整发泡剂的添加量。这种混制流程示意图如图 7-5 所示。

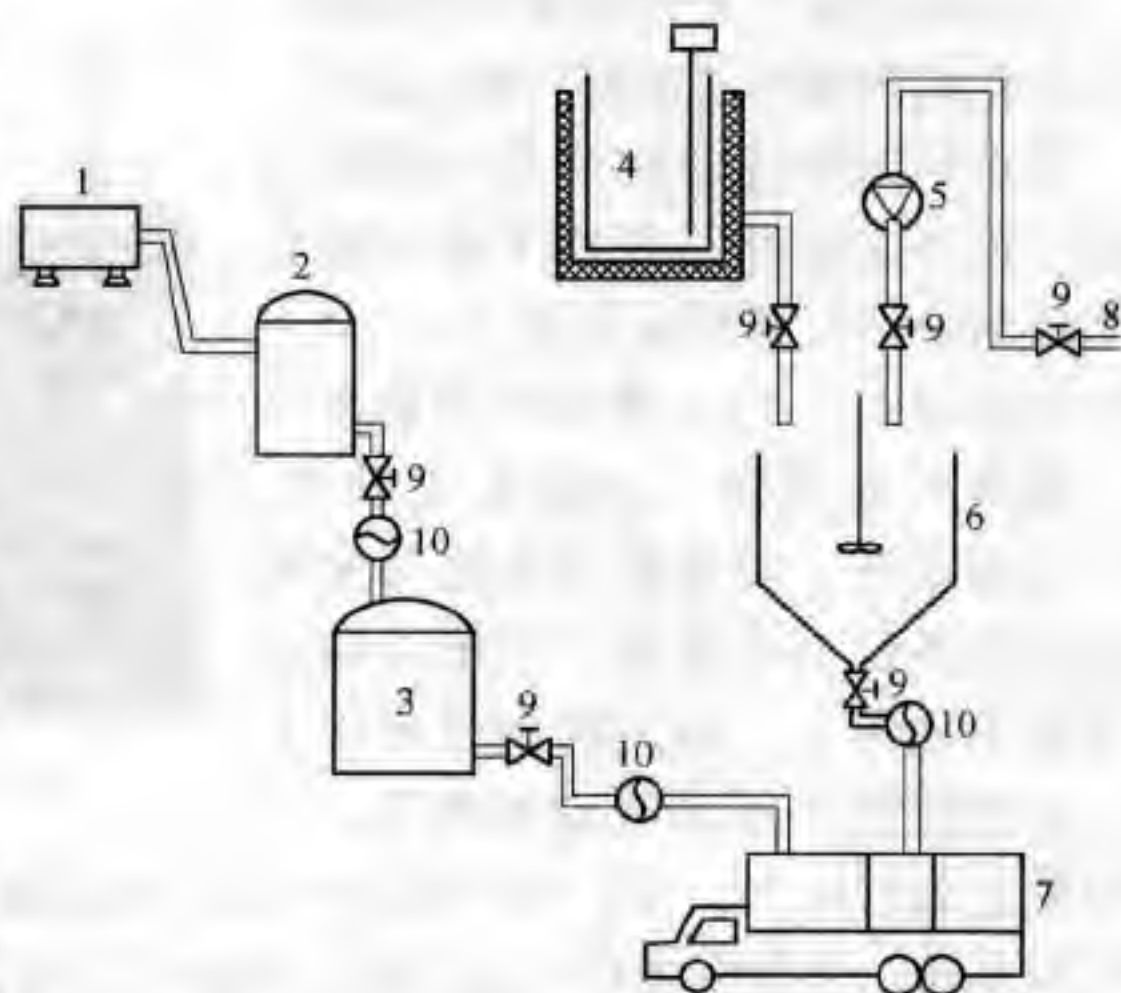


图 7-4 混装炸药车用乳化炸药地面站工艺流程
1—破碎机；2—溶化罐；3—储存罐；4—乳化预热器；
5—计量油箱；6—乳化罐；7—混装炸药车；
8—输油管道；9—阀门；10—泵

动力来源于汽车发动机，两个取力器驱动两个油泵，两个油泵分别驱动车上所有的液压马达，带动配料机构、混装机构和泵送机构等运动部件进行运转。

混装炸药车的容器、硝酸铵溶化罐和储存罐、油相乳化罐，四者的容积之间须相匹配，它们之间的关系可用下列各式表示：

$$v_{\text{罐}} = v_{\text{车}} K_1 \eta \quad (7-1)$$

$$v_{\text{溶}} = v_{\text{储}} / K_2 \quad (7-2)$$

$$v_{\text{油}} = (1 - \eta) v_{\text{储}} K_3 \quad (7-3)$$

式中 $v_{\text{储}}$ ——水相储存罐容积;
 $v_{\text{车}}$ ——混装车容器容积;
 $v_{\text{溶}}$ ——水相溶化罐容积;
 $v_{\text{油}}$ ——乳化罐容积;
 K_1 ——系数 1~3;
 K_2 ——倍数 2~5;
 K_3 ——乳化扩大系数;
 η ——水相含量。

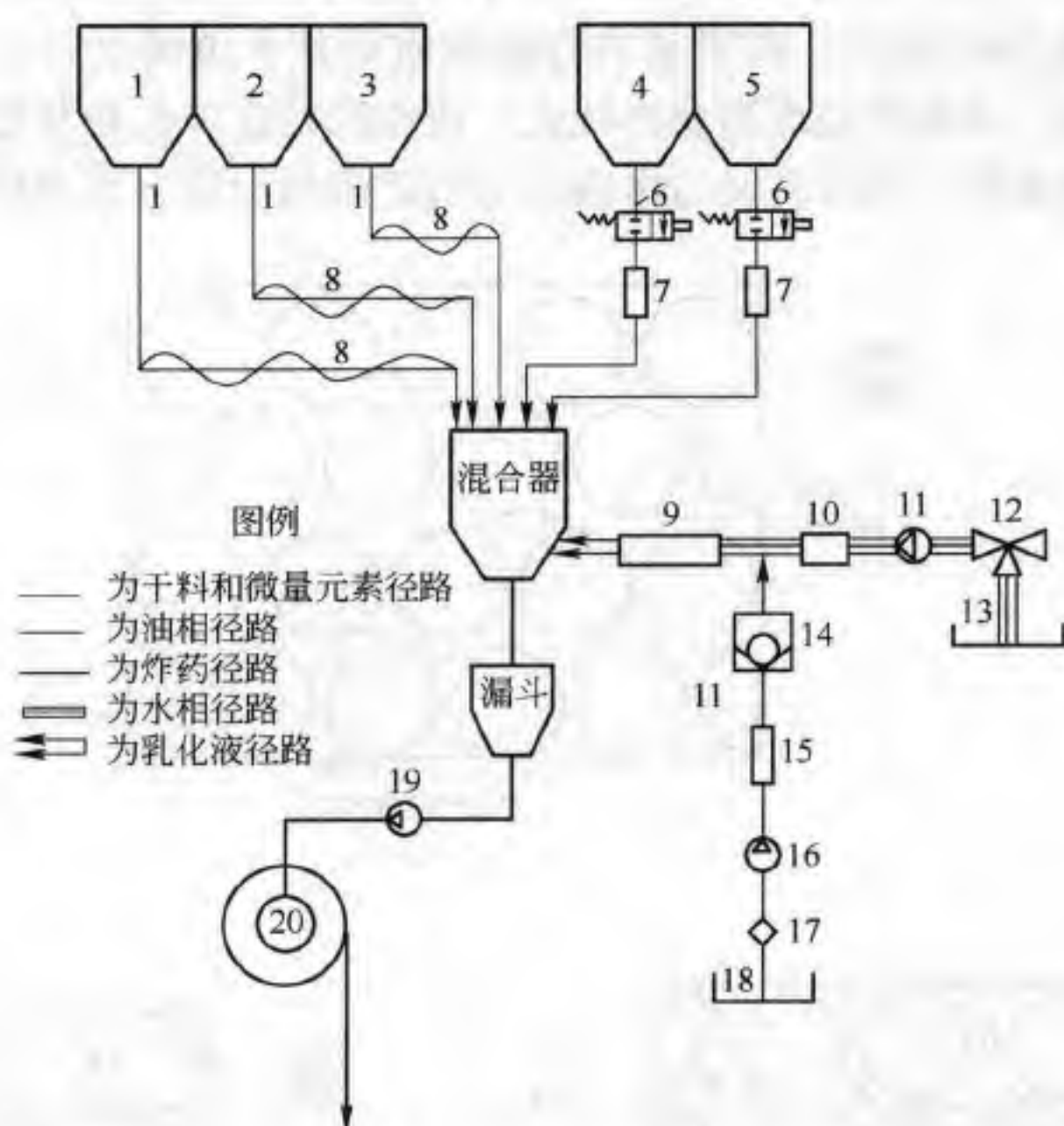


图 7-5 乳化炸药现场混制流程图

1—氧化剂料箱；2、3—预混合料箱；4、5—微量元素箱；6—电磁阀；7—流量计；8—配料螺旋；
 9—乳化器；10、15—流量计；11—溶液泵；12—三通球阀；13—溶液箱；14—单向阀；
 16—燃油泵；17—滤油器；18—燃油（油相）箱；19—MONO 泵；20—输药软管卷筒

7.2.2 乳化粒状铵油炸药（重铵油炸药 ANFO）

7.2.2.1 概述

无疑，在当今的工业炸药领域中，铵油炸药依然是一种最廉价的基础品种。但是低密度不抗水是该类炸药的主要缺点。人们为克服铵油炸药不抗水的缺点，已研制发展了含水炸药（浆状炸药、乳化炸药等），较好地满足了有水炮孔、水下和坚硬矿岩的大抵抗线等爆破作业的需要。为克服铵油炸药的能量密度低的缺点，借助将高密度粒状硝酸铵进行细

碎并添加适量的液体燃料，以增加铵油炸药的能量密度乃是可能的。力图将高能量的流体燃料如硝基烷和硝基甲醇添加到细碎的硝酸铵中也已获得了成功，然而最有效的能量添加剂是燃料级铝粉。铝化铵油炸药在加拿大、美国等获得了相当广泛的应用，但是较昂贵的铝粉增加了铵油炸药及其爆破的成本。

人们结合乳化炸药与多孔粒状铵油炸药的优点，成功地开发出乳胶基质与铵油炸药的掺和产品，在国外通常叫做“重铵油炸药（H-ANFO）”，也称特种铵油炸药。在我国一般称为乳化粒状炸药，也称为乳化铵油炸药。例如，国外乳化铵油炸药产品有：奥斯汀火药公司（美国）的 Hydromite 3000 系列，代诺贝尔美国公司的 Iregel H D、Dynoflo Extra 等，ETI 公司（加拿大）的 Tovan Special、Frabmite binds 等，SMX 公司（南非）的 An-Enax Ser 等。

图 7-6 中的 *a*、*b*、*c* 是普通粒状铵油炸药、细碎的高密度铵油炸药和重铵油炸药的密度差别示意图。如图 7-6*a* 所示，粒状硝酸铵自然堆积时，在其颗粒间会存有空气间隙，所以密度较低。而图 7-6*c* 所示，高密度的乳胶基质很容易填满这种空气间隙，既增加了铵油炸药的能量密度，又使铵油炸药获得敏化。该炸药是在多孔粒状铵油炸药与乳化炸药技术的基础上发展起来的，同时它又与爆破技术的进步与发展有着密切的联系。

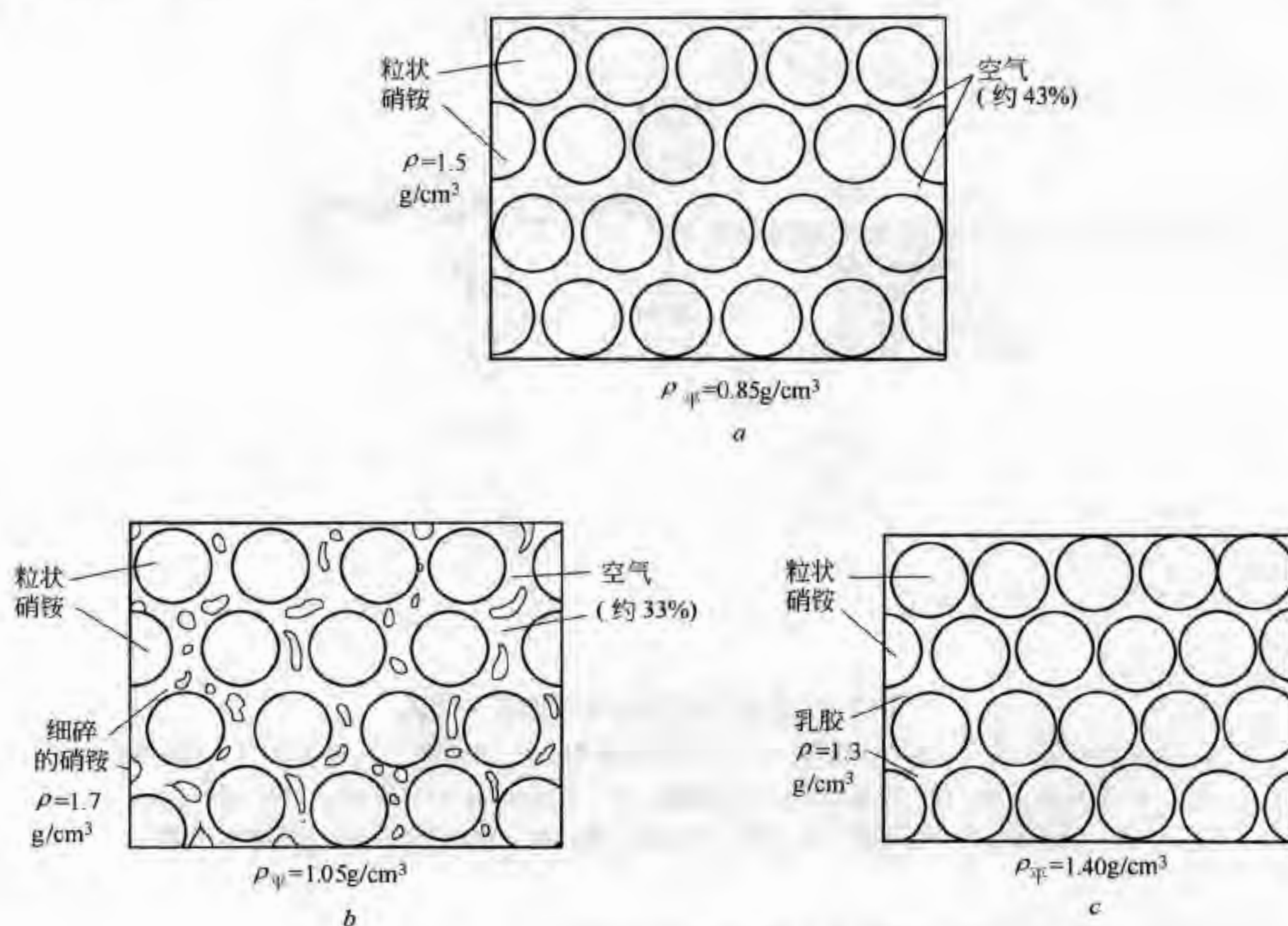


图 7-6 粒状铵油炸药 (*a*)、高密度铵油炸药 (*b*) 和重铵油炸药 (*c*) 的密度差别示意图

7.2.2.2 乳化铵油炸药的配方

乳化铵油炸药是由多孔粒状铵油炸药和乳胶基质按一定比例混合而成的。因此，在研究其配方时必须考虑乳胶基质的配方与多孔粒状铵油炸药的配方。

A 乳胶基质的配方

在遵循爆炸反应理论的氧平衡和保证安全、性能、低成本的原则下,选择乳胶基质的配方时,考虑到乳胶基质与多孔粒状铵油炸药的机械混拌过程对两者的破坏作用,还需要特别注意乳胶基质的黏度、流动性及其界面膜的强度和延展性。这是由于,如果乳胶基质的流动性不好,则与多孔粒状铵油炸药的混合均匀性会受到影响,且在强力搅拌作用下,甚至会破坏多孔粒状硝酸铵的颗粒;如果乳胶基质的界面膜强度和延展性不够,则在混拌过程中容易破乳。

B 多孔粒状铵油炸药的配方

多孔粒状铵油炸药由多孔粒状硝酸铵和柴油构成,多孔粒状硝酸铵与柴油的比例为(94 ~ 95):(6 ~ 5),其中94.5:5.5更趋于零氧平衡,同时爆速和猛度也趋于最大值。

C 乳化粒状铵油炸药配方举例

表7-6 给出一个乳化粒状铵油炸药的配方实例。

表7-6 乳化粒状铵油炸药的配方实例(质量分数)

原 料	乳 胶 基 质						多孔粒状 铵油炸药	表面活性 剂
	组分	硝酸铵	硝酸钠	水	乳化剂	复合油		
	含量 /%	60 ~ 70	8 ~ 12	9 ~ 13	2.0 ~ 3.5	10 ~ 14		
配比 /%	50 ~ 10						50 ~ 90	一定量

有时为了使炸药具有适当的起爆感度和爆炸威力,同时将炸药的物理状态调整到最佳水平,还向乳化粒状铵油炸药中添加少量的密度调整剂和辅助添加剂。表7-7 给出一种固态球形颗粒状乳化粒状铵油炸药的配方,该炸药以球形固态颗粒为基本构成单元,各单元由一球形多孔粒状铵油炸药颗粒外覆一层在常温下呈固态的乳胶基质构成。其流散性稍低于多孔粒状铵油炸药,但显著高于一般重铵油炸药和粉状炸药,在上向孔压气输送后孔内黏结牢固;产品储存稳定性能优良;爆炸威力较高。

表7-7 球形颗粒状乳化粒状铵油炸药配方

乳 胶 基 质										多孔粒状铵 油炸药		乳化粒状铵油 炸药	
组 分	硝酸铵	硝酸钠	K ₁₂	水	敏化剂	乳化剂	石蜡	地蜡	交链剂	多孔粒状 硝酸铵	柴油	乳胶	多孔粒 状铵油 炸药
含量(质量 分数) /%	72 ~ 80	6 ~ 12	0.15	2.7 ~ 3.0	1.5 ~ 2.0	1.5 ~ 2.0	2.0	0.10 ~ 0.15	0.5 ~ 2.0	94 ~ 96	4 ~ 6	20 ~ 40	60 ~ 80

表7-7 配方的乳化粒状铵油炸药,在保证乳胶基质乳化良好的前提下,分散相含水量的大小乃是影响其最终固化效果的重要因素之一。水含量过小,分散相溶解温度相应升高,有可能影响乳化质量。水量太大,则会导致乳胶固化不良。

连续相材料必须具有一定的韧性与强度,并能够把分散相微滴稳定地包覆起来。油相中的交链剂既起交链固化作用,又是一种良好的燃烧剂。

为使炸药具有雷管感度,可用铝粉或硫磺粉等固体粉末作为敏化剂。铝粉价格较高,硫磺粉虽价格低廉,但在爆破过程中会产生硫氧化物等有害气体,因此其使用比例必须严

格控制。

表 7-8 给出一类高威力乳化粒状铵油炸药的配方,其组分由“乳胶基质+85%浓度的甲胺硝酸盐+铝粉+多孔粒状硝酸铵”形式组合而成。

表 7-8 高威力乳化粒状铵油炸药的配方 (质量分数)

组 分	高威力乳化粒状铵油炸药 配方中各组分含量 /%			组 分	高威力乳化粒状铵油炸药 配方中各组分含量 /%		
	配方一	配方二	配方三		配方一	配方二	配方三
硝酸铵	40~50	40~50	40~50	燃 油	0.8~1.5	0.8~1.5	0.8~1.5
硝酸钠	8~13	8~13	8~13	乳化剂	1.0~2.0	1.0~1.5	1.0~1.5
甲胺硝酸盐		10~15	10~15	亚硝酸钠	0.05~0.15	0.05~0.15	0.05~0.15
尿 素	1~2	1~2	1~2	细铝粉	1~2		1~3
水	7~10	7~10	7~10	粗铝粉	2~4	4~6	2~4
A 蜡	2~3	1~2	1~2	多孔粒状硝酸铵	10~15	10~15	10~15
B 蜡	0.3~0.8	0.3~0.7	0.3~0.7	晶型改性剂	0.05~1.00	0.05~1.00	0.05~1.00

7.2.2.3 乳化粒状铵油炸药的性能

业已知道,多孔粒状铵油炸药在自然状态下,其自身体积有 1/2 空隙,其中 30% 为颗粒内部孔隙,70% 为颗粒间空隙。而高密度的乳胶基质与之混合之后,颗粒内部孔隙为炸药提供必要的敏感度,颗粒间的间隙由抗水性强的乳胶基质充填,又在多孔粒状铵油炸药颗粒表面涂覆一层基质。因而,既增加了铵油炸药的能量密度和爆炸性能,又使其具有良好的抗水性能,且在一定程度上使多孔粒状铵油炸药的爆轰感度有所提高,同时还可以根据不同用途,制得具有适当的流散性和黏结性的产品。不难理解,由此得到的混合物克服了铵油炸药怕水、储存期短和乳胶基质内部间隙少,感度低的缺陷,兼具了铵油炸药成本低、原料来源广和乳化炸药抗水、无毒、爆炸性能好、密度和体积威力大、炮孔利用率高、生产和使用安全性好,且外观形态流散性好又有一定的黏度、易于机械化装药等优点。

乳化粒状铵油炸药广泛适用于露天干孔和湿孔、隧道、硐室爆炸作业,尤其适用于井下上向垂直孔压气装药爆破作业。体现出以下几方面优势,即:(1) 体积威力比较大(约相当于 2 号岩石铵梯炸药的 1.6 倍),这对克服底根是十分有利的;(2) 适宜于潮湿炮孔与有水炮孔装药;(3) 装药方便。该炸药的流散性比较好,呈粒状,会自动溜到孔底,不存在药卷卡孔的问题;(4) 由于成本较低,制药方便,因此具有较好的经济效益。主要存在以下两点不足,即:(1) 感度比较低,需要比较大的起爆能才能引发其达到理想爆轰,如果起爆药柱质量较小,可能会发生起爆失败,即出现盲炮;(2) 储存期较短,一般有效期为 3 个月,最佳使用期为 60d。

乳化粒状铵油炸药呈松散准固态颗粒状,自然堆积密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 左右,装药密度一般为 $0.80\sim 0.95\text{g}/\text{cm}^3$,其中多孔粒状硝酸铵的颗粒尺寸在 $0.1\sim 3.0\text{mm}$ 之间。该炸药的物理状态受储存时间影响比较明显,具体表现在炸药中的乳胶基质会随着储存时间的延长而出现“析晶”现象,致使炸药的黏性降低,流散性能提高。而在保证炸药不吸湿结块的情况下,炸药的爆炸性能基本不会发生变化。其抗水性能取决于乳胶基质的质量和掺和程度。一般地说,乳胶基质的掺入改善了铵油炸药的抗水性能,而且随着乳胶基质含量的

增加,其抗水性能也随之增强。

(1) 乳胶基质含量对乳化粒状铵油炸药性能的影响。在乳化粒状铵油炸药这种物理掺和物中,乳胶基质的质量比例可由 0% 变化为 100%, 铵油炸药的比例则相应由 100% 变化为 0%。掺和物的性能随着两种组分的质量比例和乳胶基质本身的特性的不同而变化,图 7-7、图 7-8 和表 7-9 表示了这种变化关系。

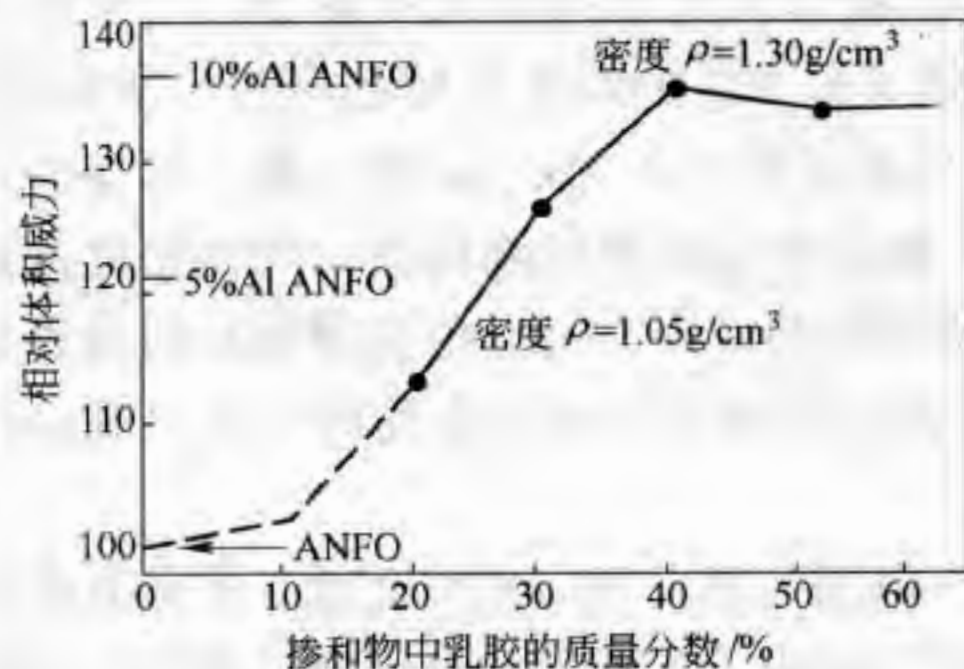


图 7-7 乳化粒状铵油炸药的相对体积威力与掺和物中乳胶基质的质量比例的关系

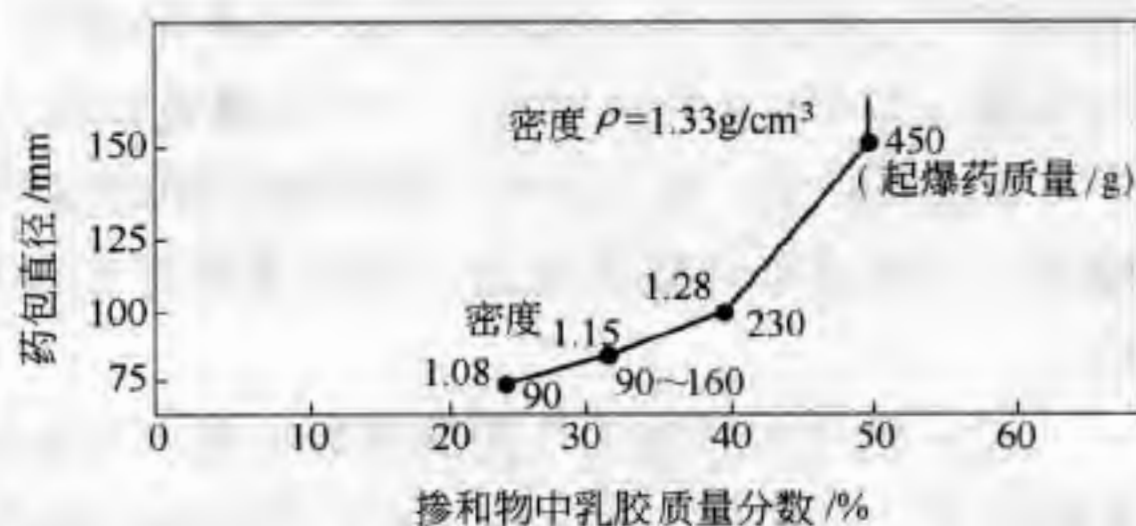


图 7-8 装药直径与掺和物中乳胶质量比例的关系

表 7-9 掺和物的性能与两种组分质量比例的关系

项 目	组分(质量分数)/%										
乳胶基质	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ANFO	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.85	1.0	1.10	1.22	1.31	1.42	1.37	1.35	1.32	1.31	1.30
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (药包直径 127mm)	3800 ^①	3800	3800	3900	4200	4500	4700	5000	5200	5500	5600 ^①
膨胀功/ $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	3.804	3.758	3.712	3.670	3.611	3.544	3.452	3.368	3.824	3.217	3.150
冲击功/ $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ (直径 127mm, 水下)						1.202					3.142
100g 掺和物 生成有毒气 体量/mol	4.38	4.33	4.28	4.23	4.14	4.14	4.09	4.04	3.99	3.94	3.90
相对重量威力	100	99	98	96	95	93	91	89	86	85	83
相对体积威力	100	116	127	138	146	155	147	141	133	131	127
抗水性	无	同一天内 可起爆	同一天内 可起爆	同一天内 可起爆	无约束 包装下 可保持 3 天起爆	无约束 包装下 可保持 3 天起爆	无约束 包装下 可保持 3 天起爆	无约束 包装下 可保持 3 天起爆	无约束 包装下 可保持 3 天起爆	无包装 保持 3 天	无包装 保持 3 天
最小直径/mm	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

①是实测值,其余为估算值。

由图 7-7 可以看出, 掺和物的相对体积威力 ($ANFO = 100$) 随着掺和物中乳胶含量的增加而增加。含有 5% 和 10% 铝粉的铝化铵油炸药的相对体积威力已在图中表示了能量参照点。一种 30:70(乳胶: $ANFO$) 掺和物的体积威力则接近于含 10% 铝粉的铵油炸药。掺和物中乳胶基质含量增大至 40% 以后, 其威力随之减小。显而易见, 掺和物的密度随着掺和物中乳胶含量的增加而增加。当掺和物的密度约为 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 时, 能量值达到最大。

由图 7-8 不难看出, 掺和物的爆轰敏感度随乳胶基质含量的增加而减小。当密度为 $1.08\text{g}/\text{cm}^3$ (含 23% 的乳胶基质) 时, 掺和物可被 1 只 90g 的彭托尼特起爆药包所引爆。随着密度的增加所需的起爆药包的质量也增大。当密度等于 $1.33\text{g}/\text{cm}^3$ 时, 最小起爆药包的质量应为 450 g 彭托尼特。十分有趣地观察到, 能量和敏感度的峰值均出现在密度接近于 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 时。毫无疑问, 将微球添加到掺和的乳胶基质中, 可以提高掺和物的爆轰敏感度, 但是成本会显著增加, 因此需要仔细地在铝化铵油炸药和掺和物间作出正确的评价。

(2) 乳化粒状铵油炸药的爆轰性能。该炸药的敏感度比一般工业炸药低, 不具有雷管起爆感度, 必须在少量其他工业炸药做成的起爆药包作用下才能够顺利起爆。例如, 在装药直径 50mm 的条件下, 需采用不少于 50g 的乳化炸药药卷做起爆药包, 方可起爆。在铁管约束条件下, 其临界直径在 40~53mm 之间。

用导爆索法分别测定内径 50mm 和 53mm 的铁管和塑料管装药的爆速, 结果列于表 7-10 (用一发火雷管和不少于 50g 的乳化炸药药卷起爆, 药管长度约 1.0m)。

表 7-10 乳化粒状铵油炸药的爆速测试结果

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2915	2915	3110	3081	2902	2814	2218	2167	2037	1857
约束条件	内径 50mm 的铁管						内径 53mm 的塑料管			

上述表 7-8 列述的系列乳化粒状铵油炸药, 其密度由小到大 ($1.25 \sim 1.40\text{g}/\text{cm}^3$), 能量由低到高, 现场应用证明可满足不同矿岩条件下的深孔球形药包崩矿和深孔柱状药包崩矿。炸药的有关主要性能理论值见表 7-11。表 7-12 给出该系列高威力乳化粒状铵油炸药爆炸性能的测试结果, 用黑梯药柱起爆。用于井下阶段深孔侧向崩矿的爆破实践和现场漏斗试验表明, 该型乳化粒状铵油炸药, 不但威力大, 而且还具有良好的抗水性。储存试验表明, 该型乳化粒状铵油炸药常温条件下储存达 3 个月后有少量破乳, 爆速在 $4000\text{m}/\text{s}$ 左右, 储存 5 个月后破乳较多, 爆速 $3400\text{m}/\text{s}$ 左右。

表 7-11 乳化粒状铵油炸药的主要性能理论值

项 目	爆 炸 性 能			项 目	爆 炸 性 能		
	配方一	配方二	配方三		配方一	配方二	配方三
氧平衡/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	-0.10	-2.44	-2.44	重量威力	>1.2	>1.5	>1.5
比容/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	856	908	908	体积威力	>1.5	>2.0	>2.0
爆热/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	3290.8	4010.9	4010.9				

注: 质量和体积威力均以 2 号岩石铵梯炸药威力为 1.00 计算。

表 7-12 高威力乳化粒状铵油炸药的爆炸性能测试结果

性 能	测试数据	性 能	测试数据
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4500 ~ 5500	热感度/ $^{\circ}\text{C}$	223
临界直径/mm	50	爆后有毒气体/%	72.7
最小起爆药量/g	25	抗水性	良 好
撞击感度/%	0	储存期/月	5
摩擦感度/%	4		

7.2.2.4 影响乳化粒状铵油炸药物理形态的因素

乳化粒状铵油炸药的爆炸性能、防水性能、储存稳定性和物理形态均取决于乳胶基质的质量和掺和程度。由于在压气装药过程中，尤其是上向炮孔装药时，要求其必须既要有一定的流散性，以利于压气输送，又要有一定的黏结性，以使其在上向炮孔中装药之后不致掉落下来，因此只有找到流散性与黏结性的矛盾结合点，才能实现顺利装药，而只有合理调整乳化粒状铵油炸药的物理形态才能够较好地满足这一要求。因此，本部分介绍影响其物理形态的主要因素。

(1) 乳胶基质配方的影响。试验发现，适当增加氧化剂含量会使乳胶基质的延展性增加，从而增加乳胶基质的韧性；对于低乳胶基质含量的乳化粒状铵油炸药而言，适当增加乳化剂的含量，有利于提高乳胶基质的稳定性，同时考虑适当提高油相含量，以便提高基质的流动性与油膜厚度；选择兼顾流动性和黏性的油相材料。例如，选择流动性好的 32 号机械油作为油相的主要成分，复配 5% ~ 10% 的高黏度软固态油相材料，既能提高乳胶基质的流动性，使其与多孔粒状铵油炸药的混合均匀性提高，又能克服单一的 32 号机械油制得的乳胶基质稳定性不好的不足，使得混合成的乳化粒状铵油炸药具有一定的黏结性。

(2) 乳胶基质含量的影响。乳化粒状铵油炸药中的乳胶基质含量一般在 10% ~ 50% 之间，但就应用于压气装药上向孔垂直爆破这一特定的作业场所而言，乳胶基质的含量在 10% ~ 15% 为宜。如果乳胶基质的含量超过 15%，则会降低乳化粒状铵油炸药的流散性，在压气装药过程中产生送药困难与架桥现象；而当乳胶基质的含量低于 10% 时，则易造成乳化粒状铵油炸药的黏结性不好，在上向孔垂直装药时返药严重的情况，从而造成较大的浪费且污染作业环境。

另外，乳化粒状铵油炸药中乳胶基质的含量还须视乳胶基质的黏度，作适当调节。对于以 32 号机械油作为主要油相材料，并添加 5% ~ 10% 的高黏度软固态油相材料而制得的乳胶基质，由试验得出以 12% ~ 13% 为宜。

(3) 乳化粒状铵油炸药混制过程中柴油加入顺序的影响。正确的柴油加入顺序应该是柴油先与多孔粒状硝酸铵混合，并使其充分被多孔粒状硝酸铵吸收，然后再加入乳胶基质将其混匀。如果先将乳胶基质与多孔粒状硝酸铵混合，再加入柴油混拌，则制得的乳化铵油炸药性能较差，且由于柴油的不断挥发和一定程度上对乳胶基质的溶解作用，使得用此方法制得的乳化粒状铵油炸药在储存数天的时间内逐渐变得干燥，黏结性显著下降，无法在上向炮孔中装药。

(4) 混制过程中乳胶基质加入温度的影响。乳胶基质刚制备好时的温度在 85 $^{\circ}\text{C}$ 以上，流动性很好，但如果立即与多孔粒状铵油炸药混合，则势必使易挥发的柴油部分蒸发，从而影响乳化粒状铵油炸药的性能。实践表明，将乳胶基质降温至 50 $^{\circ}\text{C}$ 左右与多孔粒状铵油炸药混合，既能保持乳胶基质较好的流动性，使乳化粒状铵油炸药的混合均匀性与分散性

较高，又能减少柴油的蒸发，以保证乳化粒状铵油炸药的爆炸性能。

对于低黏度、流动性较好的乳胶基质，试验发现，将其温度降至常温，也能与多孔粒状铵油炸药均匀混合，但必须相应地延长混合时间。而这样将造成在混拌过程中对多孔粒状硝酸铵颗粒的破坏，因此最佳的混合温度应该为 50℃ 左右。

(5) 乳胶基质与多孔粒状铵油炸药黏结性的影响。提高乳胶基质与多孔粒状铵油炸药相互之间的黏结性，使乳胶基质紧密地包覆于多孔粒状硝酸铵颗粒表面，是使得乳化粒状铵油炸药既具有一定的流散性，又具有黏结性的关键因素。

试验发现，直接将乳胶基质与多孔粒状铵油炸药混拌制得的乳化粒状铵油炸药，用手紧捏，松开手后手中粘有很多的乳胶基质，将该乳化铵油炸药浸入水中 3 ~ 10min，其中的多孔粒状硝酸铵就会溶解在水中，这说明乳胶基质与多孔粒状铵油炸药的黏结性不好，没有紧密地包覆于多孔粒状铵油炸药颗粒表面。这种乳化粒状铵油炸药，虽然具备了一定的黏结性，但流散性不是很好。

在乳胶基质与多孔粒状铵油炸药的混合过程中加入适量的表面活性剂，可以增加乳胶基质与多孔粒状铵油炸药的黏结性，这样制得的乳化粒状铵油炸药，在水中浸泡可达 2 ~ 3h。硝酸铵具有很强的吸湿性，其颗粒表面会形成一层极薄的饱和水溶液而引起硝酸铵的结块，表面活性剂的加入避免或缓解了硝酸铵的进一步吸湿结块，在增加了抗水性的同时也使乳化粒状铵油炸药具有较好的流散性。

7.2.3 车制乳化炸药举例

作为国内车制乳化炸药的两个典型例子，本小节介绍由北京矿冶研究总院研制的 TM 型和 BDS 安全型两个系列车制乳化炸药的配方、性能和使用效果等，它们的生产工艺将于 7.3.3 BCRH-15 型乳化炸药现场混装车一节中介绍。

7.2.3.1 TM 型车制乳化炸药

北京矿冶研究总院与陕西省金堆城钼业公司合作，针对 1116 型乳化炸药（美国埃列克化学工业公司提供的炸药配方）现场应用时存在的三个主要缺陷——质量不稳定、技术指标低和单耗较高，研制成功了适合于 BCRH-15 型装药车的车制乳化炸药，主要包括 TM-1 型和 TM-2 型两个品种。

A 配方

其配方如表 7-13 所示，其中水分含量控制在 15% ~ 17%，油相由柴油（ $C_{16}H_{32}$ ）、矿机油（ $C_{16}H_{26}$ ）和 Span-80 按 6:5:3 比例配制，密度调整剂采用 $NaNO_2$ 。为了使炸药快速敏化和密度适中且持续稳定，添加微量组分硫脲，使水相溶液的 pH 值在 4.3 ~ 3.8，对敏化气泡的产生既起到催化作用，又有抑制作用，该组分直接加入水相中。表 7-13 中 TM-1 型是全乳胶型的，TM-2 型是乳胶与多孔粒状硝酸铵混合而成的。

表 7-13 TM 型乳化炸药配方（质量分数）

炸药型号	水相/%	油相/%	密度调整剂/%	微量组分/%	多孔粒状硝酸铵/%
TM-1 型	92 ~ 94.5	6 ~ 7	0.1 ~ 0.3	0.1 ~ 0.08	0
TM-2 型	81 ~ 83.5	6 ~ 7.5	0.1 ~ 0.3	0.1 ~ 0.08	10 ~ 12

注：水相中仅含有单一氧化剂盐硝酸铵。

表 7-14 是该炸药一个比较详细的配方。成品炸药的外观为浅灰色或浅褐色的半透明状胶体；炸药密度为 $1.10 \sim 1.30\text{g}/\text{cm}^3$ ；爆速 $\geq 3800\text{m}/\text{s}$ （装药条件： $\phi 110\text{mm}$ 、 $L = 700\text{mm}$ 的 PVC 塑料管）。

表 7-14 乳化炸药组分

组 分	硝酸铵	多孔粒状硝酸铵	水	柴油	机油	乳化剂	亚硝酸钠	硫脲	硝酸	火碱
含量(质量分数)/%	70 ~ 80	10 ~ 13	15 ~ 20	2.5 ~ 4.5	1.5 ~ 3.0	1 ~ 2	0.25	0.05 ~ 0.3	微量(调整酸碱度用)	微量(调整酸碱度用)

B 炸药性能和应用效果

TM 型车制乳化炸药的主要性能，分别列于表 7-15 和表 7-16。

表 7-15 TM 型车制乳化炸药物理化学性能

炸药型号	外 观 状 态	相对黏度 $/\text{Pa} \cdot \text{s}$	乳胶粒度 $/\mu\text{m}$	氧平衡 数	比容 $/\text{mL}$	爆热 $/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	爆温/ K
TM-1 型	稍褐黄色胶黏态，膏状	40 ~ 58	0.5 ~ 2	-0.06427	38.246	2723.5	2562.36
TM-2 型	稍褐黄色胶黏态，均布多孔粒状硝酸铵球粒，如小米粥，膏状	40 ~ 58	0.5 ~ 2	-0.083904	39.3089	2717.3	2446.26

表 7-16 TM 型乳化炸药爆炸性能测试结果

炸药型号	密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	药卷直径 $/\text{mm}$	爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	起爆感度	传爆长度/ m	储存期/ d
TM-1 型	1.08 ~ 1.15	PVC/100	3800 ~ 4500	150g 2 号岩石乳化炸药	≥ 3	15 ~ 30
TM-2 型	1.10 ~ 1.20	PVC/100	3800 ~ 4800	150g 2 号岩石乳化炸药	≥ 3	15 ~ 30

实践表明，TM 型车制乳化炸药，爆炸性能优良、质量稳定，产品技术指标均超过国家标准，应用于露天采场爆破，取得了良好的爆破效果和经济效益。表 7-17 为该炸药采场爆破应用举例及与 1116 型乳化炸药爆破效果对比，不难看出，前者比后者的爆破威力大、效果好、起爆可靠、单耗明显降低。

表 7-17 TM 型乳化炸药金堆城露天矿采场应用爆破效果

项 目	TM-1 型	TM-1 型	TM-2 型	TM-2 型	1116 型
爆破地点	2 号钻	3 号钻	4 号钻	1 号钻	2 号钻
台阶高度/ m	12	12	12	12	12
炮孔深度/ m	12 ~ 13	13	14	13.2	12 ~ 13
孔间距/ m	9.5 ~ 10	9.5 ~ 10	9.5 ~ 10	9.5 ~ 10	9.5 ~ 10
排间距/ m	5.5 ~ 6.1	6	6	6	6
炮孔数/孔	25	53	25	11	22
每孔装药量/ kg	280 ~ 400	360 ~ 380	420	350 ~ 340	420 ~ 450
总装药量/ kg	9750	20000	10500	3800	9570
总爆破量/ t	61560	140238	75022	25660	41610
炸药单耗/ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	0.16	0.142	0.14	0.148	0.23
爆破效果	爆堆隆起 1 ~ 1.5m， 塌落线明显， 爆破效果良好	爆破效果良好	爆破效果良好	爆破效果良好	前排 3 孔爆裂，未 抛出，其余较好

7.2.3.2 BDS 列车制乳化炸药

该列车制乳化炸药是北京矿冶研究总院与我国德兴铜矿合作，为解决露天硫化矿使用炸药的安全问题而研制成功的。德兴铜矿地质变化复杂，高硫矿脉多，曾多次发生炸药自燃自爆事故，给采矿场的爆破作业安全带来了严重的威胁。特别是引进了现场混装车技术以后，安全问题更趋严重，因为混装乳化炸药未经包装直接与硫化矿接触，炸药温度高达65℃左右，在这种条件下更容易发生炸药的自燃自爆事故。BDS 列车制乳化炸药的使用结果表明，该炸药能够防止自燃自爆现象的产生，满足了露天高硫化矿采矿场爆破作业预装药的要求。

A 配方

BDS 列车制乳化炸药的配方（质量分数）详见表 7-18，其中炸药组分中的 A 油是一种挥发性和渗透性较小，对硫化矿呈惰性的油相稳定剂，有利于提高乳化效果和油包水（W/O）型结构油膜的稳定性，这样既能够保证硝酸铵与硫化矿的隔离，提高安全性，也有利于提高炸药储存期内的爆轰性能，其使用效果见表 7-19。在炸药的配方中，A 油的加入量一般不超过油相总量的 50%。

表 7-18 BDS 系列乳化炸药配方 (%)

炸药型号	BDS-1 型	BDS-2 型	BDS-3 型	炸药型号	BDS-1 型	BDS-2 型	BDS-3 型
氧化剂溶液	85 ~ 95	85 ~ 95	85 ~ 95	抑制剂 1	2.5 ~ 4.0	2.5 ~ 4.0	2.5 ~ 4.0
油相溶液	4.0 ~ 8.0	3.0 ~ 5.5	3.0 ~ 5.5	抑制剂 2			0.1 ~ 1.0
A 油		1.5 ~ 2.0	1.5 ~ 2.0	微量组分	0.05 ~ 2	0.05 ~ 2	0.05 ~ 2

表 7-19 A 油对乳化炸药稳定性和安全性的影响

组分（质量分数）/ %			混合矿样号	实验条件及现象
氧化剂溶液	油相溶液	A 油		
94	6.0	1.5	武 3 号	乳胶放置几分钟后发白发硬
94	4.5			乳胶放置 7d 后仍无变化
90	10.0	4.5	武 3 号	和矿样接触很快发生反应，上部出现大量锈色
90	5.5		武 3 号	90℃ 水浴中，两天无反应

B 工艺参数

水相溶液析晶点控制在 56 ~ 59℃，若析晶点大于此温度，说明抑制剂加入量不足；反之，则说明抑制剂加入过量，可根据实际情况调节。经反复实验得出的析晶点和溶液组成的关系见表 7-20。储存罐内温度控制在 75 ± 1℃。在泵入混装车前，按比例加入催化剂 TU，并调节溶液 pH 值到 4.5 ~ 5.0。油相主要由乳化剂 Span-80、柴油和稳定剂 A 油组成，冬季需保温，温度控制在 40 ~ 45℃。发泡剂按亚硝酸钠：水 = 1：2 的比例加入到制备罐中，充分搅拌使其溶化，在 30 ~ 35℃ 的条件下保温备用。

表 7-20 析晶点与溶液组成（质量分数）的关系

序号	抑制剂/%	硝酸铵/%	水/%	析晶点/℃	序号	抑制剂/%	硝酸铵/%	水/%	析晶点/℃
1	0	80	20	59.7	6	2.51	77.99	19.50	57.5
2	0.73	79.42	19.85	59.0	7	2.86	77.71	19.43	57.6
3	1.45	78.84	19.71	58.5	8	3.20	77.44	19.43	57.6
4	1.81	78.55	19.64	58.5	9	3.20	77.44	19.36	57.0
5	2.16	78.27	19.57	58.2	10	3.55	77.16	19.29	56.8

C 主要性能

车制乳化炸药一般不具有雷管起爆感度，采用起爆弹起爆，对储存期没有特殊要求，但是；就其抗水性来说则是十分关键。本节以 BDS 系列车制乳化炸药为例，介绍其主要性能。

a 物理性能

表 7-21 给出 BDS 系列车制乳化炸药的物理性能。

表 7-21 BDS 系列车制乳化炸药物理性能

装药密度		临界直径/mm	乳胶粒径/ μm		黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	抗水性能
装填前的密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	炮孔中装填密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		粒径范围	平均粒径		
1.0 ~ 1.2	1.15 ~ 1.30	50 ~ 70	0.1 ~ 10	2 ~ 3	15 ~ 30	在水中浸泡 7d 仍能可靠起爆

采用化学发泡方法控制车制乳化炸药的密度在一个合理的范围内，使炮孔装药密度达到设计的要求，从而获得预期的爆破效果。通过几十次工业试验，证明在现场爆破时，BDS 乳化炸药的密度应控制在 $1.05 \sim 1.15 \text{g}/\text{cm}^3$ 之间，方能取得较好的爆破效果。如果装药密度不合理会出现如下几种情况：

(1) 炸药密度过小。这时，炮孔底部炸药能量不足，底部岩石得不到充分破碎，易产生根底；在装药量一定时，装药高度增加，导致炮孔顶部能量过剩而产生飞石；水孔装药时，炸药不易下沉，容易与水混合而影响正常起爆。

(2) 密度较大。这样可导致炮孔底部能量过于集中，底部岩石产生过碎，而顶部岩石破碎不充分，易产生大块。

(3) 超过极限密度。此时，炮孔底部部分炸药被“压死”产生拒爆，使得炸药能量利用率下降，影响爆破效果。

b 爆轰性能

BDS 系列安全车制乳化炸药地表纸筒约束条件和实际炮孔约束条件下的爆速测定结果见表 7-22。

表 7-22 BDS 系列安全乳化炸药爆轰性能

项 目	地表密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	起爆药	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	约束条件
初始值	1.05 ~ 1.15	250g 黑梯药柱	3900 ~ 4800	$\phi 110\text{mm}$ 纸筒
	1.05 ~ 1.15	1000g 黑梯药柱	4800 ~ 5800	$\phi 250\text{mm}$ 炮孔
储存 5d	1.05 ~ 1.15	1000g 黑梯药柱	4800 ~ 5800	$\phi 250\text{mm}$ 炮孔
储存 15d	1.05 ~ 1.15	250g 黑梯药柱	3900 ~ 4800	$\phi 110\text{mm}$ 纸筒

c 安全性能

和一般的乳化炸药一样，BDS 系列车制乳化炸药的机械感度和热感度都很低，这里的安全性能主要指的是在高硫矿区的自燃自爆危险性。

(1) 现场矿样安全性检测。硫化矿石在氧化过程中释放热量，由于反应的不断进行，热量聚集使温度上升，并向周围环境扩散，使炮孔温度相应升高。将温度异常的炮孔矿样与炸药进行接触试验。表 7-23 和表 7-24 分别列出了实验室制备的炸药和混装车生产的炸药与不同矿样混合后的实验结果。

表 7-23 炸药的安全性与矿样的危险性实验结果

矿样号	炸 药 类 型		
	铵 油 炸 药	1116 型乳化炸药	BDS 系列车制乳化炸药
老 1 号	2h 后表面有大量白色结晶物，无剧烈反应	25min 后表面有少量白色结晶物	2.5h 无变化
47 号	5min 后发生剧烈反应，产生大量棕色烟雾	11min 后反应剧烈，有大量棕色烟雾，试管呈黄色	1h 后表面有少量白色结晶，2d 后无其他变化
48 号	4min 后发生剧烈反应，产生大量棕色烟雾	7min 后发生剧烈反应，产生大量棕色烟雾	4h 无变化
49 号	5min 后发生剧烈反应，产生大量棕色烟雾	8min 后发生剧烈反应，产生大量棕色烟雾	4h 无变化，反复加热，3 天后表面有少量锈色物质
50 号	5min 后发生剧烈反应，产生大量棕色烟雾，试管中出现红色火焰	15min 后反应剧烈，棕色烟雾转为白色，试管由黄色变为棕色	4h 后无变化，2d 后表面有少量锈色物质

表 7-24 混装车生产炸药的安全性与矿样的危险性对比表

矿样号	炸 药 类 型	
	1116 型乳化炸药	BDS 型车制乳化炸药
新 1 号	22min 开始剧烈反应，有大量棕色烟雾产生，平行实验 4 次	3h 后无变化，平行实验 4 次
老 1 号	30min 后出现白色晶体	3h 后无变化
2 号	30min 后出现白色晶体	3h 后无变化
3 号	30min 后出现白色晶体	3h 后无变化
5 号	13min 开始剧烈反应，有大量棕色烟雾产生	24h 后有少量锈色物质
50 号	11min 开始剧烈反应，有大量棕色烟雾产生	3h 后无变化

从实验结果可以看出，新 1 号、5 号、47 号、48 号、49 号、50 号等矿样与 1116 型乳化炸药的反应都很剧烈，而 BDS 系列车制乳化炸药在实验中未发现燃烧现象。

(2) 炮孔装药安全监测。为了监测乳化炸药在炮孔中滞留期间的安全性和乳胶基质的稳定性，在炮孔装药内埋入测温探头，以掌握炸药在高硫区炮孔内的温度变化情况，测试结果见表 7-25。

表 7-25 BDS 系列车制乳化炸药在炮孔内的温度随时间变化表

时间/h	0	0.5	1.5	2	3	4	5	6	8	10	18
温度/℃	68	62.5	61	56	52	48.5	46	43	33.5	30	24

从表 7-25 看出, BDS 型车制乳化炸药装入炮孔后, 随着时间的推移温度逐渐下降, 3h 后降到 52℃。另外, 在具有自燃自爆危险的硫化矿区进行现场试验, 预装 7d 后 BDS 型车制乳化炸药不燃不爆。

(3) 热分解测试。采用加速度量热仪 (ARC) 对 1116 型乳化炸药和 BDS 型车制乳化炸药在绝热条件下进行测试, 结果见表 7-26。表 7-26 数据表明, BDS 型车制乳化炸药和硫化矿混合样品 (德 5 号样) 的起始分解温度是 92.09℃, 乳化炸药实际应用时的温度最高不会超过 80℃。

表 7-26 1116 型和 BDS 系列乳化炸药与硫化矿样混合物的 ARC 试验结果表

项 目	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$(dT/dt)_{\max}/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	τ_m/min	P_0/kPa	P_m/kPa
1116 + 德 5 号	45.84	229.33	603.5	176.2	146.9	5169
BDS + 德 5 号	92.09	235.04	908.0	968.6	224.1	3093
差 值	46.25	6.51	304.5	796.4	77.2	-2076

注: T_0 表示反应起始温度; T_m 表示反应中加热速率最大时的温度; $(dT/dt)_{\max}$ 表示反应过程中达到的最大加热速率; τ_m 表示反应开始到加热速率最大的时间; P_0 表示反应开始时的压力; P_m 表示反应中加热速率最大时的压力。

(4) 现场爆破实践。多年的生产实践表明, BDS 系列车制乳化炸药用于高硫区的爆破是安全的, 防止了炸药自燃自爆事故的发生, 确保了爆破安全, 提高炸药生产设备及装药设备的利用率, 经济效益和社会效益显著。

d 储存稳定性试验

BDS 系列车制乳化炸药储存稳定性性能测试结果, 见表 7-27 和表 7-28。

表 7-27 BDS 系列车制乳化炸药地表储存性能表

储存性能	$\phi 110\text{mm}$ 浸蜡纸筒约束条件下的地表爆速						备 注
储存时间/d	0	4	8	10	18	21	采用 BSW-3 型智能五段爆速仪
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4854	4789	4758	4690	4612	4577	

表 7-28 BDS 系列车制乳化炸药在炮孔中的储存性能表

储存性能	$\phi 250\text{mm}$ 实际炮孔约束条件下的孔内爆速								备 注
储存时间/d	0	1	2	3	4	5	6	10	采用 BSW-3 型智能五段爆速仪
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	5760	5625	5556	5584	5540	5425	5389	5160	

D 药温对 BDS 系列车制乳化炸药性能的影响

除了炸药组分、配比对其性能有显著影响之外, 生产工艺和参数控制对炸药性能的影响作用也很明显。以下以药温的影响为例说明之。

药温直接影响车制乳化炸药的发泡速度及发泡效果, 药温偏低会导致 BDS 系列车制乳化炸药发泡速度慢且发泡不均匀, 测试结果见表 7-29, 从实验结果可知, 爆速随着药温的升高而增大。这就要求车内水相溶液温度尽可能高些, 解决的办法有二: 其一, 装药车内先前剩余的溶液一定要打回溶液罐; 其二, 装药前储存罐内水相溶液加热升温到 78℃。

表 7-29 药温对炸药爆速的影响

车 号	药温/℃	爆速/m·s ⁻¹	约束条件	车 号	药温/℃	爆速/m·s ⁻¹	约束条件
2	68	4490	φ110mm 浸蜡纸筒	6	68	4322	φ110mm 浸蜡纸筒
	72	4576			69	4415	
	74	4732			70	4673	

7.3 可泵送脂膏状乳化炸药混装车

混装炸药车的出现，给爆破工程带来了重大的变革，它把炸药制造、炮孔装药联系起来，简化了炸药的生产使用工序，钻孔、制药、装药三者同时在作业面上进行。不仅如此，钻孔和装药作业还可以连续地或不连续地同时进行，称之为预装药，这可以减少混装炸药车台数，合理安排劳动力，避免炮孔堵塞，从而获得更好的经济效益。如前所述，混装车是集多种功能于一身的机电一体化产品，可谓移动式微型高效炸药加工厂，是矿山爆破装药机械化作业的一大进步，应用前景十分广阔。本节介绍可泵送脂膏状乳化炸药混装车。

7.3.1 乳化炸药混装车的主要构成部分及其工作原理

乳化炸药混装车的总体结构可以划分为工作机构和底盘两部分，其中工作机构负责完成原料的存储和炸药的混制、装填等工作，而底盘部分则实现车辆前后行驶、转向、制动等功能，并为工作机构提供安装基础及部分动力。工作机构一般由动力输出系统、制药和输药系统、计量和控制系统、液压系统、干料配料系统、水暖系统、水气清洗系统等组成，车上带有水相储存箱、油相储存箱、发泡剂储存箱、其他原材料和添加剂的储存箱，还有水相输送泵、油相输送泵、乳化器、混合器、乳胶基质输送泵、软管卷筒等设备。所有混制装药设备由液压马达驱动，设备的合速度由安装在液压管路的流量控制阀控制。本小节重点介绍计量和控制系统及底盘传动系统的工作原理。

7.3.1.1 计量和控制系统

乳化炸药混装车的计量和控制系统是整车的关键技术之一，它关系到原料的配比、单孔装药量的准确程度，影响到乳化炸药的质量和装药的安全性、可靠性。乳化炸药混装车的计量与控制及工艺流程如图 7-9 所示。每

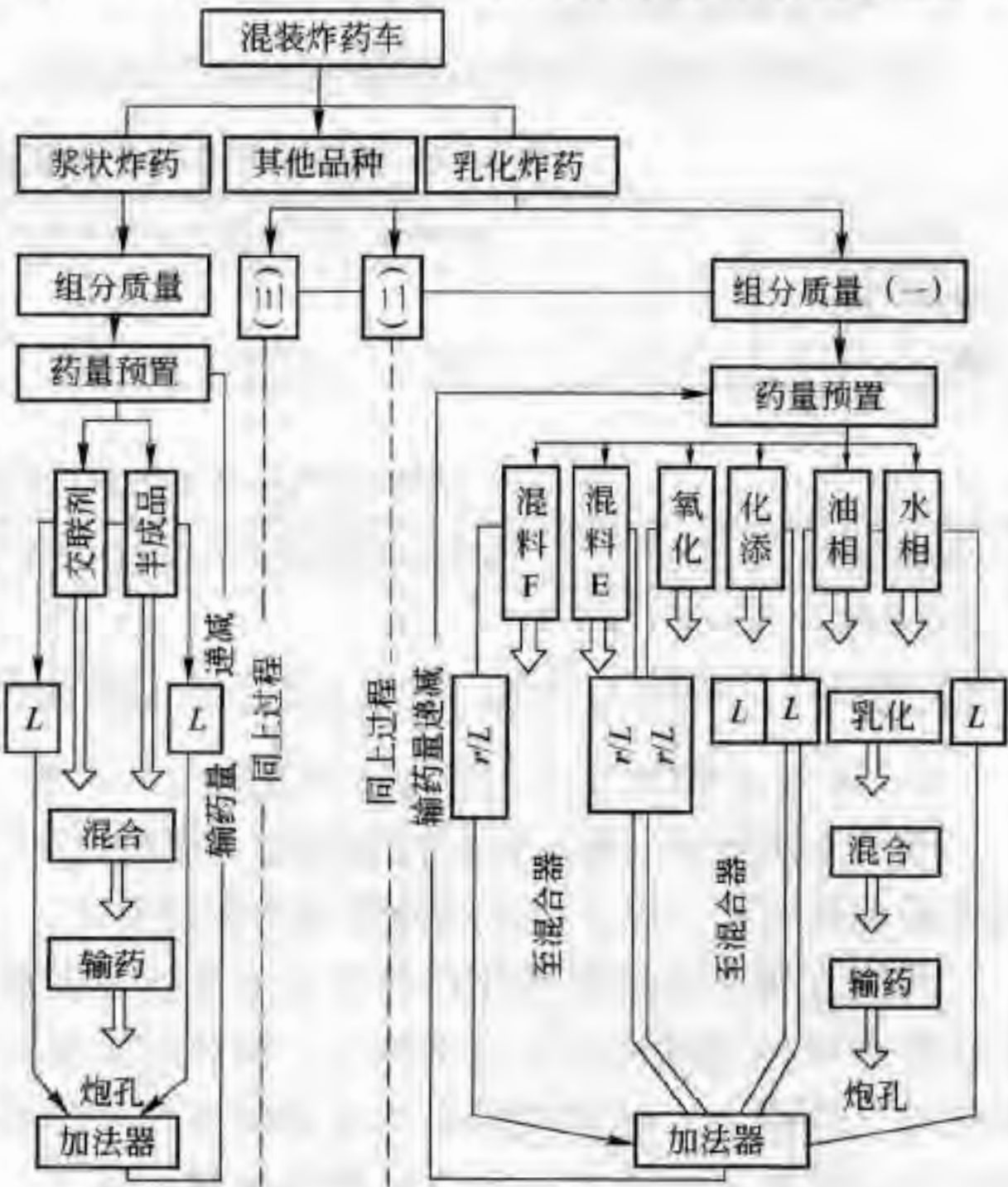


图 7-9 混装车计控系统、工艺流程示意框图

个炮孔的装药量是根据爆破指令在计数器上预置的。图中双线箭头表示炸药生产的工艺流程，乳化炸药的加工是将水相、油相先行乳化再与其他组分在混合器中混合后，经输药泵输送至炮孔中。单箭头表示对各种物料的流量（ L ），转速（ r ）及成药的流量和控制过程。如果混装车具有多种配方以及任意配比的操作执行机构，可在同一炮孔中一次完成多种乳化炸药的输送，满足各种硬度矿岩的爆破要求。各种炸药的加工和控制大体相似。

A 计量系统

a 计量系统的工作原理及调试

成品乳化炸药是一种高黏度的胶状物质，且在制药过程中因炸药的密度随发泡程度的不同而有所变化，因此直接对成品炸药的计量比较困难。炸药各组分的流量不仅关系到各自配比的精确性，而且各组分流量之和本身就是成品炸药的流量，因而，各组分瞬时流量直接相加，即分别对水相、油相、发泡剂和干料等炸药组分计量，然后把各组分流量值按比例相加，同时完成体积流量对质量流量的转换，即可知道成品炸药的流量。所得的电信号驱动计数器计量每一个炮孔的装药量和一次装药作业的总装药量，还可以通过各电流表、转速表直接观察各组分的瞬时流量。

计量系统的原理如图 7-10 所示，图中只表示出 4 种组分流量的相加情况，这是因为：首先考虑发泡剂组分流量很小，对成药量的误差基本不产生影响，故选用了不带电信号输出的流量计，但该组分也占总药量的 0.5%，所以在设计中把它作为一个常量通过加法器的运算，最终反映出来；通常情况下，混装车只加入一种混合干料，如果需要加入另外一种干料时，可通过开关 K_1 切换两种混合干料的信号输出；水相在乳化炸药中所占比重最大，在做标定测定时，可以通过开关 K_2 切换，单独标定水相。

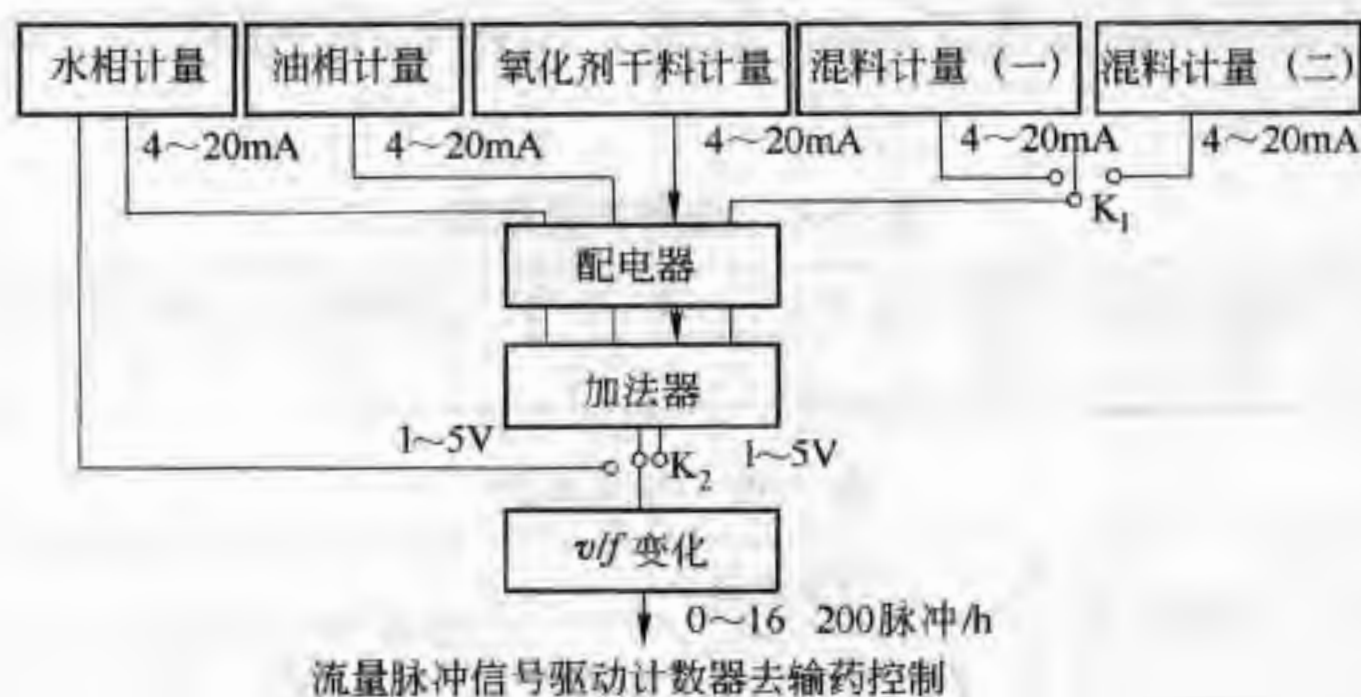


图 7-10 计量系统原理

加法器的组分相加算式为：

$$E = N_1(E_1 - 1) + N_2(E_2 - 1) + N_3(E_3 - 1) + N_4(E_4 - 1) + A_0 \quad (7-4)$$

式中 A_0 ——考虑了发泡剂流量后的设定常数， $A_0 = 1.02$ 。

表 7-30 中 $N_1 \sim N_4$ 为根据炸药工艺要求设定的仪表常数，是固定值。 $E_1 \sim E_4$ 分别为 1~5V 电压输出，代表各组分的流量值，它随着炸药组分配比的改变而改变，是个变量，并与 $K_1 \sim K_4$ 成正比，且必须满足式 (7-5)：

$$K_1 + K_2 + K_3 + K_4 \leq 100 \quad (7-5)$$

运算结果 E 不大于 $5V$, E 即为各组分模拟量之和, 达到了计量成品炸药的目的。 v/f 脉冲变换单元将电压信号转换成与成品炸药对应的脉冲信号去驱动计数器计数, 将每个炮孔的装药量和一次装药的总药量直接在计数器上显示出来。

表 7-30 组分仪表常数及用量比例调整

仪表常数设定 (N)	组 分	用量比例(K)/%	仪表常数设定 (N)	组 分	用量比例(K)/%
$N_1 = 0.95$	水 相	$K_1: 0 \sim 95$	$N_3 = 0.1$	氧化剂干料	$K_3: 0 \sim 10$
$N_2 = 0.08$	油 相	$K_2: 0 \sim 8$	$N_4 = 0.1$	混合干料	$K_4: 0 \sim 10$

b 计量误差的综合分析

混装车最多可以有 5 种组分同时输送和计量, 其中发泡剂的转子流量计误差为 2%, 能满足工艺要求。发泡剂仅占成品炸药的 0.5% 左右, 可求得该组分流量导致系统的偏差: $M = 2\% \times 0.5\% = 0.01\%$, 可见该偏差对成药量来说可忽略不计。另外的 4 种组分之和决定了总输药量的大小, 各组分计量仪表的精度决定了计量系统的计量精度。混装车的输药误差应控制在 $\pm 2\%$ 以内, 而要保证系统总体误差尽可能小, 显然应考虑主要组分流量计的选型。水相流量通常占到成品炸药的 70% 以上, 记为 Q_1 , 电磁流量计精度一般为 $\pm 1\%$, 记为 M_1 , 而其他组分流量计量装置的精度一般均为 $\pm 1.5\%$, 记为 M_2 , 这部分流量占总量的 30%, 记为 Q_2 。另外, 系统内加法器、配电器等其他仪表的合计精度一般为 $\pm 0.55\%$, 记为 M_3 , 若均取同向偏差, 则综合偏差 M 为:

$$M = M_1 Q_1 + M_2 Q_2 + M_3 = 1.7\%$$

以上计算均取各计量仪表的绝对值偏差, 如果系统作综合调整时, 其精度 $M = 1.7\%$, 实际可精确到 $\pm 1\%$ 左右。作为一个例子, 表 7-31 和表 7-32 分别给出将由水相、油相、发泡剂三组分组成的成品炸药及清水标定的结果, 从标定的结果来看, 误差都小于 $\pm 1\%$, 与理论分析相符。

表 7-31 成品炸药标定

序 号	计数器/字	称量值/kg	计量/s	误差/%	序 号	计数器/字	称量值/kg	计量/s	误差/%
1	100	99.3	30	-0.7	2	100	99.5	30	-0.5

表 7-32 清水标定

序 号	计数器/字	称量值/kg	药量换算/kg		电流/%	计量/s	误差/%	
			$\gamma = 1.35$	$\gamma = 1.36$			1.35	1.36
1	190	140.0	189	190.4	74	60	-0.5	0.2
2	193	141.5	191	192.5	74	60	-1	-0.3
3	192	141.5	191	192.5	74	60	-0.5	0.3

注: 换算药量分别按 $\gamma = 1.35$, $\gamma = 1.36$ 计算。

c 计量仪表的选型及功能

计量仪表的类型、性能、型号等的正确选择和配套使用, 对计量系统稳定可靠地工作和计量准确起着相当大的作用。计量仪表的选型包括水相流量计、油相流量计、干料流量计, 以及其他计量仪表的选择。

(1) 水相流量计的选择。水相溶液是导电液体, 有一定黏度, 混有杂质并容易结晶, 具有较强的腐蚀性, 它在乳化炸药中所占比重最大, 是计量的关键组分。选用电磁流量计

来测量该溶液比较合适,最大特点就是测量导管内无可动部件或突出于管内的部件,压力损失小,也不会因水相的杂质和少量的结晶而阻塞测量导管;输出电流和流量之间具有很好的线性关系,不受水相溶液温度、压力、黏度变化和流动状态的影响;传感元件不与被测介质接触,不受水相腐蚀性的影响,既能输出电流信号,又能输出电脉冲信号,能够与自动化单元组合仪表配套。一般地讲,适合水相溶液的仪表,可选择误差值小于 $\pm 1\%$,额定流量为 $12\text{m}^3/\text{h}$,输出信号为 $4\sim 20\text{mA}$ 的一款。

(2) 油相流量计的选择。油相溶液为绝缘体,因其中加了乳化剂而黏度较高。椭圆齿轮流量计计量精度高,适用于高黏度介质的测量,而且安装和维护都很简便,选用该流量计来测量油相流量是可行的。椭圆流量计精度一般为 $\pm 1.5\%$,额定流量为 $1.5\text{m}^3/\text{h}$,与之配用的频率转换器将触点信号转换成 $4\sim 20\text{mA}$ 的电流输出,可与自动化单元仪表配套。

(3) 干料流量计的选择。混装车上所用的各种干料组分均为粉粒状,如采用相应的固体流量计,不仅价格昂贵,而且没有安装空间。由于螺旋输送机每转送出的体积流量是一定的,因此从计量螺旋输送器的转速去考虑计量干料不失为一个方便有效的方法。

(4) 自动化单元仪表的选择。配电器和加法器的选用可为工业自动化Ⅲ型仪表,它们使用了集成电路和安全火花型防爆结构,采用国际电工委员会(IEC)推荐的统一标准 $4\sim 20\text{mA}$ 直流信号,使电气零点与机械零点分开,容易辨识断电、断线等情况,它还采用高增益、高输入阻抗的集成运算放大器,使仪表具有很高的精度和可靠性,而且能方便地与工业控制机连接,实现自动控制系统的控制,是目前工业生产过程中广泛应用的自动控制仪表。它们将各组分的流量分别进行信号转换和加法运算,并进行体积流量到质量流量的转换,输出一个代表成品炸药量大小变化的电压信号。

(5) 其他计量仪表的选择。发泡剂是乳化炸药的必要成分,但其流量非常之小,故可采用不带电信号输出的玻璃转子流量计。水相泵、油相泵、乳化器、混合器的转速均由脉冲式转速表监测,混装车各部分的压力、温度等的测量按条件分别选用了具有抗震、耐腐蚀性的计量仪表。

B 控制系统的组成与工作原理

控制系统包括检测水相、油相流量的流量计,控制水相、油相流量的流量控制阀,控制油相、水相配比的配比控制装置,炮孔装药量控制装置,以及其他控制装置。乳化炸药现场混装车控制系统包括水相流量计、油相流量计、转速传感器、油相流量控制阀、配比控制器、流量累计控制器、转速转换器、输入输出过渡板和转速显示表等(见图7-11)。



图 7-11 乳化炸药现场混装车自动控制系统原理图

水相、油相流量计输出电信号,这些流量信号一方面可以就地显示,另一方面可以作为配比控制装置和装药量控制装置的决策依据。水相流量和油相流量信号由流量计送到配比控制器和流量累计控制器。配比控制器比较水相、油相的配比情况送出控制油相流量的控制信号。该控制信号经过流量控制阀的放大器放大和驱动后,到达油相流量控制阀。油相流量控制阀的开度增大或减少,使驱动油相液压马达的液压油的流量发生变化,从而改变油相的流量。油相流量控制阀可以自动控制阀门开度,也可以根据配比控制装置的输出信号值自动调节阀门的开度,从而使油相的流量达到水相流量的配比要求值。控制系统的启动停止操作通过输入输出过渡板由控制盘的按钮和控制箱的按钮给出。控制信号由输入输出过渡板送到控制盘,控制各设备的启动停止。

乳化器的转速传感器的脉冲信号经过转速转换器放大转换后,送到转速显示表显示。

装药量控制装置可以直接累计实际水相和油相流量值。装药量控制装置检测每一时刻的水相流量和油相流量值,并累计单位时间的流量,计算出已经装入的炸药质量,当已装入值达到设定要求值时自动停止制药和装药过程。通过控制盘可以方便地在手动方式和自动控制方式之间切换。

就组分流量的电气调控技术而言,有采用开环系统,也有采用闭环调节系统的。如国外 PP 型等类车型,是以保证恒定的液压动力源为主,去驱动各组分泵送系统,采用对流量仪表直读结合单位时间内固定的电脉冲数去人为地模拟调整组分流量的,这无疑是属于间接取值的计量方式,故不能有效地排除环境和系统随机因素(如温度、压力变化等)以及人为因素的影响。但该种方式经长期实践证明,只要总体流量足够大并做到经常标定,其计量精度尚可得到保证。闭环系统方式的特点是采用微机技术在车上对整个配制炸药过程进行调控的。据称该方式可准确计量组分流量并恒定配比。

7.3.1.2 底盘传动系统

以下以 JY-5A 型多功能混装车通用底盘传动系统为例,介绍混装车底盘传动系统的组成,分析各部件的性能特点,采用拟合计算求出发动机和变矩器的共同工作区域,并详细计算出典型工况下炸药车的牵引性能参数,最后对整车的牵引性能进行综合分析。

A 组成

JY-5A 型多功能服务车传动系统的关键部件都选用国外著名厂家的产品,具有很高的配置,相对国外同类产品有很高的性价比。

发动机选用德国 Deutz 公司的 F6L912W 低污染发动机,并配备 ECS 公司的废气净化装置。标准状态下,F6L912W 柴油机在额定转速 $n_{\text{nom}} = 2300 \text{ r/min}$ 下的额定功率 $N_{\text{nom}} = 63 \text{ kW}$ 。

变矩器和变速箱选用美国 DANA 公司两者集成为一体的产品。变矩器泵轮与柴油机飞轮采用柔性盘连接,变速箱调速采用动力换挡,前、后方向各三挡速度。

前、后驱动桥选用美国 DANA 公司的井下车用刚性桥,承载能力大。桥上集成行车制动、紧急制动和停车制动器。行车制动器为封闭湿式多盘液压制动,而紧急制动和停车制动器则为液压释放、弹簧制动,而且液压制动系统设计为先进可靠的双回路形式,即前、后驱动桥制动器分别单独供油,因此整车制动可靠性高、安全性好。

轮胎选用 10.00-20 耐切割轮胎。

B 柴油机和变矩器共同工作性能

传动系统各部件连接之后,发动机和变矩器的共同工作参数是指系统稳定运转时,发

动机扣除辅助机构的损失, 直接传递给变矩器的扭矩、功率等性能参数。

a 辅助机构扭矩

表 7-33 所示为车辆在行驶过程中的一种典型工况, 即车辆在行驶时, 底盘液压系统的制动油泵和转向油泵中位卸荷, 油液经转向器直接流回油箱。

表 7-33 辅助机构扭矩

油泵序号 s	辅助机构名称	泵排量 q_s /mL · r ⁻¹	泵压差 Δp_s /MPa	泵输入扭矩 T_s /N · m	辅助机构总扭矩 T_A /N · m
1	转向油泵	16.0	0.8	2.04	13.83
2	制动油泵	11.3	0.8	1.44	
3	变矩器补油泵	33.7	1.93	10.36	

在此工况下, 转向器中位压力损失 $\Delta p_1 = \Delta p_2 = 0.8 \text{ MPa}$, 变矩器补油泵的排量为 $q_3 = 33.7 \text{ mL/r}$, 压差 $\Delta p_3 = 1.93 \text{ MPa}$, 则辅助机构总扭矩损失 T_A 为:

$$T_A = \sum_{s=1}^3 T_s \quad (7-6)$$

$$T_s = \Delta p_s q_s / 2\pi \quad (s = 1, 2, 3) \quad (7-7)$$

式中 T_s ——辅助机构中各元件的扭矩损失, N · m;

Δp_1 、 Δp_2 、 Δp_3 ——转向泵、制动泵和补油泵的压力损失, MPa;

q_1 、 q_2 、 q_3 ——转向泵、制动泵和补油泵的排量, mL/r。

b 共同工作区域

由于发动机上标准附件需要消耗部分功率和扭矩, 故有

$$T_n = T_g (1 - \eta_m) \quad (7-8)$$

$$T_{out} = T_n - T_A \quad (7-9)$$

式中 T_n ——发动机扣除标准附件扭矩损失后的净输出扭矩, kW;

T_g ——发动机标准状态下的输出扭矩, kW;

η_m ——发动机的扭矩损失系数, 取 0.03;

T_{out} ——发动机传递给变矩器泵轮的扭矩, kW。

图 7-12 所示为变矩器的原始特性曲线。图中 i 为涡轮转速 n_T 与泵轮转速 n_B 之比, 即 $i = n_T / n_B$; K 为变矩器涡轮扭矩 T_T 与泵轮扭矩 T_B 之比, 即 $K = T_T / T_B$; η_c 为变矩器的传动效率, $\eta_c = Ki$; 系数 $c_1 = 100c$, c 为变矩器扭矩系数, 单位为 $\text{N} / [\text{m}^4 \cdot (\text{r} \cdot \text{min}^{-1})^2]$ 。

变矩器的扭矩参数为:

$$T_B = cn_B^2 D^5, T_T = KT_B \quad (7-10)$$

式中 D ——变矩器有效直径, $D = 0.305 \text{ m}$ 。

发动机与变矩器共同稳定工作时:

$$T_B = T_{out}, n_B = n_{out} \quad (7-11)$$

式中 n_{out} ——共同工作时发动机的转速, r/min。

表 7-34 为发动机在标准状态下的输出功率和输出扭矩数值。经数值拟合, 得到发动机和变矩器共同工作输出曲线, 如图 7-13 所示。

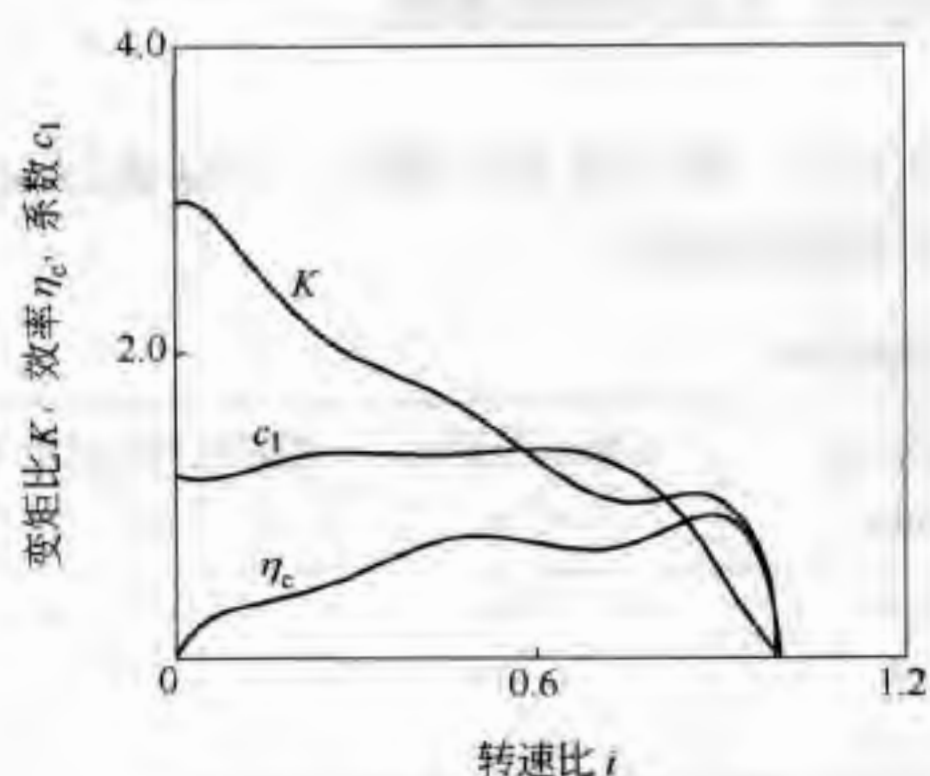


图 7-12 变矩器原始特性

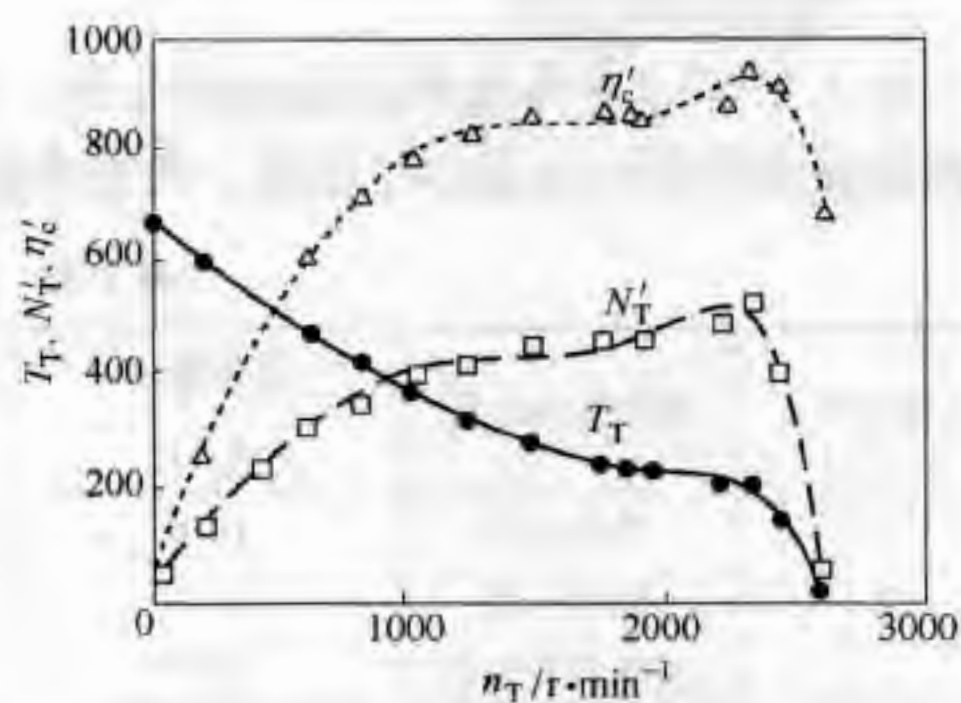


图 7-13 共同工作下变矩器输出特性

表 7-34 发动机的输出参数

序 号	转速/ $r \cdot \min^{-1}$	功率/kW	扭矩/ $N \cdot m$	序 号	转速/ $r \cdot \min^{-1}$	功率/kW	扭矩/ $N \cdot m$
1	1550	46.2	285.0	3	2150	60.0	266.6
2	2000	57.0	272.3	4	2300	63.0	261.7

c 牵引性能

根据相关公式和数据，计算出装药车牵引特性和各挡速度。表 7-35 所示为车辆在空载和满载下变速箱置于第 1 挡位时的速度和爬坡度计算数值，表 7-36 所示为车辆在不同负荷、不同挡位时的最高行驶速度。由表 7-35 可知，重载时混装车能以第 1 挡位最高车速爬上近 13° 的坡度，最大爬坡度超过 20° ，说明该混装车具有很好的爬坡能力。

表 7-35 行驶速度和爬坡度计算值

车辆装载状况	行驶速度/ $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$					
	0.0	1.3	2.6	3.8	4.8	5.1
	爬坡角/ $(^\circ)$					
空 载	34.8	34.8	30.4	20.9	19.2	13.5
满 载	34.8	31.4	20.4	14.1	12.9	9.0

表 7-36 车辆行驶最高速度

项 目	第 1 挡	第 2 挡	第 3 挡	项 目	第 1 挡	第 2 挡	第 3 挡
空载最高车速/ $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$	5.4	11.8	26.8	满载最高车速/ $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$	5.3	11.7	26.5

图 7-14 所示为车辆在变速箱 3 个变速挡位上的牵引力、行驶速度、附着力和滚动阻力的离散计算数值，以及拟合出的牵引性能曲线。

图 7-14 曲线表明，无论空载或者满载，混装车在第 1 挡时都可获得最大牵引力，说明底盘传动系统具有足够的功率储备。综合图 7-14 和表 7-36 可以看出，变速箱 3 个变速挡位最大速度的数值分布较均匀，间隔较大，因此车辆 3 个变速挡位的变速效果明显，使驾驶员能够根据道路情况有效地调整速度，获得最佳的综合运行效益。

7.3.2 国外乳化炸药混装车举例

国外乳化炸药混装车有以下几种：

(1) 加拿大工业有限公司的格尔玛斯特 (Gelmaster) 混装车。加拿大工业有限公司的车制乳化炸药有八个牌号, 即 BL-838、BL-853、BL-854、BL-860、BL-862、BL-863、BL-866 和 BL-895。其中 BL-854 是低威力、低成本的乳化炸药; BL-853 的氧化剂是硝酸铵和硝酸钠, 形成的乳化炸药有极好的储存稳定性; BL-895 的氧化剂是硝酸铵和硝酸钙, 其成品也有极好的稳定性; BL-838 是由硝酸铵和硝酸钠

水溶液形成的乳胶, 并添加粒状硝酸铵, 有较高的威力; BL-862 的氧化剂是硝酸铵和硝酸钠, 为了增加威力, 添加 5% 的燃料铝粉; BL-863 则是含有 10% 铝粉的产品; BL-860 是用 19% 梯恩梯敏化的乳胶, 其氧化剂盐仍然是硝酸铵和硝酸钠; BL-866 是一种在冷却状态下可再泵送的乳化炸药产品。油相材料是一种低黏度的石蜡油, 并添加 2% 的玻璃微球以降低产品的密度, 提高其爆轰敏感度。所有上述各牌号的产品, 在直径等于或大于 75mm 时均可被 80g 彭托尼特起爆药包所引爆。

该公司的上述各牌号的车制乳化炸药均是在格尔玛斯特 (Gelmaster) 混装车上混制的。图 7-15 是格尔玛斯特混装车的外形图, 图 7-16 是该公司的车制乳化炸药混制流程示意图。

所有上述各牌号的车制乳化炸药的混制工艺流程是类同的, 如图 7-16 所示。即先在混装产品的固定供应站内, 预制两种混合溶液——氧化剂盐水溶液和燃料组分 (包括油、蜡和乳化剂) 混合溶液。前者的温度保持 75℃ 左右, 后者的温度保持为 80 ~ 85℃。将制



图 7-15 格尔玛斯特混装车外形图

备好的热燃料组分混合液添加到格尔玛斯特混合罐 (罐体保持为 80 ~ 85℃) 中, 然后将氧化剂盐水溶液 (晶析点 50 ~ 60℃) 在罐体慢慢旋转的情况下按一定的速率添加到混合罐中。当水相溶液添加完毕之后, 混合罐快速旋转一定的时间, 直到形成稳定的 W/O 型乳胶体。继而减慢混合罐的旋转速度, 将需要使用的添加剂 (如粒状硝酸铵、梯恩梯等) 徐徐加入到混合罐中, 继续旋转混合罐直到各相物料混合均匀。接着将乳胶体混合物泵入掺和器中, 并根据需要添加铝粉和密度调整剂, 掺和均匀即成为最终的车制乳化炸药。然后通过蠕动泵计量并泵入炮孔中, 其装填数量则根据爆破设计要求决定之。格尔玛斯特混装车的每批混制容量为 9t, 每批料的混制时间约 30 ~ 40min, 其装药效率为 250kg/min。

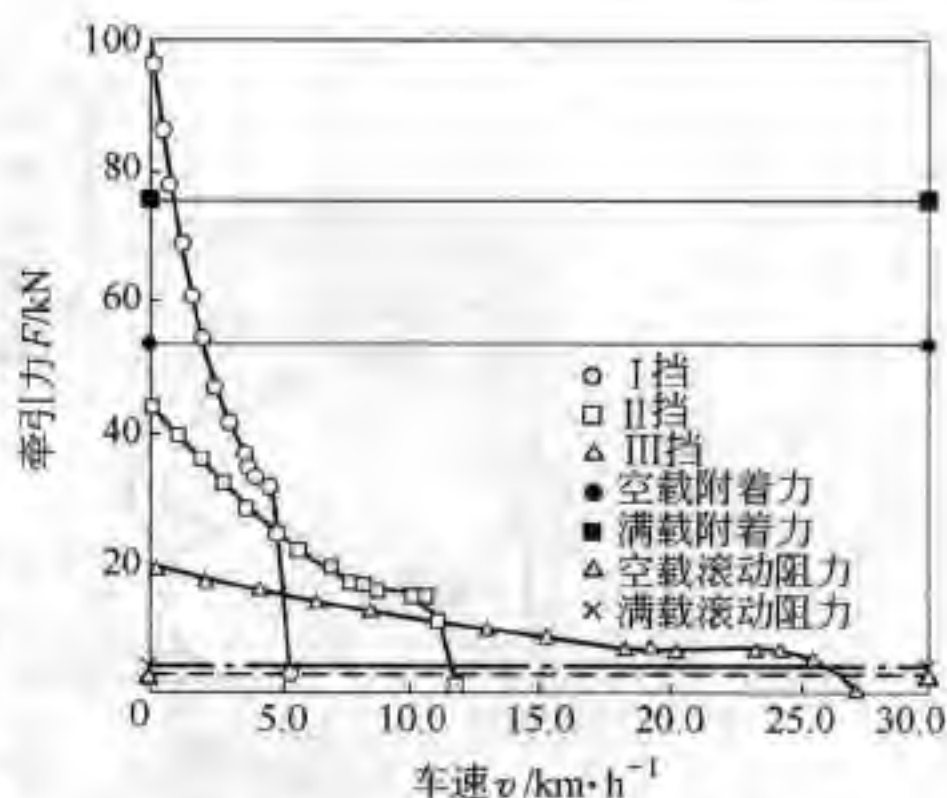


图 7-14 牵引特性曲线

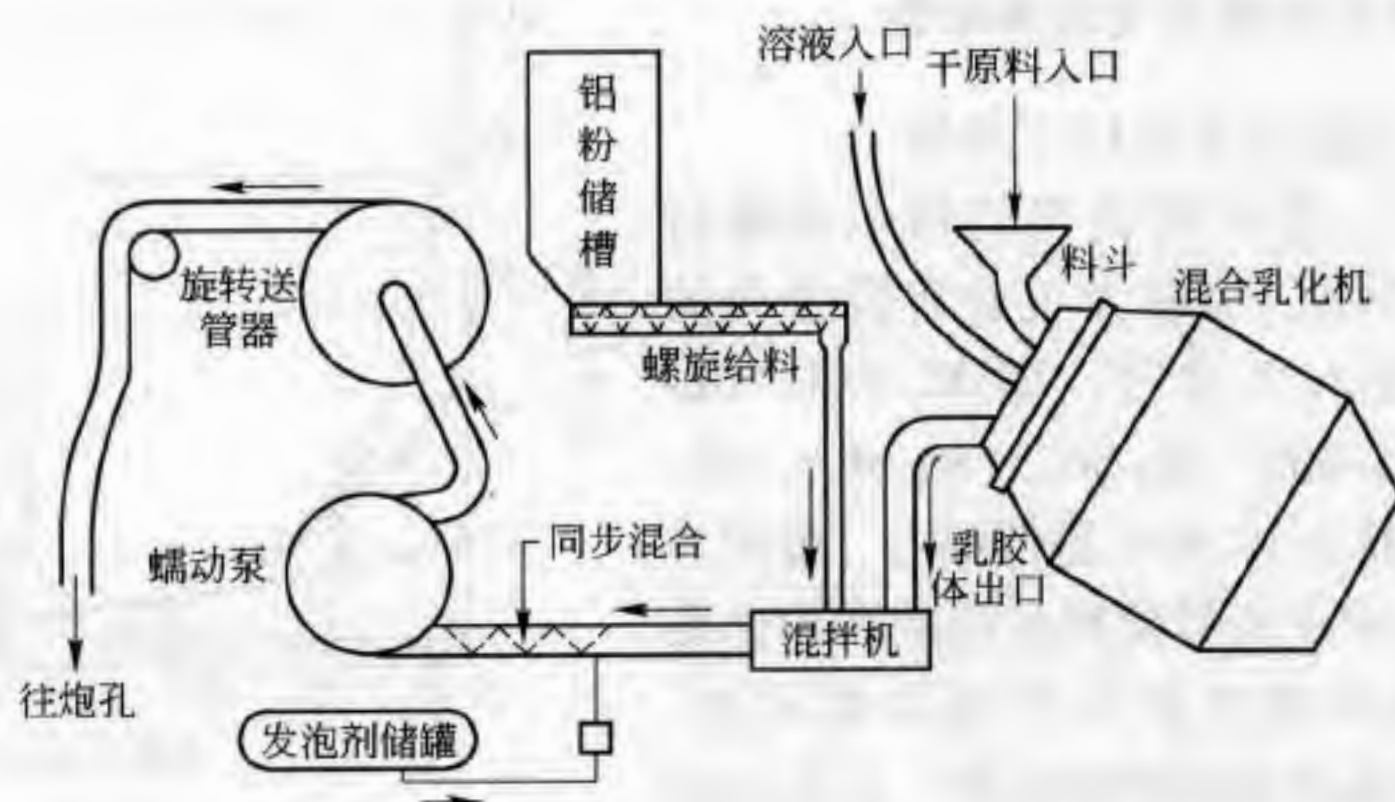


图 7-16 加拿大工业有限公司的车制乳化炸药混制流程示意图

为与格尔玛斯特混装车相适应，需要在爆破现场附近建立一个固定供应的工厂。图 7-17 就是这种固定工厂（2.0 万 t/a）的厂房典型布置图。厂房总的占地面积为 169m²（13m × 13m）。

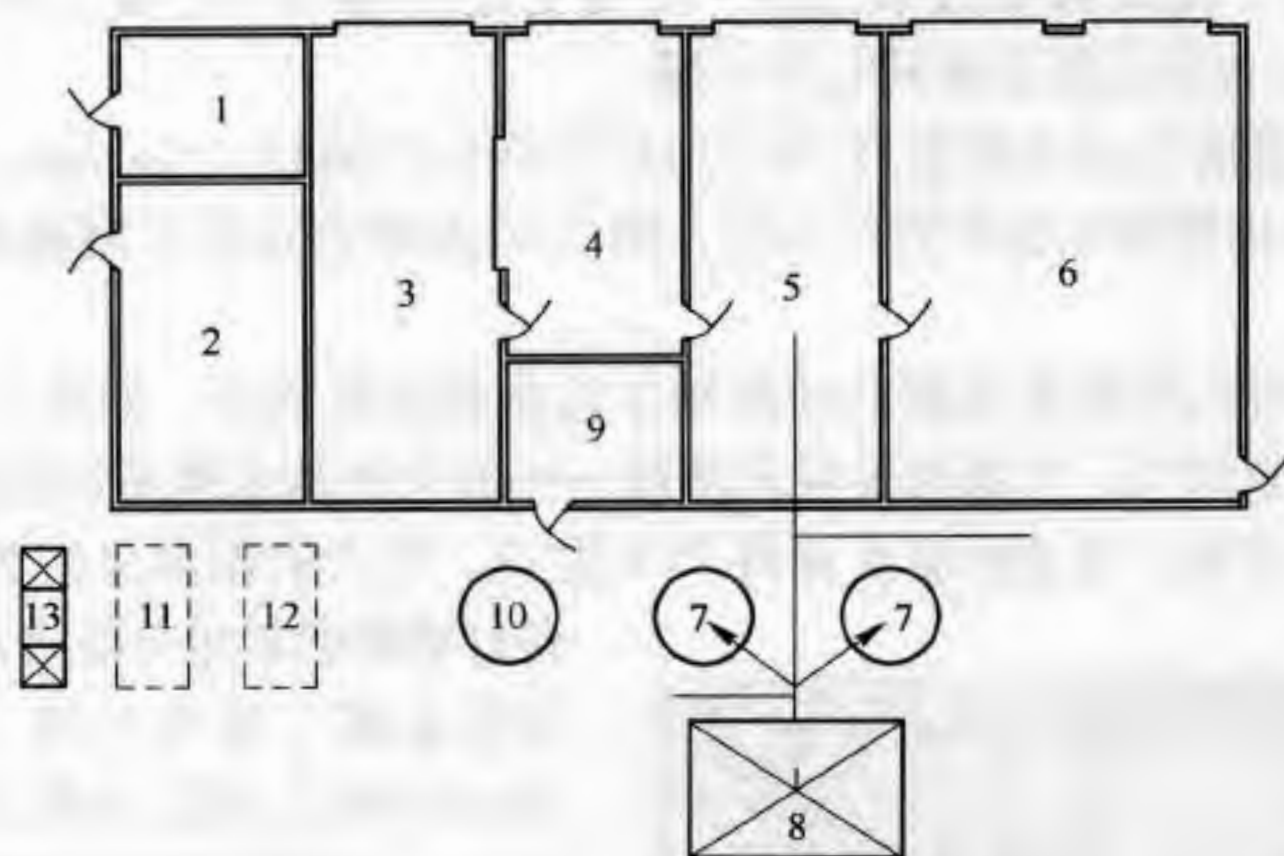


图 7-17 加拿大工业有限公司的车制乳化炸药固定工厂（20000t/a）的厂房典型布置图

1—办公与化验室；2—更衣、休息室；3—燃料组分（包括乳化剂）储存室；4—燃料组分溶液和发泡剂溶液配制室；5—混装车装载及冲洗室；6—卡车（2 台）库与修理间；7—氧化剂盐水溶液配制罐；8—氧化剂盐储存库；9—电机控制中心与锅炉房；10—储存箱；11—柴油储罐；12—废品储箱；13—燃油站

（2）美国埃列克化学公司的车制乳化炸药混装车。图 7-18 和图 7-19 分别是该公司车制乳化炸药的混装车的侧视图和后视图。

图 7-20 是常压热溶液储存罐的俯视图。这个热溶液储存罐可按实际需要分成 3 ~ 4 个格间，是由不锈钢制成的。一般燃料溶液的格间约占储罐总容量的 1/4，其余 3/4 的空间是氧化剂盐水溶液的格间。由固定供应工厂配制的氧化剂盐水溶液（温度保持在 90℃ 左

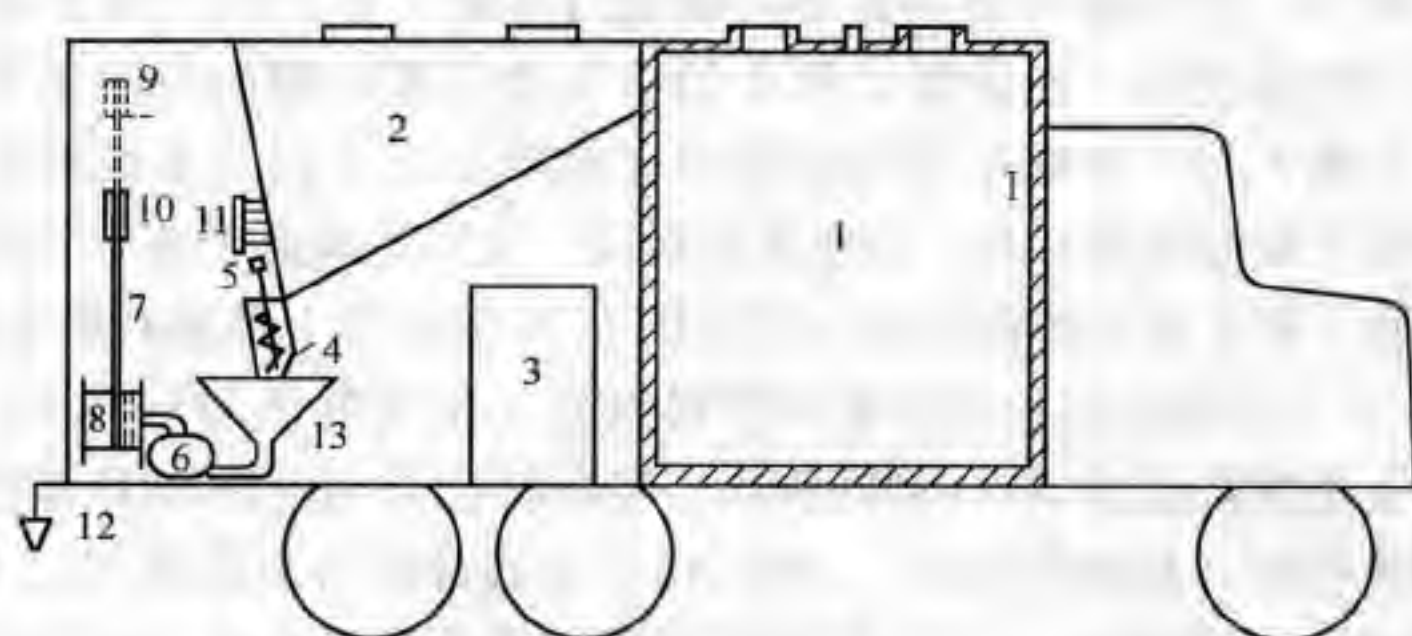


图 7-18 埃列克化学公司的乳化炸药混装车的侧视图

- 1—热溶液储存罐；2—粒状硝酸铵料仓；3—125CFM 型螺杆空压机；4—混合器；5—风动快速搅拌器；
6—Wilden 泵；7—装药软管；8—卷筒；9—固定滑轮；10—固定滑轮支撑软管的伸缩架；
11—自动控制盘；12—跳板；13—成品料斗

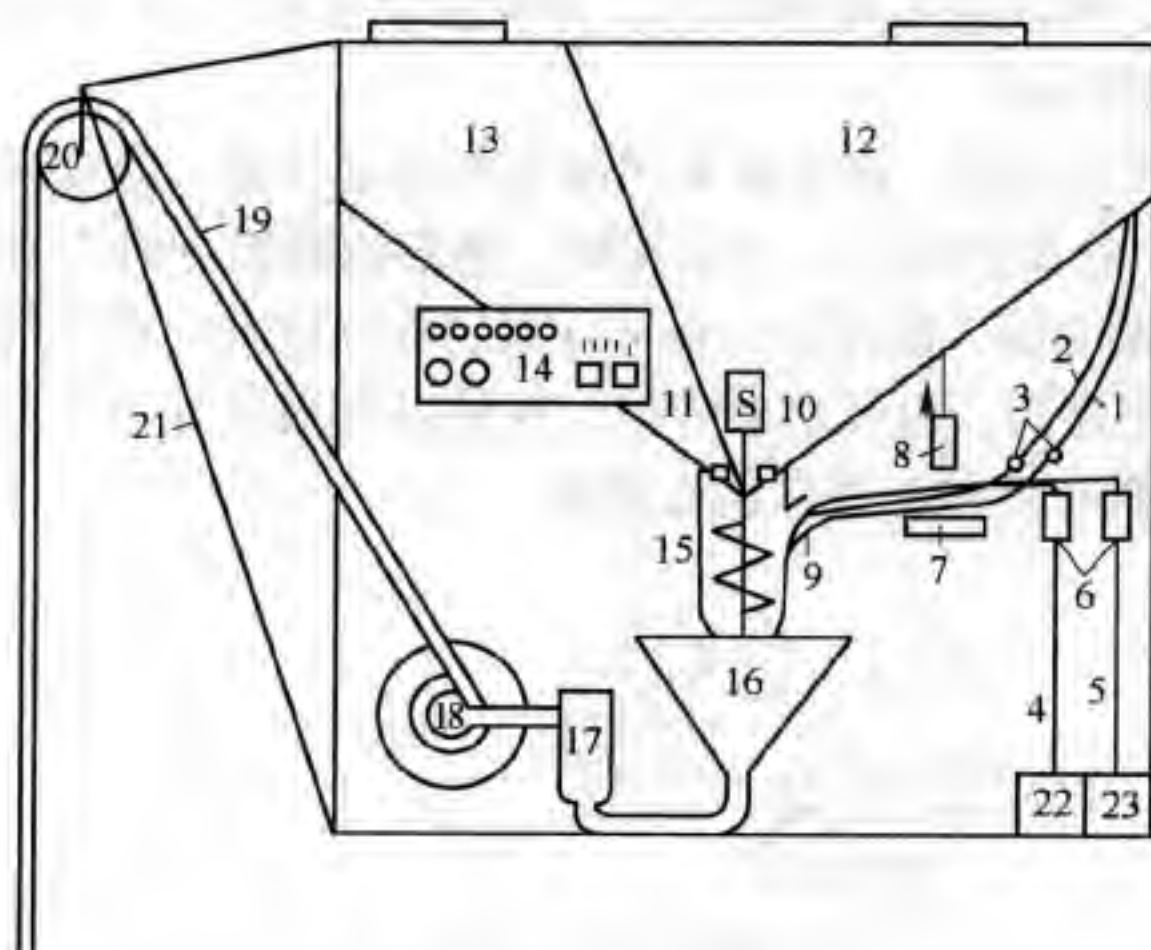


图 7-19 埃列克化学公司的乳化炸药混装车的后视图

- 1—内径 50.8mm (2in) 带有热水夹套的氧化剂盐水溶液输出导管；2—内径 19mm (3/4in) 带有热水夹套的燃料组分混合液输出导管；3—球阀；4—储存罐 22 中的液体输出导管；
5—储存罐 23 中的液体输出导管；6—旋转流量计；7、8—管线液流控制块；9—混合器支管；10—控制固体氧化剂流速的闸门；11—控制固体燃料流速的闸门；12—粒状硝酸铵料仓；13—易流动固体燃料仓（如粒状铝粉）；14—自动控制盘；15—混合器；16—成品料斗；17—Wilden 泵；
18—卷筒；19—装药软管；20—固定滑轮；21—支撑软管的伸缩架；22、23—微量液体储存罐

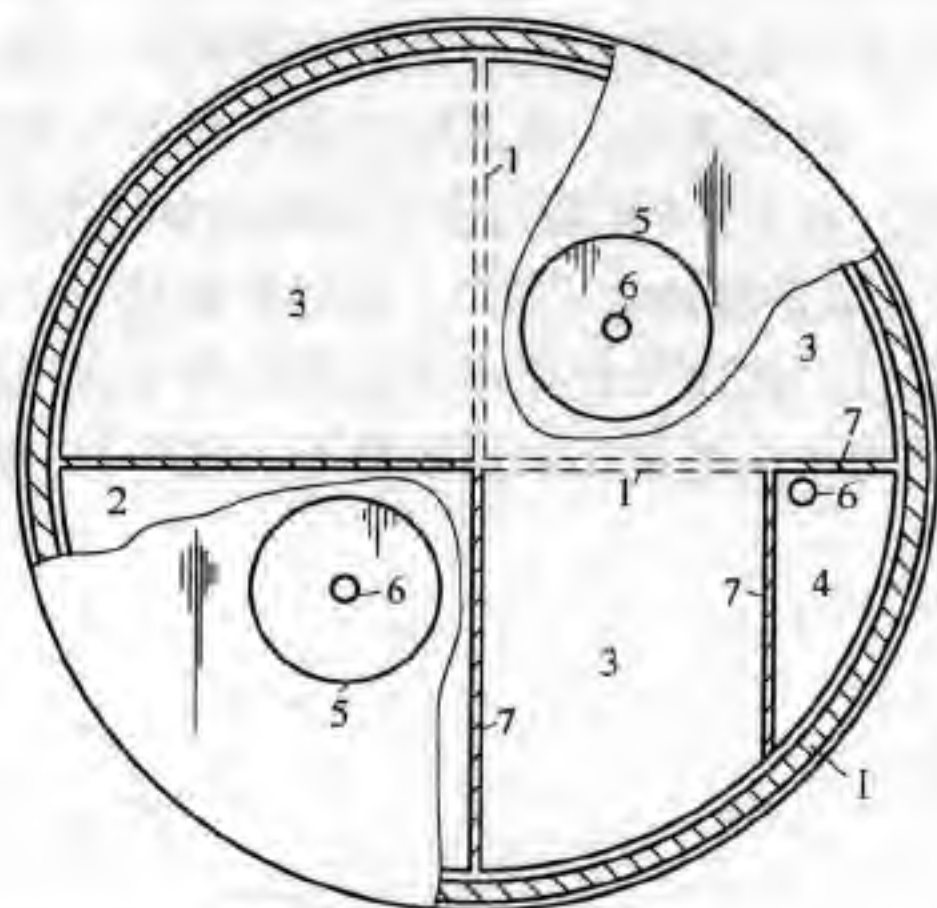


图 7-20 混装车上常压热溶液储存罐的俯视图

- 1—多孔缓冲板（系为减小运输过程中液体波动影响之用的）；2—热燃料溶液储存格间；3—氧化剂盐水溶液储存格间；4—热水储存格间；
5—457mm 直径 (18in) 的人孔；
6—直径 76mm (3in) 的视孔；
7—不锈钢隔板

右) 和燃料组分溶液 (与前者保持大致相同的温度) 分别泵送到热溶液储罐的各格间内 (必要时也可在车上配制热溶液)。

下面按照图 7-19 所提供的结构图叙述混制装药过程: 输出导管 1 和 2 由储存罐的底部

连续伸展到混合器 15，储存罐中的两种热溶液通过导管 1 和 2 流入混合器 15。为防止储存罐中热溶液发生虹吸现象，在导管 1 和 2 的恰在储存罐外侧的位置上各安装有安全球阀，以便在导管 1 和 2 之一于储存罐中的液面在故障点之上而发生故障的情况下关闭该阀。这些阀在正常作业时保持开启，而在其他时间，尤其在满载的卡车向矿山运输过程中则保持关闭。导管 1 和 2 在从球阀 3 流向控制块 7、8 的全程上都装有热水保暖套。

流入混合器 15 中的氧化剂盐水溶液和燃料组分（包括乳化剂）溶液，在风动搅拌马达的高速搅拌下迅速被乳化成 W/O 型乳胶体。装在料仓 12 中的粒状硝酸铵和装在料仓 13 中的易流动的固体燃料（如燃料铝粉），通过位于仓底部标有刻度的闸门 10 和 11 流入混合器 15 中。必要时，微量溶液（如发泡剂溶液等）依靠风压经由小的透明聚乙烯塑料管流入混合器 15 中，它是用旋转流量计 6 来计量控制的。进入混合器 15 中的三相物料（固、液、乳）经搅拌桨的搅拌作用使其混合均匀。混制好的乳化炸药从混合器 15 流入成品料斗 16，继而经 Wilden 泵和装药软管注入炮孔中。这里必须注意，炸药从混合器 15 流入成品料斗 16 的速度应与从成品料斗 16 到 Wilden 泵的平均排料速度相同。成品料斗 16 中的料位太高或太低，对装药都是不利的，因此使泵运转得当，并保持成品料斗 16 的料位适当是操作人员必须努力做到的一项重要任务。

应该指出，该混装车中全部以压缩空气为动力，而不是采用液压和电动装置。通常采用一台 R5CFM 螺杆式空压机为如下各种作业提供压气：自动装置、热溶液输出导管 1 和 2、微量液体管 4 和 5、固体物料储仓上的振动器、搅拌器、Wilden 泵、卷筒以及一根压气软管。此压气软管用于从装药管中吹出乳化炸药，也可用来清扫。这种以压缩空气为全部动力是该混装车的重要特点。图 7-21 为各种作业的压气系统布置图。

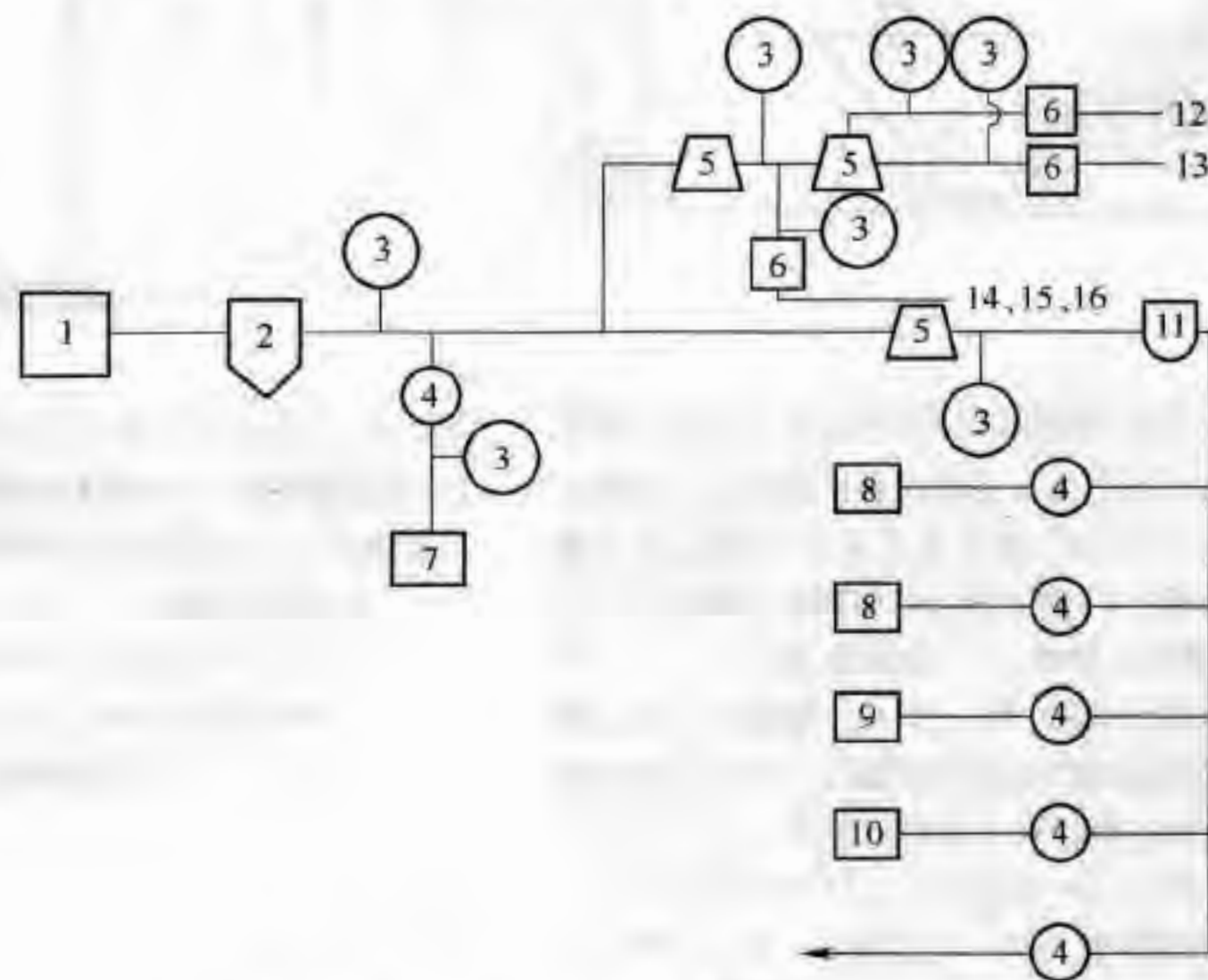


图 7-21 混装车上压气系统布置图

- 1—空压机；2—过滤器；3—压力计；4—球阀；5—压力调节器；6—逆止阀；7—Wilden 泵（或其他型号泥浆泵）；8—振动器；9—混合器；10—卷筒；11—润滑器；12—热燃料溶液储存格间；13—氧化剂水溶液储存格间；14—热水储存格间；15、16—微量溶液储存罐

就压力控制而言,热溶液的压力驱动是最关键的,因为燃料溶液和氧化剂溶液的流速随驱动压力变化而改变,因而炸药的组成也会随之改变,这是所不希望的。这些液体的有效驱动压力由两种压力决定:储罐的每个格间顶部液面之上的空气压力 P_2 和液体压力 P_1 。重要的是使每种热溶液、储存罐中的总压力 $P_2 + P_1$ 在泵送的所有阶段都保持不变。然而 P_1 与密度 ρ 和热溶液管入口之上燃料溶液和氧化剂盐水溶液的高度 h 的乘积成正比。因此压力计必须以存在于压气管出口端的压力($P_2 + P_1$)为依据。为使这个压力对燃料溶液和氧化剂盐水溶液两者都一样,每个压气管出口的标高和储罐外每个液流管入口的标高必须全部相同。另一方面,这些标高全一样实际上是不必要的,而只要相对于其他每个管路的任何差值保持不变,管路1和2中驱动液体的相对压力就将固定在给定的压力值上,而图7-21中的5的调定值即与所加压力无关。达到这一要求的最好办法是把所有四个液体管子固定在接近于离储存罐底的同样深度的位置上。这样,只要两者通过一个共同调节器5(图7-21)驱动,各压力计上的压力读数总是相同的。如果对于具有不同水量和不同深度的炮孔进行泵送装药时,通常就需要采用不同的流变性和密度的炸药。这很容易通过改变乳化剂和密度调整剂的用量来达到。

7.3.3 BCRH-15 型乳化炸药现场混装车

7.3.3.1 BCRH 系列乳化炸药现场混装车简介

该系列混装车是山西省长治矿山机械厂引进美国埃列克化学公司(Ireco Chemicals)的混装车制造技术,经消化吸收后设计制造的,共有8t、12t、15t、25t四种吨位的车型。该系列混装车的总体结构如图7-22所示。

BCRH 系列乳化炸药现场混装车可现场混制纯乳化炸药和最大加30%干料的两种乳化炸药。水相、油相、敏化剂的配制在地面站进行。而乳胶基质的乳化、干料的混合、敏化在车上进行。车上配的乳化器采用低转速、大间隙设计。该车广泛应用于大中型露天开采装填有水炮孔作业,炮孔直径在100mm以上。装药前在地面站把有关原料加在车上的相关容器中,然后驶到爆破现场。

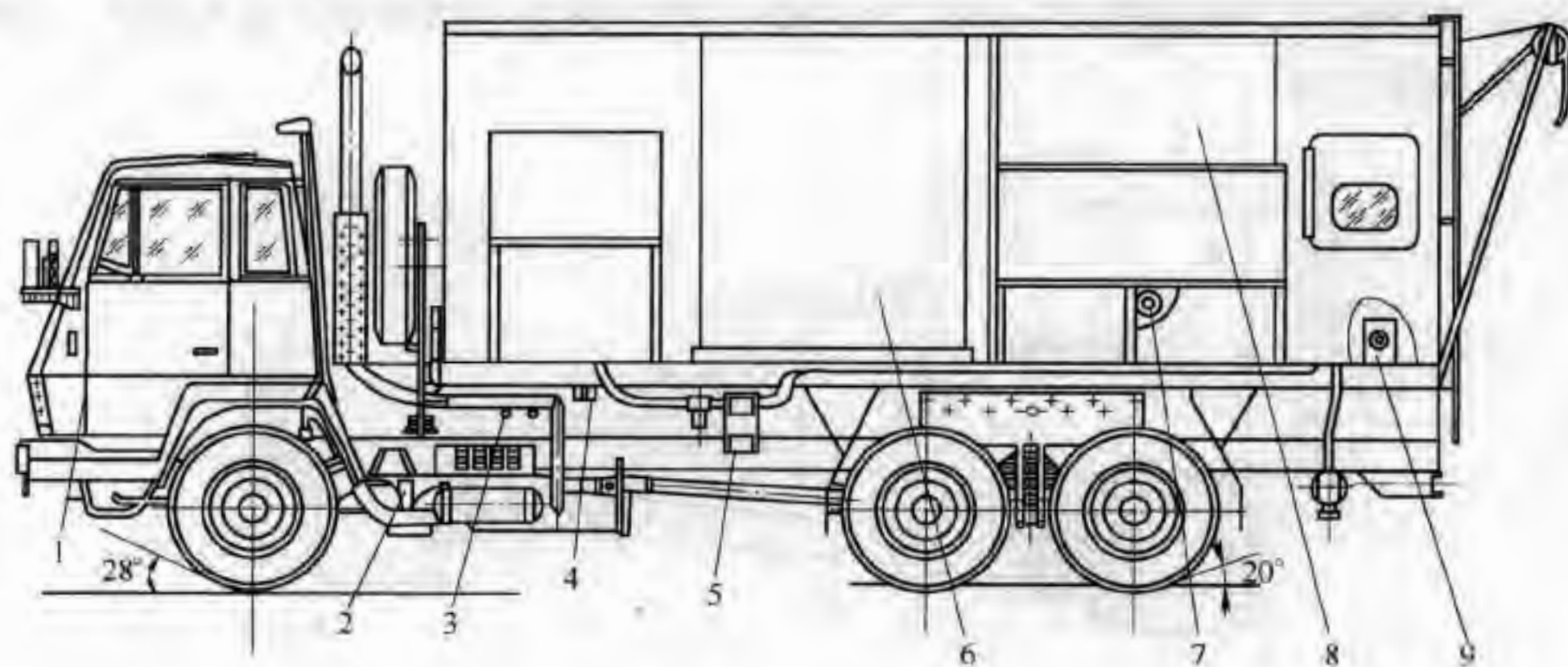


图 7-22 BCRH 型混装车

- 1—汽车底盘; 2—动力输出系统; 3—液压系统; 4—电气控制系统; 5—燃油(油相)系统;
6—乳化(水相)系统; 7—水气清洗系统; 8—干料配料系统; 9—水暖系统

现场工作时,启动取力器,在计数器上输入炮孔的装药量,按下启动按钮,各配料和混制机构开始工作。乳胶基质的现场制备和装填参见“7.2.1 可泵送的脂膏状乳化炸药”小节中的生产工艺部分。

7.3.3.2 BCRH-15 型混装车的构成系统

该型车是选用中国-斯泰尔 1491/280.043/6×4 重型汽车改装而成的,所有部件都装在汽车上。该混装车的主要技术性能参数如下:

空车重	15t
载药量	15t
干料箱容量	3.3m ³
溶液箱容量	7.57m ³
燃油箱容量	0.9m ³
清洗水箱容量	0.3m ³
装药效率	200~280kg/min
装药计量误差	≤±2%
汽车底盘	1491/280.043/6×4 中国-斯泰尔
发动机功率	205kW
外形尺寸(长×宽×高)	9323mm×2450mm×3690mm

混制乳化炸药的动力来源于汽车发动机,车上的2个驱动器驱动2个油泵,2个油泵分别驱动车上所有的液压马达,液压马达带动配料机构、混装机构和泵送机构等运动部件进行运转。

BCRH-15 型混装车的各个构成系统如下。

A 动力输出系统

该型混装车的动力输出系统是由取力器、传动轴、泵支架组成,它是整个装药系统运转的动力来源。其作用就是汽车把发动机的变速器的动力传递给 PVB45 和 PVB29 两个主油泵。由于选用的中国-斯泰尔汽车底盘有两种不同形式的变速箱——富勒系列变速器的变速箱和 ZF5S111GP 变速器的变速箱,所以动力输出系统的结构形式也有两种,分别示于图 7-23 和图 7-24。

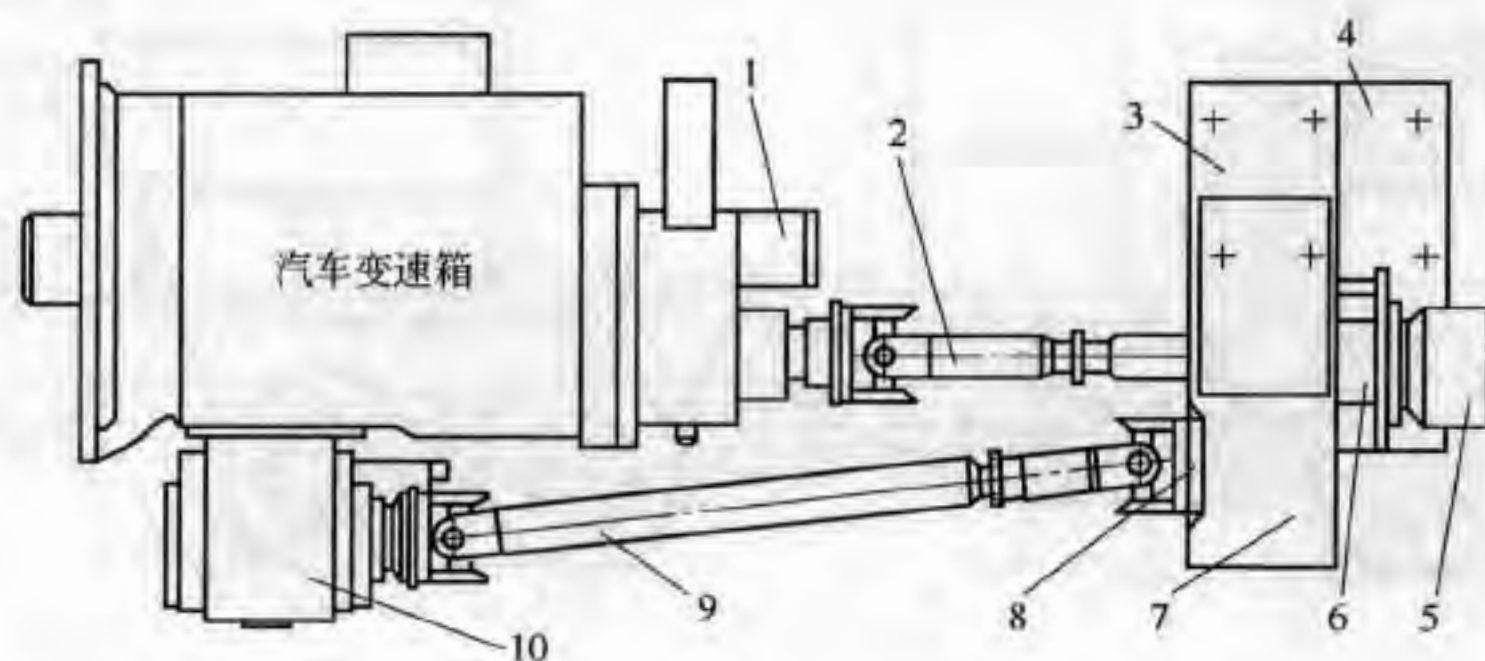


图 7-23 BCRH-15 型混装车富勒系列变速箱的动力输出系统

1—后取力器; 2—万向传动轴; 3—PVB45 油泵支架; 4—PVB29 油泵支架; 5—PVB29 油泵;
6、8—联轴节; 7—PVB45 油泵; 9—万向传动轴; 10—低取力器

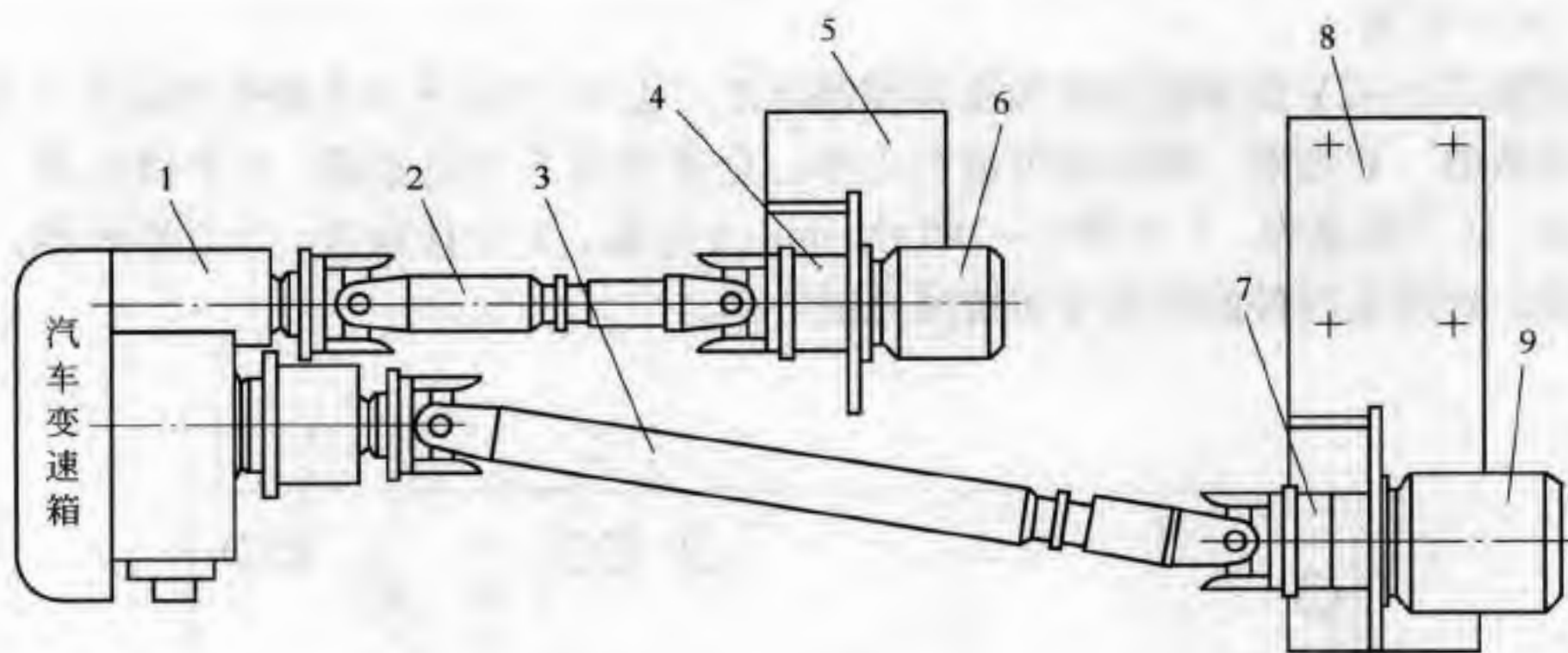


图 7-24 BCRH-15 型混装车 ZF5S111GP 系列变速箱动力输出系统

1—取力器；2, 3—万向传动轴；4, 7—联轴节；5—29 加仑油泵支架；
6—29 加仑油泵；8—45 加仑油泵支架；9—45 加仑油泵

B 液压系统

BCRH-15 型混装车液压系统通过电气系统的控制可以对整车达到自动控制的目的，是保证整车混制装药性能的先决条件。液压系统原理示于图 7-25。

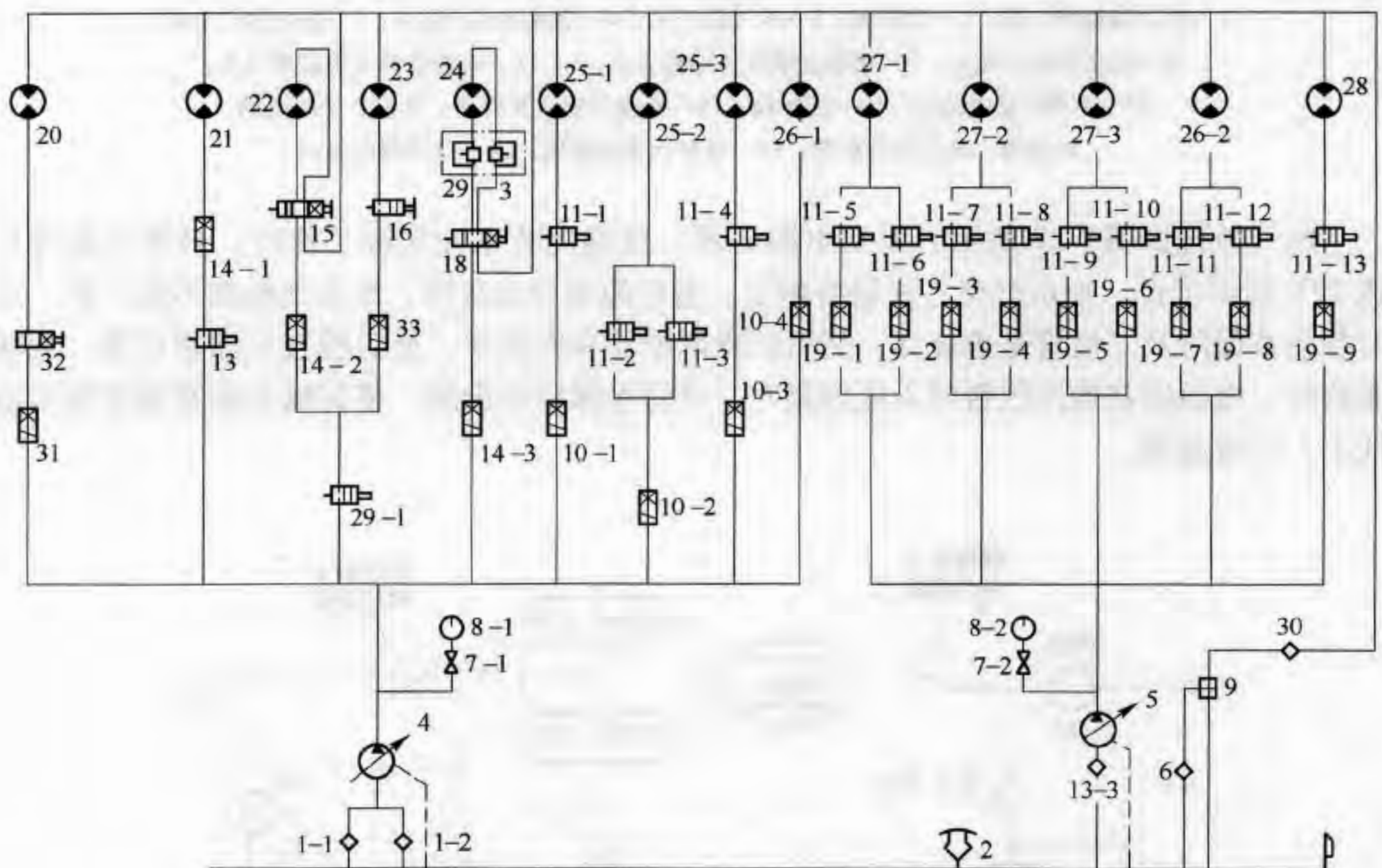


图 7-25 液压系统原理

1—吸油滤油器；2—空气滤清器；3—液位温度指示计；4—PVB45 轴向柱塞泵；5—PVB29 轴向柱塞泵；
6—散热器；7—压力表开关；8—压力表；9—温度控制阀；10, 13, 15, 18, 31, 32—流量控制阀；
11, 12, 16—换线马达；14, 17, 33—手动换向阀；19, 22, 25—齿轮马达；20, 21, 23, 26, 27—换线马达；
24—液压振动器；28—回油滤油器；29—节流阀；30—运动锁定阀

C 电气系统

该混装车由 12V 的直流蓄电池提供控制电源。由 21 个钮子开关操作各液压（电磁阀）马达、计数器、累加器、制动器等工作进行工作。全车共有 5 个电磁阀，6 个继电器，6 个转速感应头，4 个转速表，1 个 200 ~ 280 次/min 发生器，2 个计数器，2 个累加器，2 个电阻等组成。这些电器件的位置分布情况见图 7-26。

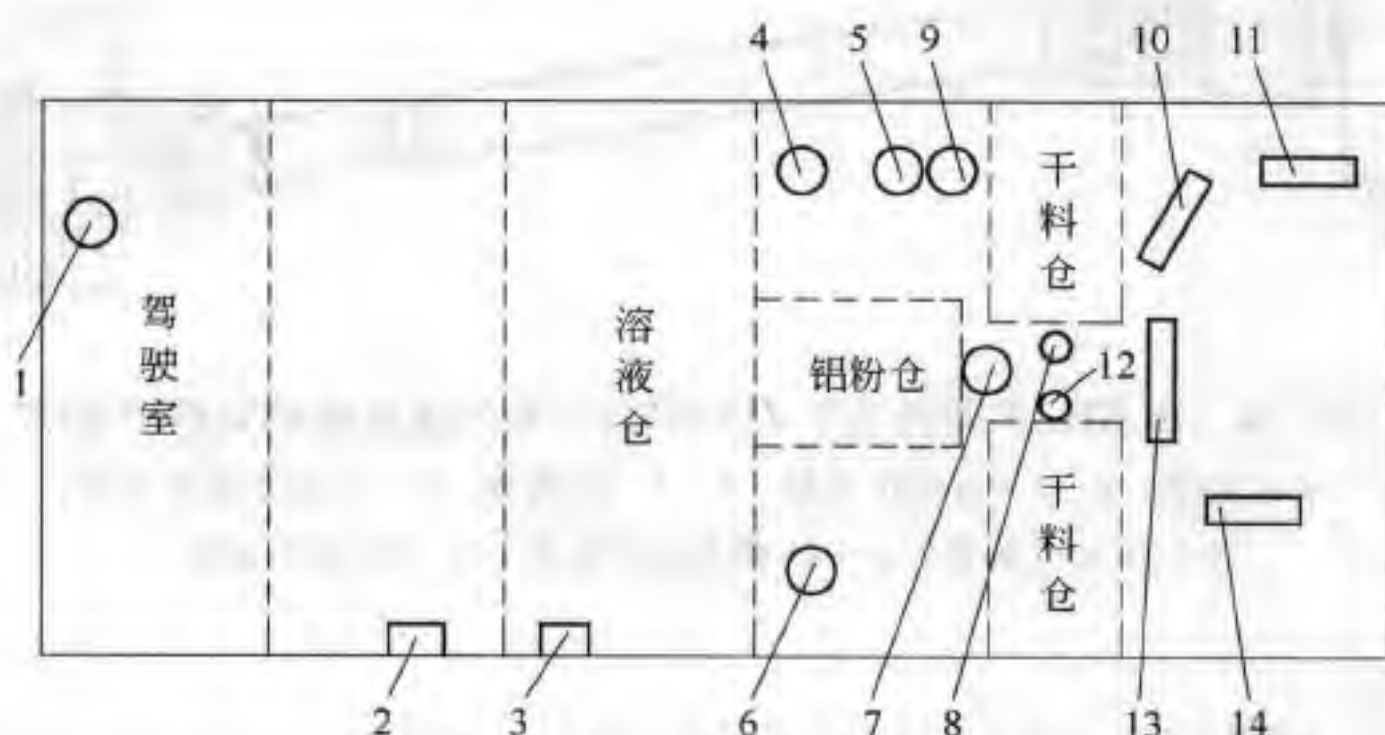


图 7-26 电气位置分布图

- 1—紧急制动继电器；2—蓄电池；3—电气总开关；4—溶液泵感应磁头；5—乳化器电磁阀；
6—乳化器感应磁头；7—铝粉仓螺旋传感感应头；8, 12—硝酸铵料仓螺旋感应头；
9—MONO 泵电磁阀；10—控制阀；11—接线分配盒及溶液、燃油、干料仓的
电磁阀、流量调节旋钮；13—微量元素电磁阀；14—振动器电磁阀

电气原理如图 7-27 所示，根据电路原理，现场混装车在实际工作时，只要电源输出达 12V 即可工作。指示灯亮，表明有输出。若电源部分出故障，则其他机构不能工作。此时要检查保险及二极管是否烧坏，然后检查继电器和电阻丝，最后检查三端稳压管。现场制药时，电源因其他原因暂时不能修复时，可将电源稳压拆除，将其输出端直接接到蓄电池上，以应急用。

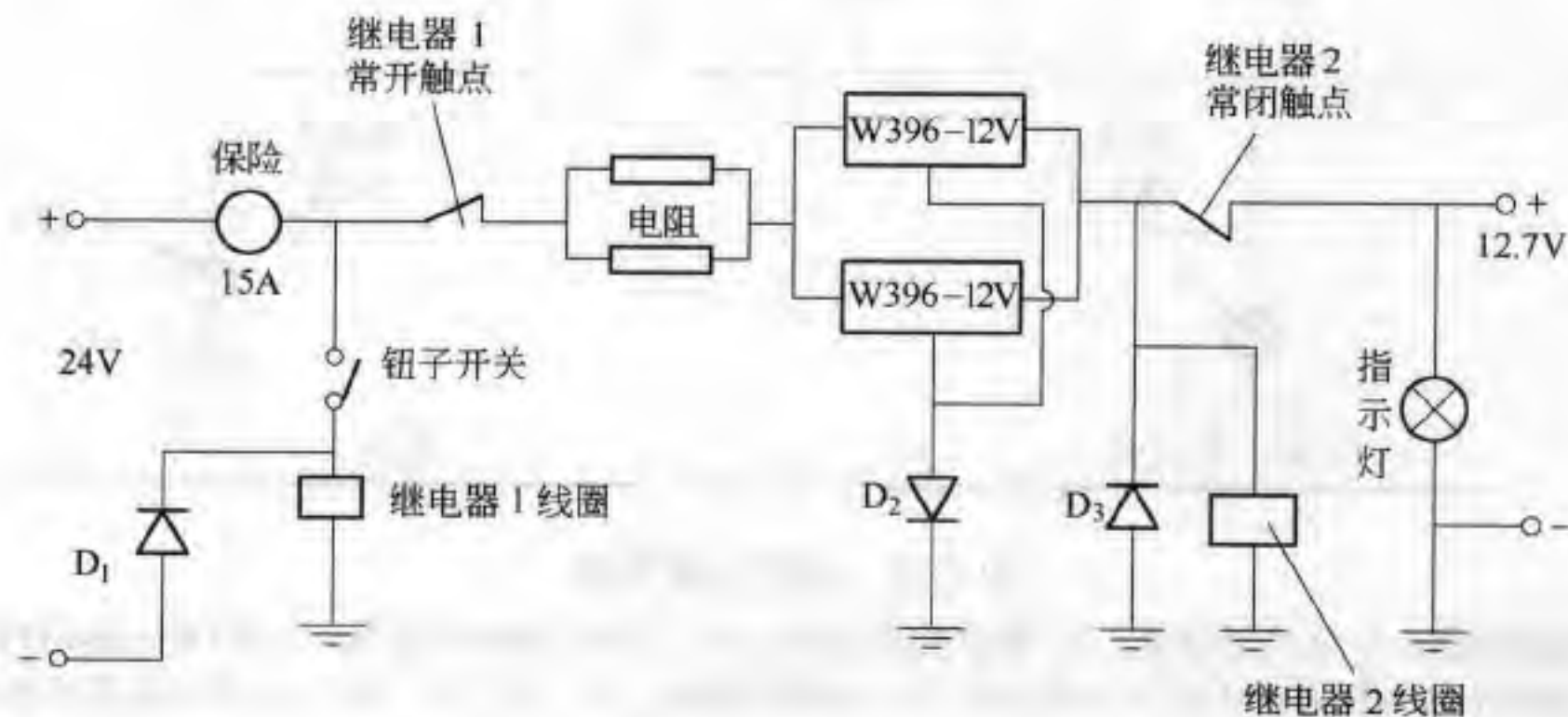


图 7-27 电气原理图

E 燃油系统

该系统是形成乳化炸药的一个必要条件，主要包括燃料油油箱、滤油器、燃油泵、流量计及耐油胶管等，其示意图如图 7-29 所示。

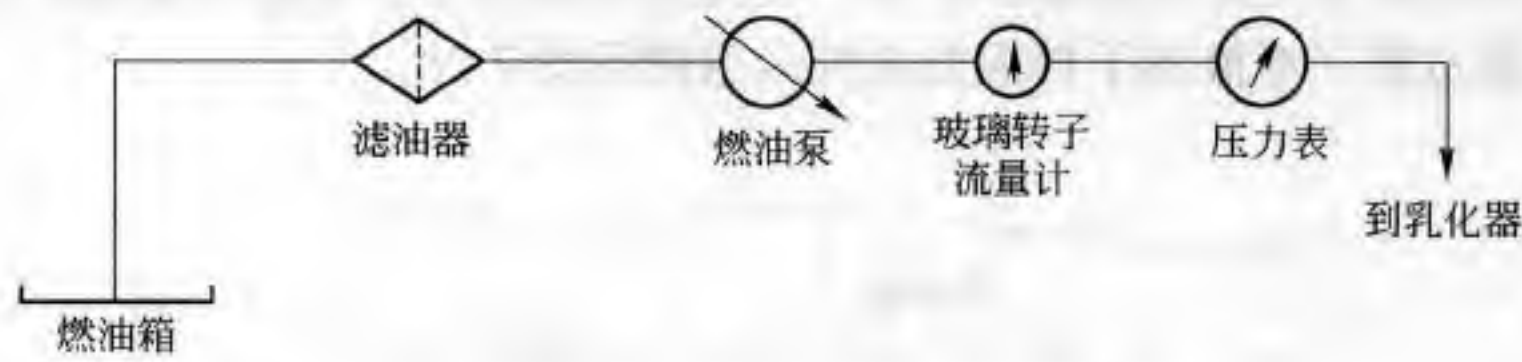


图 7-29 燃油系统示意图

7.3.3.3 BCRH-15 型混装车的生产工艺

A 生产工艺流程

车制乳化炸药采用连续式生产工艺，分为地表配套设施和混制装药车两个部分，其生产工艺分别如图 7-30 和图 7-31 所示。其油相、水相和发泡剂溶液均在地面站的油相罐、水相罐和发泡溶液槽中制备。其中投料比例、加热温度和搅拌时间等工艺参数，按照工艺设计要求完成。然后将三种原料溶液分别泵送至 BCRH-15 型炸药车的对应料箱中。多孔粒状硝酸铵由皮带输送机送入炸药车的干料箱。BCRH-15 型乳化炸药车装满原料后，驶往露天采场。根据采场每个炮孔设计装药量和炸药品种的要求，启动机械，现场制药，并将乳化炸药通过输药管泵入炮孔。

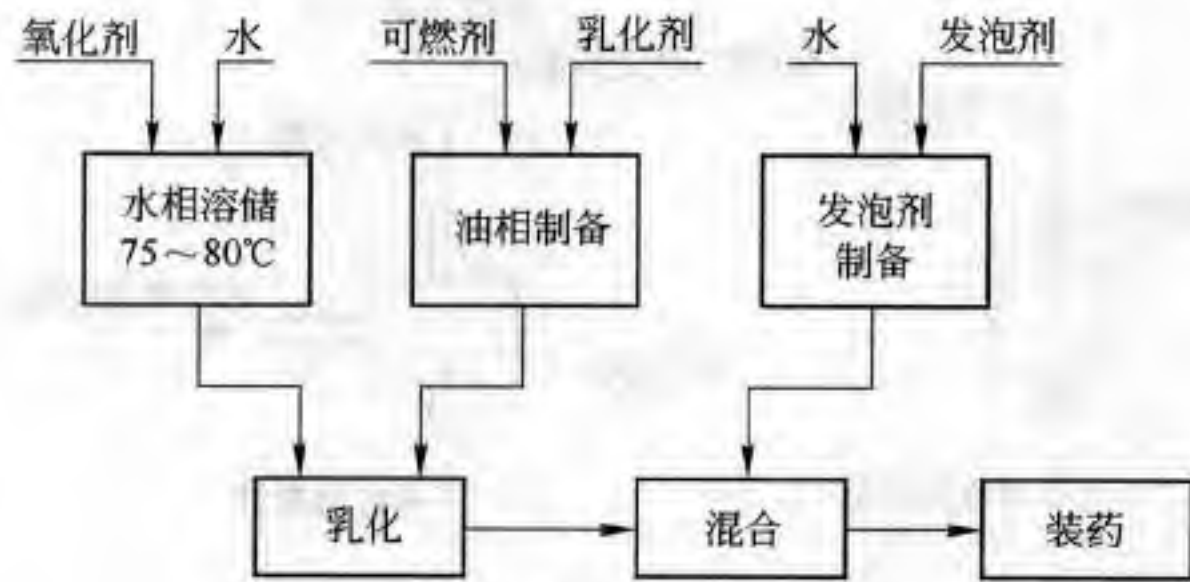


图 7-30 生产工艺示意图

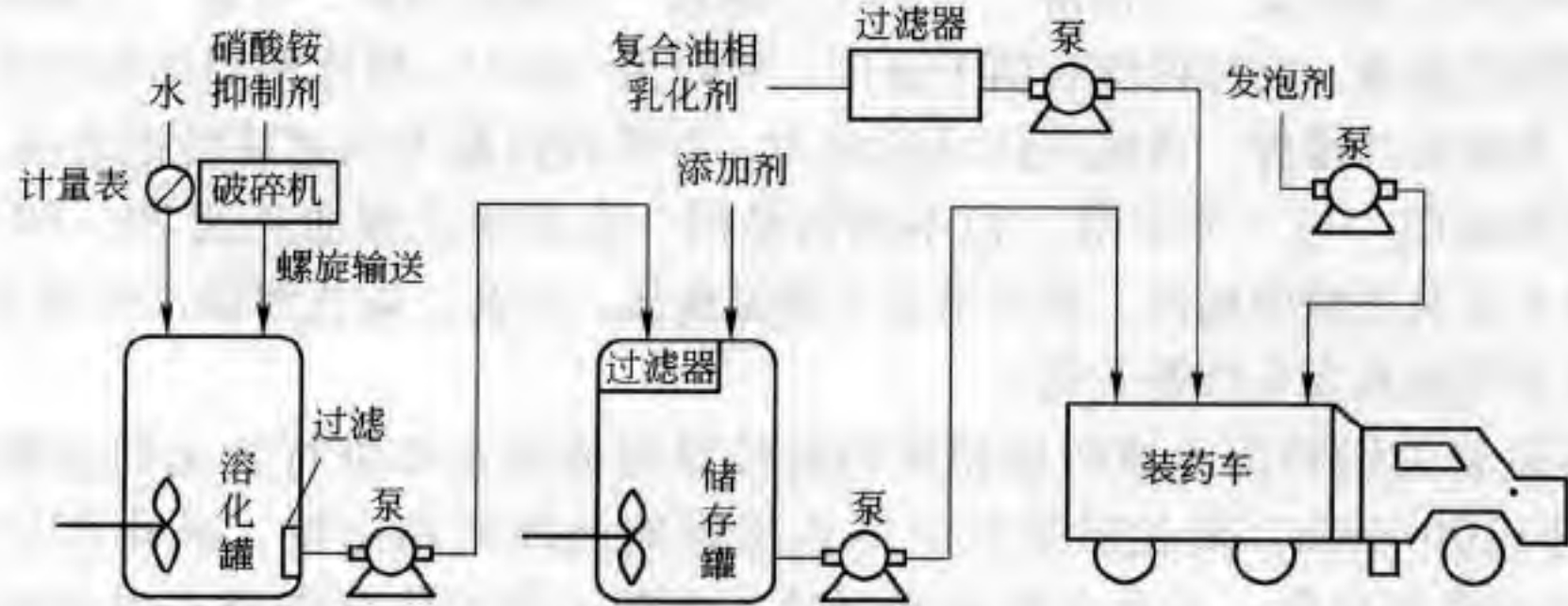


图 7-31 地面站生产工艺流程

B 各组分的制备和输送

a 水相溶液的制备和输送

水相配制工艺流程如图 7-32 所示。按照炸药配方, 先将一定量的热水通过流量计加入溶化罐, 打开蒸汽加热, 并开动搅拌器, 这一部分水加热至 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 时, 启动粉碎机破碎硝酸铵。破碎后的硝酸铵通过螺旋输送机输送到溶化罐中进行溶解, 当罐内温度降低到 40°C 时, 停止加硝酸铵。这样反复多次, 直至把规定的硝酸铵全部加完并溶解。

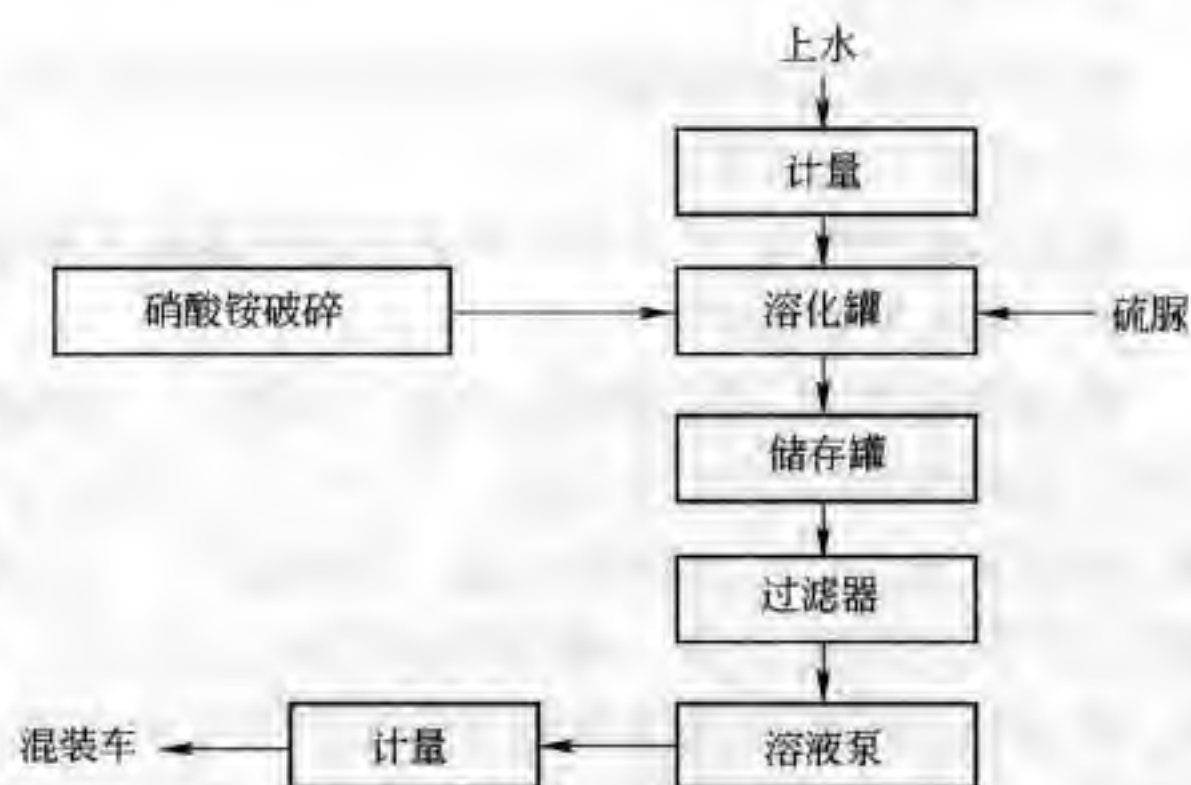


图 7-32 水相配制工艺流程图

当温度升到 $75 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 时, 将硫脲加入溶化罐内升温至 $80 \sim 85^{\circ}\text{C}$, 取样进行质量检测 (析晶点和 pH 值)。通过加水或硝酸铵将析晶点调到规定的数值范围内; 通过加酸或碱将 pH 值调到规定的数值范围内。然后再把水相溶液泵送到储存罐内, 保温 $80 \sim 85^{\circ}\text{C}$ 待用。

水相输送前必须检查水相罐中水相温度是否在 $80 \sim 85^{\circ}\text{C}$ 之间, 如不符合要求, 应予以升温或降温, 输送通过软管将溶液泵送到混装车水相罐内。

b 油相材料制备和输送

油相配制工艺流程如图 7-33 所示。将柴油和机油根据需要通过计量加入到油相制备罐内。经加热箱预热后 (预热至 30°C , 但不准超过 60°C) 的乳化剂 Span-80 根据炸药配方加入到油相罐内, 开动搅拌器搅拌均匀即可泵入到混装车上的燃油箱内。

c 发泡剂制备和输送

发泡剂配制工艺流程如图 7-34 所示。按照炸药配方的要求, 将水和亚硝酸钠加入发泡箱内, 开动搅拌器, 混合均匀后泵送到混装车上发泡剂箱内。

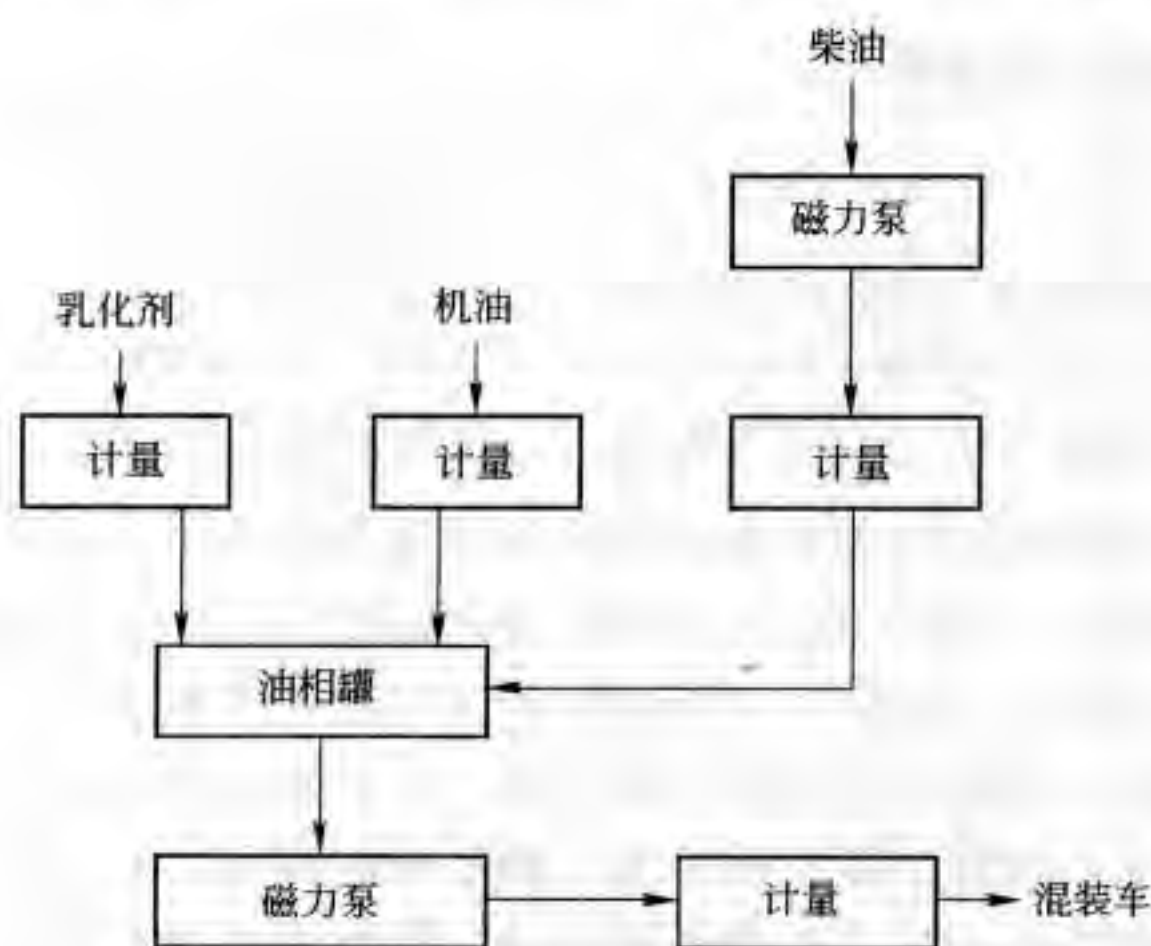


图 7-33 油相配制工艺流程图

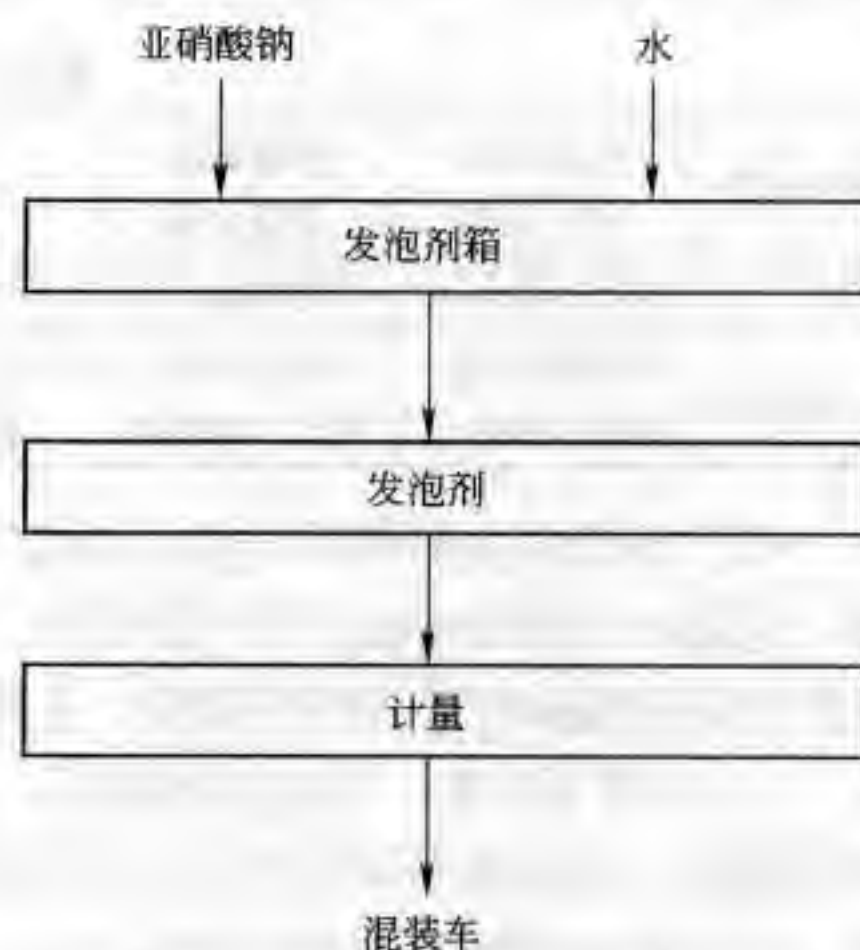


图 7-34 发泡剂配制工艺流程图

d 干料上料

粒状硝酸铵经溜槽直接进入混装车的干料仓内。

C 乳化炸药的制备

乳化炸药的制备在“7.2.1 可泵送的脂膏状乳化炸药”小节中已作介绍,这里不再赘述。

D 现场质量控制

现场质量控制是保证炸药质量合格稳定,与爆破效果和矿岩采剥成本直接相关的重要环节,无论炸药的配方多合理、生产工艺多先进,如果没有一套行之有效的质量控制手段,同样无法生产出合格的产品。实践证明,只有通过全面的现场质量控制,才能保证车制乳化炸药的质量合格。现场质量控制主要包括:水相溶液质量控制、油相溶液质量控制、产品质量控制和混装炸药车的校准等几个方面。其中水相溶液的质量控制,包括析晶点检测、溶液 pH 值的控制和溶液温度的控制;产品质量控制包括密度的测定和乳胶流变性和稳定性的观察。以下着重介绍水相析晶点的控制、产品质量控制和混装炸药车的校准。各项质量控制参数的优化,还有待于进一步研究。

a 水相析晶点的控制

取溶化罐内完全溶解的硝酸铵溶液,测定析晶点。当达到要求时(不同配方的析晶点略有差别),说明基础组分配比正确,否则依据公式(7-12)计算硝酸铵含量,然后按实际配方要求进行调整。

$$Y = 62.48 + 0.294X \quad (7-12)$$

式中 Y——硝酸铵的含量,%;

X——析晶点,℃。

b 产品质量控制

(1) 密度的测定。测定乳胶的初始密度和最终密度是控制现场装药质量的一个重要手段。若乳胶最终密度过大,炮孔底部炸药能量过于集中,顶部岩石不能得到充分破碎,易产生大块,有时还会产生拒爆;若密度过小,底部岩石得不到充分破碎,易产生根底和飞石。用密度杯直接测量,有时也通过测量炮孔的充填高度进行间接测量。当炸药密度出现某些异常现象时,必须及时采取相应处理措施,具体情况见表 7-37。

表 7-37 密度异常处理方法

异常现象	乳胶最终 密度太高	乳胶最终 密度太低	发泡反应 速率太快	发泡反应速率太慢	初始热杯密度比未发泡 乳胶的规定值低或高
原 因	发泡剂量不足	发泡剂量太多	pH 值低或温度高等	pH 值高或温度低等	氧化剂溶液的配方有误
处理措施	调整滴流器, 发泡剂量加大	调整滴流器, 发泡剂量减小	检查(增加) pH 值, 保持规定温度	检查(减少) pH 值, 保持规定温度	不能使用,拉回地面站,对 水相溶液进行质量控制

(2) 乳胶流变性和稳定性的观察。乳胶制成后立即呈现的状态往往能够提示出其稳定性。这是由于黏度和流变性与稳定性、泵送压力、抗水性能、保持气泡的能力有关,这些特性在预装药爆破时显得特别重要,在现场装药时,如有如下一些现象,应及时采取措施,即:

1) 乳化不完全:在制成成品后,发现有未被乳化的氧化剂溶液,并立即出现结晶或析晶现象。其原因可归结为有化学杂质、水相溶液温度过低、油相和水相的比例不对等几种,因此在地面站将制备好的溶液泵入到炸药车内时,必须经过过滤,且混装车混制炸药时溶液温度不得低于 70℃。

2) 结晶: 在整个乳胶母液中散布有晶体是产品离析的表现, 手触摸乳胶有磨砂的感觉, 主要是油相指标不合格或炸药车乳化器转速过低等因素引起的。强烈的结晶作用会导致全部析晶, 从而使乳化炸药的抗水性能受损, 爆炸性能大大降低, 如果出现这一现象则不能预装药。

3) 结皮: 乳胶基质表面形成一层结晶表皮是不稳定的又一表现, 对于现装现爆的使用方式而言, 有一定厚度的结皮是允许的, 这种现象可能是混入杂质等原因造成的。

4) 黏度异常: 乳胶基质太稀会引起炮孔塌落、漏气、稳定性降低等问题; 反之, 乳胶基质太稠则会引起设备难以承受的泵送压力。产品的黏稠度, 很大程度上取决于加工工艺参数和配方。可以通过泵送压力来观察乳化炸药的黏度, 以便及时发现异常偏差。

c 混装车的校准

混装车的校准包括: 计算器的校准、乳化器转速的校准、溶液计量仪表的校准、化学添加剂计量仪表的校准等几个方面。尤其是计量系统的校准, 更要严格进行。这是由于, 倘若混装车计量有误差, 就会改变炸药组分配比, 从而影响乳化炸药质量。例如: 装药车通过液压系统来输送炸药的各组分, 使用一段时间后, 其水相和油相的输送管路或多或少都会存在杂质, 容易卡住油相流量计的浮子, 导致油相组分减少, 乳胶性能不稳定。因此, 必须定期对混装车计量系统进行清洗和严格的校准, 对车上制药设备的工况进行设定和调整, 校核物料流量, 确保水相物料和油相物料准确计量和输送, 同时保证生产设备可以满负荷运行, 使制备的乳化炸药性能稳定可靠以达到技术标准。若在装药过程中出现问题, 操作人员确信存在校准错误, 则应立即进行校准。

7.3.4 BCJ 系列中小直径乳化炸药混装车

7.3.4.1 简述

用于露天大直径炮孔爆破作业的现场混装乳化炸药技术及其装药车, 已在国外矿业技术发达的国家获得广泛应用。而在国内外更多以中小直径炮孔爆破为主的地下矿山、中小型露天矿山和其他土岩爆破工程中, 目前仍普遍采用人工装药方法, 用炮棍将卷装炸药一支一支地捅入炮孔, 装药劳动强度大, 效率低, 炮孔装填耦合性差, 直接影响爆破效果, 作业安全性也不高。虽然有少数地下矿山采用压气装药器装填粒状乳化铵油炸药或传统粉状硝铵炸药, 但压气装药技术不可避免的装药返粉问题, 直接造成装药作业面环境污染。此外, 这类炸药的爆炸有毒气体生成量较大, 不利于采掘爆破通风作业。

中小直径乳化炸药现场混装技术已广泛适用于隧道掘进、矿山采掘等现场装药, 具有操作简单、使用安全方便、炸药成本低廉、装药效率高、爆破效果好等优点。

北京矿冶研究总院炸药与爆破研究所“中小直径散装乳化炸药技术”的研究开发工作, 先后突破了一系列关键技术和关键设备难题。根据不同中小直径炮孔爆破装药作业类型, 已研制开发出 BCJ-1 至 BCJ-5 五个型号的装药车, 适合于不同的装药用途。

该系列装药车的主要技术特点有: 实现了低阻力长距离输送与炮孔内敏化成药技术; 装药操作由 PLC 自动控制完成, 计量准确, 安全可靠。液压动力系统保证整车工作平稳, 作业高效; 实现炮孔耦合装药, 大幅度提高炸药能量和炮孔利用率, 改善破碎效果, 缩短

出渣循环时间,提高采掘工程综合效率;爆破用药现用现制,确保炸药性能优良,消除炸药环境污染;爆破有毒气体生成量少,可大幅度减少地下爆破作业的通风时间。

BCJ 系列乳化炸药现场混装车装载、运输乳胶基质,在爆破作业现场采用先进的连续输送与敏化技术,在炮孔内乳胶基质才最终敏化成为炸药。该混装车的研制成功,为我国民用炸药和工程爆破行业逐步实现炸药制备与爆破应用一体化技术发展模式,奠定了技术和装备基础,并在我国民用炸药生产、应用和安全管理等方面,带来了技术进步。

BCJ-1 型地下中小直径车制乳化炸药装药车结构合理,布置紧凑,运行稳定可靠,性能优良,自动化程度高,操作简便,装药计量准确,装药效率高,具有广泛的适用性。该车采用机械式装填乳胶基质,最大限度地提高了炮孔中乳化炸药的爆轰能量,比人工装填条状药卷,具有较好的爆破效果,不仅使块度小而均匀,提高了铲装效率,而且炮孔利用率可达 96% 以上,从而能最大限度地提高爆破工程工作效率;另外,爆破效率的提高还可以改善炮孔孔网参数,减少炮孔数量,可明显地节约钻孔成本,使得该型装药车在我国公路、铁路隧道掘进,中小型露天矿的矿石采掘等领域具有明显的推广前景。该装药车装载的是乳化炸药半成品——乳胶基质,危险性小,提高了乳化炸药在运输过程中的安全程度。

BCJ-3 型装药车适合于露天矿山爆破工程,采用斯泰尔汽车底盘,外形美观,行驶平稳,乳胶基质储存量大(8~15t),现场装药速度快(60~200kg/min),操作简单,设有输药软管机械卷筒装置,方便、省力。该车工作稳定、可靠,装药量准确,爆破效果良好,已应用在湖北水布垭电站等各种爆破作业中。现场调试表明,该型乳化炸药装药车的各项性能指标达到了设计要求;车用乳胶基质配方合理,储存期较长,适合于现场装药敏化。敏化后的乳化炸药爆轰性能优良,现场爆破效果良好。

7.3.4.2 BCJ 系列乳化炸药现场混装车的结构与性能

该系列装药车总体上是由行驶底盘和炸药混装上盘两大部分组成,具体包括下列分系统:汽车底盘及动力系统、乳胶基质储存及输送系统、添加剂储存及输送系统、乳胶基质连续敏化与装填系统、液压及其控制系统、电器与自动控制系统等。

BCJ-1 至 BCJ-5 各个型号的装药车外形,如图 7-35 所示,分别适用于不同中小直径炮孔爆破装药作业,其主要技术参数列于表 7-38。各型装药车除表 7-38 中建议的主要适用范围外,也可不同程度地交叉适用于其他爆破装药作业。BCJ-5 型实际是不带自行底盘的装药机,需要其他作业车辆运送到装药作业面,特别适合于中、小断面隧道掘进爆破。

表 7-38 BCJ 系列装药车型号与主要应用领域

型 号	装载药量 /kg	装药速度 /kg·min ⁻¹	动力系统	主要适用范围(建议)
BCJ-1	600~1000	15~20	内燃—液压或电动—液压	大断面矿山巷道;铁路、公路隧道;水利水电洞、库开挖;中、小型露天矿山和采石场
BCJ-2	600~1000	15~20	内燃—液压或电动—液压	大型硐库开挖;露天高、陡边坡;悬崖、危石等特殊爆破作业
BCJ-3	8000~10000	50~200	内燃—液压或电动—液压	中小型露天矿山、采石场;其他露天土岩爆破开挖工程
BCJ-4	1500~3000	20~50	内燃—液压或电动—液压	机械化开采地下矿山;铁路、公路、水电、国防隧道开挖
BCJ-5	100~200	15~20	内燃—液压或电动—液压	中小断面巷道掘进



BCJ-1



BCJ-2



BCJ-3



BCJ-5



BCJ-4

图 7-35 BCJ 系列装药车

7.3.4.3 BCJ 系列乳化炸药现场混装车的关键技术和设备

该系列装药车的研制过程中,先后解决了一系列关键技术和关键设备难题,如中小直径散装乳胶基质新配方及其新型敏化体系;高黏度乳胶基质长距离、低阻力输送技术;静态连续敏化器;系统在线自动控制技术等。

适合于中小直径炮孔爆破作业现场混装的乳胶基质,必须具备下列基本技术性能:常温(低温)泵送性能,快速连续敏化性能,散装运输与储存稳定性,爆炸有毒有害气体生成量少。通过系列组分选择试验,成功研究开发了如表 7-39 所示的中小直径散装乳胶基质配方。在国内现有各类商品乳化炸药生产线上,适当调整工艺参数后,均能制备这种散

装乳胶基质。

表 7-39 乳胶基质配方

组 分	硝酸盐	水	乳化剂	矿物油	蜡	添加剂
含量 (质量分数) /%	76.0 ~ 83.0	9.0 ~ 13.0	1.5 ~ 2.5	3.0 ~ 4.0	0.5 ~ 2.0	0.4 ~ 0.8

乳胶基质低阻力输送与端部敏化、炮孔成药技术是中小直径散装乳化炸药现场混装的技术关键。中小直径乳胶基质在常温（或低温）下呈膏体状态，具有很高的黏度。虽然改变乳胶基质的配方可在一定范围内调节其黏度，进而改变其泵送性能，但采用常规乳胶基质泵送技术，要实现乳胶基质的长距离（一般大于 30m）输送和炮孔混装，几乎是不可能的。应用独特的“水环润滑”技术，解决了这个难题。

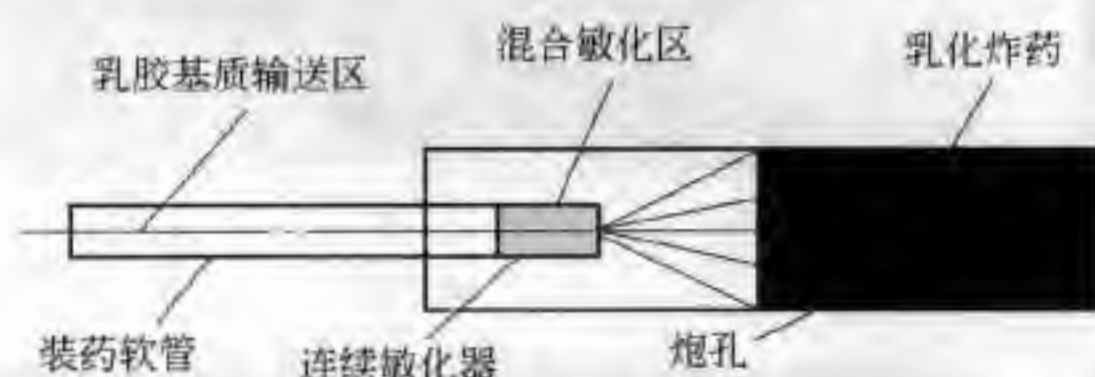


图 7-36 乳胶基质连续输送与敏化成药示意图

乳胶炸药泵送装填技术的原理如图 7-36 所示，按预先设定的配方，乳胶基质与敏化剂连续输送入装药软管中，其中敏化剂由乳胶泵带动的敏化剂小泵输送到装药软管内壁起到润滑作用，然后在喷嘴处的静态敏化器使乳胶体和敏化剂进行充分连续地混合，最后进入炮孔，在炮孔内最终敏化成为乳化炸药，提高了爆破施工的安全性。乳胶基质连续输送与敏化系统的工作压力一般为 0.6 ~ 1.0MPa。乳胶基质在炮孔内敏化成药时间为 3 ~ 10min。

乳化炸药泵送装填技术的原理如图 7-36

所示，按预先设定的配方，乳胶基质与敏化剂连续输送入装药软管中，其中敏化剂由乳胶泵带动的敏化剂小泵输送到装药软管内壁起到润滑作用，然后在喷嘴处的静态敏化器使乳胶体和敏化剂进行充分连续地混合，最后进入炮孔，在炮孔内最终敏化成为乳化炸药，提高了爆破施工的安全性。乳胶基质连续输送与敏化系统的工作压力一般为 0.6 ~ 1.0MPa。乳胶基质在炮孔内敏化成药时间为 3 ~ 10min。

静态连续敏化器是实现中小直径乳化炸药现场混装的一个关键装置，其精巧的结构设计，可有效保证乳胶基质与敏化剂的连续均匀混合。

图 7-37 为炮孔装填示意图。在装填炸药前，先用装药软管把起爆体推送到炮孔底部，然后从孔底注入药剂，输药管边注药边被自动推出孔外。

在地面站或配送站装载乳胶基质及敏化剂后，BCJ 型中小直径乳化炸药装药车即可直接驶入装药作业现场，并根据爆破设计要求进行现场混装作业。设定炮孔装药量后，车载 PLC 控制系统就可自动启动各个工作分系统协同动作，自动完成每个炮孔的装填作业，并存储、显示每个炮孔的装药量与累计装药量。装填作业效率在 15 ~ 200kg/min 范围内可调，装药计量误差小于 1%。在现场混装作业过程中，PLC 对装药车关键工作系统实施在线监控，一旦出现超过设定参数的异常情况，整个系统会立即自动停车，以确保现场混装作业的安全。

7.3.4.4 BCJ-1 型装药车工作原理

A 输药和装药工作原理

装填工作开始后，由乳胶输送泵将乳胶基质按工艺要求通过一根内径 29mm、长度 30m 的高压软管（或更长）自动泵入炮孔中；同时，装药工艺所需的润滑剂溶液在工地现场配制，由计量泵按照比例同步地将润滑剂溶液泵入炮孔中。这样的装填工艺不仅能保证整个装填工作的先进

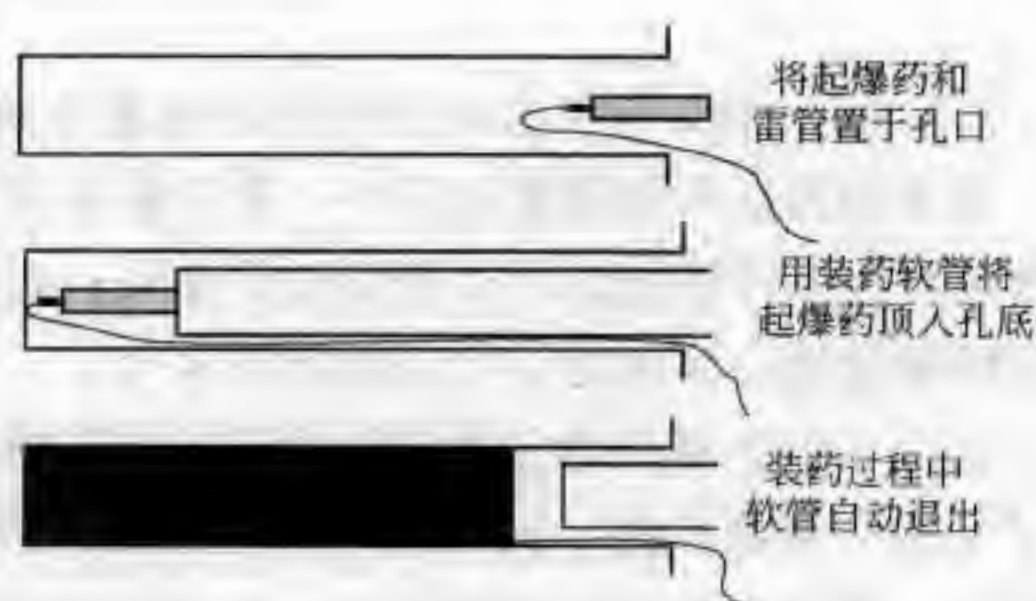


图 7-37 炮孔装填过程示意图

性,而且极大地提高了装药过程中的安全性,符合我国民爆行业的安全规范,其工作原理见图 7-38。

B 液压系统工作原理

液压系统是该装药车的一个重要组成部分,它设计完善、工作可靠,是中小直径车制乳化炸药装药车在各类型工地正常使用的可靠保障。在装药车装填过程中,乳胶泵和润滑剂泵需要反复启、停,便于移动装药软管将乳胶基质装入同一工作面不同位置的炮孔中;每个炮孔的装药精度要求输送泵体自始至终保持匀速转动,因此采用液压马达作为泵体的驱动装置是最佳选择,而液压马达的动力则来自于液压系统中的液压油泵。通过液压系统中的各个执行元件可以很容易地控制两个泵体的启、停动作以及控制泵的输送流量,如将液压系统中的电磁换向阀的电信号与自动控制箱中的相应马达的启停按钮相连接后,可以控制相应马达、泵体的旋转;另外,控制系统程序设计时,将控制系统中设定的每个炮孔装药量与泵体的旋转时间相联系,能够实现两套泵体动作的自动控制。

在液压系统中设计有流量调节阀即流控阀,通过调节流控阀,可以改变输入不同马达的液压油流量,以改变马达的转速,从而可对乳胶泵和润滑剂泵的输送量进行调节,以适应装药车在不同爆破工地的装药量要求,这也是该新型装药车可以分别在隧道小硐室和中小型露天矿采掘现场使用的原理。该装药车装药的工艺液压系统原理图如图 7-39 所示。

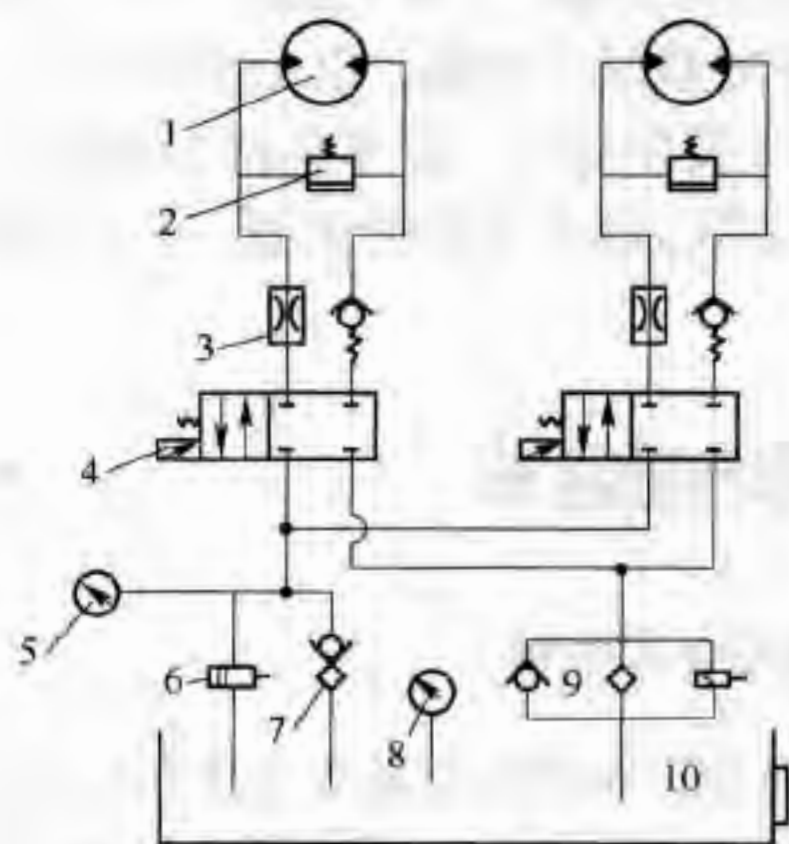


图 7-39 液压系统原理图

- 1—液压马达; 2—制动阀; 3—流控阀;
4—电磁换向阀; 5—测压表; 6—溢流阀;
7—吸油滤油器; 8—温度表; 9—回油
滤油器; 10—液压油箱

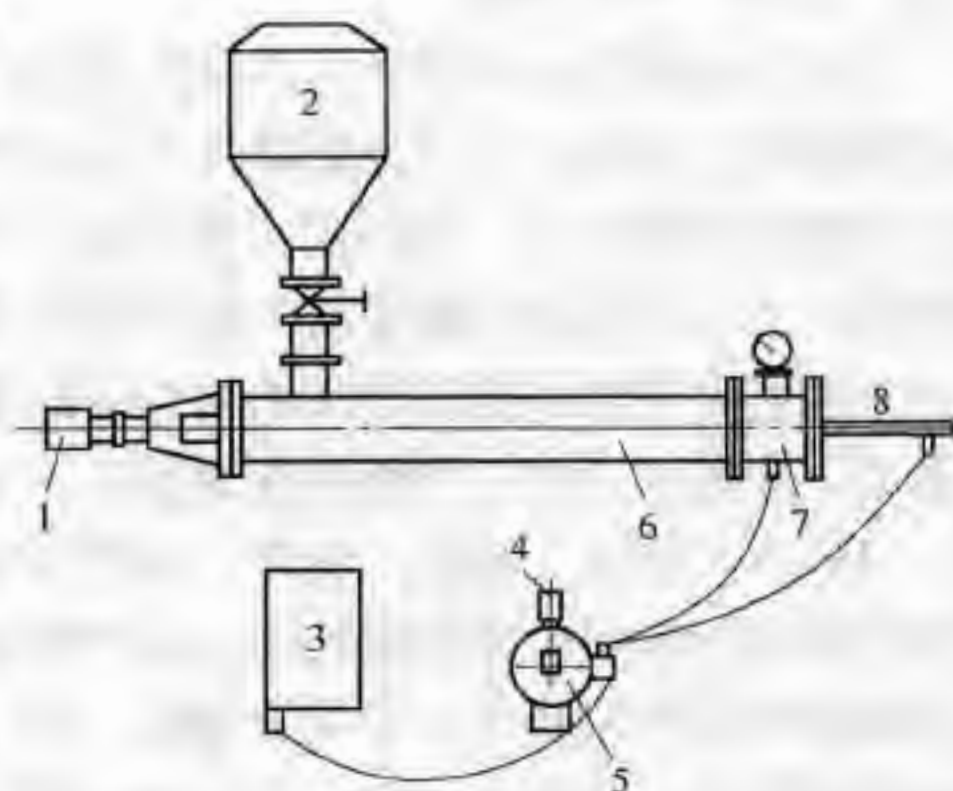


图 7-38 装药车工作原理图

- 1—乳胶泵马达; 2—乳胶基质储罐; 3—润滑剂箱;
4—润滑剂泵马达; 5—润滑剂泵; 6—乳胶输送泵;
7—测压件; 8—输药软管

C 液压油流量设计

根据该台装药车乳胶泵送流量 ($80\text{kg}/\text{min}$) 的条件,选用转速 $299\text{r}/\text{min}$ 的乳胶泵,该泵的性能参数为:吸上高度 7.5m 、扬程 120m (水柱)、轴功率 1.55kW 、流量 $4.28 \sim 2.54\text{m}^3/\text{h}$ 。该乳胶泵的驱动扭矩为 $104\text{N} \cdot \text{m}$,因此应选用扭矩 $100\text{N} \cdot \text{m}$ 的油马达,在设计中,选用了一台理论排量为 $30\text{L}/\text{min}$,最大工作压力为 15MPa 的液压马达。

与乳胶泵相配的润滑剂泵选用了一台小排量的精密计量泵,它的性能参数为:直径 25mm 、流量 $32 \sim 60\text{L}/\text{h}$ 、配带电机 1.55kW 、排出压力 $1.2 \sim 3.2\text{MPa}$ 、转速 $135\text{r}/\text{min}$ 。它的驱动马达选用了一台齿轮马达,该马达转速 $1000\text{r}/\text{min}$,最大排量为 $10 \sim 25\text{L}/\text{min}$,工作压力为 14MPa 。

综合以上两个马达的排量和转速,并考虑到系统 30% 的余量,就可得出液压系统液压油流量这个基本

参数, 为 45 ~ 50L/min。

油泵及油泵动力的选择。本装药车设计有两套动力源驱动液压油泵, 它们分别是汽车发动机和装药车另外配置的防爆电机, 它们的工作原理分别为: 汽车低污染发动机通过取力箱带动一台双联高压齿轮油泵旋转, 双联泵中的小排量油泵供油给装药车旋转工作臂各个工作油缸, 使工作臂在隧道或井下工作面作业时, 可以自如伸缩、起落、旋转, 便于将操作工和装药软管移动到不同位置的炮孔前。而双联泵中的大排量油泵除供油给装药车 4 个支腿油缸, 保证 4 个支腿的收缩动作外, 还通过一个二位三通电磁阀, 直接供油于装药工艺液压系统中, 来驱动装药工艺所需的 2 台液压马达, 当然这个大排量油泵的排量与系统所需并设计好的液压油流量相符合。车载防爆电机则直接带动 1 台变量柱塞油泵动作, 该油泵的出口油路一分为二, 其中的一条油路通过单向阀与双联油泵的小排量油泵的出口相连, 保证当使用电机来驱动主油泵工作时, 仍能使工作臂在装药工作面上正常运转; 另一路则通过单向阀与双联油泵的大排量油泵的出口相连, 供油于装药工艺液压系统, 如此设计就可保证两套系统互不干扰、相对独立地工作。两套动力源液压系统原理图如图 7-40 所示。

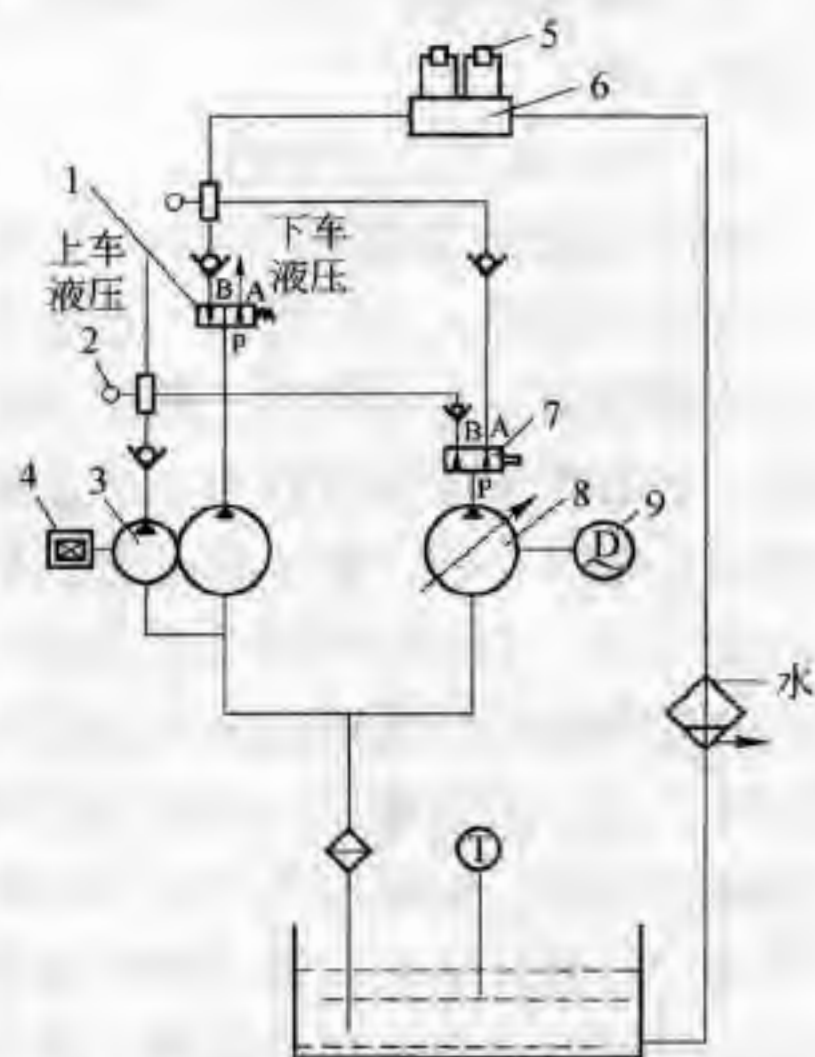


图 7-40 两套动力源液压系统原理图
1—二位三通阀; 2—压力表; 3—双联泵;
4—发动机; 5—工作马达; 6—工艺
液压组件; 7—单路稳流阀; 8—变量
柱塞泵; 9—防爆电机

D 液压系统的维护与保养

经 200h 作业后, 应清洗油箱并更换液压油, 在正常使用情况下, 可半年清洗换油一次。液压油必须保持清洁, 夏季气温高, 可使用 48 号抗磨液压油; 冬季气温低于 10℃ 时, 应使用 68 号抗磨液压油。液压元件应注意保持清洁, 并尽量减少拆装, 以免损坏元件或混入杂物。经常检查各油路连接管接头, 发现漏油及时更换密封件。操作装药工作臂时, 动作应自然适中, 不要猛推或猛拉换向手柄, 以免造成工作油路的突断或突通, 而形成较大的液压冲击和机械振动。

7.4 乳化粒状铵油炸药现场混装车

7.4.1 国内外乳化粒状铵油炸药的混制生产工艺与混装车举例

乳化粒状铵油炸药的混制生产工艺是相当简单的, 在分别获得乳胶基质与多孔粒状铵油炸药的条件下, 将其按一定的比例混合均匀即可。乳胶基质可以在一个固定工厂里预先混制好, 然后用罐车运送到现场存放或者泵送到一个固定的储罐中, 铵油炸药也需要预先混制, 它可以在固定工厂里混制, 也可以在散装铵油炸药混合车上混制。继而将乳胶基质按比例添加到铵油炸药中, 掺和均匀即获得掺和产品。其工艺流程如图 7-41 所示。多孔粒状铵油炸药也可以在爆破施工现场用专用设备现场配制。

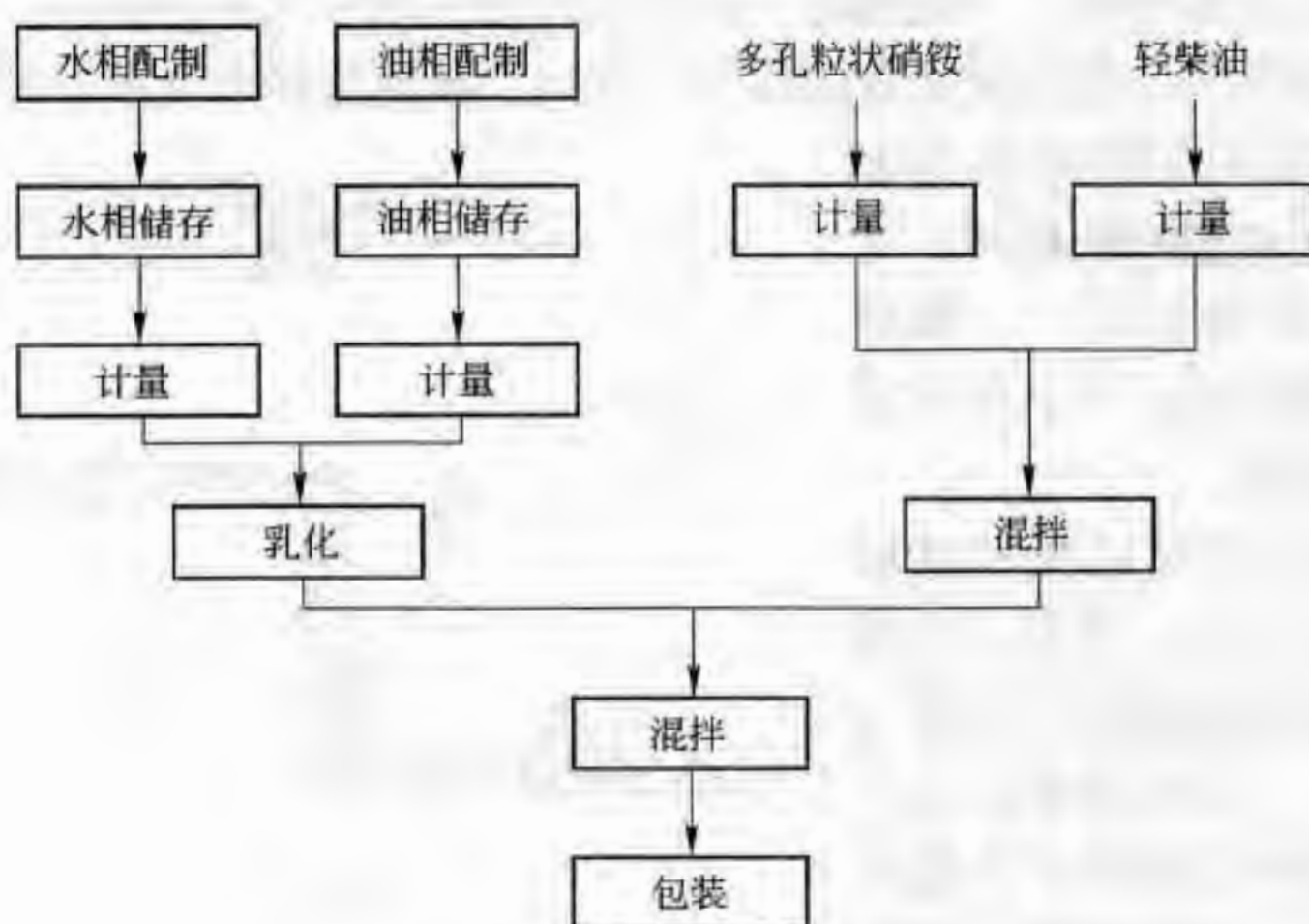


图 7-41 乳化粒状铵油炸药工艺流程

具体步骤如下：

第一步，分别制备乳胶基质和按比例将多孔粒状硝酸铵与柴油均匀混合并浸油 24h 以上；

第二步，在乳胶基质冷却至 50℃ 左右，将其与辅助添加剂按比例均匀混合；

第三步，按比例将浸油良好的多孔粒状铵油炸药与乳胶基质搅拌均匀，即得到炸药成品。

有时也可按比例添加适量的密度调整剂，以机械方式搅拌 3 ~ 5min。最后，将产品包装入库。

以下将通过几个公司的具体实例说明其混制生产工艺。

(1) BME 系列乳化粒状铵油炸药（重铵油炸药）的现场混制技术。BME 系列乳化粒状铵油炸药是我国北京矿冶研究总院研制生产的，它由 EL 系列乳化炸药的乳胶基质与粒状铵油炸药按比例配制而成。其混制生产工艺流程如图 7-42 所示。

如图 7-42 所示，按照我国安全规程的要求，该系列炸药的乳胶基质的制备和乳胶基质与粒状铵油炸药的掺和是在不同的生产工房内进行的。乳胶基质的制备与 EL 系列乳化炸药的溶化、乳化两个工序相同。掺和是在卧式混拌机中进行的。粒状硝酸铵按预定的质量比例

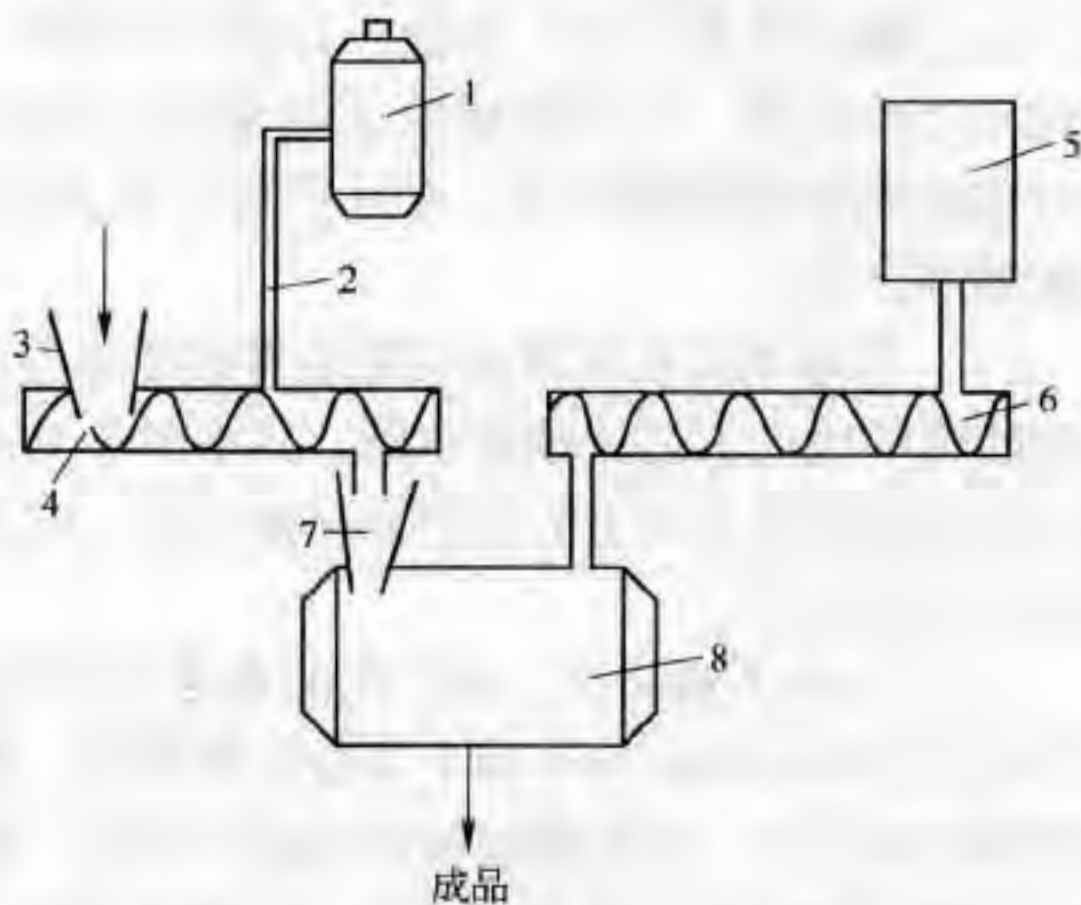


图 7-42 BME 系列乳化粒状铵油炸药的混制生产工艺流程

1—柴油储存、计量罐；2—输油管；3，7—料斗；4，6—螺旋混合输送器；5—乳胶储罐；8—混合罐

经螺旋给料机送入混拌机中。与此同时，柴油经计量后也泵入混拌机中。粒状硝酸铵与柴油在这里迅速混拌均匀，成为粒状铵油炸药。此后，将制备好的乳胶基质定量地输送到混拌机中，它与已混匀的铵油炸药相遇，并通过搅拌机的掺和作用将二者掺和均匀，获得最终产品。一般地说，二者掺和得愈均匀，所获得的最终产品的性能就愈好。

(2) 美国杜邦公司乳化石状铵油炸药的现场混装技术。杜邦公司将乳胶基质与铵油炸药的掺和产品称为“特种铵油炸药”。其乳胶基质是采用该公司的散装托委克斯 E 乳化炸药；铵油炸药是由 94% 的粒状硝酸铵和 6% 柴油组成的。二者在掺和产品中的质量比例由 100% 的乳胶基质到 100% 的铵油炸药。图 7-43 是该公司的袋装掺和产品生产工艺流程图。

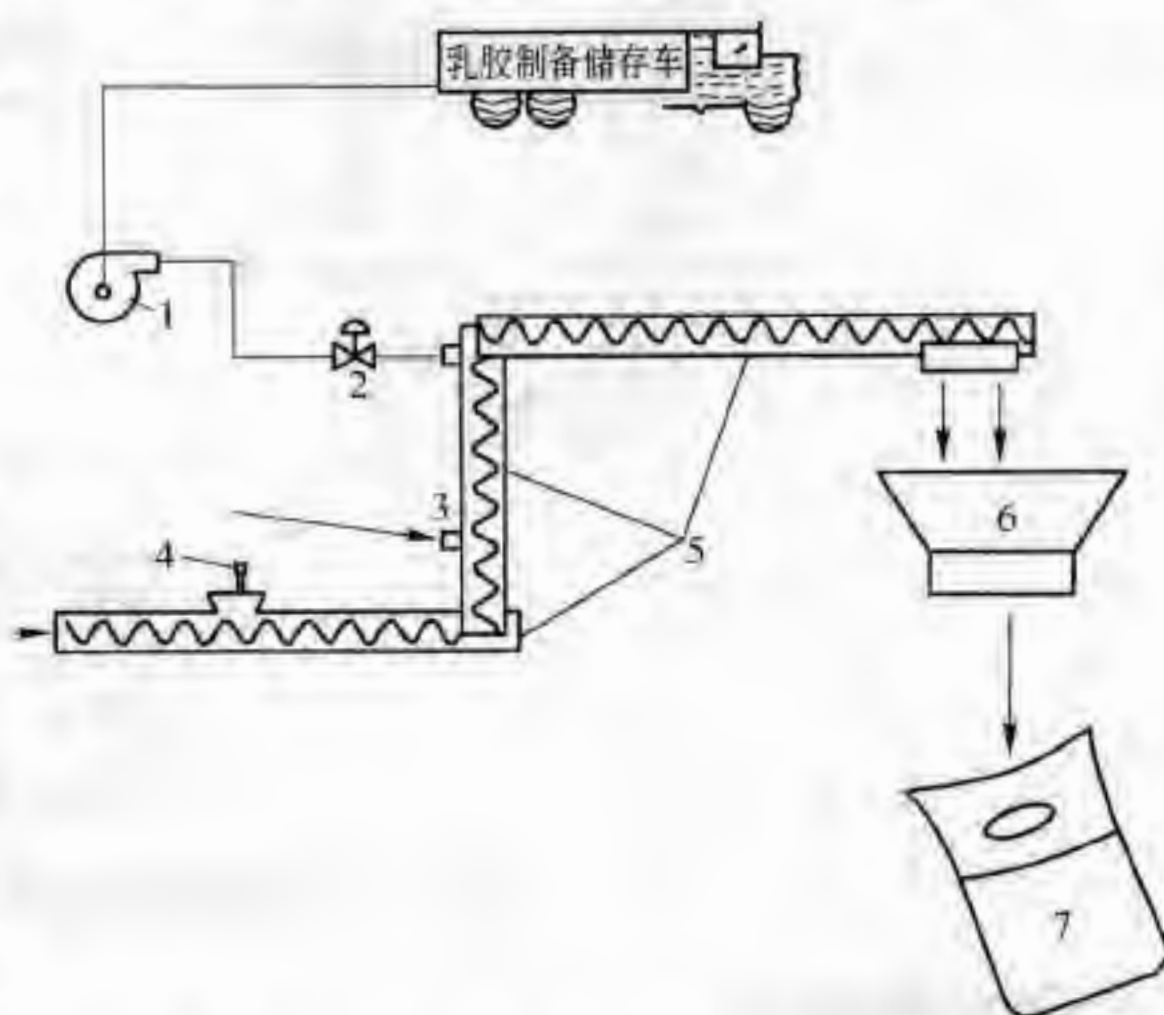


图 7-43 杜邦公司的袋装掺和产品的生产工艺流程图
1—Wilden 泵；2—阀门；3—柴油喷嘴；4—粒状硝酸铵料斗；
5—螺旋混料机；6—成品料斗；7—袋装成品

从图 7-43 可知，乳胶基质是在杜邦混装车上制备的。在固定供应工厂预先制备氧化剂盐水溶液和燃料组分混合溶液，接着将这两种热溶液和乳化剂输送到混装车上的不同储存格间内，然后按一定的比例混合乳化成托委克斯 E，如此即获得掺和用的乳胶基质。经 Wilden 泵将混制好的乳胶基质（即托委克斯 E）输送到立式螺旋混料机的上部。粒状硝酸铵和铝粉（视需要添加）经料斗进入螺旋混料机中，柴油经计量由喷嘴喷入立式螺旋混料机的下部。即：粒状硝酸铵与柴油先相遇，并经螺旋输送混匀后再与乳胶基质相混。二者按预定的比例经螺旋混匀后输送到掺和物料斗中，在这里可按需要包装成不同规格的（如 50kg/袋、25kg/袋）袋装掺和产品。

(3) 加拿大工业有限公司散装重铵油炸药的现场混装技术。图 7-44 是该公司散装重铵油炸药的生产工艺流程示意图，其中图 7-44a 表示乳胶基质、柴油和粒状硝酸铵等组分输送到螺旋混料卡车上的各个储存格仓中。图 7-44b 表示三种组分按比例经螺旋给料器混匀后装入炮孔中。

由图 7-44 不难看出，该公司的散装重铵油炸药的混制生产包括两个部分：在固定工厂里或者在格尔玛斯特卡车上制备乳胶基质；在螺旋混料车上先混制铵油炸药，后将乳胶基质掺和到其中，并经螺旋给料机输入炮孔。前者的工艺过程与包装产品或散装产品相类似，即首先制备氧化剂盐水溶液（加热至 90℃ 左右）和燃料组分混合溶液（也加热至大约 90℃），接着将乳化剂混入到燃料混合溶液中，然后在连续再循环混合器中或格尔玛斯特卡车的混拌罐中，使氧化剂盐水溶液和燃料混合溶液（包括乳化剂）按预定的配方比例混合乳化成 W/O 型乳胶体。一般地说，如此获得的乳胶体即是要掺和的乳胶基质。也就是说，如果没有什么特殊要求的话，作为掺和乳胶基质通常是不添加密度调整剂和固体燃

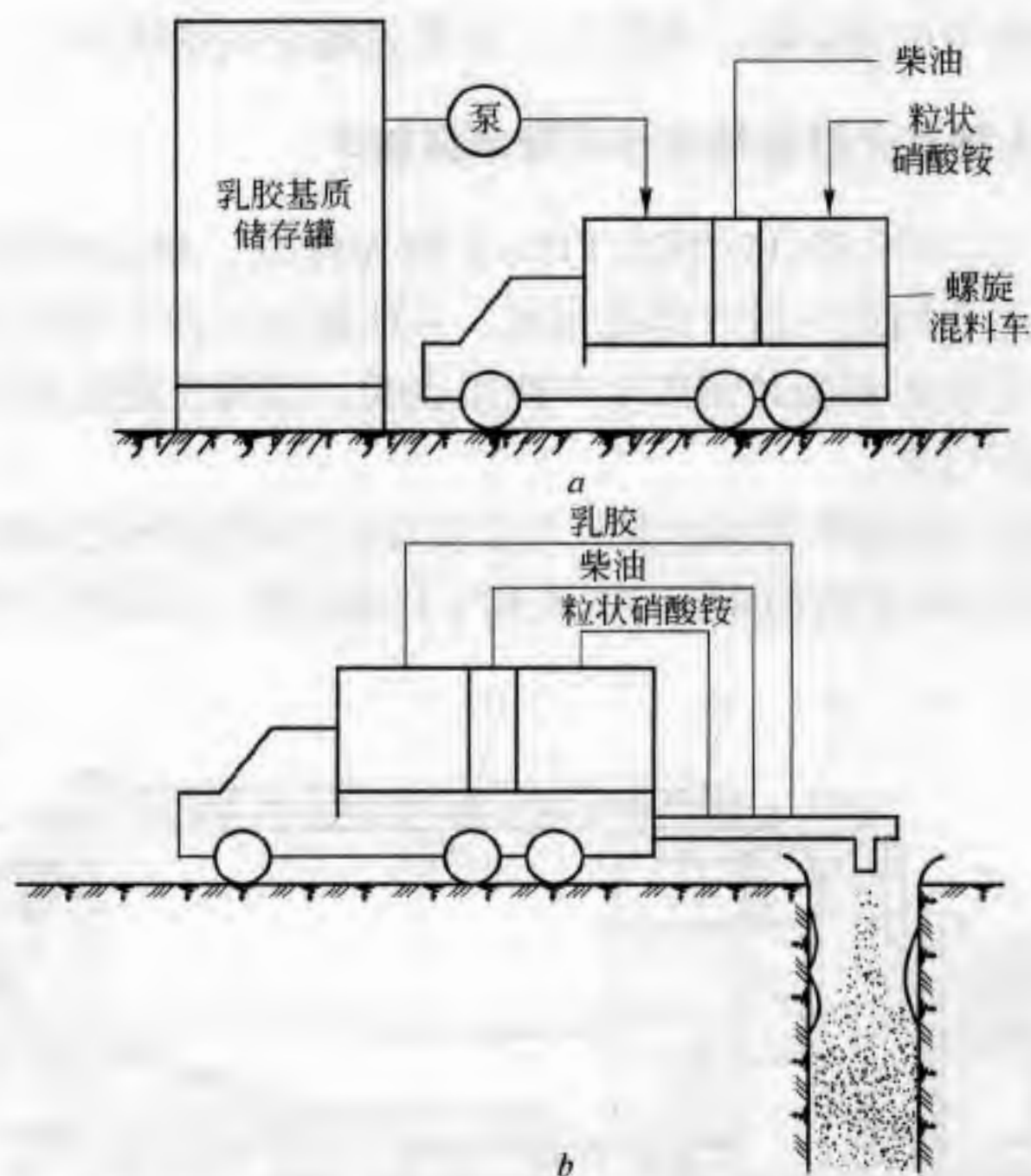


图 7-44 加拿大工业有限公司的散装重铵油炸药的现场混制装药示意图

料粉末（如铝粉）的。图 7-45 表明了混制铵油炸药（必要时，还可添加铝粉）、掺和乳胶基质并混匀装填的过程。由该图可以看出，粒状硝酸铵是先经锤式破碎机 11 细碎的，继而经柴油输送计量泵 2 将柴油连续定量地喷入固定的螺旋混料机 8 中。经乳胶泵、输送导管将储存罐 5 中的乳胶基质也定量输送到活动螺旋混料机 9 中，在混料机中与铵油炸药

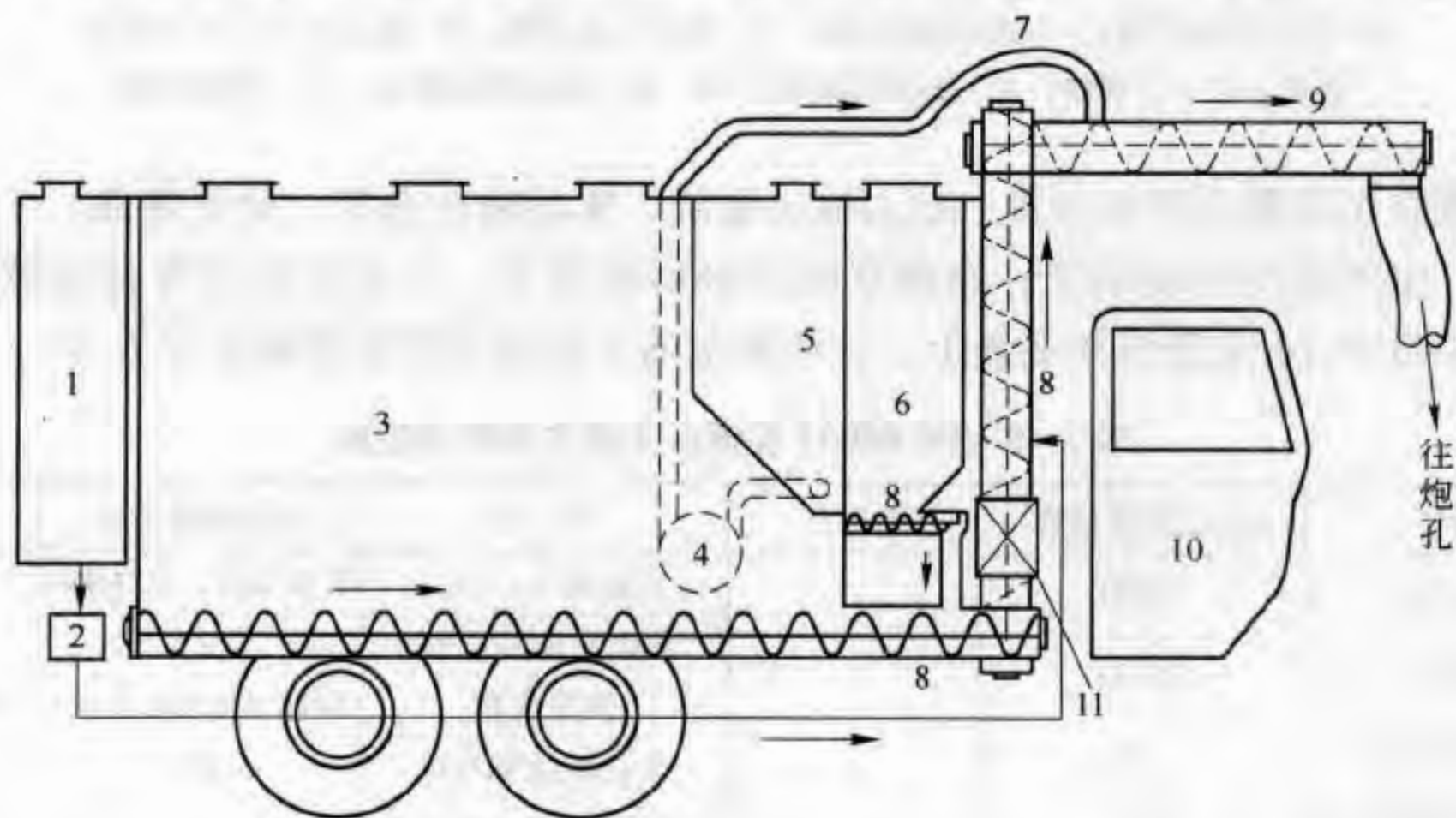


图 7-45 加拿大工业有限公司的乳胶与铵油炸药的混制生产工艺

- 1—柴油储罐；2—柴油输送计量泵；3—粒状硝酸铵储存箱；4—乳胶输送计量泵；5—乳胶储存罐；
6—铝粉储存箱；7—乳胶输送导管；8—固定的螺旋混（给）料机；
9—270°活动螺旋混料机；10—驾驶室与控制盘；11—锤式破碎机

相遇，活动螺旋混料机中的螺旋将二者混匀，并定量送入炮孔中。

7.4.2 BCZH-15 型乳化粒状铵油炸药现场混装车

长治矿山机械厂以 SMS-PP-15 型和 TTT-15 型为样机，相应研制成功 BCRH-15 型和 BCZH-15 型混装车，主要构造与进口样机相同，各项技术达到了引进样机的技术标准。这两种型号混装车在南芬铁矿和德兴铜矿生产使用表明，结构性能达到进口样机水平，工艺先进，功能齐全，运行可靠。

BCZH-15 型乳化粒状铵油炸药现场混装车是多功能炸药现场混装车，可混制乳化炸药、多孔粒状铵油炸药和乳化粒状铵油炸药，水孔和干孔都适用，其总体结构如图 7-46 所示。

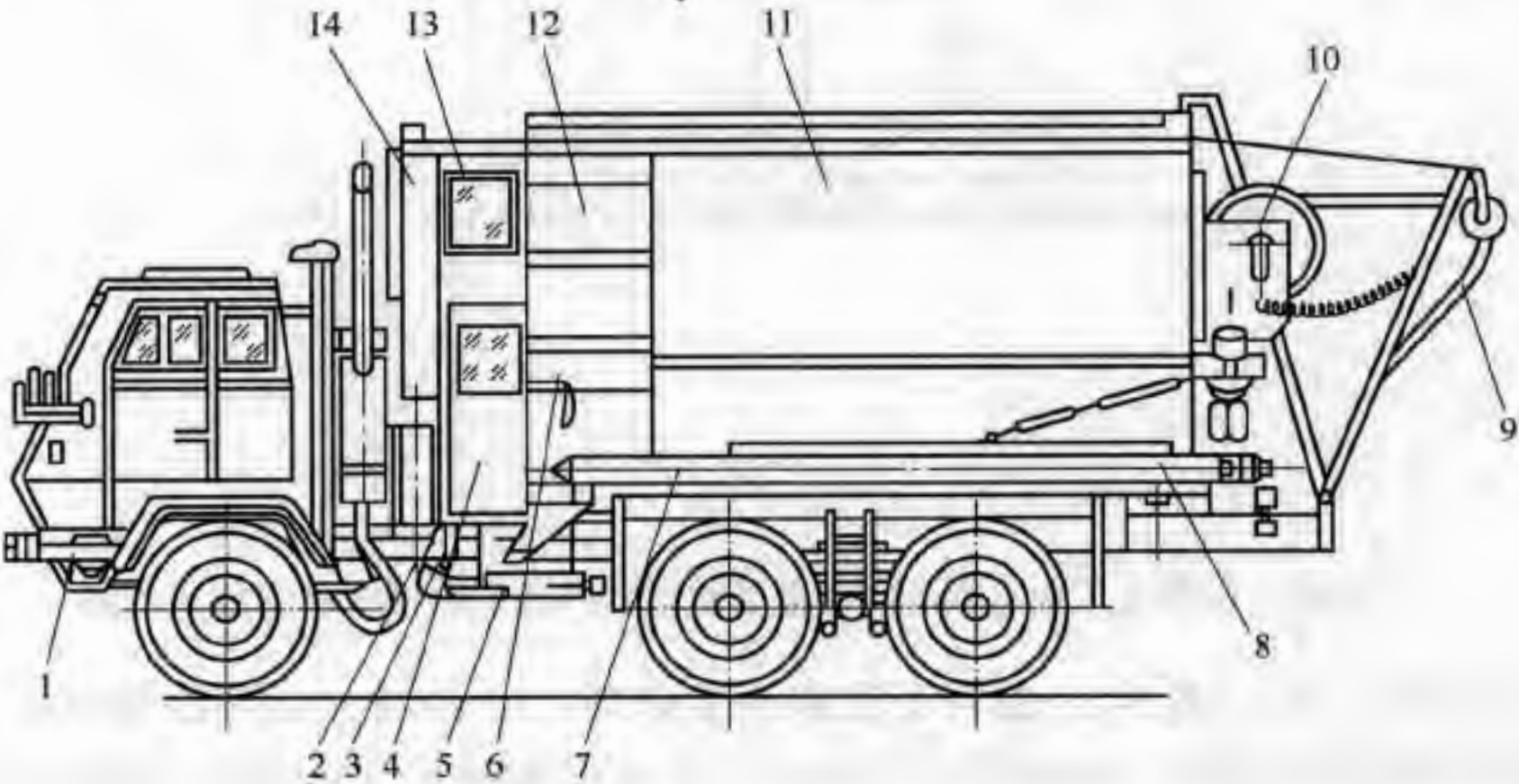


图 7-46 BCZH-15 型乳化粒状铵油炸药混装车

- 1—汽车底盘；2—动力输出系统；3—电源总开关；4—前操纵室；5—浆状输药系统；
 6—空气清洗系统；7—螺旋输送系统；8—微量元素系统；9—输药软管；10—软管
 卷筒；11—干料箱；12—乳胶基质箱；13—电气液压控制系统；14—燃油系统

该型混装车主要由汽车底盘、动力输出系统、螺旋输送系统、软管卷筒、干料箱、乳胶基质箱、电气液压控制系统、燃油系统等部件所组成。所有这些部件都安装在斯泰尔 1491/280.043/6×4 重型汽车底盘上。该混装车的主要技术性能参数见表 7-40。

表 7-40 BCZH-15 型混装车的主要技术性能

项 目	技术规格参数	备 注	项 目	技术规格参数	备 注
空载重/kg	15000		装药效率/kg·min ⁻¹	乳胶 240，干料 450	
装药量/kg	15000		装药计量误差/%	±2	
干料箱容量/m ³	13		汽车底盘	1491.280.043/6×4	中国—斯泰尔
乳胶体箱容量/m ³	4.1		发动机功率/kW	205	
燃油箱容量/m ³	0.9		外形尺寸(长×宽×高) /mm×mm×mm	10880×2455×3655	

该型混装车的动力输出系统、液压系统、电气系统、燃油系统、软管卷筒等与 BCRH-15 型乳化炸药混装车的各个系统基本类同。

该车的乳胶基质一般是在地面站乳化成，再泵送到车上乳胶箱内。也有在车上制造乳胶基质的。地面站上料如图 7-47 所示，混制炸药的各种原料从地面各个储存库分别装入



图 7-47 重铵油炸药在地面供应站上料示意图

1—上料塔；2—辅助运料拖车；3—车库；4—乳胶基质的上料装置；
5—微量元素罐；6—燃油罐

车上的各个料仓内。多孔粒状硝酸铵是用上料塔上料的，乳化装置上乳胶基质，用燃油泵上燃油，两个微量元素箱分别添加不同的原料。驶入爆破现场，根据现场需要选择炸药品种。

工作原理如图 7-48 所示，当选择乳化炸药时，启动乳胶泵 8 和微量元素泵 11 或 12，将乳胶基质和敏化剂泵入螺旋输送装置 15 内，混合均匀的药浆靠自重落入漏斗，经 MONO 泵 16，软管卷筒、输药软管将药装入孔底。当选用多孔粒状铵油炸药时，启动输料螺旋 15 和燃油泵 20，混合均匀后的炸药经侧螺旋送入炮孔。当选用重铵油炸药时有两种情况：第一种以多孔粒状铵油炸药为主时，是经螺旋把炸药送入炮孔；第二种以乳化炸药为主时，炸药通过 MONO 泵送入炮孔。输药效率：当用螺旋输药时 450kg/min，当用 MONO 泵输送时 200 ~ 280kg/min；计量误差不大于 $\pm 2\%$ 。地面站是原材料储存和半成品加工的场所，不同的车选用不同的设备。动力来源于汽车发动机，通过两个取力器驱动两个油泵，两个油泵分别驱动车上液压系统的所有液压马达，带动混药配料机构和泵送机构等进行混装输药工作。

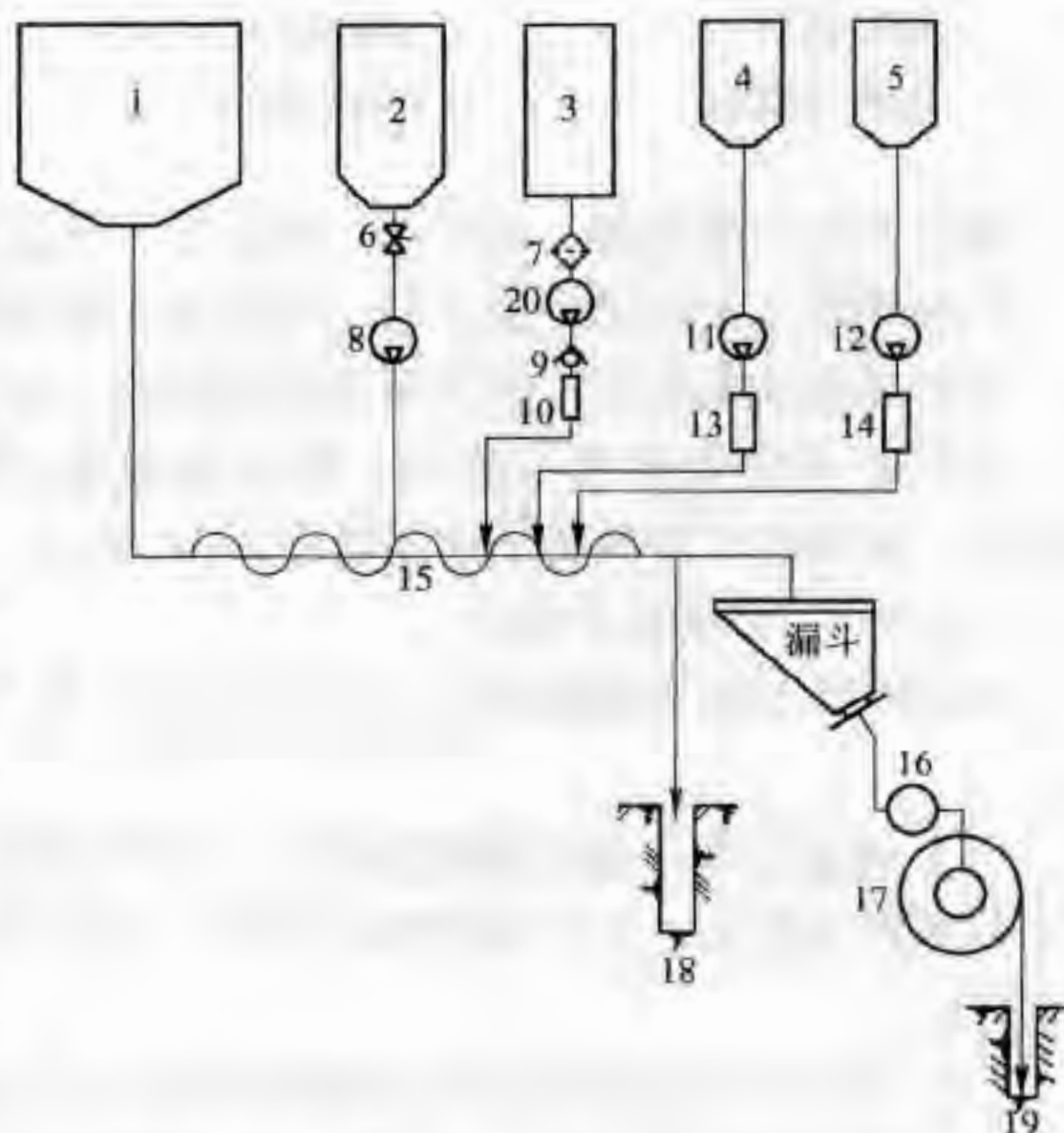


图 7-48 乳化粒状铵油炸药混制原理示意图

1—硝酸干料箱；2—乳胶体箱；3—燃油箱；4、5—微量元素箱；
6—蝶阀；7—滤油器；8—浆状泵；9—单向阀；10、13、14—流量计；
11、12—微量元素泵；15—螺旋输送装置；16—MONO 泵；
17—软管卷筒；18—干孔；19—水孔；20—燃油泵

BCZH-15 型乳化粒状铵油炸药装药车的控制盘上装有两块转速表，分别指示乳胶泵和箱体螺旋的转速，其转速的信号分别由固定在乳胶泵及箱体螺旋轴上的磁块通过传感器传到仪表而显示

的。

该型装药车的电气控制盘装有四个计数器和累加器，它们每接到一个电子脉冲就计一个数，从而实现自动控制输药。当爆破作业需要在同一炮孔中装填不同配比的炸药时，便将配料的各个开关扳到自动位置上，给计数器预置所需要的数字，然后扳动配料开关，通过中间继电器便使各配料机构同时开始工作，而计数器开始倒计数。当倒计数器为零时，配料机构停止工作，然后启动第二个计数器，第二个计数器到达零位停止时，再启动第三个计数器，直到第四个计数器到零位时，就完成了—个炮孔内自动装填四种不同能量级的炸药。

7.4.3 BCZH-25 型乳化粒状铵油炸药混装车

BCZH-25 型混装车是由北京矿冶研究总院设计上盘与俄罗斯的别拉斯 T548A 汽车底盘相配套，并出售给俄罗斯“瓦那基”采选公司的乳化粒状铵油炸药混装车。本小节介绍其主体结构和工作原理。

7.4.3.1 主体结构

BCZH-25 型混装车主要由物料箱、液压系统、电控制系统、机械系统及汽车底盘组成。

物料箱主要包括：乳胶箱、粒状硝酸铵箱、柴油箱、微量元素箱等，材料全部使用不锈钢板制成，其具体参数如下：

乳胶箱	有效容积 12.5m^3	装料 17.5t
干料箱	有效容积 $4.6 \times 2 = 9.2\text{m}^3$	装料 7.5t
燃料油箱	有效容积 0.6m^3	装料 0.5t
微量元素箱	有效容积 0.15m^3	装料 0.15t

液压系统主要包括：液压泵、液压管、马达和液压阀及调控系统。

机械系统主要包括：取力器、变速箱、输送螺旋、混拌器等。

电控系统主要包括：微型可编程控制器、显示屏、电磁阀、调速电机及测控系统等。

汽车底盘主要技术参数为：额定载重量 40t，汽车总质量 96.5t，发动机最大功率 405kW。BCZH-25 型装药车总图如图 7-49 所示。

7.4.3.2 主要技术特点

BCZH-25 型乳化铵油炸药混装车总的功能为：运料、混拌、装药，其主要技术特点为：

(1) 该装药车一次性装载质量大，物料分装品种可达 4~5 个，不但可以满足大中型矿山炸药需求量大，生产效率高的要求，而且可以适合于各露天矿山对炸药不同配方品种的需求；

(2) BCZH-25 型混装车具有编程控制生产系统，可以把两种炸药配方的各种物料流量数和—次炸药输出质量数，分别输入到编程控制器，以液晶显示屏综合显示预置数据。设备运转时，液晶显示屏可以显示输料时的变化数据。从而有利于检查输出物料量的准确性，同时监督了生产过程；

(3) 车后输药软管的伸出长度可以满足以车后卷管吊架为中心，半径 5~10m 范围，深达 15~18m 的炮孔底部。螺杆泵排出炸药的速度为 200~300kg/min；

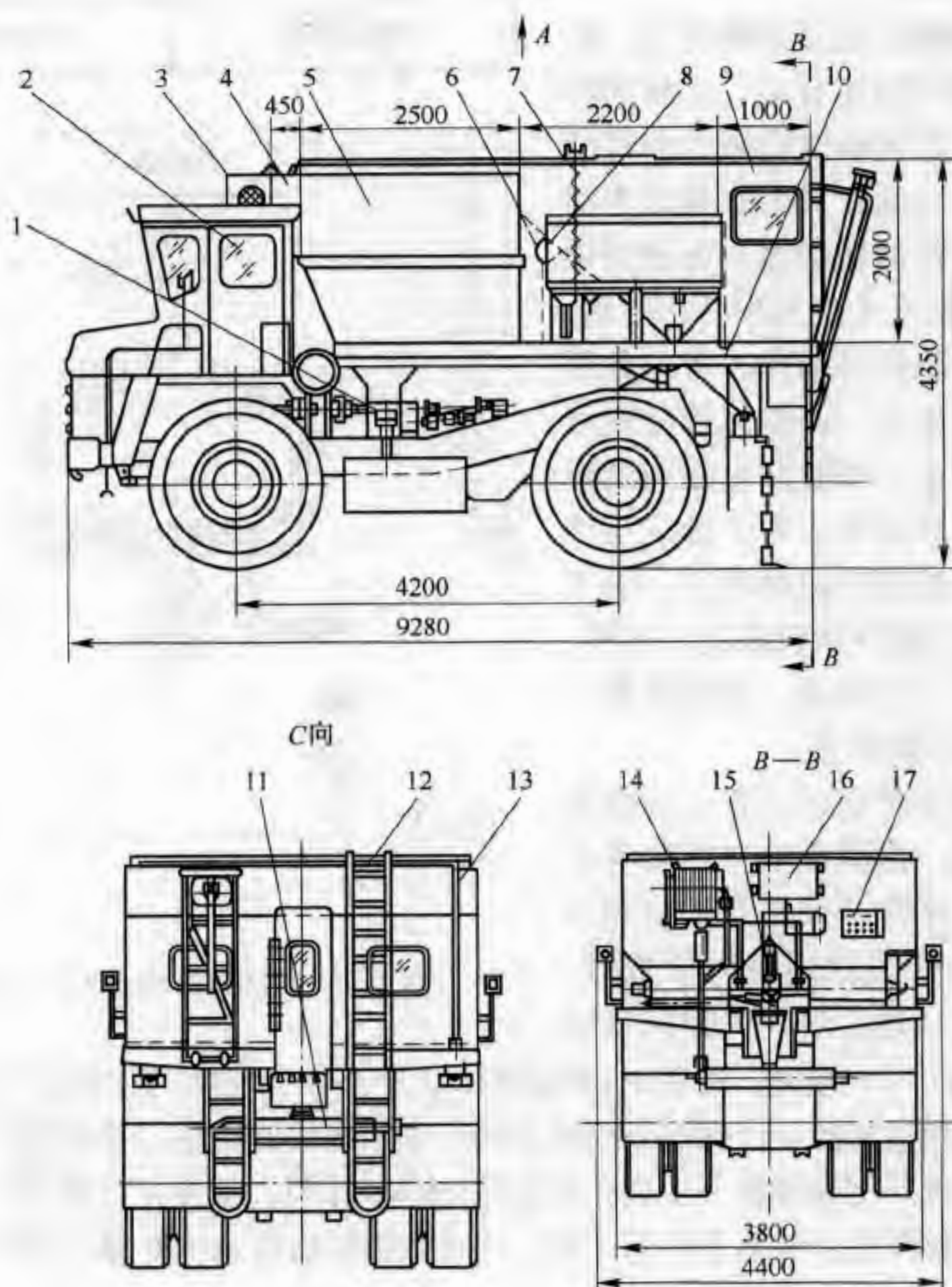


图 7-49 BCZH-25 型装药车总图 (单位: mm)

- 1—动力输出系统; 2—别拉斯汽车底盘; 3—散热器; 4—液压控制系统; 5—乳化液输送系统;
6—燃油输送系统; 7—粒状硝酸铵输送系统; 8—空气清洗系统; 9—后控制室;
10—二次车架; 11—螺杆泵; 12—梯子; 13—搅拌杆; 14—软管卷筒;
15—混合器; 16—微量元素系统; 17—电控系统

(4) 输药管插入炮孔底部, 由机械控制, 一边输出炸药, 一边同步抽出输药管。从而既可以排出炮孔底部的水和泥浆, 又使得炮孔中的炸药装填的更密实均匀, 从而实现了耦合装药, 有利于提高爆破效果。

7.4.3.3 混装车的工作原理

BCZH-25 型乳化铵油炸药混装车的工作系统如图 7-50 所示。混装车在工作以前先要给各个料箱加满原料, 这就要求在地面有相应的储料设备和上料设备。装药车的各个料箱装满后, 开到爆破现场进行混制和装孔, 混制原理见图 7-50。图 7-50 中设备均安装在车上, 整个混制过程均在车上完成。所配制的炸药要送入漏斗后由一台 MONO 泵通过卷筒上

的软管输送入炮孔。

无论是螺旋输送还是泵体输送，输送物料的多少都与转速有关。在相同时间内转速不同，螺旋输送和泵体输送的输送量也不同。因此，采用调整转速的方法来确定各物料的输送量。而输料螺旋和输料泵在装药车上均采用马达驱动，所以只要能够调整马达转速，每一种原料的输出量就可确定。调整流控阀就可以确定马达的转速，控制好电磁阀就能确定系统的启动和停止。为了确定马达转速，须根据所配制炸药的配方，手工调整，锁定液压系统中的流控阀。这样，流控阀就控制了马达转速，进而控制了输料螺旋输料泵的输料量。

在装药车的驾驶室里，有一台操纵装药车的控制盘，控制盘上有控制各个电磁阀的开关。这些开关具有手动和自动两种功能。当开关打到手动位置时，可单独驱动一个马达；当开关打到自动位置时，只要启动一个开关，所有电磁阀同时打开，各个配料马达同时启动。在控制盘上，设有计数器和累加器。计数器可以确定装药车该次的输药量，累加器可以记录一天或更长时间的输药量。例如要给一个炮孔内装填 100kg 炸药，就要在计数器上设定 100 这个数，然后启动配料开关，装药车开始工作。当计数器的数值从 100 减少到 0 时，工作自动停止，输药完成。

BCZH-25 型混装车，每分钟可生产重铵油炸药 280kg，如果在一个炮孔内装填 500kg 炸药需要不到 2min，而且 2min 内是完成了制药和装药两个过程。如果由人工来装填炸药，在 2min 内装 500kg 是不可能达到的。

应用实践表明，BCZH-25 型装药车具有如下优点：外形美观，结构合理，设计先进，设备易于操作，安全性好；一次携带物料量大，运行可靠，混制物料速度快，装填乳化炸药质量好，数量准，效率高；对于乳胶基质及多种物料混拌和输出适应性强，可以大幅度降低制药和装药综合成本，装填的乳化粒状铵油炸药爆破效果好等，适合在大中型露天矿山推广应用。

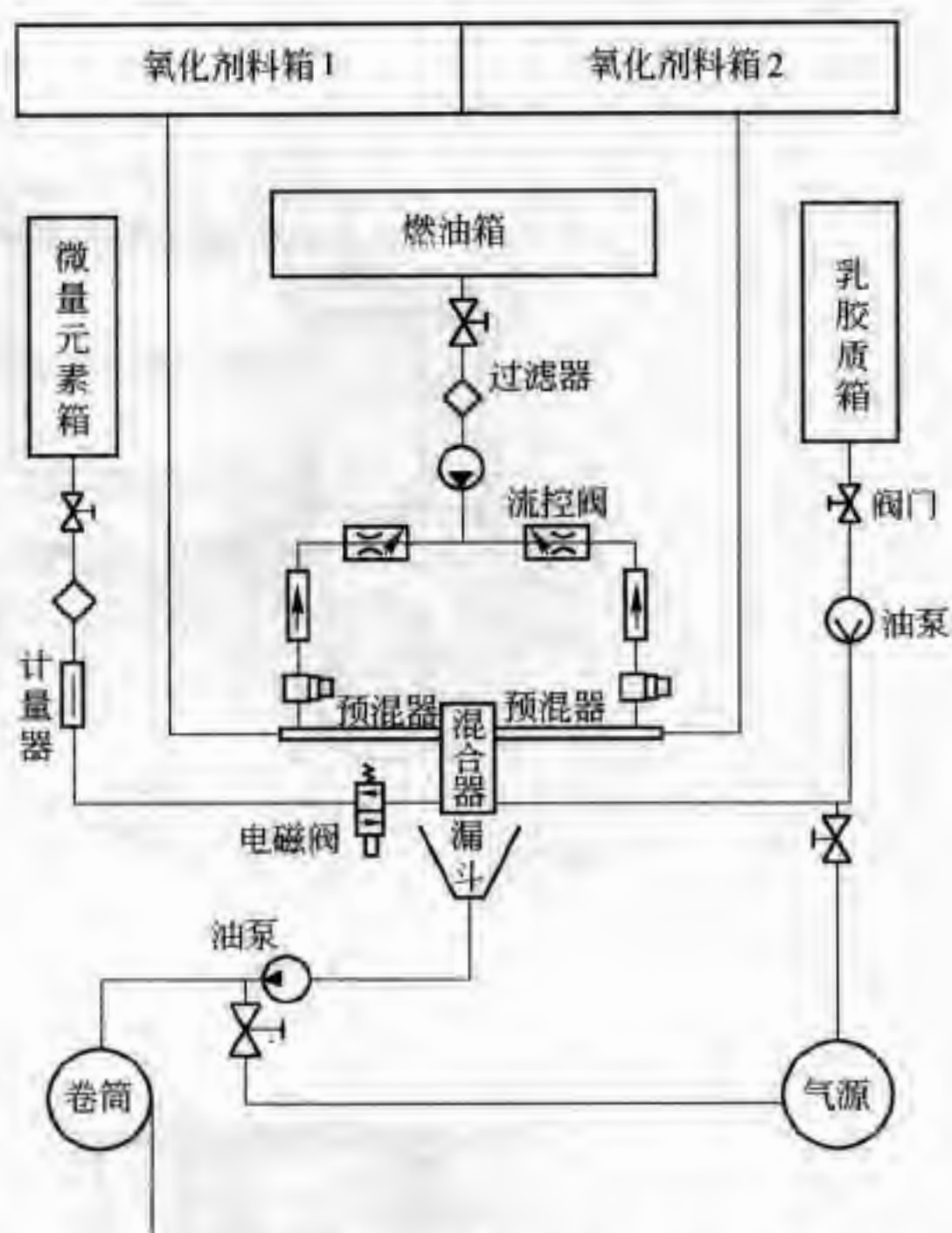


图 7-50 BCZH-25 型装药车工作原理图

7.5 乳化炸药现场混装机械化爆破技术

7.5.1 车制乳化炸药的起爆

车制乳化炸药基本上是非雷管敏感型的，使用时需要一定的起爆能量。用起爆弹作为

起爆药包，成本较高，一般每吨混装炸药的起爆成本为 300 元左右。起爆弹由 TNT 和 RDX 组成，其爆炸威力大，用其引爆的混装炸药爆速高、威力大，对保护岩层的破坏作用也大。如果采用岩石乳化炸药代替起爆弹，则可以大大降低起爆成本，并且可以减小对保护岩层的破坏。以下是用 1 号岩石乳化炸药引爆混装炸药的实验室试验、现场试验和施工应用举例。

(1) 实验室试验。用一定质量的 1 号岩石乳化炸药引爆现场混装乳化炸药，测试其爆速，判断混装炸药的爆轰情况。表 7-41 为混装炸药爆速的测试数据，表 7-42 为混装炸药的主要性能。比较表 7-41 和表 7-42 中的数据不难看出，当用 1kg 1 号岩石乳化炸药引爆混装炸药时，各项性能指标稳定，能够达到完全爆轰。

表 7-41 混装炸药爆速测试数据

1 号岩石乳化炸药质量/g	混装炸药直径/mm	实测爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	最小起爆能/J	1 号岩石乳化炸药规格 ($\phi \times h$)/mm × mm
1500	90 ~ 120	4300 ~ 4500	1 × 1500 ($H \leq 8\text{m}$) 2 × 1500 ($H > 8\text{m}$)	80 × 400
1000	90 ~ 120	3900 ~ 4200		
500	90 ~ 120	3300 ~ 3500		

表 7-42 混装炸药主要性能

密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	重量威力	体积威力	炮孔利用率/%	使用保证期/d
1.15 ~ 1.25	3900 ~ 4400	0.85 ~ 0.87	1.05 ~ 1.15	100	7

注：炸药威力是与 2 号岩石铵梯炸药的对比值。

(2) 现场实验。分别在干孔和水孔两种环境之下做现场试验。

1) 干孔装药试验。在深孔爆破时，采用间隔装药方式可以降低单耗和减少大块率，经常被爆破作业者采用。因此分别采用连续和间隔两种装药方式做试验，装药结构如图 7-51 中 a 和 b 所示，爆破参数见表 7-43。仍然用 1 号岩石乳化炸药引爆。连续装药的爆破现场观测显示，爆岩块度小而均匀，根底平整；间隔装药的爆破现场，爆堆集中、块度小、爆破效果好，均表明混装炸药完全爆轰。

2) 水孔装药试验。采用与干孔装药同样的试验方法，进行了水孔爆破现场试验，共做了 20 次，每次都达到了理想的爆破效果。

(3) 施工应用举例。在三峡二期主体工程土石方开挖施工中，应用 1 号岩石乳化炸药引爆混装炸药，爆破 500 余次，都达到了很好的爆破效果，并取得了显著的经济效益，一般梯段爆破和临近保护层爆破共使用混装炸药 1500 余吨，平均每吨节约 350 元火工器材费用，节约费用共计 52.5 万余元。

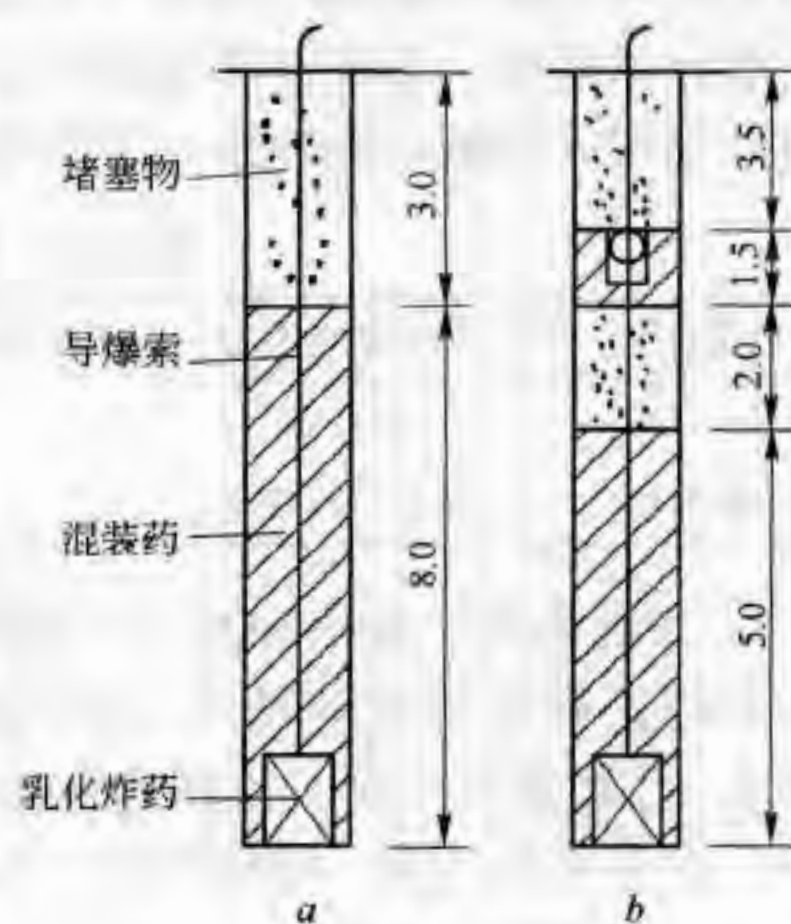


图 7-51 炮孔装药结构图

表 7-43 爆破试验参数

装药结构	炮孔直径 /mm	药卷直径 /mm	孔距 /m	排距 /m	孔深 /m	药卷质量 /kg	袋装药密度 /kg·m ⁻³	单孔药量 /kg	炸药单耗 /kg·m ⁻³	堵塞长度 /m
连续装药	105	80	4	2.5	8	1.5	11	50	0.63	3.0
间隔装药	150	130	6	3	15	3.0	23	220	0.81	3.5

综上所述,实验室试验、现场试验和实际施工中的应用效果均表明,采用1号岩石乳化炸药引爆混装炸药,不仅能够达到完全爆轰,而且带来显著的经济效益。

另外,车制乳化炸药的起爆还应该注意以下两点:第一,选择性能可靠的起爆器材。由于混装车生产的炸药温度较高(达65℃),普通导爆索在高温作用下,外层涂蜡部分已被熔化,造成外壳对药芯的约束条件减弱,若炸药中的油相渗透到药芯内,可造成药芯的爆轰感度下降或导爆索熄爆;第二,导爆索和起爆药柱的连接要牢靠。同时,导爆索下孔时还应避免回折和打结。

7.5.2 车制乳化炸药的不耦合装药爆破技术

在现场混装乳化炸药的爆破施工过程中,有时为满足高边坡缓冲爆破和基建面保护层爆破的要求,需要采用小直径不耦合装药的爆破技术。该项技术包括小直径雷管感度车制乳化炸药的研制和不耦合装药技术两个方面,需要解决经济实用的不耦合装药套管以及与之配套的小直径乳化炸药配方和生产工艺两个主要问题。将小于炮孔直径的塑料管插入炮孔内,利用装药车将炸药泵入塑料管中,来实现不耦合装药。这种方法,不但满足了不耦合装药系数的要求,而且炸药在管内能稳定传爆;不仅具有现场混装炸药机械化的基本优点,而且满足了边坡缓冲爆破和基建面保护层爆破的要求。以下主要介绍不耦合装药技术。

(1) 不耦合装药塑料套管的选择。不耦合装药是通过炮孔内加装PVC塑料管来实现的。对于塑料套管的选择,主要考虑的是炮孔的不耦合系数,因为,在高边坡或保护层爆破施工中,不耦合系数的选择正确与否是能否减弱爆破震动和拉裂的关键。

(2) 不耦合装药技术在三峡工程临时船闸槽挖爆破中的应用。槽的开挖需要严格控制槽两侧轮廓,故在轮廓线处施行预裂爆破,在其附近处设1~2排缓冲孔,以确保周边岩体不被扰动拉裂。临时船闸位置的岩石为闪云斜长花岗岩,内含范围不大的片岩捕虏体,并有后期侵入的酸性岩脉,其物理力学参数见表7-44。

表 7-44 临时船闸岩石的物理力学参数

风化分带	岩体结构类型	岩石抗压(湿)强度/MPa	密度/kg·m ⁻³	泊松比	岩石坚固性系数 f
新鲜	块状	90~110	27.0	0.2	8
微风化	块状,次块状	85~100	27.0	0.22	6

1) 布孔参数。使用KQG-150型潜孔钻机打孔,孔径170mm,混装乳化炸药体积威力、延米装药量都比常规炸药大,故采用大孔距爆破。设计爆破参数为:孔深 $L=16.0\sim 17.0\text{m}$,孔倾角 $\alpha=75^\circ$;主爆炮孔孔距 $a=4.0\text{m}$,排距 $b=3.0\text{m}$;炮孔密集系数 $m=a/b=1.33$;主缓冲孔(第1排缓冲孔)与预裂孔的距离 $b_2=1.2\text{m}$;次缓冲孔与主孔的距离 $b_1=2.0\text{m}$;缓冲炮孔孔距 $a=3.0\text{m}$ 。

2) 装药结构。主爆炮孔使用一般车制乳化炸药耦合装药,次缓冲孔加塑料管用小直

径雷管感度车制乳化炸药实行径向不耦合连续装药,主缓冲孔除径向不耦合装药外,还实行轴向间隔装药,见图 7-52。

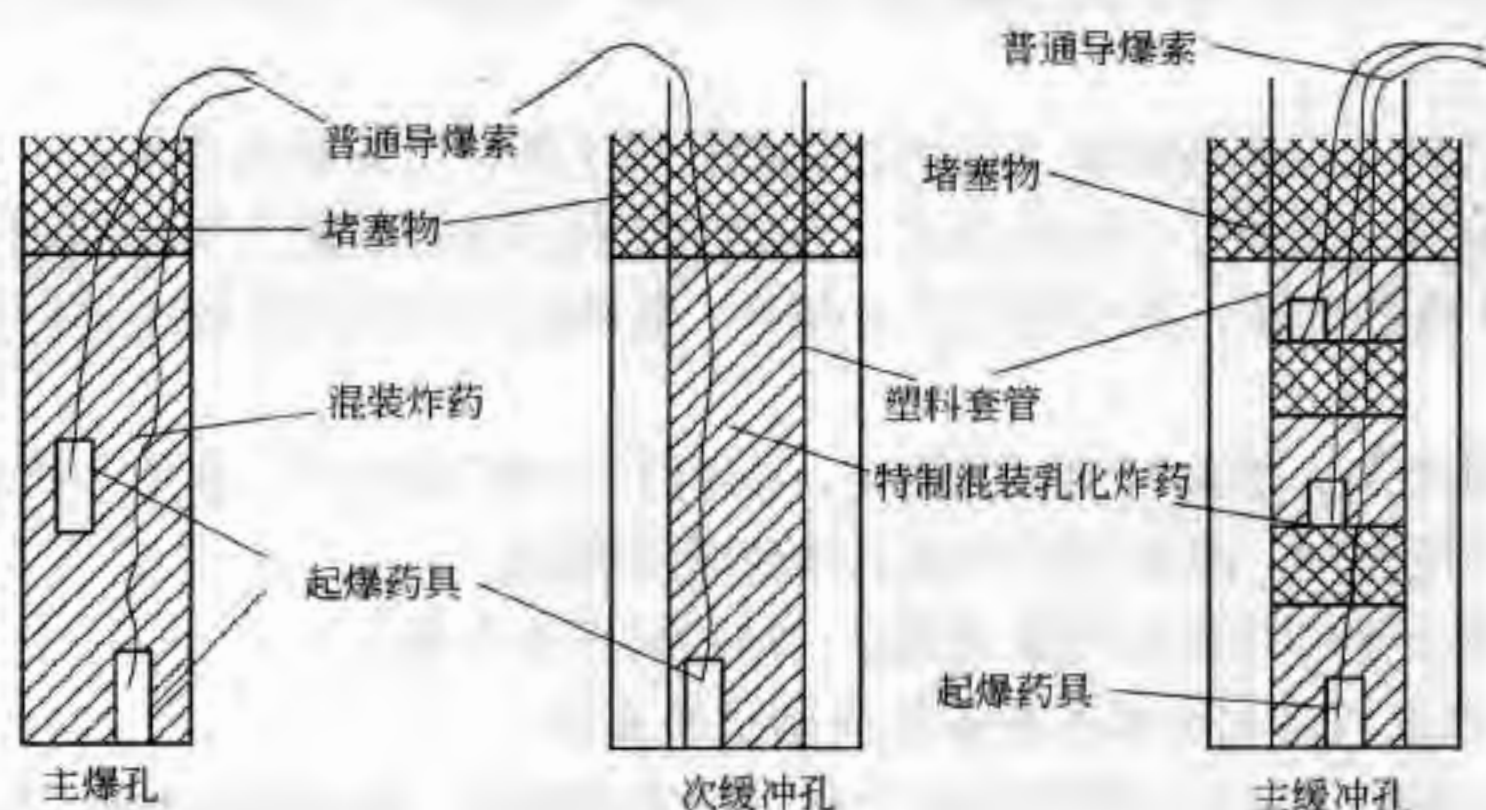


图 7-52 各种炮孔的装药结构

3) 单位炸药消耗量与装药系数。单位炸药消耗量为 $0.78\text{kg}/\text{m}^3$, 在同等孔网参数的情况下, 常规袋装炸药是达不到的。考虑槽挖对两侧轮廓线的保护, 取装药系数 $0.25 \sim 0.35$ 。

4) 装药量。主爆炮孔孔深 $L = 16.0\text{m}$, 装药量 $Q = 150 \sim 170\text{kg}$ 。主缓冲孔加 $\phi 90\text{mm}$ 塑料管, 不耦合系数为 1.8 , 分三层装药, 下部 $Q_1 = 35\text{kg}$, 中部 $Q_2 = 25\text{kg}$, 上部 $Q_3 = 15\text{kg}$, 层间堵塞 2.0m 。次缓冲孔加 $\phi 90\text{mm}$ 塑料管, 不耦合系数为 1.8 , 径向不耦合连续装药 95kg 。

5) 起爆网路。选用毫秒电雷管、非电毫秒导爆管雷管实行多段延时起爆。延时时间间隔 $\Delta T \geq 25\text{ms}$ 。

6) 应用效果分析。在临时船闸槽挖爆破中, 使用小直径雷管感度车制乳化炸药、不耦合装药结构以及混装车泵送装药, 不仅满足了临时船闸槽挖的爆破技术要求, 而且未对直立边坡岩体造成损伤, 取得了明显的技术经济效益。主要表现在以下几个方面:

首先, 提高了铲装效率。经计算, 岩体爆破块度合格率为 90% 。在同等条件下采用常规袋装炸药爆破, 测算的块度合格率为 60.1% 。据用 H-95 型油铲铲装时统计, 使用混装乳化炸药的块度合格率平均为 92.3% , 几乎不须进行二次破碎即可完成该部位装碴, 而使用常规袋装炸药爆破时块度合格率平均为 67.8% , 必须经二次破碎后才能完成该部位装碴。

其次, 减轻了劳动强度, 提高了装药效率。用混装车装药, 实现了装药机械化, 特别是缓冲孔加塑料套管用混装车装填炸药, 节省了绑扎袋装炸药所需的大量人工。例如: 在临时船闸槽挖爆破施工中, 按照常规的炸药装填定额为 1万 m^3 34人/班 计算需 1.5h , 装填总药量 3.5t , 需劳动力 25人 ; 采用混装车作业, 只需劳动力 10人/班 , 减少劳力 65% 以上, 装药时间减少约 60% , 工人劳动强度降低, 安全更有保障, 同时节约了工程成本。

7.5.3 乳化炸药现场混装预装药爆破技术

7.5.3.1 预装药爆破技术的优点

预装药爆破技术是采用钻孔、装药、填塞平行作业方式进行爆区准备, 即在钻机钻孔

的同时,利用装药车装填已钻好的炮孔,边钻孔边装填炸药和起爆器材,待整个炮区形成后,根据需要再统一连线起爆的一种爆破新工艺。预装药爆破技术是特大型露天矿实现大区毫秒延时爆破的关键,国外矿山爆破作业中比较广泛地推广预装药爆破技术。该爆破技术具有以下优点:

(1) 采用边钻孔边装药的新工艺可以使废孔率下降,节约穿孔成本;

(2) 采用穿孔、装药平行作业方式,变集中装药为分散装药,可以实现大区毫秒延时爆破技术,减少爆破次数,减少牙轮钻、电铲、电动轮等大型设备的避炮时间,提高生产效率;

(3) 实现预装药,爆破时间可以固定,有利于合理安排生产,扩大生产规模,避免了因炸药生产能力及拉闸、限电等因素造成爆破滞后现象;

(4) 最大限度地利用机械化装药效率,减少装药车台数。

7.5.3.2 预装药爆破技术在我国德兴铜矿的应用

为了适应不断扩大的生产规模并结合矿山的实际情况,我国德兴铜矿与北京矿冶研究总院炸药与爆破研究所合作,开展了“大型露天矿预装药爆破技术的研究与应用”的课题研究,获得了圆满成功。在解决了起爆器材、炸药等一系列技术难题后,该矿全面推广应用现场混装预装药爆破技术,爆破效果良好,充分发挥了机械化装药效率,降低了生产成本。预装药时间可达7~10d,爆破次数由原来的每天1~2次减少到每周2~3次。成为该矿完成爆破作业任务的必要技术手段,其经济效益和社会效益显著。以下简要介绍该爆破技术的几点要点:

(1) 炮孔填塞。若填塞长度过小,爆破后易出现漏斗和飞石;充填长度过大,则上部爆破大块率增多。这是由于,填塞长度过小时在起爆后爆炸物易从孔内冲出,使得爆炸气体对矿岩的作用时间减少,且爆轰气流初速度比较高,这样既浪费了能量又不利于炮孔矿岩的破碎。现场测试表明,当装药长度:填塞长度=1:(0.65~0.8)时比较适宜。

(2) 起爆方式。对于比较难爆的矿岩,或只有一个爆破自由面时,可采用V形起爆,以造成矿岩爆后相对高速撞击,具有二次破碎效果。为防止V形端处炮孔夹制,V形底的夹角以120°~130°宜。当有两个爆破自由面时,应采用对角式起爆。可使邻近坡面的炮孔增加一个侧向自由面,造成多临空面,以改善矿岩爆破条件;而且最后起爆的孔数及药量减少,减少了爆破后冲。

当矿岩易爆时,可采用排间起爆方式。

(3) 大区毫秒延时爆破。生产实践表明,大区毫秒延时爆破可显著改善爆破质量,减少爆破次数,充分发挥穿孔、装药、铲装、运输等设备的生产效率,提高露天矿的总体生产能力,降低生产作业成本。

由于频繁的爆破作业易造成钻机及电铲等大型设备的频繁移动,大大降低了设备的作业效率,且当装药及爆破受停电或设备故障等因素的影响,而不能在规定的时间内爆破时,更会给矿山的管理及正常生产带来安全隐患,在中(小)爆区接触处还易产生根底,因此采用预装药爆破技术实现大区毫秒延时爆破,对矿山采场爆破作业意义重大。

大区毫秒延时爆破采用异步分区爆破方式,合理选择微差间隔时间及爆破总历时,可降低爆破震动波的影响。由于大区毫秒延时爆破孔数、排数多,必须减少最大一段的起爆药量,以降低爆破震动对边坡的影响。采用异步分区,即将一个大爆区分为若干个爆区,

可达到大规模干扰降震的目的。

图 7-53 给出一个大区毫秒延时爆破起爆顺序和起爆网路实例。

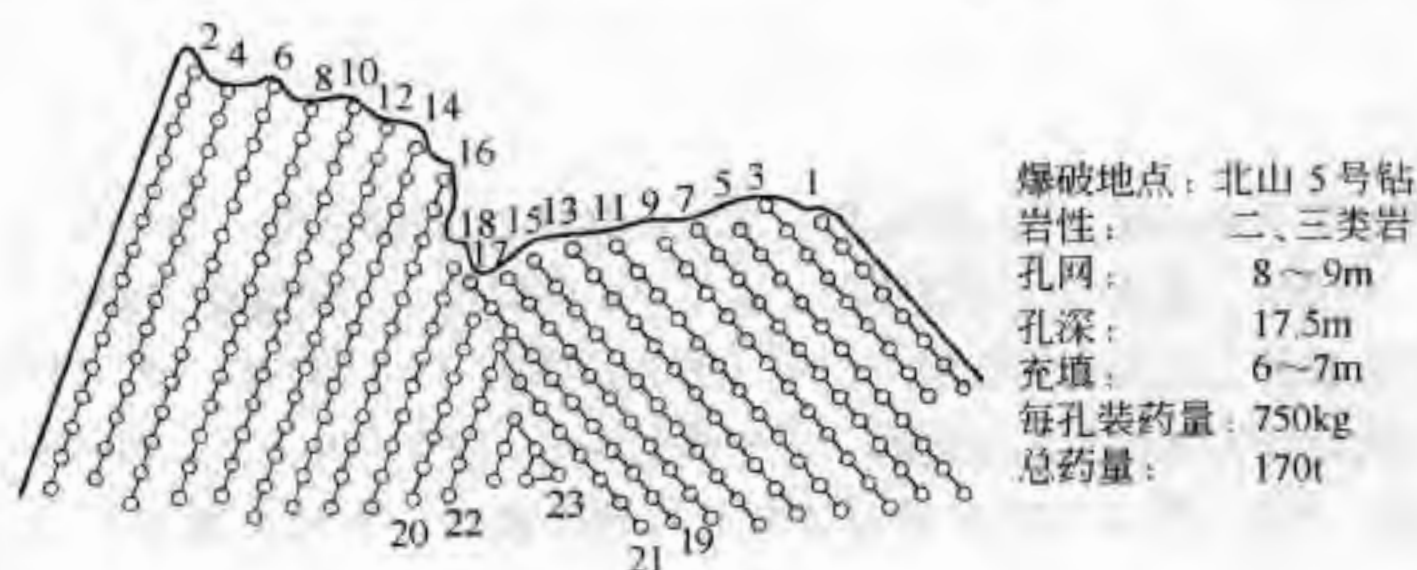


图 7-53 915 大区毫秒延时爆破起爆顺序简图

(4) 多工作面同时起爆系统。由于实现了预装药，在爆破方法上可采用多工作面同时起爆系统安排爆破作业。所谓多工作面同时起爆系统是指先在多个工作面进行预装药，待这些爆区工作面形成后，再分别联网起爆。其作业流程框图见图 7-54。

由于采用预装药爆破技术，变集中一天装药为分散几天装药，大大缓解爆破与炸药的供需矛盾；爆破时间可以固定，有利于合理安排生产，避免受拉闸、限电和设备故障等因素的制约。多工作面同时起爆系统可以大幅度减少爆破对其他（如铲装等）作业时间的影响，提高了整个采场的生产效率；此外，由于减少了爆破次数，进而减少了爆破警戒的次数，降低了事故发生的概率。



图 7-54 多工作面同时起爆系统图

7.5.4 乳化炸药混装车水孔爆破的优越性

乳化炸药混装车水孔爆破的优越性有：

(1) 由于传统袋装乳化炸药水孔爆破药卷是用人工挤压的方式装入孔内的，炸药在炮孔内容易上浮，造成所装炸药不能到达孔底而悬浮在孔内或炸药装填不连续，被水隔开。这种装药不仅速度慢，更难以保证设计的装药量、装药密度、装药高度和填塞高度，会导致一系列意外事故。比如：拒爆、根底偏高、形成“冲天炮”、后排爆破效果差、增加单位炸药消耗量等情况。

(2) 采用现场混装机械化技术水孔装药时将输药软管插入炮孔底部，随着输药软管的提升，炸药将炮孔的积水向上排出。实现了装药的耦合性和药柱的连续性，因而改善了水孔爆破质量、加快了工程进度。

另外，应该注意在水孔中装药时，装药软管必须插到孔底。否则，可能会使炮孔中的部分水阻留在炸药中，影响炸药的传爆，且炸药与水的接触面增大，随着炸药在炮孔内停

留时间的增加, 抗水性能也将下降。

参 考 文 献

- 1 段明. 乳化炸药混装车在三峡工程中的应用. 水利水电技术. 1996 (3): 38 ~ 42
- 2 段明, 冯武平, 王清华. 乳化炸药混装车在三峡工程中的应用. 工程爆破. 1996, 2 (4): 90 ~ 94
- 3 刘利军. 三峡永久船闸工程开挖爆破施工技术. 爆破. 2000, 17 (增刊): 152 ~ 157
- 4 徐成光. 乳化炸药现场混装技术的新进展. 贵州水力发电. 2005, 19 (5): 56 ~ 59
- 5 许志壮, 李子强, 刘涛, 等. 露天矿用混装乳化炸药车技术. 有色金属 (矿山部分), 2001 (6): 45 ~ 47
- 6 赵昱东. 露天矿炸药混装车在我国的应用与展望. 爆破. 1998, 15 (2): 49 ~ 54
- 7 靳永明, 冯有景, 秦启胜. 现场混装炸药车在露天爆破作业中的应用. 矿山机械. 2004 (9): 58 ~ 61
- 8 姚桂勋. BCJ 现场混装乳化炸药车的应用. 矿业快报. 2006 (12): 65 ~ 67
- 9 Simon walker. Haul Road Maintenance Coherent strategies. World Min. Equip., 1993, 17 (12): 19 ~ 21
- 10 段明, 李爱武. 车制乳化炸药配方的优化研究. 工程爆破. 1998, 4 (2): 30 ~ 32
- 11 李敬之. 冶金矿山废气与粉尘治理现状及对策. 中国矿业. 1997 (2): 38 ~ 42
- 12 许志壮, 王军忠. 现场混装炸药车地面制备技术. 中国矿业. 2001, 10 (3): 66 ~ 67
- 13 沈建根. 顶孔垂直压气装药用乳化铵油炸药的生产工艺及其影响因素分析. 工程爆破. 2006, 12 (2): 75 ~ 78
- 14 Brockington, James W. Transportation and placement of water-in-oil emulsion explosives and blasting agents. U. S. P. 4259977
- 15 Yabsley, Michael, Xantidis, Flavio. Process for preparing explosive. U. S. P. 4936933
- 16 Atkinson, Kerry S., Halander, John B. Delivery of emulsion explosive compositions through an oversized diaphragm pump. U. S. P. 6401588
- 17 Thomson, Stephen, Kay, David Brian. Delivery of emulsion explosives. U. S. P. 6877432
- 18 璩世杰, 陈广平, 魏金江, 等. 一种混合型低威力粒状炸药的研制. 爆破器材. 1999, 28 (1): 10 ~ 13
- 19 王立国, 张建武. 重铵油炸药在渝长路施工中的应用. 西部探矿工程. 2005 (11): 10 ~ 11
- 20 王树民, 任卫东, 唐秋明. 高威力乳化炸药和重铵油炸药的研制与应用. 矿业研究与开发. 1996, 16 (1): 36 ~ 41
- 21 刘颖歆. GWR 乳化炸药和 JCH 重铵油炸药及其应用. 爆破. 1996, 13 (2): 88 ~ 92
- 22 璩世杰, 孙长寿, 方祖烈, 等. 复合型粒状乳化炸药及其压气机械化装药在地下矿的应用. 有色金属. 1997, 49 (1): 1 ~ 7
- 23 McDonald, Keith J, Atkinson, Kerry S. System for pneumatic delivery of emulsion explosives. U. S. P. 5686685
- 24 Lownds, Charles M. Method of lowering the density of ammonium nitrate-based mining explosives with expanded agricultural grain so that a density of 0.3g/cc to 1.0g/cc is achieved. U. S. P. 5409556
- 25 Eagar, Simon E, Hunter, Andrew D. Apparatus and process for explosives blow loading. U. S. P. 5610358
- 26 Vance, Ricky T, Griffith, George L, Brown. Method of safely preparing an explosive emulsion composition. U. S. P. 5346564

- 27 Palmer, Anthony Martin, Thomson, Stephen. Apparatus and process for loading emulsion explosives. U. S. P. 6070511
- 28 韩有林, 米欣. 重铵油炸药及其在石灰石矿的应用. 山东冶金, 1997, 19 (4): 61 ~ 62
- 29 赖应得. 含水炸药的应用前景与发展对策. 中国煤炭, 1999, 25 (7): 13 ~ 18
- 30 唐健军, 章克俭, 曹志清. 现代爆破剂及其优越性与应用. 金属矿山, 2002, (8): 13 ~ 16
- 31 G. A. Strachan. Tovex E Du Pont Emulsion Explosives, E. I. Du Pont de Nemours & Co., 1984
- 32 任小民, 熊代余, 秦虎, 等. TM 型车制乳化炸药的制造及应用. IM&P 化工矿物与加工, 1999, (9): 13 ~ 15
- 33 尹龙才. TM 系列车制乳化炸药配方研制与工业应用. 中国铝业, 1998, 22 (增刊): 16 ~ 20
- 34 Palmer, Anthony Martin. Emulsion explosive. U. S. P. 6942744
- 35 Sanders, Ross, Sheahan, Robert. Explosive composition. U. S. P. 5074939
- 36 Carlsen, Arne, Nygaard, Erik C. Explosive comprising a mixture of a nitrate-oil explosive and a water-in-oil emulsion explosive, and a method for its manufacture. U. S. P. 4992119
- 37 Ekman Gunnar. Particulate explosive. manufacturing method and use. U. S. P. 5567911
- 38 薛云新. 混装乳化炸药车在金堆城铝业公司露天矿的应用. 中国铝业, 1999, 23 (2): 22 ~ 25
- 39 张贤荣, 范小雄, 邹招保, 等. BDS 系列安全乳化炸药在德兴铜矿预装药爆破中的应用. 铜业工程, 2003(3): 13 ~ 17
- 40 王国利, 贯荔, 李建军, 等. 露天硫化矿用安全乳化炸药的研究. 矿冶, 1998, 7 (4): 16 ~ 20
- 41 张贤荣. 影响 BDS 系列安全乳化炸药性能的因素分析. 金属矿山, 1998 (3): 10 ~ 12
- 42 钟越. DHC-12 型乳化炸药混装车计量系统. 金属矿山, 2000 (10): 42 ~ 44
- 43 苏承湘, 钟越. DHC-12 型多功能乳化炸药混装车计控系统的设计与研究. 有色金属 (矿山部分), 1994 (1): 20 ~ 25
- 44 李军. 乳化炸药现场混装车控制系统改造及其应用. 金属矿山, 2001 (6): 41 ~ 44
- 45 潘社卫. 井下乳化炸药混装车传动系统的性能计算与分析. 矿冶, 2003, 12 (2): 14 ~ 17
- 46 北京内燃机总厂. F6L912/913 风冷柴油机用户必读. 北京: 农业科技出版社, 1991
- 47 杨疾风. BCRH-15 型乳化炸药混装车故障浅析. 海南矿冶, 2000, 10 (2): 19 ~ 20
- 48 刘军. BDS 车制乳化炸药的生产工艺和现场质量控制. 世界采矿快报, 2000, 16 (10/11): 351 ~ 353
- 49 Lanza Rivas, Rafael, Quintana Angulo, Jose Ramon. Procedure and installation for on-site manufacturing of explosives made from a water based oxidizing product. U. S. P. 6610158
- 50 Smith, Jeremy Guy Breakwell, Stow, David. Process and apparatus for the manufacture of emulsion explosive compositions. U. S. P. 6165297
- 51 Gomez De Segura, Fernando Beitia, Angulo, Jose Ramon Quintana. Process and mechanism for in situ sensitization of aqueous explosives. U. S. P. 6537399
- 52 McKenzie, Lee F. Stabilized emulsion explosive and method. U. S. P. 5076867
- 53 Clay, Robert B. Water-in-oil blasting composition. U. S. P. RE33788
- 54 Petterson, Bjorn R, Hanto, Kjell. Water in oil emulsion explosives containing a nitrate salt with an untamped density of 0.30 ~ 0.75g/cm³. U. S. P. 5431757
- 55 熊代余, 李国仲, 史良文, 等. BCJ 系列乳化炸药现场混装车的研制与应用. 爆破器材, 2004, 33 (6): 12 ~ 16
- 56 史良文. BCJ-1 型中小直径车制乳化炸药装药车液压系统设计. 有色金属 (冶炼部分), 2003(5): 41 ~ 43
- 57 北京矿冶研究总院炸药研究组. 金属矿山, 1982(5): 23 ~ 25
- 58 冯武平. 乳化炸药起爆混装炸药的研究及应用. 爆破, 1999, 16 (4): 68 ~ 71

- 59 王国利, 汪旭光, 贯荔, 等. BDS 系列安全乳化炸药的研制及其应用. 有色金属, 1997 (6): 27 ~ 30
- 60 饶辉灿, 李宏兵, 黄琴英. 混装乳化炸药不耦合装药爆破技术的研究和应用. 工程爆破, 2002, 8 (4): 79 ~ 81
- 61 王清华, 宋领. 乳化炸药混装车水孔爆破的优越性. 爆破器材, 2002, 31 (5): 10 ~ 12
- 62 刘殿中. 工程爆破实用手册. 北京: 冶金工业出版社
- 63 郑功万, 胡晨涛, 邹招保, 等. PP 型乳化炸药混装系统技术在德兴铜矿的应用. 矿冶, 2005, 14 (2): 4 ~ 8
- 64 潘斌. 德兴铜矿露天现场爆破管理的实践. 铜业工程, 2005 (4): 1 ~ 3
- 65 沈立晋, 刘颖, 汪旭光. 国内外露天矿山台阶爆破技术. 工程爆破, 2004, 10 (2): 54 ~ 58
- 66 范小雄. 预装药爆破技术在德兴铜矿的应用. 有色冶金设计与研究, 2003, 24 (2): 92 ~ 97
- 67 Taguchi Takuya, Miyazaki Tatsuo, Taniguchi Hiroyuki, Noguchi Katsumi. Developments of bulk emulsion explosive in JAPAN and some field tests with it. Kayaku Gakkaishi/Journal of the Japan Explosives Society, 2002, 63 (6): 383 ~ 387
- 68 Liu Z. Innovation and development in expanded ammonium nitrate explosives. Baopo Qicai/Explosive Materials, 2001, 30 (5): 9 ~ 13
- 69 Xiong Daiyu, Li Guozhong, Shi Liangwen. Development and use of BCJ Series Trucks for Site Sensitized Emulsion Explosive (SSE). The Asian-Pacific Symposium of Blasting Techniques, Kunming China, 2007, 357 ~ 360
- 70 Gao Yushan. Formula Optimization of Site Mixing Emulsion Explosive Products. The Asian-Pacific Symposium of Blasting Techniques, Kunming China, 2007, 397 ~ 399
- 71 Peter Moser, Gerhard Reichholf. Experience with the change from cartridge to bulk site sensitized emulsion products. The 8th International Symposia on Rock Fragmentation by Blasting, Santiago Chile, 2006, 345 ~ 349
- 72 Givens Richard W, McDorman David L, Williams Greg S. Effect of prill specifications on ANFO-emulsion blends. Proceedings of the Conference on Explosives and Blasting Technique, Soc. of Explosives Engineers, Solon, OH, USA, Orlando, FL, USA, 1990, 291 ~ 305
- 73 Powell Michael S, Mechtenberg Thomas F. Specialized blend and delivery equipment optimize emulsion/ANFO applications. Proceedings of the Conference on Explosives and Blasting Technique, Publ by Soc of Explosives Engineers, Solon, OH, USA, Orlando, FL, USA, 1990, 1 ~ 15
- 74 Erik C. Nygaard, Klaus Vages. ANFO is not always ANFO, Proceedings of the 27th Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, 2001, II: 97 ~ 105
- 75 Taguchi Takuya, Sasaki Shigeyuki, Ariki Toshinori, Kimura Yosuke. Developments and field tests of granular emulsion explosives. Science and Technology of Energetic Materials, September/October, 2005, 66 (5): 393 ~ 397
- 76 Nabiullah Emranuzzaman, Pingua Jagdish B M P, Khan Munir, Choudhary Manish Kumar. A study on bulk emulsion product and bulk delivery system. Journal of Mines, Metals and Fuels, 2005, (3 ~ 4): 62 ~ 64
- 77 Roy Daniel. DynoMiner [trademark] APS underground explosive loading system. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, 2003, I: 357 ~ 379

乳化炸药的性能及其影响因素

炸药或爆破剂的特征是通过各种性能表现出来的，这些性能决定了它们在现场的爆破效果。对于爆破工作者而言，较重要的炸药性能包括：爆速、做功能力、密度、抗水性、爆炸后有毒气体生成量、炮孔压、感度和传爆能力等。我国部分乳化炸药的主要性能见表 8-1。

表 8-1 我国部分乳化炸药的主要性能

系列型号	EL 系列	RJ 系列	WR 系列	CLH 系列	SB 系列	BME 系列	MD 系列
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4000 ~ 5400	4500 ~ 5400	4700 ~ 5800	4500 ~ 5500	4000 ~ 4500	3100 ~ 3500 (塑料管)	4500 ~ 5100
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.05 ~ 1.35	1.0 ~ 1.3	1.0 ~ 1.2				1.00 ~ 1.25
殉爆距离/cm	11 ~ 15	7 ~ 8	5 ~ 10		7 ~ 12		7 ~ 8
临界直径/mm	18 ~ 20	13	12 ~ 16	40	12 ~ 16	40	20
猛度/mm	16 ~ 19	16 ~ 18	18 ~ 20		15 ~ 18		16 ~ 18
储存期/月	6	3	3	>8	>6	2 ~ 3	3

众所周知，乳化炸药是一种多组分的复杂的乳化体系，是一类典型的混合炸药。实践表明，乳化炸药的许多主要性能不仅取决于合理的组分配比，还取决于正确的生产工艺及其条件控制等。不言而喻，只有我们正确认识了乳化炸药的性能特点及其影响因素，才能恰当地选择原料组分与配比，拟定比较合理的生产工艺和操作条件，既使产品的性能较好地满足实际需要，又能保持较低的成本。

8.1 理化性能及影响因素

8.1.1 外观状态及其控制

乳化炸药是一种相对稳定的油包水型乳胶体系，电阻值为无穷大。视外相物质颜色深浅的不同，乳胶基质可以是浅灰色至浅褐色的半透明体，犹如普通的乳脂。

一般地说，乳化炸药的外观状态可以有一个相当大的变化范围，即从可流动的流体到具有一定弹塑性的固态。乳化炸药外观状态的这种变化无疑为现场使用提供了方便条件。例如，为便于露天大直径炮孔的机械化装药和乳化粒状铵油炸药的混制方便，就制造、提供一种在室温下易于流动的乳化炸药，使其能够在冷态情况下容易泵送装填炮孔或与铵油炸药掺和均匀；对于露天大直径炮孔的手工装药，则生产、提供那种与普通浆状炸药一样、具有一定弹塑性的、不黏袋壁（或炮孔壁）的乳化炸药，以利于手工散装装入炮孔

中；而对于地下矿山的上向炮孔和扇形炮孔的装药，则生产、提供比较坚硬的带有纸包装的乳化炸药，适于手工或药卷装药机装药，也可生产、提供黏稠状的散装乳化炸药，便于机械化散装装药。

可见，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，物理状态表现为流变性。乳化炸药的流变性影响着剪切强度、乳化温度，以及泵送、敏化、装药等工艺和设备的设计与制造，并关系着乳化炸药的应用状况，对储存稳定性也有一定的影响。由于乳化炸药特有的组织结构，决定其特殊的流变性不同于普通乳化液。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，其中乳化剂和油相种类影响最大。例如，石蜡、微晶蜡、凡士林等高熔点、高黏度、高韧性的物质，可以作为乳化炸药物理形态的调节剂；随着乳化剂的黏度增大，乳化炸药的黏稠度随之增大。Das Ashok K. 等人测试了内相比比例为 0.74 ~ 0.92 的乳化炸药在低剪切速率下的黏度，以研究内相粒子大小（平均）、油相黏度、体积分数和温度等参数对乳化炸药黏度的影响，测试温度为 80℃，其研究的结果为乳化炸药的黏度随着内相体积分数的增加而增加（大致呈线性关系），随着内相粒子粒径的增加而减小，而且在高内相体积分数的乳化炸药内，内相粒子粒径对黏度的影响更为显著。

8.1.1.1 表观黏度与转速的关系

乳胶基质属于非牛顿流体中的胀塑性流体，不像单纯的水相或油相那样，存在一定的黏度，它所表现的黏性阻力随着基质受到的剪切速率的变化而变化，只能给它定义为“表观黏度”或“稠度”的概念。由实验观察和测定数据可知，乳化炸药基质表观黏度很大，接近 500 Pa·s，并具有明显的触变性。邢宏龙测试了相同工艺制备而配方不同的几种乳胶基质的表观（动态）黏度，使用仪器为上海天平仪器厂制造的 NDJ-4 型旋转式黏度计。图 8-1 是不同转速下乳胶基质的表观黏度 η 的测试结果。转速越快，剪切应力 τ 越大。可以看出，不同配方的乳胶基质的表观黏度，均随转速呈下降变化的趋势，说明该体系的乳胶基质是非牛顿型流体，在剪切条件下呈假塑性流体的特征，即随剪切速率增大，黏度降低。乳胶基质黏度的这种剪切依赖性，是触变性的一种表现。触变性考察的是应力（黏度）的时间依赖性。图 8-2 表明乳胶基质在剪切初期，剪切应力强烈依赖剪切时间。

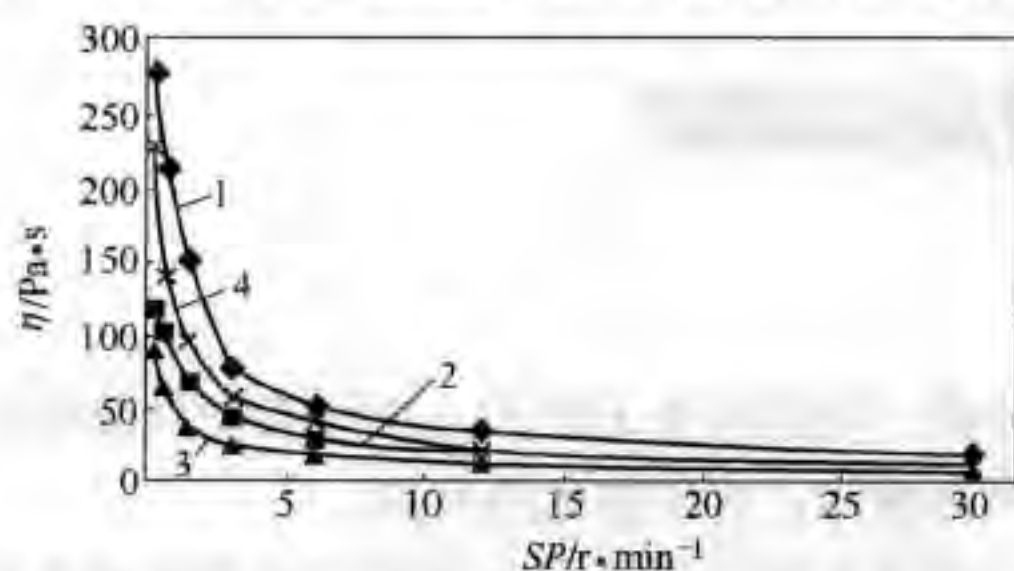


图 8-1 乳胶基质表观黏度与转速的关系 (35℃)

- 1—乳胶基质的油水相比为 1:9，油相为液体石蜡；
- 2—乳胶基质的油水相比为 3:17，油相为液体石蜡；
- 3—乳胶基质的油水相比为 1:4，油相为液体石蜡；
- 4—乳胶基质的油水相比为 1:9，油相为苯乙烯
油相中乳化剂与油比为 1.0:5.6；水相中
水与硝酸铵/硝酸钠比为 1.0:7.5

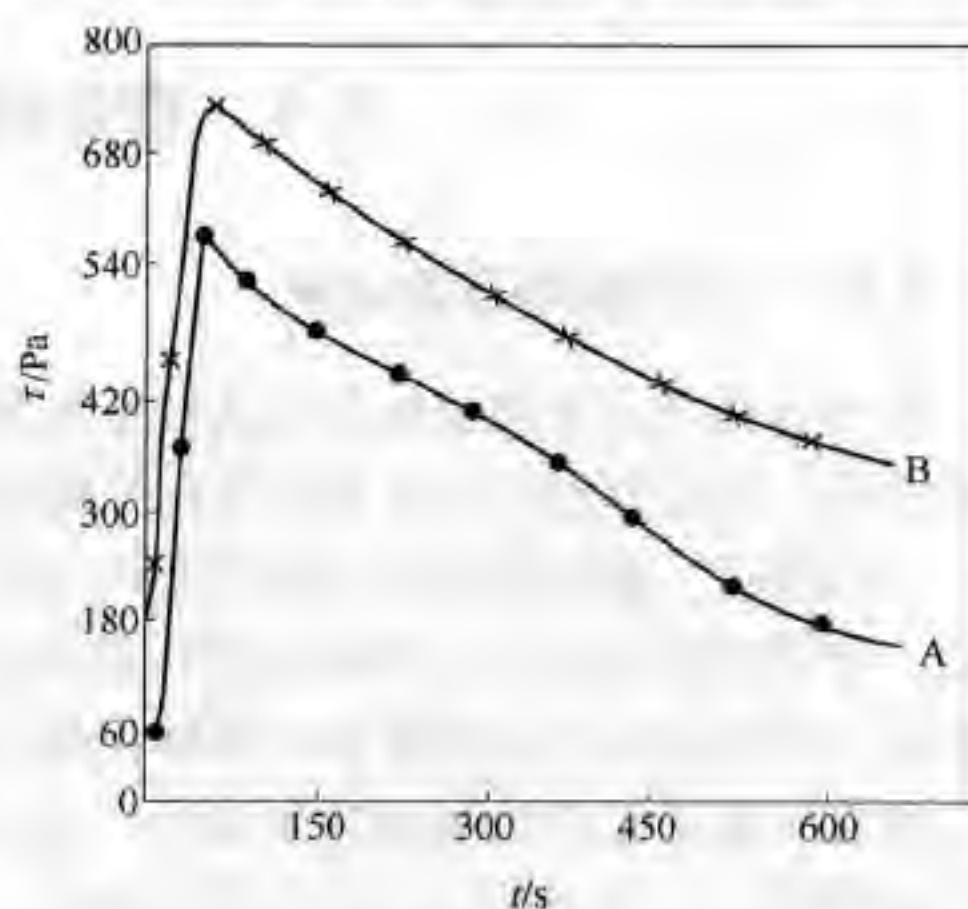


图 8-2 剪切应力对剪切时间曲线 (26℃)

分别测得温度为 35℃、转速为 3r/min 时的水相、油相, 及由它们形成的乳胶基质的黏度为 0.032Pa·s、0.21Pa·s 和 187Pa·s。不难看出, 水相和油相的黏度较小, 属于牛顿型流体。当它们相互混合形成乳胶体系后, 由于乳胶粒子间摩擦力较大, 才导致乳胶基质的黏度较大, 呈现出非牛顿型流体特征。

8.1.1.2 温度对流变性的影响

在任何剪切应力下, 表观黏度总随着温度升高而降低, 如图 8-3 所示。这是因为温度升高, 粒子布朗运动加剧, 流动更容易。图 8-3 还表明, 在高温区, 表观黏度随温度下降变缓, 且乳胶基质组成成为对表观黏度影响的主要因素。

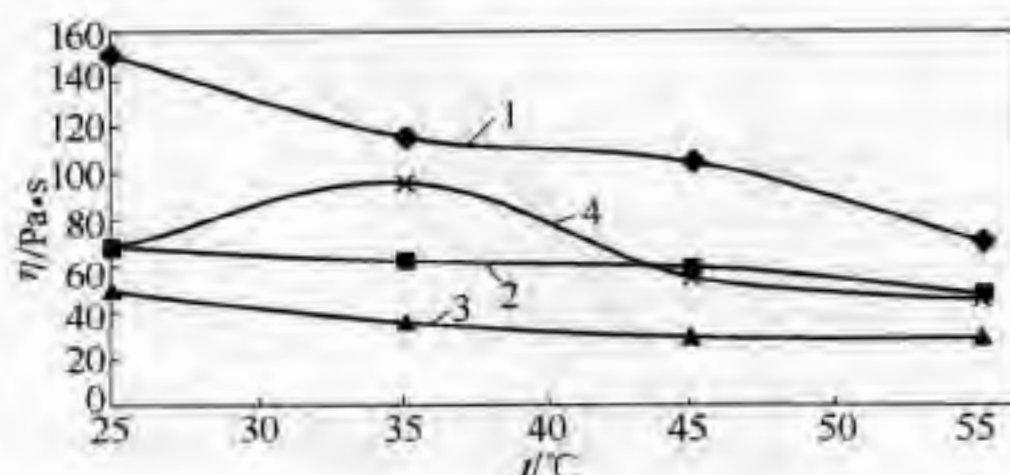


图 8-3 乳胶基质表观黏度与温度的关系
(转速 1.5r/min)
(1~4 同图 8-1 注)

用 Heckrodt 介绍的 Goodeve 方法测定触变性, 能够比较直观地反映出乳化炸药流变的触变性。将乳胶基质恒温下充分地打碎, 一定转速下测定黏度为 η_0 , 经过时间 t 后, 测得黏度 η_t , 则触变性 θ 通过下列公式求得:

$$\theta = G(\eta_t - \eta_0) \quad (8-1)$$

式中, G 为黏度系数。

研究表明, 乳胶基质的触变性存在低剪切速率下的正触变性和高剪切速率下的程度不同的反触变性, 含有高分子材料的乳胶基质的这种现象更为明显, 这说明乳胶基质的正反触变性依赖于乳胶基质的微观结构。许多试验结果总是表现出高剪切速率下的“波动”, 这种波动应为膏体性质的反映, 即“程度不同的反触变性”。

乳胶基质的流体滞回曲线表明, 表观黏度随剪切速率梯度 D 而变化, 其剪切应力 τ 与速率梯度 D 和受剪历程有关, 结构的破坏和形成是时间函数, 同时流体强度变化存在着时间依赖性。

应用 NXS-11 型旋转黏度计 (带精密控温装置), 并借助于它的控温装置, 测得乳化炸药的流变特性随温度的变化曲线, 如图 8-4 所示。

随着温度的升高, 乳化炸药的负触变性表现得不明显, 滞回曲线开始消失。从图 8-4 可知, 高温下乳化炸药表现出非牛顿流体幂律流型。经回归分析, $\lg(D/s^{-1}) - \lg(\tau/Pa)$ 呈直线关系, 可用幂函数表示为

$$D = K\tau^n \quad (8-2)$$

式中 K 、 n ——流变常数。对于乳化炸药来说, $K < 1$ 、 $n > 1$ 。

流体材料的触变性有多种解释模型, 就乳胶基质而言, 可以这样来解释: 它是由粒径在 0.5~3μm 的基本粒子组成的, 粒子内是高度过饱和的无机盐溶液, 粒子间是油类物质, 粒子彼此紧密堆砌在一起, 如果这些粒子被有机溶剂分散后, 则是规整的六边形排列在一起, 并认为它呈六方紧密堆砌结构。当乳胶基质受剪切时, 这种网络结构会产生较大应力, 剪切速率大, 受阻越明显, 剪切应力越大。但这种网络结构被破坏后, 剪切应力则下降; 当剪切速率变小, 原来的网络结构被破坏, 转变成小单元的微观主体结构, 运动阻

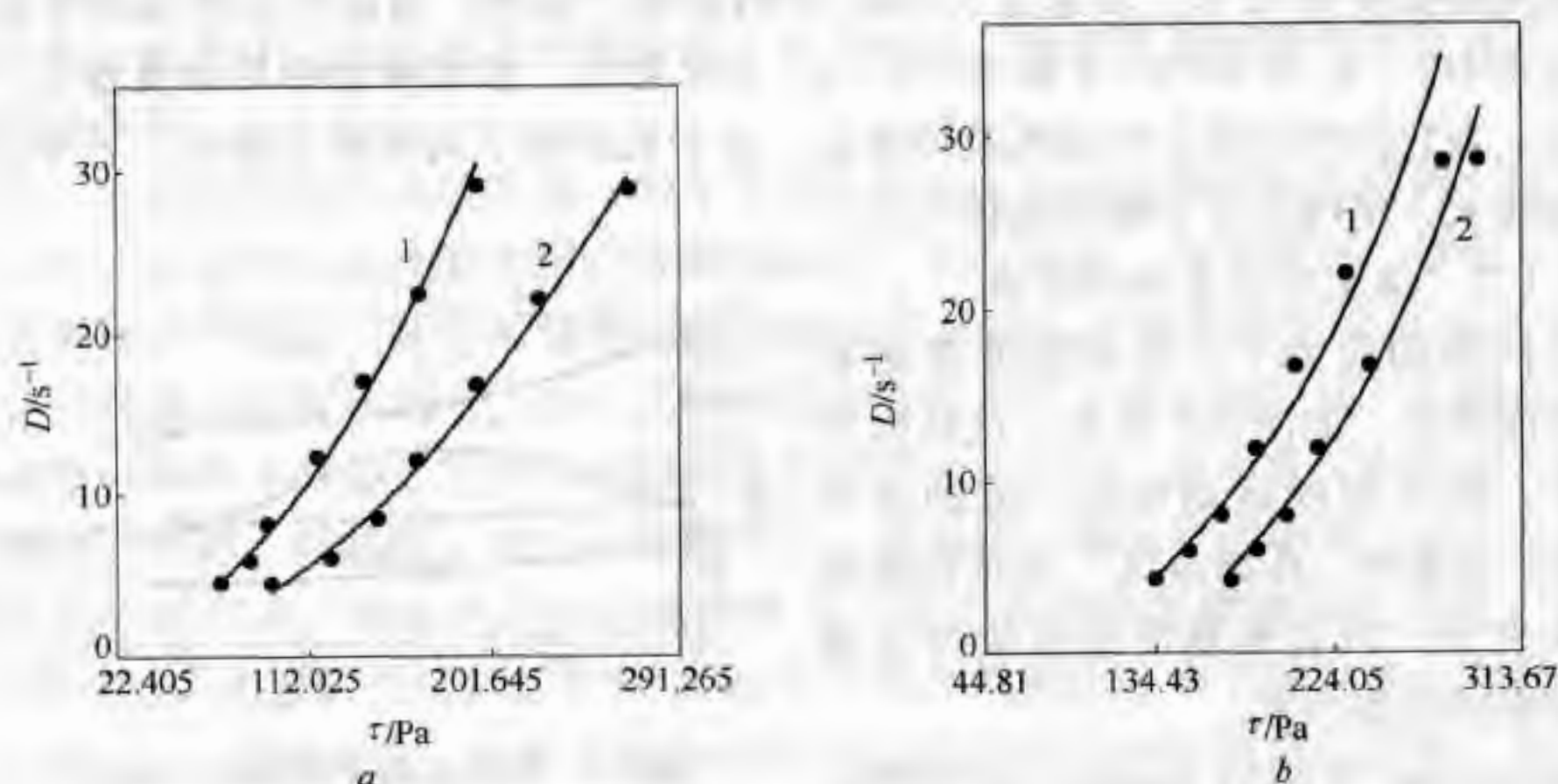


图 8-4 温度效应的流变响应曲线

a—Span-80; b—复合乳化剂

1—358K; 2—338K

力衰减, 剪切应力随之减小。在高温下这种网络易被破坏, 在整个剪切过程中基本上是小单元的微观结构。剪切应力随上行剪切和下行剪切的变化基本一致。

8.1.1.3 乳化工艺对乳化炸药流变性的影响

不同工艺条件下的乳化强度各异, 相应乳化时间也有差别。随着乳化强度增大, 乳化体系的分散颗粒减小, 相应的乳胶基质稠度增大, 硬度提高, 表 8-2 的数据充分说明了这一点。因此, 为提高乳化炸药的黏度或硬度, 应在机械条件和安全性要求范围内, 尽量提高乳化强度。在乳化炸药配方和乳化强度固定情况下, 乳化时间是影响乳化颗粒大小的重要因素。由表 8-2 中数据可看出, 随乳化时间延长, 乳胶基质硬度提高, 但乳化时间超过 5min 后, 乳胶基质硬度变化不明显。

表 8-2 乳化时间对乳化炸药硬度的影响

线速度/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	7.0	9.5	14.3	17.2	22.0	26.4	
乳胶基质锥入度/0.1mm	220	195	180	171	160	152	
乳化时间/min	3	3.5	4.0	4.5	5.0	6.0	7.0
乳胶基质锥入度/0.1mm	235	210	195	180	170	165	164

因此, 乳化炸药生产工艺参数的选取必须参照其流变特性, 如乳化剪切速率、设备的设计和选型等。

8.1.1.4 乳胶基质的流变性与各相材料和用量的关系

实践表明, 乳化炸药的外观状态主要取决于所选用的油相材料的种类及其搭配, 尤其取决于燃料组分的物理稠度。也就是说, 选择用于制备乳化炸药的碳质燃料组分一般应视最终产品所需要的外观状态而定。图 8-1 中 1 号和 4 号乳胶基质的配方比例均相同, 只是油相材料不同, 1 号为液体石蜡, 4 号为苯乙烯。由图 8-3 可见, 1 号乳胶基质的表观黏度随温度升高呈下降趋势; 4 号乳胶基质在 25 ~ 35℃ 之间的表观黏度随温度升高而增大, 大

于 35℃ 后, 表观黏度随温度升高而降低; 在 35℃ 处, 表观黏度出现最大值。这是因为苯乙烯是极性物质, 包裹在 W/O 型分散相粒子的周围, 使粒子之间产生化学吸附。温度升高时, 这种吸附增强, 粒子流动性变差, 表观黏度增大。当温度升高到一定值, 粒子的动能足以克服吸附势能后, 粒子以布朗运动为主, 表观黏度随之下降。

由图 8-1 还可以看出, 对于 1 号、2 号、3 号乳胶基质, 在一定温度和剪切应力下, 外相比大的 3 号乳胶基质表观黏度最小, 1 号乳胶基质的表观黏度最大。这可能是外相比大的乳化体系中局部存在着大区域的连续油相, 这种大区域的连续油相一方面削弱了粒子间的作用, 另一方面在粒子间起着润滑作用, 从而导致一定条件下的表观黏度变小。

表 8-3 综述了用不同类型的燃料组分制备的乳化炸药的流变性能和用途的变化。

表 8-3 不同燃料类型与乳化炸药的流变性能、用途的对应关系

燃料种类	乳化炸药成品的稠度	用 途
燃料油	冷时稀薄, 可泵送	冷的可再泵送; 小直径至中等直径的炮孔; 重铵油炸药
石蜡油	热时稀薄, 可泵送	大直径的散装品; 黏稠的中等直径至大直径的包装品
石蜡油 + 石蜡	稠厚, 软的, 黏性的	小直径的塑料药卷品; 辅助的爆破药包
粗制蜡	稠厚, 像腻子	小直径至中等直径的纸药卷品; 可装填的并且是稳定的
挠性蜡 (微晶)	无黏性的腻子	小直径的纸药卷品; 可装填的并且是稳定的

由表 8-3 不难看出, 选用不同种类的燃料组分及其合理的搭配, 可使乳化炸药的外观状态发生显著变化, 其应用范围也随之发生变化, 这是必须首先注意的。同时也应指出, 当燃料组分变更引起乳化炸药的外观状态变化时, 其制备工艺也要作相应的调整, 使之相适应。

王德军等人参照石油润滑脂测试方法, 测量了乳胶基质的锥入度。测试温度为 25℃, 单位以 0.1mm 表示。锥入度越大, 硬度越小, 反之亦然。在保持炸药配方不变的前提下, 不同油相对乳胶基质硬度的影响的测试结果见表 8-4。由表 8-4 可以看出, MF-1 和 MF-2 复合蜡、广水复合蜡和 2 号油相制备的乳化炸药较硬, 其中 MF-1 和 MF-2 效果最佳。受氧平衡的限制, 油相用量对乳化炸药硬度基本无影响。不同水相组成对乳化炸药硬度也基本无影响。

表 8-4 不同油相对乳化炸药硬度的影响

油相种类	油相 1 号	油相 2 号	油相 3 号	油相 4 号	MF-1 复合蜡	MF-2 复合蜡	四季青 复合蜡	泰州 A 复合蜡	广水 复合蜡
乳胶基质锥 入度/0.1mm	230	199	240	315	180	195	261	276	205

注: 1 号样品组成为 58 号半炼蜡 50%, 工业凡士林 50%; 2 号样品组成为 58 号半炼蜡 35%、工业凡士林 50%、80 号微晶蜡 15%; 3 号样品组成为 58 号半炼蜡 40%、工业凡士林 40%, 13 号机油 20%; 4 号样品组成为 58 号半炼蜡 20%, 13 号机油 80%。

一般来说, 乳胶基质的黏度随着乳化剂浓度的增加而增大, Sherman 根据经验导出如下公式:

$$\ln \eta_r = ac\phi + b \quad (8-3)$$

式中 η_r ——相对黏度, $\eta_r = \eta/\eta_0$;

η ——内相黏度;

η_0 ——外相黏度;

c ——乳化剂浓度;

a 、 b ——常数;

ϕ ——内相体积分数。

Span-80 乳化剂用量对乳化炸药硬度影响的测试结果见表 8-5。通过比较看出, Span-80 用量为 1.5% ~ 2.0% 时, 乳化炸药的硬度较好, 用量过高或过低均使乳化炸药硬度降低。这是由于乳化剂用量增加, 使界面膜的连续致密性增强, 从而使乳化炸药硬度增大; 但乳化剂用量过高时, 由于 Span-80 常温为可流动液态, 反而使连续相变软、硬度降低。

表 8-5 乳化剂用量对乳化炸药硬度的影响

Span-80 乳化剂占 乳化炸药比例/%	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	2.2	2.5
乳胶基质锥入度/0.1mm	230	213	202	199	195	221	242

另外, 乳化添加剂对乳化炸药的硬度也有影响, 添加一定量的乳化添加剂形成的复合乳化剂有利于提高乳化炸药的硬度。乳胶基质具有明显的弹性行为, 高分子聚异丁烯的加入, 使得乳胶基质的弹性增强。

由实验测试得到不同乳化剂的乳化炸药的滞回曲线及乳化炸药的黏度 η_i 随剪切时间变化, 代入式 (8-1) 所得的负触变性大小的变化如图 8-5、图 8-6 所示。

图 8-5 和图 8-6 表明复合乳化剂制备的乳化炸药比单一乳化剂制备的乳化炸药负触变性大, 表现在滞回圈面积比用单一 Span-80 和高分子乳化剂的大, 以及表观黏度的负触变性不同。这是由于复合乳化剂形成的界面膜结构更加紧密, 与水相的氢键作用最强, 通过形成分子缔合复合体相互作用, 改变了高分子链的空间构像, 复合膜层的缔合效应更加明显, 引起高分子链舒展和卷曲, 从而直接影响乳化炸药的流变性, 形成的复合体排列更加紧密, 而剧烈剪切是打乱原来的有序排列, 变成各乳液颗粒间的杂乱堆积, 所以剧烈剪切

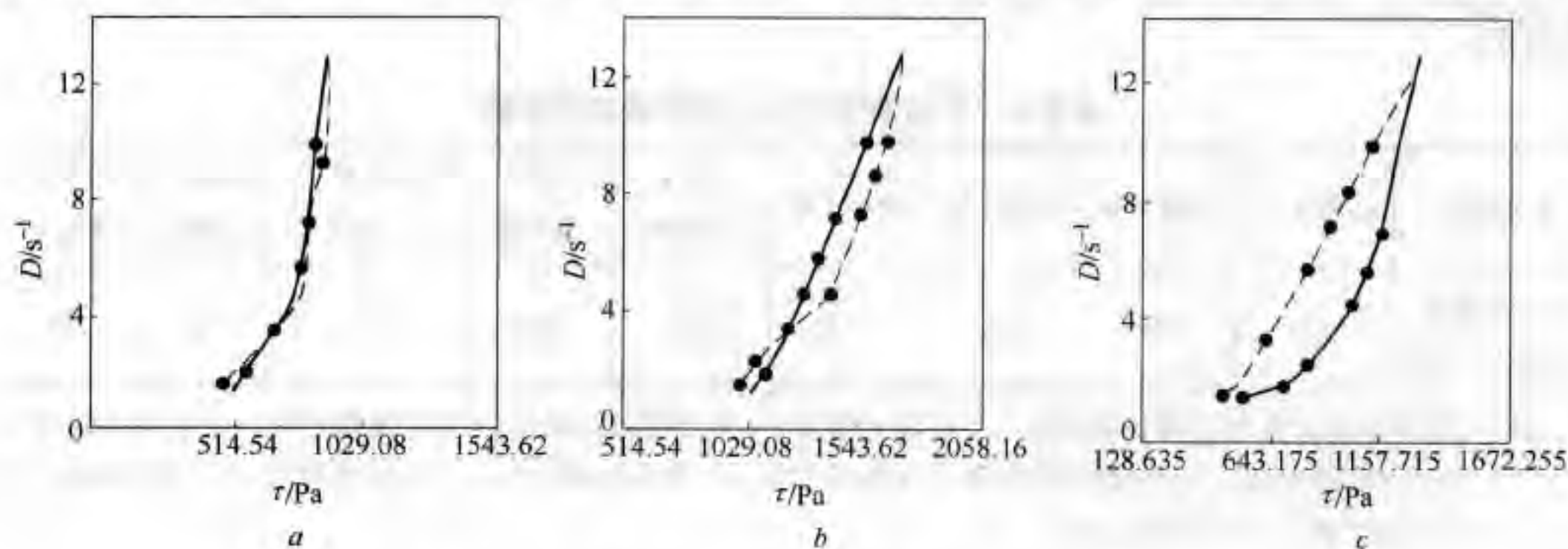


图 8-5 不同乳化剂的乳化炸药流变响应滞回曲线

a —Span-80; b —高分子乳化剂; c —复合乳化剂

(实线为低速—高速; 虚线为高速—低速)

时分子间混乱堆积与整齐排列的差别表现越明显,其触变性就越大。由此说明,越稳定的乳化炸药,其触变性越大。乳化炸药的高、低温循环强化实验证实了这个结论。

乳化炸药的流变性之所以表现为触变性,主要是由于乳液的水相是过饱和无机电解质溶液,既有吸力又有斥力,即在油水界面膜上乳化剂与水相形成氢键,与油相形成缔合键。由显微分析可知,乳化炸药是近似层状的六面体网络结构,正是由于乳化炸药结构的特殊性,才表现为宏观上的流变触变性(乳化炸药的触变性与稳定性的关系,将在第9章讨论)。

实验表明,乳化炸药存在两个极限表观黏度。无外力作用时,网络各向是等强的;有剪切应力时,首先破坏网络最弱的键。流动过程速度梯度的影响产生网络重整,网络沿着力的作用方向断裂。高分子乳化炸药由于分子链作用,存在着分子取向,即网络重整更加明显。速度梯度很小时,由于布朗(Brown)运动影响相对大些,流动过程中破坏的键,如缔合键得以在较短时间内恢复,因而其触变性不大,以初始黏度 η_0 流动。随着速度梯度增大,作用力方向上网络结构遭破坏,分子取向明显,从而削弱了界面膜的黏滞力,宏观上表现为黏度随速度梯度的增大而越来越小。若乳化炸药完成了分子细观取向,剪切应力达到内部结构极度破坏的临界应力,这时黏度为结构极度破坏黏度 η_m 。

高温下含高分子聚异丁烯的试样,在低剪切速率下,高分子维持基质的网络结构不变,剪切应力仅有微小波动。在剪切高频区,高分子链维持的网络结构受到影响。剪切速率越大网络结构越易变形,剪切应力随之增大。当剪切速率达到一定值时,乳胶基质的六方紧密堆砌结构被破坏,剪切应力减小。在反向下行剪切时剪切压力趋向减小,但下行剪切应力线的反常部分即反触变性,则可能是高分子链维持的六方紧密堆砌结构瞬间恢复,运动阻力增大,剪切应力变大之故。

8.1.2 密度及其影响因素

一般地说,不添加密度调整剂的乳胶基质的密度约为 1.45g/cm^3 ,处于这种密度的乳胶基质的爆轰敏感度是相当低的。为了提高爆轰敏感度,通常在乳化炸药制备过程中通过添加密度调整剂来调节乳化炸药的密度,一般降低至 $1.0 \sim 1.35\text{g/cm}^3$ 。经验表明,密度的降低大大提高了其爆轰敏感性,尤其是如果这种密度的降低是通过微小气泡分散在整个乳胶混合物中来完成的话,则爆轰感度的提高就更明显。因为乳化炸药通常都是由硝酸铵等无机氧化剂盐水溶液和燃料组分构成的,一般不含单质炸药组分。按照炸药起爆的灼热核(热点)理论,在该类炸药中均匀分布着的无数的微小气泡就成为炸药起爆时的灼热点。也就是说,在外界起爆冲量的机械能作用下被绝热压缩,机械能转变为热能,微小气泡被加热升温,在 $10^{-3} \sim 10^{-5}\text{s}$ 的极为短暂的时间内形成一系列温度高达 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 的灼热

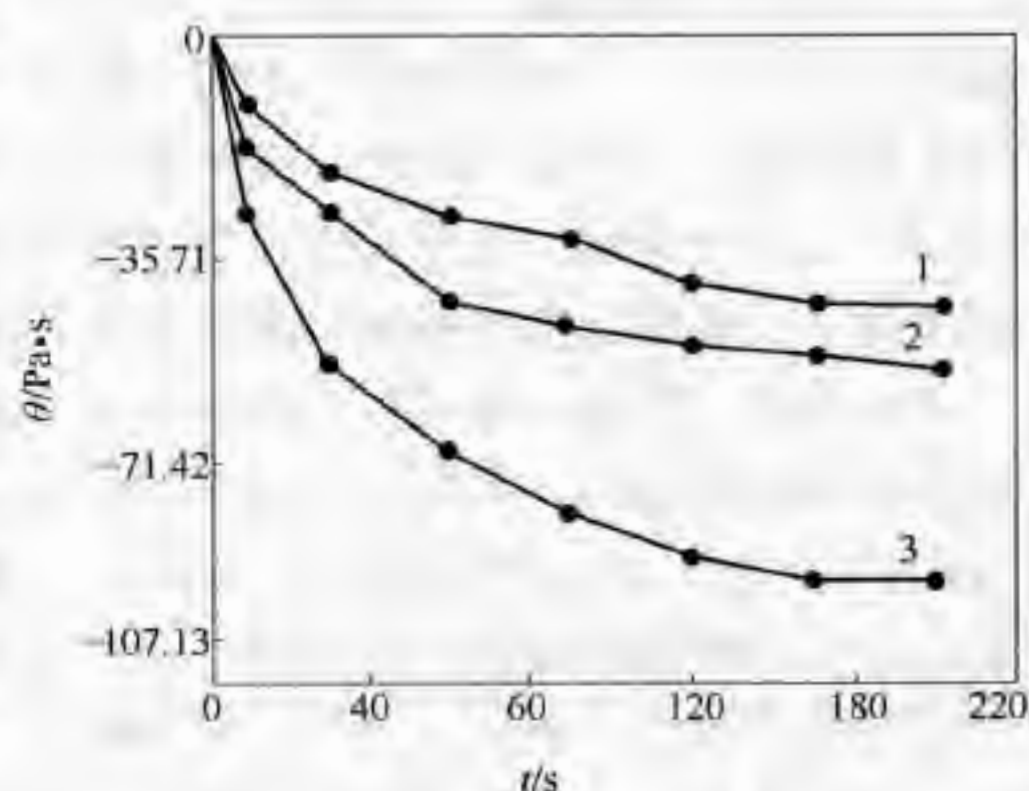


图 8-6 乳化炸药负触变性大小与时间的关系

1—Span-80; 2—高分子乳化剂;

3—Span-80 和高分子乳化剂的复合乳化剂

点,从而激发炸药爆轰。研究表明,在乳化炸药中包含的敏化气泡应当尽可能地细小,而且必须分布均匀,以便在绝热压缩时于炸药内部均匀分布许多急剧升温形成的灼热点。通常气泡直径在 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 之间,最好是 $50 \mu\text{m}$ 以下。每立方厘米乳化炸药中所含气泡的数量以 $10^4 \sim 10^7$ 个为宜。不言而喻,引入敏化气泡的多少,既要考虑提高炸药爆轰敏感度的有利因素,又要看到使炸药威力降低的不利因素。

含水炸药(乳化、浆状、水胶炸药)调整密度的方法是多种多样的,一般地说各种方法也都是比较有效的,可以适应不同使用目的的需要,但是也各有其优缺点。吸留气体(机械充气方法)是一种简单的充气方法,其微小气泡分布得也相当均匀,敏化效果是比较好的,因而爆速和猛度都比较高,但是用这种方法获得的炸药的储存性能较差。添加夹带气体的封闭性空心微球(如空心玻璃微球、空心树脂微球、膨胀珍珠岩微粒)调整密度的方法是很简单的,其敏化效果和储存稳定性均相当理想,但是玻璃微球等价格昂贵,使炸药成本提高。用少量化学发泡剂(如亚硝酸钠、碳酸氢钠、H 发泡剂等)来调整密度,成本较低,操作也算比较方便,炸药成品的储存期也较吸留气体方法有明显提高。但是处理不当时,炸药成品的密度则有随气温变化而变化的缺点。然而,实践又表明,通过选择合适的药体稠度、精细的分散技术和巧妙地调整工艺条件控制相结合,可使这种方法变得相当有效,炸药成品可达到比较长(例如,6个月)的稳定储存期。

上述是乳化炸药密度调整的一般情况,但是在像 VCR 方法等某些特殊应用的场合,往往要求乳化炸药具有大于 1.35g/cm^3 的密度。例如,我国北京矿冶研究总院生产的 CLH 系列乳化炸药的密度为 $1.35 \sim 1.55 \text{g/cm}^3$,用于 VCR 方法等球形药包爆破获得了比较好的爆破效果。在这种情况下,选择炸药的原料和配方、拟定生产工艺条件等都应有利于提高炸药的密度,特别要防止截留气体和混入发泡性物质。通常,每种乳化炸药基质都有一个特定的气体吸留温度。例如,用普通柴油加蜡作油相材料形成的乳胶基质的气体吸留温度为 43°C 左右。在此温度以下,乳胶基质能在冷却和搅拌下将气体或空气逐渐截留在乳胶基质内,使体系的密度突然降低。因此,要保持乳化炸药的高密度,就要严格规定整个生产工艺的操作停止于气体吸留温度之上。下面的数据说明了停止操作的温度与乳化炸药密度的关系。就配方来说,主要是通过适当降低水分含量和提高碱金属硝酸盐、高氯酸盐的含量以及选择合适的添加剂使其奏效的。

停止操作时乳化炸药的温度/ $^\circ\text{C}$	65	60	55	50	40
乳化炸药成品的密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.44	1.44	1.41	1.37	1.15

还应指出,由气泡敏化的乳化炸药的密度不是恒定不变的,随着炸药所承受压力的增加,其密度要增大。因此在大直径深孔装药中,由于不同的部位所受的载荷不同,各处炸药的密度随着深度的增加而增加。这是我们在实际爆破作业中,设计炮孔装药和克服抵抗线的能力时必须仔细考虑的。当然,在露天大直径深孔台阶爆破中,这种炸药密度随炮孔深度增加而增加的情况可能与炮孔不同深度上的抵抗线大小相适应,因而有利于炸药能量的充分利用,改善爆破质量。然而,含敏化气泡的乳化炸药的密度之增加是有一定限度的,当密度增大至某一数值后,就会出现拒爆的情况。因此衡量该类炸药的重要特性数值之一,就是最大的允许承受压力。一般地说,在乳化炸药需要经受较高压力(例如,深水爆破作业)时,使用封闭性的空心微球,特别是玻璃微球比较有利。因为这些微球在起爆

以前是不可压缩的,这样就能使乳化炸药在相当高的压力下保持其低密度,而低密度乃是适当的爆轰敏感度和爆轰特性所必需的。经验表明,普通用途的乳化炸药之最佳密度应为 $1.15 \sim 1.25 \text{g/cm}^3$ 。

与组分相近的粉粒状硝酸铵炸药相比,乳化炸药具有较高的密度,特别是乳化炸药散装装入炮孔,能比较密实地填满炮孔,与炮孔壁有相当好的耦合性,其装药密度更是大于一一般的粉粒状硝酸铵炸药。表 8-6 比较了几种主要的矿用炸药的密度。

表 8-6 几种常用矿用炸药的密度

项 目	EL 系列乳化炸药	CLH 系列乳化炸药	乳化铵油炸药	2 号岩石硝酸铵炸药	铵油炸药
炸药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.05 ~ 1.31	1.35 ~ 1.55	0.85 ~ 1.43	0.9 ~ 1.0	0.85 ~ 0.95
机械化装药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.3 ~ 1.45		1.1 ~ 1.45		1.0 ~ 1.1

显而易见,乳化炸药的密度较高的根本原因,在于乳化炸药组分中含有的水、硝酸铵等无机氧化剂盐呈饱和水溶液状态存在。因此,乳化炸药的密度取决于无机氧化剂盐水溶液的浓度,即取决于乳化炸药中的含水量。一般地说,水溶液的浓度愈高,其密度也愈大。表 8-7 列述了各种浓度下硝酸铵水溶液的密度。水含量对乳化炸药密度的影响如下列所示:

水分含量(质量分数)/%	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
炸药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.47	1.46	1.46	1.43	1.43	1.42	1.42	1.41	1.40	1.39	1.38

由所列数据可以看出,适当降低水分含量对于增大乳化炸药的密度和提高炸药的体积威力是有益的。当燃料组分和无机氧化剂盐的含量保持不变,且水含量变化于 $10\% \sim 22\%$ 时,水含量每增加 1% ,其乳化炸药的密度将降低 $0.01 \sim 0.04 \text{g/cm}^3$ 。

表 8-7 硝酸铵水溶液的密度

温度/ $^{\circ}\text{C}$	100g 溶液中硝酸铵的质量	溶液密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	100g 溶液中硝酸铵的质量	溶液密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
0	54.5		60	80.5	1.370
20	66.0	1.310	100	91.0	1.425
40	70.4	1.345			

此外,乳化炸药的密度也受碳质燃料组分和无机氧化剂盐含量的影响。当水含量和燃料组分含量一定时,用 1% 的油来代替 1% 的蜡时,乳化炸药的密度约降低 $0.005 \sim 0.015 \text{g/cm}^3$ 。就无机氧化剂盐来说,当用无机高氯酸盐来取代配方中其他无机硝酸盐(硝酸铵除外)时,无机高氯酸盐每增加 1% (质量分数)就会使炸药的密度约增加 $0.008 \sim 0.01 \text{g/cm}^3$ 。当用硝酸铵取代配方中其他无机硝酸盐或高氯酸盐组分时,硝酸铵每增加 1% (质量分数),乳化炸药的密度就会降低约 $0.002 \sim 0.01 \text{g/cm}^3$ 。

8.1.3 内相粒子的大小与分布

8.1.3.1 乳化炸药的粒子分布

乳化炸药是一类多元分散体系。分散相粒子的大小与分布是乳化炸药的基本特征数据,是乳化炸药质量好坏的重要标志之一,与乳化炸药的储存稳定性具有密切关系。研究

表明, 乳化炸药的粒径分布宽度同其稳定性之间有着重要的联系。一般来说, 乳胶基质内相液滴的直径分布越窄, 乳胶体的稳定性就越好。

在乳化液的发展过程中, 人们对其分散相的粒子大小与分布进行了相当多的研究, 为乳化炸药分散相粒子大小与分布的研究提供了许多有益的启示。但是也应看到, 由于乳化炸药分散相组分中含有大量的无机氧化剂盐, 碳质燃料组分中大部分在常温下呈固态, 故常温下乳化炸药是一种油包水型的脂膏状体系, 是一种完全不同于经典乳化液概念的特殊胶状分散体系。显然, 乳化炸药是有其特殊性的。例如, 在乳化炸药中作为连续相的碳质燃料组分的厚度变得极薄, 使其分散相粒子彼此分离开来, 因此摄影就很困难。一般观测乳化液粒子大小的方法用于直接测定乳化炸药的粒子大小也是难以胜任的。

总的来讲, 乳化炸药不同于普通乳化液的特点主要在于: (1) 高内相比。一般可达 90% 左右。(2) 特殊的化学组成。包括内相无机氧化剂盐的过饱和溶液, 以及内外相之间的化学反应性要求。(3) 乳化工艺的特殊性。与一般乳化液不同, 其乳化必须在高温下进行, 然后冷却到常温才能使用, 这是由其内相的过饱和性决定的。但在几何结构上, 乳化炸药同普通乳化液几乎是一样的, 均可认为是两不相溶相组成的分散体系, 其中一相呈分散的颗粒或液滴均匀分布在另一相中。

乳化炸药根据乳化剂、碳质燃料和混合乳化条件的选择, 能使分散相的粒子成为亚微细粒子。表 8-8 列述了乳化炸药的分散相粒子直径和连续相膜的厚度的计算结果。例如, 根据这个表的所列数据, 当分散相粒子直径为 $0.3\mu\text{m}$ 时, 连续相膜的厚度应为 8.22nm , 而分散相粒子直径为 $1\mu\text{m}$ 时, 连续相膜的厚度则增至 20.54nm 。

表 8-8 乳化炸药分散相的粒子直径与连续相膜的厚度^①

分散相粒子直径 / μm	1 个粒子的厚度/ nm			连续相膜的厚度 / nm
	乳化剂层	燃料油石蜡层	合 计	
1	3.07	7.20	10.27	20.54
0.5	1.57	3.68	5.25	10.50
0.3	1.23	2.88	4.11	8.22
0.1	0.31	0.72	1.03	2.05

①形成乳化炸药的组分配比是: 分散相/燃料油与石蜡相/乳化剂相 = $36/2.3/1$ (容量比); 分散相/连续相 = $10.8/1$ (容量比)。

肥皂泡是大家所熟悉的, 肥皂泡形成之后直到消失之前其分子排列仍成两分子薄膜。这点可以启示我们, 在乳化炸药基质中乳化剂也同样可以形成由两分子组成的薄膜, 并具有如表 8-9 所示的厚度。由于乳化剂不能形成小于两分子层, 所以分散相粒子的最小直径约为 $0.15\mu\text{m}$ 。显而易见, 当分散相粒子直径变小时, 氧化剂和可燃剂的接触面积变大。当粒子直径为 $0.3\mu\text{m}$ 时, 接触面积约为 1cm^3 微球的表面积的 4 万倍。

大家知道, 乳化液分散相粒子的观测方法, 概括起来大致有: 显微镜下直接观察或显微照相法、沉降法、光散射法、透射法和仪器计数法等。常用的仪表有全自动图像分析仪、离子沉降式粒度分布仪和高倍的电子显微镜等, 但由于前两种仪器价格昂贵, 难以广泛使用。而利用光学显微镜直接观测基本粒子, 借助测微尺判断基本粒子的大小及分布, 通过自动照相系统获得透光照片, 这种方法方便简单, 因此具有很强的实用性。

表 8-9 油脂薄膜的厚度

油脂薄膜的种类	厚度/mm	油脂薄膜的种类	厚度/mm
卵磷脂	4.8 ~ 7.7	山梨糖醇酐单油酸酯	4.8
磷脂质	7.4	C ₁₈ 链长的 2 倍	4.6
氧化胆甾醇	4.0	C ₁₈ + 亲水基团 (卵磷脂)	6.0 ~ 7.4
甘油单油酸酯	4.7		

作为一个实例,在这里叙述一下 EL 系列乳化炸药分散相的粒子大小与分布情况。北京矿冶研究总院崔安娜等针对乳化炸药膏状体的具体特点,提出了稀释制片、用光学显微镜和自动图像分析仪测试乳化炸药分散相粒子的方法,对 EL 系列乳化炸药进行了大量的实际观测和统计分析,得出了 EL 系列乳化炸药分散相粒子的大小与分布的范围是:

粒子直径小于 $0.5\mu\text{m}$ 的粒子,约占 30% ~ 40% ;

粒子直径为 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 的粒子,约占 50% ~ 60% ;

粒子直径为 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 的粒子,约占 6% ~ 15% ;

粒子直径大于 $3\mu\text{m}$ 的粒子,基本上没有。

图 8-7 是 EL 系列乳化炸药的粒子分布曲线。

图 8-7 的分布曲线表明,EL 系列乳化炸药分散相粒子的大小分布范围曲线峰值出现在粒径为 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 处,起峰陡而狭窄。显然,EL 系列乳化炸药的这种粒子分布状态是与该炸药的良好储存稳定性是相一致的。

现将不同存放时间的 EL 系列乳化炸药分散相粒子大小与分布的观测结果举例列于表 8-10。

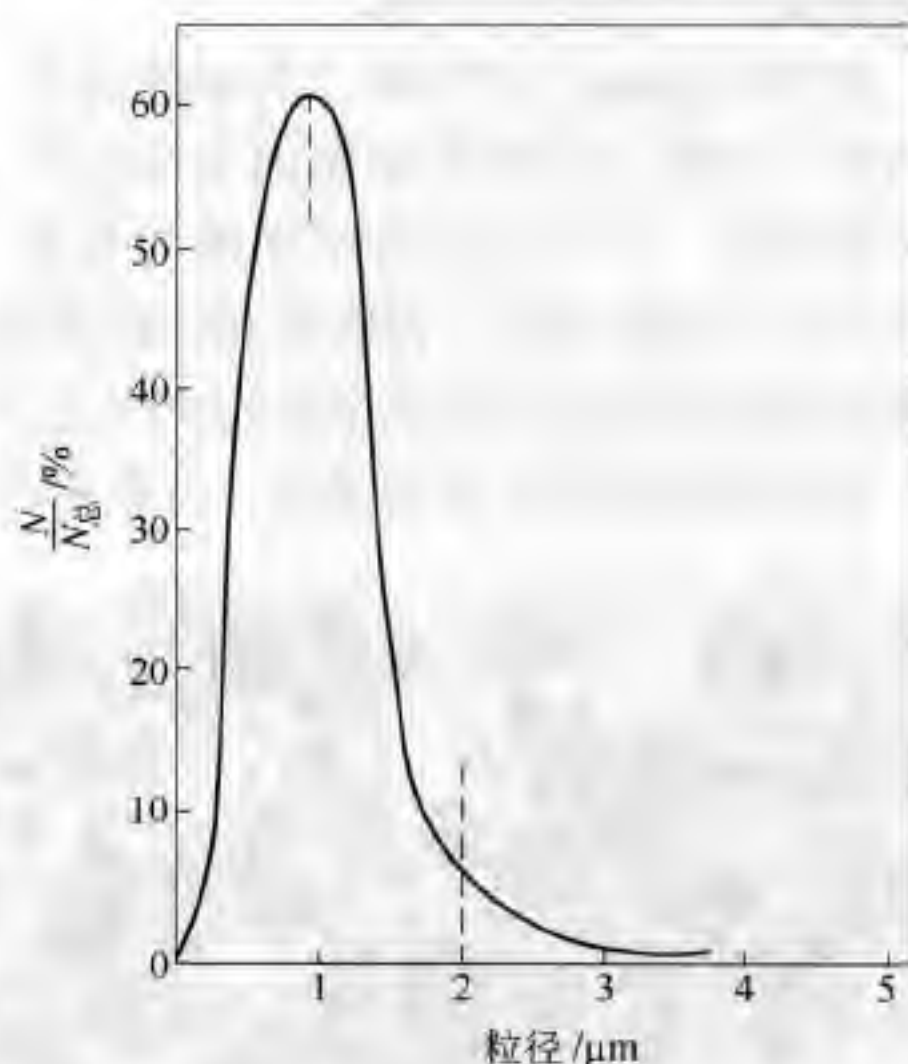


图 8-7 EL 系列乳化炸药粒子大小分布曲线
 N —粒子数; $N_{\text{总}}$ —粒子总数

表 8-10 EL 系列乳化炸药粒子大小观测结果举例

样品编号	存放时间/d	粒子大小分布				
		$<0.5/\mu\text{m}$	$0.5 \sim 1/\mu\text{m}$	$1 \sim 2/\mu\text{m}$	$2 \sim 3/\mu\text{m}$	$3 \sim 5/\mu\text{m}$
527-5 号	100	31.65	54.26	13.15	0.58	0
527-3 号	99	31.24	59.72	9.04	0	0
716-1 号	50	38.00	54.89	7.10	0	0
818-2 号	17	38.41	53.63	7.96	0	0
825-1 号	8	40.00	55.92	4.08	0	0
829-2 号	3	37.25	59.41	3.14	0.20	0

8.1.3.2 乳化炸药的结构特征

图 8-8 是在 TAS 型自动图像分析仪的荧光屏幕上拍摄的（显微镜 $400\times$ 镜下观测到的）乳化炸药分散相粒子的显微照片。乳化炸药经稀释后，在显微镜视域里或荧光屏幕上，可以清晰地看到由极薄油膜包覆的微小粒子。

图 8-9 是 EL 系列乳化炸药乳胶显微结构照片，可以看出内相液滴间存在明显的接触角。内相液滴的堆积是无序的，而且液滴的大小也不一样。

乳化炸药在结构方面，内相液滴大小的多元分散性及液滴排布的无序性是其主要特征。浓乳化液体系中的内相液滴并不是自由悬浮的，特别是在乳化炸药实体中，基于氧平衡的限制，形成分散相的无机氧化剂盐水溶液的体积比率高达 90% 左右，使得分散相液滴互相挤压、变形。在这种情况下，要保持最密实的堆积充填，分散相的氧化剂盐水溶液液滴粒子就不能保持其球状（稀释后情形）。

由于六方体最密实充填的相体积比已达 75% 以上，因此，在乳化炸药实体中，无机氧化剂盐水溶液液滴粒子应成为多面体堆积。图 8-10 是 W/O 型乳化炸药的结构模式图

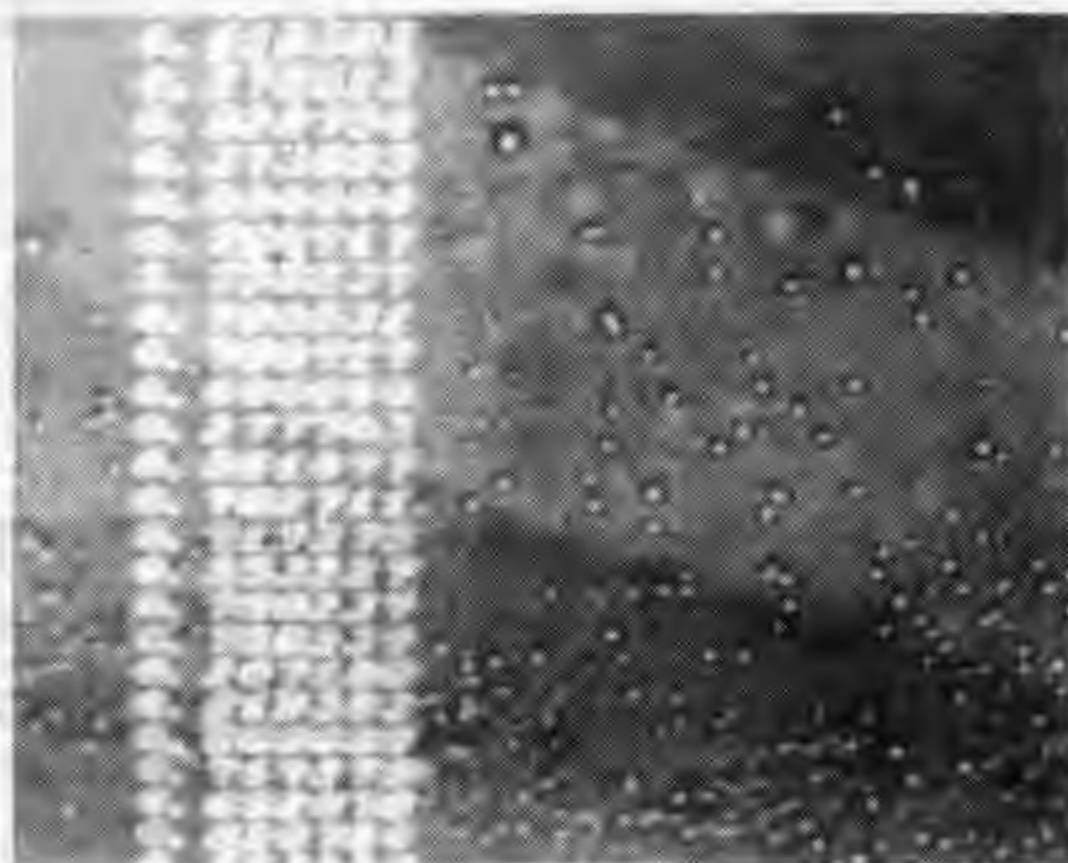


图 8-8 乳化炸药分散相粒子的显微照片(放大 $400\times$)

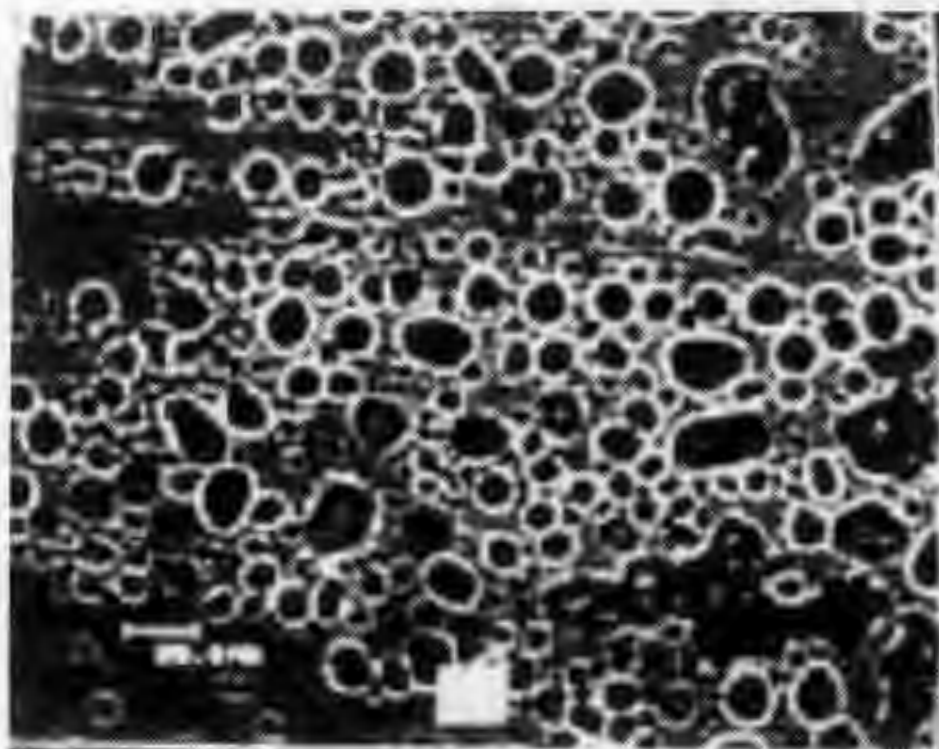
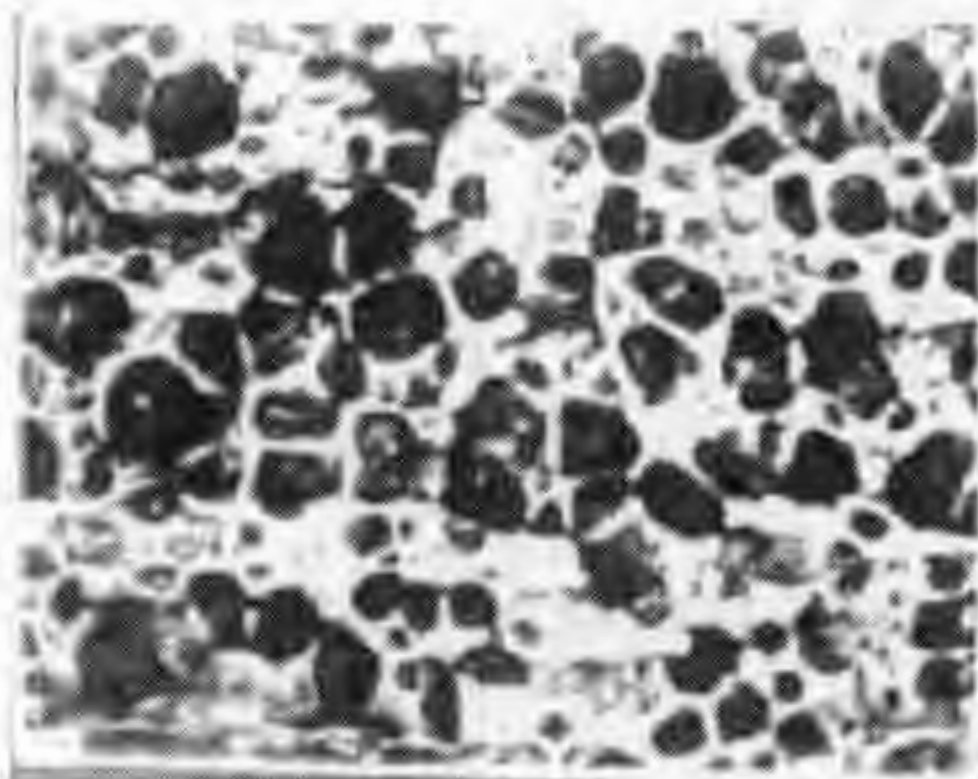


图 8-9 EL 乳化炸药乳胶显微结构

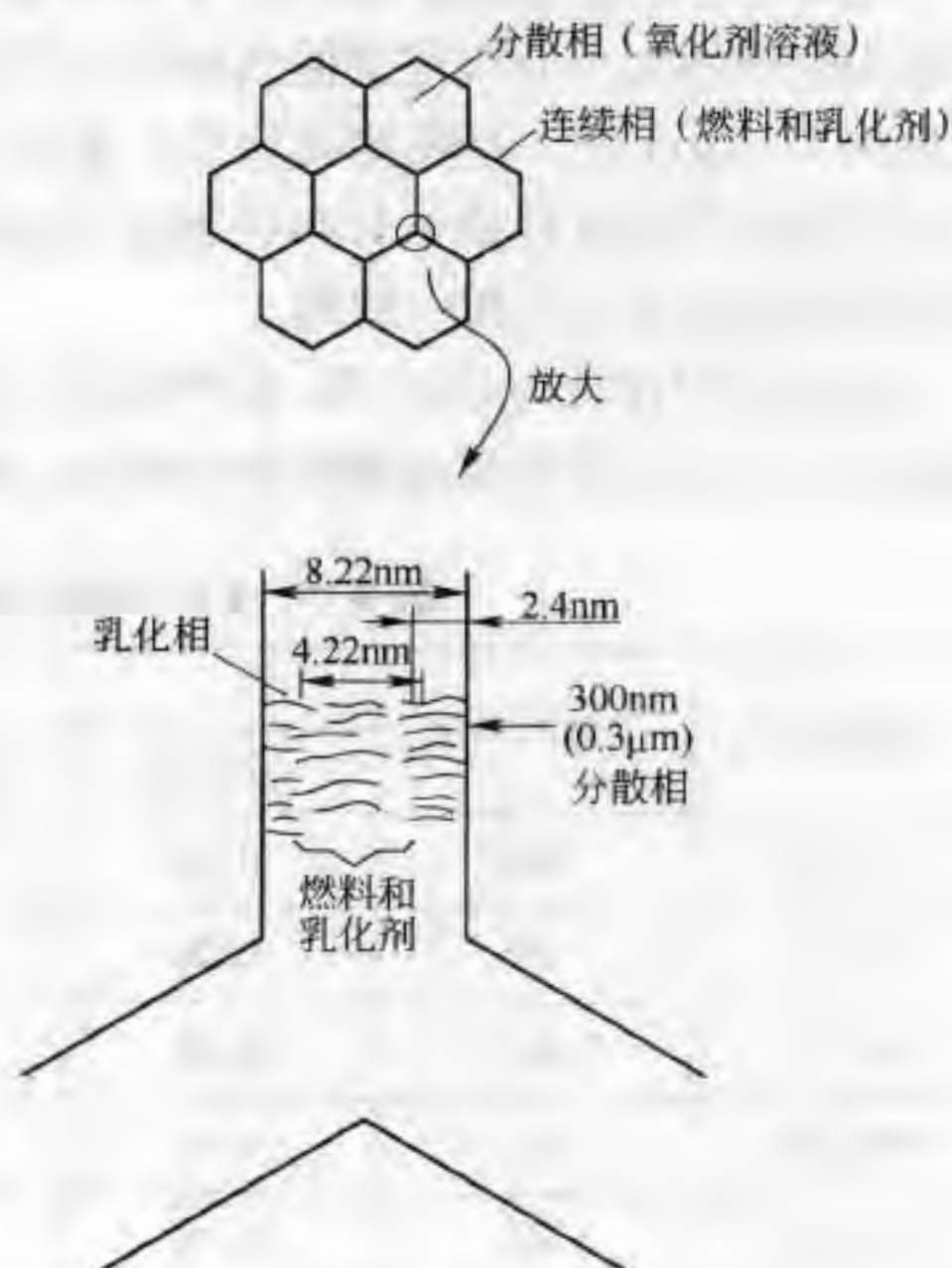


图 8-10 W/O 型乳化炸药的结构模式图

构模式图。连续相则分布在分散相液滴的空隙中，这样乳化体系的基本结构可以分为两部分：分散相结构和连续相结构。

分散相的结构：按分散相液滴同其他液滴的接触情况，分为自由表面部分和接触面。一般用平均曲率 κ 来描述自由表面，而接触面在相邻两液滴大小相等的情况下是一个平面，不相等时则凸向较大的液滴。

连续相的结构：它包括位于相邻两液滴之间的液膜和位于三个以上液滴之间形成的普莱特边界。液膜的寿命是乳化液稳定存在的决定因素，液膜的破裂就意味着两个液滴的合并，即宏观上的破乳。普莱特边界（图 8-11）在几何结构上把液膜隔开（实际上它和液膜是同一相），连续相通过这一边界在整个乳化体系内流动，整个体系中的普莱特边界组成了一个立体交叉的网状结构。

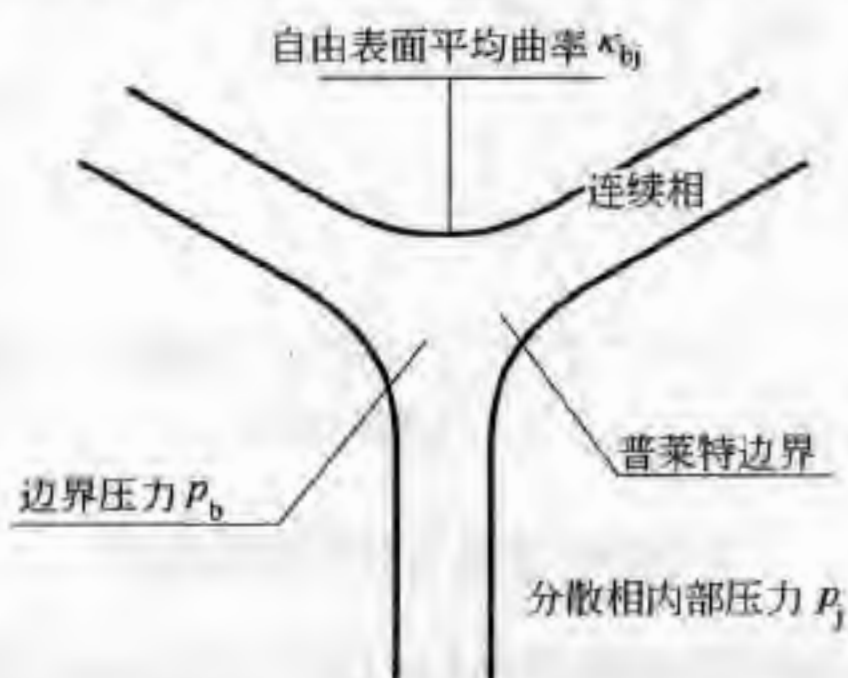


图 8-11 相邻液滴边界结构

尽管乳化液均属于多元分散体系，但一般文献将其视为单分散体系来处理，且认为带来的误差并不大。对于单分散体系，K. J. Lissant 等人提出了如下三种结构，并被许多同行所接受：（1）立方原始堆积；（2）立方面心堆积（图 8-12）；（3）立方体心堆积（图 8-13）。

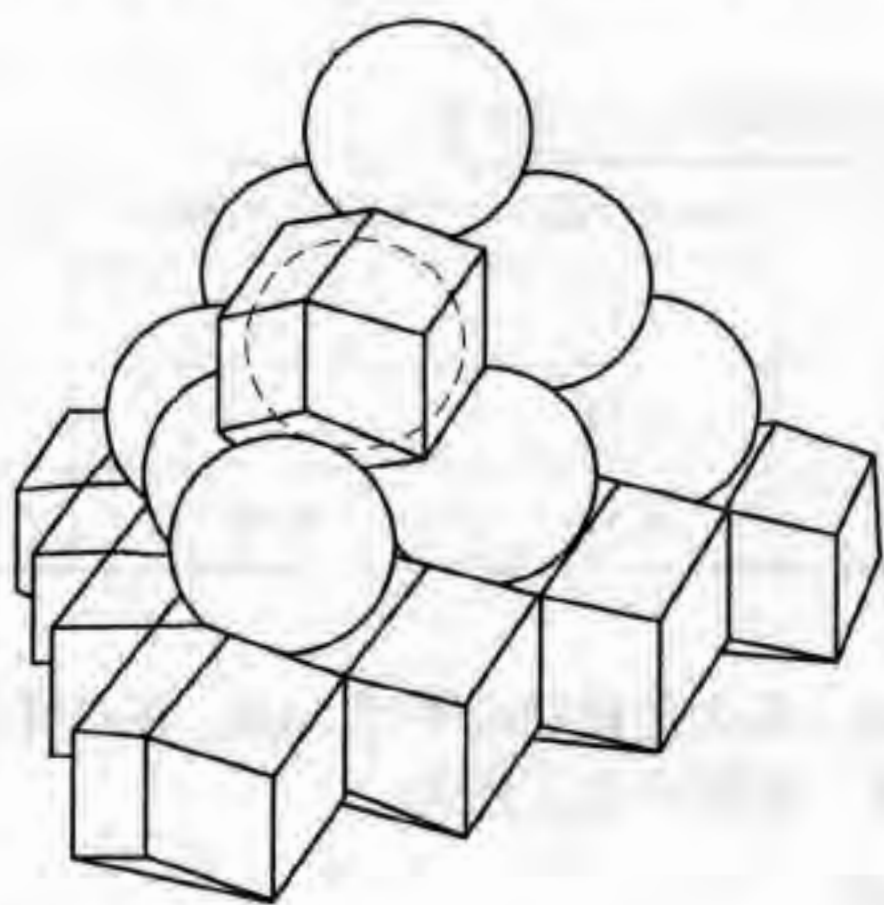


图 8-12 立方面心堆积的菱形十二面体（FCP）

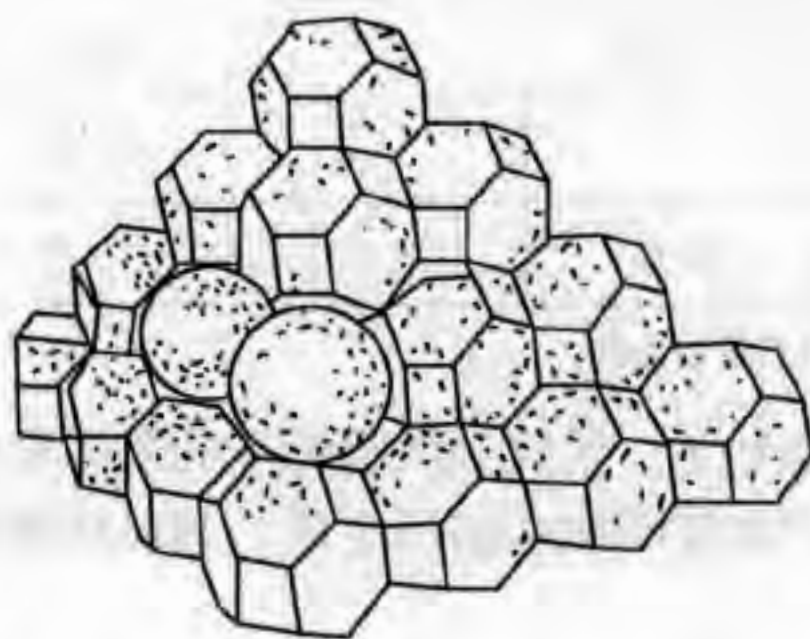


图 8-13 立方体心堆积的切角八面体（十四面体）

值得注意的是，在乳化炸药中无机氧化剂盐水溶液（分散相）液滴的细微化，其表面积急剧增大，界面自由能也必然增加，从而影响氧化剂盐（硝酸铵等）的晶析 $\rightleftharpoons$ 溶解平衡，阻止结晶的形成。因为当粒子变小时，表面积对粒子体积比，即界面能对结晶核内能的比增大，溶解状态稳定。比格（Bigg）研究了水滴直径与冻结温度的关系，获得了如图 8-14 所示的结果。即水滴直径变小，过饱和就越稳定，从实验结果上看便发生冰点下降的现象。

图 8-15 是 EL-103 乳化炸药的热分解曲线图。它以实验结果证实了在乳化炸药分散相

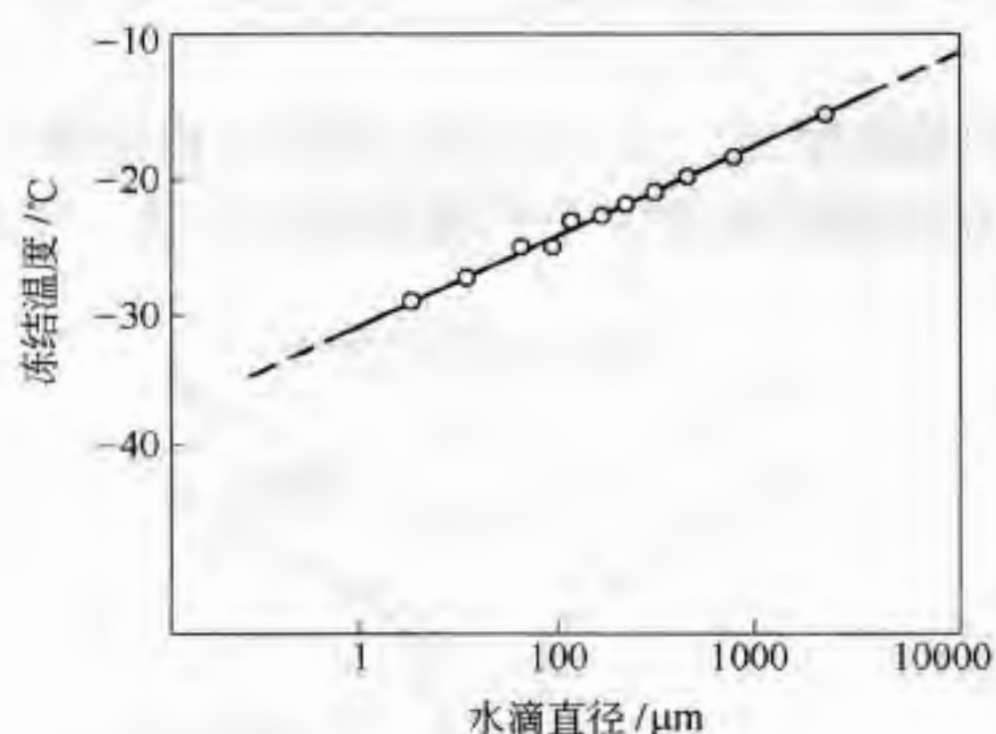


图 8-14 水滴直径与冻结温度

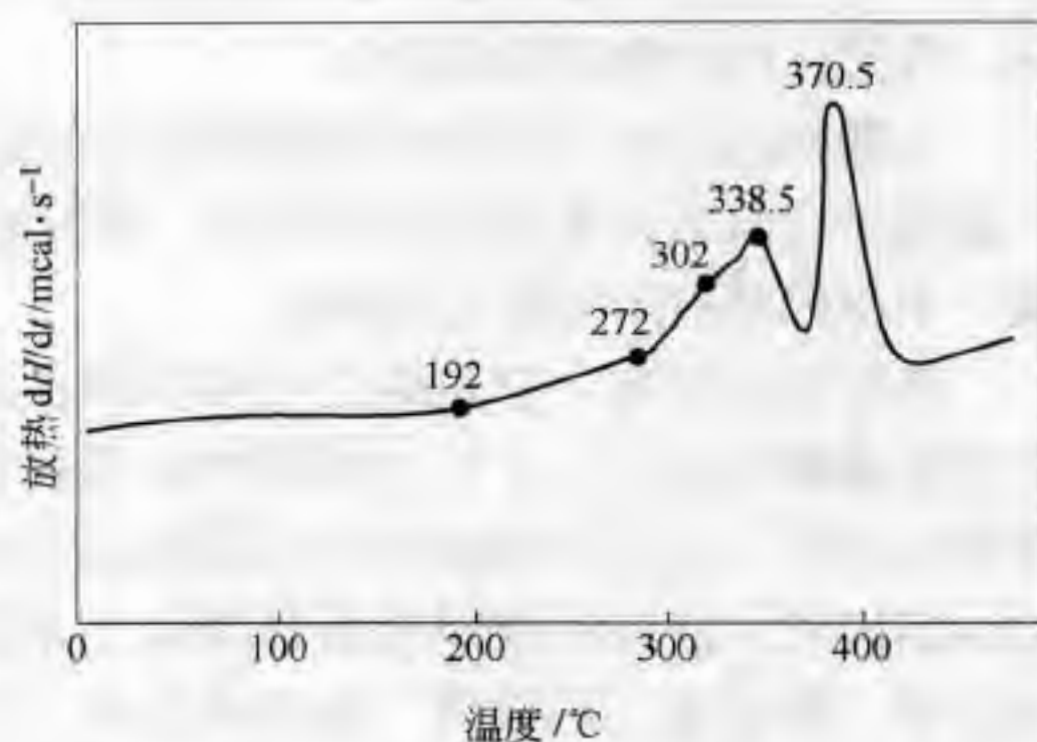


图 8-15 EL-103 乳化炸药的热分解曲线图

中氧化剂盐水溶液是以过饱和状态存在的。由该图中的曲线可以看出，在升温过程中没有观察到硝酸铵晶型转换。这说明在药体中没有固体硝酸铵存在，而硝酸铵等氧化剂盐是以液体状态存在的。竹内文雄等人也以水中冲击波破坏试验研究证实了这一现象。他们试制了如表 8-11 所示的三种乳化炸药，在相同的条件下给予水中冲击波，使乳胶瞬间破坏，观测了由于分散相内硝酸铵等无机氧化剂盐结晶析出引起的温度上升。1 号、2 号的结晶析出温度为 0℃ 以下，而 3 号结晶析出温度为 60 ~ 70℃。只有 3 号因乳胶破坏温度上升，这可能是因产生结晶热而致使温度上升的缘故。

表 8-11 不同乳化炸药的结晶温升试验结果（质量分数）

序号	硝酸铵含量/%	硝酸含量/%	水含量/%	油类含量/%	乳化剂含量/%	气泡保持剂含量/%	$\Delta T^{\text{①}}$ /℃
1	46.85		46.85	3.15	3.15		-3
2			87.82	6.14	6.14		-3
3	74.64	4.50	10.79	2.52	2.52	5.03	12

① ΔT 系结晶热。

经测定，乳胶分散相粒子的最小粒径为 0.2 μm，最大的粒径也不过 5 μm，在这样小的微粒中如有硝酸盐结晶生成，其晶体颗粒必将更小，根据开尔文公式：

$$\ln \frac{\alpha_r}{\alpha_0} = \frac{2\gamma M}{\rho R T r} \quad (8-4)$$

式中 α_0 ——普通晶体在热力学温度 T 时的活度；

α_r ——微晶在 T 时的活度；

γ ——晶体物质的表面张力；

ρ ——晶体物质的密度；

M ——晶体物质的摩尔质量；

R ——普适常数；

r ——微晶的半径。

由此可知， r 越小， α_r 越大于 α_0 ，即在乳胶微粒中硝酸盐稍有生成，就会自动溶解而

呈液态。正是由于 r 微小, 其溶解度才相当大, 因此乳胶粒子中的硝酸盐能以过饱和溶液的形式存在。

8.1.3.3 粒子在体系中的相互作用

由于分散相和连续相之间一般总是有一定的密度差, 在重力的作用下, 较轻的油相会有上浮的趋势, 较重的水相液滴则要下沉, 这样就会在重力方向上产生体积分数的梯度分布。

在稀乳化液中, 可以观察到图 8-16 那样的结构, 相邻的内相液滴聚结在一起, 形成一种稳定的状态。这种情况下, 内相液滴之间的距离保持一个稳定值, 既不增大也不减小。因此, 可以认为体系此时的能量最低。内相液滴之间的距离进一步减小, 则体系总的能量升高, 这可以理解为距离的减小导致液滴更大的变形, 变形增加了液滴的总表面积, 从而增加了液滴的表面自由焓。据此, 可以假设在内相液滴距离和相互作用能之间存在图 8-17 中的关系曲线。随着两液滴距离的减小, 其相互作用能迅速升高, 而当这一距离大于一定值时, 相互作用能为零。

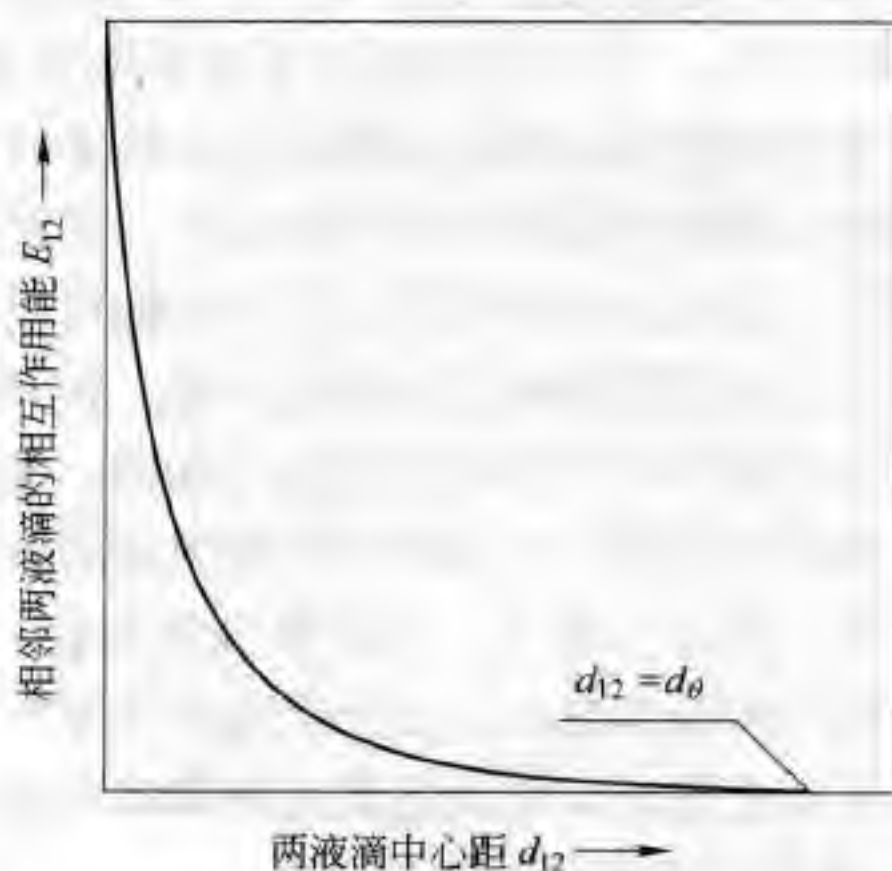
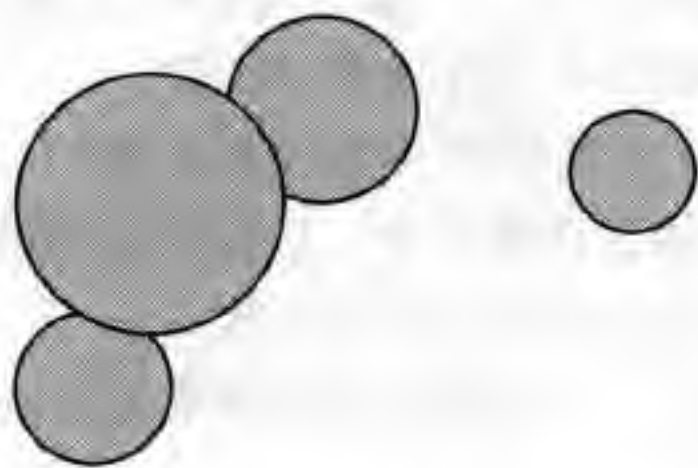


图 8-16 稀乳化液中内相液滴自由结合时的结构 图 8-17 相邻两液滴作用能同中心距关系示意图

粒子同容器壁材料间的相互作用同粒子间的相互作用相似, 只是容器通常是刚性的, 在较小的作用力下几乎没有什么变形, 也就不存在表面自由焓的增加, 发生变形并导致表面自由焓改变的只是与器壁接触的内相液滴。

对于相邻两液滴的相互作用能, 可以采用下面这个半定量的公式来表示, 式中 n 取 3:

$$E_{12} = \begin{cases} 0 & (d_{12} > d_{\theta}) \\ \gamma \left(\frac{d_{\theta}}{d_{12}} - 1 \right)^n & (d_{12} \leq d_{\theta}) \end{cases} \quad (8-5)$$

式中 E_{12} ——相邻两液滴的相互作用能;

γ ——界面张力;

d_{12} ——自由结合两液滴中心距离。式中的 d_{θ} 由下式给出:

$$d_{\theta} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\pi - 2\theta)} \quad (8-6)$$

式中 r_1 、 r_2 ——两相邻液滴的半径;

d_{θ} ——两半径分别为 r_1 和 r_2 的液滴以接触角 θ 自由结合时的中心距离 (图 8-18)。

若用 E_g 表示重力势能, 则 $E_g = k_v V$, 这里的 V 表示内相液滴的体积, k_v 为常系数, 通过实验发现 $k_v = 0.0001$ 是较为合适的。则它们之间的关系式如下:

$$E_g = 0.0001 \sum \frac{4}{3} \pi R_i^3 \quad i = 0 \cdots n - 1 \quad (8-7)$$

式中 n ——总的内相液滴数。

不难想象, 在重力的作用下, 液滴会向同一方向迁移, 从而使体系越堆越密。与此同时, 在液滴间相互作用力的作用下, 液滴间又尽量相互远离, 这样迁移的结果使体系将达到最大可能的堆积密度。

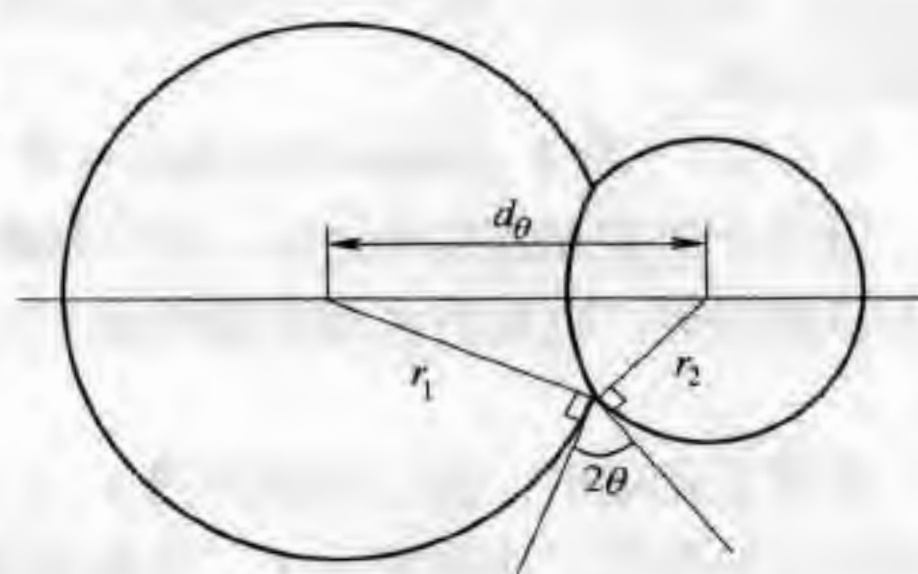


图 8-18 相邻两液滴结构示意图

8.1.3.4 乳化炸药粒径分布的定量描述

通过显微镜观测乳化炸药基本粒子的大小及分布时, 利用有机溶剂分散后, 视野内包括各种不同粒径的基本粒子的集合, 即粒群。而粒群的平均粒径通常是采用统计数学方法计算的。正态分布和对数正态分布都可以用来描述乳胶粒子的分布, 在处理数据时, 均采用了粒径的体积分布作为研究对象, 但两者各有不同的特点。比如, 对称性上是不同的, 正态分布在平均半径的左右是对称的, 而对数正态分布则不具有这种对称性。

乳化过程是一个剪切力克服内相液滴的界面张力, 使其变形直至分裂的过程, 液滴越小, 其“硬度”越大, 也就更难被分裂。因此, 实际的乳化体系中, 粒径接近零时, 乳胶粒子数应该急剧减少, 在半径趋近于零时, 粒子存在的几率也应该趋于零。

采用正态分布来描述乳化炸药基本粒子的处理方法, 主要是求出其标准偏差 σ 和平均值 $\bar{r}$, 相应的正态分布表达式为:

$$f(r) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(r-\bar{r})^2}{2\sigma^2}} \quad (8-8)$$

式中 $f(r)$ ——分布的概率密度;

σ ——标准偏差;

$\bar{r}$ ——平均粒子半径;

r ——粒子半径。

在化工中常用对数正态分布来处理一些极细的基本粒子, 以获取基本粒子的综合信息。Packer 将这一方法应用于食品乳化液, 发现 90% 的粒子均在是对数正态分布的描述范围内。对数正态分布表达式如下:

$$f_{\ln}(r) = \frac{1}{\sigma_{\ln} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{[\ln(r) - \ln(\bar{r})]^2}{2\sigma_{\ln}^2}} \quad (r > 0) \quad (8-9)$$

式中 $f_{\ln}(r)$ ——分布的概率密度;

$\sigma_{\ln}$ ——标准偏差;

$\bar{r}$ ——平均粒子半径;

r ——粒子半径。

常用的粒子分布特征的表示方法有列表法、图解法、矩值法和函数法。适用于乳化炸

药基本粒子分布特征的表示方法是列表法和图解法。表 8-12 是乳化炸药基本粒子分布特征的列表法形式，比较清楚地说明乳化炸药基本数据。图解法以矩形图形表示基本粒子的特征，比较直观，如图 8-19 所示。

表 8-12 乳化炸药分散相粒子的大小及分布

试样编号	分散剂	粒级区间/ μm					
		<1	1~2	2~4	4~6	6~8	>8
1	环己烷	8.6	51.2	32.6	7.5	7.5	
2 ^①	环己烷	5.4	36.9	54.5	3.1	3.1	
3	液体石蜡		6.90	45.2	33.7	8.7	5.4
4	液体石蜡		6.50	42.8	39.2	7.0	4.4
5	苯	7.4	18.6	40.5	21.9	10.1	1.5

①该试样存放近 3 个月后进行测试。

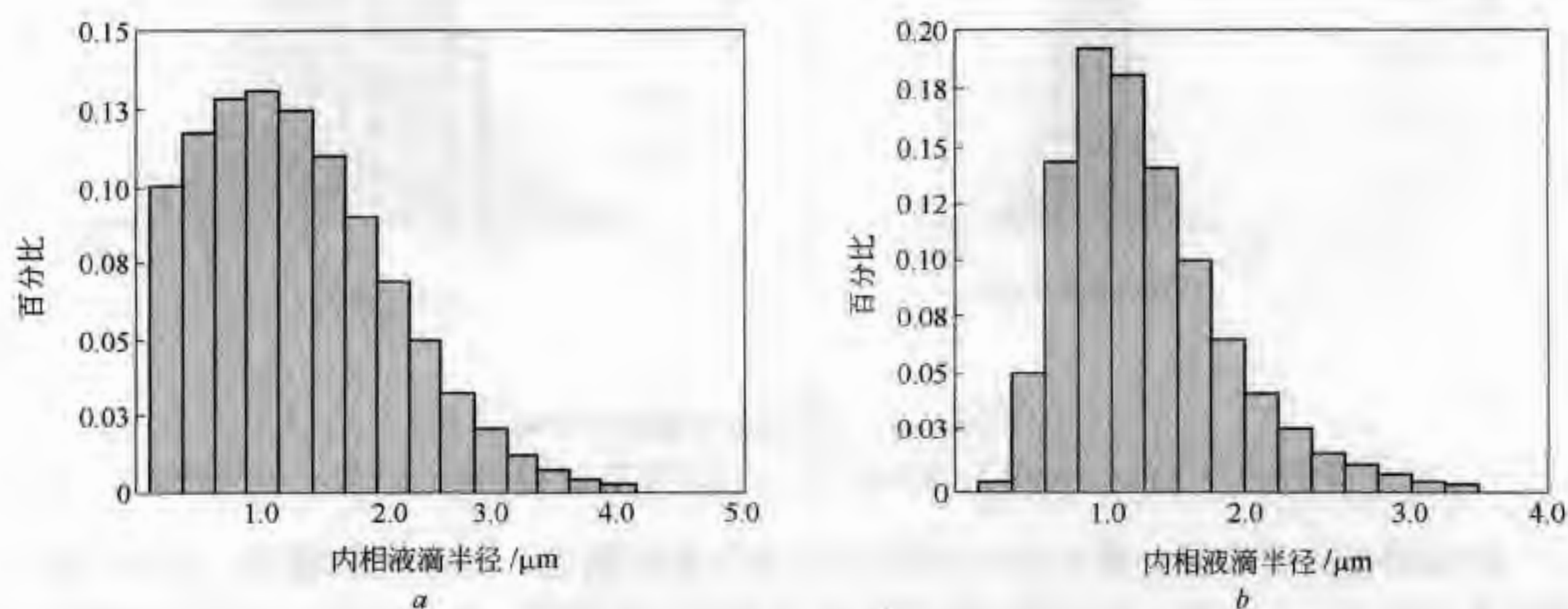


图 8-19 内相液滴粒径分布的正态分布和对数正态分布对比

a —正态分布 (半径 = $1.0\mu\text{m}$, $\sigma = 0.5$); b —对数正态分布 (半径 = $1.0\mu\text{m}$, $\sigma_{\ln} = 0.4$)

从图 8-19a 和图 8-19b 的对比可看出，正态分布的粒子平均半径较小，而分布的标准偏差较大时，会出现零半径时粒径分布的体积百分数不为零的结果，这同实际情况应该说不符合的；相反，对数正态分布图中却不会出现这样的结果，在标准偏差增大时，分布曲线仅向右侧延伸，对数正态分布在半径值接近零时，函数值也趋近于零。从这一点看，对数正态分布更适于用来描述实际的粒径分布。

粒子的分布宽度，特别是粒子的相对大小分布，对于乳胶基质的结构有重要影响，因此找到能简单的表达分布宽度的一个参数很有实用价值。这里的分布宽度应该是相对分布宽度，即它描述的是粒径的最大和最小值之比。以下从这一点出发对上述两种表征方法分别进行分析。

一般来说，符合正态分布的一个粒径分布，粒径值在 $(\bar{r} - 3\sigma)$ 到 $(\bar{r} + 3\sigma)$ 之间的粒子已经占了体系的大多数。因此，只要研究这一区域的粒子就可以了，粒径分布的相对宽度就等于最大半径同最小半径的比值，即

$$\frac{r_{\max}}{r_{\min}} = \frac{\bar{r} + 3\sigma}{\bar{r} - 3\sigma} \quad (8-10)$$

上式可以化为：

$$\frac{r_{\max}}{r_{\min}} = 1 + \frac{1}{\left(\frac{\bar{r}}{6\sigma} - \frac{1}{2}\right)} \quad (8-11)$$

因此， $\sigma/\bar{r}$ 同 $r_{\max}/r_{\min}$ 成正比，也可以采用 $\sigma/\bar{r}$ 作为表征相对分布宽度的参数。图8-20a和图8-20b相比，图8-20b的 $\sigma/\bar{r}=0.3$ ，大于图8-20a的0.1，因此图8-20b显然比图8-20a的分布宽度要大。

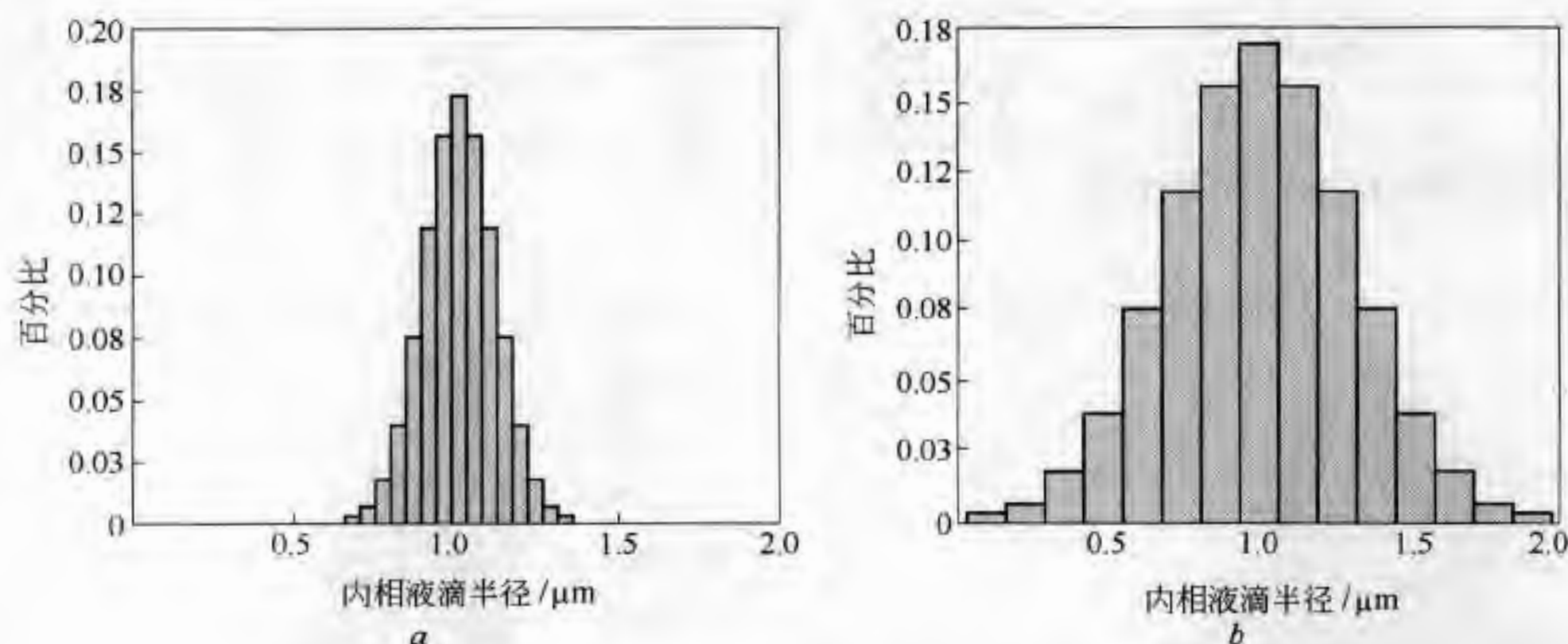


图8-20 $\sigma/\bar{r}$ 对相对分布宽度的影响

a—正态分布 ($\bar{r}=1.0\mu\text{m}$, $\sigma=0.1$, $\sigma/\bar{r}=0.1$)；b—正态分布 ($\bar{r}=1.0\mu\text{m}$, $\sigma=0.3$, $\sigma/\bar{r}=0.3$)

徐国财提出了表征分散相粒子均匀性的均匀度的概念，即非离散程度，用 J_d 表示。其基本内容为，一方面是指分散相粒子仅有较窄的分布范围；另一方面是指百分数较大的分散相粒子群处于全部粒子的平均值附近。其表达式如下：

$$J_d = (\sigma/\bar{X}) \times 100\% \quad (8-12)$$

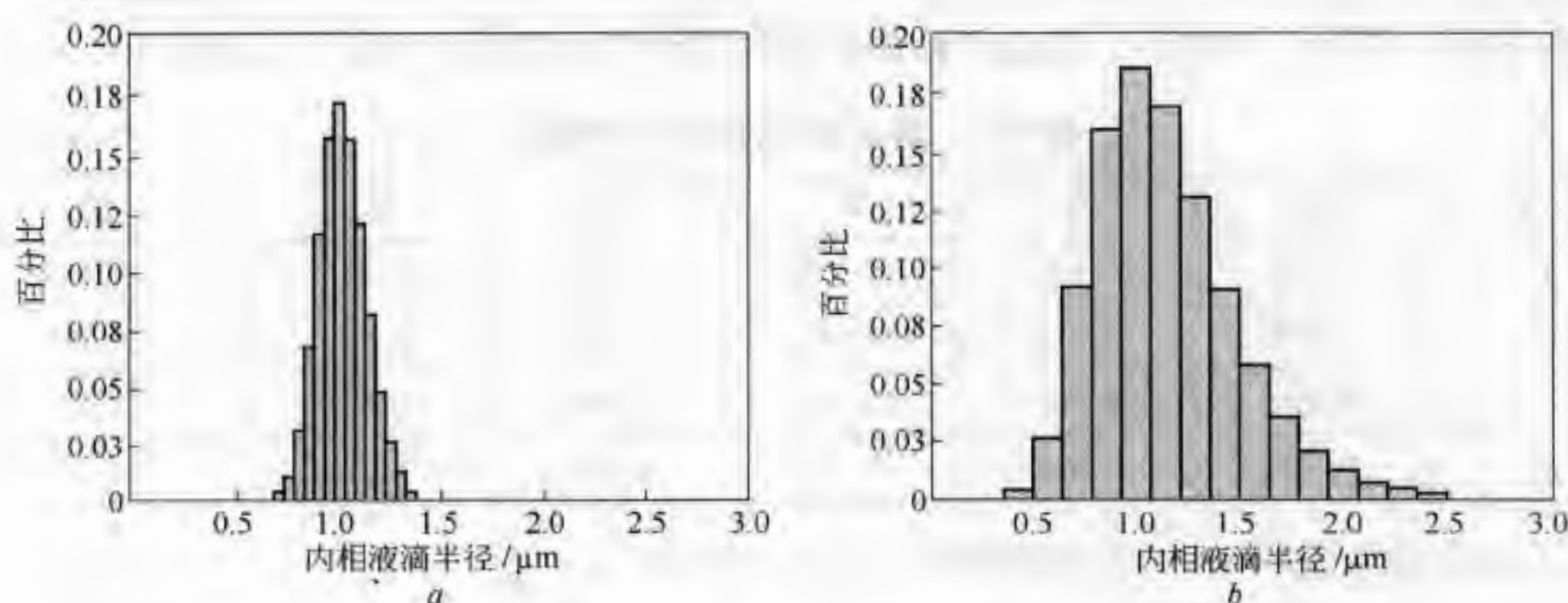
式中 $\bar{X}$ ——粒群中上下限粒径大小的平均值。

基本粒子的均匀度不仅受粒子变动幅度的影响，而且还受粒子本身大小（即变量水平）的影响，如果仅用变动幅度的标准差（ σ ）说明基本粒子的差异性质，置变量水平于不顾，将会导致误解。式（6-12）选用了偏差系数来衡量均匀度，就是为了将变量水平归一，以便比较两个分布的变动幅度。如果由此计算的 J_d 很小，说明基本粒子分布均匀度较好；若 J_d 很大，说明基本粒子离散性很大，均匀度不好。这与上述用 $\sigma/\bar{r}$ 来描述分布宽度的方法，实质上是一样的。

采用对数正态分布时，由于数据处理时预先进行了对数处理，因此，半径最大值和最小值之比的表达式有所不同，即

$$\frac{r_{\max}}{r_{\min}} = \frac{\exp(\ln \bar{r} + 3\sigma_{\ln})}{\exp(\ln \bar{r} - 3\sigma_{\ln})} = \exp(6\sigma_{\ln}) \quad (8-13)$$

因此，仅采用 $\sigma_{\ln}$ 即可用来表示粒径分布的相对宽度。从图8-21a和图8-21b的比较可

图 8-21 σ_{ln} 对相对分布宽度的影响

a —对数正态分布 ($\bar{r}=1.0\mu\text{m}$, $\sigma_{ln}=0.1$); b —对数正态分布 ($\bar{r}=1.0\mu\text{m}$, $\sigma_{ln}=0.3$)

以看出, $\sigma_{ln}=0.1$ 和 $\sigma_{ln}=0.3$ 相比, 虽然两者平均半径相同, 但前者显然分布范围更窄一些。对崔安娜等人测得的 EL 系列乳化炸药粒径分布数据进行的处理表明, EL 系列乳化炸药的 σ_{ln} 值一般在 0.25 ~ 0.37 之间。由式 (8-13) 可知, 最大液滴半径同最小液滴半径相差 4.5 ~ 9.2 倍, 可以说是相当窄的。

综上所述, 采用对数正态分布来描述乳化炸药的乳胶基质的粒径分布, 不仅避免了正态分布在粒径趋近于零时分布概率不为零的缺陷, 从物理意义上来说更为合理, 而且仅用对数正态分布的标准偏差 σ_{ln} 就能较好地表征乳胶粒子的相对分散程度。

验证某一粒群是否符合对数正态分布, 最方便的方法是在对数概率纸上绘制出分布的概率与粒径的关系曲线, 若呈直线关系, 说明该粒群呈对数正态分布。当粒群中的基本粒子呈对数正态分布时, 在对数概率纸上的直线必通过平均值为 50% 的点, 且通过作基本粒子的对数正态分布图, 可求得几何平均粒径 $\bar{r}$ 和几何标准偏差 σ_{ln} 。此外, 通过对数正态分布函数还可导出以粒数 (个数)、长度、面积、体积等参数分布为特征的基本粒子的平均粒径。

设粒群中某一粒级的粒径为 d_i , 其相应的粒子数占整个粒群中的百分数为 ν_i , 以长度、面积、体积等的分布为特征的各统计平均粒径可定义为如下计算式:

$$\text{粒数长度平均位径: } D_{NL} = \sum \nu_i d_i / \sum \nu_i;$$

$$\text{粒数面积平均位径: } D_{NS} = \sqrt{\sum \nu_i d_i^2 / \sum \nu_i};$$

$$\text{粒数体积平均粒径: } D_{NV} = \sqrt[3]{\sum \nu_i d_i^3 / \sum \nu_i};$$

$$\text{长度面积平均粒径: } D_{LS} = \sum \nu_i d_i^2 / \sum \nu_i d_i;$$

$$\text{面积体积平均粒径: } D_{SV} = \sum \nu_i d_i^3 / \sum \nu_i d_i^2;$$

$$\text{体积力矩平均粒径: } D_{VM} = \sum \nu_i d_i^4 / \sum \nu_i d_i^3。$$

这里的 D_{NS} 、 D_{NV} 、 D_{LS} 、 D_{SV} 、 D_{VM} 通称为有物理意义的平均粒径。例如, 利用脉冲色谱氧吸收法测得粒子的平均直径为 D_{SV} , 粒子平均质量的表面积可通过已知的 D_{SV} 计算而得。

为了充分验证乳化炸药的基本粒子是否符合对数正态分布, 徐国财研究了不同溶剂分散的乳化炸药基本粒子的分布情况, 利用对数正态分布图计算了乳化炸药基本粒子的各种统计平均粒径以及单位质量表面积。结果表明, 来源不同的或不同方法处理的乳化炸药的

相关数据,在对数正态分布坐标纸上基本在一条直线上,这说明乳化炸药的基本粒子呈对数正态分布。作为一个例子,给出其计算的各种统计平均值的计算结果见表 8-13。

表 8-13 基本粒子的统计平均粒径 (μm)

试 样	D_{NL}	D_{NS}	D_{LS}	D_{SV}	D_{VM}	$S_w^{①}$
a	1.548	1.998	2.578	4.291	7.144	0.990
b	3.355	3.816	4.341	5.615	7.264	0.756
c	0.410	0.467	0.533	0.692	0.898	6.41
d	0.388	0.429	0.475	0.583	0.715	7.28

① S_w 表示乳化炸药基本粒子的单位质量面积 (m^2/g), 计算公式 $S_w = \frac{6}{\rho D_{SV}}$ 。

可以看出,从不同角度计算的基本粒子的统计平均粒径是不一样的。因此,表征基本粒子时,可从不同侧面来说明基本粒子的大小,这对深入认识乳化炸药基本粒子的构成和形状等都是有益的。在 S_w 计算公式中 ρ 为乳化炸药基本粒子的密度,由于乳化炸药基本粒子是以过饱和的硝酸盐为主的液滴,以硝酸盐 88% 计,则基本粒子的密度 $\rho = 1.413\text{g}/\text{cm}^3$ 。通过 S_w 的计算,对于研究乳化炸药中油膜强度、油膜厚度等都具有重要的理论指导意义。

有的测试数据不呈对数正态分布,一方面可能是所测乳化炸药的基本粒子本身不呈对数正态分布,另一方面可能是测试误差问题。受观测条件的限制,粒群中粒级的划分区间太大,同时每一区间的上、下限数据难以具有数学比例关系,有的点并不完全落于直线上。如果采用高倍显微镜,如 TEM 透视电子显微镜等,将能够更细致地研究乳化炸药基本粒子的对数正态分布,从而能够较为准确地计算出各种统计平均粒径和基本粒子的单位质量表面积。

采用对数正态分布数据计算出的统计平均粒径与按照常规的定义式计算的统计平均粒径存在一定差距,这主要是由于不同的统计计算方法所产生的,当然在对数正态分布图中存在作图误差也会导致这种差距。但这并不妨碍对乳化炸药基本粒子的深入认识,从各种不同角度来认识了解乳化炸药的基本构成单元,这对提高乳化炸药质量,改善乳化生产工艺将产生积极意义。

著者和申英锋依据对数正态分布对乳化炸药的粒径分布进行了计算机模拟。其基本思想是求出对数正态分布下总的积分面积,然后使所有液滴均匀地分布在积分曲线和 X 轴围成的平面内。图 8-21 中的对数分布曲线均是通过对此算法生成的粒子统计作图得到的。其分布曲线同对数正态分布非常接近,特别是在所模拟的粒子数目较少时,产生的分布曲线仍然比较理想。

8.1.3.5 粒子堆积结构的模拟

从理论上说,乳化液液滴形状的计算只是一个解 Laplace-Young 方程的问题。但事实上,由于乳化液滴特殊的形状给坐标系的选取和边界条件的确定带来很大困难,解析解几乎不可能获得,而数值解法尚没有文献报道。已有的文献都是在一些特定的假设下完成的,如 Princen 和 Ashok K. Das 等人的工作,他们要么假设内相液滴自由表面为球面,要么缩小计算的区间,因而有很大的局限性。近年来著者采用有限元方法求解 Laplace-Young 方程,在球坐标系中划分网格,内相液滴堆积结构仍采用立方面心堆积 (FCP),对乳化

炸药分散相粒子的堆积结构进行了数值模拟。

乳化的过程不仅包括水相分裂成直径小至数微米的液滴，还由于两相配比一定，这些内相液滴还要借助搅拌或乳化带来的剪切流动，各自迁移到一定的位置，使体系达到一种稳定的堆积结构。

采用随机行走方法模拟粒子的迁移重排过程，即采用随机数发生函数，在每一次迭代过程中产生一个随机的三维矢量，使粒子沿这个矢量迁移到一个新的位置上，并计算在这一新位置上的体系总能量，同时加入一定的扰动量，然后根据体系总能量的升高或降低来确定这一次迁移是否可行。

研究表明，对于刚性球体，采用面心立方堆积方式，可以达到最大的堆积体积密度 0.74。乳化炸药多分散体系堆积结构模拟的结果显示，较大的接触角会导致体系堆积密度的升高和液滴的多面体化；内相液滴粒径分布的标准偏差 σ_{in} 为零时，液滴的排列是有序的，而当 σ_{in} 增大时，内相液滴的排列开始无序化，且 σ_{in} 越大，这种无序状态越明显。

对立方面心堆积结构中的任一个球形内相液滴而言，它的相邻液滴数始终为 12 个。在被挤压的环境中，液滴是一种具有高度对称性的多面体。图 8-22 为 FCP 模型中的内相液滴形状。经分析发现，可以把液滴表面划分为经过旋转、反映等操作相互可以完全重合的 48 份，这样我们只要计算出其中一份的形状就可以了。这一份的形状如图 8-23 所示。 OAB 是相邻两液滴接触面的四分之一扇形， $ACDB$ 为自由表面部分。

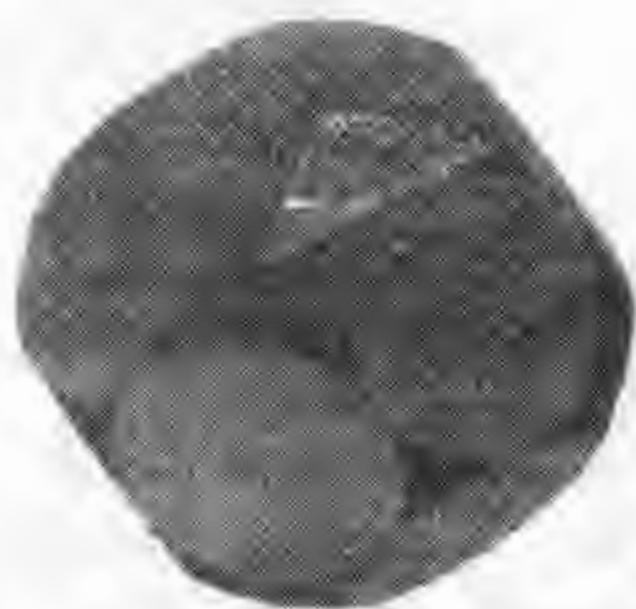


图 8-22 FCP 模型中的内相液滴形状

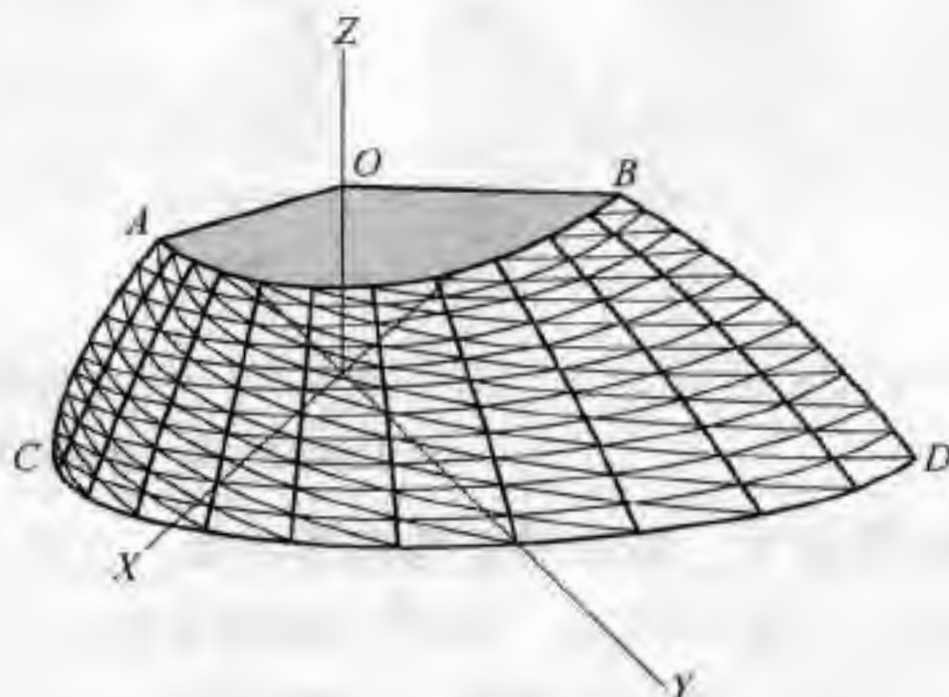


图 8-23 FCP 求解区域划分

乳化炸药内相为水相，水相占乳胶总体积的分数称为体积分数。随着两相邻液滴接触面积的增大，体系的体积分数并不是始终增加的。因为在接触面处要满足接触角条件。在接触角比较大时，可以观察到体积分数有一个最低点。

对不同接触角和接触面圆锥角（圆锥角 θ_r 如图 8-24 所示）进行了模拟计算，内相液滴截面如图 8-25 所示。从图 8-25 可以看出：接触角为零和接触面圆锥角 θ_r 很小时（图 8-25a），内相液滴接近理想的球体；在 θ 很大，而 θ_r 很小时（图 8-25c），体积分数小于 0.74，接触面有向外凸的趋势；在 θ 和 θ_r 均较大时（图 8-25f），内相液滴表现出明显的多面体化趋势，且此时自由液滴

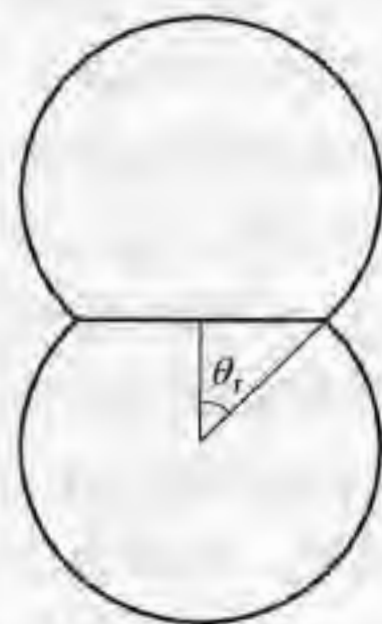


图 8-24 圆锥角 θ_r 示意图

表面的平均曲率较小,事实上这正是接近乳化炸药实际情况的一种结构,因为乳化炸药的实测接触角和体积分数都是很大的。

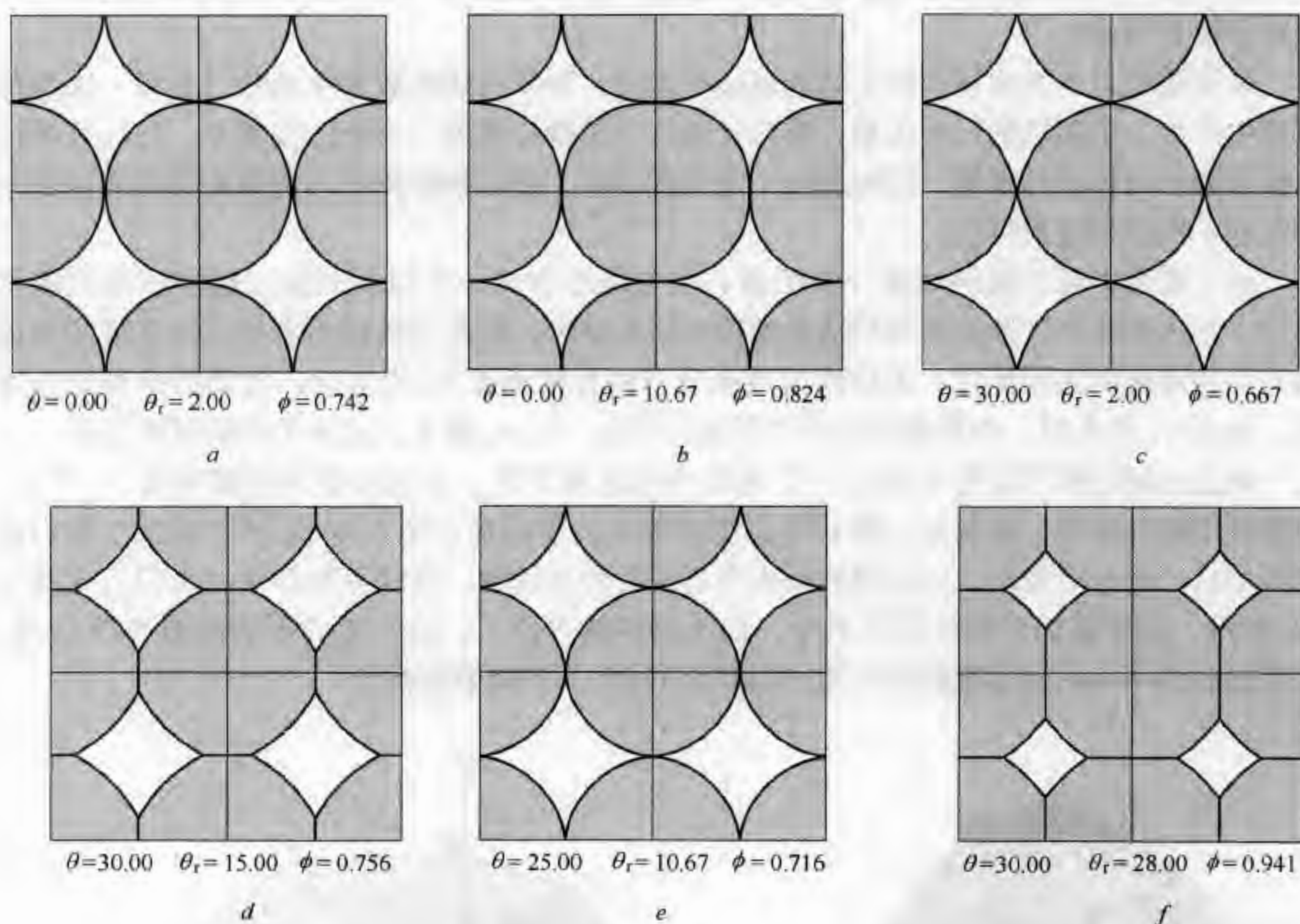


图 8-25 FCP 内相液滴堆积截面图

θ —接触角; θ_r —接触面圆锥角; ϕ —体积分数

接触角越大,体系的平均曲率越低。在接触角一定时,存在平均曲率的最小值。当平均曲率保持该最小值时,体积分数随着接触角的增大而增加。对于接触角为零的体系来说,对应于最小平均曲率恰好是球形内相液滴相切时的体积分数,即 0.74。体积分数增加,大多数情况下,接触面积分数也增加。接触角增大会使相应的接触面积分数有所增加。接触角对体系单位体积界面面积的影响甚小。

综上所述,乳化炸药内相液滴的形状同接触角、接触面圆锥角都有关系。即内相液滴自由表面的平均曲率、接触面积分数、渗透压、单位体积界面面积等物理量,同体积分数、接触角有着密切的联系。

用对数正态分布来描述多元分散性,用标准偏差来表征分散程度,液滴半径均取 $1.0\mu\text{m}$, 计算结果用图 8-26 和图 8-27 表示。从图 8-26 可以看出,标准偏差为 0~0.1,体系的堆积密度由快到慢的下降;而当标准偏差大于 0.1 时,体系堆积密度又逐渐回升,在 0.35 时达到最大点。标准偏差增大的过程就是体系多元分散性增加的过程,因此可以得出下述结论:单分散体系具有最大的堆积密度,从单分散体系向多元分散体系过渡时,多元分散性带来的无序化造成了体系堆积密度的迅速降低,且无序化的影响在标准偏差较小时要强于多元分散性;当多元分散性进一步增大时,无序性和多元分散性的作用相互平衡,

此时体系堆积密度达到最低点,此后无序性对堆积密度的影响已基本上不再增加,而多元分散性的作用使堆积密度逐渐回升。

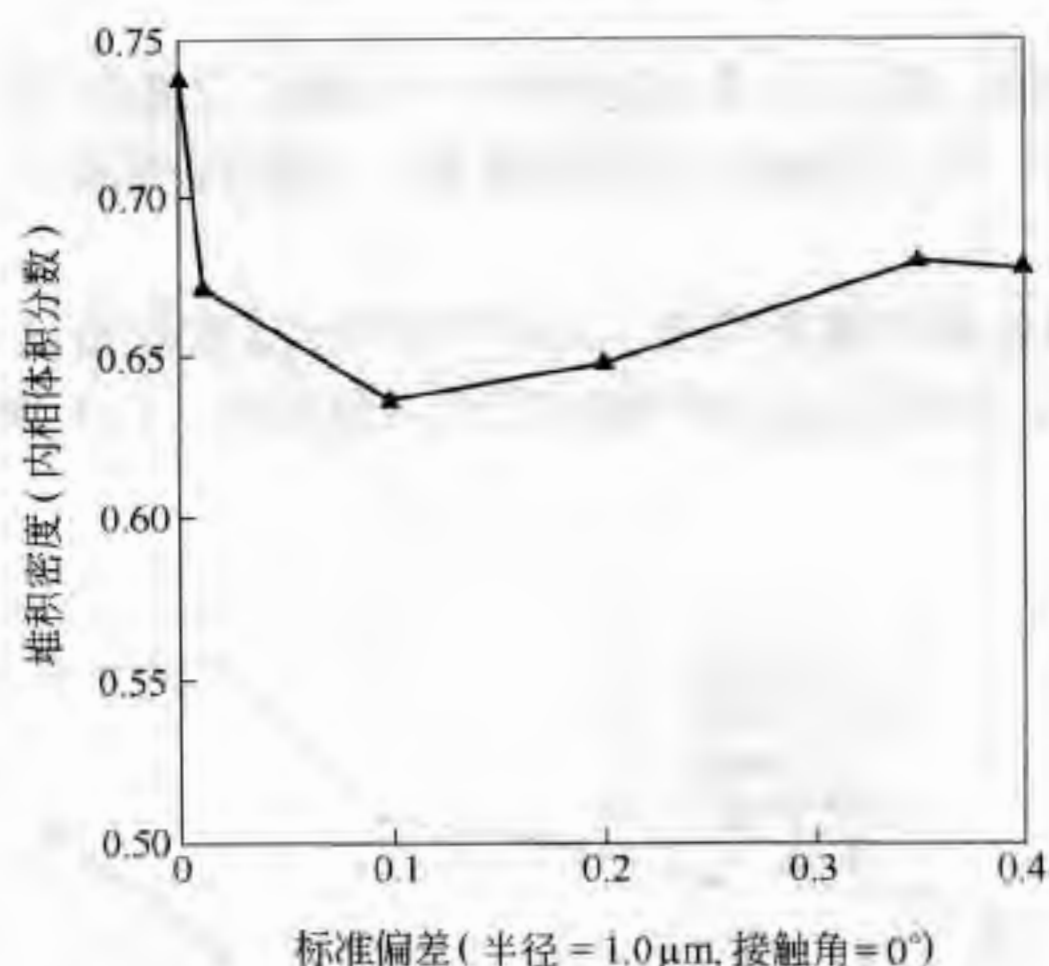


图 8-26 接触角为零时堆积密度同标准偏差关系

当标准偏差为零时体系的内相液滴体积分数的模拟结果为 0.737 左右,比理论值略低,这是因为在液滴的迁移过程中引入了随机扰动。

对于标准偏差一定时,接触角同堆积密度的关系的模拟结果如图 8-28 所示,其中实线即为拟合后得到的二次曲线。可以看出,随着接触角的增大,初始体积分数是增加的,这同单分散体系的结果是一致的,只是由于体系的多元分散性,相应的体积分数值都要低一些。

可以想象,多元分散体系中,小液滴具有较小的表面积,界面也就具有较小的相邻液滴数,大液滴则相反。因此,对于内相液滴平均配位数的计算应考虑液滴面积的影响,采用面积加权平均的方法来计算平均配位数比较合适,即

$$N = \frac{\sum N_i \cdot R_i^2}{\sum R_i^2} \quad (8-14)$$

式中 N_i ——第 i 个液滴的相邻液滴数;

R_i ——第 i 个液滴球面部分半径。

具有不同分散程度的体系的模拟结果如图 8-29 所示,其中 4 条曲线从下到上依次对应的接触角为 0° 、 10° 、 20° 和 30° 的 4 种情形。可以看出,接触角越大,平均配位数越大;

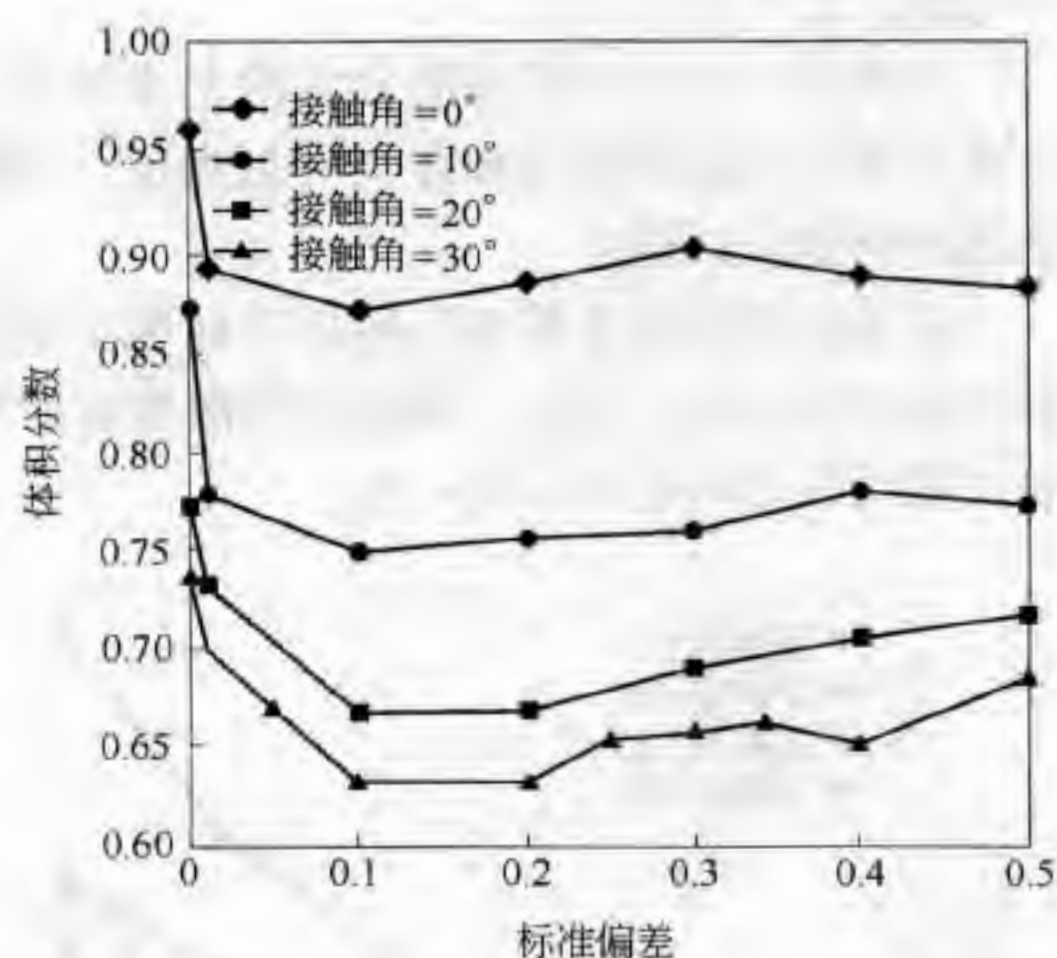


图 8-27 内相体积分数同标准偏差关系

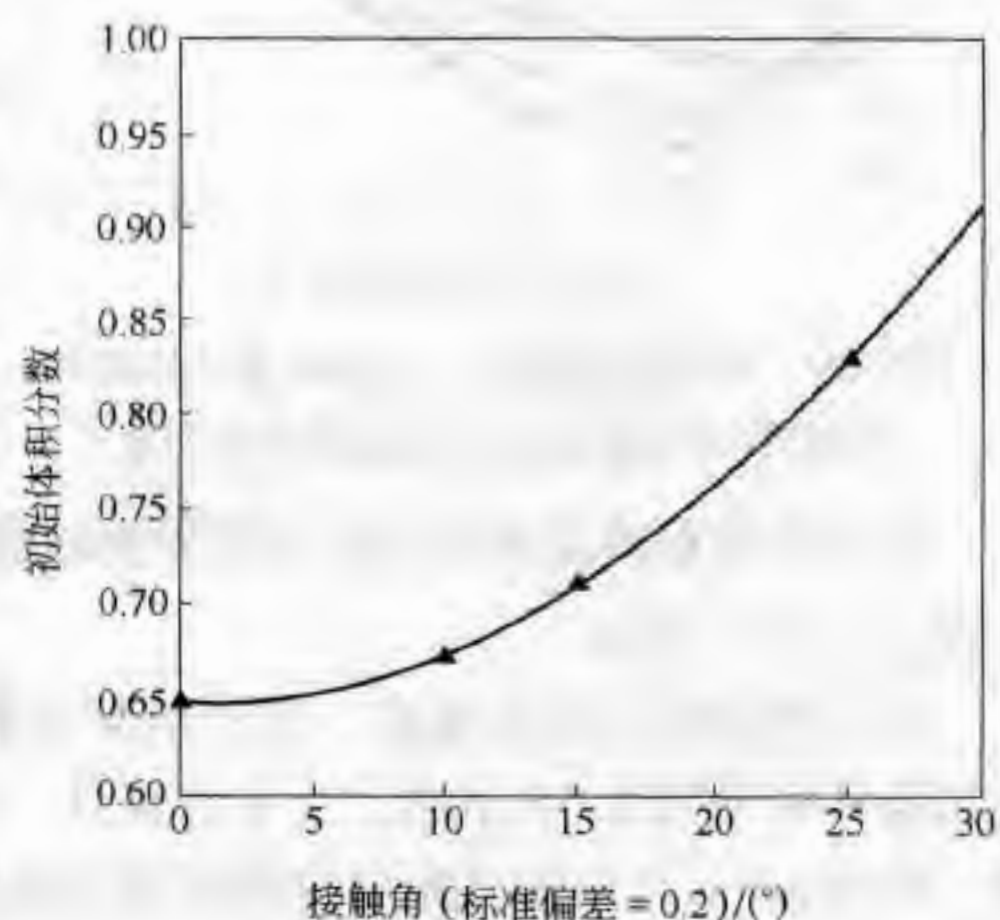


图 8-28 标准偏差一定时初始体积分数同接触角关系

接触角小于 20° 时, 平均配位数同标准偏差之间存在着一个最小点, 而在接触角大于或等于 20° 时, 基本上是标准偏差越大, 平均配位数越大, 且均大于 12; 标准偏差大于 0.3 时, 平均配位数均大于 12。

如果把一个大球形液滴分成两个小球形液滴, 那么只有当这两个小液滴完全相同时, 这两个液滴的表面积之和才具有最大值。因此, 对于接触角为零的体系, 分散程度越大, 总表面积也应该越小。

但多元分散体系的单位体积界面积不仅同总的界面积有关, 还与内相液滴堆积密度、平均半径等有关。因此, 体系的分散程度增加, 其单位体积界面积并不一定减少。图 8-30 的计算结果恰好证明了这一点。

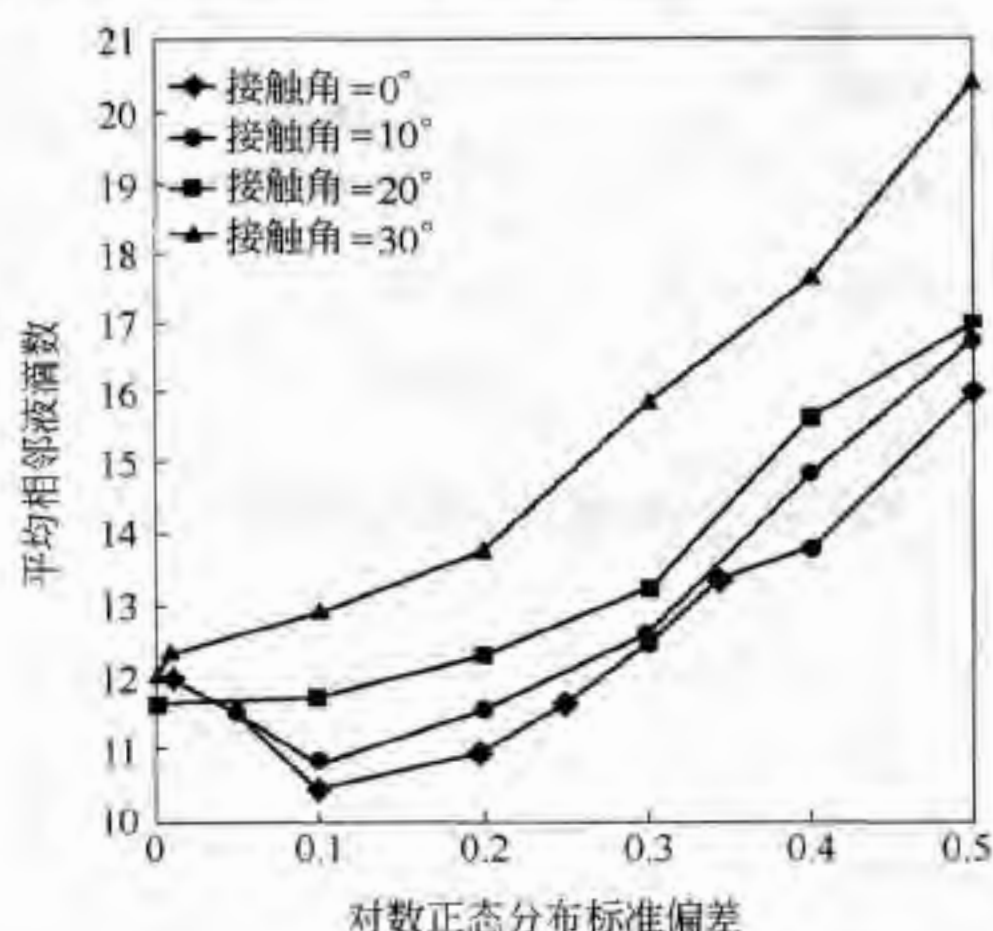


图 8-29 不同接触角时, 内相液滴平均相邻液滴数同对数正态分布标准偏差关系

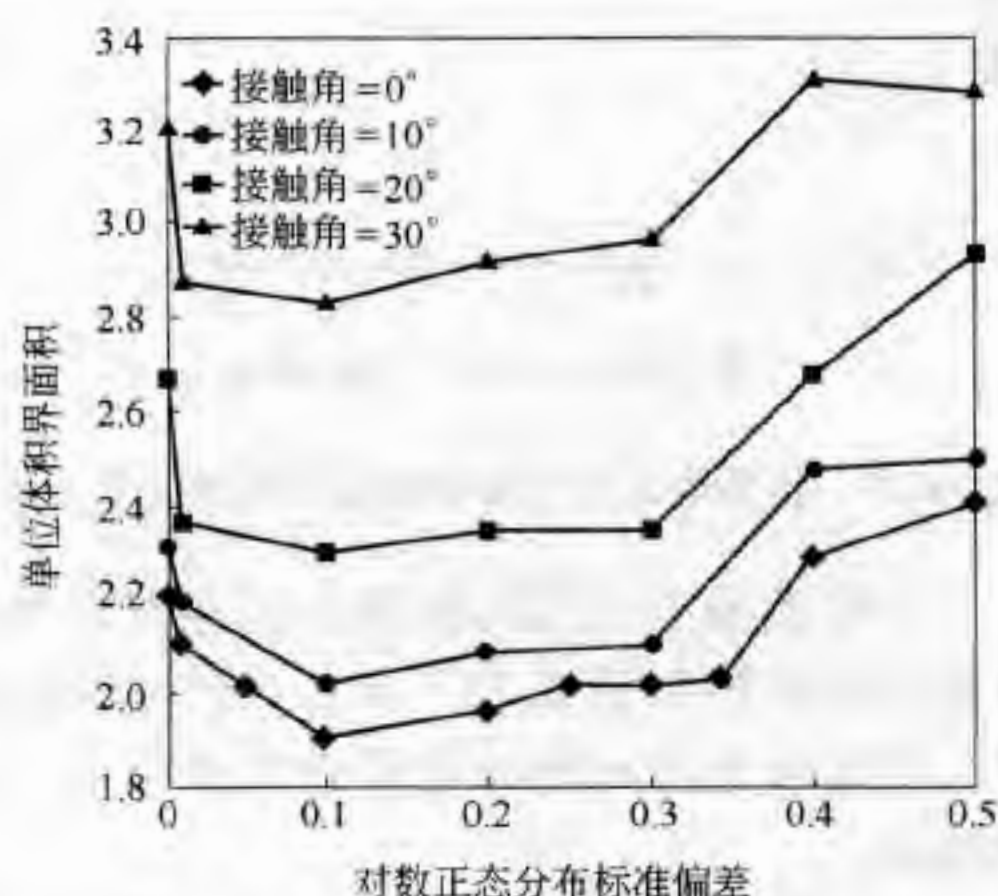


图 8-30 不同接触角时, 单位体积界面积同对数正态分布标准偏差关系 (平均半径 $1.0\mu\text{m}$)

在单位体积界面积和表征分散程度的对数正态分布标准偏差之间存在一个极小点, 大约在 $\sigma_{\ln} = 0.1$ 附近。

对于接触角为零的体系, 模拟结果表明, 初始堆积密度为 0.65 左右。为了验证这一结果, 对 Princen 在分相实验中得到的结果进行了外推处理, 得到的这一初始堆积密度实验值为 0.67。可见, 两个结果是比较吻合的。分相实验的具体做法为, 在垂直放置的玻璃管中装入乳化液, 静置 14d 后, 分相已经基本达到平衡, 这时测得体积分数同高度的关系, 拟合后得到的曲线, 如图 8-31 所示。

8.1.3.6 影响乳化炸药粒子的大小与分布的主要因素

凡是能够增大界面膜的强度, 降低氧化剂水溶液析晶点, 有利于粒子分散, 并能防

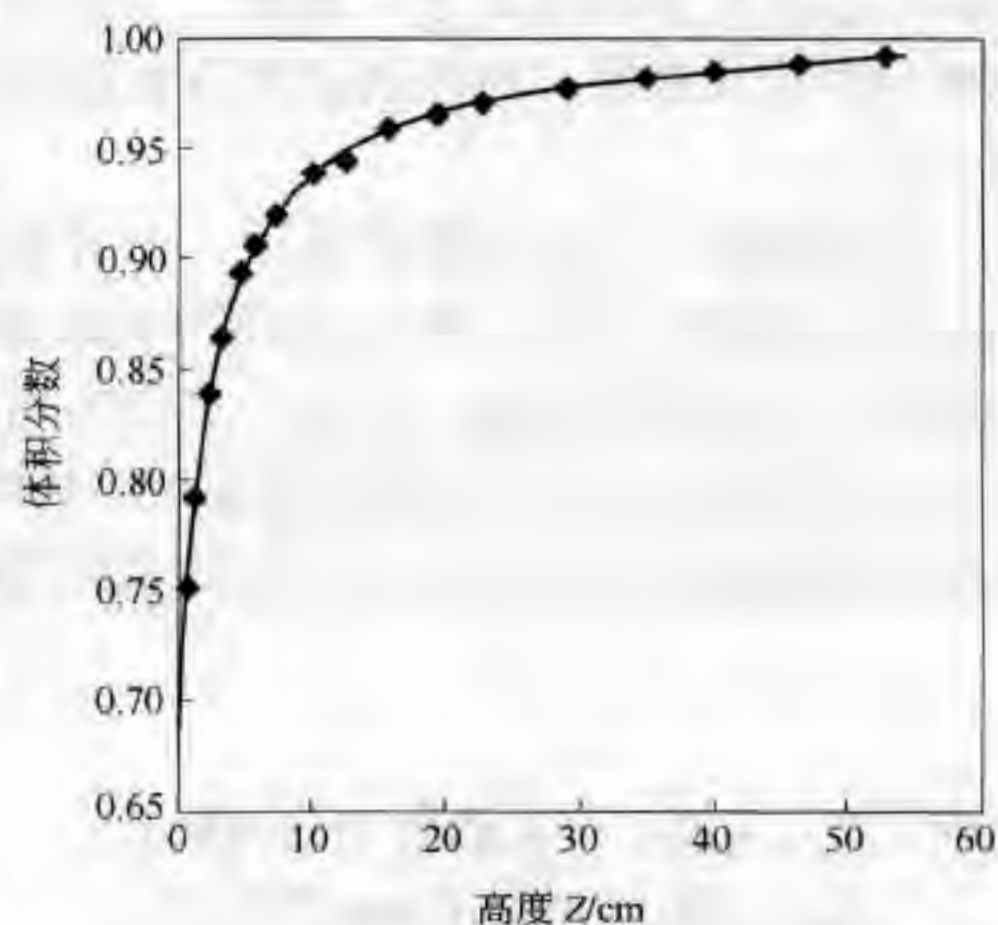


图 8-31 两相分离同渗透压平衡时体积分数与高度关系

止粒子积聚的技术因素,都能对乳化炸药的粒子大小与分布产生有益的影响,使乳化炸药的粒子细小、均匀与稳定,提高乳化炸药的爆炸性能与储存稳定性。具体说来,有以下影响因素:

(1) 乳化剂。通常,凡是 HLB 值为 3~6 的非离子型乳化剂均能形成 W/O 型乳化液。但就乳化炸药这个特定的体系来说,只有为数不多的几种非离子型乳化剂能形成粒子细匀的稳定乳胶基质,可以通过实践选择合适的乳化剂的种类及复合产品特别是与高分子乳化剂复配使用。同时要考虑乳化剂和燃料组分的化学分子结构与两者之间的关系,两者化学结构越接近,则亲和力越强,可以提高乳化效果。

(2) 燃料组分。碳质燃料组分的影响主要有两个方面:与乳化剂的匹配和黏度。试验表明,对于某一乳化剂来说,不同的黏度和链长的油相材料与之配合时,其乳化效果会有所不同。当与某一特定的油相材料配合时,其乳化效果会显著改变。例如,司盘-80 与复合蜡-2 配用时,其乳化叠加效果十分明显,所获得的乳化炸药的內相粒子的分布已如图 8-7 所示。当采用搅拌方式乳化时,碳质燃料组分黏度对粒子大小的影响可由下式确定:

$$d_k = k\phi f_0 \left(\frac{f_\phi}{D} \right) \cdot \left(\frac{d^3 n^3 \bar{\rho}}{\sigma} \right)^{k_1} \cdot \left(\frac{dn^2}{g} \right)^{k_2} \cdot \left(\frac{\mu_c}{\mu_d} \right) \quad (8-15)$$

式中 k ——桨形系数,不同形式的桨叶有不同的值;

ϕ ——分散相容积分数;

f_ϕ ——与 ϕ 有关的系数;

f_0 ——临界粒径效应系数,其物理意义是指如果桨叶的转速继续提高粒径不会减小;

d ——桨叶直径, cm;

D ——搅拌罐直径, cm;

n ——桨叶转速, r/s;

μ_d ——分散相的黏度系数, g/(s·cm);

μ_c ——连续相的黏度系数(在乳化炸药中指碳质燃料组分), g/(s·cm);

σ ——分散相和连续相混合液的界面张力, dyn/cm (1 dyn = 10^{-5} N);

$\bar{\rho}$ ——混合液的平均密度, g/cm³, $\bar{\rho} = 0.4\rho_c + 0.6\rho_d$;

ρ_c ——连续相的密度, g/cm³;

ρ_d ——分散相的密度, g/cm³。

(3) 氧化剂。采用混合氧化剂,并加入少量添加剂(如晶型改性剂、乳化促进剂等)可以降低氧化剂盐水溶液的析晶点,有利于提高乳化质量和稳定性。氧化剂盐水溶液的黏度、密度对粒子大小的影响也可由式(8-15)看出。

(4) 乳化技术。就搅拌乳化来说,乳化技术主要指桨形系数 k 、桨叶直径 d 、桨叶转速 n 、搅拌罐的直径 D 、乳化温度 t 和投料顺序等。前四项因素(k 、 d 、 n 、 D)对粒子的细粒化和均匀性的影响可从式(8-15)综合得出。乳化操作通常是在无机氧化剂盐水溶液的析晶点之上进行的。投料顺序则要根据具体的设备条件、配方和搅拌强度等因素综合考虑确定。一般地说,在制备 W/O 型乳化炸药时,以无机氧化剂盐水溶液缓慢加入油相比较好,如此操作所需的搅拌强度较小,搅拌时间也较短,通常能获得粒径细小、均匀的乳胶基质。

8.1.4 抗水性

8.1.4.1 概述

大家知道, 乳化炸药的分散相是由硝酸铵等无机氧化剂盐水溶液构成的, 因此该类炸药在有水条件下使用时, 就会出现一个抗水性的问题。尤其是随着开采深度的增加, 在地表和地下水系较发达的地区, 或逢雨季, 炮孔积水越来越严重的情况下, 对炸药的抗水性能的要求更高。不论是采用人工装药方式, 还是采用装药车装药方式, 在含水炮孔爆破施工中, 人们总是发现爆破效果比预期的要差, 成本也大大地增加。因此, 在现代矿用炸药的各项性能指标中, 抗水性能是衡量炸药质量好坏和确定用途的基本特征数据之一。

所谓抗水性, 实质上就是防止和最大限度地减少炸药组分中硝酸铵等可溶性组分在水中的溶解, 同时防止外部水分渗入炸药内部, 以保证其炸药爆轰敏感度和爆炸性能不致显著恶化的能力。

就几种常用的工业炸药来说, 胶质炸药、乳化炸药和水胶炸药均具有很好的抗水性能, 粉状抗水铵梯炸药的抗水性较差, 一般铵梯炸药和多孔粒状硝铵炸药不具有抗水性, 重铵油炸药视其所含乳胶的质量而具有不同程度的抗水性。具体施工时, 应根据情况选择抗水能力能满足要求, 且爆炸性能优良、成本较低的产品。当在有水地段施工时, 如爆破中出现棕色氮氧化物气体, 通常是由于水与炸药作用引起炸药变质而造成爆轰不完全的结果。

由于乳化炸药具有油包水型的物理内部结构, 无机氧化剂盐水溶液液滴全部被连续油相屏障所保护。实践已经证明, 当乳化炸药浸入水中时, 这种结构既能最大限度地减少硝酸铵等无机氧化剂盐在水中的溶解损失量, 又能阻止外部水渗进乳胶基质中, 因而该类炸药具有良好的抗水性能。例如, 瑞典尼特罗·诺贝尔公司将 $\phi 32\text{mm} \times L200\text{mm}$ 的不同炸药裸露药卷在流水中浸泡 12h 后, 测定其溶解损失率, 以对比其抗水性, 其结果见表 8-14。表中的数据说明, 埃马利特 A (Emulite A) 乳化炸药的抗水性能是最优的。又如, $\phi 32\text{mm}$ 的 EL 系列乳化炸药的标准纸药卷在 1.3m 深水中浸泡 1000h 以上仍能保持雷管敏感度, 爆速无明显变化。

表 8-14 不同炸药抗水性能测试结果

炸药牌号	溶失率 (质量分数) /%	炸药牌号	溶失率 (质量分数) /%
代那迈克斯 B	61.1	雷奥迈克斯 AM	57.6
基迈特 (水胶炸药)	72.9	托威克斯 220	60.5
纳比特 (铵油炸药)	100	埃马利特 A (乳化炸药)	1.2

8.1.4.2 炮孔积水对乳化炸药性能的影响

周录彪测试了炮孔积水对散装乳化炸药性能的影响。对于不同直径和不同形状的药块在不同水深落水后, 分别测定其密度 ρ 、黏度 μ 和分散块质量 G , 结果列于表 8-15 中。结果表明, 炸药块与积水碰撞后, 水的复杂流动对炸药产生破坏作用, 对其物理状态影响较大, 并使部分炸药失效; 一般由撞击引起的分散块所占的比率约为 5% ~ 20%; 孔深一定时, 积水越浅, 冲击力越大, 炸药的物理状态变化越大; 落水后药块的连续性变差, 药块与药块之间存在水膜, 而药柱中残存着大小各异的没被炸药挤走的水体。这不仅使炸药装

填密度降低,还影响炸药爆轰的稳定传播。

表 8-15 落水后炸药块的密度、针入度值和分散块质量结果表

积水深度 /m	药块形状	药块总质量 /g	药块当量直径 /mm	初 值		终 值		密度降低率 /%	针入度值降低率/%	分散块质量/g	分散块占整个药块比率/%
				密度 /g·cm ⁻³	针入度值 /mm	密度 /g·cm ⁻³	针入度值 /mm				
11.5	球体	511.2	90	1.34	4.27	1.30	7.53	0.8	76.3	91.0	17.8
		1211.8	120			1.30	7.99	3.0	97.1	197.5	16.3
		1725.4	135			1.33	6.51	0.8	52.5	163.9	9.5
		2366.8	150			1.33	4.72	0.8	10.6	137.3	5.8
	圆柱体	507.4	90	1.33	17.45	1.26	18.56	5.3	6.4	击碎成几块	100
		1122.7	120			1.25	22.31	6.0	27.9	253.8	21.1
		1712.5	135			1.31	19.77	1.5	13.3	205.5	12.0
		2349.1	150			1.32	19.56	0.8	12.1	183.2	7.0
8.5	球体	507.4	90	1.33	19.55	1.29	20.67	0.8	5.7	188.5	38.0
		1242.7	120			1.28	20.57	1.5	5.2	211.6	18.0
		1712.5	135			1.29	21.10	0.8	7.9	50.2	3.0
		2349.1	150			1.29	20.45	0.8	4.6	227.3	9.9
	圆柱体	503.6	90	1.32	16.19	1.26	19.46	4.5	20.3	139.0	27.6
		1193.7	120			1.28	19.11	3.0	18.1	281.7	23.6
		1699.6	135			1.29	18.77	2.2	15.6	241.3	14.2
		2311.5	150			1.29	18.49	2.2	14.3	261.1	11.2
5.5	球体	507.4	90	1.32	29.27	1.29	31.51	2.3	7.7	183.3	35.8
		1242.7	120			1.30	44.01	1.5	50.3	242.3	20.3
		1712.5	135			1.31	40.67	0.8	38.9	210.8	12.4
		2349.1	150			1.31	34.92	0.8	19.3	209.8	9.0
	圆柱体	503.6	90			1.25	47.01	5.3	60.6	142.0	28.2
		1193.7	120			1.27	45.92	3.8	56.9	276.9	23.2
		1699.6	135			1.28	41.45	3.0	41.6	226.0	13.3
		2311.5	150			1.29	36.97	2.3	26.3	286.8	13.3
2.5	球体	492.0	90	1.29	7.69	1.24	17.20	3.9	123.7	110.2	22.4
		1165.6	120			1.27	15.51	1.5	101.7	87.4	7.5
		1661.0	135			1.27	17.17	1.5	123.3	182.7	11.0
		2278.5	150			1.26	11.50	2.3	49.6	305.8	13.4
	圆柱体	503.6	90	1.32	19.02	1.23		6.8		130.9	26.0
		1193.7	120			1.27	44.94	3.9	136.8	286.5	21.0
		1699.6	135			1.28	41.12	3.0	116.2	249.8	11.7
		2311.5	150			1.29	32.61	2.3	76.7	352.1	15.1

注:本试验的模拟孔径为 270mm,孔深 15m。

由表 8-15 中数据可知, 相同直径, 相同形状的药块, 其密度降低率, 黏度降低率和分散块所占比率的变化尽管各异, 但总的趋势大致相同, 一般都是随着水深的增加而降低的。当水深为 2.5 ~ 5.5m 时, 上述参数的综合变化最大。

随着炸药当量直径的增加, 炸药的物理状态变化逐渐变小。炸药所受的破坏减小。但如果当量直径进一步增大, 药块下沉速度变慢, 与孔壁碰撞机会增多, 因此药块损坏越严重, 堵塞机会也增大。

表 8-15 中数据还显示, 在相同条件下, 球体药块比圆柱体药块各方面的受损程度要小, 落水后效果要好一些。

从高速摄影画面可看到, 乳化炸药与水碰撞的一刹那, 由圆柱状或球状变为宽度增大、厚度变小的圆盘状, 同时水从四周向上溅射, 这时炸药块已经有部分遭破坏。接着溅射水回落, 周围水在表面张力和静水压力作用下充填因炸药入水造成的空泡, 形成向下射流。有时回落水和向下射流直接撞到炸药块上, 造成炸药块在短时间内的加速, 改变方向, 或与箱壁碰撞, 使炸药药块发生变形或破坏。尔后趋于平和的水表面又开始上升, 产生第二次喷射, 由一侧脱离水面向另一侧移动, 但喷射速度要小得多, 这时对炸药影响减小。随后在另一侧又产生另一次喷射, 直至水的喷射变成水的波动, 再由波动变为平静为止。

试验结果显示, 所有落水炸药块的整体性均受到不同程度的破坏, 甚至有的遭到严重破坏。有些炸药落水后其整体性较好, 外观保持团状, 其外表有一薄薄的白色层物, 但炸药内部仍是浅黄色, 这类炸药落水后其物理状态变化较小; 另有些炸药落水后物理状态变化相对较大, 分散成为一个集中的大块和周围较多的小碎块, 其表面凹凸不平, 像被侵蚀的石灰岩一样; 还有一些炸药落水后整体连续性变差, 炸药被击碎成两块, 其物理状态变化较大, 有的已面目全非, 部分炸药完全失效。

撞击是引起炸药物理状态改变的最主要的影响因素, 炸药块的变形和破坏主要是由撞击力大小决定的。最大撞击力与入水炸药的形状和速度有较大关系, 与炸药质量关系不明显, 而入水速度又与孔深和孔内积水深度直接关联。

根据上述试验结果, 选定了两种水深对落水后 2h 的炸药进行爆速和爆破漏斗测定, 测定结果见表 8-16。表中数据表明, 散装乳化炸药落水后物理状态发生变化的同时, 爆轰感度下降, 发生拒爆的机会变大, 起爆能量需加大。

表 8-16 爆速测定结果表

条 件	水深 /m	起爆弹 质量 /g	装药 密度 /g · cm ⁻³	装药 质量 /kg	爆速 /m · s ⁻¹	引爆后坑体		
						形 状	体积大小	
							长 × 宽或直径/m	深度/m
1m 长聚 氯乙烯塑料 管, 导爆索 爆 速 $v =$ 7100m/s	8.5	300	1.27	10	拒爆	倒圆锥体	$\phi 0.75$	0.15
	2.5				拒爆	倒圆锥体	$\phi 0.70$	0.14
	未漫水				2500	长盆形	2.15 × 1.70	0.32
	8.5	800	拒爆		倒圆锥体	$\phi 1.20$	0.25	
	2.5		拒爆		倒圆锥体	$\phi 1.18$	0.24	
	未漫水		3780		长盆形	2.21 × 1.95	0.52	

8.1.4.3 影响乳化炸药抗水性能的主要因素

主要有下述两个方面:

(1) 乳化炸药基质质量的影响。一般地说, 乳化质量好的乳化炸药, 抗水性能就好。因此, 凡是影响乳胶基质质量的因素, 如乳化剂的质量与用量、乳化剂的分子结构及与油相材料的匹配、两相容积比、乳化设备及工艺条件控制等都对乳化炸药的抗水性能产生影响。

油相材料的黏度和针入度是影响乳化炸药抗水性的重要因素。黏度太小或太大都会降低乳化炸药的抗水性能。这是因为黏度太小, 形成的界面膜的强度低, 易于破损; 黏度太大则形成的乳胶体易“老化”, 又使界面膜易龟裂破损。这都会降低乳化炸药的抗水性能。复合油相材料的针入度越小, 形成的乳化炸药的硬度越高, 在炸药加工过程和储存运输过程中, 界面膜易于破损, 因而也会降低乳化炸药的抗水性能。复合油相材料的酸值对乳化炸药的抗水性能影响不大。

(2) 外部条件与包装的影响。乳化炸药的使用形式有包装和散装两种。散装使用时, 其抗水性能受机械化装药和手工装药的影响。通常, 机械化装药能使药体密实充填炮孔, 将积水排到炮孔的上部, 与水的接触面积小, 因而使炸药的抗水性能增强。同时, 静水与流动水也对乳化炸药的抗水性能产生不同的影响。在静水中乳化炸药能经受相当长时间的浸泡而不失去爆炸性能。在流水中则溶失速度大为增加, 抗水时间也随之缩短。当以包装形式使用时, 其抗水性能主要取决于包装的完整与否。

8.1.5 耐低温性能

作为乳化炸药水相的饱和氧化剂水溶液, 在较低温度下容易发生硝酸铵的析晶现象, 尤其是在冬季低温进行爆破工程施工时, 如使用不当会造成炮孔中的炸药发生拒爆, 此现象在我国北方地区显得尤为常见。

颜事龙等人采用强化低温试验模拟寒冷的气候, 对 T220 岩石水胶炸药和珍珠岩敏化的乳化炸药, 在恒定低温下冷冻不同时间, 以及经过冷冻的药体在温度恢复过程中的爆速进行系统测试。测试结果表明, 乳化炸药低温的爆速明显优于水胶炸药。测试药卷的规格分别为 $\phi(32 \pm 1) \text{ mm} \times (400 \pm 15) \text{ mm}$ 和 $\phi(32 \pm 1) \text{ mm} \times 190 \text{ mm}$, 质量分别为 300g 和 150g。测试仪器为 BSW-1 型 5 段爆速仪。测试时提前将探针装好, 再将药卷放入低温箱进行冷冻, 当待测药卷冷冻至指定时间和温度后取出, 测量其爆速。

在低温条件下, 水胶炸药和乳化炸药随冷冻时间的延长, 爆速下降。其中, 水胶炸药爆速受冷冻时间影响较大, 低温下水胶炸药的爆炸性能受到严重影响, 在 -24°C 下冷冻 1.5h 即拒爆, 而乳化炸药爆速受冷冻时间的影响则比水胶炸药小, 在 -24°C 下冷冻 12d 才发生拒爆。水胶炸药和乳化炸药冷冻后, 在室温下放置一段时间后可完全恢复至冷冻前的爆速。结果发现, 乳化炸药在低温储存过程中, 爆速下降速率比水胶炸药慢得多; 而在药体温度回升过程中, 爆速回升速率又比水胶炸药快。药体温度恢复过程中, 两种炸药的爆速随药体温度的变化呈直线关系, 均随药体的温度上升而增加。

由于水胶炸药中水是连续相, 当环境温度降至 0°C 以下时, 水胶炸药中的氧化剂水溶液析晶, 部分水分结冰, 且相互交错, 降低了水胶炸药的流动性和塑性, 氧化剂与还原剂混合的均匀性变差, 从而使水胶炸药的爆轰感度和威力下降; 而乳化炸药中的氧化剂水溶

液是以极细小的分散状态存在的，析晶点本来就很低，再加上连续油相界面膜的保护作用，使其在低温状态下能够保持良好的爆炸性能。同时，油相材料热容较小，受冻乳化炸药在温度回升过程中爆炸性能恢复得较水胶炸药快。

8.2 乳化炸药的爆炸性能及其影响因素

炸药的爆轰性能决定着炸药生产的可行性和使用的有效性，多年来一直是炸药研究的重要课题。对于一定原料的物质组成和已知（或估算）的晶体密度，如何计算一种新炸药的爆轰参数，无论是对炸药设计者还是对炸药制备者来说都是极其重要的问题。为了节省大量的时间、人力和物力，总希望在设计出一种新品种炸药之后，实验工作尚未开始之前就能预先估计到新品种的主要爆轰参数，以便于新品种的取舍。对炸药的使用者来说，了解其爆轰性能掌握其爆轰过程的特点、影响因素及相关规律，也是十分必要的。由于岩体或矿体的坚硬程度及性质不同，为获得一定的块度，就应根据矿岩的性质选用不同爆轰性能的炸药。为此，各使用单位在使用炸药时都应知道所使用的炸药的爆轰性能指标——爆速、猛度及做功能力，便于进行开挖方案的设计，以期获得良好的经济效益。炸药生产企业应该使产品的性能形成系列，以满足不同爆破条件的要求，以使用最低的成本取得最佳的爆破效果。

8.2.1 爆轰敏感度

爆轰敏感度是指炸药在外界初始冲能的作用下发生爆炸变化的难易程度，是引爆炸药所需的最小能量、压力或功率的一种度量，通常以雷管强度或起爆炸药的质量来表示。判断炸药感度的高低，最简单的方法就是看其在同等条件下的殉爆值，殉爆值高即感度高，殉爆值低即感度低。在一定的试验条件下，炸药对于8号雷管的感度被用来划分炸药和爆破剂。一般而言，不具有雷管感度的产品属于爆破剂，具有雷管感度的产品属于炸药。不同类型的爆破剂感度变化很大，它取决于产品的成分、粒径、密度、装药直径、约束条件和温度等。

炸药感度的意义可用图8-32炸药的化学反应能栅图来表示，通常炸药是处在能栅Ⅰ的状态，在受到足够的外界能量作用后，炸药位能由Ⅰ跃至K，炸药开始爆炸，变成爆轰产物后，释放出能量，处于Ⅱ的状态。由图8-32可知，炸药由状态Ⅰ激发到状态K发生爆炸反应必须吸收 ΔE_1 的能量——炸药的活化能。炸药的感度不仅决定于炸药的化学组成、化学结构、物理和化学性质，而且还与其物理状态及装药条件等因素密切相关。

乳化炸药的冲击波感度就是指在外界冲击波的作用下其发生爆炸的难易程度。对乳化炸药而言，冲击波感度不仅是衡量其安全性的重要指标，而且也是研究乳化炸药冲击起爆的重要特性参数。人们要求乳化炸药在生产、储

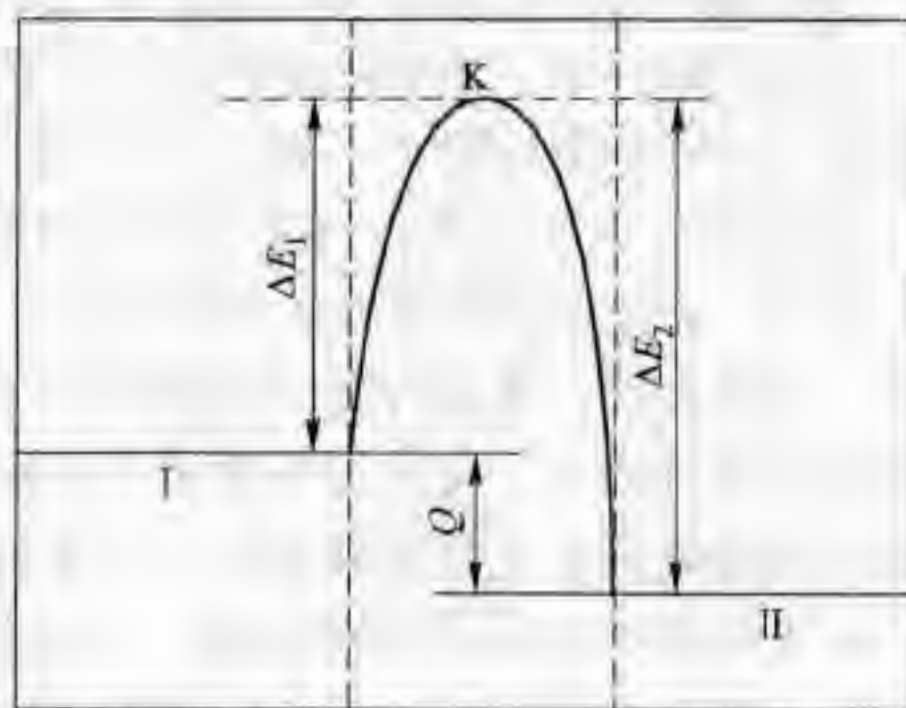


图 8-32 炸药爆炸反应能栅图

存、运输、使用及处理过程中不应发生意外爆炸，而在工程爆破过程中，在一定强度冲击波的作用下又能准确可靠地起爆。因此，冲击波感度与乳化炸药的设计、安全生产及合理使用直接相关。宋锦泉测试的乳化炸药的冲击波临界起爆压力约为 2.5GPa 左右。

对于乳化炸药来说，适当调整配方、变换工艺条件和乳化混合强度及控制密度等，可以使之具有不同的爆轰敏感度，即爆轰敏感度有着相当宽的变化范围，从对一只 8 号工业雷管敏感到对一定数量的起爆炸药敏感。例如， $\phi 18 \sim 50\text{mm}$ 的无约束的乳化炸药药卷，即使在比较宽的温度范围内（如， $-40 \sim +40^\circ\text{C}$ ），均可被一只 8 号工业雷管所引爆；中等直径的产品可以被一只 8 号~10 号雷管或者被少量起爆药包所引爆；粒状铝粉含量较高的产品和具有较高密度的产品都需要较强的起爆药包所引爆；大直径散装产品，特别是机械化装填炮孔的产品也都需要使用一定量的起爆药包（柱）所引爆。概括地说，利用适当的起爆药包，所有的乳化炸药均可在 -18°C 或更低的温度下被起爆。在如此宽的温度范围内，各种不同直径的乳化炸药产品能保持相当灵活的爆轰敏感度，无疑为使用者选用炸药种类和设计炮孔装药创造了方便条件，也可以相当好地满足我国南北方矿山冬夏季爆破作业的需要。

影响乳化炸药爆轰敏感度的因素很多，其中比较重要的有：密度、敏化剂或催爆剂、氧化剂与水、掺和物、乳化剂和燃料组分、乳化工工艺条件等。

8.2.1.1 密度的影响

乳化炸药的组分中含有单质炸药与否，其密度对爆轰敏感度的影响是有差别的。当乳化炸药只含有氧化剂和燃料组分时，在装药管管径和管长不变的情况下，随着炸药密度的增大，爆轰敏感度先是逐渐增大到最大值，然后急剧降低（见表 8-17），密度增大至 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 左右，在药卷直径小于 50mm 的情况下，常常出现拒爆。对于那些含有单质炸药的乳化炸药来说，其爆轰敏感度主要随着单质炸药含量的增加而提高。密度增加时，爆轰敏感度也随之提高。上述爆轰敏感度的差别反映了二者的爆炸反应机理不同。对于含单质炸药的乳化炸药来说，起爆主要靠敏化剂的作用，密度的增加将有利于爆炸反应的进行。而对于不含单质炸药的乳化炸药来说，其爆炸反应机理将于 8.4 节叙述。尚需指出，乳化炸药通常是不含单质炸药的，只是由无机氧化剂盐和普通的燃料组分所构成。

表 8-17 不同密度和温度时乳化炸药的爆轰敏感度

起爆时炸药的温 度/ $^\circ\text{C}$	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		
	1.13 ~ 1.20	1.14 ~ 1.21	1.25 ~ 1.30
21	6 号 ^①	6 号	6 号
-7	6 号	6 号	2g 泰安
-18	6 ~ 8 号 ^②	6 ~ 8 号	2g 泰安

①指含 0.3g 泰安的 6 号雷管；②指含 0.6g 泰安的 8 号雷管。

研究表明，在一定的密度范围内，乳化炸药的临界起爆冲击波压力随着密度的降低呈上升趋势，即炸药随其密度的增大而变得敏感。表 8-18 是宋锦泉利用隔板试验测试的不同玻璃微球含量的乳化炸药的冲击波起爆强度。显然，随着空心玻璃微球含量的增加，乳化炸药的密度降低。

表 8-18 炸药样品的不同状态所对应的冲击波强度 (GPa)

玻璃微球含量 /%	50% 爆发率的 冲击波强度	99% 爆发率的 冲击波强度	爆发率为 1% 的 冲击波强度
2.5	2.4793	3.0293	2.2611
4.5	2.4979	2.6400	2.3988
6.3	2.6053	2.8685	2.4558

图 8-33 所示为隔板厚度与乳化炸药密度之间关系的试验分析结果。

随着乳化炸药密度的增大,隔板临界厚度也不断增大。这说明在此过程中,乳化炸药起爆所需的冲击波强度减小,炸药变得比较敏感了。分析认为,随着乳化炸药中玻璃微球含量的减少(气泡含量减少),冲击波起爆感度增大的原因是由于被发药柱的密度增大,其冲击阻抗也增大,来自 PMMA 隔板的透射波压力也相应增大,而含有较多气泡,容易导致投射冲击波衰减。

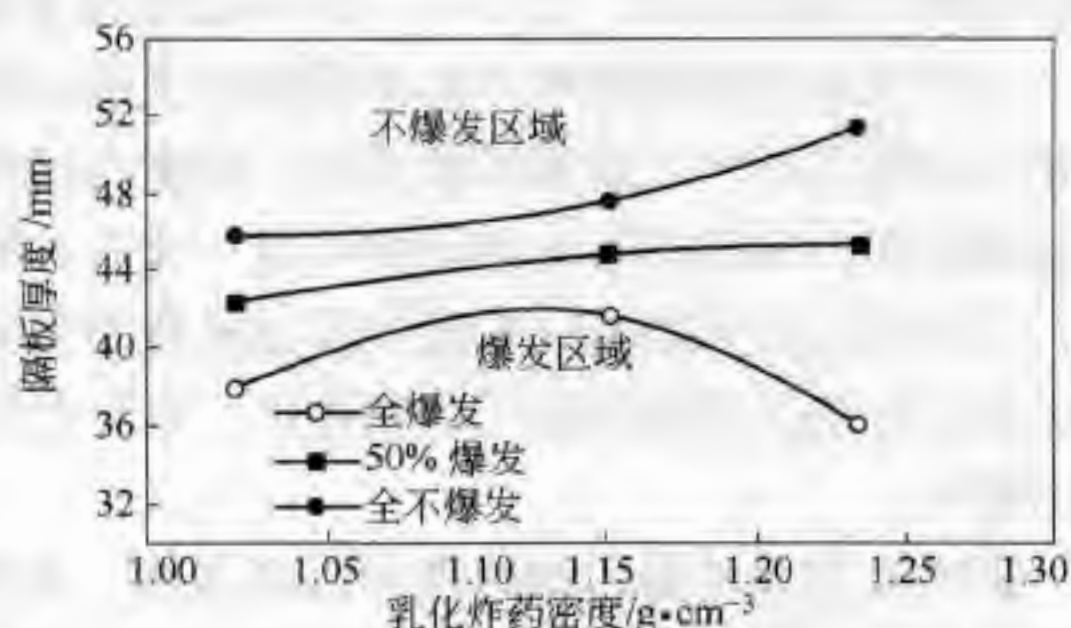


图 8-33 乳化炸药的密度与 PMMA 隔板厚度的关系

8.2.1.2 敏化剂与催爆剂的影响

在密度保持一定的情况下,乳化炸药的爆轰敏感度随着敏化剂或催爆剂含量的增加而提高。例如, G. G. 威德在 3765964 号美国专利中透露的两种乳化炸药,其配方基本相同,但 Sr^{2+} 催爆剂的含量不同,结果它们的爆轰敏感度也就显示出一定的差别。其中 Sr^{2+} 含量为 2.0% 的配方,在直径 25.4mm(1in)的药卷中(温度为 21℃)只需 1 只 6 号雷管就可引爆,而 Sr^{2+} 含量为 0.55% 的配方,在相同的条件下,需要使用 8 号雷管才能引爆。

单质炸药的加入对乳化炸药爆轰感度的提高也大有益处。J. Renick 等人研究发现:当乳化炸药中 HMX 的含量超过 20% 时,随着 HMX 的增加,临界直径不断减小,即其敏感度大幅提高。M. M. Mendonca 等人的实验研究结果表明,粉状 TNT 的加入不仅有增加乳化炸药爆压的功效,而且有提高炸药感度的作用。Cranney Don H. 等人认为加入了 PETN 或 RDX 等高能单质炸药作敏化剂的铸装乳化炸药,在高密度时表现出极好的爆轰特性。

李建军等人利用轻气炮实验装置测试了乳化炸药的冲击波起爆感度,表 8-19 列出了实验结果。结果表明,乳化炸药的冲击起爆临界能量值并不完全符合非均相炸药的冲击起爆临界判据 $p^2 \tau = \text{const}$ 。这可能与乳化炸药复杂的组分和微观结构有关,同时也表明乳化炸药的冲击起爆机理很复杂,单一机理难以解释。由气泡敏化的乳化炸药的临界起爆能量最低,其 $p^2 \tau$ 值在 $(13 \sim 35) \times 10^{12} \text{Pa}^2 \cdot \text{s}$ 之间,由玻璃微球敏化的乳化炸药稍高一些,而乳胶基质则更难以起爆。乳化炸药的实测爆轰压力为 16.68GPa,这与理论计算的 19GPa 的爆轰压力很接近。爆轰波成长时间大约在 2.3 ~ 2.5 μs 之间,这与其他实验所得到的乳化炸药爆轰波发展时间 2 μs 很相近。

表 8-19 轻气炮测试乳化炸药冲击波感度的实验结果

样 品	压力峰值/GPa	时间/ μs	是否起爆
乳化炸药 (气泡敏化)	5.06	1.44	是
	3.90	1.80	否
	3.40	2.10	是
	2.67	2.40	否
	2.63	2.52	是
	2.09	2.94	否
乳化炸药 (玻璃微球敏化)	6.50	1.59	否
	6.02	2.61	是
	5.84	2.12	是
	4.90	2.53	否
乳胶基质	6.05	2.50	否
	1.81	2.80	否

注：药柱尺寸为 $\phi 24\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。

实验结果还表明，气泡敏化的乳化炸药的临界冲击起爆能量高于一般非均相高能炸药 TNT、PETN 和 RDX（见表 8-20）。这个结果比乳化炸药在用子弹直接射击起爆时的临界值要大一些，但相差不大。服部滕英等人认为：在同一密度下，随着玻璃微球粒径的增大，乳化炸药爆轰所需的冲击速度明显降低，炸药冲击敏感度大幅度增大。

表 8-20 乳化炸药与其他非均相炸药的临界起爆条件

名 称	乳化炸药	TNT	PETN	RDX
密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.05×10^3	1.65×10^3	1.60×10^3	1.45×10^3
$p^2 \tau / \text{Pa}^2 \cdot \text{s}$	$(13 \sim 35) \times 10^{12}$	10.0×10^{12}	1.25×10^{12}	1.0×10^{12}

8.2.1.3 氧化剂和水的影响

乳化炸药中含有大量的硝酸铵。众所周知，硝酸铵的溶解温度系数较大，随着温度下降，硝酸铵在水中的溶解度急剧减小，析出大量的硝酸铵细晶粒。显然，这对于 W/O 型乳胶基质的形成是非常不利的，其爆轰敏感度也随之下降。当添加硝酸钠、硝酸钙和高氯酸钠（铵）等无机氧化剂盐时，就会显著降低硝酸铵的析晶点，阻止硝酸盐析出结晶，无疑这将有利的乳化的进行，促进分散相粒子微细化，提高爆轰敏感度。

实践还表明，高氯酸盐不仅是很好的辅助氧化剂，而且是有效的敏化剂。也就是说，添加高氯酸盐可以明显地提高乳化炸药的爆轰敏感度和储存稳定性。例如，SB 系列乳化炸药，在配方和生产工艺保持相同的情况下，只以 6% 的高氯酸钠（铵）来取代等量的硝酸铵时，其乳化炸药的临界直径就由原来的 20mm 下降为 16mm。

8.2.1.4 掺和物的影响

这里所说的掺和物是指添加到乳化炸药中的某些固体粉末（如铝粉等）和少量添加剂（如晶型改性剂和乳化促进剂等）。现举例说明它们对乳化炸药爆轰敏感度的影响：添加涂料级铝粉能提高乳化炸药的敏感度。相反，添加粒状铝粉通常是作燃料用的，往往使乳化炸药具有较高的密度，但需要较强的起爆能量使其引爆。也就是说，添加粒状铝粉会引起

乳化炸药爆轰敏感度的降低。一般地说,晶型改性剂和乳化促进剂的添加都能促进乳化,提高乳胶基质的质量,因而能改善其爆轰敏感度,表 8-21 列述的数据说明了这种影响。

表 8-21 乳化促进剂对乳化炸药爆轰敏感度的影响^①

实例编号	1	2	3	4
乳化促进剂添加量/%	0	0.2	0.5	1.0
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.17	1.16	1.12	1.15
试验药卷直径/mm	25.4	25.4	25.4	25.4
引爆时的温度/ $^{\circ}\text{C}$	7	7	7	7
最小起爆药量	25g 高能起爆药	10 号雷汞/氯酸盐雷管	6 号雷汞/氯酸盐雷管	电雷管

①除乳化促进剂外,各炸药的组分配比和制备工艺均相同。

8.2.1.5 乳化剂和燃料组分的影响

乳化剂和燃料组分对乳化炸药爆轰敏感度的影响主要表现在对其分散相粒子大小及其分布的影响,因为分散相粒子大小及其分布直接影响着乳化炸药爆轰敏感度。实践表明,乳化剂的种类、质量和添加量及其使用技术等,对乳化体系的稳定性、基质粒子大小、抗水性和爆轰性能等都有显著的影响。

8.2.1.6 硝酸铵析出量的影响

同一品种的炸药,由于所使用的原材料配方不同,或生产工艺有差异,即使是密度相同,也就是气泡含量相近,由于基质的硝酸铵析出量不等,感度就不一样,导致初始殉爆值不同。于德全根据生产实践中的一组数据绘制出关系图,如图 8-34 所示。图 8-34 说明了在一定范围内,硝酸铵析出量越大,乳化炸药的爆轰感度越高(初始殉爆值越大)。

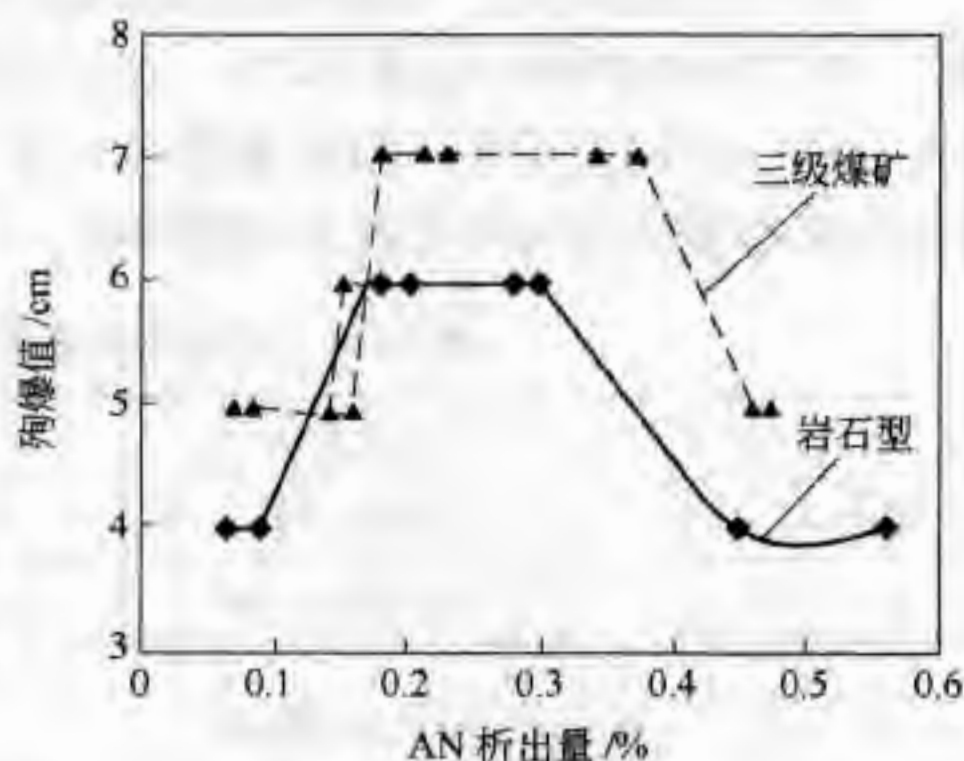


图 8-34 AN 析出量与殉爆值关系

在敏化气泡的大小和多少都相近的情况下,乳化炸药的初始殉爆值不同,说明其活化能不相同。在一定条件下,活化能愈大,化学反应愈困难;活化能愈小,化学反应愈容易。乳化炸药内部的还原剂是通过乳化剂将氧化剂等进行包覆的,在一定范围内包覆得越好,游离和析出的盐相微小颗粒就减少,活化能越高,炸药初始殉爆值越低;相反炸药初始殉爆值高。

分散相液滴的微观结构为内部是氧化剂相,中间是乳化剂,最外层是还原剂即油相。由于油膜厚薄不均、大小不匀,盐相微粒很容易从油膜相对薄弱的部位穿过油膜析出,这些盐相微粒游荡在油相和分散相液滴之间。初生产出时,由于析出的微粒和本身就没有被包覆的盐相小微粒,在短时间内尚没有积聚,仍然以小微粒状态存在于炸药内,它们与基质粒子外层的油膜直接接触,不受乳化剂层的阻隔,给两相发生反应提供了更有利的条件。当能量激发炸药时,这些盐相微粒,对炸药发生爆炸反应起到促进的作用,降低了炸药的活化能。反之,如果油膜厚薄一致、内相粒子大小均匀,并且都在标准范围之内,则粒子性能稳定,油膜不存在或很少存在薄弱部位,盐相微粒就不易析出,即基质的硝酸铵

析出量小,炸药的活化能没有被降低,表现为初始殉爆值较低。

但是,并不是说乳化包覆得不好对炸药更有利。因为游荡的盐相微粒不断运动,不断积聚,储存一定时间后,当积聚的盐相微粒多到一定程度时,就不再是游荡的盐相微粒,而会逐渐结成大颗粒。从而与油相彻底脱离,降低了炸药感度,须用较大的能量激发,如中继药柱起爆,才能发挥其原有的威力,如再度延长储存时间,其爆炸性能会进一步下降。

8.2.1.7 乳化工艺条件的影响

通常,在乳化炸药制备过程中,凡是能使分散相粒子微细化和均匀化的操作因素均能对乳化炸药的爆轰敏感度产生有益的影响,其具体的影响因素见本章第一节。

8.2.2 殉爆距离

炸药爆轰时,引起与它不相接触的邻近炸药爆炸的现象,叫做殉爆。在一定程度上,殉爆反映了炸药对冲击波的敏感度。随着主发药包与被发药包之间介质的不同,其殉爆分为三种:空气中的殉爆、密实介质中的殉爆和炮孔中的殉爆。通常所说的殉爆是指空气中的殉爆,就是说在主发装药与被发装药之间的介质是空气的情况下,主发装药药卷的爆炸引爆被发装药药卷,这种引爆间的最大距离即为殉爆距离。因此,殉爆距离表示了炸药的殉爆能力,是检验产品质量好坏的主要标志之一。我国规定殉爆距离是乳化炸药的日常检验项目,用以衡量炸药质量的好坏。这是因为在炸药品种、药卷直径、药量、约束条件、爆轰传递方向等条件都给定后,殉爆距离既反映了被发装药的冲击波感度,又反映了主发装药的引爆能力。

表8-22列述了我国和美国阿特拉斯火药公司、埃列克化学公司的有关乳化炸药的殉爆距离。从表列的数据可以看出,小直径的乳化炸药药卷的殉爆距离是比较高的。毋庸置疑,这种殉爆距离值可以满足地下矿山各种爆破作业的需要。从使用的角度看,这是很有利的。若从设计炸药厂、危险工房、库房的安全距离来看,又不希望殉爆距离过大。这就是说,对于乳化炸药的殉爆能力要全面综合考虑,既要保证满足使用要求,又不使安全距离过分增大。

表 8-22 国内外一些乳化炸药的殉爆距离值

国 别	系 列	牌 号	殉爆距离/mm	
			药卷直径 (32mm)	药卷直径 (40mm)
中 国	EL	EL-101	100 ~ 110	100 ~ 120
		EL-102	100 ~ 130	110 ~ 140
		EL-103	100 ~ 130	110 ~ 150
		EL-104	100 ~ 140	110 ~ 150
		EL-105	100 ~ 120	100 ~ 130
	RJ	RJ-1	> 90	
		RJ-2	> 70	
美 国 ^①	Powermax	100	25 ~ 100	100 ~ 150 ^②
		200	25 ~ 125	100 ~ 150 ^②
	Iremite	355		100 ~ 150 ^②

①Powermax 是美国阿特拉斯火药公司产品; Iremite 系美国埃列克化学公司产品。

②药卷直径为 50mm。

乳化炸药的殉爆距离受多种因素所影响,例如组分配比、药卷密度、药量、药卷直径及其约束条件等。这种影响既遵守一般工业炸药的普遍规律,又有乳化炸药本身的某些独特之处。现简要讨论如下:

8.2.2.1 水分的影响

就常用的粉状、粒状工业炸药而言,水分能降低被发装药的感度,促使殉爆距离下降,而且这种影响颇大。例如,水分对2号岩石炸药的殉爆距离的影响如下:

水分含量(质量分数)/%	0.14~0.18	0.80~0.90	1.50~1.80	2.8~3.0
殉爆距离/cm	10~11	7~8	6~7	3~4

但对乳化炸药而言,在一定的水分含量范围内,水分对其殉爆距离的影响是微不足道的。例如,当组分配比中水分含量变化于8%~16%时,只要炸药密度基本保持一致,其殉爆距离不会发生明显的变化。

8.2.2.2 装药温度的影响

装药温度对单质炸药和粉、粒状混合炸药的殉爆距离影响不大,如将硝酸炸药在野外0℃条件下作殉爆试验,仅比在常温下的殉爆距离值稍稍降低5~10mm。与其他含水炸药相比,由于乳化炸药的无机氧化剂盐液滴在较低的温度下仍以过饱和溶液状态存在,保持相当高的爆轰敏感度,所以乳化炸药在-15~-20℃条件下经几十小时冷冻后,其殉爆距离只比常温下下降10~20mm。当温度降至-25℃以下时,乳化炸药的爆轰感和冲击波感度都有明显的降低,其殉爆距离也大幅度降低。尚应指出,当采用充气方法调整密度时,装药温度高于40℃就对殉爆距离产生明显的影响。这是由于装药温度过高致使密度降低,因而殉爆距离也随之下降。

8.2.2.3 装药密度的影响

正如众所周知的那样,装药密度对殉爆距离的影响,在主发装药和被发装药中的表现是不相同的。

试验证明,主发装药的条件固定后,通常被发装药密度变小,其殉爆距离增加,二者间的关系基本上是线性的。对乳化炸药而言,当装药密度为0.95~1.25g/cm³时,装药密度对殉爆距离的影响,也是遵循上述关系的,但是当装药密度大于1.25g/cm³或者小于0.90g/cm³时,其殉爆距离反而下降。特别是当被发装药密度大于1.30g/cm³以后,殉爆距离几乎随密度增加直线下降。

主发装药密度与殉爆距离的关系,通常是随着主发装药密度的增高,殉爆距离也随之增大。这是由于爆速和与之相关的产物流及冲击波的强度都随装药密度的增加而增大,而这些正是引爆被发装药的能源。乳化炸药的主发装药密度小于1.25g/cm³时,这种影响关系也是相当显著的。但是当装药密度大于1.30g/cm³以后,其殉爆距离陡然大幅度降低。这也是由于主发装药爆轰敏感度急剧下降的缘故。

8.2.2.4 药量与药卷直径的影响

经验表明,药量和药卷直径对乳化炸药殉爆距离的影响与对其他工业炸药的影响是一致的,即增加主、被发装药的药量和药卷直径,均使殉爆距离随之增大。因为增加药量和药卷直径,将使主发装药的冲击波强度得以增大,被发装药接受冲击波的面积也增大,其殉爆距离必然会增大。

8.2.2.5 油相材料对殉爆距离的影响

在其他条件不变的情况下，油相材料的黏度越大，乳化炸药的殉爆距离越高。这是因为适宜的黏度有利于固定敏化气泡并能约束气泡的成长，使之大小合适成为有效的敏化气泡。

油相材料的酸值对于乳化炸药的爆轰性能没有影响。原因是尽管 H 发泡剂在酸性条件下更易于分解，因而发泡速度快而且发泡剂分解彻底，气泡数量多，炸药敏感度也应有所提高。但是如果发泡剂已经足够多，酸值就不会影响殉爆距离的大小。油相材料的熔点和针入度对乳化炸药的殉爆距离没有影响。

此外，药卷的约束条件、主发和被发装药的摆放位置和周围的介质等，都对乳化炸药的殉爆距离产生显著的影响。其影响的规律性与其他工业炸药相类似。

8.2.3 临界直径

临界直径是指一种炸药引爆后能够稳定爆轰的最小直径，是衡量炸药爆轰感度的重要数据，也是比较、确定不同炸药在小直径爆破中的应用范围的重要依据。例如，在煤矿井下岩巷掘进中，光爆锚喷作业技术综合配套利用小钻头、小锚杆和小药卷（三小），把长期只在周边孔使用的小药卷改在全断面爆破的掏槽孔、辅助孔和周边孔中全部使用同一规格的小药卷炸药。该技术施工成本低，简单实用，经济效益显著。

炸药传播爆轰的能力，简称传爆能力。传爆能力与炸药的临界直径密切相关。临界直径越小，炸药的传爆能力越大。钝感的炸药如果直径太小会产生拒爆或半爆。表 8-23 列述了一些乳化炸药的临界直径测试结果。

表 8-23 一些乳化炸药的临界直径值

国 别	中 国								美国（阿特拉斯火药公司）				
系 列	EL 系列					EM 系列	RJ 系列		Powermax			APEX	P-DYNE
牌 号	101	102	103	104	105	I ~ V	1	2	100	200	355	700	
临界直径 /mm	14	12	12	12	14	18	12 ~ 16	12 ~ 16	13	13	32	37	37

由上表列述的数值不难看出，尽管在乳化炸药组分中含有较大量的水（6% ~ 18%），通常又不包含炸药类敏化剂，其临界直径仍然相当小。这是由于在乳化炸药的基本结构中，碳质燃料连续相克服了水的致冷作用，同时氧化剂和可燃剂接触充分，有利于爆轰的激发和传递。无疑，如此小的临界直径可以满足多种用途的需要。

Y. Hirosaki 等人测试了用平均粒径为 0.05 ~ 2.42mm 的不同含量的空心树脂微球敏化的乳化炸药的临界直径，并基于表面反应机理建立了反应模型，利用该模型研究了乳化炸药临界直径与敏化微球的关系。结果表明，临界直径与微球表面之间的距离呈线性关系，与爆轰反应区的长度也成比例关系，也与敏化微球的体积分数有关。对于相同的微球体积分数来说，粒径较小的微球由于其表面积大、彼此之间的距离短，因此爆轰反应较强烈。

表 8-24 列述了不同含水量乳化炸药的临界直径测试结果。由表列数值不难看出，随着水含量的增加，临界直径在增加。

表 8-24 不同含水量乳化炸药的临界直径

水含量 (质量分数) /%	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
临界直径/mm	12	12	14	14	16

8.2.4 爆速

炸药稳定爆轰时, 前沿冲击波与化学反应区一起构成爆轰波, 并以同一速度沿着炸药传播, 爆轰波在炸药中的传播速度叫做爆轰速度, 简称爆速, 通常以 m/s 表示。爆速的大小直接影响炸药爆轰压的大小, 爆轰压是爆速平方与密度的函数。R. A. Dick 认为, 导致强冲击波的高爆轰压对于破碎致密的和高强度的岩石是非常重要的。通常的经验认为, 对于较硬的岩石, 如已用的炸药不能满足破碎的要求, 则使用爆速更高的炸药就可以解决破碎不够的问题。低爆速的炸药主要用于较易破碎或较软的岩石。因此, 爆速既是炸药的主要爆轰参数, 又是衡量炸药爆轰性能的一项重要指标, 获得爆速就可以估算出炸药其他的爆轰参数。同时爆速还是炸药所有爆轰参数中, 能用较简单的方法直接进行准确测量的示性值, 该值有助于炸药的配方设计及其性能的预测。

一般认为, 炸药的组成及其结构决定炸药的能量和能量释放速度, 以及释放的完全程度。同一类炸药, 存在着能量增大, 爆速增大的关系。但乳化炸药与粉状炸药的爆轰反应分别属于气-液相反应和气-固相反应。由化学基本定律可知, 同种物质因其相态不同, 发生反应所需活化能差别甚大, 由固相到液相是消耗外界一定能量的结果。这样就不难理解粉状炸药的能量数值大而爆速比乳化炸药低的原因。因此, 可以说炸药能量大是其爆速大的必要条件, 而炸药的物态和结构是决定爆速高低的充分条件。

业已知道, 在乳化炸药体系中, 可燃剂以近似分子大小与氧化剂接触, 接触面非常大, 有利于 C-J 面上反应的进行。因此, 对于不含单质炸药敏化剂的工业炸药而言, 在无约束条件下, 乳化炸药具有相当高的爆速。表 8-25 列述了乳化炸药的理論爆速计算值和实验测定值。

表 8-25 乳化炸药爆速的理论值与实测值

项 目	乳化炸药	铵油炸药	项 目	乳化炸药	铵油炸药
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.10	0.80	实测爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	5750	2900
理论爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	5834.2	4896.4	反应率	0.97	0.35

由表列的数据可见, 乳化炸药与粉粒状硝酸铵炸药 (如铵油炸药) 相比是非常不同的。以爆速的实测值与理论值之比值的二次方关系, 可以推断出 C-J 面上的反应率, 对乳化炸药来说是 97%。无疑, 此值是相当高的。作为一个对比实例, 以同样的方式推断出水胶炸药 C-J 面上的硝酸铵反应率则低得多。例如, 对于含硝酸甲胺 (MMAN) 敏化剂的水胶炸药, 其 C-J 面上的硝酸铵反应率只有 50% ~ 70%。由此可见, 乳化炸药比含硝酸甲胺水胶炸药具有大得多的反应性, 其爆速接近于理论计算值。毫无疑问, 在工业硝酸铵炸药领域里, 小直径无约束药卷能有如此高的爆速, 确实是出人意料的, 是乳化技术在含水工业炸药领域中成功应用的一个标志。

服部腾英等人研究认为乳化炸药性能特征值的大小取决于空心玻璃微球 (GMB)

的粒径和含量。同样装药密度下的乳化炸药在非密闭体系（受横向稀疏波影响较大）时的爆速随 GMB 粒径的减小而线性增大。同一粒径 GMB 敏化的乳化炸药的爆速随着其装药密度的增大而增大，达到最大值后逐渐减小，而密度的变化主要由 GMB 的含量确定。当 GMB 粒径趋于零时，装药的爆速与其直径为无穷大时药包的爆速相当接近，且最高爆速趋于炸药密度增大的方向。然而在密闭体系中，炸药爆速不随 GMB 粒径大小改变而变化，且能得到比非密闭体系情况更高的爆速。服部等人认为 GMB 粒径对炸药性能的影响决定于 GMB 的壁厚，因为不同粒径的 GMB 的壁厚差异会造成外部稀疏波对反应区长度的影响有所不同。高桥勝彦等人认为乳化炸药爆速与其约束条件有很大关系，如在铜管中的爆速比有机玻璃管中约高 500m/s。影响乳化炸药爆速的通常因素如下所述。

8.2.4.1 乳化效果的影响

乳化效果是影响乳化炸药爆速的首要因素。在乳胶基质的制备过程中，由于在一定强度的剪切作用下，分散相被切割成数量庞大的微细颗粒，使比表面积大为增加，因此它所接受的热分解产物能量越多，形成活化中心的数目就越多，也就越容易引起爆炸反应。此外，由于比表面积越大，反应速度越快，越有利于爆轰的扩展；再加上油包水的特殊结构，氧化剂与可燃剂紧密接触，爆轰易于激发和传递。

业已知道，乳化剂含量对乳化效果有显著影响，表 8-26 给出对应各乳化剂含量的爆速测试结果。实验证明，乳化剂 Span-80 的含量在 1.5% ~ 2% 时乳化效果比较理想。

表 8-26 不同乳化剂用量的炸药爆速测试结果

乳化剂用量（质量分数）/%	乳化时间/min	乳化效果	当天爆速/m·s ⁻¹	储存 7d 后爆速/m·s ⁻¹
0.5	13	差		
1.0	6	较好	4200	未完全爆轰
1.25	6	较好	>4000	3600（14d 后）
1.5	3	好	4530	4100
2.0	3	好	4450	4600
6.0	6	较 好	>4000	3000（14d 后）

注：1. 炸药配方为硝酸铵：水 = 80：20；水相：油相 = 94：6；2. 爆速为同一炸药 3 个样品的地表爆速平均值（导爆索法）；3. 纸筒规格为 $\phi 100\text{mm} \times 80\text{cm}$ ，厚度 6 层牛皮纸；4. 起爆弹为 250g 黑梯；5. 乳化剂含量 1.25% 和 6.0% 的试验中 7d 后开始破乳，有析晶现象。

除乳化剂之外，乳化工艺条件对乳化炸药性能的影响作用也比较明显，尤其是剪切强度。试验表明，要制造爆炸性能良好、稳定性好的乳化炸药，搅拌必须要有足够的转速，以保证一定的剪切强度，测试数据见表 8-27。一般来说，剪切强度大些，爆炸性能就好些，但储存稳定性不一定会提高。这是由于在乳化机搅拌翅片不变的前提下，剪切强度增大，乳化液的粒子越细，越均匀。但是，搅拌时剪切强度到某一个界限后，粒子的分散与聚结达到平衡状态，即使再进行搅拌，分散也不再进行。剪切强度太大，随着其他因素的变化，例如温度的变化，聚结也可能占上风，反而降低了爆炸性能和稳定性。另外，如果转速过高，或搅拌时间过长，设备损坏或产生安全问题的可能性也相应增大。

表 8-27 乳化器转速对炸药性能的影响

转速/ $r \cdot \min^{-1}$	殉爆距离/cm	爆速/ $m \cdot s^{-1}$	储存期/月
900	3	3000	2~3
1500	5	3200~3400	4~5
2800	≥ 8	≥ 3500	36

8.2.4.2 密度的影响

乳化炸药性能与其密度和密度调整剂的分散程度、发泡剂的发泡程度是分不开的。根据生产经验,乳化炸药密度一般控制在 $1.05 \sim 1.30 g/cm^3$ 为宜。

众所周知,在乳化炸药等含水炸药体系中,密度的调节是通过添加夹带气体的固体微粒或引入气泡实现的。这些物质均匀分布于炸药之中,在外界能量的作用下形成热点,进而激发炸药的爆轰反应。不难想像,敏化气泡的数量、形状和大小都会对爆速产生一定的影响。J. Lee 和 Ya V. Alymova 等人分别研究了空心玻璃微球和酚醛树脂微球敏化的乳化炸药,结果均表明:在一定的装药直径下,乳化炸药的爆速随着装药密度的增加逐渐增大到一个最大值然后减小直到爆轰中断。

宋锦泉测试了分别添加不同密度调整剂的乳化炸药的密度与爆速的关系,得出相同的结果,数据的拟合曲线如图 8-35 所示。

由图 8-35 可知,化学发泡敏化的乳化炸药 (Span-80) 的爆速,最高值发生在密度约为 $1.08 g/cm^3$ 附近;空心玻璃微球敏化的乳化炸药的最大爆速对应的炸药密度为 $1.15 g/cm^3$,密度大于 $1.22 g/cm^3$ 时将部分失去雷管感度,密度大于 $1.25 g/cm^3$ 时,炸药完全失去雷管感度;珍珠岩敏化的乳化炸药,密度为 $1.09 g/cm^3$ 时,爆速达到最大。珍珠岩敏化的乳化炸药的爆速普遍比玻璃微球敏化的要低。另外,在发泡剂含量相同时,

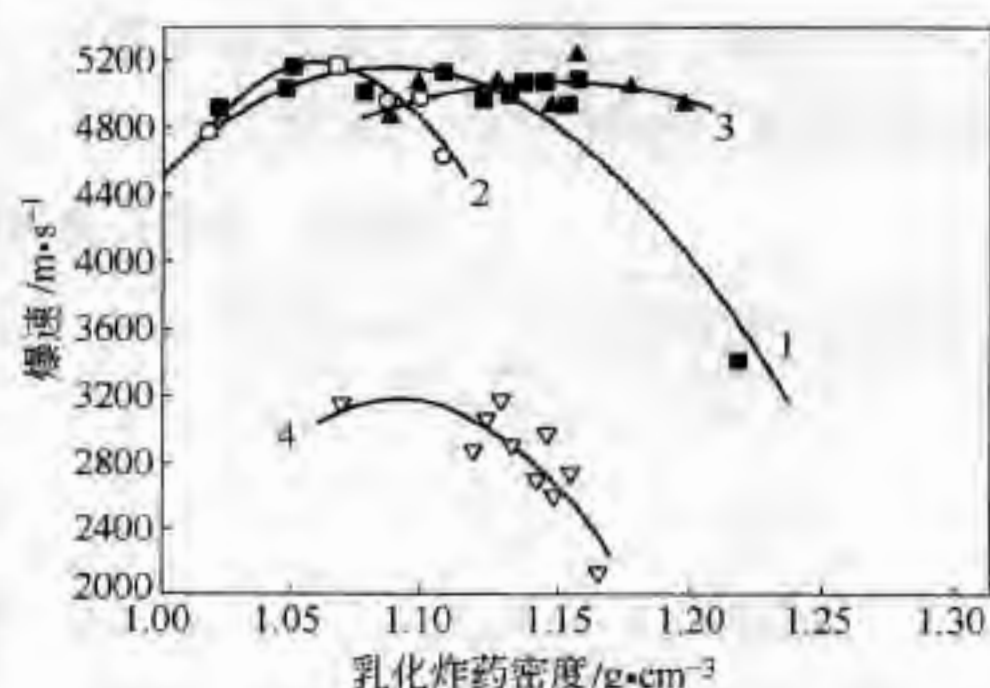


图 8-35 乳化炸药的密度与爆速的关系

1—气泡敏化 (Span-80); 2—气泡敏化 (高分子乳化剂);
3—玻璃微球敏化; 4—珍珠岩敏化

Span-80 乳化的炸药爆速普遍高于高分子乳化剂乳化的炸药,前者的爆速最大值对应发泡剂的含量为 0.105%,后者的爆速最大值对应的发泡剂含量为 0.108%。

采用两种敏化剂复合敏化时,乳化炸药的爆速与密度也存在着上述类似的关系。如果是玻璃微球与发泡剂复合,微球含量为 2.91% 的乳化炸药爆速值最大,此时乳化炸药的密度为 $1.19 g/cm^3$,当炸药中玻璃微球的含量等于或大于 3.85% 时,炸药爆速明显降低。爆速的最大值基本上都发生在发泡剂含量为 0.10% 附近区域,含量低于此区域时,爆速随发泡剂含量的增加而增加,高于此区域时爆速随发泡剂含量的增大而减小。珍珠岩和发泡剂复合敏化的乳化炸药的爆速最大值几乎都发生在发泡剂含量为 0.118% 附近。炸药药柱规格为 $\phi(32 \pm 1) mm \times (200 \pm 5) mm$ 。药柱约束为沾蜡纸卷。

表 8-28 是宋锦泉测试或根据测试数据整理出的不同玻璃微球及发泡剂含量的爆速数据。

表 8-28 玻璃微球和发泡剂与炸药爆速的关系

爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$		发泡剂含量 (质量分数) /%			
		0.06	0.09	0.12	0.15
玻璃微球含量 (质量分数) /%	1.96	5099 ^①	5111 ^①	5083 ^①	5025
	2.44	4884 ^①	5102	5021 ^①	4878
	2.91	5195	5050	5060 ^①	4964 ^①
	3.38	4898 ^①	4672	4545	4323 ^①
	3.85	4761	4751	4761	4598
	4.31	4728	4762	4690	4651
	4.76	4762	4739	4672	4504
	5.21	4683	4595	4630	4386

①为根据拟合曲线外推值,其余均为实测值。

按照库克的想法:爆速的下降是由于密实的药体妨碍了各组分解产物的混合与扩散的结果。一方面当炸药密度过大时,使起爆能分配给每一个炸药颗粒上的能量降低,使得炸药爆速变得不稳定;另一方面单位时间内炸药发生化学反应物质的量减少,化学反应速率降低,从而使反应区拉长,炸药临界直径增大,最终导致炸药爆速降低以致爆轰中断。具体地讲,从化学反应角度考虑,密度过大的乳化炸药爆速降低的原因主要有以下几个方面:(1)密度过大,单位体积中敏化气泡的数量大大减少,气泡受压而产生的热点数也将大大减少,因此未反应炸药受爆轰波前端激波压缩作用而导致的温度增加值减小,使得爆轰波前端反应区内化学反应速率减缓。(2)由于密度的增大使得炸药颗粒之间的空隙减少,炸药化学反应的氧化剂和可燃剂之间的交汇速度变缓,激波波阵面后化学反应区内的化学反应必然减缓。(3)炸药密度过大时,爆轰波不易穿透挡在前面的炸药,也可使炸药的爆速稳定性降低。

表 8-29 和表 8-30 分别给出空心玻璃微球含量对乳化炸药性能的影响,其中表 8-29 采用美国 3M 公司生产的 Scotchlite™ 系列玻璃微球产品。表 8-29 中数据显示,对每个牌号的玻璃微球产品的加入量,都存在一个临界点,低于该点则炸药拒爆,而略高于该点炸药则可爆炸。表 8-30 也说明了这一点,表 8-30 中 B23/500 和 C15/250 的最佳添加量分别为 3% 和 2%。为保证乳化炸药的爆轰性能,空心玻璃微球的添加量一般为 0.9% ~ 4.5%。

表 8-29 空心玻璃微球含量对乳化炸药爆速的影响

含量 (质量分数) /%	乳化炸药爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$			
	k1	k15	k20	k25
0.5	3015	0	0	0
0.75	4225	3951	0	0
1.0	4489	4018	3200	0
1.5	4557	4800	4400	3755
2.25	4800	4800	4824	4630
2.5	4800	4824	4824	4637
3.0	4800	4824	4824	4637

表 8-30 空心玻璃微球不同添加量对爆炸性能的影响

微球牌号	添加量(质量分数)/%	炸药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm	猛度/mm
B23/500	1	1.26	3711	5	13.9
	2	1.20	4656	10	16.8
	3	1.14	4874	12	19.1
	3.5	1.11	4843	10	18.6
C15/250	1	1.23	4346	8	17.0
	2	1.12	4867	8	19.4
	3	1.06	4782	8	18.4
	3.5	1.04	4784	8	18.0

随着玻璃微球含量的增加,炸药在获得雷管感度后,爆速先是逐渐增大到最大值,然后爆速逐渐减小。玻璃微球与发泡剂复合敏化时,炸药的最大爆速比玻璃微球单独敏化时要低。

在基础配方相同的情况下,珍珠岩微粒的添加量和不同品种等都会对乳化炸药的爆轰敏感度和爆速等性能产生明显的影响,表 8-31 和表 8-32 中的数据说明了这种影响关系。表 8-31 中的乳化炸药 A 只含有 0.5% 的珍珠岩,在药包直径小于 64mm 时发生拒爆,而当珍珠岩的含量增至 0.99% 时(乳化炸药 B),其爆轰是成功的,在珍珠岩的含量不大于 4% 的情况下,含量高者爆速也高。表 8-32 为含有各种不同类型珍珠岩的乳化炸药的比较,乳化炸药 A~D 所用珍珠岩的平均粒度符合表 4-38 的规定,因而这些炸药都是雷管敏感的。乳化炸药 E 所含珍珠岩,其平均粒度较大,即使它们所含的珍珠岩和乳化炸药 A、B 所含的一样多,也不是雷管敏感的。乳化炸药 F 也含有和 E 中所含的那种粗粒珍珠岩,但其含量要大得多,所以 F 具有和 A~D 差不多相同的密度,也是雷管敏感的。由此可见,要保持相同的爆轰敏感度,粗粒珍珠岩的使用量要比细粒珍珠岩大得多。

表 8-31 珍珠岩的不同含量对爆轰感度的影响

原料与性能	A	B	C	D	E
硝酸铵	68.96	68.61	67.94	66.63	65.38
硝酸钠	13.71	13.66	13.53	13.27	13.02
水	10.55	10.50	10.39	10.19	9.99
乳化剂	1.00	0.99	0.98	0.96	0.94
矿物油	5.27	5.25	5.20	5.10	4.99
珍珠岩	0.50	0.99	1.96	3.85	5.66
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.39	1.34	1.32	1.23	1.15
5℃时的爆炸结果 ^①					
124mm	2.3 ^②	4.0	5.3	5.3	4.9
100mm	1.5 ^②	4.7	5.1	5.1	5.1
75mm	1.2 ^②	3.3	5.1		4.9
64mm	拒爆	2.1	4.7		
32mm	拒爆	拒爆	4.4	4.9	4.5
最小起爆药(雷管号数)	6号/5号	6号/5号	5号/4号	6号/5号	6号/5号
(起爆/拒爆)					

①爆炸结果的各栏的数值是表示爆速,单位为 km/s 。

②这些低的平均爆速表示爆轰不完全。

表 8-32 不同品种珍珠岩对乳化炸药爆轰感度的影响^①

珍珠岩品种与爆炸性能	A	B	C	D	E	F
CT-23	3.07		4.0			
DPS-20		3.07		4.0		
Paxlite ^②					3.07	8.33
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.26	1.27	1.22	1.19	1.33	1.21
20℃时爆炸结果						
64mm		4号/4.9	4号/4.9	5号/5.1	8号/拒爆	
50mm	6号/4.0 ^③			4号/4.0	8号/拒爆	8号/3.5
38mm	8号/4.5				8号/拒爆	
32mm	8号/4.4	8号/3.7		8号/3.6	8号/拒爆	8号/3.0
25mm	8号/3.7	8号/拒爆	8号/4.0	8号/3.3		8号/3.0
19mm	8号/2.8		8号/拒爆	8号/3.3		8号/3.0
5℃时爆炸结果						
64mm				4号/4.9	8号/拒爆	
50mm		5号/4.7	4号/5.1		8号/拒爆	
38mm	8号/4.7	8号/3.8			8号/拒爆	8号/3.2
32mm	8号/4.4	8号/拒爆			8号/拒爆	8号/3.0
25mm			8号/4.2	8号/4.1		8号/2.5
19mm	8号/拒爆		8号/4.0	8号/3.4		8号/拒爆
最小起爆药（起爆/拒爆）						
20℃	6号/5号	4号/3号	4号/3号	4号/3号	拒爆 ^④	5号/4号
5℃	8号/6号	5号/4号	4号/3号	4号/3号	拒爆 ^⑤	6号/5号

①各品种炸药除珍珠岩外，其余配方相同。

②Paxlite 是美国帕克斯公司的珍珠岩牌号，其平均粒度比 CT-23、DPS-20 大。

③6号/4.0 中 6 为雷管号数，4.0 为爆速值，单位为 km/s ，表中均相同。

④用 170g 彭托尼特起爆拒爆。

⑤用 1 只 8 号雷管起爆时拒爆，而用 40g 彭托尼特起爆时爆轰。

珍珠岩的加入量一般为 2% ~ 6%。加入量过低时，对乳化炸药的调节力度不够，乳胶基质中分散的微气泡就较少，影响产品的爆轰感度和性能；加入量过高时，对产品的爆轰性能有不良影响，尤其对储存时间较长的乳化炸药来讲，爆轰感度衰减剧烈，甚至不具备雷管感度。

8.2.4.3 密度调节剂颗粒大小的影响

为了保证敏化效果，必须使乳胶基质中分布足够量的、大小适宜的气泡或气泡载体。其直径一般为 5 ~ 200 μm ，以直径在 100 μm 左右的气泡敏化效果为最佳。在一定范围内敏化气泡越多，分布越均匀，激发时的“热点”越多，炸药的爆炸性能就越好。J. Lee 等人认为在一定的装药直径下，爆轰速度随着炸药中的微球的粒径的减小而增大。G. S. R. Ravi Shankar 等人研究发现，敏化效果的顺序为：微球 > 气泡 > 珍珠岩。

服部勝英等人比较系统地观测了乳化炸药中玻璃微球粒径的大小对爆速的影响。他们

试验的乳化炸药组成如下：

氧化剂 ^①	水	燃料 ^②
83.1%	11.4%	5.5%

①由硝酸铵和硝酸钠组成。

②燃料包括油、蜡和乳化剂。

所使用的美国 3M 公司制造的玻璃微球尺寸是：

平均粒径/ μm	标准偏差/ μm
33	7
54	6
79	10
125	8

爆速测定方法则采用离子间隙法和电阻线法。他们比较考察了在约束条件下乳化炸药的爆速与装药密度的关系（图 8-36），在无约束条件下乳化炸药的爆速与密度的关系（图 8-37），在无约束条件下乳化炸药的爆速与玻璃微球粒径大小的关系（图 8-38），以及在乳化炸药中玻璃微球的数量随密度和微球粒径大小的变化关系（图 8-39）。

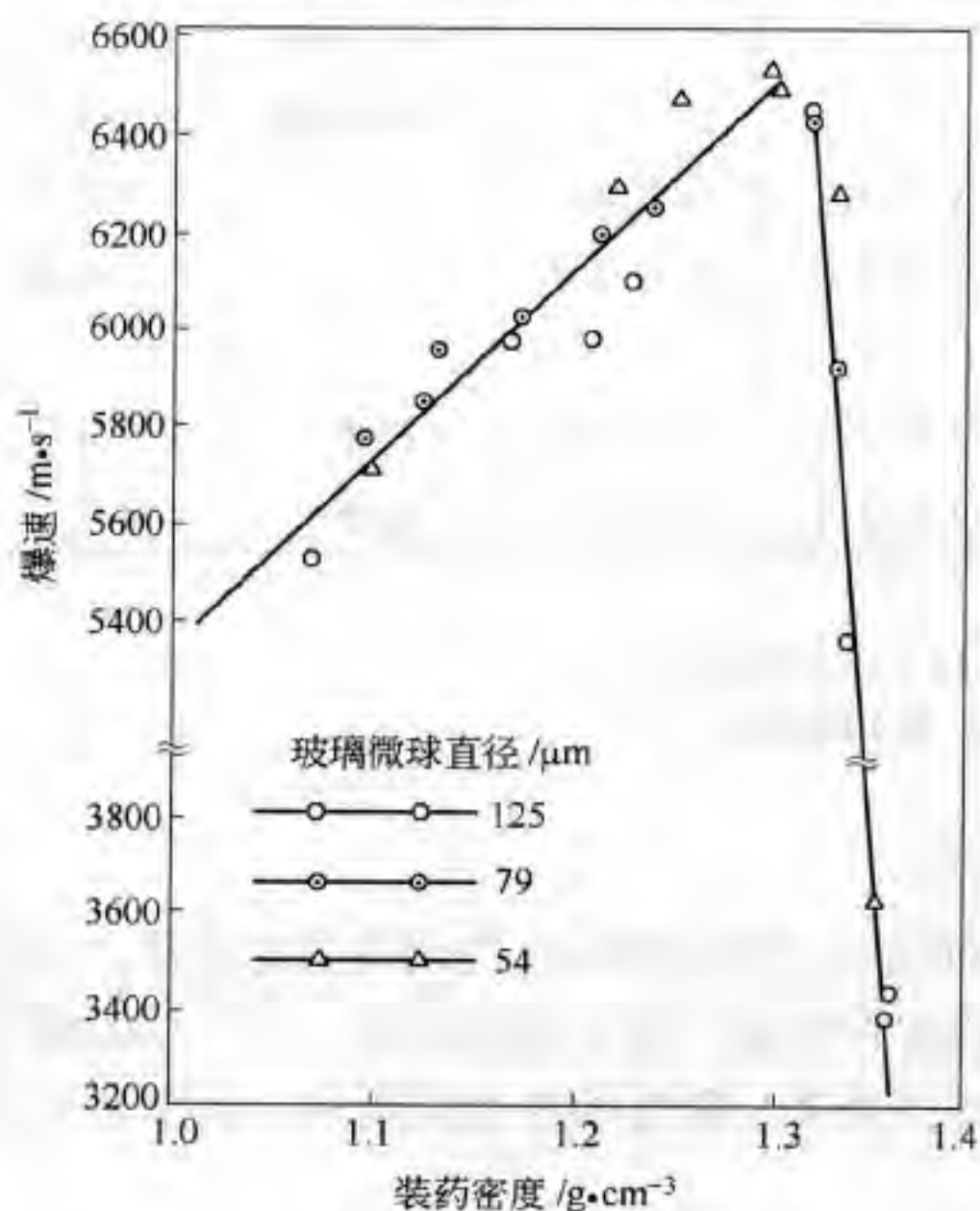


图 8-36 爆速与装药密度的关系（有约束）

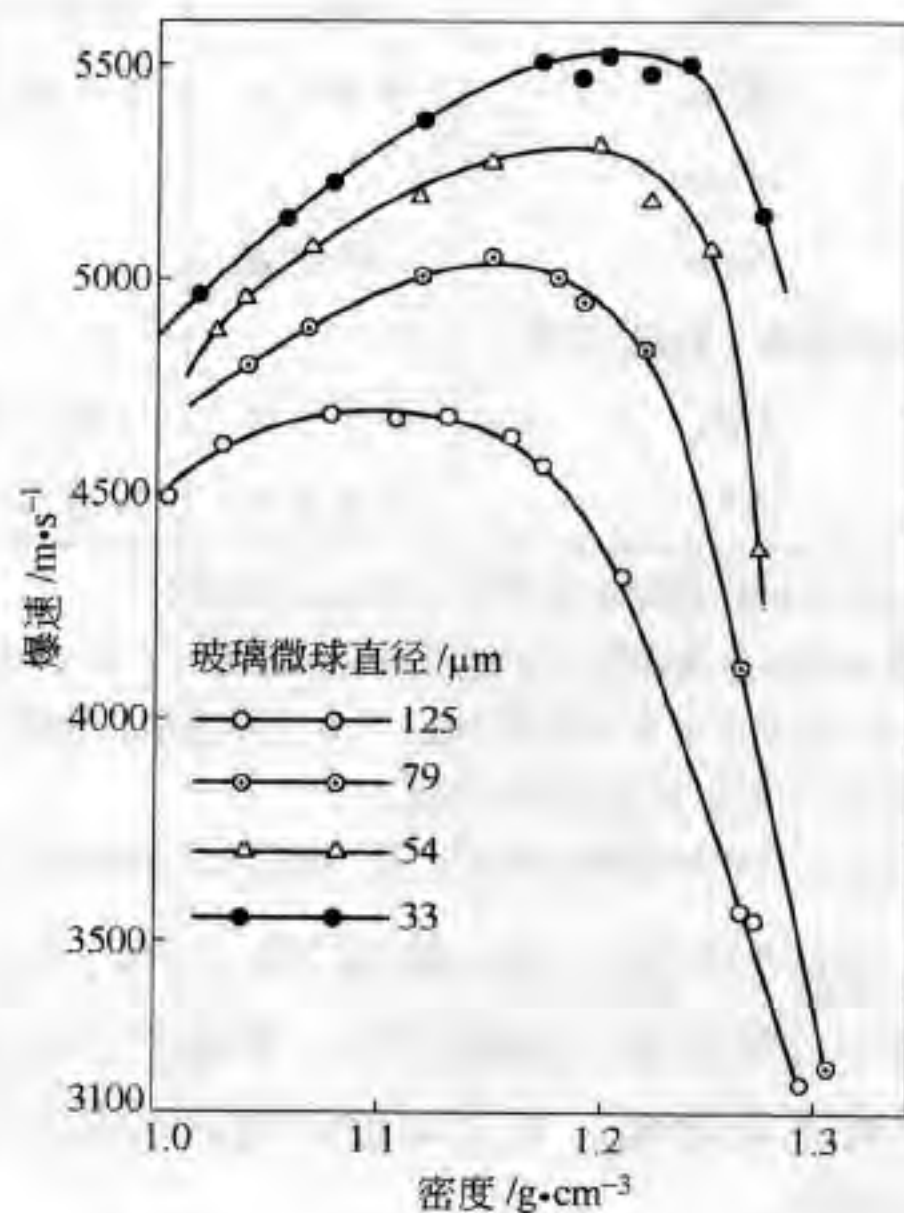


图 8-37 爆速与密度的关系（无约束）

由图 8-36 ~ 图 8-39 中各曲线不难看出：（1）在非密闭的系统中，爆速随着玻璃微球粒径的不同而不同。当保持密度相同时，爆速随着微球粒径的变小而增高；假定微球粒径为无限小时，其爆速就与直径为无限大的药包爆速相当近似，且给予最高爆速的密度是向高密度方向移动的。（2）在药包直径相当于无限大的体系中，其爆速不会随着玻璃微球粒径的改变而改变，能得到比在非密闭体系的情况高的爆速。当装填密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 左右

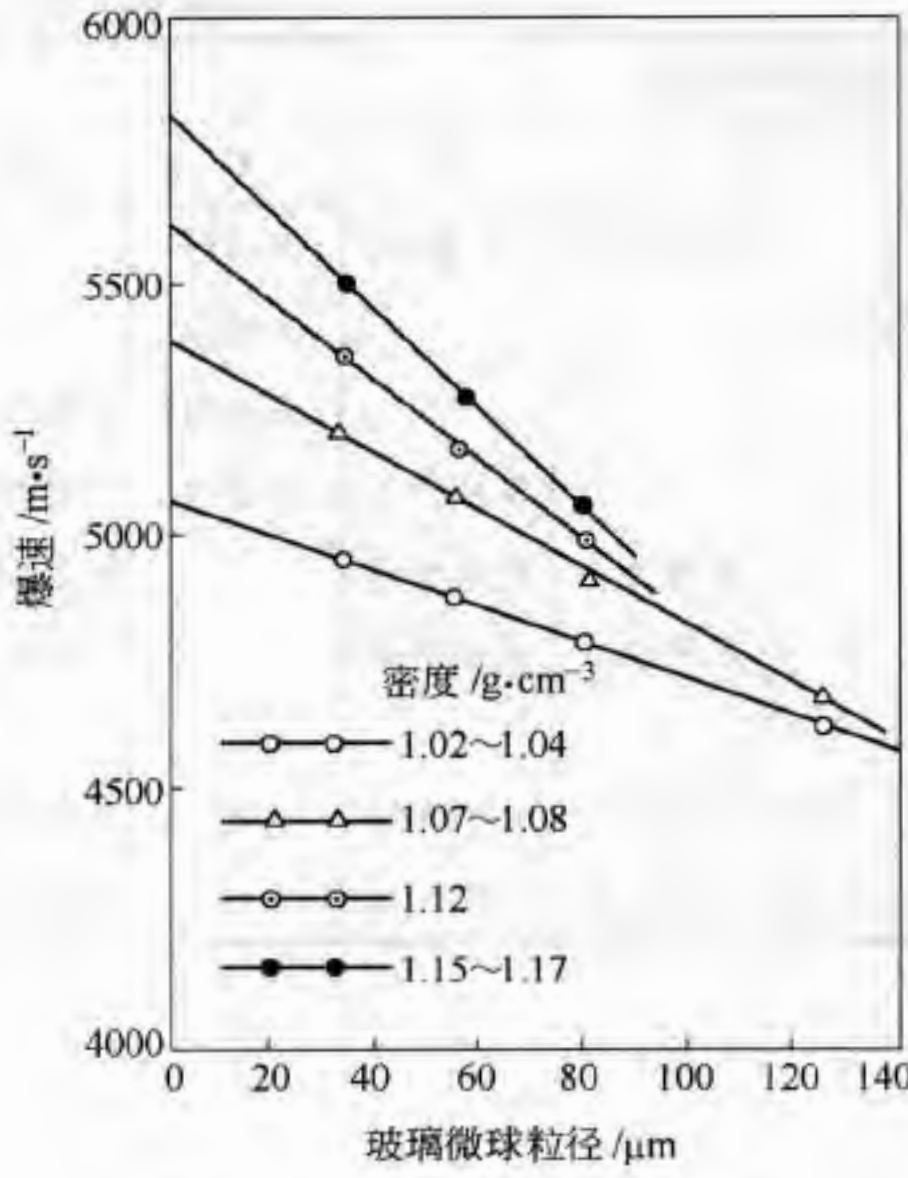


图 8-38 爆速与玻璃微球粒径大小的关系（无约束）

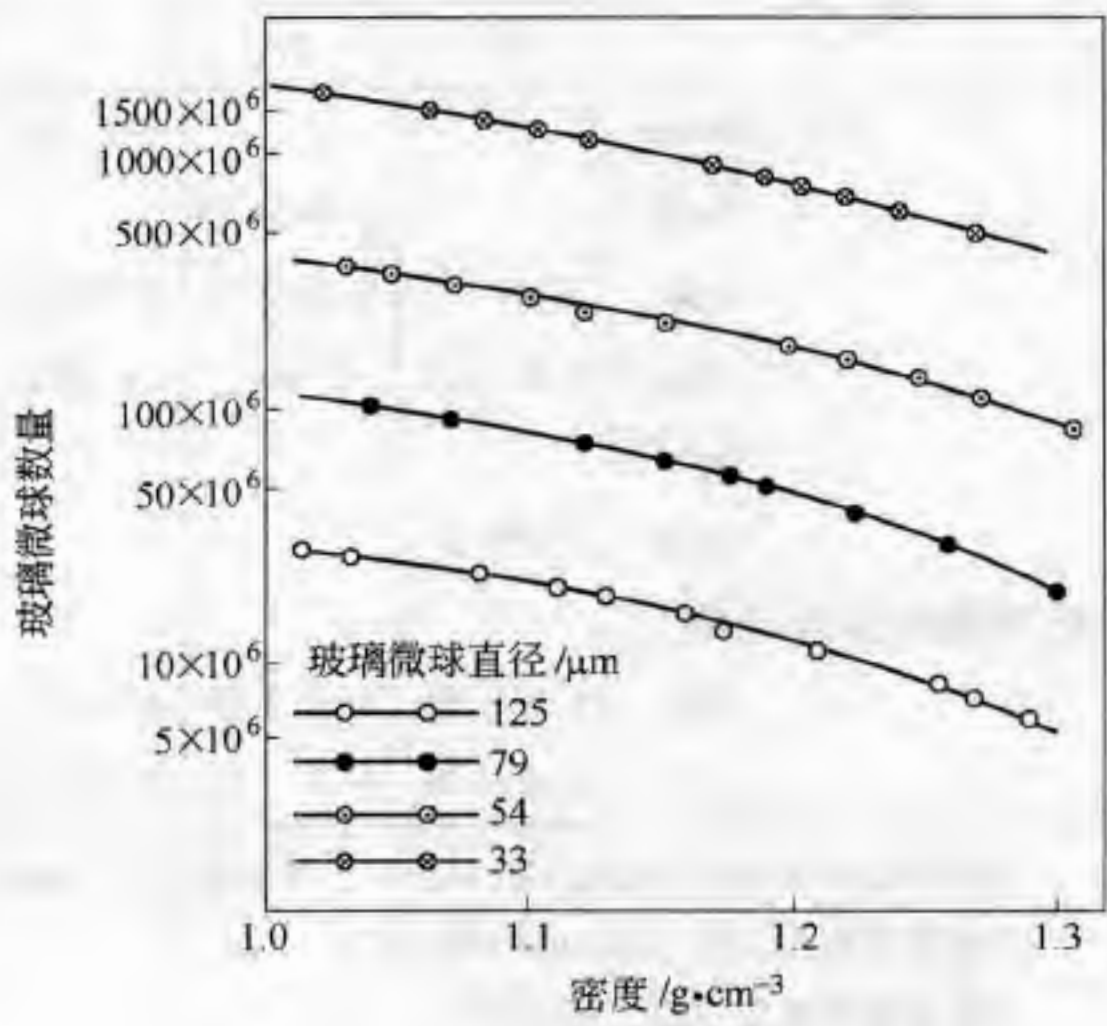


图 8-39 炸药中玻璃微球数量随密度和微球粒径大小的变化关系

时，大体上可得到约 6500m/s 的最高爆速。

膨胀珍珠岩的粒度也会对爆速发生影响。表 8-33 表示了珍珠岩粒度的影响。乳化炸药 A ~ F 所含珍珠岩的平均粒度较细，因而它们均是对雷管敏感的，其爆速也较高；乳化炸药 G 所含珍珠岩，其平均粒度较大，即使其含量与 A ~ F 一样多，对雷管也不敏感。乳化炸药 H 所含珍珠岩的平均粒度与 G 一样大小，但其含量要大得多，以提供与 A ~ F 差不多相同的密度，从而保持其雷管敏感度，而爆速则比 A ~ F 的爆速小。也就是说，添加细粒珍珠岩可使乳化炸药获得较高的爆速，而添加粗粒珍珠岩只能得到较低的爆速。

表 8-33 珍珠岩粒度对爆炸性能的影响

项 目	乳化炸药代号							
	A	B	C	D	E	F	G	H
珍珠岩含量 ^①	3.07			4.0				
珍珠岩含量 ^②		3.07			4.0			
珍珠岩含量 ^③			3.07			4.0		
珍珠岩含量 ^④							3.07	8.33
密度/g·cm ⁻³	1.26	1.27	1.33	1.22	1.19	1.19	1.33	1.21
爆炸结果 ^⑤ ：								
20℃ 64mm		4 号/4.9		4 号/4.9	5 号/5.1	4 号/J	8 号/I	
50mm	6 号/4.0		5 号/3.8		4 号/4.0		8 号/I	8 号/3.5
38mm	8 号/4.5		8 号/3.1				8 号/I	
32mm	8 号/4.4	8 号/3.7	8 号/3.0		8 号/3.6	8 号/3.6	8 号/I	8 号/3.0
25mm	8 号/3.7	8 号/I	8 号/I	8 号/4.0	8 号/3.3	8 号/4.0		8 号/3.0
19mm	8 号/2.8			8 号/I	8 号/3.3	8 号/2.8		8 号/3.0

续表 8-33

项 目	乳化炸药代号							
	A	B	C	D	E	F	G	H
5℃ 64mm			6 号/2.3		4 号/4.9	4 号/J	8 号/I	
50mm		5 号/4.7		4 号/5.1			8 号/I	
38mm	8 号/4.7	8 号/3.8	8 号/3.0				8 号/I	8 号/3.2
32mm	8 号/4.4	8 号/I	8 号/I			8 号/3.6	8 号/I	8 号/3.0
25mm					8 号/4.1	8 号/3.3		8 号/2.5
19mm	8 号/J				8 号/3.4	8 号/3.0		8 号/I
最少起爆药(起爆/拒爆):								
20℃	6 号/5 号	4 号/3 号	5 号/4 号	4 号/3 号	4 号/3 号	4 号/3 号	If	5 号/4 号
5℃	8 号/6 号	5 号/4 号	6 号/5 号	4 号/3 号	4 号/3 号	4 号/3 号	Ig	6 号/5 号

- ①格雷夫科公司的“GT-23Microperi”，平均粒度为110μm；
②格雷夫科公司的“Dicalite DPS-20”；
③莱希布劳克公司的“Insulite”；
④帕克斯公司的“Paxlite”；
⑤第一个数为雷管号数。I为拒爆、J为起爆，小数为爆速，单位 km/s。f 为用 170g 彭托尼特起爆时拒爆。g 为用 1 只 8 号雷管起爆时拒爆，而用 40g 彭托尼特起爆时则起爆。

表 8-34 列出了珍珠岩粒度对乳化炸药性能影响的另一组试验测试数据，表中数据给出粒度在 40 ~ 80 目之间时，获得优良的爆炸性能。

表 8-34 珍珠岩粒度对乳化炸药性能的影响

粒度/mm(目)	<0.833(20)	0.833 ~ 0.370(20 ~ 40)	0.370 ~ 0.246(40 ~ 60)	0.246 ~ 0.175(60 ~ 80)
炸药密度/kg·m ⁻³	1.18	1.15	1.10	1.108
爆速/m·s ⁻¹	3900	4200	4500	4700
殉爆距离/cm	9	9	10	9
猛度/mm	15.0	17.0	17.6	18.0
有效利用率/%	39.8	44.9	54.0	57.9

随着粒度值的增加，爆速、殉爆距离、猛度均增大，珍珠岩的有效利用率也越高。当膨胀珍珠岩颗粒充分分散于乳胶基质中，形成相对分布均匀的体系，受到雷管冲击波作用后，其颗粒内所含的微气泡首先受到绝热压缩，形成热点，引起乳化炸药的爆炸，宏观上表现为乳化炸药的良好起爆感度和爆炸性能。从理论上分析，珍珠岩粒度越大，颗粒越均匀，所含的敏化微气泡越多，形成热点的数量也多，爆炸性能也高些。但往往灰分增加，有效气泡减少，反而降低了爆轰性能。可见，珍珠岩粒度太大或太小均对乳化炸药的爆炸性能不利。

8.2.4.4 添加固体粉末状物质的影响

为了增加能量或提高其稳定性，向乳化炸药中添加粒状铝粉、硫磺粉等固体物料则是常有的事。试验表明，添加粒状铝粉、硫磺粉后会使得乳化炸药的稳定性获得提高，却使爆速有所降低。且随着粒状铝粉、硫磺粉含量的增加爆速逐渐降低。图 8-40 表示了乳化炸

药爆速与铝含量的关系。

图 8-40 中的曲线表明, 乳化炸药的爆速随着铝含量的增加呈直线下降。当铝含量由 0% 增加到 21% 时, 爆速由大约 5639m/s 下降到 4938m/s 左右, 这些数据是基于乳化炸药的密度由 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 增加到 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 获得的。随着铝含量的增加爆速下降的原因在于, 铝在爆轰波头常常形成 Al_2O_3 , 呈吸热反应之故。

8.2.4.5 药卷直径的影响

一般来说, 乳化炸药爆速受药卷直径影响较小。在一定装药密度下, 爆轰波能够稳定传播的最小装药直径被称作炸药的临界直径。直径继续加大后, 爆速不再增加的最小装药直径称作炸药的极限直径。当装药直径处于临界直径和极限直径之间时, 爆速随装药直径的加大而增加。图 8-41 是乳化炸药爆速与药卷直径的关系曲线。

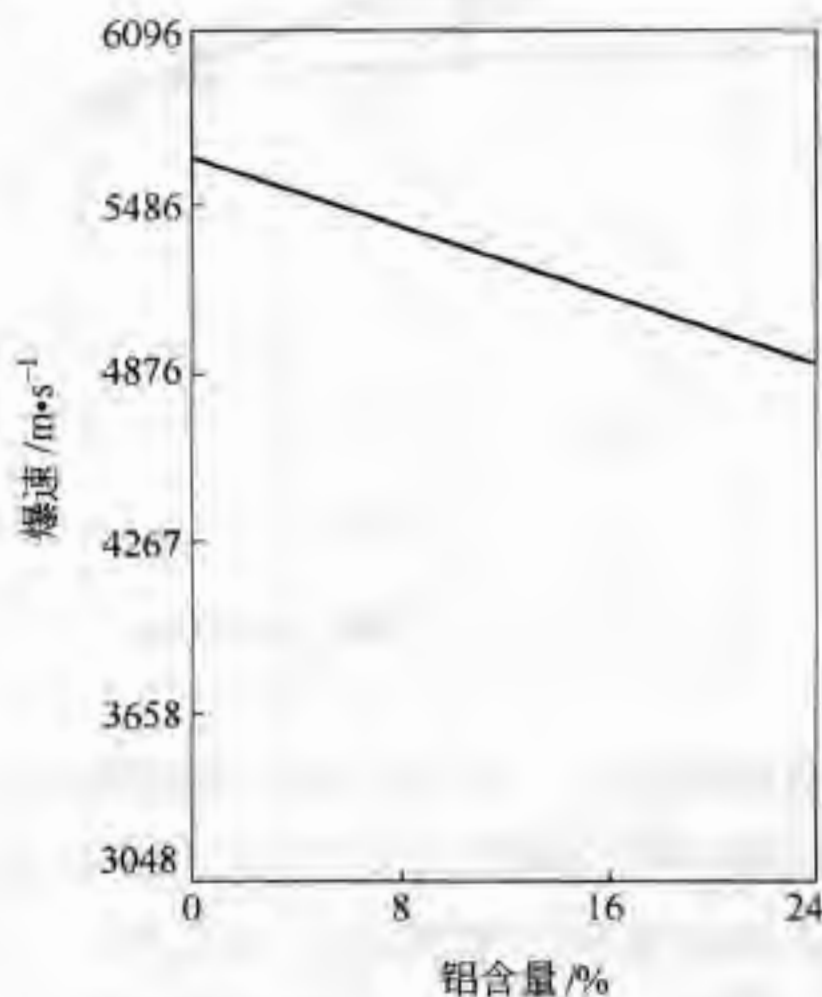


图 8-40 乳化炸药爆速与铝含量的关系
(药卷直径: 101.6mm (4in))

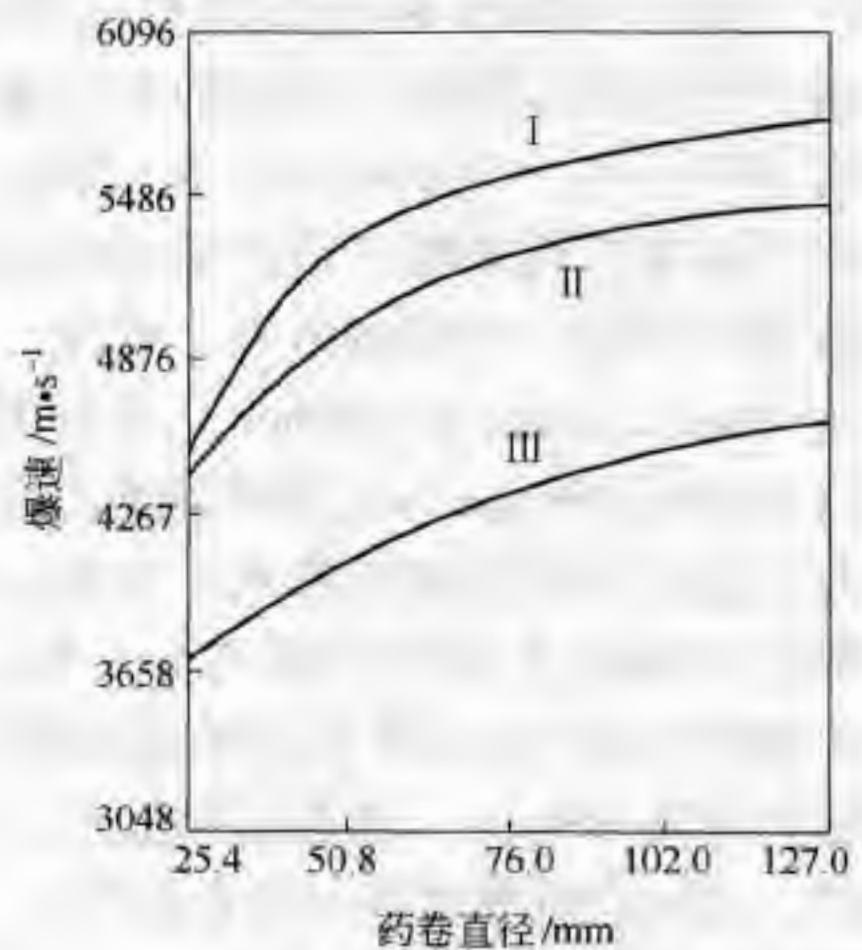


图 8-41 乳化炸药和浆状炸药的
爆速与药卷直径的关系

I—不含铝的基质; II—含铝 5%; III—浆状炸药

由图 8-41 中的关系曲线不难看出, 虽然乳化炸药爆速与直径几乎成直线关系, 但不同直径间的爆速差值较小。例如, 药卷直径从 25mm 增至 100mm 时, 其爆速差值仅为 1200m/s, 而且爆速上这种小的差值不会因添加铝粉而改变。虽然图中的曲线只表示了乳胶基质和含 5% 铝粉的产品, 但是对于所有的产品都观察到相似的关系, 即使铝粉含量超过 20% 的产品也不例外。图中的曲线还表明, 在装药直径小于 25.4mm (1in) 的情况下, 乳化炸药也能稳定爆轰。浆状炸药的爆速总是小于乳化炸药的爆速。

表 8-35 中的测试数据也给出相似的规律, 即药卷直径由 25mm 增大到 30mm 时爆速相应增大, 大于 30mm 时, 爆速趋于平稳。

对同一密度的炸药而言, 随着炸药直径的增大, 其爆速几乎呈线性增大, 各自增幅随密度的增大而增大, 如图 8-42 所示。这意味着随着药卷装药密度的增大, 药卷直径对炸药爆速影响更明显。在炸药爆速与装药直径倒数的关系图中, 随着药卷直径减小到接近临界值时曲线微微下凹, 下凹幅度取决于支持爆轰的热点反应机理。

表 8-35 药卷直径对爆速影响

药卷直径/mm	装药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	药卷直径/mm	装药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
25	1.0921	4464.3	40	1.1931	4760.3
30	1.1052	4762.4	42	1.0317	4840.0
35	1.1439	4886.1			

8.2.4.6 约束条件的影响

表 8-36 为采用 $\phi 42\text{mm}$ 乳化炸药装药进行的外壳材质试验。从结果看外壳材料的强度对炸药的爆速有一定作用，其效果与增大装药直径相当。K. Takahashi 等人的测试结果表明，分别采用铜管和有机玻璃（PMMA）管约束的乳化炸药装药，前者的最大爆速比后者高 10% 左右。Shigeru Itoh 等人研究了铜管、铝管和有机玻璃管三种约束材料对乳化炸药爆速的影响，它们的外径、壁厚、长度分别为 40mm、5mm 和 160mm，并利用闪像摄影（Streak photographs）技术观察了乳化炸药爆轰反应区和爆轰波的形状。实验结果表明，铜管约束的乳化炸药爆速为一恒定值，而有机玻璃约束的乳化炸药的爆速随着铝粉含量的增加而减小，乳化炸药中每增加 15% 的铝粉爆速下降 150m/s。摄影结果显示，分别用铜管和铝管约束的乳化炸药的爆轰波阵面为平的，而在有机玻璃管内的乳化炸药，其爆轰波阵面在靠近管壁附近弯曲凸起。分析认为，造成这种差异的原因可能是约束材料的声阻抗的影响，因为在此三种材料中有机玻璃的声阻抗是最小的。

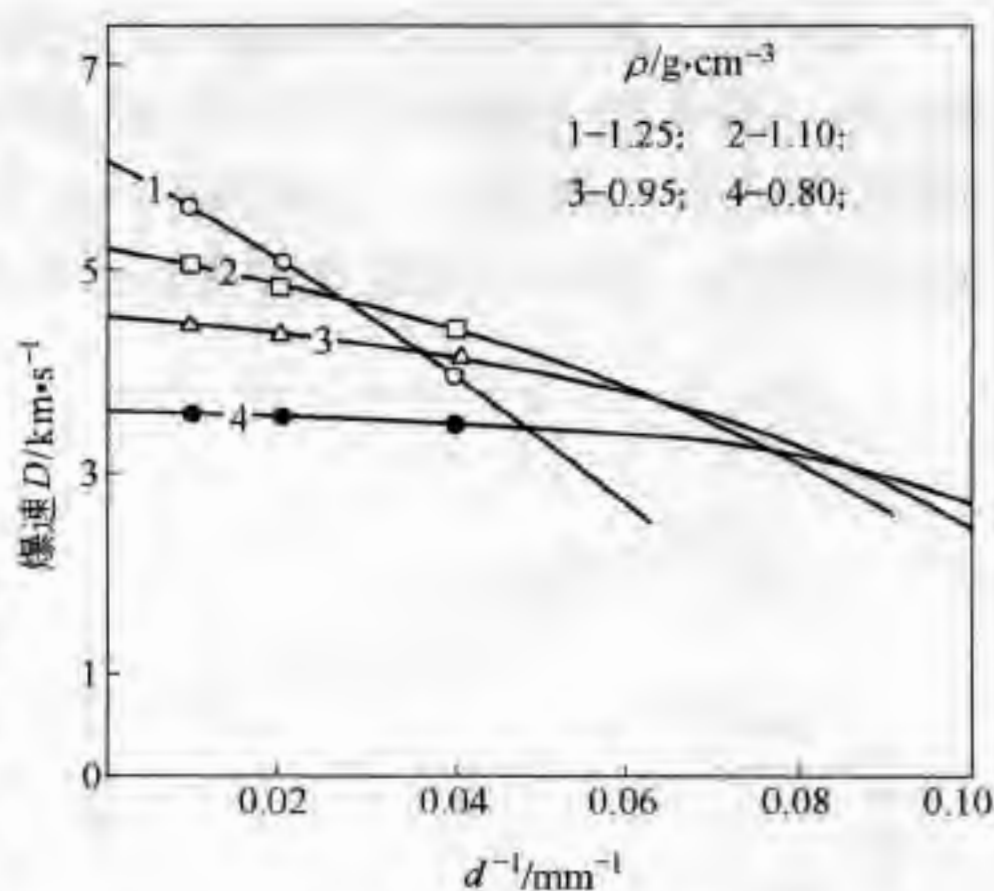


图 8-42 l/d 对爆速的影响

表 8-36 外壳材质对爆速影响

材 质	壁厚/mm	装药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	材 质	壁厚/mm	装药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
蜡光纸	3.0	1.0317	4840.0	聚氯乙烯	4.0	1.0317	4967.2
聚乙烯	1.0	1.0816	4412.7	碳 钢	4.0	1.0557	5557.5

由于乳化炸药具有相当高的爆轰敏感度，在无约束条件下爆轰稳定，爆速已达相当大的数值，因此以增强被引爆药包的约束条件来提高乳化炸药的爆速实际意义不大。表 8-31 中的对比数据也说明了这点。

8.2.4.7 温度的影响

业已查明，乳化炸药分散相内的硝酸铵等无机氧化剂盐能以过饱和状态稳定存在。就是说，氧化剂盐溶液在过饱和状态下也不析出结晶，能以液体状态存在。粒子直径愈小，过饱和愈稳定，其冻结点下降得就愈大，因此乳化炸药具有良好的抗冻性能，乳胶基质的质量愈好，其抗冻性能就愈强。一般来说，温度处于 $-20 \sim 40^\circ\text{C}$ 范围内，乳化炸药的爆速几乎不随温度而变化。也就是说，对于某一直径的乳化炸药药卷而言，温度从 -20°C 增高

至 +40℃，其爆速几乎保持不变。G. Om Reddy 等人的研究结果为，当温度降至 -33℃ 以下时，炸药不能用雷管引爆。

8.2.4.8 水分含量的影响

水是一种化学性质不活泼物质，决定了它是乳化炸药中的钝感剂，因为炸药爆炸释放的能量要部分地消耗在对水的加热和水分的蒸发上，吸收了爆轰波阵面的部分能量，从而使爆速降低。表 8-37 给出了姚干兵等人测试的水含量对爆速影响的试验数据。

表 8-37 水含量对爆速的影响

水含量（质量分数）/%	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
密度/g·cm ⁻³	1.06	1.06	1.03	1.03	1.04
爆速/m·s ⁻¹	4908.8	4854.8	4823.3	4711.5	4566.5
殉爆距离/mm	≥13	≥12	≥12	≥10	≥10

注：药卷直径 32mm，两层蜡纸筒包装；两探针间距 100mm，8 号工业纸壳雷管引爆。

从表 8-37 中的数据可以看出，随着水含量的增加，乳化炸药的爆速在下降；而殉爆距离变化却不太大。当水含量从 5% 增加到 10% 的过程中，乳化炸药的爆速变化并不明显，但继续增加水含量，爆速的下降趋势就比较明显了。这主要是由于随着水含量的增加，代替了部分氧化剂，使氧化剂的含量下降，爆炸能量降低。

8.2.5 猛度

炸药爆轰时，破碎与其接触的介质的能力称为猛度，也是衡量炸药爆炸性能的一个重要指标。一般来说，爆速高，猛度大。炸药爆炸时生成大量的气体产物，在膨胀前的一瞬间，它们的温度最高，压力最大，因此与其直接接触的固体物质（例如，在炮孔中与炸药接触的岩石、混凝土等），将受到强烈的破坏，其破碎程度就用所谓的猛度来衡量。猛度的大小取决于爆轰产物的压力和作用时间，表示方法有两种，即理论表示法和实验表示法。

8.2.5.1 理论表示法

在稳定的爆轰条件下，爆轰波以一定的速度传播。根据气体爆轰的流体动力学理论，按照质量守恒、动量守恒和能量守恒定律推导出基本方程式：

$$D = V_0 \sqrt{(P - P_0)/(V_0 - V)} \quad (8-16)$$

式中 D ——爆速，km/s；

P ——爆轰压，MPa；

P_0 ——标准大气压，MPa；

V_0 ——标准状态下气体的比容，mL/g；

V ——定压比容，mL/g。

理论上，炸药爆炸时，对与其接触介质的破坏作用，一般可用爆轰产物的压力和冲量来表示。爆轰压大的炸药，猛度也大。

式 (8-16) 经变形后，化简整理可得到：

$$P_2 = \rho_0 D^2 / (k + 1) \quad (8-17)$$

式中 P_2 ——爆轰反应结束瞬间气体产物的压力，MPa 或 GPa；

ρ_0 ——炸药装药密度, g/mL;

D ——炸药爆速, m/s;

k ——绝热指数, 对于凝聚态炸药来说, $k \approx 3$ 。则式 (8-17) 可改写为:

$$P_2 = \frac{\rho_0 D^2}{4} \quad (8-18)$$

从式 (8-18) 可知, 炸药的猛度随其密度和爆速的增大而增大。

当用作用在目标上的比冲量表示猛度时 (不考虑侧向), 有下式:

$$I = \int P dt = \frac{8}{27} H \rho_0 D = \frac{8}{27} \frac{Dm}{S} \quad (8-19)$$

式中 I ——比冲量, s;

H ——炸药装药高度, m;

m ——装药量, kg;

S ——作用面积, m^2 。

对某一定型的乳化炸药, 其密度受严格的控制 (一般极差控制在 $0.05g/cm^3$ 以下), 比较稳定, 同时猛度测试的国家标准中有严格的规定, 其装药高度变化较小, 因此可以近似认为猛度仅与爆速有关。

8.2.5.2 实验表示法

在美国、加拿大、澳大利亚等国家, 对于含水炸药通常不测定猛度, 在其爆炸性能指标中也不提供猛度值。我国历来认为, 猛度是衡量炸药性能优劣的重要指标之一。凡是 1 只 8 号工业雷管能够可靠引爆的炸药, 通常都用标准的盖氏试验方法 (铅柱压缩法) 测定其猛度值。大量的测试统计结果表明, 乳化炸药的猛度值是相当高的。例如, 我国 EL 系列乳化炸药的猛度值为 $16 \sim 20mm$ (随牌号不同和密度大小而变)。表 8-38 列述了不同牌号的 EL 系列乳化炸药的猛度测试结果的一些实例。表 8-39 比较列出了一些炸药与 EL 系列乳化炸药的猛度值。图 8-43 是 EL 系列乳化炸药的铅柱压缩结果的实际照片。

表 8-38 不同牌号的 EL 系列乳化炸药的猛度值

牌 号	猛度值/mm	试 验 条 件
EL-101	17.30, 18.25, 18.38, 19.12, 19.40	药卷规格: 直径为 40mm 的纸筒, 药量 50g; 铅柱规格: 直径 40mm, 高 60mm; 钢垫片规格: 45 号钢, 直径 41mm, 厚 10mm
EL-102	18.54, 19.22, 19.43, 20.28	
EL-103	18.99, 18.92, 19.82, 18.85	
EL-104	18.69, 19.39, 19.61, 20.07	
EL-105	16.70, 17.19, 17.97, 17.73	

表 8-39 几种炸药的猛度值

炸药名称	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	猛度值/mm	炸药名称	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	猛度值/mm
梯恩梯	1.0	16 ~ 17	2 号露天炸药	0.9 ~ 1.0	8 ~ 11
梯恩梯	1.2	18.8	铵沥蜡炸药	0.9 ~ 1.0	8 ~ 9
2 号煤矿炸药	0.9 ~ 1.0	10 ~ 12	EL 系列乳化炸药	1.05 ~ 1.30	16 ~ 20
2 号岩石炸药	0.9 ~ 1.0	12 ~ 14			



图 8-43 EL 系列乳化炸药测试猛度后铅柱压缩的照片

8.2.5.3 乳化炸药猛度的影响因素

由上述猛度的理论表示法可知,炸药的猛度值(比冲量)主要是由装药密度和爆速决定的,通常是随着密度和爆速的增加而增加。同时,还受装药直径和长度的影响。因此,凡是影响乳化炸药爆速的各种因素都对猛度产生显著的影响。比冲量(猛度值)与密度有如下关系:

$$I = k(A\rho + k\rho^2) \quad (8-20)$$

式中 A ——与炸药种类有关的常数;

k ——与炸药装药条件有关的系数;

ρ ——炸药的装药密度。

式(8-20)说明炸药的比冲量与其密度成抛物线关系。这与实例相符合,如图 8-44 所示。就是说,在一定的密度范围内,乳化炸药的猛度与爆速都随着密度的增加而随之增加。当密度增至某一特定值(如 1.31 g/cm^3)后,由于炸药爆轰敏感度的显著降低,其猛度值也随之骤降。又如,约束条件的影响也与爆速相类似,即随着约束条件的增强,其猛度值也随之增大。

以下是对乳化炸药的猛度有影响作用的其他因素:

(1) 水相 pH 值的影响。戴佑林在两年多的生产实践中,检测了 42 个批次的水相溶液的 pH 值,测量了对应的成品岩石乳化炸药的爆速和猛度。结果表明,水相溶液的 pH 值对炸药的爆速和猛度有明显的影响。当水相溶液的 pH 值在 4.4~6.0 之间时,炸药的爆速和猛度较高,对应于 pH 值为 5.1 时的炸药爆速值和猛度值最高,出现爆速和猛度的峰值;当 pH 值小于 4.4 和大于 6.0 时,爆速和猛度逐渐下降;当 pH 值小于 4.1 和大于 6.5 时,爆速和猛度就会出现不合格现象,测试数据见表 8-40。

分析认为,在爆轰过程中作为氧化剂的硝酸铵,对炸药的爆炸性能起决定性作用,是炸药爆炸能量的主要源泉,而爆轰波的传播主要依靠起敏化作用的微小气泡。当水相的 pH 值较小时(小于 4.1),溶液的酸性过强,所生产的乳胶基质在用亚硝酸钠作发泡剂敏化时,发生化学反应的速度过快,从而容易形成稳定性较差的大气泡,导致微气泡的数量减少。相反,当水相的 pH 值较大时(大于 6.0),溶液中的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_2OH 相对较多,酸性相对较弱。乳化炸药的爆炸反应是氧化-还原反应,而硝酸铵的水溶液几乎没有

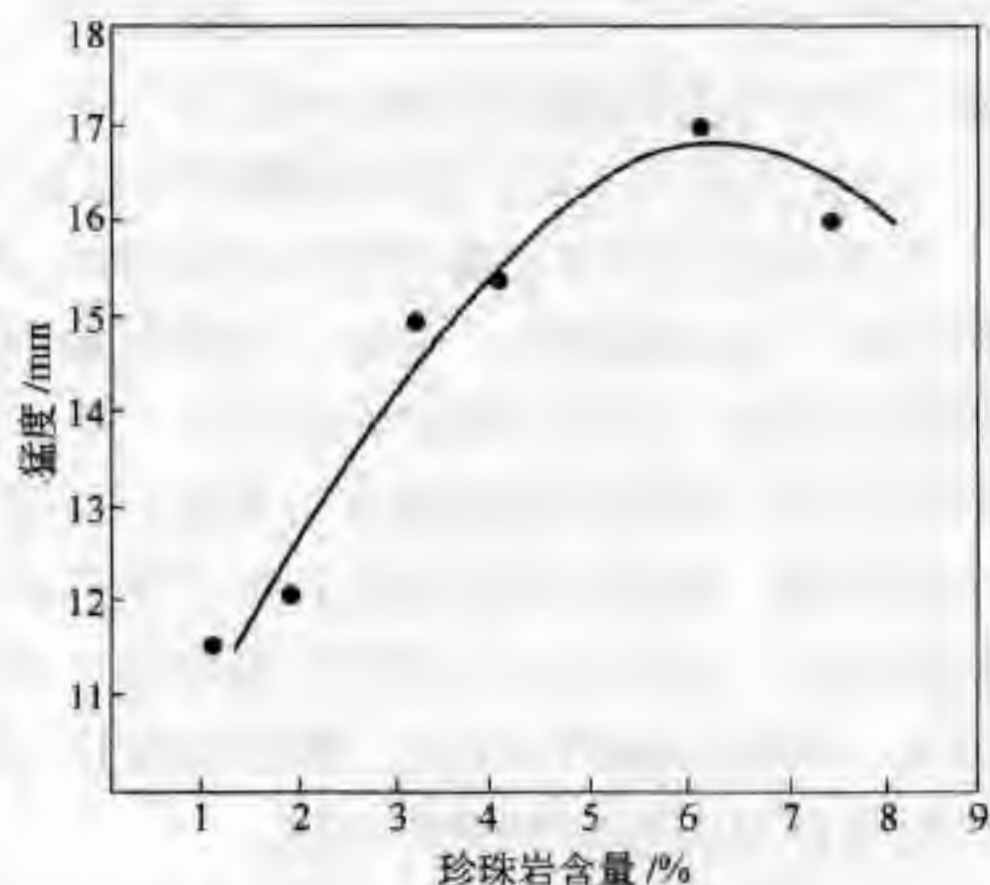


图 8-44 乳化炸药猛度与密度的关系

表 8-40 pH 值和爆速、猛度统计

水相 pH 值	成品乳化炸药爆速 平均值/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	成品乳化炸药猛度 平均值/mm	水相 pH 值	成品乳化炸药爆速 平均值/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	成品乳化炸药猛度 平均值/mm
3.1	4131	13.7	5.1	5122	17.9
3.5	4145	13.9	5.4	4932	17.8
3.8	4350	15.2	5.5	4794	17.6
4.1	4654	16.9	6.0	4711	17.6
4.4	4821	16.5	6.5	4257	15.7
4.7	4831	16.3	7.0	4255	15.0
4.8	4968	17.7	7.5	4184	14.8

氧化性，只有在酸性介质中才具有氧化性。因此，随着 pH 值的逐渐增大，硝酸铵的氧化性逐渐下降，发生氧化还原反应的激烈程度也随之下降，从而使炸药的爆炸性能下降。生产工艺配方中 75% ~ 84% 的成分是硝酸铵，因此水相溶液的 pH 值主要由硝酸铵的 pH 值决定。绝对纯净的硝酸铵的 pH 值为 5.9，工业硝酸铵的 pH 值一般在 4.0 ~ 5.0 之间。因此，在 pH 值为 5.1 时，会出现爆速和猛度的峰值。

可以通过如下方式来控制水相溶液的 pH 值：在配制完水相溶液，等到所有的物料完全溶化后，用比较简单、快速、准确的精密 pH 试纸（最好是检测精确度 0.3）粗略测量溶液的 pH 值。也可采用化学分析法，最好使用酸度计法。若溶液的 pH 值偏大，可在水相溶液中加入适量的稀硝酸进行调整，使溶液的 pH 值减小。但值得注意的是，稀硝酸应尽可能的稀，同时应考虑到设计配方中各种添加剂的影响，以保证安全。因为在添加稀硝酸的过程中，化学反应太激烈是危险的。若溶液的 pH 值偏小，可在水相溶液中加入适量的氨水，调大溶液的 pH 值，使溶液的 pH 值始终保持在水相的最佳 pH 值范围内，从而确保乳化炸药具有较好的爆炸性能。

（2）油相材料的影响。实验表明，油相材料的黏度对乳化炸药的猛度也有影响。总的来说，油相材料黏度增加，乳化炸药猛度值也随之增大。这是因为乳化炸药的表观黏度取决于外相黏度，即油相材料的黏度，油相材料的黏度大，其约束敏化气泡的能力也就越强，使乳化炸药的密度有所增大。

8.2.6 做功能力

8.2.6.1 简述

做功能力是指炸药爆炸时生成的高温、高压爆炸产物对外膨胀、压缩周围的介质，使其变形、破坏、飞散而做的功，是炸药的一个重要的性能指标。其实质是炸药爆炸对周围介质产生的作用之和，即炸药所做的总功，通常也称作炸药的爆炸威力。对于工业炸药来说，做功能力最贴近实际应用、最能综合体现其使用价值。每种炸药的国家或行业标准都对其产品的做功能力有明确的指标要求。

炸药做功能力的表示形式有“重量做功能力”和“体积做功能力”，最初指的是硝化甘油在炸药中占的百分数。这对于硝化甘油是主要成分的炸药是很有用的，但随着工业炸药产品种类的日益增加和硝化甘油炸药的使用越来越少，这种做功能力的评定方法已失去

了实用价值。后来以 ANFO 的做功能力为 1.0 的计算能量值被用来比较各种炸药做功能力的相对大小。

8.2.6.2 做功能力的计算

A 做功能力的理论计算

国外炸药工作者的研究证明, 做功能力与爆热和比容的特性乘积有关。如果知道了乳化炸药的爆速值就可以估算其做功能力, 其理论依据如下:

根据热力学第一定律: 系统内能的减少等于系统放出的热量加上系统对外所做的功。即

$$-du = dQ + dA \quad (8-21)$$

式中 u ——系统内的能量;

Q ——系统放出的热量;

A ——系统所做的功, 此处表示炸药的做功能力, mL。

在爆轰瞬间, 可以假设爆轰产物的膨胀过程是绝热的。则有 $dQ = 0$, 可以推导出:

$$A = \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \right] Q_v = \eta Q_v \quad (8-22)$$

式中 V_1 、 V_2 ——爆轰反应前后的比容;

Q_v ——炸药的定容爆热, J/kg;

η ——炸药的做功效率。

由此可知, 炸药的爆热是决定炸药做功能力的指标, 炸药的比容对做功能力有重要的影响, 一般可用比容表示热能转换为机械功的效率。对某种定型的乳化炸药, 其爆轰产物初态比容 V_1 变化较小, 认为是恒定的, 因此认为做功能力与爆轰产物终态比容 V_2 和爆热有关。 Q_v 与 V_2 愈大, 做功能力 A 就愈大。假如在配方中含有高燃烧热和爆炸气体产物多的物质, 就可以达到提高做功能力的目的。

而根据爆轰的流体动力学理论, 则有:

$$D = \sqrt{2(k^2 - 1)Q_v} \quad (8-23)$$

式中 D ——炸药的爆速, m/s;

k ——爆轰产物的绝热指数。

由式 (8-22) 和式 (8-23) 可得:

$$A = \frac{\eta}{2(k^2 - 1)} D^2 \quad (8-24)$$

$$\text{令} \quad K' = \frac{\eta}{2(k^2 - 1)} \quad (8-25)$$

$$\text{则} \quad A = K' D^2$$

式中 K' ——换算系数。

不同种类的炸药之间, 其系数 K' 是不同的, 这是因为不同种类的炸药, 其质点在爆轰波中化学反应的时间及反应区的宽度不同。比如含铝炸药由于反应时间长, 爆轰的压力峰值较低, 但总反应放热量大, 使爆轰产物的高压力持续时间较长。因此虽然爆速大大地降

低了,但做功能力却大大地提高了。此外,由于工业炸药产品质量的波动性,以及检测条件的限制,不同批次的同一种产品,其系数 K' 也有所波动,这是正常的。另有:

$$Q_V = [- (p_2 + p_0)(V_0 - V_2)/2] + (p_2 V_2 - p_0 V_0)/(k - 1) \quad (8-26)$$

对于凝聚态炸药而言, p_2 远大于 p_0 , 在计算时 p_0 可以忽略不计, 并且 $k \approx 3$, 得到

$$Q_V = p_2(2V_2 - V_0)/2 \quad (8-27)$$

则

$$A = \eta Q_V = p_2 \eta (2V_2 - V_0)/2 \quad (8-28)$$

由式(8-24)和式(8-28)可知,炸药的做功能力与爆速和猛度有关。

B 做功能力的估算

赵全锋等人依据国家煤炭安全质量检测中心的检测数据(列入表8-41),给出乳化炸药的爆速、做功能力及 K' 值的对应关系。

表 8-41 爆速、做功能力及 K' 值的对应关系

序 号	炸药品种	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	做功能力/mL	K'
1	RM II	3624	283	1.99×10^{-5}
2	RM II	3721	283	1.89×10^{-5}
3	RM I	3841	297	1.86×10^{-5}
4	RY I	3848	286	1.78×10^{-5}
5	RM II	3465	264	2.01×10^{-5}
6	RM II-1	3414	278	2.20×10^{-5}
7	RM II	3623	271	1.91×10^{-5}
8	RM II	3561	267	1.93×10^{-5}
9	RM II	3845	238	1.61×10^{-5}
10	RY I	3649	264	1.88×10^{-5}
11	RM II	3427	243	2.07×10^{-5}

注: 1. 各测试药卷的直径均为 $\phi 35\text{mm}$; 2. 1~8 号样品做功能力的测试采用标准为 WJ301-65, 9~11 号样品则采用 GB 12436—90, 即后者所给结果中扣除了 8 号铜壳电雷管在 15°C 时的做功能力 22mL。在计算 K' 值时, 考虑到一致性, 1~8 号样品的做功能力用表 8-41 中数值减去 22mL。

根据表 8-41 中数据取 K' 值的平均值, 按 $A = 1.9 \times 10^{-5} \bar{D}^2$ 式估算炸药的做功能力, 其中 $\bar{D}$ 为两次测试爆速的平均值, 如果两爆速值误差较大, 应补测一次, 取绝对误差 Δ 最小, 且不大于平均值 $\bar{D}$ 的 10% 的两次测试数据, 表 8-42 给出了一组估算值与实测值。从表中数据可以看出, 估算值与实测值具有较好的一致性。

表 8-42 做功能力的估算值与实测值对比

样 品	$\bar{D}/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\bar{A}/\text{mL}$	A_e/mL	Δ/mL	$\Delta/\bar{A}$
1	3624	261	249.5	-11.5	-4.41%
2	3762	258	269	+11	+4.26%
3	3841	275	280	+5	+1.82%
4	3848	264	281	+17	+6.44%

续表 8-42

样 品	$\bar{D}/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\bar{A}/\text{mL}$	A_c/mL	Δ/mL	$\Delta/\bar{A}$
5	3465	242	228	-14	-5.79%
6	3414	256	256.5	+0.5	+0.20%
7	3610	246.5	247.5	+1	+0.41%
8	3548	247	239	-8	-3.24%
9	3845	238	247.5	+9.5	+3.99%
10	3649	264	253	-11	-4.17%
11	3596	242	245.5	+3.5	+1.45%

注：表中“ $\bar{A}$ ”和“ A_c ”分别为实测值和估算值。

8.2.6.3 乳化炸药做功能力的影响因素

从做功能力的理论表示方法中可以看出，影响炸药做功能力的最基本因素是炸药的爆热。另外，做功能力还与炸药爆轰产物的膨胀程度及等熵指数有关。显然，炸药的爆热越大，爆轰产物的膨胀比越大，做功能力就越大；炸药的等熵指数越大，则做功能力也越大。如果爆轰产物中有凝聚相产物，如固态 C、 Al_2O_3 和 NaCl 等，则等熵指数就较小。因此，这种炸药的做功效率也就较低。而乳化炸药爆热和比容与其组分和配比直接相关。

工业炸药主要组分的种类与配比，直接与释放能量的大小有关，因此配方对做功能力的影响是决定性的。爆热和爆轰产物的组成取决于炸药的氧平衡，因而炸药的做功能力与氧平衡有着密切的关系。当炸药为零氧平衡时，其爆热大；当轻微负氧时，爆轰产物中双原子气体增多。在这两种情况下，炸药的做功能力均较大。通常各组分的配比大都设计在零氧平衡或接近于零氧平衡，以使炸药的放热量最大。为了保证易于激发和反应完全，在炸药中往往添加敏化剂。这些敏化剂有的就是猛炸药或者是可燃剂，对于含水炸药来说，它们对做功能力的影响，以铝粉最为有利，梯恩梯次之，燃料油和火药稍为逊色。因为铝粉除了吸收微气泡从而敏化炸药之外，还可与产物中的 H_2O 和 CO_2 进行二次反应，放出大量的热，即使是负氧平衡，也可使爆热增加而提高炸药的做功能力。

(1) 氧平衡的影响。通过调整氧化剂、油相材料及添加剂含量，控制氧平衡提高反应物总量，是提高乳化炸药做功能力的一个基本方法。依英等人的试验结果为，氧平衡在 $-0.0139 \sim -0.0021$ 之间与爆破漏斗体积的关系如图 8-45 所示。实践证明，当氧平衡为 -0.0038 ，炸药爆炸效果最好。

(2) 水分含量的影响。对于含水炸药来说，水分是构成炸药的特定组分之一。它对做功能力的影响是复杂的，既有提高炸药威力的一面，也有不利的负面作用。含水质量分数应有一个适当的范围，如果水分多，做功能力下降。有利的一面是表现在促使一些可溶性的氧化剂等组分溶解从而形成均匀致密的连续相，使密度增加，这样可以保证反应组分接触紧密，使反应较完全，并且相对提高炸药的爆速和爆热；不利的方面主要是因炸药爆炸时，其所含的水变为蒸汽吸收大量的热能。因此，水的

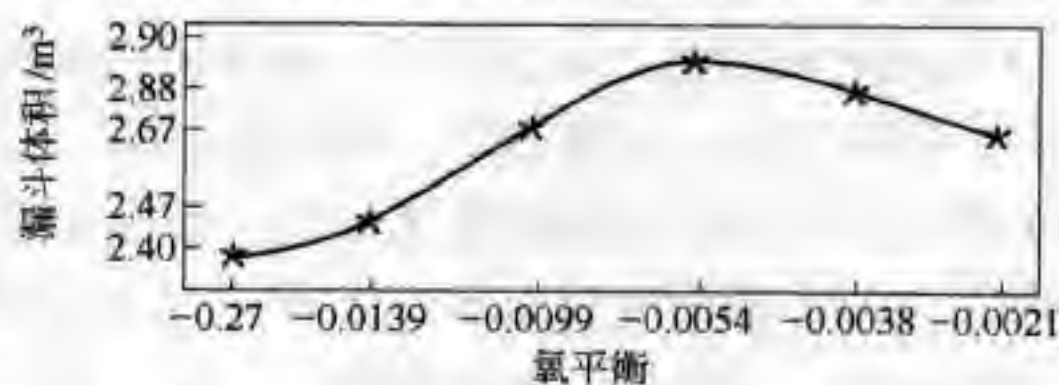


图 8-45 氧平衡与爆破漏斗体积关系

质量分数不能过大, 否则做功能力会下降。依英等人测试了乳化炸药的有效成分含量为 79.5% ~ 82%、水分含量为 13.5% ~ 11.5% 时, 与爆破漏斗体积的对应关系, 如图 8-46 所示。

(3) 密度的影响。乳化炸药的密度对其做功能力的影响, 比粉状炸药更为明显。浆状炸药和乳化炸药的密度在 1.1 g/cm^3 以上, 就提高做功能力来说, 比粉状炸药要大, 尤其是提高单位体积的做功能力是极为有利的。

对于以气泡敏化的乳化炸药和含铝乳化炸药, 由于气泡的存在既保证了引爆和爆轰反应的完全性, 又调整着乳化炸药的密度。在密度较高时, 气泡量少, 爆轰反应不完全。一般是随炸药密度的上升而做功能力增加, 当达到某一数值之后, 密度再增加却导致做功能力下降。

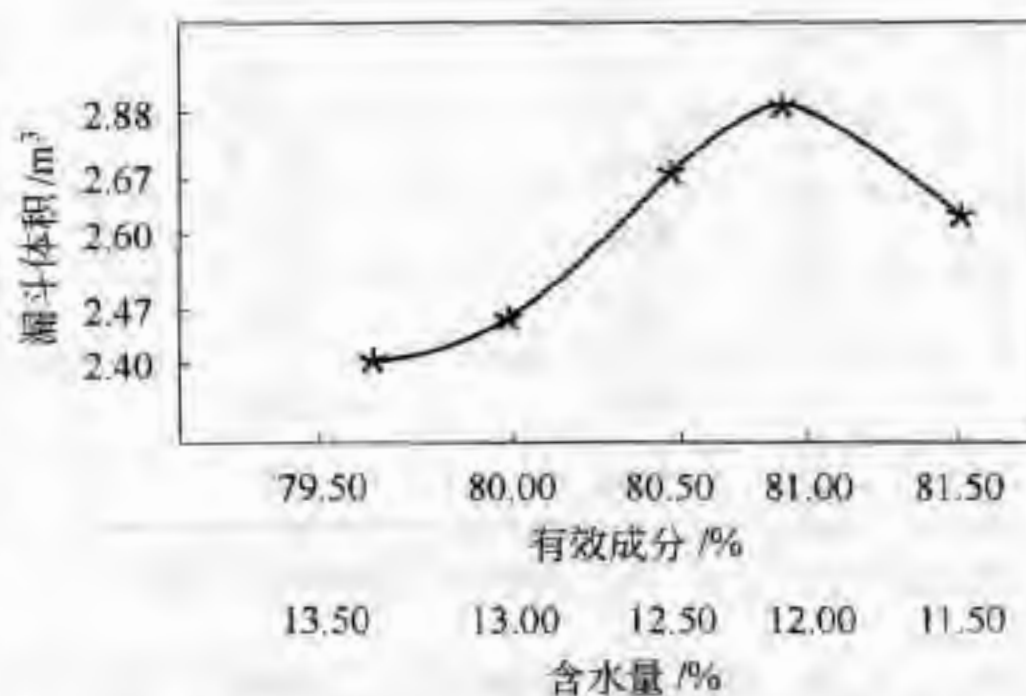


图 8-46 有效成分和含水量与爆破漏斗体积的关系

8.2.6.4 提高炸药威力的途径

由上述做功能力的计算和影响因素可知, 要提高炸药的做功能力, 增加爆热和比容是两个根本途径, 具体方法主要有以下几个方面。

(1) 改善炸药氧平衡。

(2) 在炸药中加入铝、镁、铍粉, 可以增加爆热, 从而使炸药做功能力有较大幅度的提高。对于含铝炸药的氧平衡, 实验研究认为, 氧平衡应偏负, 一般设计在 $-10\% \sim -30\%$ 时较为有利。前已述及, 这是由于含铝高能炸药具有二次反应的特点, 即铝粉与爆轰产物中的 CO_2 和 H_2O 反应, 甚至还可以与产物中的 N_2 反应生成 AlN , 从而使爆热和做功能力增大。

(3) 在进行配方设计时, 尽量选用爆炸产物中气体产量大的组分, 尤其是常温下密度小、体积大的气体产物, 以增加炸药的比容。

8.2.6.5 爆速、猛度和做功能力的相互关系

炸药的爆速、猛度和做功能力之间存在着相互依赖关系, 但彼此之间的关系又与炸药本身的配方、生产工艺和装药等有关, 认识它们之间的关系以及相互关系的影响因素, 有助于深化对乳化炸药的爆炸性能的认识。近年来, 国内有人通过数学回归方法, 建立工业炸药的爆速与猛度、爆速和猛度与做功能力之间的数学关系式。以期通过这些关系式, 根据较易测量的爆速数据, 来计算较难测定的猛度和做功能力, 以节省人力物力, 并达到最佳经济效益。

(1) 爆速与猛度之间的关系。宋晶炎依据乳化炸药的生产定型试验数据, 对爆速与猛度进行了回归分析。结果表明, 对于定型的、工艺稳定的乳化炸药, 爆速与猛度间有较好的相关性; 对于不同品种的乳化炸药, 爆速和猛度间有着不同的回归方程, 可能与炸药的工艺有关, 但在置信度为 99% 的水平上显著相关。因此, 在炸药组成、生产工艺、密度均稳定的情况下, 回归方程也应该趋于一致。换言之, 在工艺稳定的条件下, 乳化炸药爆速与猛度回归方程具有重现性, 可以用此方程由爆速估算猛度。

相反,可以由回归方程对乳化炸药工艺的稳定性进行初步评价。即当用回归方程推算的一组猛度值与实测猛度值相差较大时,虽爆速、猛度均符合部标规定,也可认为工艺处于不稳定状态(这并不是评价乳化炸药产品质量的充分条件),此时产品不能用于运输距离较远、周转次数较多、储存时间较长、使用条件恶劣的用户。

作为一个例子,这里给出施军根据实际检测数据,用单元素法对爆速与猛度之间进行回归分析,得出的关系式: $I = 3 \times 10^{-4} D^{1.2924}$, 相关系数 $r = 0.9978$ 。这说明,乳化炸药的猛度与爆速成正比例关系,线性相关显著。

(2) 猛度与做功能力的关系。对于单质炸药,做功能力大的一般猛度也大,而某些混合炸药,尤其是含铝等金属粉的混合炸药,其做功能力大而猛度不一定高。造成这种结果的原因主要是由于爆炸过程中能量的分配及影响因素不同。业已知道,猛度主要取决于爆速和密度,而做功能力则主要与爆热和比容有关。单质炸药的爆轰时间很短,绝大部分能量在很窄的反应区内释放,直接用于提高爆速和爆压;而含铝等金属粉的混合炸药,其相当一部分能量是在反应区外的二次反应中放出的,它不能供给爆轰波以提高爆速,但可用于做膨胀功而提高做功能力。

(3) 爆速、猛度和做功能力三者之间的关系。施军利用双元素法,对乳化炸药的做功能力(A)、爆速(D)和猛度(I)进行回归分析,得出它们之间的关系为 $A = D^{0.7381} \cdot I^{-0.1653}$ 。这说明,乳化炸药做功能力与爆速成正比例关系,但与猛度成反比例关系,线性相关显著,且误差分析符合要求。

8.2.7 TNT 当量

TNT 当量比是衡量炸药性能的一个重要参数,在抗爆结构设计、确定安全距离、分析爆炸事故等时都需要知道炸药的 TNT 当量比。一般来说,乳化炸药的 TNT 当量比随组分不同而不同,总体而言它小于 1。

大多数炸药的 TNT 当量比都是根据能量相似原理按爆热换算的,即

$$E_q = \frac{Q}{Q_{\text{TNT}}} \quad (8-29)$$

式中 E_q ——某种炸药的 TNT 当量比;

Q_{TNT} ——TNT 的爆热, J/kg;

Q ——某种炸药的爆热, J/kg。

然而,上式应用于工业炸药、火药、烟火剂和燃料空气炸药等时,会产生很大的误差。近年来,另一种由实际爆炸输出来确定爆炸物 TNT 当量的方法逐渐被人们所接受和推崇。所谓实际爆炸输出有爆炸冲击波峰值压力和正压冲量,即在同样的径向距离处得到相同的爆炸峰值压力(或正压冲量)时 TNT 的药量与爆炸物的药量的比值。由于爆炸物的 TNT 当量随径向距离的变化,不是一个常数,所以通常给出的某炸药的梯恩梯压力(冲量)当量比为一个平均值。乔小玲等人通过实验测试拟合出岩石型乳化炸药的 TNT 当量比随对比距离的变化关系,并求出一个比较适用的平均值。

爆源分别为 2.4kg、15kg TNT 和 2.4kg、15kg、42kg 岩石型乳化炸药,该乳化炸药的组分为 65%~70% 硝酸铵、12%~16% 硝酸钠、10% 水、2.5% 乳化剂、4% 复合油和 2% 玻璃微球。药心离地面的高度为 1m,用 8 个压电式传感器来测量距爆源不同距离处的超

压。表 8-43 列出了不同量级炸药爆炸的超压 Δp 与距离 r 的关系的实验结果。

表 8-43 超压随距离的变化

炸 药	不同距离的超压 $\Delta p/\text{kPa}$							
	1m	1.5m	2m	3m	4m	5m	7m	10m
2.4kg 梯恩梯	4843	2294	1444	422	227	119	49	24
2.4kg 乳化炸药	2891	2166	541	281	125	93	44	24
	3m	4m	5m	7m	10m	15m	20m	40m
15kg 梯恩梯	1685	547	391	129	94	38	29	12
15kg 乳化炸药	1039	425	235	120	71	35	20	10
42kg 乳化炸药	2423	1392	781		144	65	32	14

实验得到的 TNT 和乳化炸药的峰值压力与对比距离的关系曲线分别如图 8-47 和图 8-48 所示。

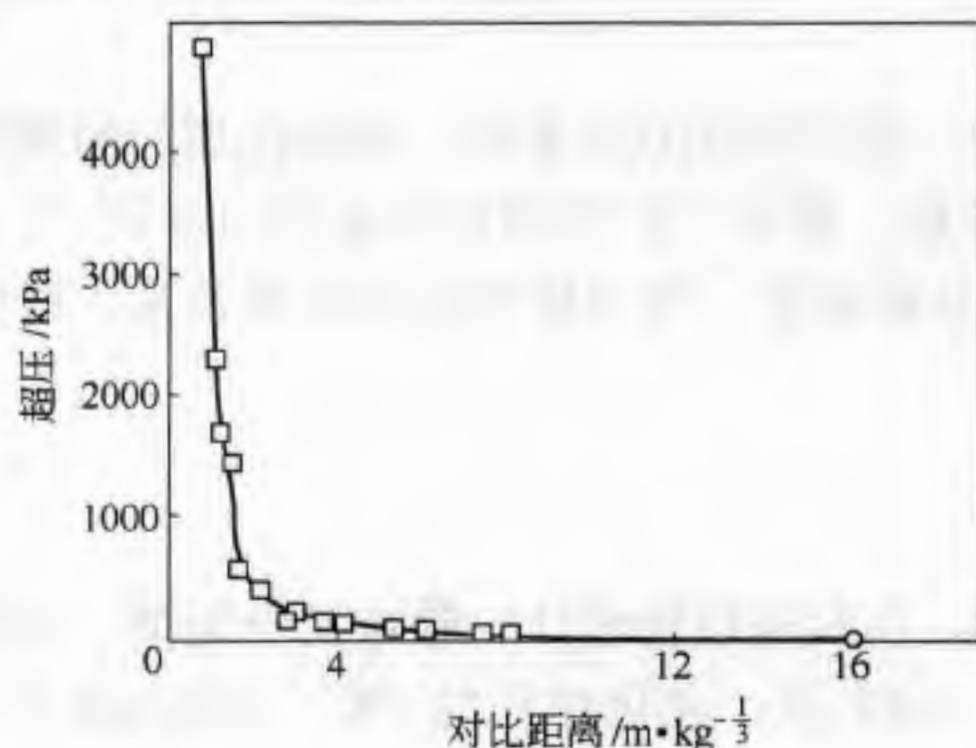


图 8-47 TNT 超压与对比距离实验曲线

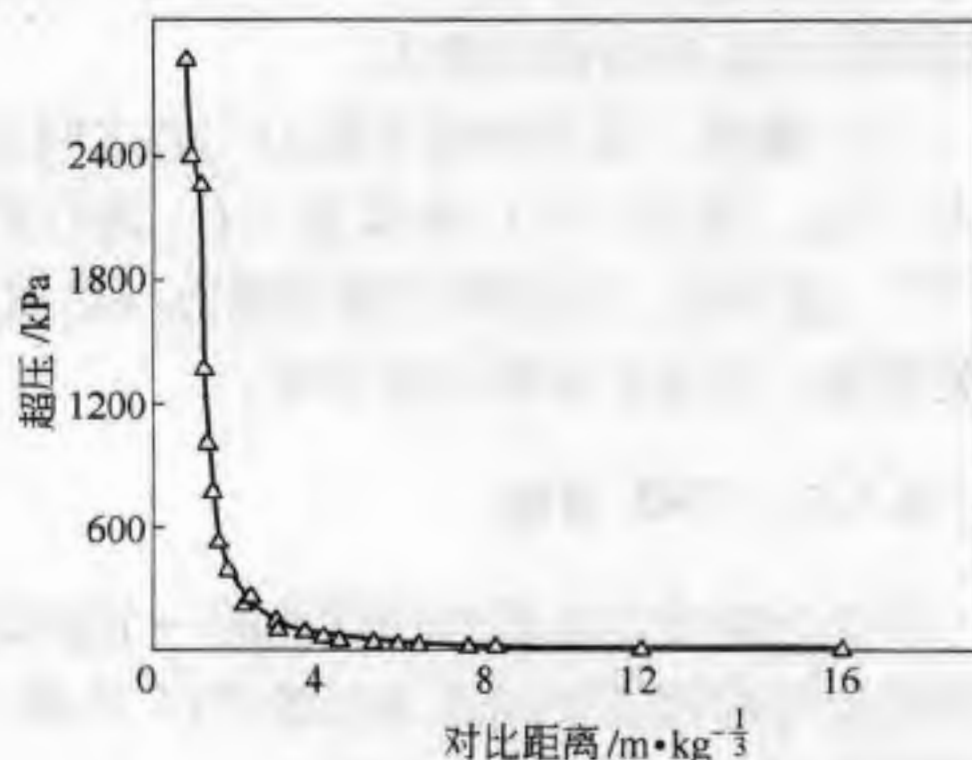


图 8-48 乳化炸药超压与对比距离实验曲线

根据工业炸药的 Crazn 爆炸相似律, 有

$$\Delta p = f\left(\frac{\sqrt[3]{W}}{r}\right) \quad (8-30)$$

式中 Δp ——空气冲击波超压值, kPa;

W ——装药质量, kg;

r ——到爆炸中心的距离, m。

对比距离 $\bar{r}$ 由下式给出:

$$\bar{r} = r / \sqrt[3]{W} \quad (8-31)$$

式中 $\bar{r}$ ——对比距离, $\text{m}/\text{kg}^{\frac{1}{3}}$ 。

将式 (8-30) 展开为多项式并取前四项即得:

$$\Delta p = A_0 + \frac{A_1}{\bar{r}} + \frac{A_2}{\bar{r}^2} + \frac{A_3}{\bar{r}^3} \quad (8-32)$$

式中 A_0 、 A_1 、 A_2 、 A_3 ——待定系数。

由边界条件可知, 当 r 趋于无穷时, Δp 趋于零, 所以 $A_0 = 0$, 即

$$\Delta p = \frac{A_1}{\bar{r}} + \frac{A_2}{\bar{r}^2} + \frac{A_3}{\bar{r}^3} \quad (8-33)$$

这就是常见的超压计算公式, 系数 A_1 、 A_2 、 A_3 根据实验确定。
根据实验数据, 按最小二乘法原理得出的拟合超压公式分别为:
TNT:

$$\Delta p = \frac{183.594}{\bar{r}} + \frac{220.65}{\bar{r}^2} + \frac{3259.44}{\bar{r}^3} \quad (8-34)$$

岩石型乳化炸药:

$$\Delta p = \frac{12.0481}{\bar{r}} + \frac{1036.75}{\bar{r}^2} + \frac{532.802}{\bar{r}^3} \quad (8-35)$$

拟合曲线示于图 8-49 和图 8-50。由图 8-49 和图 8-50 可看出, 实验数据和拟合曲线吻合得很好。

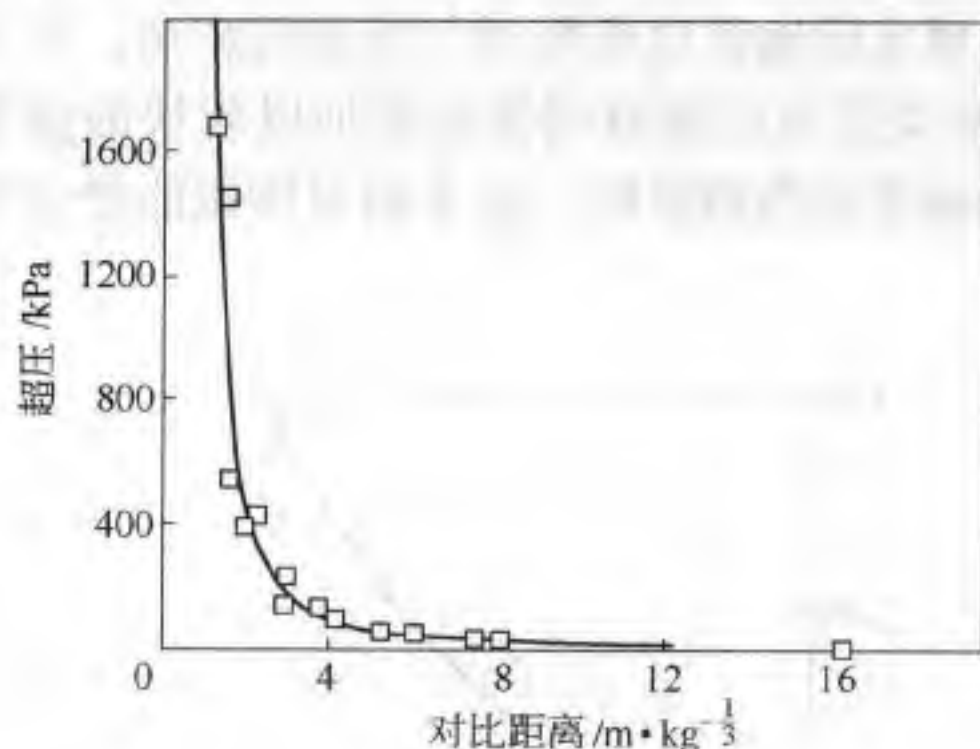


图 8-49 TNT 超压与对比距离拟合曲线

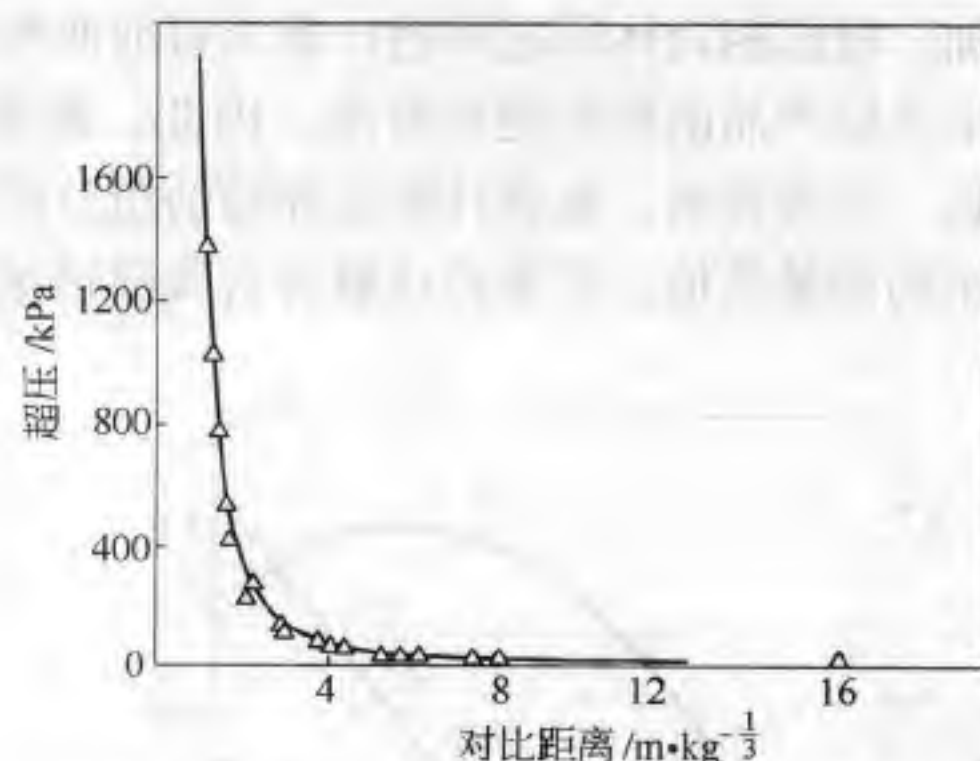


图 8-50 乳化炸药超压与对比距离拟合曲线

由 TNT 压力当量比的概念可知, 岩石型乳化炸药的 TNT 当量比为:

$$E_q = \frac{W_{\text{TNT}}}{W_{\text{EM}}} = \left(\frac{\bar{r}_{\text{EM}}}{\bar{r}_{\text{TNT}}} \right)^3 \quad (8-36)$$

式中 W_{TNT} ——TNT 的质量, kg;
 W_{EM} ——岩石型乳化炸药的质量, kg;
 $\bar{r}_{\text{TNT}}$ ——TNT 的对比距离, $\text{m}/\text{kg}^{1/3}$;
 $\bar{r}_{\text{EM}}$ ——岩石型乳化炸药的对比距离, $\text{m}/\text{kg}^{1/3}$ 。

根据式 (8-34) 和式 (8-35), 可计算出同一压力值时的 $\bar{r}_{\text{TNT}}$ 和 $\bar{r}_{\text{EM}}$, 代入式 (8-36), 即可求出 E_q 。超压在 10 ~ 1000 kPa 时, 岩石型乳化炸药的 TNT 当量比 E_q 与 $\bar{r}_{\text{EM}}$ 的关系曲线如图 8-51 所示。由图 8-51 可见, 在该超压范围内岩石型乳化炸药 TNT 当量比的平均值为 0.708。

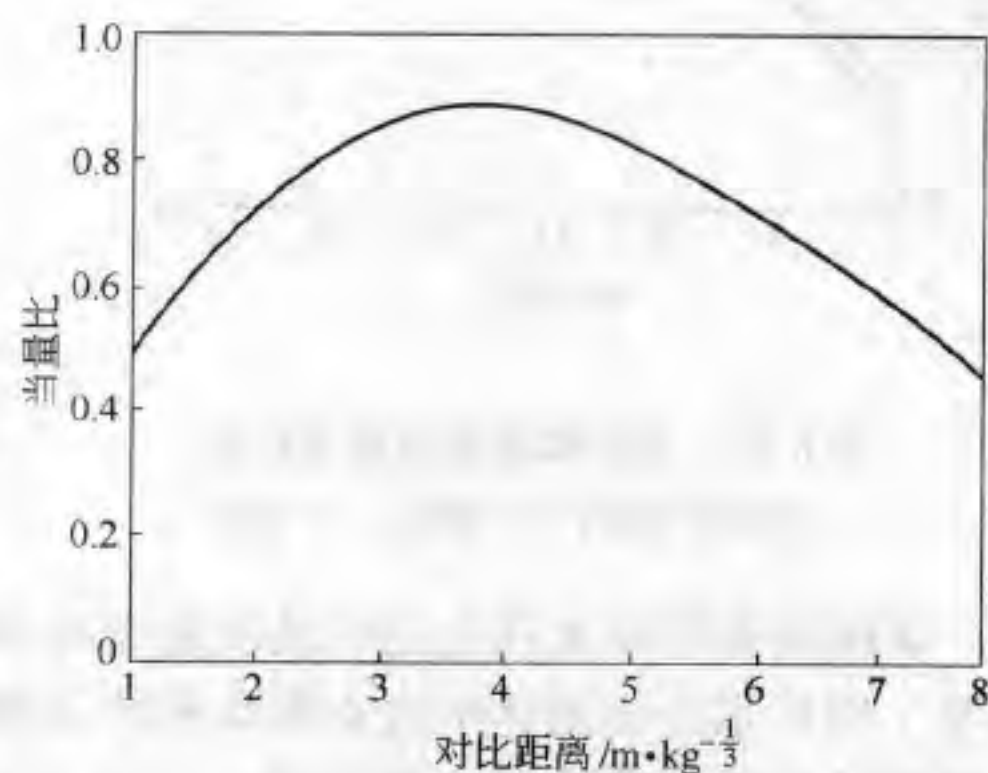


图 8-51 岩石型乳化炸药 TNT 当量比与对比距离的关系

8.2.8 热化学能

为了增加体系的能量，通常在乳化炸药中添加一定量的铝粉。铝粉对乳化炸药的热化学性质的影响可用图 8-52 中的曲线来描述。这些曲线清楚地表明，总的热化学能 Q 与铝含量几乎呈直线关系。但是，代表做功的能量最大值的功函 A 则与铝含量不呈直线增加。功函曲线斜率的下降表明，当铝粉含量较高时，铝粉的利用效率显著降低，而当铝含量为 19% 左右时，热化学压力 p 达到最大值。毫无疑问，这是由于当铝含量较高时，反应产生了不适当的固体与气体产物之比的缘故。

实践表明，乳化炸药的气泡能更为实际地反映了铝粉对热化学能的作用。乳化炸药的相对气泡能与铝含量的关系曲线示于图 8-53 中。图中的这些数值是以铵油炸药 (AN:FO = 94.5:5.5) 为基准，相对比较表示的等质量的能量值和等体积的能量值。从相对质量的能量值可以看出，在通常所推荐的铝粉含量范围内，气泡能随铝粉含量的增加呈直线增加。根据相对体积能量值计算求得的曲线可以更实际地评价铝粉对气泡能的影响，它反映了含铝产品的较高能量密度。因此，能量-体积关系曲线随着铝含量增加以较快的速率增长。经验表明，在设计乳化炸药的组分配比和炮孔装药药量时，基于相对体积能量值所表示的能量数值，通常是比较符合实际情况的。

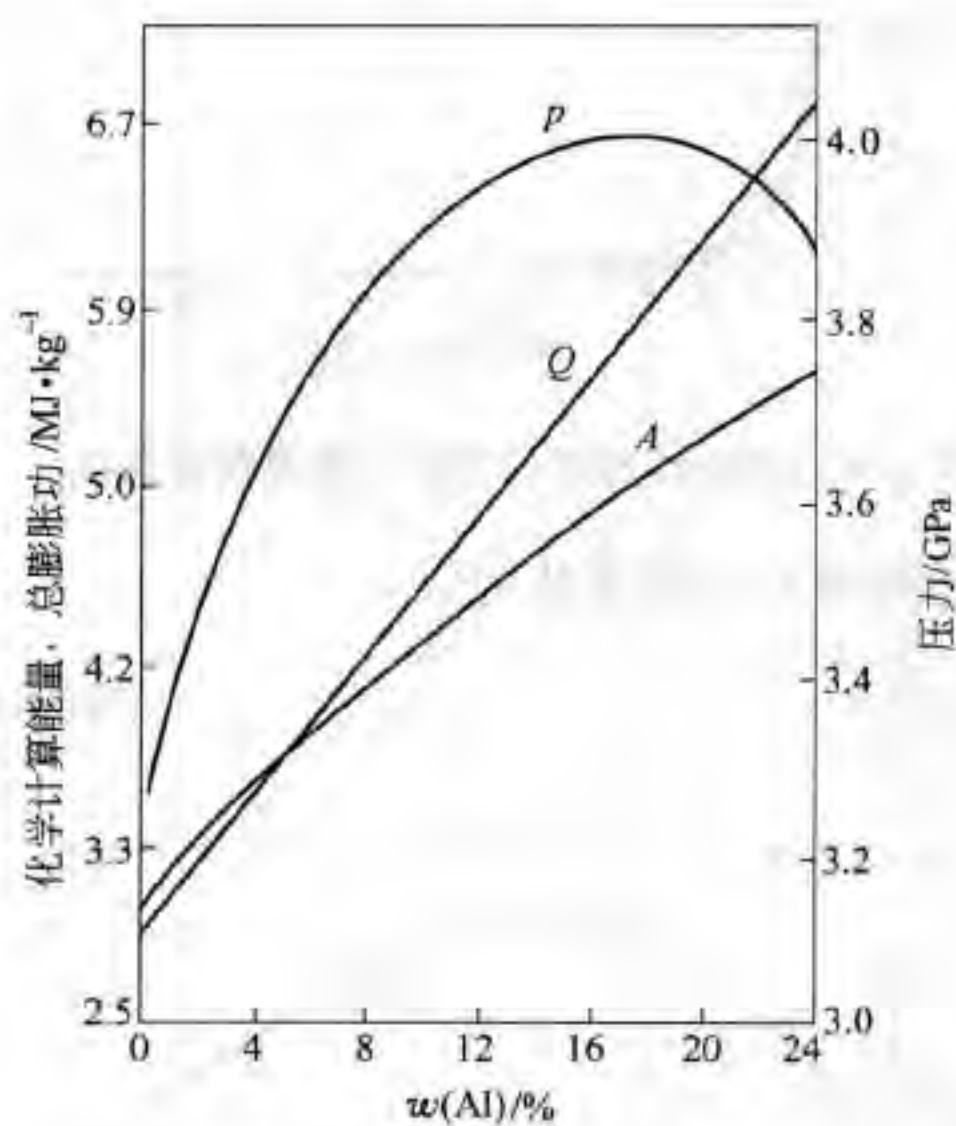


图 8-52 乳化炸药的热化学性质
 p —热化学压力； Q —爆热； A —功函

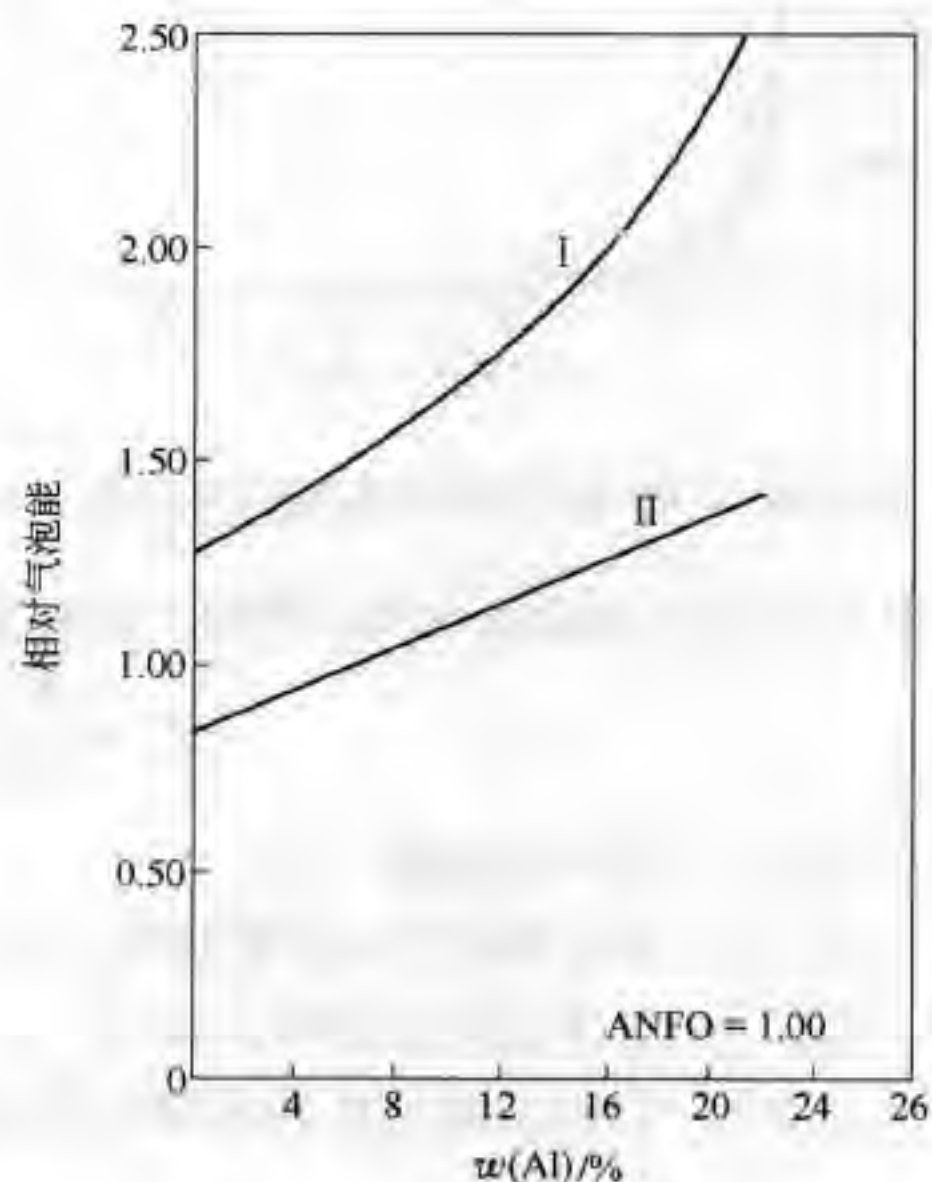


图 8-53 乳化炸药的相对气泡能与铝含量的关系曲线
I—以体积计算的；II—以质量计算的

美国阿特拉斯火药公司的波沃麦克斯 100 和 200 型乳化炸药、其他浆状炸药和瑞典尼特罗·诺贝尔公司的达纳迈克斯炸药的总效率，即在水下爆炸试验中所完成的总膨胀功 A_0 与爆炸的化学计算能量 Q 的比值 (Q/A_0) 的比较如图 8-54 所示。

图 8-53 中的曲线表示了乳化炸药的气泡能与铝含量的关系。在组分配比一定的情况下，乳化炸药的能量又受哪些因素影响，现简要说明如下。

图 8-54 A_0 与 Q 的比值所表示的总效率

8.2.8.1 水含量与乳化炸药能量的关系

与其他含水炸药相类似,当乳化炸药组分中不含铝粉等金属粉末时,通常认为水是惰性添加剂,水含量增加会导致能量下降,这是由于水的加入取代了部分爆炸组分的含量。同时,水的蒸发要耗费能量约 41.8kJ/mol ,但却使气体产物量有所增加。B. Б. Иоффе 等人曾以黑/梯 (20/80) 混合物作为对象求算出在不同含水量下的爆热和比容值如下:

水含量 x (质量分数)/%	0	5	8	10	12	15	20
爆热 $Q_v/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$)	4782	4418	4218	4117	3942	3720	3369
(水-汽)	(1144)	(1057)	(1009)	(985)	(943)	(890)	(806)
比容 $V_0/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	648	678	694	708	720	738	769
(水-汽)							

其数值表明,爆热值随水含量的增加而下降,比容却增加。

现在进一步以柴油、硝酸铵组成零氧平衡的混合物为例,计算不同水含量时的爆热和比容(见表 8-44),以说明上述关系。并且得出这一混合物中水含量与爆热、比容的关系式为:

$$Q_v = 917.13 - 1468.8x \quad (8-37)$$

$$V_0 = 969.69 + 274.76x \quad (8-38)$$

式中, x 、 Q_v 、 V_0 的含义与表 8-44 相同。

表 8-44 柴油/硝酸铵 (5.52/94.48) 混合物水含量与爆热、比容的关系

水含量 x (质量分数)/%	爆热 $Q_v/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$) (水-汽)	比容 V_0 / $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (水-汽)	水含量 x (质量分数)/%	爆热 $Q_v/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$) (水-汽)	比容 V_0 / $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (水-汽)
0	3833.60 (917.13)	969.69	10	3219.65 (770.25)	997.17
3	3649.43 (873.07)	977.93	12	3096.84 (740.87)	1002.66
5	3526.62 (843.69)	983.43	15	2912.67 (696.81)	1010.90
7	3403.82 (814.31)	988.92	20	2605.69 (623.37)	1024.64

由表 8-44 和式 (8-37)、式 (8-38) 均可以看出, 以硝酸铵为氧化剂的混合物水含量增加时, 爆热逐渐下降, 而比容逐渐增加。但爆热下降的幅度较大, 比容增加的幅度较小。具体地讲, 水含量每增加 1%, 爆热下降约为 54 ~ 67 kJ (13 ~ 16 kcal), 而比容的增加只有 2.7 ~ 3.5 L。日本木村真也曾指出, 相对威力 $S = A/A_0$ (A 、 A_0 分别为受试的和标准的浆状炸药的最大有效能), 当 $S = 1.0$ 时, 其水分每增加 1%, 相对能量减少 2%; 而 $S = 1.5$ 时, 水分每增加 1%, 相对能量减少 2.6%。

总之, 乳化炸药等含水炸药组分中的水含量是一个值得重视的问题。水分对爆炸能量的影响既有有利的一面, 也有不利的一面。其有利的方面表现在使可溶性的氧化剂组分溶解形成微细液滴, 保证反应组分接触紧密, 反应较完全, 相对地提高乳化炸药的爆速和爆热; 不利的方面如上所述, 主要在于吸收大量的爆炸热能和水分含量增大后取代了部分爆炸物质使得能量降低, 水分含量越大不利的方面也愈明显。因此, 如何求出既能保证良好的物化性质, 而又不使能量过分降低的最佳水含量乃是非常重要的。

8.2.8.2 密度与能量的关系

一般来讲, 在保证一定爆轰感度 (通常指具有雷管起爆感度) 的前提下, 随着乳化炸药密度的增加, 炸药的爆热值和能量均增加, 从而使做功的能力增大。炸药的密度决定了给定体积的炮孔中可以装填炸药的质量。在钻孔费用高的场合, 一般采用密度较大的产品。

但实际上, 有的炸药虽然具有较大的密度, 但其能量却比较低。这样, 仅以炸药的密度为依据选择炸药量就可能导致错误的选择。

同时, 已成为设计凿岩爆破标准的炸药单耗指标, 由于未考虑单位炮孔容积的能量集中强度和能量作用于单位炮孔面积上的速度, 因此不能反映爆破破碎岩体所发生的物理过程的实质。由于未考虑炸药的能量密度, 爆速不能确切地说明受爆岩体的裂隙生成和位移过程。在动态负载的情况下, 作用时间极短, 强度极限超过静态的数十倍。作为波的主要参数之一的单位脉冲, 虽然可以用于说明波的强度特性并以 $N \cdot s/m^2$ 为量纲, 但单位脉冲不能说明与波的能量密度 ($J/(m^2 \cdot s)$) 相对应的最重要的波特性——单位能量 ($J/(m^2)$) 和波作用时间 (s)。有关文献指出, 评估裂隙形成和发展概率的准则不是施加应力的速率 (Pa/s), 而是施加单位能量的速率 ($J/(m^2 \cdot s)$)。因此, 单位体积炸药的能量作为选择炸药的参考依据, 更为重要和合理。

根据不同炸药爆炸对岩石的作用过程, 考虑炸药的主要特性——密度、爆热和爆速, 采用下式计算炸药的能量密度,

$$N = \rho Q D \quad (8-39)$$

式中 N ——炸药的能量密度, $kJ/(m^2 \cdot s)$;

ρ ——装药密度, kg/m^3 ;

Q ——爆热, kJ/kg ;

D ——爆速, m/s 。

式 (8-39) 不仅包括了炸药的主要特性值, 而且是爆炸对岩石作用的综合指标。破碎程度、颗粒间和分子间的弱化程度和爆炸作用下岩石的移动距离都与炸药的能量密度有关。用 ρQ 乘积说明单位装药量的能量集中程度, 而以爆速 D 描述药包能量向岩石的传递

速度。不同炸药的爆炸气体量大致相同,差别不超过5%~10%,所以可以不考虑爆炸过程爆炸气体量的影响。

王永青等人采用水泥砂浆,进行了模型试验,试验用炸药性能参数见表8-45,水泥砂浆的配比为水泥:砂:水=1:3.49:0.72(M15.0)。根据岩石试样波阻抗计算,该种配方的水泥砂浆可以近似模拟坚硬岩体。

表 8-45 试验用乳化炸药爆炸性能参数计算

项 目	内 容	W1	W2	W3
性 能	氧平衡/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	-0.032	-0.031	-0.030
	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.14	1.13	1.00
	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2923	5106	4763
爆轰参数 计算值	爆热/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	5438	5327	5216
	比容/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	934	929	919
	爆压/MPa	4075	3842	1955
	爆温/ $^{\circ}\text{C}$	2865	2802	2727
	能量密度指标	18120612	30735618	24843808

注:其中W1、W2、W3分别为添加3%、3.5%和4.5%的玻璃微球调整的试验用乳化炸药。

由表8-45可以看出,随着玻璃微球的加入,乳化炸药的密度减小,各项参数均发生变化,但能量密度并不是与密度成线性变化。

模型试验的结果表明,对于强度较高的岩石模型试样,密度为 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 的W3乳化炸药爆破效果最好,爆破块度较为均匀,大小适中,爆破模型裂纹分布均匀;而密度为1.13的W2乳化炸药爆破后试样的大块率最高,不利于铲装作业。这说明,W2乳化炸药虽然爆速最高,能量密度指标也较其他两个配方炸药大许多,但爆破效果却不理想。虽然W1乳化炸药的爆热值很高,但由于爆速值较小,爆后都是大块,爆破效果不好。因此,对于坚硬岩石试样,过高的炸药能量密度和过低的能量密度都不利于爆破作业,只有选用合适的炸药能量密度,爆破效果才能达到最佳。

8.2.9 沟槽效应

沟槽效应,也称管道效应、间隙效应,就是当药卷与孔壁间存有月牙形空间时,爆炸药柱所出现的自抑制——能量逐渐衰减直到拒爆的现象。实践表明,在小直径炮孔爆破中这种效应相当普遍地存在着,是影响爆破质量的重要因素之一。随着研究工作的不断深入,人们就越是认识到这一问题的重要性,近年来我国和美国等均已将沟槽效应视为工业炸药的一项重要性能指标。测试结果表明,在各种矿用炸药中,乳化炸药的沟槽效应是比较小的,也就是说在小直径炮孔中乳化炸药的传爆长度是相当长的。表8-46列述了我国EL系列乳化炸药等炸药和美国埃列克化学公司埃列米特系列炸药的沟槽效应测试值。为便于比较,在表8-46中还同时列入了2号岩石炸药的沟槽效应值。

表 8-46 一些炸药的沟槽效应值

国 别	中 国			美 国			
炸药牌号 及类型	EL 系列 乳化炸药	EM 型 乳化炸药	2 号岩石 硝铵炸药	Iremite I 型 铝粉敏化 浆状炸药	Iremite II 型 乳化炸药	Iremite III 型 晶型控制的 浆状炸药	IremiteM 型硝 酸甲胺敏化 的浆状炸药
沟槽效应值 (传爆长度)/m	>3.0	>7.4	≤1.9	1~2	≥3.0	3.0	1.5~2.5
试验条件	取内径为 42~43mm、长 3m 的聚氯乙烯塑料管 (或钢管), 然后将 $\phi 32\text{mm}$ 的受试药卷一个连着一个地放入其中, 用一只 8 号雷管起爆。						

地下爆破作业中的沟槽效应已为人们所熟知。对于这种现象的通常解释是, 爆炸产物压缩药卷和孔壁之间沟槽中的空气, 产生冲击波, 它超前于爆轰波并压缩药卷, 抑制爆轰。与这一解释不同, 美国埃列克化学公司的 M. A. 库克和 L. L. 尤迪 (Udy) 等人对此进行了一系列试验认为, 沟槽效应是由于药卷外部炸药爆轰产生的等离子体引起的。这就是说, 炸药起爆后在爆轰波阵面的前方有一等离子层 (离子光波), 对后面未反应的药卷表层产生压缩作用 (见图 8-55), 妨碍该层炸药的完全反应。等离子体阵面和爆轰波阵面分开得越大, 或者等离子体越强烈, 这个表层穿透得就越深, 能量衰减得就越大。随着等离子体的进一步增强, 就会引起后面药包爆轰的熄灭。利用图 8-56 所示的装置可以同时

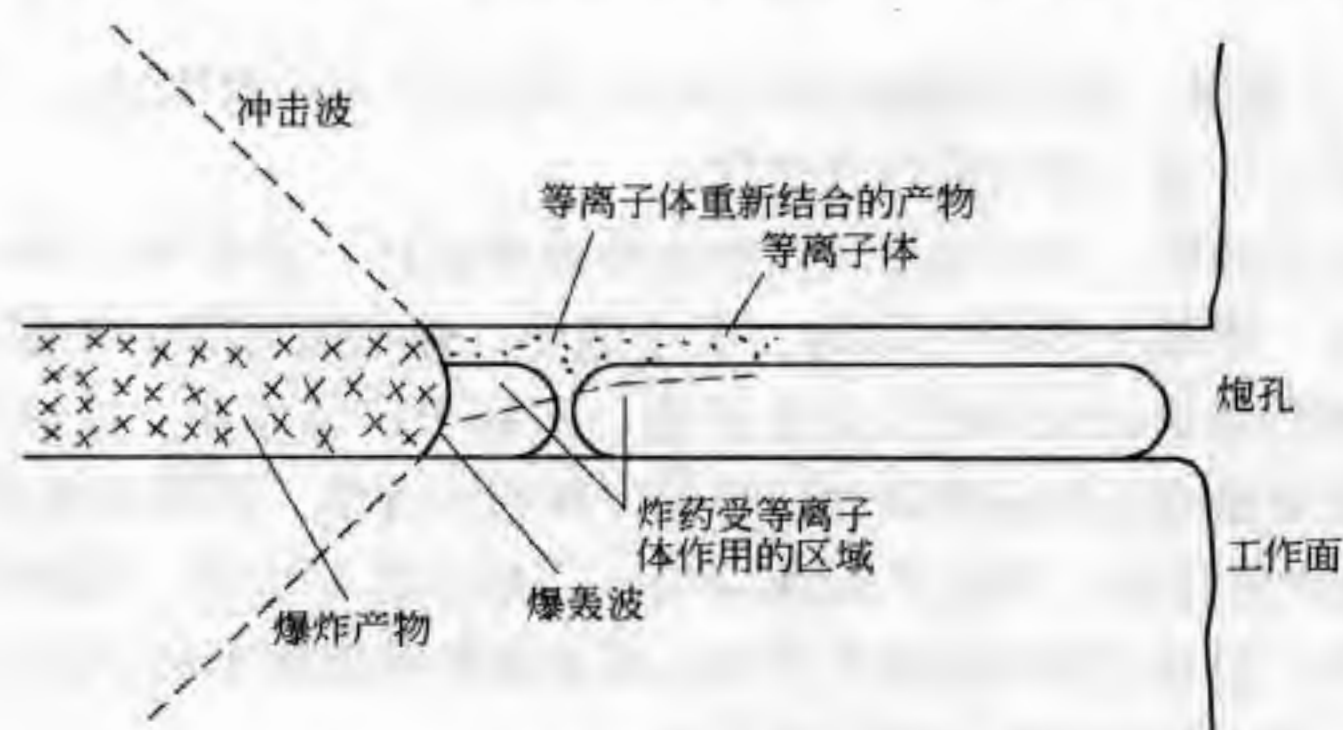


图 8-55 在小直径炮孔中等离子效应对未反应的炸药卷影响的简图

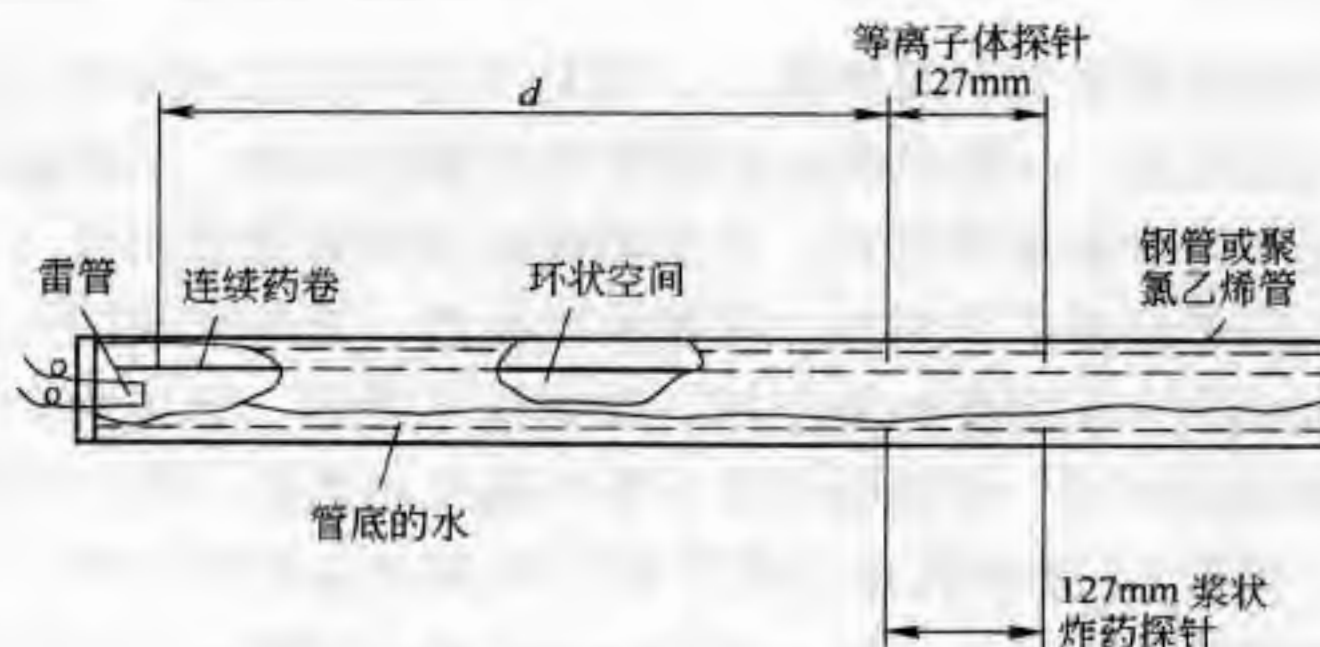


图 8-56 测量药卷爆炸速度和等离子光波速度的试验

测出药卷爆炸时的爆轰速度和爆轰波阵面前方的离子光波的速度。图 8-57 所示的装置可以用来测定药卷的侧向压力和爆速，将炸药引爆后观察铝板被冲击的痕迹来确定有无沟槽效应及炸药传爆长度。测试结果表明，等离子光波的速度约为 4500m/s 左右。

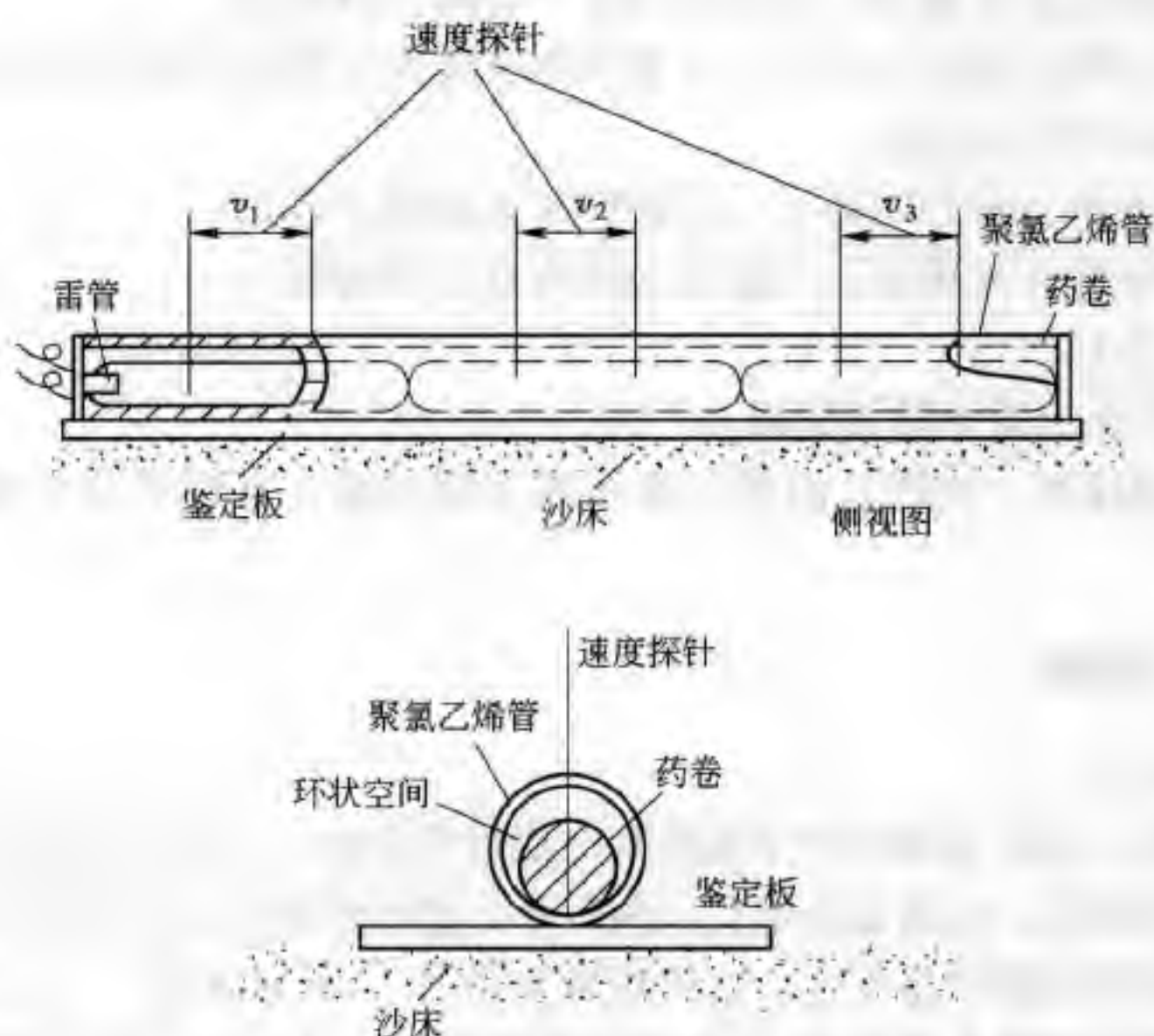


图 8-57 测定侧向压力和爆速（试验示意图）
（利用宽 20.3cm × 长 122cm 的鉴定铝板进行）

上述两种关于沟槽效应的解释都是目前流行的，应该说也都有一定的实验依据，还需要进一步发展完善统一。

经验表明，沟槽效应小的炸药，在相同的装药条件下，其传爆长度就长，爆破效果就好。一般来说，沟槽效应是与炸药配方、物理结构、包装条件和加工工艺有关的。

(1) 由于乳化炸药是用乳化技术制备的，使其具有极细的油包水型物理内部结构，氧化剂与可燃剂以近似分子大小的距离彼此紧密接触，爆轰传播迅速，其爆速接近或超过等离子波的速度，等离子体的超前压缩作用不再存在。按照尤迪等人的理论，乳化炸药的沟槽效应是很小的，甚至是不存在的。但是对于含敏化气泡的乳化炸药，随着储存时间的延长，爆速等爆炸性能的衰减，其沟槽效应也会逐渐显著起来。

(2) 正如本书第 5 章所述，工艺控制条件的变更对于乳化炸药的质量有着明显的影响。就沟槽效应而言，凡是能改善和增强乳化混合条件的工艺因素（如增大剪切强度），都能提高乳化炸药的质量，减小其沟槽效应。

(3) 不同的包装条件也会影响乳化炸药的沟槽效应，例如增大药卷外壳的强度会使乳化炸药的沟槽效应显著减小，甚至消除。这是由于增强约束条件，不仅提高了乳化炸药的爆速，而且抵御了等离子体的压缩穿透作用。

Fumihiko Sumiya 等人用高速分幅摄影机观察了乳化炸药在有机玻璃管内爆轰时所发生的沟槽效应，结果发现管壁的粗糙程度对超前冲击波的影响较大，管壁越粗糙超前冲击波

的传播速度越慢,乳化炸药的爆轰越不受影响,在管内越不易发生沟槽效应。

研究表明,下列技术措施可以减小或消除沟槽效应,改善爆破效果:

(1) 化学技术:

- 1) 选用不同的包装涂覆物,如柏油沥青、石蜡、蜂蜡等;
- 2) 调整炸药的配方和加工工艺,以缩小炸药爆速与等离子体速度间的差值。

(2) 堵塞等离子体的传播:

- 1) 在炮孔中的每个药卷间插上一层塑料薄板或填上炮泥;
- 2) 用水或有机泡沫充填炮孔与药卷之间的月牙形间隔;
- 3) 增大药卷直径。

(3) 沿药包全长放置导爆索起爆。

(4) 采用散装技术,使炮孔内部充满炸药不留间隙,当然就没有超前的等离子层存在。

8.2.10 压力减敏

8.2.10.1 简述

大量实践表明,将乳化炸药用于毫秒延时爆破作业时,经常会遇到后爆的炮孔装药不完全爆炸或拒爆的情况,尤其是在炮孔间距较小、炮孔间的岩石比较软弱、水下爆破或有水的工作面实施爆破时最容易发生。这种现象被称作“压力减敏”,是指乳化炸药在较强的外压作用下,爆轰感度和爆炸威力下降的性能特征,主要表现为低速爆轰或局部爆轰(俗称半爆)、爆燃(即迅速燃烧)或者拒爆。

“压力减敏”通常被称作“受压钝化”,也有报道称“异常爆轰”、“降敏”等,聂树林称作“压力减敏作用(pressure desensitization)”。实验表明,受到的外压作用的强度不同,乳化炸药爆炸性能下降的程度有差别,“钝化”的概念只是表达了炸药钝感的含义,没有表达出钝感程度的意思,而“减敏”能够表述敏感度的减少过程,而且暗示了减小程度的意思,符合客观实际。

乳化炸药的压力减敏是由先引爆的装药产生的冲击波或应力波对尚未起爆的炮孔装药产生冲击压缩作用引起的,如果乳化炸药的抗压性能不高,尤其是抗动压性能不高,就更容易出现这种现象。动压指的是在极短时间内发生的动态压力,比如冲击波、应力波、压力脉冲等,在毫秒延时爆破中最为常见。例如,在竖井和巷道的直线掏槽循环以及掘沟爆破中,动压引起的问题最大(在竖井中任何岩石中的自然裂缝几乎总是被水充填着);煤矿采掘延时爆破作业中,质量合格的乳化炸药装药时常出现爆落煤或岩石能力降低、留残药、爆燃和拒爆等现象。静压作用下乳化炸药也会发生压力减敏现象,多发生在深水爆破和深孔爆破施工中。在深水中爆破时,当随着水深的增加静压力达到一定值时,水下的药包密度增大而使得爆轰性能下降或失去雷管起爆感度;在深孔爆破作业时,装药本身的重力使得炮孔底部装药的密度增加而感度下降,从而产生炮孔局部装药的压力减敏。

在经受静压作用时,乳化炸药的爆炸敏感性和爆炸能量所受到的影响,是比较容易测量的。但是,对于炮孔中的乳化炸药装药爆炸引起毗连炮孔中的后爆药包发生减敏的动压作用来说,测量起来难度极大,因为这与两个炮孔间岩体特性(这些特性可以在很宽的范

围内变化)密切相关。炮孔直径较小时,药包更容易遭受外压作用的影响。

乳化炸药的“压力减敏”带来的危害主要有:降低爆破效果、影响工程的进度和生产效率、留下安全隐患等。具体来讲,就是:(1)乳化炸药发生压力减敏之后,爆炸威力下降,用于破碎岩石的爆炸能量降低,大块率上升,无法达到设计的要求,达不到预期的爆破效果,严重时还可导致整个爆破工程失败;(2)延误爆破施工工期。装药发生压力减敏之后,尤其是拒爆时,要重新打孔装药,进行二次爆破,影响后续工作的进行,进而影响工程的进度和生产效率;(3)容易发生安全事故。处理盲炮有很大的危险性,尤其在水下处理盲炮极其困难,容易造成人身伤亡事故。另外,在煤矿井下爆破施工时,由半爆引起的药卷爆燃,有引爆瓦斯、煤尘等事故的可能。因此,乳化炸药的减敏现象影响到乳化炸药的进一步推广应用,已经引起国内外乳化炸药使用和研制者的高度重视。

目前已经对乳化炸药的减敏现象进行了深入的研究,并取得了进展。近20年来,国内外在该领域的研究内容可归纳为:压力减敏现象的辨识、调查和分析;静、动压作用下,乳化炸药爆轰性能变化及复原性的实验研究;爆破工艺与异常爆破关系;敏化剂和乳化剂对乳化炸药压力减敏的影响;涉及炸药压力减敏的理论探讨。

一种炸药的减敏意味着该炸药爆轰时的化学反应速率和反应程度降低。已经观测到发生压力减敏的炸药,产生更多的较黑的气体云雾,这表明发生了较低程度的化学反应。鉴定板上的痕迹或变形也表明来自压力减敏炸药的作用减小。

经验表明,能够产生压力减敏的炸药一般都是混合炸药,不管是粉状还是含水工业炸药都存在压力减敏问题。不同种类的工业炸药,产生压力减敏的机理是不同的,一般认为粉状工业炸药在受到很高的外界压力作用之后,密度增加是减敏的主要原因,但是含水炸药尤其是乳化炸药因其具有独特的内部结构,使得减敏机理变得比较复杂。

8.2.10.2 乳化炸药压力减敏的主要影响因素

总的来说,乳化炸药压力减敏的影响因素可以划分为爆破参数和组分配方两个方面。

A 爆破参数

大量实践和实验均显示,影响乳化炸药压力减敏的爆破参数主要包括炮孔间距和延期时间。美国矿山局的 Richard J. Mainiero 和 M. S. Wieland 等人研究发现炮孔间距是引起炸药压力减敏的主导因素。当炮孔间距为45cm时,拒爆频率为50%左右,当炮孔间距为60cm时,拒爆频率降低很多。因此,美国矿山局禁止爆破时炮孔间距小于60cm。

随着炮孔间距的增加,压力传递迅速降低。通过测量压力获得煤矿或硬岩中炮孔截面的压力分布图,得出压力幅值对炮孔间距的依赖关系可以表达为:

$$P = 0.91R^{-1.95} \quad (8-40)$$

式中 P ——炮孔中炸药爆炸的压力峰值, MPa;

R ——受压炮孔与爆轰炮孔间的距离, m。

解立峰测试的炮孔间距与乳化炸药压力减敏关系的数据列于表8-47,表中数据显示,炮孔间距小于35cm时,半爆和拒爆发生的频率为100%。

除了炮孔间距之外,采用延期秒量为25ms或50ms时,受试炸药的爆轰性能也会大大降低。Toshio Matsuzawa 等人研究认为,乳化炸药在动态冲击作用下,如果作用时间少于

250ms, 那么临界爆轰距离和延期起爆时间存在着一定的比例关系。解立峰测试的延期时间对乳化炸药压力减敏的影响的数据列于表 8-48, 不难看出延期时间为 25ms 时乳化炸药的减敏最严重, 测试的炮孔间距固定在 380mm。

表 8-47 炮孔间距的影响

炮孔间距/mm	半爆频率/%	拒爆频率/%	炮孔间距/mm	半爆频率/%	拒爆频率/%
约 200	100 (6/6)	100 (6/6)	约 350	85.6 (12/14)	35.7 (5/14)
约 250	100 (6/6)	100 (6/6)	约 400	8.3 (1/12)	0 (0/12)
约 300	100 (8/8)	100 (8/8)			

注: 所测炸药为珍珠岩敏化的 2 级煤矿许用乳化炸药, 用 1~3 段的 6 号覆铜外壳毫秒电雷管起爆, 爆破介质的硬度为 $f=2\sim3$ 。表中括号内的分子为发生次数, 分母为试验次数。

表 8-48 延期时间的影响

延期时间/ms	半爆频率/%	拒爆频率/%	延期时间/ms	半爆频率/%	拒爆频率/%
0	20 (1/5)	20 (1/5)	50	75 (6/8)	50 (4/8)
25	82.6 (19/23)	56.5 (13/23)	75	70 (7/10)	50 (5/10)

先起爆炮孔的爆炸冲击波, 在爆破介质中传播是不断衰减的, 因此炮孔间距对乳化炸药压力减敏的影响实际上是压力强度的影响。炮孔间距小, 后爆炮孔的乳化炸药受到的压力强度大, 反之就小。

B 组配方

组分中对乳化炸药压力减敏影响较大, 而且研究的比较多的主要有乳化剂和敏化剂两个方面, 以下分别介绍乳化剂和敏化剂对乳化炸药压力减敏的影响作用。

(1) 乳化剂方面。Mullay 等人在美国 4 933 028 号专利中透露, 乳化剂含量越高, 乳化炸药 (空心玻璃微球敏化) 的抗压能力越强。研究发现, 使用较大量的乳化剂可使乳化炸药在冲击载荷作用下, 保持其形态和微结构基本不变。相反, 则易使乳化炸药的密度增大, 微结构破坏, 造成药卷变硬。试验还表明, 乳化剂含量相同, 但种类不同或复合乳化剂的组合方式不同, 也会对乳化炸药的耐压性能产生影响。

颜事龙和刘义测试了不同乳化剂种类的乳化炸药的临界减敏距离, 研究了 Span-80、路博润和复合乳化剂分别对乳化炸药压力减敏的影响, 结果表明, 使用合适的复合乳化剂, 乳化炸药的耐压性能要优于用单一乳化剂的乳化炸药。

王尹军研究了 Span-80 含量以 1% 的增加量, 由 2% 依次增加到 5% 时, 乳化炸药的减敏度 d_i (该概念的引入和定义见以下表征方法部分) 与受压距离 l 的关系如图 8-58 所示。

不难理解, 越靠近坐标系左下角的关系曲线, 减敏度越小, 乳化炸药的抗动压性能较高。图 8-58 表明, 随着乳化剂含量的增加, 乳化炸药的抗压性能明显增

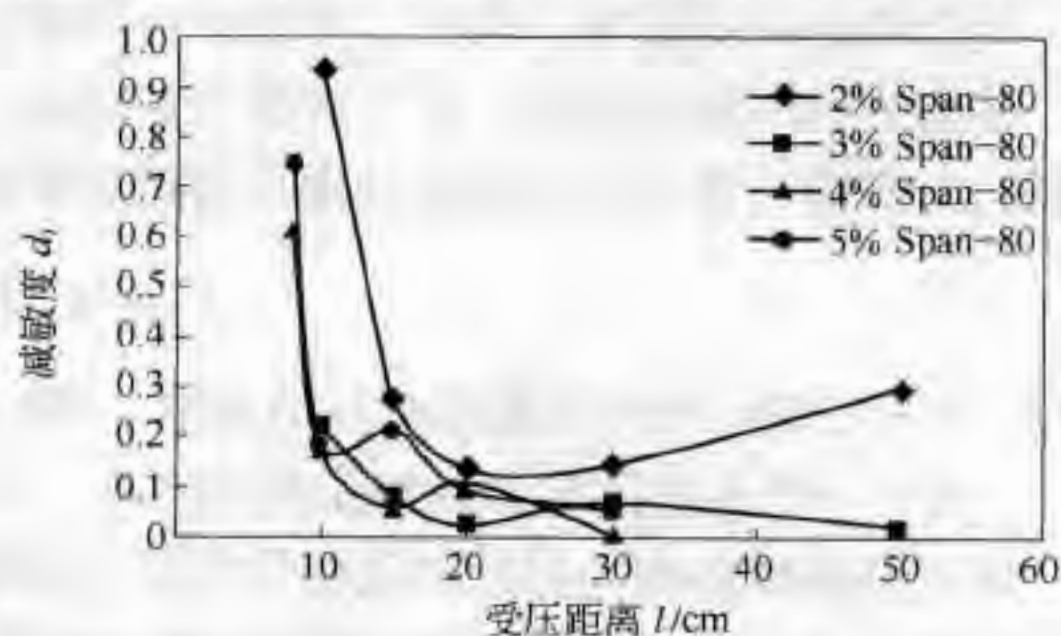


图 8-58 Span-80 含量不同的乳化炸药的减敏度 d_i 与受压距离 l 的关系曲线

加,但是当增加到一定程度时,再增加乳化剂的含量,炸药的抗动压性能反而下降。不难理解,对于不同种类的乳化剂来说,使得乳化炸药抗压性能最好的乳化剂最佳含量是不同的。

(2) 敏化剂方面。研究认为,乳化炸药的组分中最弱的一个组分的强度决定着炸药的耐压性。日本的青木章哲等人以含水炸药为研究对象,改变敏化方式(主要是化学发泡剂和玻璃微球互换)对其静力学特性值、传播在含水炸药的冲击波吸收特性,进行了系统研究,其结论是刚度增加的空隙载体有助于增强体系的抗压能力。为提高乳化炸药的抗压性能,20世纪90年代初期有人提出使用强度增加的空心微球(美国专利第4 474 628号),但价格昂贵,并且易造成乳化炸药的破乳。同时高强度的空心微球本身不能使炸药获得足够的感度,为达到抗压力减敏并保证足够的感度,也有人采用高强度空心微球和化学发泡的复合敏化方式。

聂树林所测试的乳胶基质足以经受至少100MPa的压力。测试结果表明,含有不同品种玻璃微球(GMB)的乳化炸药,被压死的压力大小差别很大。例如,含玻璃微球Q-CEL719的乳化炸药在压力约10MPa时被死压,含Q-CEL723的乳化炸药的压死压力约为20MPa,而含有玻璃微球B37/2000则可以经受100MPa的压力,其中前两种微球由PQ公司生产,第三种微球是3M公司产品。压死发生得很快,其时间周期小于10ms。

王尹军的测试结果为,在其他条件完全一致的情况下,膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药的临界减敏压力最小,化学发泡敏化的次之,玻璃微球敏化的最大。分析认为,膨胀珍珠岩具有不规则的外形和较多的棱角,在压力作用下,这些棱角对界面膜的损坏极大,使得乳化炸药的两相界面膜很容易被破坏,分散相液滴容易发生聚结变大、析晶,导致其爆轰性能变差。其次,由于膨胀珍珠岩的强度较低且其空隙是开放型的,在较低的外界冲击压力的作用下,便能被压碎,从而影响了正常起爆时热点的数量和温度。对于玻璃微球敏化的乳化炸药,由于玻璃微球具有一定的强度,在一定的压力范围内玻璃微球不易被压碎,所以玻璃微球敏化的乳化炸药表现出较好的抗压性能。

王尹军在相同的乳胶基质内,分别外加0.10%、0.15%和0.25%(质量分数)的H发泡剂,添加温度为50~60℃,研究了敏化气泡含量对乳化炸药压力减敏的影响。结果表明,随着发泡剂含量增大,乳化炸药的减敏度减小,如图8-59曲线所示。发泡剂含量增大,产生的敏化气泡相应增加,应该注意的是,当发泡剂含量增大到一定程度时,不仅气泡含量增加,气泡的体积也相应增加,这是由于气泡密度较大,相邻的气泡有可能合并而成较大的气泡。这说明,敏化气泡的含量和体积增加,均使乳化炸药容易发生压力减敏。因此,在满足正常的起爆感度和要求的爆炸威力的前提下,敏化气泡含量越少乳化炸药的抗压性能越好。

只从气泡本身的抗压强度来分析,无法解释其含量对压力减敏的影响。如果从气泡逃逸的角度分析,显然也是不合理的。因为气泡含量越多,受压后除了逃逸的,留在炸药内部的气泡会相应增多。因而,受到动压作用之后,气泡含量多的乳化炸药的爆炸威力,不会比气泡含量低的小,这点正好与上述实验结果相反。

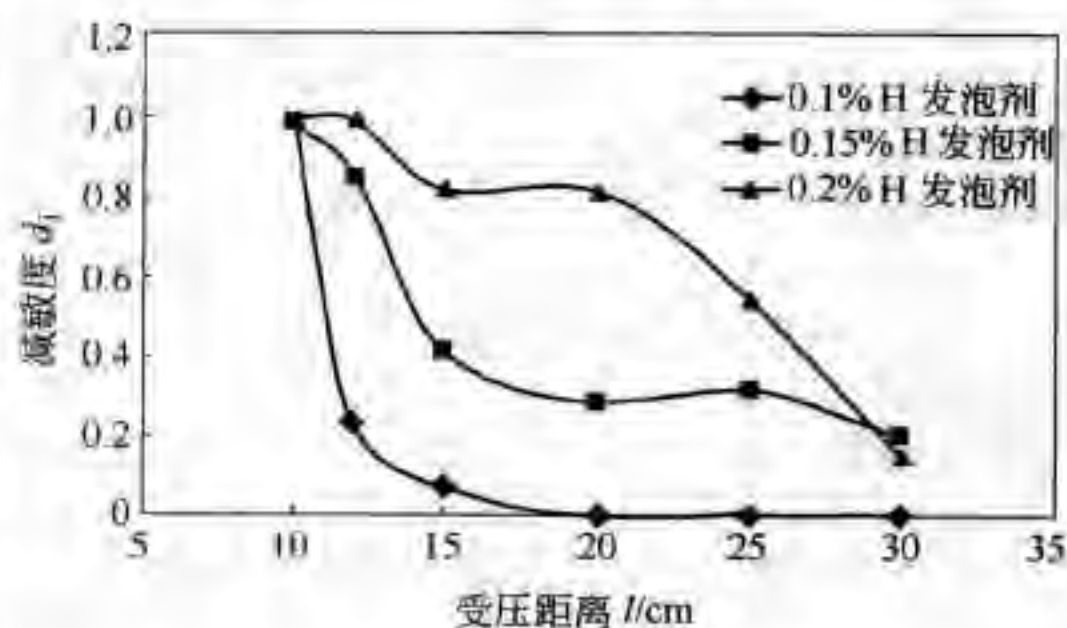


图 8-59 发泡剂含量不同的乳化炸药的减敏度 d_i 与受压距离 l 关系曲线

王尹军的测试结果表明,在相同的测试条件下水胶炸药的减敏度小于乳化炸药。这是由于水胶炸药的结构、组分和敏化方式与乳化炸药的差异造成的,各组分借助于胶凝剂和胶联剂成为凝胶状,在受到冲击波的强大作用后胶联断裂,炸药由胶状变为糊状,与此同时,肉眼可见多数珍珠岩颗粒明显被破坏。虽然由胶状变成糊状,但是各个组分基本没变,在短时间内液相和固相不会分离。水胶炸药的敏化主要靠硝酸甲胺,而硝酸甲胺是液态,遍布于水胶炸药之内,正常情况下当水胶炸药被起爆时,先由膨胀珍珠岩形成热点,硝酸甲胺被激发后发生爆炸进而将水胶炸药引爆。在冲击波作用下硝酸甲胺不易遭到破坏,因而当水胶炸药被起爆时,只要有少量的珍珠岩(甚至是遭到破坏的珍珠岩)存在,能够提供少量热点,硝酸甲胺就会被激发,起到敏化作用,正是由于这种组成结构和敏化方式,使水胶炸药的抗压性能优于乳化炸药。

(3) 静压力对乳化炸药减敏的影响和爆轰复原性。解立峰分别测试了6种炸药在水压下爆轰性能的试验结果,以及压力释放后的爆轰情况,结果列于表8-49和表8-50。从表8-49和表8-50中的爆炸情况可以看出,珍珠岩敏化的RMJ-Ⅲ型乳化炸药的爆炸情况较差,该炸药储存3个月后的压力作用极限为 $19.6 \times 10^4 \sim 29.4 \times 10^4 \text{ Pa}$,储存5个月后压力达到 $6.4 \times 10^4 \sim 9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时即出现半爆或拒爆现象;化学发泡的乳化炸药的极限压力为 $39.2 \times 10^4 \sim 49.1 \times 10^4 \text{ Pa}$;铵梯炸药的极限压力为 $34.3 \times 10^4 \sim 44.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。

表 8-49 乳化炸药在水压下的爆轰性能试验结果

炸药种类	储存期/d	爆速/ $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	压力/Pa	加压时间/min	试验次数	爆炸情况
RMJ-Ⅲ型乳化 炸药,珍珠岩 敏化	90	3.8	$\geq 2.9421 \times 10^5$	10	4	拒爆
	90	3.8	1.9614×10^5	5	4	爆轰
	150	3.68	1.9614×10^5	5	2	拒爆
	150	3.68	9.807×10^5	5	2/2	爆轰/拒爆
	150	3.68	6.375×10^5	5	1/2	爆轰/半爆
RYG型高威力 乳化炸药,化学 发泡	90	4.67	3.9282×10^5	5	3	爆轰
			4.9035×10^5	5	3	爆轰
			5.8842×10^5	5	1/2	半爆/拒爆
RM-I型乳化 炸药,化学 发泡	90	4.25	3.9228×10^5	5	3	爆轰
			4.9035×10^5	5	3	爆轰
			5.8842×10^5	10	1/2	半爆/拒爆
RM-II型乳化 炸药,化学 发泡	90	4.12	2.9421×10^5	10	3	爆轰
			3.4325×10^5	5	3	爆轰
			3.9228×10^5	5	2/2	半爆/拒爆
RM-Ⅲ型乳化 炸药,化学 发泡	90	3.95	2.9421×10^5	5	3	爆轰
			3.4325×10^5	5	3	爆轰
			3.9228×10^5	5	2/1	半爆/拒爆
AM-2K铵梯 炸药	90	2.70	2.9421×10^5	5	3	爆轰
			3.9228×10^5	5	2/1	半爆/拒爆
			4.9035×10^5	5	1/2	半爆/拒爆

表 8-50 压力释放后炸药的爆轰情况

炸药种类	爆速/ $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	压力/Pa	加压时间/min	释压时间/min	试验次数	爆炸情况
RMJ-Ⅲ型 乳化炸药	3.78	1.47106×10^6	5~30	10	5	爆轰
RM-Ⅱ型 乳化炸药	4.12	1.17684×10^6	10	10	4	爆轰
RM-Ⅲ型 乳化炸药	3.95	1.17684×10^6	10	30	4	爆轰
AM-2K 铵梯 炸药	2.70	4.4131×10^5	2	5	3	爆轰
	2.70	5.8842×10^5	4	5	3	半爆
	2.70	9.8070×10^5	4	5	3	拒爆

注：释压时间指的是乳化炸药受压后从水中取出，在空气中放置一定时间使压力释放后再行起爆的时间段。

表 8-50 中数据还表明，乳化炸药的复原性远比粉状铵梯炸药要好。相比之下，乳化炸药似乎有些弹性，一旦压力解除爆炸性能在一定程度上能够复原，爆速比加压前降低了 6% 左右，爆轰性能的复原需要至少 1s 的时间，而粉状铵梯炸药却不具备这一特性。

分析认为，乳化炸药在受到外界静压作用时，油膜发生收缩变形，水相和油相平衡遭到破坏，同时界面上的敏化气泡受到挤压和压缩，并有一小部分逸出，如果是膨胀珍珠岩会有一部分被压碎。因此，在受压状态下的乳化炸药爆轰性能下降，当压力解除后由于被压缩的气泡体积恢复，爆炸性能会有一定程度上的复原。

聂树林将气泡折合成氮气，对气泡敏化的乳化炸药动态压死和爆轰性恢复的过程，进行了计算机模拟。在该模拟中，起爆机理被假定为气泡周围乳胶基质的黏滞热和气泡绝热压缩所致温升，热点的临界温度确定为 300°C 。

压死过程的模拟结果如图 8-60 所示，在预压过程中氮气泡的半径和温度的变化为，开始半径减小很快，但随后较为缓慢，而温度先增长后降低，这是由于热量传向乳胶基质所致。在受压 1ms 之后，可发现半径和温度下降非常慢。20ms 之后，不再有大的下降。图 8-60 还显示，靠近氮气泡的乳胶基质单元由于黏滞热及从氮气泡中获得热量首先升温，但因其对其他温度较低单元进行传热，

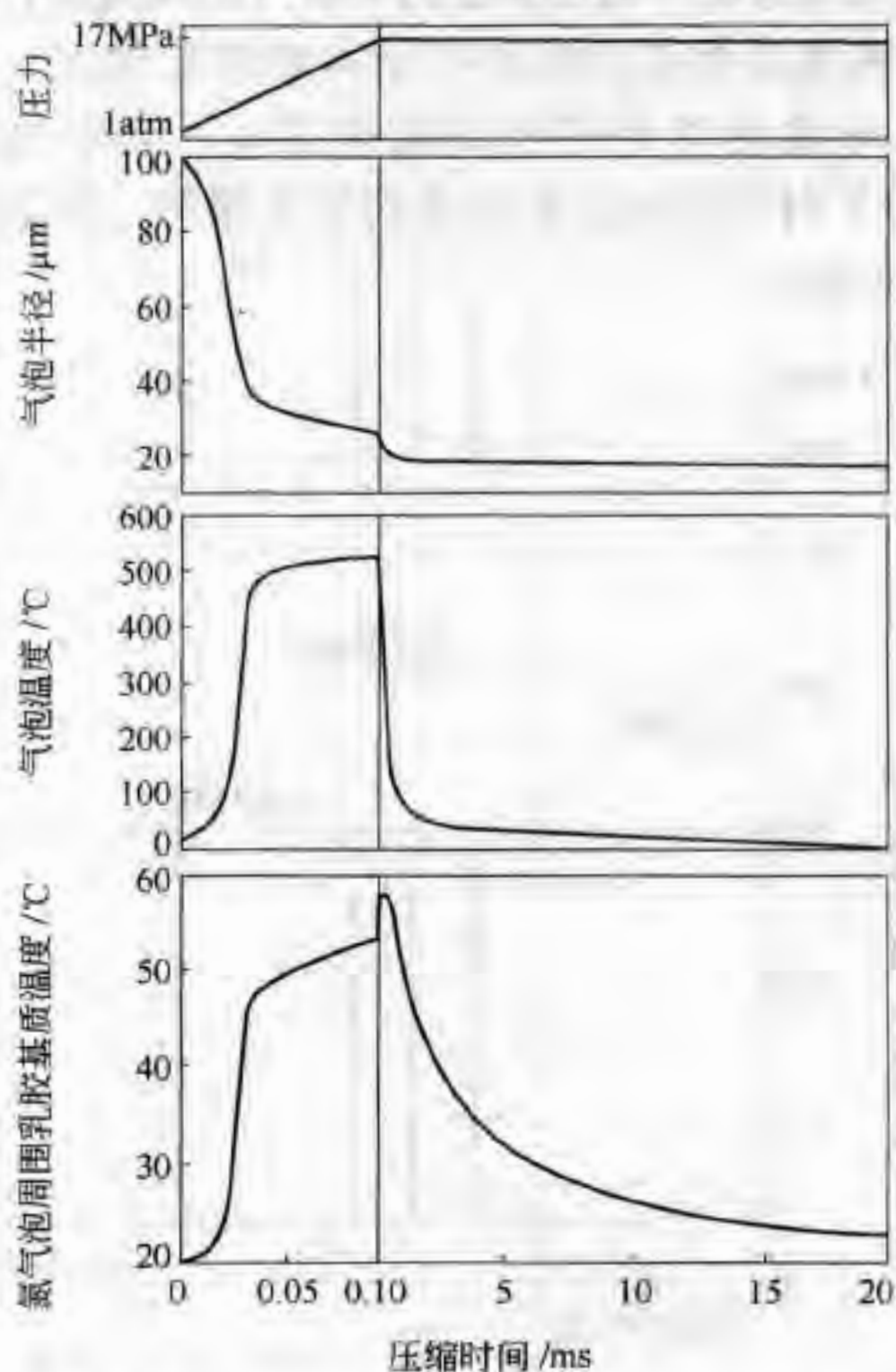


图 8-60 因预压力所致 N_2 气泡半径和温度及其邻近乳胶基质温度的变化

(上图显示了预压过程中相应压力分布(注意与时间刻度联系使用), $1\text{atm} = 10.1325\text{kPa}$)

温度随后降低。

如果炸药在压缩过程中被起爆药包引爆的话,由于起爆瞬间氮气泡的不同状态及不同基质温度,冲击将在乳胶基质中诱发不同的温度。因此,基于模拟的结果,聂树林认为气泡尺寸缩小是压死的主要原因。

图 8-61 为预压过程中氮气泡附近乳胶基质单元的冲击诱导温度(基质中的最高温度)如何随等待时间的增大而减小的。按照该图,炸药压死的等待时间大于 3ms。

当预压力解除,气泡将膨胀。此时,如果炸药被引爆,乳胶基质中将会被诱发一新的温度。图 8-62 显示压力解除后,氮气泡附近乳胶基质单元中的冲击诱发温度。据图 8-62,炸药在压力解除 50ns 后可重新爆轰。实际上,爆轰恢复的直观时间为 50ns,再加上外部和内部压力释放所需的时间,这种压力释放所需要的时间为 10ms 的数量级。在这种情况下,50ns 可以忽略不计。因此,整个的恢复时间由外部和内部压力释放所需时间来决定。一旦外部和内部压力释放了,炸药又可恢复爆轰。这种现象已在爆破实验中观察到。

(4) 实验观察。张寒虹等人利用电爆炸装置对二级煤矿乳化炸药试样实施动态加载,试样均匀地涂在有机玻璃板的中心并压成薄层,加载后再用显微镜观测其微结构的变化情况。10 ~ 20mg 乳化炸药试验的结果显示,充电电压为 26kV 时试样的分散相液滴发生聚结,形成毫米

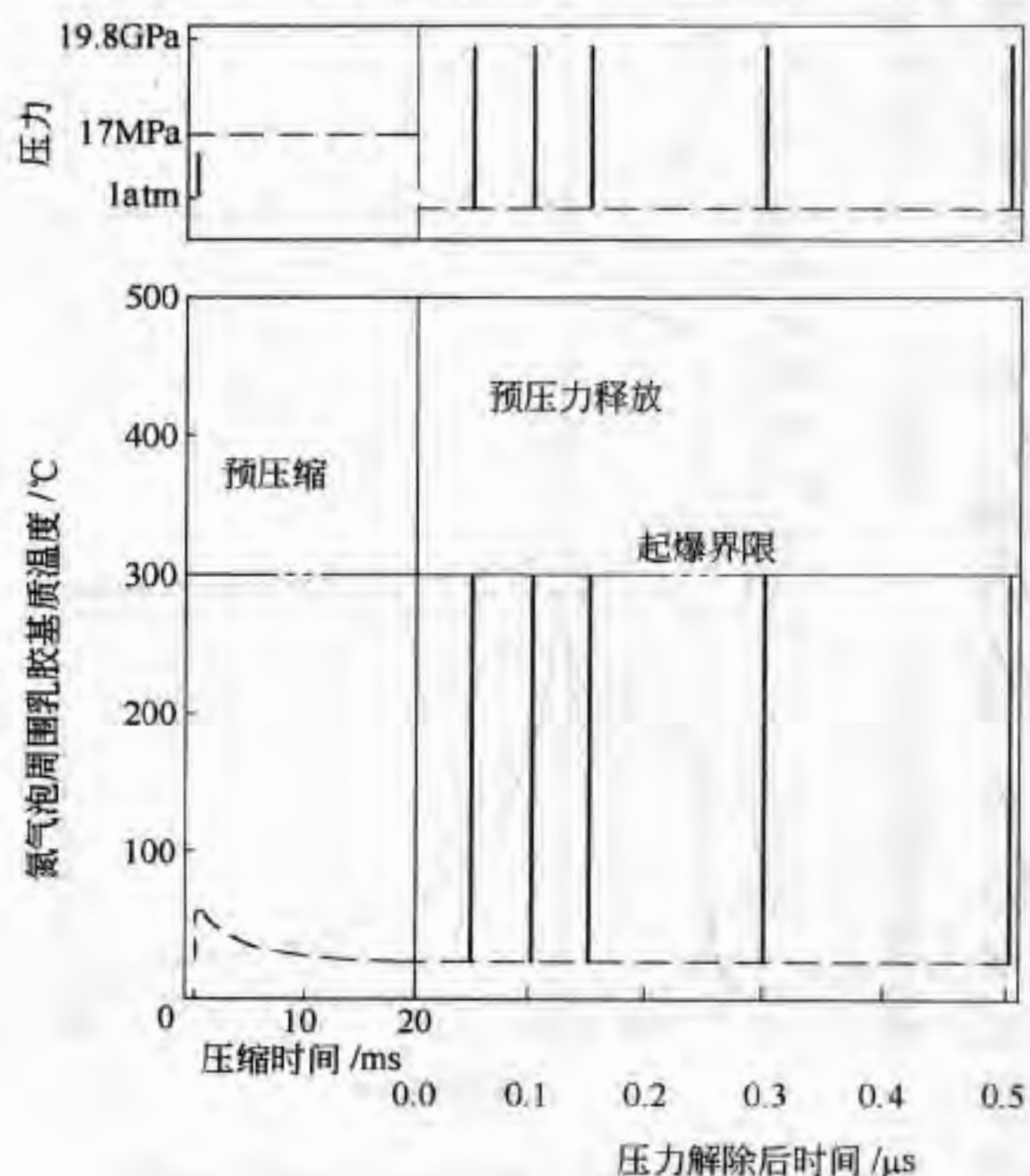


图 8-61 不同等待时间下用起爆药包起爆时对氮气泡周围乳胶基质单元所诱发的温度
(上图为相应的压力分布,虚线对应预压)

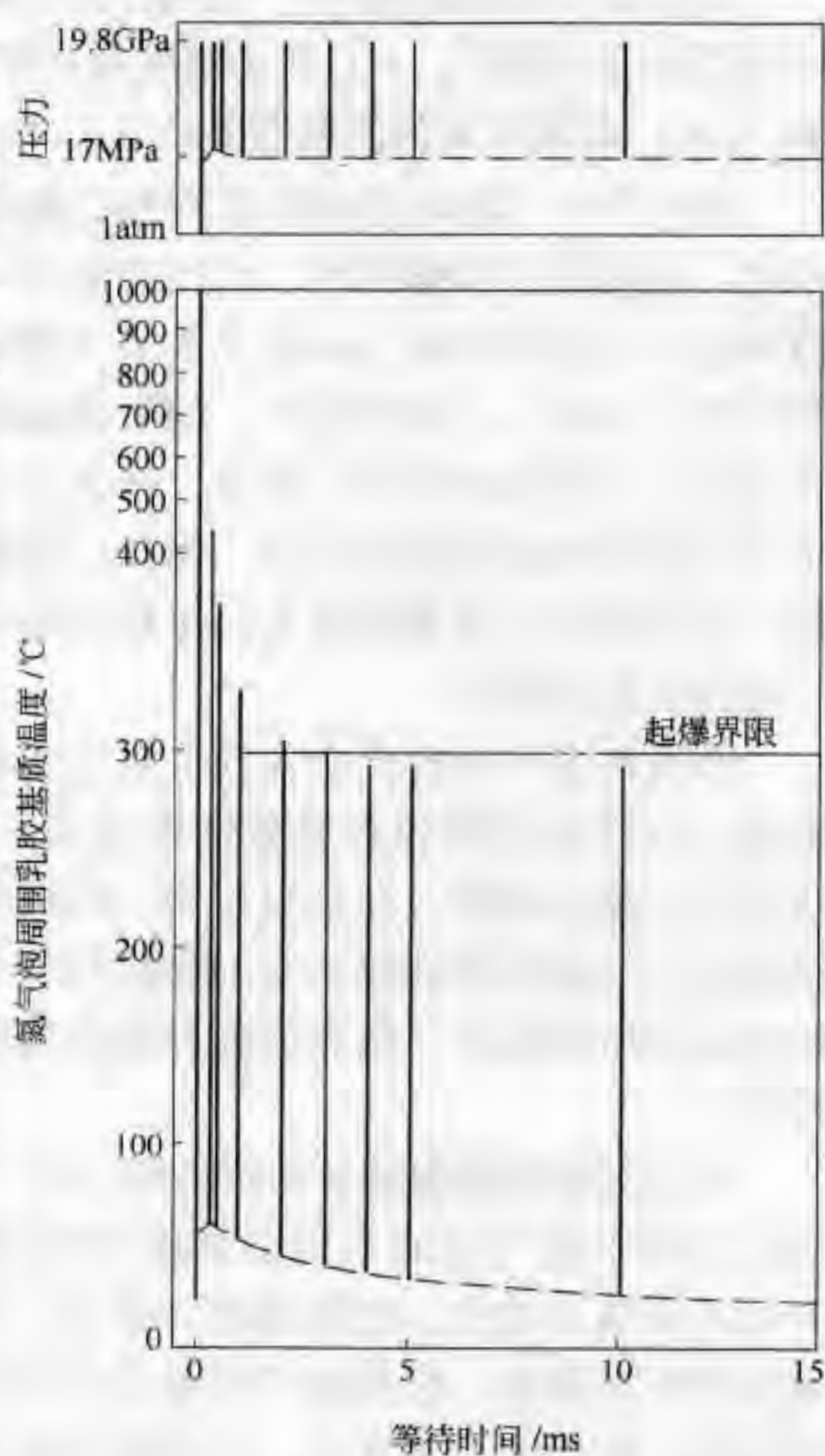


图 8-62 不同时间下用起爆药包起爆时对氮气泡周围乳胶基质单元所诱发的温度
(上图为相应的压力分布,虚线对应预压和压力释放,注意与时间刻度结合使用)

量级的液珠，液珠内产生大量晶体。在中心附近，液珠的平均尺寸和结晶的平均密度最大，生成结晶的面积约占药样面积的80%。在药样的边缘，没有结晶生成，但分散相液滴发生聚结。当电压降低时，生成结晶的面积减小，密度降低。电压为16kV时，结晶的液珠面积约占药样面积的20%。当电压进一步降低到13kV时的现象与16kV时的类似。对用厚度为3mm的钢圈围起的6g炸药进行冲击实验时，结果为充电电压25kV时发现其中散布着许多小块晶体，尺寸在 $10\mu\text{m}$ 量级。显然，冲击载荷作用造成乳化炸药的微结构破坏。在外界压力作用的最初 $300\mu\text{s}$ 时，体系已大面积结晶。

V. Krishna 等人对乳化炸药冲击性能的试验研究采用图8-63所示试验装置，发现了乳化炸药试样薄层在受到冲击作用 $300\mu\text{s}$ 后，开始出现结晶，冲击作用 $600\mu\text{s}$ 后，试样基本全部结晶。其他研究也显示了相似的结论，即乳化炸药在非常强的应力作用下，会有半数以上的结晶析出，且该种状态下的结晶生长规律与乳化炸药自然存放情况下结晶规律相同，也是以直径与内相粒子直径相近的棒状形式生长。一般地说，当乳化炸药中结晶增加到30%体积时，爆速值开始下降，增加到60%体积时，失去起爆感度。因此，这种结晶的生长和发展必将导致乳化炸药起爆感度降低。

8.2.10.3 表征方法

对于乳化炸药压力减敏的表征，以往的方法主要有两种，一种是用“拒爆率”和“半爆率”等计数统计来表示，另一种是用临界压死距离或临界压死压力等概述来表示。第一种方法可以方便直观地表示出炸药发生压力减敏的难易程度，但由于“半爆”发生时，有时可能接近于拒爆或全爆，很难分辨清楚，而且就“半爆”本身而言也有程度大小的差别，显然接近于全爆的半爆比接近于拒爆的半爆的爆炸反应程度大一些，而将它们统一划归到“半爆”的范畴里，显然是不合理的，因此第一种表征方法比较粗糙。

在工程实践和实验研究中，都发现炸药的压力减敏与药包间距（或炮孔间距）关系很大。如果间距过小，受压装药就会被压死，表现为拒爆。因此，人们用临界距离来表述药包被压死的炮孔间距。这种表征方法也容易被人们接受。但是往往给人们一种印象，就是炸药的压力减敏与炮孔间距之间的关系存在一个临界点，当间距小于该点时受压药包会一下子被压死，而大于该距离时就不存在压死的问题了。实验表明，乳化炸药从发生压力减敏到被完全压死存在一个过渡阶段，不存在临界点，即炸药的压力减敏程度随着药包间距的减小而逐渐增加，从发生减敏到被完全压死是一个连续变化过程而不是一个突跃过程，这与客观实际是相符的，也说明了减敏度概念的合理性。乳化炸药压力减敏与受压距离的关系，整体上可以描述为：当药包间距大于炸药的殉爆距离时，随着药包间距的增加，炸药被压死的可能性逐渐减小，但是不同程度的半爆现象依然存在；随着药包间距的进一步增大，炸药的压力减敏越来越不明显，直至消失。王尹军做了大量的测试，结果均表明，在较近的受压距离范围内炸药的减敏度下降速度很快，而在远距离范围内，减敏度下降趋势变缓。

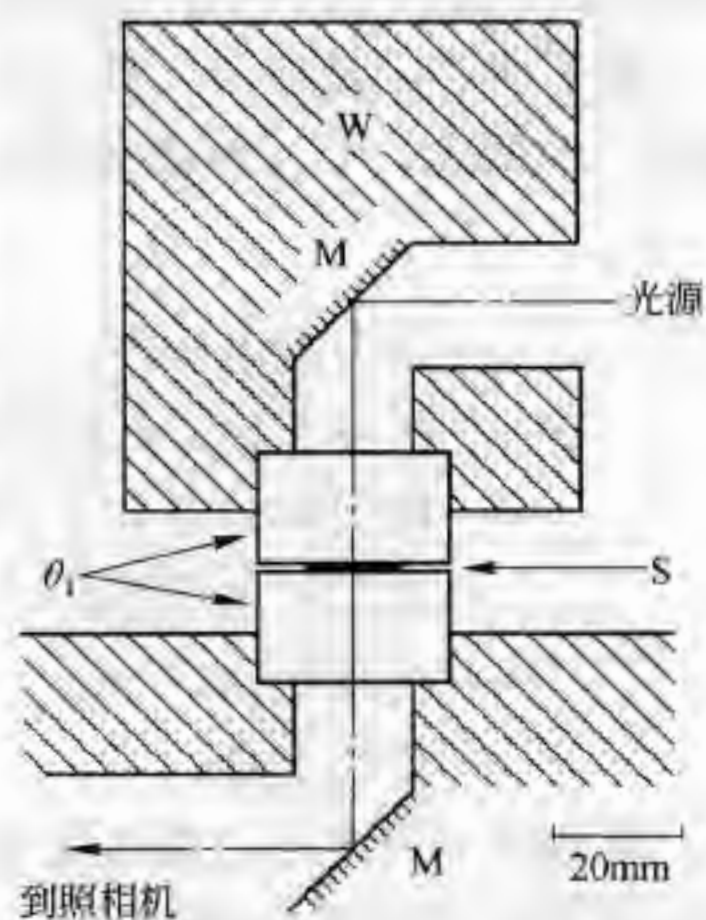


图 8-63 冲击性能测试装置
W—落锤； θ_1 —玻璃板；M—镜子；
S—试样上部的玻璃板与落锤相接触

可见,用临界距离一个概念难以正确表述压力减敏与药包间距之间的关系。基于此,王尹军提出了临界压死距离和临界减敏距离,用前者来表述炸药从发生减敏到被压死的距离界限,后者来表述炸药从未减敏到减敏的距离界限。如果小于某个药包间距时,炸药被压死的可能性大、而大于这个距离时被压死的几率小,则定义该距离为该炸药的临界压死距离。同理,当小于某个药包间距时半爆现象比较严重,大于该距离时炸药的减敏不明显,则定义该距离为临界减敏距离。临界减敏距离大,表明炸药容易发生压力减敏,临界压死距离大则表明炸药容易被压死。用这两个概念来描述炸药的的压力减敏与药包间距之间的关系更加合理,将炸药由未减敏到减敏再到被压死的全过程刻画了出来。

为了能够定量地表征乳化炸药的的压力减敏,王尹军引入了压力减敏程度(本书简称减敏度)的概念,利用冲击波峰压按照式(8-41)计算:

$$d_i = (p - p_l) / (p - p_0) \quad (8-41)$$

式中 d_i ——压力减敏程度,无量纲;

p ——次发药包未受压时的冲击波峰压, MPa;

p_0 ——相同实验条件下雷管的冲击波峰压, MPa;

p_l ——次发药包受压后冲击波峰压, MPa;

l ——受压距离, cm;

i ——炸药编号。

药包由1发8号工业电雷管引爆,因而不问药包有没有发生压力减敏,其爆炸冲击波总包含着1发雷管的贡献,即 p 和 p_l 中包含有 p_0 。当药包被压死时,仅是1发雷管爆炸,因此 $p_l = p_0$,由式(8-41)可知此时 $d_i = 1$;当药包未发生减敏时, $p_l = p$,由式(8-41)得 $d_i = 0$ 。通过式(8-41)将乳化炸药的的压力减敏程度 d_i 值归零,即 $0 \leq d_i \leq 1$, d_i 值的大小反映了乳化炸药发生压力减敏的难易程度,其值越接近于1,减敏度越大,从而将压力减敏的表征数量化,更能够反映该现象的本质特性。减敏度值越小乳化炸药越不易发生压力减敏,抗压性能就越好。

由于 p 和 p_0 均为多次实验的平均值,因此测试的 p_l 值有时会出现大于 p 或小于 p_0 的情况,这样就造成了 $d_i < 0$ 或 $d_i > 1$ 的计算值,这种情况下 d_i 值分别取0和1,因为此时的乳化炸药或者完全爆炸或者已经被压死,这样处理的结果是符合客观实际的。

8.2.10.4 压力减敏机理

相对于粉状硝铵炸药而言,乳化炸药具有较强的抗压力减敏能力。众多的研究资料认为:乳化炸药中气泡或气泡载体在压力作用下的逃逸或破碎是减敏产生的重要原因,青木章哲等人通过系统考察含水炸药的力学性质,从理论上阐述了含水炸药中所含气泡或气泡载体的种类和含量对体系各种力学特性值的影响。聂树林认为在预压过程中,乳胶基质向里流入气泡中,这种流动导致乳胶基质本身黏滞温升和对气泡的压缩,气泡体积减小,气泡温度因而升高并高于其周围的基质。因此,所产生的热量从气泡散逸到乳胶基质中。这种热量的散失将使气泡温度降低,倘若压力没有下降的话,气泡体积将降低。当气泡处于低温和细小状态时,炸药被起爆的话,由于黏热温升及气泡压力不足,炸药可能不会被引爆。但是,气泡载体的破坏只是问题的一个方面,因为乳化炸药是一种高内相比的特殊的W/O型乳化液,在压力作用下将会产生复杂的微结构变化,单纯地将乳化炸药的的压力减

敏现象归结为气泡或气泡载体的破坏难以解释这种现象产生的全过程。

研究认为,爆炸应力波作用后,首先使炸药乳化液结构受到扰动或破坏,造成体系中氧化剂与还原剂的接触面积缩小,气体产物渗透和扩散受到妨碍,化学反应区完成反应时间延长、宽度增加,径向膨胀波引起的能量损失加大,导致乳化炸药感度降低、爆速下降,接着敏化气泡也遭到破坏,造成起爆“热点”减少,直至爆轰反应中断。

王尹军对比研究了乳胶基质和乳化炸药的应力减敏,结果表明乳胶基质的减敏度明显小于乳化炸药。实验中发现,乳胶基质受到冲击波作用之后,其表面的一薄层乳胶基质颜色明显变白,而中心部分肉眼看不出有什么变化,这表明靠近表面的乳胶基质的油包水(W/O)型微结构遭到破坏,即破乳。不仅如此,如果在乳胶基质内部放置一个固体杂物或者包含有较大气泡,则在杂物或气泡与基质的接触面的乳胶基质颜色也会变白。这说明在冲击波作用下乳胶基质的破乳不仅与冲击波强度有关,还与界面有关。分析认为,W/O型结构本身不易遭破坏,敏化剂的加入在乳化炸药内部引入了大量的微小界面,使得乳胶基质破乳变得容易了。乳化炸药受到冲击波作用后,药包内部和表面颜色整体上发白,而且分布很均匀就证明了这点。这就是乳胶基质的减敏度小于乳化炸药的原因所在。除了提供界面外,微球本身在强大的冲击波作用下可能发生破裂,碎片的喷射和压缩气泡的温度升高,都有可能促进了破乳的进行。

气泡的含量越大,总表面积越大,破乳的乳胶基质所占比例升高;另一方面在冲击波的冲击压缩作用下,气泡容易沿着波阵面传播的方向产生位移,由于密度的差异,波阵面上的乳胶基质还有向气泡内部喷射的趋势,气泡的迁移和微射流的产生均与气泡的含量有关系,这两方面就是气泡含量增大乳化炸药的减敏度增加的原因。乳化剂的含量会影响到乳化炸药分散相粒径的大小和界面膜的厚度与强度,因而,应该从内相粒径和界面膜两方面来分析减敏机理。

基于大量的实验研究,针对乳化炸药的应力减敏机理,王尹军提出了“小包”构想和气泡迁移理论,它们是一套理论的两个方面,相互既有联系又有区别,前者主要适用于空心玻璃微球敏化的乳化炸药,后者主要适用于化学气泡和膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药。敏化剂的破坏不是应力减敏的主要原因,因为敏化剂在乳化炸药内受到乳胶基质的缓冲和保护作用,破坏程度比纯粹的敏化剂受压后小得多,实验表明乳化炸药的黏度越小敏化剂的破坏作用越小。

“小包”构想的具体内容为,冲击波在炸药内传播时与敏化剂颗粒的微界面相互作用,位于敏化剂颗粒周围的较大的乳胶粒子的界面膜首先破裂,致使相邻的两个或几个乳胶粒子聚合成形状不规则的体积增大的乳胶粒子,导致内相的硝酸铵发生部分析晶。由于破乳的乳胶粒子只存在于敏化剂颗粒周围,将其包裹在中心,形成一个微型的“包子”结构,敏化剂颗粒相当于“包子”的馅儿,破乳的乳胶粒子相当于“包子”皮,这种结构被命名为“小包”。处于核心部位的气泡载体,可能已经破坏也可能完好无损。“小包”内破乳的乳胶粒子还没有完全分裂为两相,而是以大直径不规则形状存在,其界面膜已经不完整,夹杂着析晶出来的硝酸铵,性能很不稳定,随着时间的推移界面膜进一步破坏,内相进一步析晶,直到完全失去雷管起爆感度。而“小包”外边是未遭破乳的乳胶粒子,所有的“小包”都嵌在未破乳的乳胶基质中间,彼此之间被分隔开来,对“小包”内部已破乳的乳胶粒子的析晶过程,起到阻止、延缓的作用,因此发生应力减敏而未被压死的药

包,尚能存放一段时间后,才失去雷管起爆感度。“小包”的数量与气泡载体的数量相对应,在乳化炸药内分散得比较均匀。尽管“小包”与“小包”之间是未破乳的乳胶基质,但灰白色的“小包”使得发生压力减敏后的乳化炸药药包,整体上的颜色发白。如果“小包”的尺寸很大,彼此之间就不存在未破乳的乳胶基质,此时的乳化炸药减敏度极大。

“小包”内破乳的乳胶粒子的尺寸增加,使得氧化剂和还原剂的接触面积减小,不利于爆炸反应的激发和传递。粒径增加越多,爆炸性能下降程度越大。“小包”构想的关键并不是局部破乳,而是破乳的乳胶粒子对敏化剂颗粒的包裹效应,相当于在“热点”周围设置了一层钝感物质,在本身的爆轰感度下降的同时,阻隔了“热点”向未破乳的乳胶粒子的热传递。

Trable 规则认为,同一乳化剂在低浓度时,表面张力的降低效应与浓度成正比,但是,达到饱和吸附后在定温下再增加用量,不会降低表面张力。乳化剂浓度决定了界面的大小进而决定了分散相粒子的大小。这说明当乳化剂的含量较低时,形成的乳胶基质粒子直径较大、界面膜强度低,而含量增加时,粒径减小、界面膜强度增加,不易形成“小包”。因而,乳化剂含量适当增加时,乳化炸药的减敏度减小,而当含量进一步增加时,由于界面膜上乳化剂已经达到饱和,乳化炸药的减敏度不再减小,甚至有所回升。

研究表明对于同一乳胶基质来说,用不同方式敏化,乳化炸药具有不同的减敏度,这主要是由于“小包”的形成及其大小与敏化剂的颗粒大小和外表面有一定关系。比如,膨胀珍珠岩的形状没有玻璃微球规则,加上内部有大小不一、形状各异的细小空腔,使得与冲击波作用过程更加复杂,其周围的乳胶基质破坏的更严重,因而相同的乳胶基质用珍珠岩敏化时减敏度较大。当然,敏化剂颗粒的抗压性能对压力减敏也有较大影响,但不是主要的因素(如前所述)。传统的研究报道一般认为,敏化剂的强度较大时,乳化炸药的抗压性能就较好。但王尹军经过一系列的研究后,认为敏化剂对乳化炸药压力减敏的影响,不单纯是敏化剂的强度所致,而是多个因素的综合作用结果。

8.2.10.5 防护措施

乳化炸药压力减敏的防治,可通过爆破参数的合理选择和耐压产品的研制予以解决,爆破参数的调整受到爆破作业方式的限制,耐压产品的研制就成为防治的关键技术途径。

为了保持乳化液结构在动压作用下的稳定,选择的乳化剂应兼顾粒子分散度和界面膜强度。实际运用中应注意避免乳化剂由于原料原因可能产生的“疏松”而使界面膜强度受损,或高分子乳化剂长链形成的脆性凝胶结构而不耐剪切。

除了选择合适的乳化剂和用量之外,确定敏化剂的用量和均匀分布也是个重要措施,例如,滕威采用超细 H 发泡剂(180~200 目或 74~89 μm),将 0.1%~0.2% 的该发泡剂均匀混合在一种以水为主的溶液中,这样配制的发泡剂母液,不但输送方便而且能与基质均匀混合,使气泡均匀、连续不断地加入,所制备的乳化炸药不容易发生压力减敏或压力减敏程度较小。

另外,乳化炸药的其他组分,如水分含量、油相材料、氧化剂等也对其压力减敏有一定的影响作用,在研制乳化炸药配方时,应引起注意。

8.2.11 乳化炸药爆炸性能的其他影响因素

8.2.11.1 密度调整剂添加工艺的影响

(1) 密度调整剂的混合温度。表 8-51 为空心玻璃微球的混合温度对乳化炸药爆炸性

能影响的测试数据,从表中数据看出,玻璃微球与乳胶基质的混合温度控制在 90°C 以下为宜。对于其他类型的密度调整剂,最佳的混合温度均有差别,尤其是化学发泡的方式对混合温度的要求更高,主要考虑乳胶基质的黏度,因为黏度决定着混合的难易程度、混合的均匀性和敏化的效果。

表 8-51 混合温度对爆炸性能的影响

微球牌号	混合温度/ $^{\circ}\text{C}$	炸药密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	殉爆距离/ cm
B23/500	52	1.15	4911	10
	72	1.17	4975	12
	90	1.15	4834	8
	104	1.18	4810	6
C15/250	55	1.15	4774	12
	71	1.14	4985	12
	85	1.18	4724	8
	106	1.14	4693	4

据文献报道,珍珠岩的添加温度控制在 $(60\pm 5)^{\circ}\text{C}$,敏化效果较好,试验数据列于表 8-52。若温度过低,基质较硬,加入并掺和珍珠岩时,容易将之挤破,影响产品性能;若温度过高,加入珍珠岩时,易使封闭气体产生热膨胀,或胶体掺入珍珠岩颗粒内,降低敏化效果,使得性能下降。表 8-53 是另一组测试数据,和表 8-52 中的数据有相似的规律性。

表 8-52 敏化温度对乳化炸药性能的影响

珍珠岩加入量(质量分数)/%	敏化温度/ $^{\circ}\text{C}$	殉爆距离/ cm	爆速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	猛度/ mm
3.0	≤ 50	8	4211	13.0
3.0	55	8	4635	
3.0	60	7	4726	15.0
3.0	65	8	4627	15.0
3.0	≥ 70	8	3828	11.7

注:膨胀珍珠岩的掺混时间均为 $3\sim 4\text{min}$ 。

表 8-53 敏化温度对乳化炸药性能的影响

乳胶体温度/ $^{\circ}\text{C}$	80	75	70	65	60	55	50	45
炸药密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.30	1.31	1.23	1.19	1.14	1.08	1.10	1.12
爆速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	拒爆	半爆	3300	3800	4500	4700	4500	4500
殉爆距离/ cm			6	8	9	9	9	9
猛度/ mm			9.8	15.2	17.0	17.4	17.6	17.6
储存期/d			30	180	270	270	270	270
有效利用率/%	8.9	8.8	17.8	23.4	36.8	40.8	37.4	34.1

注:试验中珍珠岩、乳胶体质量、掺混时间均相同。

(2) 密度调整剂的掺混时间。掺混时间对乳化炸药性能也有显著的影响，掺混时间过短不能保证混合的均匀性，反之对密度调整剂和乳胶基质都会产生破坏作用，尤其是膨胀珍珠岩。掺混时间越长，珍珠岩被破碎的几率越大，有效利用率降低。

为达到既不使较多的珍珠岩遭破坏，又能混合均匀的目的，掺混时间根据乳胶基质的硬度不同而适当改变。乳胶基质的硬度除了与温度有关外，主要受配方中的油相材料影响，采用不同的油相材料，乳胶基质呈现出不同的硬度。掺混时间对乳化炸药性能影响的试验测试数据，列于表 8-54。另外，搅拌装置的结构、工作方式也对珍珠岩与乳胶基质的混合效率有影响。

表 8-54 掺混时间对乳化炸药性能的影响

掺混时间/s	30	60	90	120
炸药密度/g·cm ⁻³	不均匀	1.14	1.18	1.20
爆速/m·s ⁻¹		4500	4600	4800
殉爆距离/cm		9	9	8
有效利用率/%		30.9	24.8	21.9

注：乳胶体质量、温度、珍珠岩质量及粒度均相同。

(3) 密度调整剂的密度。表 8-55 列出了膨胀珍珠岩的密度对乳化炸药性能影响的试验测试数据，由表中数据可知，膨胀珍珠岩颗粒小，密度大，有效利用率、乳化炸药的猛度、殉爆距离和爆速等都增大。如果密度太大，灰质较多，有效气泡减少，加入到炸药中的相对微粒数量较少，炸药密度大，感度低，爆炸性能差，药态软且黏手。为保证炸药所要求的密度，必须增加珍珠岩的加入量，炸药成本相应提高，而且储存期短，质量不稳定。若密度太小，珍珠岩颗粒大，易遭到机械作用而破碎，敏化质量不稳定。因此，选用适宜密度的珍珠岩，对产品的药态、爆炸性能、储存期等均有好处。为获得较好的炸药综合性能，密度应该在 45~55kg/m³ 之间为宜。

表 8-55 膨胀珍珠岩密度对乳化炸药性能的影响

膨胀珍珠岩密度/kg·m ⁻³	38	42	47	54	40	63	75
炸药密度/g·cm ⁻³	1.17	1.14	1.14	1.12	1.19	1.15	1.13
爆速/m·s ⁻¹	4100	4200	4400	4500	4500	4700	4900
殉爆距离/cm	8.1	8.2	8.2	8.5	9	10	10
猛度/mm	16.2	16.6	17.2	17.4	17.0	17.6	17.4
珍珠岩有效利用率/%	36.7	40.1	48.5	60.0	34.5	47.1	48.6
储存期/d					240	150	90

(4) 搅拌器结构对乳化炸药性能的影响。陈飞等人分别采用沈阳油泵厂 JB150 搅拌机、200kg 和 50kg 锚式或桨式搅拌器带刮边装置的敏化机三种设备（代号分别为 1 号、2 号和 3 号），试验了不同搅拌器结构对乳化炸药性能的影响作用，测试结果列于表 8-56。生产、实验结果显示，JB150 搅拌机适合高黏度乳胶体的掺混。

表 8-56 掺混时搅拌器结构对乳化炸药性能的影响

搅拌器代号	1 号	2 号	3 号
掺混时间/min	1	10	11
炸药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.13	1.18	1.19
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4500	4800	4900
殉爆距离/cm	8	8	8
掺混量/kg	106	215	53
储存期/d	270	210	210
利用率/%	48.9	39.8	38.2

8.2.11.2 机械作用对乳化炸药性能的影响

乳化炸药在生产、储存、运输和使用过程中,会受到挤压、剪切、冲击等各种机械力的作用,这些力在一定范围内对乳化炸药性能均有影响。

(1) 装药压力对乳化炸药爆炸性能的影响。炸药在生产时受静压力作用是不可避免的,而且作用的机会多,时间长,主要发生在装药过程中,乳化炸药在挤压作用下装入管中。杨民钢采用 ZY-1 型活塞式乳化炸药装药机,并配备了必要的压力仪表,测试了装药压力对乳化炸药性能的影响。试验结果表明,密度基本与压力成直线关系缓慢增大,殉爆距离随着压力增高而下降;在压力大于 0.45MPa 左右时,爆速呈下降趋势,而在小于该值时则随着压力增高而增大,用手工装药的爆速比装药机装的爆速高出近 900m/s;猛度随着压力的增大先是上升而后下降,其临界点在 0.43MPa 附近;电导率随着压力增高而增大,储存时间大约超过 250d 时电导率增加很快。静压力与炸药的电导率的大致关系如图 8-64 所示。

闫泉刚等人采用江西萍乡江南火工机械厂生产的 RZ 12-1 型液压活塞式乳化炸药装药机,测试了装药压力与乳化炸药性能的关系。装药药温为 35℃,所有样品为同一批同时装出的。试验结果与杨民钢的试验结果基本一致,不同之处在于爆速的临界点为压力 6MPa 左右。其所测的压力与炸药密度、爆速、猛度、电导率的大致关系如图 8-65 所示。

膨胀珍珠岩由于抗压强度较低,容易在乳化炸药受压时产生破碎,部分界面膜在破碎的珍珠岩作用下破裂,再加上硝酸铵的溶解度随压力增大而降低,因而水相容易渗出,加速了分散相液滴的絮凝和聚结,受压后液珠变大,均匀性变差,炸药受到损伤,从而稳定性下降,影响了炸药性能。

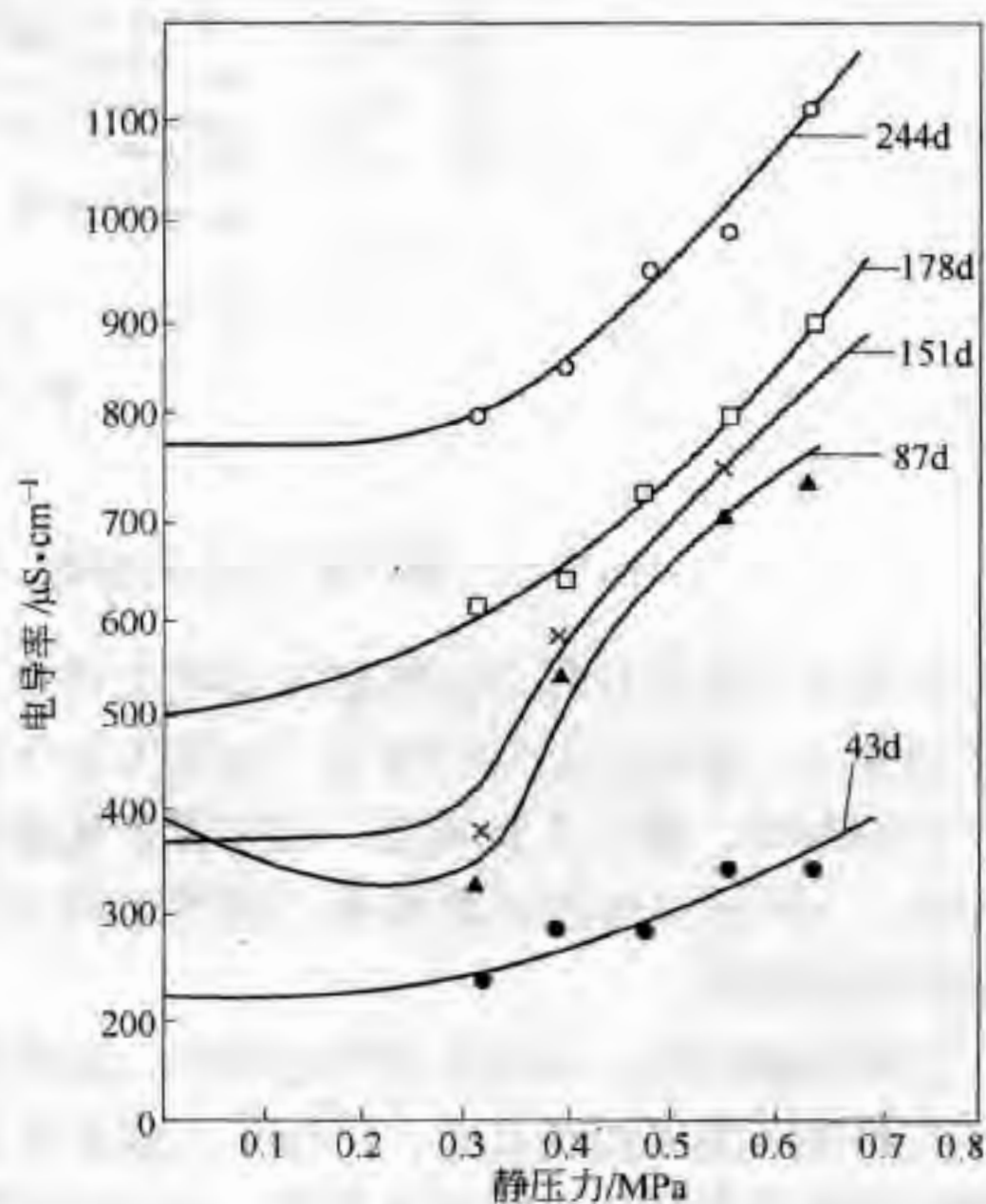


图 8-64 电导率与静压力的关系

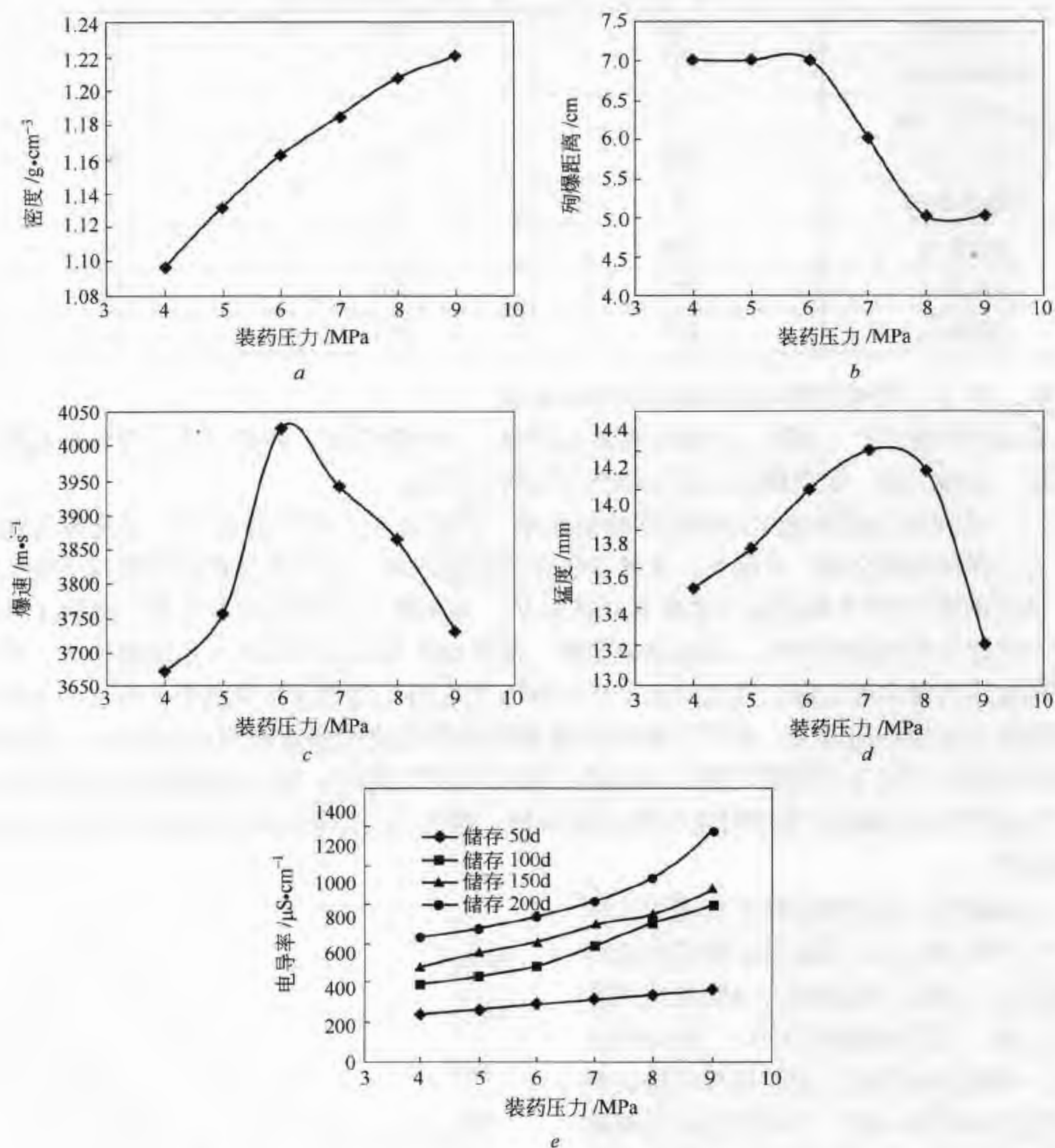


图 8-65 装药压力与炸药密度、爆速、猛度、电导率的关系图

装药压力对乳化炸药的作用主要产生两个主要结果，即引起珍珠岩破碎之后，乳化炸药密度变大；对炸药基质的损伤。在压力小于某临界点时，前者的影响程度大于后者；压力大于该值时，情况正好相反。在前者密度适当增大的情况下，爆速和猛度均有上升，如图8-65c、d所示；而在后者爆速、猛度下降是可以理解的。电导率在此过程中不断增加，也是不难理解的。

试验观察表明，在挤压装药过程中，破损最严重的是药柱圆周表面，从该表面起沿半径方向的损坏厚度约为 0.5 ~ 1.5mm。这是由于在压力作用下，局部的乳胶界面膜破裂，硝酸铵溶解度降低，水相容易析出。从而形成导电通道，电导率增大。

乳化炸药在装药机的活塞压力作用下，由出料口挤出而进入纸筒，在此过程中膨胀珍

珠岩容易遭破碎。安琦依据流体内摩擦原理和流体力学理论,对乳化炸药装药过程进行了力学分析,认为在装药过程中乳化炸药在料缸中的流速分布为等腰梯形,在出料管中的流速分布为一尖削抛物线,分别如图 8-66、图 8-67 所示。因此,在料缸和出料管内壁面产生最大的内摩擦力,使得珍珠岩在这些位置上容易产生破碎。

为了减少珍珠岩的破碎,建议采取如下措施:料缸、出料管的内壁要尽量光滑;活塞与料缸的内壁要紧密润滑;料缸、出料管的材料要选择亲油性差的材料;在产量不降低的情况下,减小出料管流速、增加出料管数。

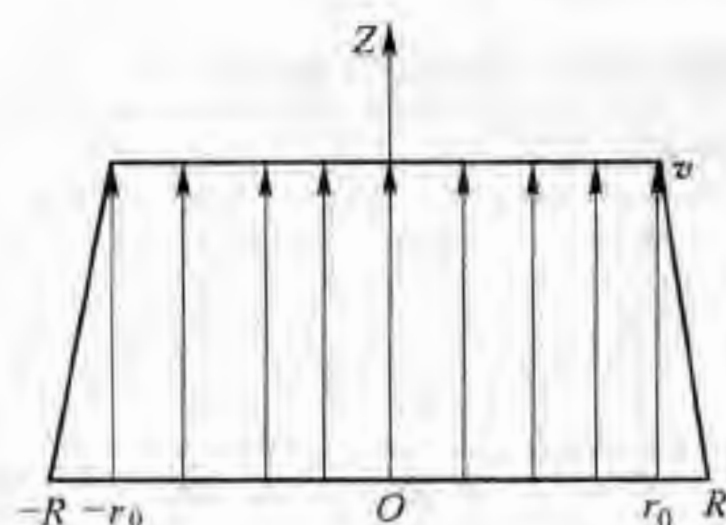


图 8-66 料缸内速度分布

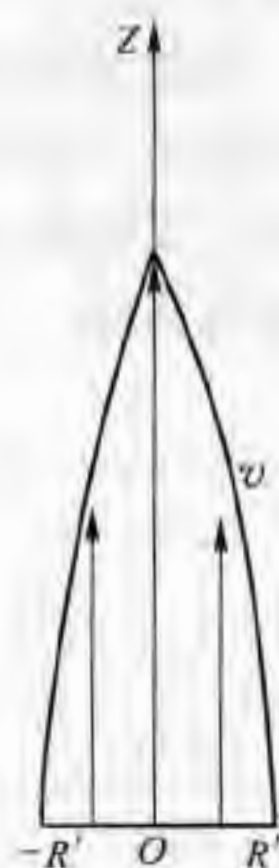


图 8-67 出料口内速度分布

表 8-57 是装药方式对空心玻璃微球敏化的乳化炸药产品性能影响的测试数据。表中数据显示,机械装药比人工装药爆速略微下降,而殉爆距离反而上升。

表 8-57 装药方式对乳化炸药产品性能影响

装药方式	微球牌号	炸药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm
人工装药	B23/500	1.11	4680	10
	C15/250	1.15	4889	6
机械装药	B23/500	1.17	4538	12
	C15/250	1.13	4791	12

注:表中玻璃微球的添加量均为最佳量,在 70°C 以下与乳胶基质进行人工混合。

(2) 振动对乳化炸药性能的影响。乳化炸药从生产、运输到使用,不可避免地要经受颠簸振动作用。实践表明,振动作用会对乳化炸药的物理和爆轰性能产生影响,导致乳化炸药的性能下降。比如,在日常检测工作中,一些质量较差的乳化炸药样品经过较长距离运输抵达检测中心后,爆炸性能比送样前大幅度下降,有的出现半爆或拒爆,更差的样品送到检测中心后已破乳流出。这不仅直接影响爆破效果,还给使用单位的安全生产带来隐患。乳化炸药经受振动作用之后,爆轰性能变化的难易程度,本书中称之为乳化炸药的抗振动性能。

在公路运输过程中,路况差别很大,考察公路运输对乳化炸药性能的影响比较困难。徐天桂等人采用强化模拟运输振动试验台进行乳化炸药长途公路运输加速模拟试验,每模拟运输一定的里程段后,取下部分试样检测其外观、密度、爆速和半数殉爆距离(采用升降法)。试验中每组取有效炮数不少于 20 炮,一般每个试样一次只做一组。在模拟运输开

始和结束时,各测一组未经模拟的空白储存试样的相应数据,作为比较的依据。

试验装置为 T-300 强化模拟汽车运输振动台。车型为解放牌 4t 卡车,路面为三级公路中级路面,车速 35km/h,振动波形为正态平稳统计随机波,振动加速系数为 $\phi = 4.3$ 。

选取 4 种乳化炸药作为考察试验用药,即二级岩石乳化炸药(化学发泡敏化 HRY)、二级煤矿乳化炸药(化学发泡 HRM)、二级岩石乳化炸药(珍珠岩敏化 ZRY)、二级煤矿乳化炸药(珍珠岩敏化 ZRM)。

试验结果列于表 8-58。表 8-58 数据表明,经过模拟长途公路运输,乳化炸药的外观和密度没有显著影响,4 种乳化炸药试样的爆速和半数殉爆距离值均有一定程度的下降,下降趋势基本相同,下降程度随模拟运输里程的增加而增大。

表 8-58 乳化炸药公路运输模拟试验性能测定结果

性能	炸药	模拟里程/km							自然储存
		0	250	500	750	1000	1250	1500	
密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	HRY	1.13	1.14	1.11	1.08	1.12	1.09	1.08	1.11
	HRM	1.17	1.13	1.13	1.16	1.15	1.15	1.15	1.13
	ZRY	1.12	1.11	1.09	1.07	1.08	1.09	1.07	1.11
	ZRM	1.22	1.20	1.19	1.20	1.22	1.25	1.21	1.21
爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	HRY	4762	4669	4661	4512	4335	4372	4300	4671
	HRM	4310	4414	4300	4048	3853	3743	3817	4150
	ZRY	3938	3891	3846	3884	3782	3738	3746	3863
	ZRM	2963	2864	2670	2575	2645	2568	2549	2688
半数殉爆 距离/cm	HRY	9.5	9.2	8.6	8.6	7.8	7.7	6.7	8.6
	HRM	10.6	9.7	8.7	8.7	8.4	8.0	6.5	8.8
	ZRY	5.9	5.5	5.5	4.7	5.2	4.2	3.9	5.1
	ZRM	4.8	4.0	3.8	3.5	3.9	2.8	2.2	4.0

回归分析表明,爆速和半数殉爆距离随模拟运输里程增加而下降的速率,无论是化学发泡敏化还是膨胀珍珠岩敏化,煤矿型的下降速率都大于岩石型的,其原因可归结为消焰剂对煤矿型乳化炸药稳定性的影响。而对同一型号的乳化炸药来说,化学发泡系列乳化炸药的爆速以及半数殉爆距离下降速率大于膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药。这主要是由于化学发泡的乳化炸药生产出来以后各项初始爆炸性能值较高,且有一定的后敏化作用,需存放一段时间后,各项性能才趋于相对稳定。而膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药一般初始爆炸性能值较低,产品生产出来后,各种反应均已完成,性能也较为稳定。

参照表 8-58 中同期储存未经模拟运输试样的各项测定值,并考虑储存期的影响,4 种乳化炸药试样的爆速和半数殉爆距离在经过长途公路运输模拟试验后,下降幅度都不是很大,这与试验选用的试样质量较好有一定关系。

对于爆炸性能初始值较高的乳化炸药产品,经过长途公路运输后,爆炸性能虽然有所下降,但在使用或检测时仍能表现出较高的爆炸性能。而对爆炸性能初始值较低的品种,下降后的爆速值已接近标准规定的临界值(不小于 2500m/s);而标准规定的在 2cm 距离的二级煤矿乳化炸药的合格殉爆率为 3/3 或 5/6,也不能保证。因此,鉴于国内目前研制

和生产乳化炸药的单位和部门较多,产品质量参差不齐,对乳化炸药检测其长途公路运输后的爆炸性能变化还是很有必要的。

8.3 乳化炸药的冲击起爆过程

乳化炸药的爆轰行为既有理想的一面,也有非理想的一面,如 A. Persson 和 M. M. Chaudhri 等人指出,即使在小药卷($\phi 38\text{mm}$)的情况下,实验值与基于假设完全反应热化学平衡时的计算值非常接近,显示出理想炸药的爆轰特性,这是由于在乳化过程中炸药中的氧化剂和还原剂得以非常紧密接触的缘故。然而,服部勝英、高橋勝彦、J. Lee、P. D. Katsabanis 和 R. Mendes 等人都认为,尽管乳化炸药输出能量的实测值与理论计算值十分吻合,但其爆轰行为仍属于非理想爆轰,尤其与装药外壳有关,如在有机玻璃管中比铜管中非理想性更为明显。按照 Price 的分法乳化炸药属典型的第二类炸药,即组成炸药的氧化剂和还原剂是分子而不是原子接触。

对于含铝粉的乳化炸药来说,G. R. Eck 等人认为由于乳化炸药特殊的物理内部结构,所添加的铝粉粒子被连续油相所包裹,这样会延迟或降低在爆轰过程中铝粉的燃烧率,以致铝粉在乳化炸药爆轰过程中对炸药能量输出的影响没有其对铵油或浆状炸药那样强烈。

8.3.1 乳化炸药冲击起爆的实验测试结果

M. Kennedy 等人利用 X 射线研究了在殉爆过程中主发装药的爆轰波在穿过与被发装药之间的间隙之后,在被发装药中激发爆轰反应的机理,所用炸药为煤矿许用乳化炸药。其研究表明,在爆轰的激发过程中,起初会形成由化学反应支持的冲击波,短时间内会在该冲击波与未反应的乳化炸药之间突然形成爆轰波,而且加速传播,在经过与装药直径相近的距离后爆轰波的速度接近于稳定爆轰速度。在此过程中,要想激发起爆轰波,起初的冲击波速度不得小于 1000m/s 。

Y. Hirosaki 等人利用光学仪器观察了不同粒径的空心微球敏化的乳化炸药爆轰波阵面。结果表明,用粒径小于 0.5mm 的微球敏化的乳化炸药,其爆轰波阵面是平整的,而用较大粒径的微球敏化的乳化炸药,其爆轰波阵面是紊乱的。

北京矿冶研究总院的花宝玲等人利用一维拉氏量计测试系统,测量了空心玻璃微球敏化的乳化炸药在冲击波作用下的起爆过程。图 8-68 为实验装置示意图。平面波发生器在雷管起爆后产生稳定的爆轰波,该波经实验样品药柱衰减至要求的压力,再经铝合金衰减片整形,形成稳定的一维平面冲击波进入在不同拉氏位置埋有压阻传感器的样品中,从而得到样品不同位置处的压力变化历史。4 个传感器的位置分别为 3mm 、 6mm 、 9mm 、 12mm 。

测得的乳化炸药的典型爆轰信号如图 8-69 所示。图 8-69a、b 分别为不同拉氏位置的压力变化历史,图中曲线 1 为平面冲击波进入样品时的压力,曲线 2 为拉氏量计测得的典型压力信号。曲

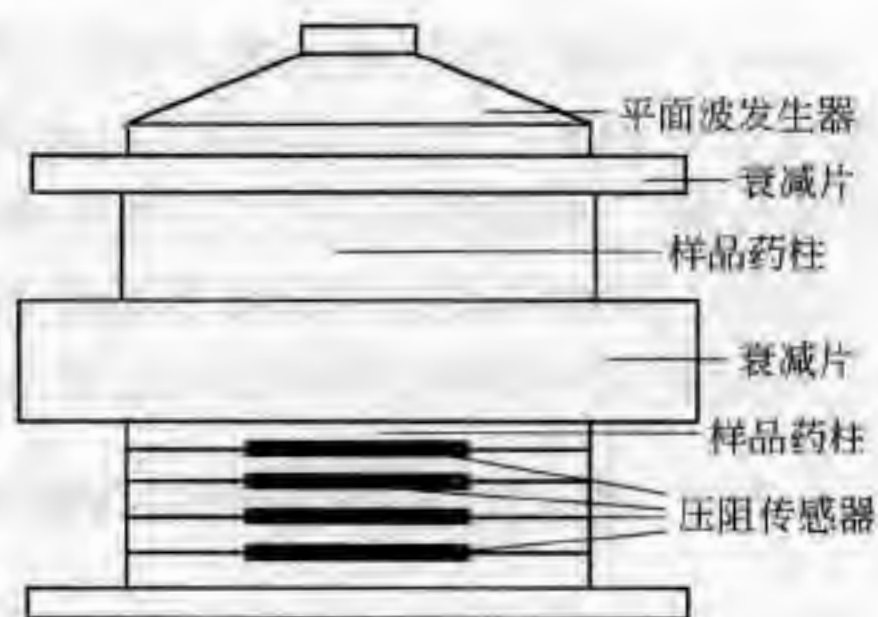


图 8-68 实验装置示意图

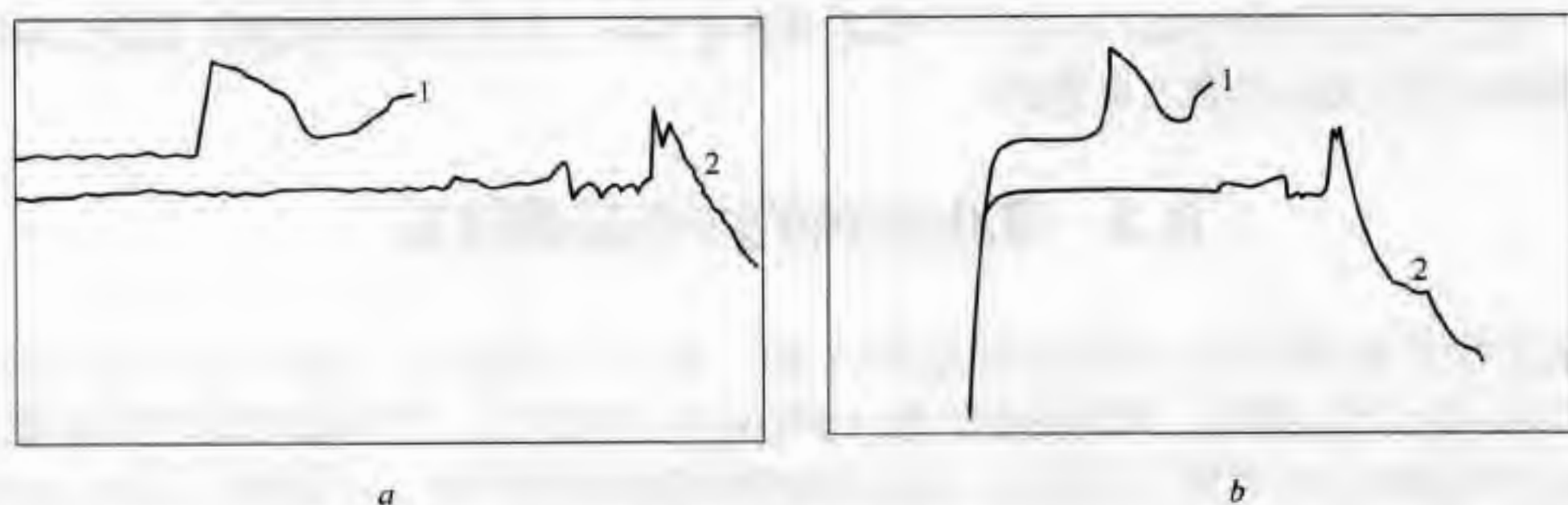


图 8-69 典型压力曲线

线出现两个峰值，第一个峰为冲击波到达拉氏量计位置处的起跳压力、第二个峰为炸药的爆轰压力，即炸药在冲击波作用下经过一段延迟时间后才发生爆轰反应。比较图 8-69a、b 可以发现，进入炸药的初始冲击波在传播过程中是加速的。

由拉氏量计和拉氏分析技术得到的实验样品在冲击波作用下起爆过程中 4 个截面的各物理量变化历史如图 8-70 所示。

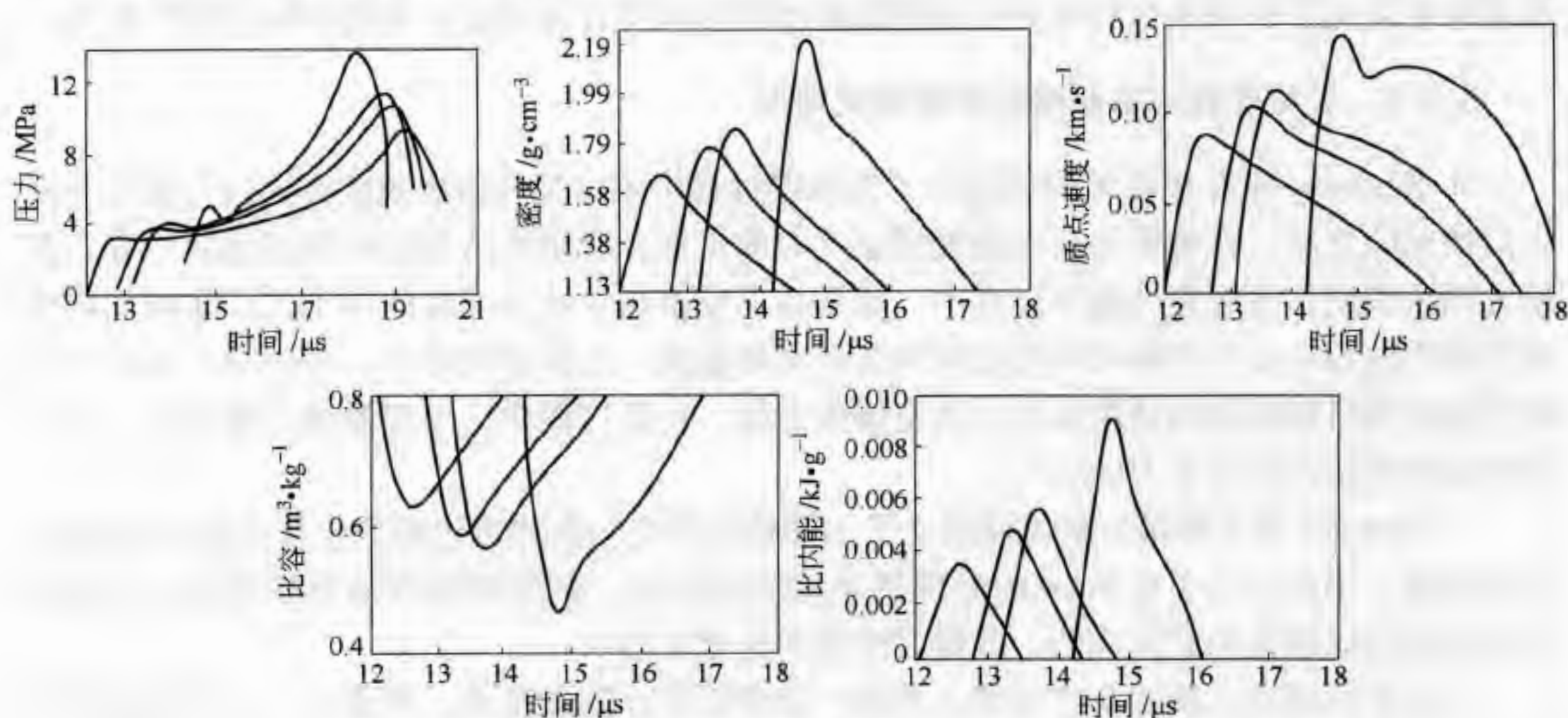


图 8-70 实验样品各物理量的变化历史

从 4 个截面的压力曲线看，随着冲击波的传播爆轰不断加强，约 $18\mu\text{s}$ 时达到最高爆轰压力（约 14.0GPa ），这与实测的乳化炸药爆轰压力 16.68GPa 比较接近。由拉氏分析得到：在冲击波作用下，实验样品发生反应的持续时间为 $4.30 \sim 7.46\mu\text{s}$ ，爆轰发展长度在 18mm 以内。

因此，实验样品的冲击波起爆过程与非均质炸药具有类似的特点，随着冲击波的传播，冲击波波阵面和波阵面后状态逐渐成长。

8.3.2 乳化炸药冲击起爆过程的理论分析

8.3.2.1 乳化炸药冲击起爆过程的一维拉氏分析与反应速率方程

一维拉氏分析方法是一种将拉氏量计测得的某一流场变量与一维流体力学微分方程相

结合、积分求得其他流场变量的普遍性方法。如花宝玲等人采用径线技术,以锰铜压阻计测得的压力作为输入量,代入以下各式以求其他物理量:

$$(V - V_1)_h = \frac{1}{\rho_0} \int_{t_1}^t \left[\left(\frac{\partial u}{\partial h} \right)_j - \left(\frac{\partial u}{\partial h} \right)_h \left(\frac{\partial t}{\partial h} \right)_j \right] dt \quad (8-42)$$

$$(u - u_1)_h = \frac{1}{\rho_0} \int_{t_1}^t \left[\left(\frac{\partial p}{\partial h} \right)_j - \left(\frac{\partial p}{\partial h} \right)_h \left(\frac{\partial t}{\partial h} \right)_j \right] dt \quad (8-43)$$

$$(E - E_1)_h = \int_{t_1}^t \left[p \left(\frac{\partial V}{\partial h} \right)_j - \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_h \left(\frac{\partial t}{\partial h} \right)_j \right] dt \quad (8-44)$$

式中 u 、 p 、 V 、 E ——分别为质点速度、压力、比容、比内能;

h 、 j ——拉氏坐标;

ρ_0 ——炸药初始密度;

t ——时间。

乳化炸药是由多组分混合而成的,各组分在冲击波的作用下均可以发生化学反应,并可以有不同的反应速率。反应速率方程是冲击波起爆教学模型的核心,考虑到乳化炸药的反应特点,选择 DAGMAR 反应率 (Direct Analysis Generated-Modified Arrhenius Rate), 其形式表示为:

$$\lambda^0 / (1 - \lambda) = Z_0 \bar{p}^n G(p, t) \exp(-T^*/T) \quad (8-45)$$

式中 Z_0 、 n 、 T^* ——常数;

$\bar{p}$ ——冲击压力, GPa;

$G(p, t)$ ——压力与时间的经验函数,用于模拟诱发时间。与拉氏分析计算值拟合,各常数为:

$$G(p, t) = 1, Z_0 = 0.0047, n = 1.284, T^* = 736K$$

这样就确定了实验样品的反应速率方程。应该指出的是反应速率与状态方程不可分开,采用不同的状态方程,常数 Z_0 、 n 、 T^* 的值不同。

未反应炸药采用 JWL 状态方程:

$$P_s = A_s \left[1 - \frac{W_s}{R_{1s} V_s} \right] \exp(-R_{1s} V_s) + B_s \left[1 - \frac{W_s}{R_{2s} V_s} \right] \exp(-R_{2s} V_s) + \frac{W_s E_s}{V_s} \quad (8-46)$$

$$V_s = v_s / v_0$$

式中 A_s 、 B_s 、 R_{1s} 、 R_{2s} ——均为常数;

W_s ——格林爱森常数;

E_s ——内能。

反应产物状态方程的形式为:

$$p_g = A_g \left[1 - \frac{W_g}{R_{1g} V_g} \right] \exp(-R_{1g} V_g) + B_g \left[1 - \frac{W_g}{R_{2g} V_g} \right] \exp(-R_{2g} V_g) + \frac{W_g E_g}{V_g} \quad (8-47)$$

$$W_g = \Gamma_g \quad V_g = v_g / v_0$$

式中 A_g 、 B_g 、 R_{1g} 、 R_{2g} ——均为常数;

Γ_g ——格林爱森常数。

混合法则:

$$p = p_s = p_g \quad V = FV_s + (1 - F)V_g$$

$$E = FE_s + (1 - F)E_g + FQ \quad (8-48)$$

式中 F ——反应度;

Q ——爆热;

p ——压力;

V ——比容;

下标 s 、 g 分别表示凝聚态炸药及反应产物的状态量。

8.3.2.2 乳化炸药在冲击波作用下的化学反应过程

图 8-71、图 8-72 分别为由拉氏量和拉氏分析得到的乳化炸药在冲击波作用下的反应度、反应速率的变化历史。

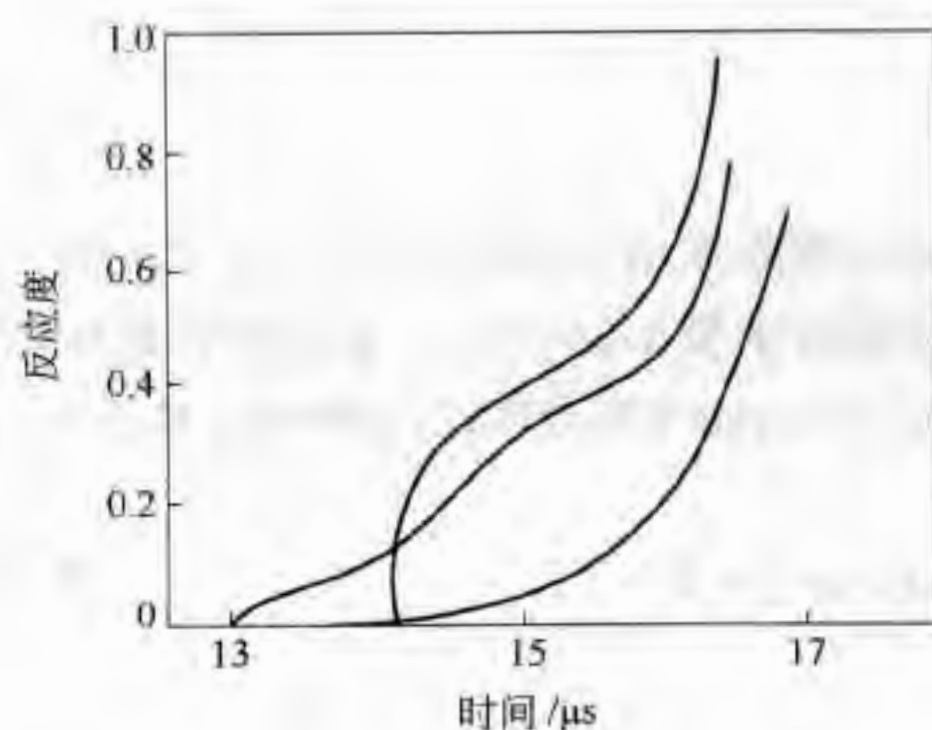


图 8-71 反应度变化历史

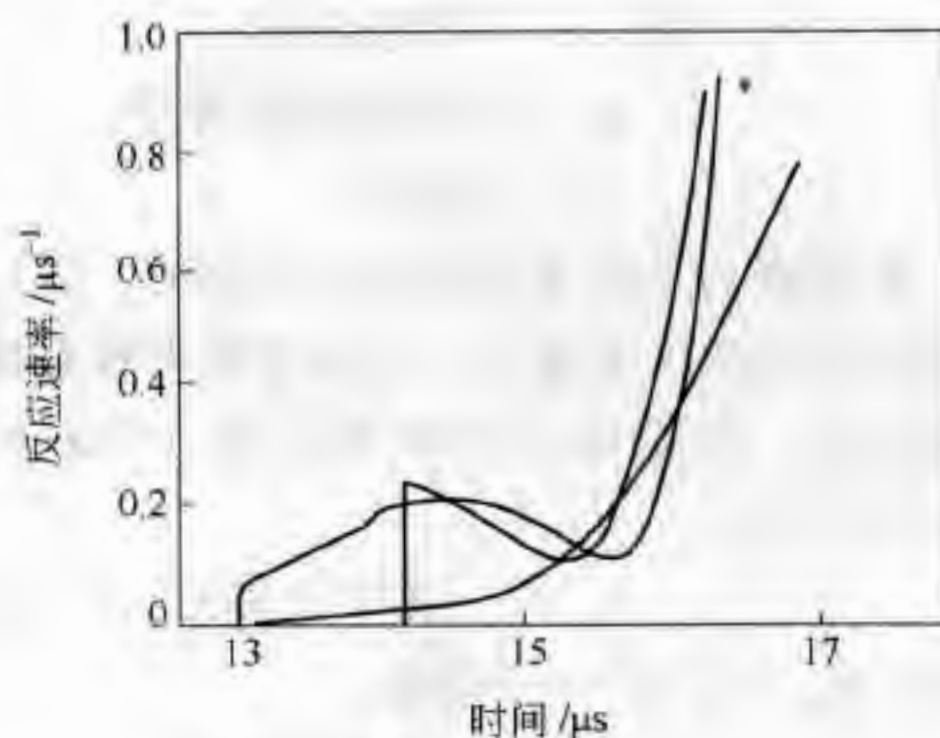


图 8-72 反应速率变化历史

从图 8-71 和图 8-72 可看出,在不同截面,随着冲击波的传播,化学反应逐渐加强。在压力为 2.0GPa 时,约 13.8 μ s 内无反应,14 μ s 以后,反应高速进行。从单一截面的结果可看出,随冲击波的传播,反应度曲线以近似直线上升,反应速率开始时逐渐上升,达到一定值后逐渐下降,然后高速上升,表明在实验起爆压力 (2.0GPa) 作用下,样品难于点火 (发生反应缓慢),反应需要一段延迟时间,而一旦点火,反应还会急剧增加,易于过渡到爆轰。

由拉氏量和拉氏分析得到,在冲击波作用下,样品发生反应的延迟时间为 175 ~ 215ns,发生反应的持续时间为 4.30 ~ 7.46 μ s,表明以硝酸铵为主要成分的乳化炸药具有较慢的反应速度和较长的反应区。

乳化炸药是多种组分的混合物,属于典型的非均相炸药,适合于热点起爆机理。乳化炸药内部存在微小气泡或添加的玻璃微球等密度调整剂,都可看作理想的热点。实验样品组分中所包含的硝酸铵、硝酸钠、玻璃微球、油相材料等在冲击波作用下都可能发生化学反应,硝酸铵的热分解过程大致可分为诱导期和加速期,在诱导期分解比较缓慢,分解逐步加速,在加速期剧烈分解,同时放出大量热量和气体,有可能转为燃烧和爆轰。

乳化炸药中燃料油敏化作用的可能途径是燃料油均匀地包覆在氧化剂水溶液表面,增大了两者之间的接触面积和结合程度,有利于爆炸反应的形成和加速,还可能封闭形成微小气泡,有利于形成“热点”。在受到冲击波作用时,燃料油在颗粒表面黏滞流动,产生极强烈的相对运动,提高了在局部形成“热点”的可能性。

水作为一种组分,使氧化剂溶解而形成溶液,使得多种组分可连续地相互接触成为连续介质,这对两组分之间的反应有好处,因为连续介质有利于爆轰更好地传播。

当冲击波作用到样品上时,由于样品本身的黏度等因素,机械能转变为热能,使样品表面的温度急剧升高,玻璃微球由于其本身的波阻抗较大易于吸收能量,因此首先被绝热压缩形成“热点”,其热量通过介质表面的传播,使微球与乳胶粒子接触表面的温度急剧升高,这些局部高温点发生高速的化学反应,而后以一定的速度向炸药内部扩展,形成稳定的爆轰。

8.3.3 热点的形成

乳化炸药的基质由于密度较高,约 1.45g/cm^3 ,通常在常温下用8号工业雷管难以起爆。基质中加入发泡剂、各种空心微球、膨胀珍珠岩等,将微量气体引入药体,且均布于成药之中,这些敏化剂所占据的空穴体积率为 $17\% \sim 30\%$ 。热点学说认为,由于气体的比热容比乳胶基质低,因此在外界冲击波的作用下,能量在这些“缺陷”处聚集,在炸药的局部范围内,在 $10^{-3} \sim 10^{-5}\text{s}$ 的极短时间内形成一系列温度高达 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 的热点。在热点处炸药首先发生热分解,放出热量,并促使炸药的分解速度迅速增加。当炸药中形成热点的数目足够多,且尺寸又足够大,热点温度升高到爆轰点,使热点周围炸药的氧化剂与还原剂发生化学反应,释放热能,引发更多的炸药发生反应,进而放出更多的能量,使化学反应继续下去,而且速度越来越快,在极短的时间内能量无法散失出去,使化学反应演变成爆炸反应,炸药便被激发发生爆炸。这些空穴形成“热点”所经历的物理过程可能会有如下一种或多种:绝热压缩、炸药与空穴体(此时空穴为非气体)间的摩擦、炸药本身的高速黏性流动、冲击波的相互作用、在空穴体表面上流动的不连续性、冲击加载时的相变、炸药向空穴内的喷射等。但是由于上述机制比较复杂,难以逐个验证。

M. M. Chaudhri 等人认为乳化炸药爆轰是由于快速冲击导致微球破裂过程中产生的高温热点所引发的反应支持的。K. Tanaka 等人则认为乳化炸药爆轰主要是由于射流对气泡的作用,并认为气泡的尺寸是决定反应区长度的关键参数。S. K. Chan 等认为低压下乳化炸药的爆轰机理为绝热压缩气泡导致气泡周围炸药温升而最终爆轰。空心玻璃微球(GMB)敏化的乳化炸药,由于含有的气体量少,且球壁吸收了高温压缩气体所产生的大部分热量,所以低压对其爆轰性能影响不大。当冲击压力达到 1.9GPa 时,炸药粒子表面速度超过其惰性雨贡纽(Hugoniot)值,乳化炸药爆轰机理表现为热点机理。聂树林等人认为气泡周围乳胶基质的黏滞热所致温升是气泡敏化的乳化炸药冲击起爆的主要机理。

以微小气泡受到绝热压缩形成的热点为例,根据理想气体绝热压缩公式:

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{K-1} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{K-1}{K}} \quad (8-49)$$

式(8-49)中, K 取1.4,设气泡在压缩前 $p_0 = 1.013 \times 10^5\text{Pa}$ (1atm), $T_0 = 298\text{K}$ 。如果不考虑气泡中气体的热导率和一些有关的热力学性质,在外界压力 $p_1 = 40p_0$ 作用下, $T_1 = 855\text{K}$ 。可见超压越大,温度上升越高。在极短的时间内,气泡受到绝热压缩,温度升高,使得周围的氧化剂和可燃剂迅速气化。由于乳化炸药的内相比外相沸点低,所以此时内相

急剧气化对外相有强烈的爆裂作用,使得外相成为极为微小的液滴悬浮在氧化剂分解后的产物中,导致爆炸反应在瞬时趋于完成。

气泡载体和气泡在乳化炸药内形成“热点”的机理有所不同,气泡载体除了其内所含的气体受到绝热压缩之外,局部摩擦和黏滞流动也可生成热量。

实验表明,气泡敏化的乳化炸药比膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药,比容大、爆速高,进而爆炸威力大。但殉爆距离前者小于后者,赵秀明等人测试的殉爆距离分别为:膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药为7~19cm,气泡敏化的乳化炸药为5~11cm。他们测试的临界直径分别为:气泡敏化的乳化炸药12~14mm,膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药20~26mm。这是因为化学发泡型乳化炸药内气泡分布均匀,气泡数量多且气泡之间的间距小,被起爆后炸药的爆速高,猛度大,而珍珠岩型乳化炸药则相反。因而,前者经常被包装成较小规格的产品,应用于“三小”爆破。

从显微镜下观察气泡和膨胀珍珠岩在药膏中的分布情况见表8-59。

表 8-59 气泡与膨胀珍珠岩在药膏中的分布情况

观察项目	膨胀珍珠岩 ($\rho = 1.09\text{g/cm}^3$)	气 泡 ($\rho = 1.20\text{g/cm}^3$)	观察项目	膨胀珍珠岩 ($\rho = 1.09\text{g/cm}^3$)	气 泡 ($\rho = 1.20\text{g/cm}^3$)
敏化点直径/ μm	500 ~ 2000	3 ~ 5	最小间距/ μm	300	5
敏化点分布/个· cm^{-3}	90 ~ 100	1.9×10^5	平均间距/ μm	500	13
最大间距/ μm	2000	17			

从表8-59可以看出,气泡在乳化炸药中的分布非常稠密。不难想象,受爆轰波作用时,气泡产生的“热点”多,“热点”形成后扩展时间非常短,使得爆炸反应在极短时间内完成,大部分能量都在化学反应区内放出,有力地支持了爆轰波的传播。而膨胀珍珠岩正好相反,同时由于加入珍珠岩后乳化炸药的有效成分减少,所以气泡比膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药爆速和猛度高。

空心微球敏化的乳化炸药在被起爆时,由雷管产生的起爆冲击波会使这些空心微球粒子破裂,并在气体压缩作用下形成热点。这些很小的反应中心汇合起来就成为一个高温燃烧反应区,这个高温燃烧反应区能产生它自己的冲击波,冲击波反过来又形成一个能释放反应能的分解区,反应能在反馈作用下形成维持一定强度的爆轰波。由于空心微球的形状为规则的球体状,在其破裂的同时会产生微射流使能量更加集中,热点温度更高,这就是用空心微球敏化的乳化炸药具有优良的爆轰性能的主要原因。

与玻璃微球相比,膨胀珍珠岩表面和空洞的外壁不规则,致使其在外力作用下受力不均,容易破碎,在形成热点时不会产生微射流。考虑到珍珠岩的粒径较大,因此形成热点的温度较低、尺寸较大,且单位体积炸药中热点个数较少,再加上珍珠岩本身是惰性物质,爆轰波前端激波作用之后未反应炸药温度升高幅度不及等量玻璃微球敏化的乳化炸药,因此用其敏化的乳化炸药的爆轰性能不如空心玻璃微球敏化的乳化炸药。比如,在敏化剂含量相同时,珍珠岩敏化的炸药的爆速明显低于玻璃微球敏化的乳化炸药。另一方面,冲击波对膨胀珍珠岩的压缩持续时间较长,膨胀珍珠岩周围炸药温升较慢,也是其爆轰性能较差的一个原因。

8.4 安全性能

8.4.1 概述

众所周知,由于用途的广泛性和复杂性,一般要求工业炸药具有良好的安全性能,以保证炸药在生产、运输和使用过程中的安全可靠。这里所说的安全性能及其影响因素是指包括乳化炸药的机械感度(撞击感度和摩擦感度)、燃烧感度、爆发点、枪击试验等项性能指标与影响因素,是一种比较全面的综合衡量炸药的安全可靠度的重要概念。国内外的实践已经表明,即使用这样的概念来检验乳化炸药,其安全度也是很高的。安全性能好同样是该类炸药的突出特点之一,因此在很长一段时间内被认为是一类“安全炸药”。

但是,另一方面,我们也应该看到,国内外乳化炸药厂曾多次发生的爆炸事故,人们对乳化炸药的生产和使用的安全性的认识还有待于加深和提高。

通常把感度分成两类,即把表示炸药起爆难易在使用方面的感度称为“实用感度”;而把与制造、使用、运输和储存等有关的感度称为“危险感度”。前者是炸药可靠性的测定,后者则是相对危险性的测定。

多年的试验证明,乳化炸药机械感度和热感度测试爆炸率一般为零,只有少数配方中加有过多硫磺或感度较高的物质(如 TNT 和高氯酸盐)的情况下,乳化炸药才发生爆炸(25cm 落高,10kg 落锤,爆炸率为 10%~30%)。究其原因,除了感度低外,也和测试方法不适应乳化炸药特点有关。就撞击感度来说,乳化炸药很多成分呈液态,撞击时,液态物质从击柱套与击柱之间的缝隙呈雾状喷出,炸药对撞击动能的吸收率很低。在摩擦试验中,先给试样施加约 60kN 压力,炸药中的液态物质几乎全部被挤出滑柱端面,如果炸药采用珍珠岩敏化,珍珠岩也早被挤成粉末,等到摩擦作用时,受摩擦的已不是炸药原态,而是一层液膜。

在炸药的生产使用中,可能受到的机械和热刺激形式多种多样,爆炸的过程也很复杂。而现在已标准化的试验方法,还没有哪一种能把试样的作用形式与炸药在实际中遇到的所有刺激形式相吻合,但通过研究,可采用与实际情况下最常发生、最危险的刺激相近的形式。当然,这种形式应尽量简单,所测结果应具有较好的重现性,并能用科学语言表述。

在工业炸药发展的历程中,很多炸药的感度都比乳化炸药高,如硝化甘油类工业炸药、铵梯炸药等,但都实现了大规模的工业化生产。这是因为在长期的生产实践中,人们对它的各种感度特性有了比较深刻的认识,并在此认识的基础上逐渐完善了生产工艺、设备以及管理制度。与它们相比,乳化炸药仍是一种新型产品,我们对其安全性认识还有许多未知数,因此,需要做更深层次的研究,建立有效的感度评价手段。只有这样,才能保证乳化炸药的安全生产。

8.4.2 机械感度

炸药在实际中受到的机械作用,并非单纯的摩擦或撞击,往往是两者的综合作用。

英、美、日等国发展了一种摩擦撞击试验。这种试验目前有代表性的有皇家兵器研究所 Tayloy 等人的小型振子摩擦试验、Ubbe lohde 的振子摩擦试验、Torpedo 式摩擦试验等。但上述各国的试验都不能对钝感炸药的摩擦感度作出比较。

法国煤炭试验中心研制了最大锤重达 30kg 的大型立式落锤感度试验机，击柱之间放金刚砂纸，试样量 20 ~ 30mg，落高 0.5 ~ 3m，用升降法测定发火率为 50% 时的所需能量，结果用 E_{50} 或一定做功能量、试验 50 次时爆炸百分率表示。日本也研制了锤重分别为 30kg、15kg 和 10kg，最大落高 4m 的大型试验装置，使用击柱和 80 目金刚砂纸，试样量 50mg，并确定了爆与不爆的判定准则。据称这些装置和方法都可测试乳化炸药的撞击感度。

在我国，乳化炸药的撞击感度测定要求按 GJB772.206 进行，其试验条件为落锤质量 10kg，落锤高度 250mm，药量 0.05g，药温为室温。但是，考虑到乳胶基质是在高温高剪切搅拌的条件下制成的，因此乳胶基质的撞击感度按下面的实验条件进行更具有现实性，即乳胶基质药温 100℃（冲击时），落锤质量为 10kg，落锤高度 500mm，药量为 0.050g。

热点的形成与传播是发生爆炸的必要条件。如果假设炸药在受到撞击时发生爆炸的概率为 P ，热点形成的概率为 P_1 ，热点传播的概率为 P_2 ，则有 $P = P_1 \cdot P_2$ 。只有当热点的形成满足一定的条件，即具有足够大的尺寸、足够高的温度和放出足够的热量时，才能逐渐发展而使炸药发生爆炸。

马志钢等人测试了乳胶基质和添加不同敏化剂的乳化炸药的撞击感度，以及石英砂对其撞击感度的影响。试验条件为：落锤质量 10kg；药量 (60 ± 1) mg；试样温度 (25 ± 1) ℃。无论是乳胶基质还是不同敏化方式的乳化炸药，在落锤高度为 160cm 时均不发生爆炸。在两击柱间加 (40 ± 1) mg 石英砂后（粒径 0.355 ~ 0.450mm，砂：炸药 = 2：3），乳胶基质和乳化炸药均较易激发发生爆炸。在撞击试验中引爆炸药的主要原因是砂粒对试样的冲击与摩擦作用，以及加砂后强化的黏滞加热作用。

乳胶基质虽不含气泡，但加砂后，在较低高度落锤的撞击下，也会发生爆炸，分析认为其热点形成的原因是：撞击时，炸药与上下击柱及砂粒发生冲击与摩擦，形成热点，大部分乳胶基质在击柱的机械作用下，流向击柱撞击端面的边缘，从击柱与击柱套之间的缝隙呈雾状喷出。乳胶基质在此流动过程中，发生黏滞加热，由于砂粒对乳胶基质流动的阻碍，强化了黏滞加热作用，使试样被加热到更高的温度。由于乳胶基质本身的非均质性、层流特性和砂粒的作用，试样各部位温度升高的程度是不一样的，在温度较高的地方形成热点。

乳胶基质经化学发泡后，撞击感度明显提高。这是因为在撞击时，随着击柱对炸药的强烈冲击，除了和基质一样，乳化炸药要受到砂粒和击柱的冲击与摩擦作用以及黏滞加热产生热点外，炸药内的气泡随之被近似绝热压缩，气泡温度迅速上升，也会产生热点。因此，化学发泡敏化的乳化炸药在受到撞击时，产生热点的概率高于基质。所以，化学发泡敏化的乳化炸药撞击感度比基质高。

表 8-60 为在 50cm 落高、试样温度分别为 80℃ 和 30℃ 的撞击试验中的试验结果。从表中数据不难看出，加砂后用较小的撞击动能即可激发乳化炸药发生爆炸或激烈的热分解。因此，在乳化炸药生产中应格外注意不能混入硬性杂物。

表 8-60 乳化炸药加砂后撞击感度 (锤重 10kg)

试 样	敏化方式	试样温度/℃	落高/cm	爆炸频率
A	化学发泡	80	160	25/25
B	膨胀珍珠岩	80	160	25/25
C	化学发泡	30	50	27/50
D	化学发泡	30	50	31/50

8.4.3 热安定性

在热作用下,炸药保持其物理化学性质不引起明显改变的能力,叫做炸药的热安定性。研究炸药的热安定性问题,实际就是研究炸药热分解延滞期的规律及第二反应(自加速反应)发展的可能性和特点。

8.4.3.1 热感度

工业炸药的危险性大多情况是由热引起的。不管是局部热源(热点生成),还是分布热源(热爆炸),炸药的爆炸都是由于失控放热反应引起的。而研究失控放热的方法之一就是测定炸药的热感度,炸药的热感度通常是指爆燃温度(或称爆点),它可用作确定操作条件和非本质过程安全性的基准。

(1) 爆点测试。李建军等人测试的乳胶基质的爆点(T)试验结果列于表 8-61。具体操作方法为:将 (50 ± 2) mg 炸药样品装入 8 号雷管壳中,然后插入已恒温到预定温度的伍德合金浴中,记录点火所需的时间。实验可采用升温法或降温法。当采用降温法时,控制试验温度由高到低逐渐下降,一般每下降 $2 \sim 4^\circ\text{C}$ 投试样一次。采用相同方法测试的粉状乳化炸药的爆点(T)的试验结果列于表 8-62。

表 8-61 乳胶基质爆点试验数据

温度/℃	延迟期 τ /s	$\ln \tau$	$\frac{1}{T}$	温度/℃	延迟期 τ /s	$\ln \tau$	$\frac{1}{T}$
305	16.0	2.773	1.730×10^{-3}	327	7.5	2.015	1.666×10^{-3}
309	13.8	2.625	1.718×10^{-3}	338	5.2	1.649	1.636×10^{-3}
312	12.5	2.526	1.709×10^{-3}	359	3.0	1.099	1.528×10^{-3}
316	10.8	2.380	1.697×10^{-3}	370	1.75	0.560	1.555×10^{-3}
320	10.0	2.303	1.686×10^{-3}				

表 8-62 粉状乳化炸药爆点试验数据

温度/℃	延迟期 τ /s	$\ln \tau$	$\frac{1}{T}$	温度/℃	延迟期 τ /s	$\ln \tau$	$\frac{1}{T}$
333	3.68	1.303	1.650×10^{-3}	323	5.68	1.737	1.678×10^{-3}
331	4.10	1.411	1.656×10^{-3}	321	6.50	1.872	1.684×10^{-3}
329	4.71	1.550	1.661×10^{-3}	319	7.10	1.960	1.689×10^{-3}
327	4.87	1.583	1.667×10^{-3}	313	8.44	2.133	1.706×10^{-3}

爆发点 $T(K)$ 与延期 $\tau(s)$ 的关系式, 如下:

$$\tau = ce^{E/RT} \quad (8-50)$$

两端取自然对数得:

$$\ln \tau = \ln c + E/RT \quad (8-51)$$

式中 c ——常数;

E ——炸药的活化能, kJ/mol ;

R ——通用气体常数。

显然, 用 $\ln \tau$ 与 $1/T$ 作图应成线性关系, 如图 8-73 所示, 直线的斜率就是 E/R , 由此即可得出活化能; 从直线在纵坐标上的截距得到 $\ln c$ 。由图 8-73 可知, 乳胶基质和粉状乳化炸药活化能分别为 101.92kJ/mol 和 122.59kJ/mol , 5s 延迟期爆发点分别为 339°C 和 326.3°C 。

(2) 热板试验。在工业生产中, 乳胶基质是在 100°C 左右的乳化器中进行乳化的。对于粉状乳化炸药, 因其含水较少甚至不含水, 其乳化温度更高。因此, 研究乳胶基质和粉状乳化炸药在较大面积上的层状形态的热点火行为十分必要, 这不仅可以模拟乳化罐中乳化炸药基质的热行为, 也可以对散落在高温表面 (如大功率电机外壳、高温管道表面等) 上的乳化炸药粉尘的热行为有些了解。在工厂中已经发生少量残存乳胶基质着火事故, 而可燃性粉尘自身点火燃烧甚至爆炸也是工业领域的安全隐患。值得注意的是热板高温表面点火与爆发点高温环境点火有所不同, 这里只有一个热表面起着作用, 样品上表面通常为室温下的大气, 起冷却作用。

李建军等人热板试验的试验现象和测试结果是乳胶基质在热板上首先发生颜色变化, 颜色从棕黑色逐渐变为深黑色, 并开始慢慢熔化, 接着出现少量灰烟和气泡, 随后烟和气泡越来越多、越来越剧烈, 充满整个热板, 最后着火燃烧。未燃烧着火者, 则温度下降, 在热板上留下一层分解后的干枯物质。粉状乳化炸药除了开始由固态慢慢熔化外, 其后的现象与乳胶基质一样。图 8-74 为典型的实验记录曲线, 表 8-63 列出了热板试验结果。

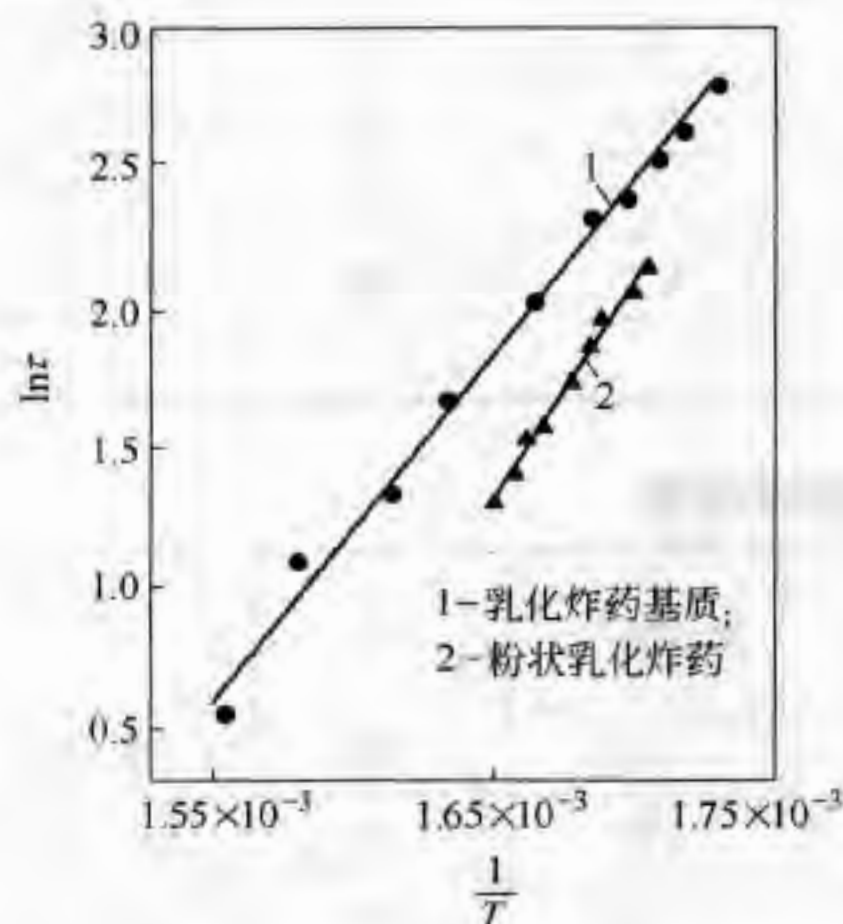


图 8-73 爆发点与延迟期的关系

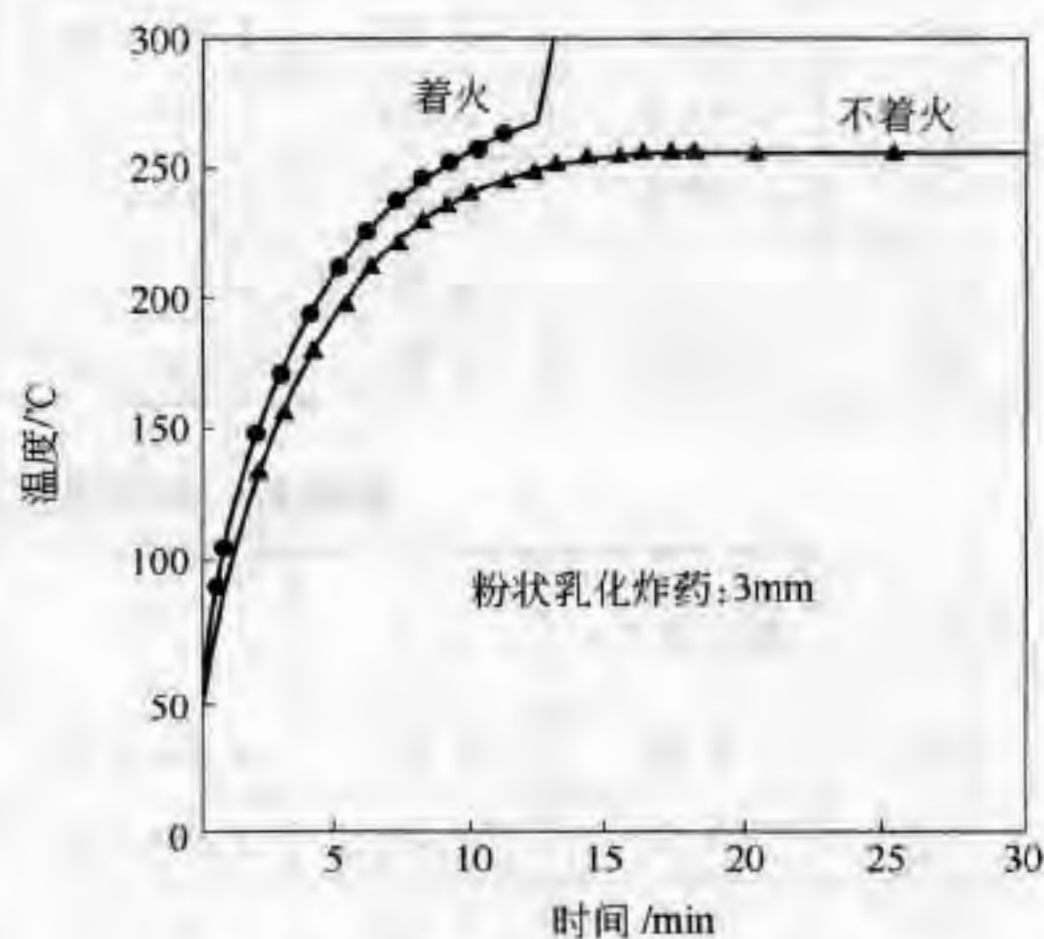


图 8-74 典型的热板实验曲线

表 8-63 热板实验结果

样 品	α_0/mm	最低着火 温度/℃	最高不着火 温度/℃	临界着火 温度/℃	$\ln (\delta_{cr} T_{p,cr}^2/\alpha_0)$	$T_{p,cr}^{-1}$
乳胶基质	1	282	272	277	12.491	1.817×10^3
	3	260	250	255	10.212	1.893×10^3
	4	252	244	248	9.61	1.919×10^3
	5	246	238	242	9.14	1.942×10^3
粉状 乳化炸药	3	264	255	259	10.227	1.879×10^3
	4	258	248	252	0.625	1.904×10^3
	5	248	240	244	9.148	1.934×10^3

热板实验方法可给出热表面温度 T_p 与粉尘层厚度 $2\alpha_0$ 之间的关系（半厚度为特征尺寸 α_0 ）。在临界条件下，热板临界温度 $T_{p,cr}$ 与热板特征尺寸 α_0 （样品厚度为 $2\alpha_0$ ）的关系由下式给出：

$$\ln \frac{\delta_{cr} T_{p,cr}^2}{\alpha_0} = M - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (8-52)$$

式中 M ——一个仅与反应物质的物理和化学性质有关的量；

δ_{cr} ——常数，一般情况下仅是系统几何形状、边界条件的函数，表 8-64 的 δ_{cr} 取 0.87846。

乳胶基质和粉状乳化炸药的热板实验处理结果见表 8-64。热板实验所得到的表观活化能比由 DSC 和 SC-DSC 所得到的数值要大一些，这是由于热板实验中有一个很大的冷表面，散热效果要好得多，致使点火变得较困难的缘故。

表 8-64 热板实验拟合结果

样 品	M	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	s
乳化炸药基质	61.9807	226.73	0.9971	0.1376
粉状乳化炸药	47.1905	163.71	0.9935	0.0873

注： r ——线性相关系数； s ——标准偏差。

马志钢等人按照 M T66—1995 规定的热铁板法，将铁板温度升高到 245 ~ 255℃，对 6 个不同工厂生产的乳化炸药进行了试验。结果全部发生燃烧，燃烧时的现象与用燃烧法销毁乳化炸药时所见到的现象一样猛烈。有关试验结果见表 8-65。

表 8-65 245 ~ 255℃下乳化炸药热感度

试 样	敏化方式	燃烧频率	试 样	敏化方式	燃烧频率
A	化学发泡	3/3	D	膨胀珍珠岩	2/3
B	化学发泡	2/3	E	膨胀珍珠岩	2/3
C	化学发泡	3/3	F	膨胀珍珠岩	3/3

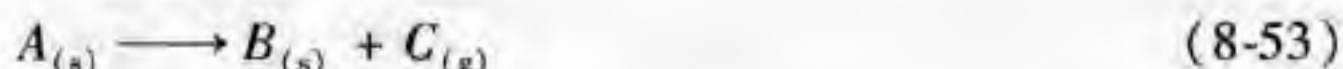
8.4.3.2 热分解

炸药的热分解是炸药缓慢化学变化的重要形式，这种分解决定着乳化炸药的安定性。

炸药会在储存过程中发生缓慢的分解,尤其是温度升高或其内包含有促其分解的杂质时,热分解会加速进行。如果炸药的储存量大、储存时间长、通风条件不好,致使炸药热分解放出的热量不易散失,便会产生热积累或者产生自催化加速反应,从而导致爆燃以至爆炸;而乳化炸药在露天硫化矿装药过程中发生的自燃自爆问题,就是硫化矿催化炸药热分解的自燃现象。例如,国内报道较多的德兴铜矿采矿场发生的多起自燃自爆事故。

(1) 热分解反应动力学基本理论和方程。

对于下列类型的反应:



式中 (s) —— 固态;

(g) —— 气态。

用等温法进行动力学研究时,其动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \text{ 和 } G(\alpha) = kt \quad (8-54)$$

式中 t —— 时间, s;

α —— t 时刻试样已反应物质的百分数或称为变化率;

$f(\alpha)$ 、 $G(\alpha)$ —— 反应机理函数的微分和积分形式;

k —— 反应速率常数, s^{-1} 。

假设在无限小的时间间隔内,非等温反应可以近似为等温反应,则其反应速率可表示成式(8-54)的形式,反应速率常数 k 与温度的关系用 Arrhenius 方程表示:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (8-55)$$

式中 A —— 指前因子, s^{-1} ;

E —— 反应的活化能, J/mol;

R —— 理想气体常数, J/(mol · K);

T —— 热力学温度, K。

在程序升温条件下,下列方程成立:

$$T = T_0 + \varphi t \quad (8-56)$$

式中 T —— 反应体系在 t 时刻的温度, K;

T_0 —— 反应体系开始反应时的温度, K;

φ —— 恒定升温速率, K/s。

经变换得:

$$\ln \frac{\varphi}{T_m^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_m} \quad (8-57)$$

式中 T_m —— 放热峰峰点温度, K。

这就是著名的 Kissinger 方程。显然, $\ln \frac{\varphi}{T_m^2}$ 与 $\frac{1}{T_m}$ 成线性关系,根据 Kissinger H. 提出的特定反应机理模式,在不同升温速率下,峰值温度处的转化率是基本相同的,因此可选择转化率为参照点,利用特征温度的直观性,判断反应速度的变化情况。即根据不同的升温速率 φ 下的热分析曲线,可得到一组 T_m 值,通过式(8-57)求出活化能 E 和指前因子 A ,

线性相关系数 r 和标准偏差 s 。

在非等温反应动力学研究中,不同研究者对同一物质所得到的动力学参数相差很大,重要的原因就是机理函数的选择不同。因此,合理机理函数的选择就显得很重要。在选择合理机理函数时,可以依据如下标准:含能材料的活化能 E 值范围在 $80 \sim 250 \text{ kJ/mol}$ 之间;指前因子的对数 ($\lg A$) 值在 $7 \sim 30$ 之间;线性相关系数 r 大于 0.98 ;标准偏差 s 小于 0.3 。由 Kissinger 法、Ozawa 法、两点法、微分法和积分法,各方程所求得的动力学参数应尽可能一致。根据上述原则选择的机理函数应与研究对象所处状态相符。

(2) 乳胶基质和(粉状)乳化炸药的 DSC 和 SC-DSC 分析。在此介绍李建军等人所做的试验研究,DSC 实验采用 Perkin Elmer DSC-2 差示扫描量热仪,样品池带有卷边,实验时,压紧卷边即可。SC-DSC 实验则使用上海天平仪器厂制造的 CDR-1 型差示热分析仪。为了消除挥发物或分解产物对 DSC 电器系统的污染和 573.2 K 以上铝样品池本身的变化对试样热变化的干扰,更重要的是为了避免热分解前和热分解过程中因升华和蒸发而引起的干扰,以获得较好的放热峰,样品采用耐压不锈钢 ($0\text{Cr}18\text{Ni}9\text{S}$) 密封池 (Sealed Cell) 进行 DSC 测定,称之为 SC-DSC。

表 8-66、表 8-67 列出了 DSC 和 SC-DSC 的实验数据。热分析谱图表明,采用密闭样品池所得的 DSC 曲线的放热峰要好得多,而非密闭样品池的 DSC 曲线的放热峰则发生变形,基线漂移严重。在所有实验样品中,乳胶基质的峰型最为单一完整,一旦加入了铝粉和硫黄粉后,放热峰即发生分离。在粉状乳化炸药和 2 号岩石硝铵炸药的实验谱图上,出现明显的硝酸铵晶型转变峰,而在乳化炸药的谱图上,只有不太明显的且分布很宽的吸热峰。这是因为在粉状乳化炸药和 2 号岩石硝铵炸药中硝酸铵已经以独立的晶体形式存在,而在乳化炸药中硝酸铵则是以微米级的微小液滴被分散在连续的油相中。

表 8-66 乳胶基质和粉状乳化炸药的 DSC 实验数据

升温速率 $\varphi/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	乳胶基质 T_{m1}/K	乳胶基质 T_{m2}/K	粉状乳化炸药 T_{m1}/K	粉状乳化炸药 T_{m2}/K
5	537.9	593.7	515.1	573.5
10	545.7	602.4	526.4	583.3
20	558.9		535.0	584.5
40	567.0		548.6	599.2

注: T_{m1} 、 T_{m2} 分别为第一和第二放热分解峰值温度。

表 8-67 实验样品的 SC-DSC 实验数据

试样名称	升温速率 $\varphi/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	T_0/K	T_{m1}/K	T_{m2}/K	T_c/K
乳胶基质	10.72	505.4	582.7	607.0	661.5
	2.10		545.0		
乳化炸药 (0.3% 化学发泡)	5.09	468.2	557.7	589.2	631.7
	10.86		580.1		
	23.32		605.8		
乳化炸药 (4.0% 玻璃微球)	10.51	458.8	575.7	604.2	638.2

续表 8-67

试样名称	升温速率 $\varphi/K \cdot \min^{-1}$	T_0/K	T_{m1}/K	T_{m2}/K	T_e/K
乳化炸药 (4.0% 树脂微球)	10.91	471.2	564.5	593.0	625.2
	2.00		505.4		
粉状乳化炸药	5.06	466.7	521.2	580.7	622.4
	10.76		532.2		
	22.15		543.1		

注：试验所用乳胶基质和乳化炸药的组分中均含有 2.0% 的铝粉和 1.5% 硫黄粉。

从表 8-67 的放热峰温度值可以看出，乳胶基质的起始分解温度为 538.2K，而乳化炸药则为 458.2K。乳胶基质的最大分解温度为 616.2K，而乳化炸药则为 532.2K。显然，乳胶基质和乳化炸药的热分解温度比粉状乳化炸药和 2 号岩石硝铵炸药高得多。这表明乳化炸药的热安定性比普通粉状工业炸药要好得多。

李建军采用不同动力学方程和机理函数，根据上述乳胶基质、乳化炸药和粉状乳化炸药的差示扫描量热（密封池和非密封池）的试验结果，得到了乳胶基质、气泡敏化的乳化炸药和粉状乳化炸药的动力学参数和热分解机理函数，它们的活化能分别为 $(160 \pm 5) \text{ kJ/mol}$ 、 $(95 \pm 5) \text{ kJ/mol}$ 、 $(140 \pm 5) \text{ kJ/mol}$ ，乳胶基质和粉状乳化炸药的热分解最可几函数（积分形式 $G(\alpha)$ ）均为 $1 - \alpha$ 。可见，乳胶基质的活化能最高，粉状乳化炸药次之，气泡敏化的乳化炸药最低。

(3) 岩石乳化炸药的热分解过程。周新利等人利用加速热量仪（ARC）研究了岩石乳化炸药的热分解性能。操作过程为：首先加热到预先设置的初始温度，等待一段时间使系统温度达到平衡，然后搜寻温升速率。若温升速率小于预先设定的温升速率，ARC 将按照预先选择的温度幅度自动进行“加热-等待-搜寻”过程，直至探测到比预设温升速率高的自加热速率，此后热量仪保持绝热状态直到实验结束。当样品室热电偶检测到样品反应系统的温升速率超过了斜率敏感度时，反应系统将依靠反应放热加热自身，加速热量仪的数据采集系统自动记录整个绝热分解过程的温度和压力随时间的变化。

岩石型乳化炸药样品的加速热量仪测试曲线见图 8-75 ~ 图 8-78。样品质量为 0.7660g，测试起始温度设置为 100.0℃，斜率敏感度 0.02℃/min。

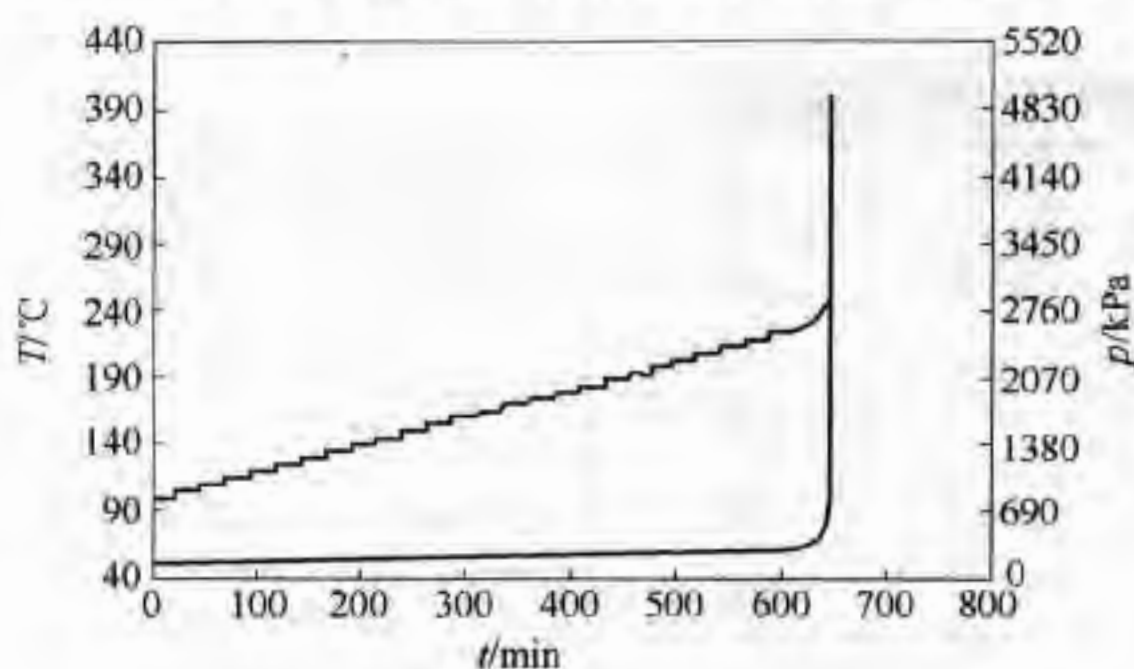


图 8-75 绝热分解的时间-压力-温度曲线

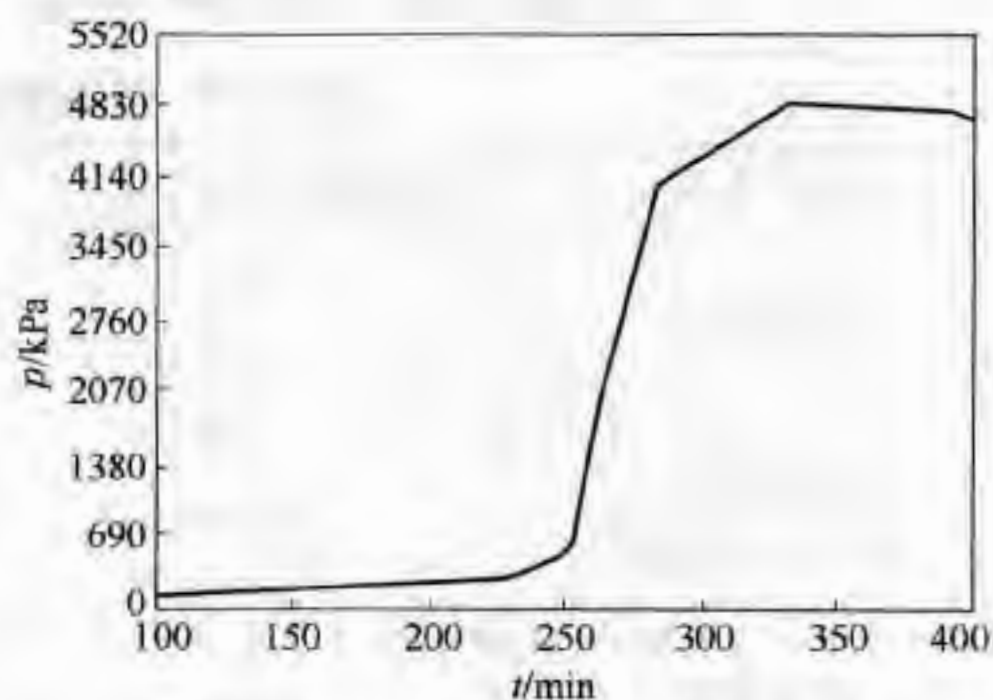


图 8-76 绝热分解的时间-压力曲线

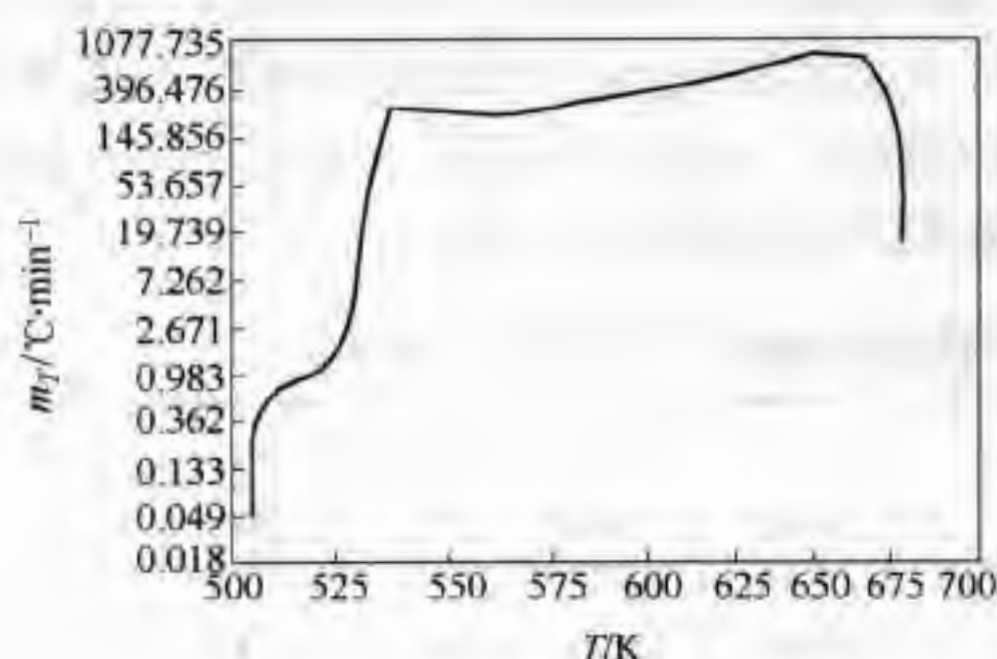


图 8-77 温度-温升速率曲线

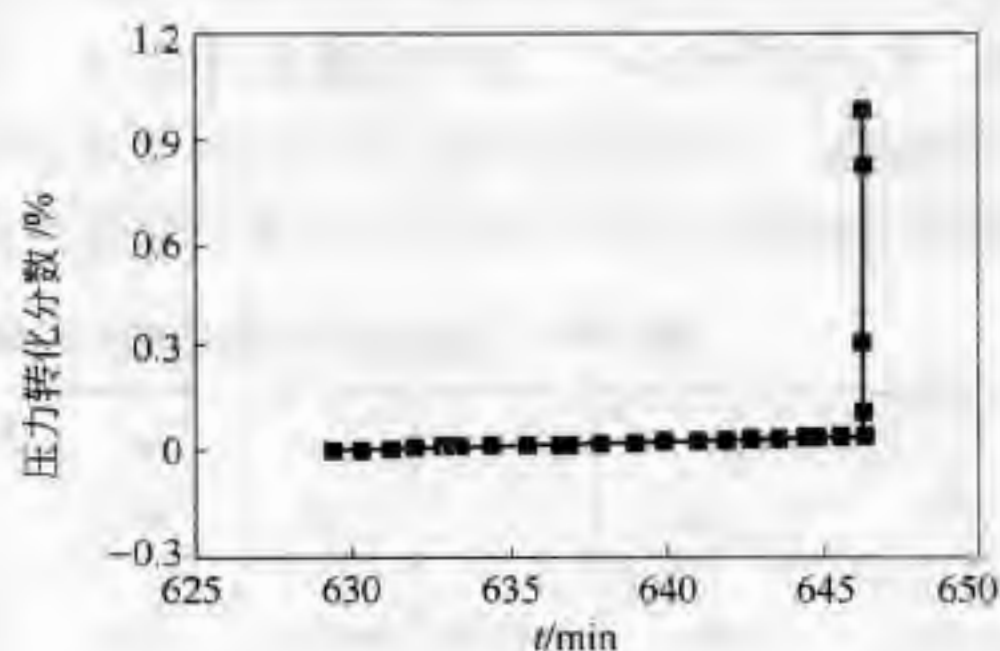


图 8-78 绝热分解的压力转化分数-时间曲线

从图 8-75 ~ 图 8-78 可知, 在发生放热分解之前伴有一个吸热过程, 温度缓慢升高, ARC 经过数个“加热-等待-搜寻”的周期循环, 在 233.09℃ 检测到放热, 放热速率为 0.497℃/min (大于测试灵敏度 0.02℃/min)。在检测到放热反应后, 温升速率持续增加, 温度和压力缓慢增加, 在系统温度达到 251.19℃ 时, 温度和压力出现了陡增, 在 0.2min 的时间内, 温度从 251.19℃ 升高到 259.51℃ (相对应的温升速率为 3.033℃/min 和 266.500℃/min), 压力从 0.57MPa 升高到 1.75MPa。在 333.35℃ 时, 反应系统的最高压力为 4.87MPa, 在 370.48℃ 时温升速率达到最大值 856.500℃/min, 最高温度为 398.69℃。

从图 8-75 ~ 图 8-78 还可知, 岩石乳化炸药在经过分解之前的缓慢吸热过程后, 迅速发生放热分解反应, 反应温度和压力急剧升高, 几乎没有明显的过渡阶段, 迅速释放出反应热并生成大量的气体产物, 这正是炸药在发生热爆炸之前热分解反应的一个显著特征。从温升速率曲线可清楚地看出, 岩石乳化炸药的分解可划分为以下 4 个过程:

1) 温升速率缓慢增加的短暂过程。因放热反应的初始阶段伴有吸热的物理过程, 温升速率不会迅速增加, 而是在一定的范围内波动 (0.497 ~ 3.033℃/min), 此阶段温度和压力缓慢升高;

2) 温升速率骤升过程。由于发生了急剧的放热分解反应, 反应的温度和压力急剧升高, 温升速率从 3.033℃/min 骤升至 266.500℃/min (对应的温度分别为 251.19℃ 和 259.51℃, 对应的压力为 0.5MPa 和 1.75MPa), 此过程中迅速释放出反应热并生成大量的气体产物;

3) 持续的温升过程。在经历了一个急剧的温升过程后, 反应趋于平稳, 温度和压力继续持续增加, 当温度达到 284.05℃ 时, 温升速率由 227.000℃/min 陡升至 465.000℃/min (对应的温度为 333.35℃) 且压力达到最大值 4.87MPa, 并在 0.02min 内, 温升速率迅速达到最大值 856.500℃/min (对应的温度为 370.48℃);

4) 温升速率降低过程。由于反应物的消耗, 当温升速率和压力达到最大值后, 温升速率迅速降低至 15.500℃/min, 压力也随着缓慢降低, 而温度持续增加并达到最大值 398.69℃。

分析对比温升速率-温度曲线和压力-温度曲线可以发现, 温升速率的变化和压力的变化一致, 而压力转化分数-时间曲线可以进一步说明压力随时间的变化情况。初始分解反

应发生时的压力增加与最大反应压力减去初始分解反应压力的差值之比定义为压力转化分数，其数值为 0~1。由于在放热反应中，存在不同程度的吸热，因此温升速率-温度曲线较为复杂，压力转化分数-时间曲线的关系则较为简洁，它在一定程度上可以反映分解反应进行的程度。表 8-68 为岩石乳化炸药绝热分解的特性参数测试结果。

表 8-68 岩石乳化炸药绝热分解特性参数测试结果（样品质量 0.7660g）

$T_{0,s}$ /℃	$\varphi_{0,s}$ /℃·min ⁻¹	T_m /℃	$T_{f,s}$ /℃	p_0 /MPa	$\Delta T_{ad,s}$ /℃	$\varphi_{m,s}$ /℃·min ⁻¹	$\theta_{m0,s}$ /min	$T_{m,s}$ /℃	p_m /MPa	$p_{m,s}$ /MPa
233.09	0.497	398.69	398.21	48.4	165.12	856.500	18.01	370.48	4.87	4.76

注： $T_{0,s}$ —初始分解温度，℃； $\varphi_{0,s}$ —初始温升速率，℃·min⁻¹； T_m —最高分解温度，℃； $T_{f,s}$ —最终分解温度，℃； p_0 —初始分解压力，MPa； $\Delta T_{ad,s}$ —绝热温升，℃； $\varphi_{m,s}$ —最大温升速率，℃·min⁻¹； $\theta_{m0,s}$ —达到最大温升速率所需的时间，min； $T_{m,s}$ —最大温升速率时的温度，℃； p_m —最大压力，MPa； $p_{m,s}$ —最终压力，MPa。

所测乳化炸药的工艺条件为：氧化剂盐水溶液的温度为 110℃左右，油相（还原剂）的温度为 95℃左右，乳化温度为 90~140℃，敏化温度为 50~60℃。由表 8-68 的数据可知，所测试的乳化炸药的初始分解温度为 233.09℃，最高分解温度为 398.69℃，远高于乳化温度和敏化温度，更高于使用温度（常温）。

利用测试得到的初始分解温度、反应的最高温度，以及不同时刻下反应系统的温度和温升速率，根据绝热加速热量计的温升速率方程，可求得不同温度下的速率常数 k 。利用 Arrhenius 方程的对数形式 $\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$ ，当反应级数选取得当时，作 $\ln k$ 、 $-1/T$ 图并对其作线性回归。根据直线的斜率（ $-E_a/R$ ）和截距（ $\ln A$ ），求得活化能 E_a 和指前因子 A ，结果见表 8-69。

表 8-69 乳化炸药活化能及指前因子计算结果

反应级数	$-E_a/R$	$\ln A$	R	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}
$n=0$	-13846	22.216	0.8638	115.116	2.669×10^{11}
$n=1$	-21896	37.854	0.9609	182.043	1.652×10^{18}
$n=2$	-29946	53.493	0.9752	248.971	1.023×10^{25}

根据不同反应级数（ $n=0, 1, 2$ ）下回归曲线的相关系数（ R ）的大小来确定反应级数，相关系数越大， $\ln k$ 、 $-1/T$ 的线性关系越好。表 8-69 中数据表明，当反应级数为 2 时，线性相关系数最大，线性关系最好，因此确定反应级数为 2，所测乳化炸药分解的活化能和指前因子分别为 248.971 kJ/mol 和 $10^{25.01} \text{s}^{-1}$ 。

（4）硫化矿对乳化炸药热分解的影响。据报道，德兴铜矿从美国引进的普通 1116 型乳化炸药，在使用过程中发生了多起自燃自爆事故，为了提高使用的安全性，有针对性地研制了 BDS 系列安全乳化炸药。王国利等人采用 DTA 测试并计算该两种乳化炸药的热分解反应。表 8-70 列出了几种样品的 DTA 实验数据的分析结果，所使用仪器为 Perkin Elmer DTA2 型热分析仪。

表 8-70 样品的 DTA 分析结果

样品号	样品组成和配比	升温速率/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$
1	AN: 德 5 号矿样(1:1)	10	211.8
2	AN: 德 5 号矿样: FeSO_4 (4:4:1)	10	171.6
4	1116 乳胶: 德 5 号矿样(1:1)	10	215.6
5	1116 乳胶	10	229.0
6	德 5 号矿样	10	449.1
7a	BDS 乳胶: 德 5 号矿样(3:2)	5	212.7
7b	BDS 乳胶: 德 5 号矿样(3:2)	10	228.7
7c	BDS 乳胶: 德 5 号矿样(3:2)	20	241.2
7d	BDS 乳胶: 德 5 号矿样(3:2)	40	262.0
8	BDS 乳胶	10	250.2
9	德 4 号矿样	10	434.5
10	AN: 德 4 号矿样	10	209.2
11a	1116 乳胶: 德 5 号矿样(3:2)	5	203.1
11b	1116 乳胶: 德 5 号矿样(3:2)	10	217.5
11c	1116 乳胶: 德 5 号矿样(3:2)	20	237.7
11d	1116 乳胶: 德 5 号矿样(3:2)	40	255.0

注: AN 为硝酸铵, 为使用方便, 表中 T_m 以摄氏温度表示。

从表 8-70 中的样品 1 和样品 2 可以看出, FeSO_4 的存在将极大地加速硝酸铵与硫化矿样的反应, 使热分解峰值温度从 211.8°C 降至 171.6°C , 降幅达 40°C 之多。比较样品 8 和样品 5 的热分解峰值温度发现, BDS 乳胶为 250.2°C , 而 1116 型乳胶为 229°C , 前者比后者高 20°C 以上。这表明 BDS 型乳化炸药的热安定性比 1116 型乳化炸药要好得多。

从表 8-70 中数据可以看出, BDS 乳胶和 1116 乳胶与矿样混合物的热分解峰值温度分别为 228.7°C 和 215.6°C , 均比纯硝酸铵 (AN) 与矿样混合物的热分解峰值温度 (211.8°C) 高, 但 1116 乳胶与矿样的混合物 (样品 11b, 217.5°C) 仅高 6.3°C , 而 BDS 乳胶与矿样的混合物 (样品 7b, 228.7°C) 则高 16.9°C 。比较样品 7 系列和样品 11 系列可以发现, BDS 系列乳胶与矿样混合物的峰值分解温度要比相应 1116 型乳胶与矿样混合物的峰值分解温度高 10°C 以上。

对于同一样品, 升温速度慢, 则热分解峰值温度低。这说明在较低温度下, 样品就有热分解发生。

采用表 8-70 中样品 7 系列和样品 11 系列的热分解峰值温度用 Kissinger 方程进行动力学计算, 结果列于表 8-71。计算结果表明, BDS 乳胶与德 5 号矿样混合后发生化学反应的活化能 (84kJ/mol) 比普通 1116 型乳胶的活化能 (72kJ/mol) 高 12kJ/mol 。

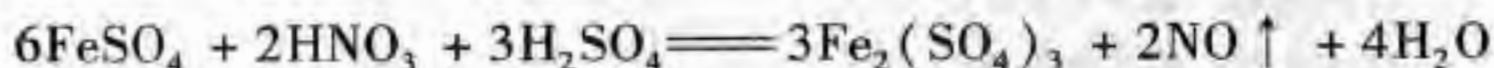
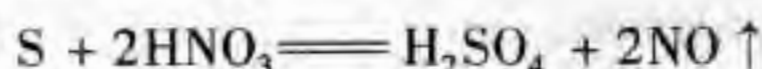
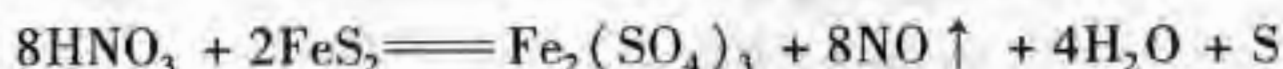
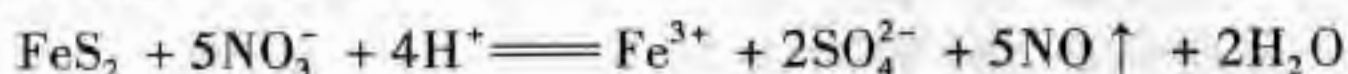
表 8-71 动力学参数计算结果

项 目	BDS 型乳胶 + 德 5 号	1116 型乳胶 + 德 5 号	项 目	BDS 型乳胶 + 德 5 号	1116 型乳胶 + 德 5 号
$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	84.2831	72.3602	r	-0.9960	-0.9988
$\lg A$	6.6202	5.4659	s	0.0885	0.0479

在热自燃理论中, 通常假定化学放热系统处在恒定温度的环境中, 它只具有常温 (室

温或大气温度) 的量值。对于乳化炸药的现场混装过程而言, 其装药温度通常在 60 ~ 70℃ 之间。在一般情况下, 乳化炸药与孔壁发生热传导, 其温度缓慢降至炮孔温度。但是当乳化炸药与硫化矿相互作用发生热分解反应时, 特别是反应比较剧烈时, 放出的热量不易散失, 炸药内部温度就会不断升高, 尤以散热最不利的反应系统几何中心为甚。当反应体系因热量积累而升高到一定温度时, 便会发生热自燃或热爆炸。

1116 型乳化炸药与硫矿接触容易发生自燃自爆的原因在于, 其油相仅有乳化剂和柴油 2 种组分, 它们形成的油相薄膜强度较低, 与岩石接触容易破裂, 致使水相的硝酸铵结晶析出与高硫矿发生化学反应, 这些反应都属放热反应, 且在固-液环境中, 热量聚集很快, 导致炸药燃烧或爆炸, 其反应式如下:



BDS 系列安全乳化炸药在 1116 型乳化炸药的油相中加入了机油, 既解决了高硫区乳化炸药使用的安全问题, 又照顾到油相成本问题。因为机油既能与乳化剂很好地混溶, 又能增强油相的油膜强度, 防止油膜变形或破裂, 减小了硝酸铵析晶, 从而提高了乳化炸药的稳定性和安全性。

(5) 消焰剂对煤矿许用乳化炸药热分解的影响。陈建平和马志钢等人对同一厂家生产的二级和三级煤矿许用乳化炸药进行差热扫描试验 (DSC), 两种炸药的配方仅消焰剂含量不同, 分别为 6% 和 16%。均为化学发泡敏化, 沼气安全性、爆炸性能、机械感度、热感度等各项指标, 均符合行业标准规定。所使用的仪器为日本岛津 TA-50 I 型差热扫描量热仪, 气体为 N_2 , 量程: 0 ~ 100mW。分别以不同升温速率进行试验, 图 8-79 为升温速率为 5℃/min 的试验图谱。

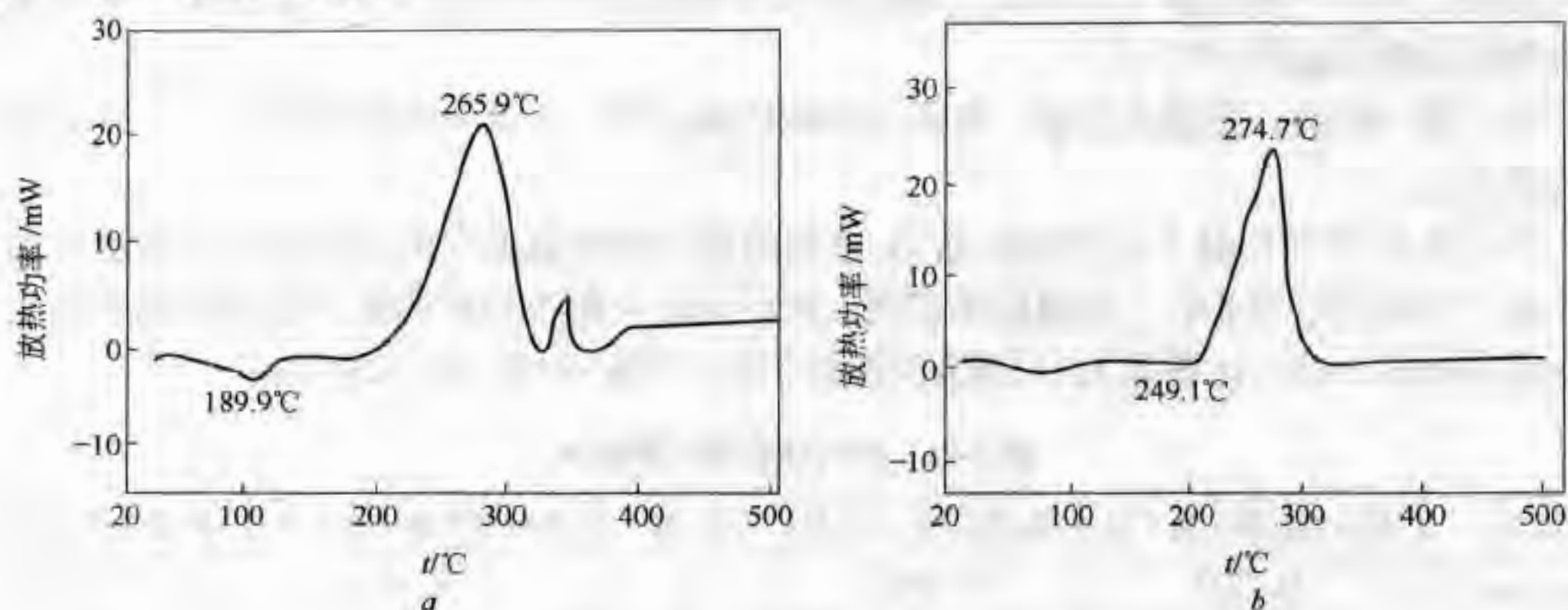


图 8-79 DSC 图谱 (升温速率: 5℃/min)

a—二级煤矿许用乳化炸药试样; b—三级煤矿许用乳化炸药试样

由 DSC 图谱获得不同升温速率下开始放热的温度和放热峰峰点温度, 见表 8-72。

表 8-72 DSC 图谱开始放热温度和放热峰峰点温度

试 样	升温速率/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	放热反应开始温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰点温度/ $^{\circ}\text{C}$
二级煤矿许用乳化炸药	5	189.9	265.9
	10	204.1	275.8
	20	212.2	284.9
	40	250.0	307.9
三级煤矿许用乳化炸药	5	249.1	274.7
	10	249.0	281.1
	20	236.6	295.9
	40	247.5	308.0

由表 8-72 中不同升温速率下的放热峰峰点温度, 计算出 $\ln \frac{\varphi}{T_m^2}$ 和 $\frac{1}{T_m}$ 的值再用最小二乘法进行线性回归, 得出乳化炸药的回归方程。同理, 依据 Kissinger 方程 (式 (8-57)) 和 Arrhenius 方程 (式 (8-55)), 计算反应速率常数 k , 表 8-73 给出上述两种乳化炸药的计算结果。

表 8-73 化学反应动力学参数

试 样	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	$\lg A$	$k_{120^{\circ}\text{C}}$	$k_{150^{\circ}\text{C}}$	$k_{250^{\circ}\text{C}}$
二级煤矿许用乳化炸药	117.911	1.271×10^9	9.10	2.740×10^{-7}	3.534×10^{-6}	2.141×10^{-3}
三级煤矿许用乳化炸药	146.298	5.088×10^{11}	11.71	1.855×10^{-8}	4.431×10^{-7}	1.255×10^{-3}

由表 8-72 可见, 虽然乳化炸药含有一定量的水分, 但如果乳化炸药的温度达到一定温度时 (上述两种炸药为 $189.9 \sim 250^{\circ}\text{C}$), 会发生激烈地热分解, 放出大量热量, 放热峰峰点温度一般在 $265.9 \sim 308^{\circ}\text{C}$ 范围内。

活化能代表反应必须克服的能量峰值。表观活化能小, 说明总反应的阻力小。由表 8-73 中数据可知, 二级煤矿许用乳化炸药的表观活化能比三级煤矿许用乳化炸药低, 且分别在 120°C 、 150°C 和 250°C 三个温度点, 前者比后者分解反应速率大。这说明, 二级煤矿许用乳化炸药比三级煤矿许用乳化炸药更容易分解, 这可能是由于消焰剂含量的差别所致, 或者说消焰剂含量增加能够在一定程度上抑制乳化炸药的热分解。这主要是因为消焰剂含量变化, 会对炸药的活化分子比率、表观活化能、反应速率常数、反应热等特性产生影响。因此, 随着消焰剂含量减少, 乳化炸药热感度和机械感度随之提高。另外, 由表 8-73 还可以看出, 温度越高, 乳化炸药分解速度越快。也就是说, 随着乳化炸药温度的提高, 其机械感度和热感度也随之提高。在乳化炸药的生产过程中, 有些工序温度较高, 应该格外注意这点。

8.4.4 乳胶基质的爆轰感度

乳胶基质是乳化炸药生产过程中制造的半成品。由于密度大, 爆轰感度较低, 以前人

们一直认为乳胶基质的生产比较安全。但近几年发生的多起乳化炸药生产安全事故，多数与乳胶基质有关，才使人们认识到乳胶基质的安全性问题。

根据相关资料和一些乳化炸药生产厂家对其生产的乳胶基质的试验测定结果得知，我国商品乳化炸药的乳胶基质在 100℃ 左右大都具有雷管感度，其雷管起爆时的传爆直径一般为 30 ~ 40mm；常温下的乳胶基质具有雷管感度的配方也不少，其雷管起爆时的传爆直径约为 50 ~ 60mm。人们认识到，乳化炸药基质的雷管感度虽然比经过敏化的乳化炸药要低，但乳胶基质本身已成为一种爆炸品。因此，在乳胶基质的加工和储存运输过程中，必须采取安全防范措施，不能掉以轻心。

除了对乳化炸药成品或半成品乳胶基质进行单发或多发雷管感度的起爆试验外，有针对性的对乳胶基质进行热化学、强化冲击和爆燃温度等敏感度试验研究也是十分必要的。也就是说，必须加强对乳化炸药的“实用感度”和“危险感度”等安全性能的试验研究，尤其是加强“危险感度”的研究更为重要。这样才能有助于采取措施，消除安全隐患。

一般要求危险感度要低，实用感度要高，也就是说两者之比要最大才好。但对于乳胶基质而言，则两者均要低才好。这对于生产实践来说是很重要的。

炸药的雷管感度应属于炸药爆轰感度范畴。以往的研究表明，爆轰感度与危险感度是两个不同的概念，不能彼此类推，这一条对乳化炸药也适用。因为实践表明：常温基质起爆直径小的并非一定比起爆直径大的危险。从过去公开的资料看，一些采用炸药类敏感剂或含有高氯酸盐的乳化炸药的临界直径并非绝对比不采用这些原材料的乳化炸药的临界直径小，但其危险感度是不言而喻的。

吴洁红等人对比测试了粉状和普通膏状乳化炸药基质的雷管起爆感度，试验结果分别见表 8-74 和表 8-75。粉状乳化炸药的乳胶基质由间断式乳化设备中取得，膏状乳化炸药含硝酸钠和 Span-80 乳化剂，药卷均为三层牛皮纸包装。

表 8-74 粉状乳化炸药基质起爆感度

药卷规格/mm	基质温度/℃			
	100	80	60	40
φ100 × 200	完全爆轰	完全爆轰	完全爆轰	完全爆轰
φ60 × 150	完全爆轰	完全爆轰	完全爆轰	完全爆轰
φ35 × 150	完全爆轰	爆轰不完全	爆轰不完全	未爆

表 8-75 含硝酸钠 Span-80 乳化的乳胶基质起爆感度

药卷规格/mm	基质温度/℃				
	90	80	50	40	20
φ80 × 130	完全爆轰	完全爆轰	完全爆轰	完全爆轰	完全爆轰
φ40 × 150	完全爆轰	完全爆轰	完全爆轰	完全爆轰	完全爆轰

比较表 8-74 和表 8-75 中数据可以看出，粉状乳化炸药的乳胶基质比普通膏状乳化炸药的乳胶基质有较高的安全性。其原因可能是粉状乳化炸药的乳胶基质中含有较少的气泡，所以形成热点引发爆轰的几率要小。

贾进宝等人测试了 AE 型乳化炸药和国内典型配方（用硝酸铵和硝酸钠作氧化剂、

Span-80 作乳化剂) 的乳化炸药基质起爆感度的检测结果, 分别列于表 8-76 和表 8-77。

表 8-76 AE 型乳胶基质的起爆感度测定结果

乳胶基质温度/℃		60	70	85	90	95	100
起爆 结果	φ80mm 药包		未 爆	未 爆	未 爆	爆轰不完全, 有少量残药	
	φ100mm 药包	未爆	爆轰不完全, 有少量残药	爆轰完全	爆轰完全		爆轰完全

注: 1. 药包系垂直放置于沙土水平面上, 用 1 发 8 号电雷管 (铜壳) 引爆; 2. 两种规格的药包在起爆后, 药包放置的底部沙土爆后平整; 3. 规格为 φ80mm × 260mm 和 φ100mm × 200mm, 3 层牛皮纸沾蜡制成外壳, 药包中装填的乳胶基质是从工业生产线乳化机中直接取出装入。

表 8-77 国内典型配方的乳胶基质起爆感度

乳胶基质温度/℃		90	80	50	40	20
起爆 结果	φ80mm 药包	爆轰完全	爆轰完全	爆轰完全		爆轰完全
	φ40mm 药包				爆轰完全	爆轰不完全, 有残药

注: 1. 药包的摆放和起爆方式等同于表 8-76; 2. 药包规格为 φ80mm × 130mm 和 φ40mm × 150mm (药包直径 × 药包长度), 外壳用 3 层牛皮纸沾蜡制成。

从表 8-76 和表 8-77 可以明显看出, AE 型乳胶基质的起爆感度远低于含硝酸钠用 Span-80 乳化剂制成的乳胶基质, 这可能与 AE 型乳胶基质的微粒结构和界面膜厚而有弹性有关。因而, AE 型乳胶基质实用感度低, 安全性较好。这说明, 除了选择适当的工艺条件和设备之外, 通过调整乳化炸药配方也可以提高乳胶基质的安全性能。

经分析认为, 乳胶基质具有雷管感度的原因, 在于乳胶基质虽未经过敏化, 但其氧化剂和燃烧剂已经以极其微细的颗粒充分混合, 另外在乳化过程中由于高速机械搅拌作用, 有可能混入少量空气泡而起部分敏化作用。因此, 乳胶基质在一定条件下具有雷管感度也就不难理解了。

总之, 乳胶基质爆轰感度的高低与其原料选择、配方设计、设备选型和工艺参数等都有关系。比如, 在原料组分中含有高氯酸盐的乳胶基质比不含高氯酸盐的基质感度要高; 采用不同的乳化剂, 乳胶基质的感度也不一样; 乳化设备搅拌转速的高低也对起爆感度有较大影响等。

著者认为, 应该继续加强乳胶基质安全性的研究, 包括对炸药原料组分、工艺与设备选择以及模拟生产过程中高温条件下的机械感度、热感度和爆炸临界直径等方面的测试方法和测试手段等, 以便为配方、工艺条件及设备的设计提供科学依据。

8.4.5 危险感度的实例及影响因素

本小节列举一些实例, 以说明乳化炸药的危险感度, 并分析影响安全度的各种因素。

8.4.5.1 实例

A 实例一

波沃麦克斯炸药是美国阿特拉斯火药公司的产品, 其安全特性是:

(1) 在下列撞击和摩擦试验条件下没有反应:

1) 100cm 高、5kg 落锤试验。

2) 200kg 摩擦试验。

(2) 对波沃麦克斯炸药进行枪击试验表明, 当入射弹丸的速度大于 500m/s 时开始出现反应。水胶炸药在弹丸速度为 300 ~ 350m/s 时反应, 而达纳迈特通常在弹丸速度为 100m/s 以下就发生反应。

(3) 差热分析表明, 直到水分完全蒸发以后仍没有观察到波沃麦克斯乳化炸药放热。在 180 ~ 243℃ 发现有微弱的放热反应。失去水分后的干渣在 250 ~ 255℃ 间燃烧。

B 实例二

我国 EL 与 CLH 系列乳化炸药的安全性能。

(1) 机械感度。这两个系列乳化炸药的机械感度测试结果列于表 8-78。

表 8-78 EL 与 CLH 系列乳化炸药的机械感度值

感度名称	爆炸百分数		实 验 条 件
	EL 系列	CLH 系列	
撞击感度	≤8%	≤16%	锤重 10kg, 落高 (250 ± 1) mm, 药量 (50 ± 2) mg
摩擦感度	0%	≤4%	锤重 (1500 ± 1) g, 摆角 96°, 药压 4840kg/cm ² , 药量 20mg

(2) 燃烧感度试验。将 EL 或 CLH 系列乳化炸药以薄条形摆放在钢板上, 用气焊火焰直接灼烧, 在气焊火焰点燃下开始燃烧, 一旦气焊火焰离开, 燃烧立即停止而不引发爆炸。

(3) 枪击试验。每个炸药试样取 5kg 装入塑料袋中, 其药包尺寸为 200mm × 300mm, 试验时把药包捆绑在木质支架上, 然后于 50m 处用 63 式自动步枪进行射击。当弹丸入射速度为 820m/s 时, 每个试样击中 10 发, 均不燃不爆。

(4) 热分解。CLH 系列乳化炸药的热分解试验结果列于表 8-79。所用仪器为 TG-2000 型热分析仪。

表 8-79 差示扫描量热 (DSS) 分析

炸药牌号	试样质量 /mg	初始分解温度 /℃	吸热峰值温度/℃		放热峰值温度/℃			
			I	II	I	II	III	IV
CLH-1	1.60	193			220	349	392	
CLH-2	1.05	200.5	200.5		231	330	381	
CLH-3	1.47	198	198		232	343	378	
CLH-4	1.05	158			222	232.5	305	

注: 采用不锈钢密封样品池, 升温速度 10℃/min, DSS 量程 ±8mcal/s, TG 量程 10mg, 走纸速度 5mm/min。

(5) 爆发点。EL 系列乳化炸药的五秒钟延滞期爆发点一般不低于 330℃。

C 实例三

AE 型乳化炸药的安全性能。该乳化炸药的机械感度如下:

(1) 冲击感度: 测试结果为 0%;

(2) 摩擦感度: 测试结果为 0%;

(3) 枪击感度: 试验结果以 6 发命中, 不燃不爆。

(4) 热感度：用热板试验法测试，3 次试验均不发生爆炸。测得的数据如下：

360℃	发火	延滞期 18s
350℃	分解冒烟	延滞期 18s

差热分析 (DSC) 结果显示，其分解温度为 250℃。

D 实例四

国内几种 Span-80 类乳化炸药和丁二酰亚胺类乳化炸药的安全性能的比较。

表 8-80 列出了国内几种 Span-80 类乳化炸药的安全性能数据。由表 8-80 中数据可见，几种乳化炸药的机械感度、枪击感度均较低。

表 8-80 我国几种乳化炸药的安全性能指标

安全性能	北京矿冶研究总院	长沙矿山研究院	抚顺矿务局 11 厂	南岭化工厂	
	EL 系列	RJ-1	露天-11	RJ-1	RJ-2
撞击感度/%	≤8		0	8	0
摩擦感度/%	0	0	0	0	0
枪击感度/%	10 发命中不燃不爆			0	0
火焰感度	气焊灼烧不爆	气焊灼烧不燃不爆			
爆发点/℃	330	390	340		

丁二酰亚胺类乳化炸药的安全性能大多经过国家民用爆炸物检测中心检测，其指标见表 8-81。

表 8-81 丁二酰亚胺类乳化炸药安全性能指标

安全性能	SBPCE-2 型	ECPCE-102 型	MD 型	MLH 型	MFB 型
摩擦感度/%	0	0	0	0	0
撞击感度/%	0	0	0	0	0
枪击感度	不燃不爆	不燃不爆	10 发命中不燃不爆	合格	合格
火焰感度					4 根导火索距药面 1cm 灼烧,不燃不爆
热感度	不燃不爆	不燃不爆	合格	合格	合格

从总体上来说，无论是以 Span-80 还是以丁二酰亚胺为乳化剂制备的乳化炸药，均具有较低的机械感度，合乎要求的枪击和热感度，符合国内外学者多年研究而得出的结论。但是若细细推敲就会发现，某些型号的 Span-80 型乳化炸药感度中的某项并非为零，具有爆炸概率。就机械感度而言，某些 Span-80 型乳化炸药的机械感度要高于丁二酰亚胺型乳化炸药；就热感度及热稳定性而言，使用丁二酰亚胺类乳化剂比使用 Span-80 好一些。

但是，也应该看到，任何危险品的生产都具有潜在的危险性，安全只是相对的。不能有任何忽视安全的思想和行为的产生。

8.4.5.2 影响因素的分析

影响因素有：

(1) 添加物的影响。为了说明这种影响，表 8-82 列述了几种乳化炸药和其他炸药的机械感度的测试结果。

表 8-82 几种炸药的机械感度

炸药名称 ^①	撞击感度	摩擦感度	滑动摩擦系数 ^②	
	爆炸百分数/%	爆炸百分数/%	μ_1	μ_2
乳化炸药 1	0	0		
乳化炸药 2	0~4	0		0.14
乳化炸药 3	16	0~4		0.16
球形粒状炸药	16~32	0		
94 黑索今/6 蜡	4~20	0		0.14
75 黑索今/5 蜡/20 铝	24~36	8~24		0.16
梯恩梯	8~24	0~4	0.07	0.07
标准特屈儿	44~52	4~20	0.12	0.08
黑索今	72~88	48~52	0.18	

①乳化炸药 1 不含铝粉和任何爆炸性物质；乳化炸药 2 和 3 是往乳化炸药 1 中添加铝粉和黑索今构成的，乳化炸药 3 的黑索今添加量最多；

② μ_1 是被测试样与滑柱间的滑动摩擦系数； μ_2 表示被测试样与钢滑柱之间，即钢与钢之间的滑动摩擦系数和钢滑柱与试样之间的滑动摩擦系数的平均值。

分析比较表 8-82 中的数据不难看出，无论是单质炸药还是混合炸药，它们的机械感度都与摩擦系数有关。黑索今、特屈儿、梯恩梯与金属的摩擦系数的次序与其机械感度的次序相一致。钝化黑索今中加入铝粉后，摩擦系数增大了，机械感度也随之增大。乳化炸药呈 W/O 型乳胶基质形式，与相同组分的粉、粒状炸药相比，各组分间的摩擦阻力大大降低，因此不添加任何组分的乳化炸药 1 的机械感度很低。乳化炸药 2 和乳化炸药 3 由于添加了铝粉和黑索今，使机械感度增大。乳化炸药 3 的黑索今含量比乳化炸药 2 高，因此乳化炸药 3 的摩擦系数和机械感度也比乳化炸药 2 大。

尚应指出，添加黑索今增大乳化炸药的机械感度不仅受摩擦系数的影响，而且由于黑索今本身的机械感度大，它在乳化炸药中仍以晶体颗粒的形式存在，其颗粒的尺寸一般为 0.1~0.2mm，而黑索今的热点临界尺寸为 10^{-5} cm 左右，当受到机械作用，在黑索今的晶体上有热点形成时，热点就有可能传播，从而使机械感度增大。E. P. 鲍登 (Bowden) 等人的研究工作表明，往炸药中添加熔点高于热点临界温度 (350~450℃) 的物质，均能增大机械感度。铝粉的熔点为 660℃，所以往乳化炸药中添加铝粉会使炸药的机械感度增大，但影响要比添加于其他炸药为小。

著者还认为，随着乳化炸药等胶态分散体系炸药的不断发展，研究工作者有必要认真探讨适合于不同相态炸药的机械感度测定方法。

(2) 温度与气泡的影响。正如本章第 1 节所述，由于分散相粒子的微细化，在低温下 (如，-20℃) 不能产生氧化剂水溶液的结晶化，即仍然处于溶液状态。当温度从 -20℃ 变化到 100℃ 时，其反应性没有什么大的变化，因而对安全性能也没有多大的影响。

已经悉知，乳化炸药中均匀分布的微小气泡对提高乳化炸药的爆轰感度是非常有利的。但是也应注意到，这些微小气泡在机械冲能作用下，容易形成绝热压缩的热点，而激发炸药爆炸。

8.4.6 有毒气体

8.4.6.1 概述

炸药爆炸后产生的有毒气体主要成分是 CO 和 N 的氧化物,在特定条件下还可能生成少量的 H_2S 和 SO_2 。诚然,从理论上讲,适当调整乳化炸药的组分配比,使其保持零氧平衡,在爆炸时是可以不生成 CO 和 N_2O 等有毒气体的。但是,在实际爆破作业中,由于乳化炸药品种、储存条件、引爆方式和爆破条件等的不同,其爆炸时总是要或多或少产生一些有毒气体的。例如,装药直径太小、起爆能量不够、炸药遇水变质或使用不适当的包装材料等,均会增加有毒气体产生的可能。Rowland III J. H. 等人的研究结果为,当装药的约束强度较弱或与水接触爆炸时,均会增加有毒气体 N_2O 的生成量。这些气体对于人体组织都是十分有害的,当其浓度超过一定限度时,将会导致操作人员中毒,直到死亡。因此,爆炸时有毒气体生成量就成为乳化炸药的一项重要安全指标。

对于在巷道、矿井和其他封闭区域进行爆破作业,有毒气体的量需引起特别的注意,如果通风不好将会引起人员中毒。因此,任何一种炸药当其被推广应用于地下工程爆破时,都必须测定其有毒气体生成量,规定其安全(或炮烟)等级。

目前各国都根据各自的具体情况规定出有毒气体的允许浓度标准。例如,我国《煤矿安全规程》规定:地下工程空气中 CO 含量不得超过 $16 \times 10^{-4}\%$, N_2O 不得超过 $2.5 \times 10^{-4}\%$, H_2S 不得超过 $6.6 \times 10^{-4}\%$, SO_2 不得超过 $7 \times 10^{-4}\%$,且有毒气体生成总量不能超过 $100L/kg$ (以 CO 计算);煤矿许用型炸药有毒气体生成总量不得超过 $80L/kg$ 。日本规定允许浓度是:CO 要在 $100 \times 10^{-4}\%$ 以下, N_2O 要在 $5 \times 10^{-4}\%$ 以下。美国和加拿大则对用于地下工程爆破的炸药规定了炮烟等级(见表 8-83),同时美国矿山局还规定,呼吸 CO 气体浓度为 $100 \times 10^{-4}\%$ 或 N_2O 气体浓度为 $5 \times 10^{-4}\%$ 的空气,不得超过 8h。

表 8-83 美国、加拿大有毒气体标准

美 国 ^①		加 拿 大
矿山工业炸药	1 级 ($23L/kg$) ($0.16ft^3/200g$) 以下	与美国规定的指标相同,但 2、3 级不准用于地下
	2 级 ($23 \sim 50L/kg$) ($0.16 \sim 0.33ft^3/200g$) 以下	
	3 级 ($50 \sim 100L/kg$) ($0.33 \sim 0.67ft^3/200g$) 以下	
检定炸药全部在 $160L/kg$ ($2.5ft^3/lb$) 以下		

①表列数据规定用 $31.75mm \times 203mm$ ($5/4in \times 8in$) 的药包,以格劳肖-琼斯法 (Crawshaw-Jones method) 试验获得。

8.4.6.2 乳化炸药的有毒气体生产量

乳化炸药的重要安全特性之一,就是爆炸生成气体中的有毒气体含量少。现举例说明如下:

EL 与 CLH 系列乳化炸药爆炸后产生的有毒气体量于不同的时间内在地下巷道的一定体积内取样测试的结果如下:

炸药类别	EL 系列乳化炸药	CLH 系列乳化炸药	2 号岩石炸药	国家标准
有毒气体量/ $L \cdot kg^{-1}$	22 ~ 29	16 ~ 22	36 ~ 42	100

波沃麦克斯系列乳化炸药的炮烟等级为 1 级。

在特制的爆炸弹筒内爆炸一定量的炸药后取样分析, 分别测得 EM 系列岩石乳化炸药与二级煤矿许用乳化炸药的有毒气体生成量为 31.53 ~ 43.46L/kg (不同品种) 和 19.72L/kg。AE 型乳化炸药爆炸后产生的有毒气体测定结果为 68L/kg。

表 8-84 给出了 S. K. Roy 等人的对比测试结果。可见, 就主要的有毒气体成分 CO 和 NO_x 而言, 硝化甘油炸药的生成量大于乳化炸药和水胶炸药, 而乳化炸药是最少的。

表 8-84 煤矿许用乳化炸药、水胶炸药和硝化甘油炸药的有毒气体生产量

组 别	炸药类别	NO _x /L · kg ⁻¹	CO/L · kg ⁻¹
第一组	乳化炸药	6.673	18.123
	水胶炸药	7.843	19.64
	硝化甘油炸药	11.840	33.726
第二组	乳化炸药	4.823	19.800
	水胶炸药	6.647	21.887
	硝化甘油炸药	15.365	29.025
第三组	乳化炸药	8.445	25.230
	水胶炸药	10.712	26.042
	硝化甘油炸药	14.487	30.356

注: 表中数据为多次测量结果的平均值。

8.4.6.3 乳化炸药有毒气体生成量的影响因素

影响乳化炸药的有毒气体生成量的因素概括起来有:

(1) 内在因素。乳化炸药的有毒气体生成量比较少, 其内在影响因素是: 尽管乳化炸药多数是配成负氧平衡的, 但由于水的作用, 使其向零氧平衡方向移动了; 氧化剂与可燃剂以近似于分子大小的距离彼此紧密接触, 有利于爆炸反应—氧化还原反应的充分进行。

(2) 外部因素。一般地说, 药卷直径较大时, 其 CO、N_xO_y 的生成量降低; 药卷含蜡量增加, CO 生成量增多; 装填密度较大时, 其 N_xO_y 生成量减少; 在实际爆破作业中, 炮孔装药填塞得密实, 可抑制有毒气体的生成。

参 考 文 献

- 1 宋敬埔, 吴红梅. 我国乳化炸药的研究近况及发展建议. 爆破器材. 2003, 32 (4): 5 ~ 10
- 2 Song Jingpu, Peng Jinghua, Tanura M. The brief review of emulsion explosives in China. Explosion. 1997, 7 (2): 80 ~ 84
- 3 田雨馥. 中国民用爆破器材应用手册. 北京: 煤炭工业出版社, 1997, 489 ~ 491
- 4 Strachan G A. Tovcx E-Du Pont Emulsion Explosives. E. J. Du Pont de Nemours & Co., 1984, 30 ~ 35
- 5 CIL. Buck Emulsion-Manufacturing Procedure, Explosives Division CIL INC., 1984: 6 ~ 14
- 6 北京矿冶研究院炸药研究组. 金属矿山. 1982 (5): 23 ~ 25
- 7 王德军, 张志银, 胡能钦. 提高乳化炸药硬度的途径. 爆破器材. 1999, 28 (5): 8 ~ 10
- 8 景永德. 关于乳化炸药生产中有关问题的探讨. 煤. 2000, 9 (2): 51 ~ 53
- 9 邢宏龙. 乳化炸药基质流变性能的研究. 煤矿爆破. 1999 (3): 2 ~ 4
- 10 《化学工程手册》编委会. 《化学工程手册》第 5 篇: 搅拌与混合. 北京: 化学工业出版社, 1991,

277 ~ 279

- 11 Fumihiko Sumiya, Kazushi Tokita, Masashi Nakano, Yuji Ogata. Experimental study on the channel effect in emulsion explosives. *Journal of Materials Processing Technology*. 1999, (85): 25 ~ 29
- 12 Takahashi K, Murata K, Kato Y, Fujita M. Non-ideal detonation of emulsion explosives. *Journal of Materials Processing Technology*. 1999, (85): 52 ~ 55
- 13 Williams P R, Williams P M, Brown S W J. A study of liquid jets formed by bubble collapse under shock waves in elastic and Newtonian liquids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1998 (76), 307 ~ 325
- 14 Werner Lauterborn, Claus Dieter Ohl. Cavitation bubble dynamics. *Ultrasonics Sonochemistry*. 1997 (4): 65 ~ 75
- 15 张茂煜. 搅拌桨对乳化炸药贮存稳定性的影响研究. *爆破器材*. 1999, 28 (4): 9 ~ 14
- 16 江体乾. 流变学进展. 上海: 华东化工学院出版社, 1990
- 17 徐国财. 高浓度无机盐乳胶基质的触变性研究. *爆破器材*. 1998, 27 (1): 5 ~ 8
- 18 杨仁树, 李清, 田运生, 等. 乳化炸药异常流变性与其微观稳定性的关系. *煤炭学报*. 1997, 22 (2): 160 ~ 164
- 19 范椿, 汪建敏, 梁宝修. 无弹性流体的一些触变模型. *流变学进展 (第三届全国流变学会议论文集)*. 南京: 华东化工学院出版社, 1990, 32
- 20 Bampfield H A, Morrey W B. Emulsion Explosives. Explosives Division CIL INC. , 1984, 4
- 21 阮辉. 国外含水炸药感度试验法的研究与发展. *中国民用爆破器材学会第二次年会会议录*. 1983, 10
- 22 方培基, 施燕支, 王尔监. 共聚物/表面活性剂体系微观与宏观黏度. *物理化学学报*, 1994, 10 (10): 936
- 23 U. S. P. 3447978
- 24 Turcotte R, Lightfoot P D, Fouchard R, Jones D E G. Thermal hazard assessment of AN and AN-based explosives. *Journal of Hazardous Materials* 2003, (A101): 1 ~ 27
- 25 Long Jye Sheu, Jenn Der Lin, Jenq Renn Chen. Numerical analysis on the hot spot in reactive chemical storage. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 1999, (12): 125 ~ 136
- 26 Sumiya F, Hirosaki Y, Kato Y, Wada Y. Characteristics of pressure wave propagation in emulsion explosives, *Proceedings of the 27th Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, II*, Publisher: International Society of Explosives Engineers, Orlando, FL, 2001, 1 ~ 11
- 27 北京矿冶研究总院, 等. 金属矿山, 1982, 8: 9 ~ 15
- 28 北京矿冶研究总院, 等. 有色金属 (矿山部分), 1984, 2: 7 ~ 16
- 29 北京矿冶研究总院, 等. 金属矿山, 1984, 11: 4 ~ 9
- 30 U. S. P. 4110134
- 31 竹内文雄, 等. 工業火薬. 1982, 43 (5): 285 ~ 293
- 32 Becher P. 乳化液理论与实践. 北京大学化学系胶体化学教研室译. 北京: 科学出版社, 1978, 401 ~ 406
- 33 崔安娜, 等. 爆破器材. 1984, (1): 30 ~ 32
- 34 Princen H M. *Langmuir*. 1988, (4): 164
- 35 Doble Mukesh, Ashok K. Das, and Pushpito K. Ghosh. *Langmuir*. 1992, (8): 807
- 36 Lissant K J. *J. Colloid Interface Sci.* 1966, (22): 462
- 37 辻薦. 乳化・可溶化の技術. 工学図書株式会社版, 1976, 66
- 38 汪大立, 徐国财. 丁二酰亚胺乳化机理的探讨. *爆破器材*. 1994, 23 (5): 1 ~ 4
- 39 汪旭光, 申英锋, 任志昆. 乳化炸药多元分散体系三维结构模拟. *爆破器材*. 1998, 27 (4): 1 ~ 7
- 40 徐国财. 乳化炸药基本粒子的对数正态分布研究. *淮南矿业学院学报*. 1996, 16 (3): 41 ~ 45

- 41 徐国财. 乳化炸药基本粒子的测试与表征. 爆破器材. 1996, 25 (5): 1~4
- 42 Packer K J, Ress C. J. Colloid Interface Sci. 1972, (40): 206
- 43 Sumiya Fumihiko, Hirosaki Yoshikazu, Kato Yukio. Detonation velocity of precompressed emulsion explosives. Proceedings of the 28th Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, II. Publisher: International Society of Explosives Engineers, Las Vegas, NV, 2002, 253~263
- 44 Shigeru Itoh, Katsuhiko Takahashi, Kenji Murata. Non-ideal detonation of Al-rich Emulsion Explosives, Proceedings of the 22nd international congress on high-speed photography and photonics, v 2869, Santa Fe, New Mexico, USA, 1996, 554~557
- 45 Hirosaki Y, Tanaka S, Kato Y, Taketoyo. Detonation Behavior of Emulsion Explosives Containing Large Voids, Proceedings of the twenty-sixth annual conference on explosives and blasting technique, publisher: International Society of explosives Engineers, Anaheim California U. S. A. 2000, 243~252
- 46 郑水林. 超细粉碎原理工艺设备及应用. 北京: 中国建材工业出版社, 1993
- 47 朱京, 等. 复旦学报 (自然科学版). 1984, 23 (2): 241
- 48 申英锋, 汪旭光, 肖裕民. 乳化炸药粒径分布的表征方法及分布模拟算法. 爆破器材. 1998, 27 (5): 1~4
- 49 Princen H M. J. Colloid Interface Sci. 1979, 71 (1)
- 50 Doble Mukesh, Ashok K. Das, and Pushpito K. Ghosh. Langmuir. 1992, 8, 807
- 51 汪旭光, 申英锋. 乳化炸药结构模型的计算. 爆破器材. 1998, 27 (3): 1~6
- 52 Princen H M. Langmuir, 1987, 3: 36
- 53 郭素云, 等. 爆破, 1984, 2: 64~68
- 54 林元杰. 爆破器材, 1984, 4: 14~15
- 55 倪欧琪. 炸药的性能及其在爆破中的作用. 爆破器材. 1997, 26 (2): 8~10
- 56 Cechanski M. 国外金属矿采矿, 1980, 7: 25~26
- 57 周录彪. 炮孔积水对散状乳化炸药性能的影响. 世界采矿快报. 1997, 13 (15): 14~17
- 58 颜事龙, 刘辉, 王海华, 等. 水胶炸药与乳化炸药低温下爆速的测试. 爆破器材. 1999, 28 (3): 1~4
- 59 Das Ashok K, Mukesh Doble, Swayambunathan V, Kotkar Dilip D. Studies on the influence of continuous-phase viscosity, volume fraction, droplet size, and temperature on emulsion viscosity. Langmuir. 1992, 8 (10): 2427~2436
- 60 Kennedy M, Kerr I D. X-ray studies of transmission of detonation across air gaps between cartridges of an emulsion mining safety explosive. Mining Engineer. 1995, 154 (397): 109~112
- 61 Williams Pharis E. Mechanical sensitization model of composite explosives. Proceedings of the Annual Symposium on Explosives and Blasting Research, Jan. International Society of Explosives Engineers. 1992, 43~52
- 62 Hirosaki Y, Tanaka S, Kato Y, Itoh S. Detonation behavior of emulsion explosives (III): On the critical charge diameter of the emulsion explosives sensitized with relatively large voids. Kayaku Gakkaishi. Journal of the Japan Explosives Society. 2001, 62 (1): 32~38
- 63 施军. 工业炸药猛度及做功能力的计算方法. 火炸药学报. 1999, (3): 49~50
- 64 宋锦泉, 汪旭光, 严楠. 玻璃微球对乳化炸药冲击波感度的影响. 有色金属. 2001, 53 (2): 1~6
- 65 B. P. 2 037 269A
- 66 广崎义一, 石田俊男, 服部勝英, 酒井 洋. ユマルシン爆药のカートヤキフト. 工业火药, 1982, 43: 323
- 67 Price Donna. In: Proc. 11th Combs, 1967, 693
- 68 宋锦泉, 熊代余, 汪扬. 乳化炸药密度对其冲击波感度的影响. 工程爆破. 2003, 9 (3): 62~65

- 69 Renick J et al. 9th Symposium (Int.) on Detonation. 1989, 545 ~ 553
- 70 Mendonca M M et al. 27th Int. Annual Conference of ICT, 1996, 56-1 ~ 56-13
- 71 Cranney D H et al. 14th Symp. on Explosives and Pyrotechnics, 1990, 9-1 ~ 9-21
- 72 李建军, 汪旭光, 欧育湘, 等. 乳化炸药冲击起爆的实验研究. 工程爆破, 1995, 1 (1): 14 ~ 19
- 73 Katsuhide Hattori et al. 12 th Symp. on Explosive and Pyrotechnics, 1984 : 5 ~ 11
- 74 Katsuhide Hattori et al. 13th Symp. on Explosives and Pyrotechnics, 1986
- 75 章冠人, 冻大年. 凝聚炸药起爆动力学. 北京: 国防工业出版社, 1991
- 76 服部勝英等, 工業火薬, 1982, 43 (5): 295 ~ 300
- 77 崔安娜, 汪旭光. 聚异丁烯丁二酰亚胺乳化剂的研究与应用. 矿冶, 1994, 3 (3): 1 ~ 11
- 78 于德全. 硝酸析出对乳化炸药初始感度及质保期的影响. 煤矿爆破, 2004, (2): 16 ~ 19
- 79 滕威, 征本奎, 刘明喜, 等. 炸药小药卷性能的初步研究. 爆破器材, 1997, 26 (4): 5 ~ 7
- 80 姚干兵, 郭子如. 水对乳化炸药性能的影响. 煤矿爆破, 2002, (3): 1 ~ 5
- 81 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮. 炸药的性能及测试技术. 北京: 兵器工业出版社, 1990, 109
- 82 Dick R A. Factors in Selecting and Applying Commercial explosives and Blasting Agents. BuMines IC 8405. 1968, 30
- 83 成新法. 乳化炸药爆速和抛掷威力的研究. 爆破器材, 1994, 23 (1): 1 ~ 4
- 84 服部勝英, 深津嘉章, 酒井洋. 工業火薬, 1982, 43, 295 ~ 301
- 85 高橋勝彦. 火薬学会誌, 1997, 58 (5): 196
- 86 施军. 影响 RJ 型乳化炸药爆炸性能的因素分析. 火炸药, 1996, (4): 23 ~ 25
- 87 简新春. 乳化剂对乳化炸药质量影响的试验研究. 金属矿山, 2003, (6): 16 ~ 17
- 88 芦成世. 空心玻璃微球及膨胀珍珠岩用于乳化炸药作密度调节剂的对比试验. 山西化工, 1995, (4): 17 ~ 20
- 89 日野熊雄. 工業火薬协会誌, 1948, 9
- 90 Chaudhri M M, Field J E. Proc. R. Soc. . A340, 1974, 113
- 91 Mohan V K, Hay J E. 7th Symp. on Detonation. 1981, 190
- 92 U. S. P. 4231821
- 93 Lee J et al. 9th Symp. (int.) on Detonation, 1989, 573 ~ 584
- 94 Alymova Ya V, et al. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 1994, 30 (3): 340 ~ 345
- 95 宋锦泉, 汪旭光, 于亚伦, 等. 玻璃微球敏化乳化炸药爆速特性. 北京科技大学学报, 2000, 22 (6): 497 ~ 500
- 96 宋锦泉, 汪旭光, 崔安娜. 复合敏化乳化炸药爆速研究. 中国矿业, 2000, 9 (6): 3 ~ 7
- 97 美国 3M 公司资料. SCOTCHLITETM 玻璃微球在乳化炸药中的应用. 罗震, 陈杭梅译. 爆破器材, 1997, 26 (5): 35 ~ 37
- 98 赵秀明, 余乐才. 化学发泡型乳化炸药. 江西煤炭科技, 1995, (1): 13 ~ 16
- 99 Lee J, Persson P A. Propellants. Explos. Pyrotech. 1990
- 100 Ravi Shankar G S R, et al. Propellants. Explos. , Pyrotech. 1996, 21: 70
- 101 日野熊雄. 火薬協会誌, 1948, (8): 63
- 102 云主惠. 爆破器材, 1983 (1): 1 ~ 3
- 103 Yoshida M, et al. 8th Symp. (Int.) on Detonation. 1985, 993 ~ 1000
- 104 Chaudhri M M, et al. 10th Symp. (Int.) on Detonation. 1993, 741 ~ 748
- 105 Reddy G Om, et al. 9th Symp. (Int.) on Detonation. 1989, 585 ~ 592
- 106 宋晶焱. 乳化炸药爆炸性能指标间关系的分析. 煤矿爆破, 1997, (4): 8 ~ 12
- 107 赵全锋, 陆玉刚. 乳化炸药做功能力的估算方法. 爆破器材, 1996, 25 (1): 5 ~ 8

- 108 李世珍. 添加某些组分改进乳化炸药的性能. 煤矿爆破. 1997, (2): 22 ~ 24
- 109 依英, 苑璞. 提高乳化炸药威力扩大爆破孔网参数的探讨. 中国矿业. 2000, 9 (49): 165 ~ 169
- 110 乔小玲, 胡毅亭, 彭金华, 等. 岩石型乳化炸药的 TNT 当量. 爆破器材. 1998, 27 (6): 5 ~ 8
- 111 Napadesky H S. TNT Equivalency Investigations. ADA007557: 279 ~ 300
- 112 Tang Mingjun, Peng Jinhua. A New Concept on TNT Equivalence. Proceedings of China-Japan Seminar on Energetic Materials. Safety and Environment. Oct. 7-11, 1996. Nanjing, 139 ~ 148
- 113 Иоффе В Б, Мельшиков Б А. Влияние содержания воды на различные показатели взрывчатых смесей типа зерногранулигов. Взрывное тело сборник, 1971
- 114 木村真. スラリー爆薬性能. 使用法. 山海堂. 1975: 85 ~ 96
- 115 王永青, 汪旭光. 乳化炸药能量密度与爆破效果的关系. 有色金属. 2003, 55 (1): 102 ~ 104
- 116 Lex L Udy. CIM BULLETIN. 1979, 72 (802): 126 ~ 133
- 117 王尹军. 乳化炸药压力减敏的实验研究与机理分析. 博士论文. 北京科技大学. 2005
- 118 Qian Liu, Paul Tidman, Deane Tunaley, et al. Observation of the shock resistance of emulsion explosives in rock blasting. Proceeding of the eleventh symposium on explosion and blasting research. Nashville, Tennessee, U. S. A. Publ by: International Society of Explosives Engineers. 1995: 26 ~ 37
- 119 张少波, 高铭, 滕威, 等. 煤矿爆破异常现象发生机理研究. 煤炭学报. 2005, 30 (2): 191 ~ 195
- 120 松本荣, 田中雅夫, 等. 关于含水炸药在加压下的爆轰性及复原性研究. 陈正衡译. 爆破器材, 1987, (1)
- 121 Shulin Nie, Pressure Desensitization of a Gassed Emulsion Explosive in Comparison with Micro-balloon Sensitized Emulsion Explosives, Proceedings of the 13th annual symposium on explosives and blasting research, Las Vegas, Nevada, U. S. A. Publisher: international society of explosives engineers, 1997, 161 ~ 172
- 122 哈根 T N, 杜瓦尔 M B. 岩石爆破中散装炸药某些特性的重要性. 国外金属矿山. 1994, (3): 46 ~ 52
- 123 Wieland M S. The relative sensitivity of permissible explosives to dynamic pressure desensitization. Proc. 21st Intl. Conf. Safety in Mines Research Inst. Australia Sydney. 1985, 21 ~ 25
- 124 Mainiero R J, Verakis H C, Wieland M S. The relationship between spacing and misfires of permissible explosives. Proc. of 2nd Mini-Symposium on Explosives and Blasting Research. Atlanta. GA. Soc. of Explo. Eng. Monville. OH. 1986, 13 ~ 14, 16 ~ 27
- 125 Rustan P A. 保证安全爆轰的装药孔最小间距. 第四届国际岩石爆破破碎学术论文集. 贯荔, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1995, 129 ~ 138
- 126 青木章哲, 安部隆幸, 田中满, 等. 含水炸药力学性质研究 (1 ~ 4 报). 张坤杰, 译. 炸药与爆破. 1988 (1): 18 ~ 36
- 127 Wieland M S. 炸药受压钝化的性能恢复试验. 炸药与爆破. 1992, (1): 8 ~ 13
- 128 Matsuzawa T, Murakami M, Ikeda Y. Dynamic shock tests for dynamite slurry and emulsion explosive. Proceedings of the ninth conference on explosives and blasting technique. 1983: 370 ~ 386
- 129 解立峰. 乳化炸药受压钝化问题的探讨. 爆破器材. 1991, (2): 6 ~ 9
- 130 Mullay, John J, Sohara, et al. High emulsifier content explosives. U. S. Patent number: 4933028. 1990, 6: 12
- 131 Hirosaki Y, Murata K, Kato Y, Itoh S. Detonation behavior of emulsion explosives (IV): The effects of void and quantity on the detonation pressure. Kayaku Gakkaishi/Journal of the Japan Explosives Society. 2001, 62 (2): 64 ~ 72
- 132 Sumiya F, Hirosaki Y, Kato Y, Wada Y. Characteristics of pressure wave propagation in emulsion explosives. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. 2001, 1 ~ 11

- 133 Hirosaki Y, Sawada T, Kato Y, Hamashima H. Detonation behavior of emulsion explosives (II): Optical observation of detonation front in emulsion explosives. *Kayaku Gakkaishi/Journal of the Japan Explosives Society*. 2001, 62 (1): 23 ~ 31
- 134 Hirosaki Yoshikazu, Suzuki Satoru, Takahashi Yasuhiro, Kato Yukio. Burning characteristics of emulsion explosives (I) pressurized vessel test. *Kayaku Gakkaishi/Journal of the Japan Explosives Society*. 2000, 61 (1): 35 ~ 42
- 135 Hirosaki Yoshikazu, Suzuki Satoru, Hamashima Hideki, Nagano Shiro. Underwater explosion of emulsion explosive. *American Society of Mechanical Engineers, Pressure Vessels and Piping Division* 1999, 219 ~ 223
- 136 Kumooka Yoshio, Beveridge Alexander D. Post explosion analysis of emulsion explosives. *Kayaku Gakkaishi/Journal of the Japan Explosives Society*. 1997, 58 (1): 36 ~ 41
- 137 Lee Jaimin, Persson Per Anders. Detonation behavior of emulsion explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1990, 15 (5): 208 ~ 216
- 138 Roberts W, Katsabanis P D, de Souza E M. Experimental investigation of the fumes produced by modern commercial explosives. *Proceedings of the Annual Symposium on Explosives and Blasting Research*. 1992. Publ by International Society of Explosives Engineers. 53 ~ 62
- 139 刘义. 乳化炸药减敏机理的研究 (硕士论文). 安徽理工大学. 2003
- 140 颜事龙, 张少波, 刘义. 煤矿许用乳化炸药动态压力下减敏的研究. *安徽理工大学学报(自然科学版)*. 2003, (3): 27 ~ 31
- 141 王尹军, 汪旭光, 颜事龙. 乳化剂含量与乳化炸药压力减敏关系. *化工学报*. 2005, 56 (9): 1809 ~ 1815
- 142 Nie S. 乳化炸药的应力减敏作用. 第四届国际岩石爆破破碎学术会议论文集. (奥) H. P. 罗斯马尼思编, 中国工程爆破协会译校组译. 北京: 冶金工业出版社, 1993, 416 ~ 420
- 143 Lawrence, Lawrence D, Sudweeks, et al. 抗冲击低密度乳化炸药. 张海新译. *爆破器材*. 1993, (5): 35 ~ 38
- 144 Sudweeks, Walter B, Stock, et al. Slurry explosive with high strength hollow spheres. U. S. P. 4474628. 1984. 10. 2
- 145 Lawrence, Lawrence D, Sudweeks, et al. Shock-resistant, low density emulsion explosive. U. S. P. 5017251. 1991. 5. 21
- 146 Mullay, J. John, Farkas, et al. Precompression resistant emulsion explosive. U. S. P. 5507889. 1996. 4. 16
- 147 王尹军, 黄文尧, 汪旭光. 乳化炸药压力减敏作用与敏化气泡含量的关系. *爆破器材*. 2005, 34 (6): 13 ~ 16
- 148 王尹军, 吕庆山, 汪旭光. 冲击波对含水炸药减敏作用的实验研究. *爆炸与冲击*. 2004, 24 (6): 558 ~ 562
- 149 聂树林. 化学气泡敏化的乳化炸药压死过程的实验和模拟研究. *国外金属矿山*. 1999, (2): 49 ~ 56
- 150 张寒虹, 王峰, 张少波, 等. 动载作用下乳化炸药微结构变化的显微观测. *煤矿爆破*. 1995, (4): 5 ~ 7
- 151 Krishna Mohan V S, Field J E, Swallowe G M. High-speed photographic studies of impact on thin layers of emulsion explosive. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 1984, 9 (2): 77 ~ 81
- 152 征本奎 (译). 关于乳化炸药粒子直径与起爆感度. *炸药与爆破*, 1985, (1)
- 153 王尹军, 汪旭光. 有关压力减敏两个概念的讨论. *北京科技大学学报*. 2005, 27 (3): 257 ~ 259
- 154 王尹军. 乳化炸药压力减敏的实验研究与机理分析: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2006
- 155 王尹军, 汪旭光. 乳胶基质抗冲击波性能研究. *兵工学报*. 2005, 26 (5): 697 ~ 701

- 156 王尹军, 汪旭光, 宋锦泉. 敏化方式对乳化炸药压力减敏作用的影响. 火炸药学报. 2005, 28 (3): 41 ~ 44
- 157 Araos Miguel. Influence of different parameters in the VOD of gassed bulk explosives. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. II. International Society of Explosives Engineers. 2002, 293 ~ 306
- 158 Rowland III J H, Mainiero R, Hurd D A. Factor affecting fumes production of an emulsion and ANFO/emulsion blends. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. 2001, 133 ~ 142
- 159 Sosnin V A, Smirnov S P, Sakhipov R K H. Evaluation of the strength and efficiency of energy transformation of commercial emulsion explosives. Dongli Gongcheng/Power Engineering. 1998, 18 (6): 118 ~ 121
- 160 Takahashi K, Fujita M, Kojima M, Murata K. On detonation properties of the emulsion explosives. Kayaku Gakkaishi/Journal of the Japan Explosives Society. 1997, 58 (5): 196 ~ 201
- 161 Ruhe Thomas C, Wieland Michael S. Rugged emulsion explosive formulation #37-candidate permissible. Proceedings of the Annual Symposium on Explosives and Blasting Research. Publ by International Society of Explosives Engineers, Cleveland, OH, USA. Orlando, FL, USA 1992, 64 ~ 72
- 162 Li Jianjun, Wang Xuguang, Hu Rongzu, Kang Bin. Thermal behavior of powder emulsion explosives. Journal of Thermal Analysis. 1995, 45 (1): 261 ~ 268
- 163 Alymova Ya V, Annokov V E, Vlasov N Yu, Kondrikov B N. Detonation characteristics of emulsion explosive composition. Fizika Goreniya i Vzryva. 1994, 30 (3): 86 ~ 91
- 164 滕威. 抗冲击钝化乳化炸药的研究. 煤矿爆破. 2005, (1): 5 ~ 8
- 165 Becher P. 乳化液理论与实践. 北京: 科学出版社, 1978
- 166 崔正刚等. 微乳化技术及应用. 北京: 中国轻工业出版社, 2001
- 167 周世武, 杜华章, 杨国富. 憎水型膨胀珍珠岩在乳化炸药中应用研究. 荆门职业技术学院学报. 2000, 15 (3): 26 ~ 29
- 168 Wang Guoli, Guan Li, Li Jianjun, Wang Xuguang. Research on safety emulsion explosive for open-pit mine sulfide ores. Kuang Yeh/ Mining & Metallurgy. 1998, 7 (4): 16 ~ 20
- 169 Qiao Xiaoling, Hu Yiting, Peng Jinhua, Chen Wanghua. TNT equivalence of a rock emulsion explosive. Baopo Qicai/Explosive Materials. 1998, 27 (6): 5 ~ 7
- 170 Mohanty B, Deshaies R. Conditions for sympathetic initiation of explosives in small diameters. Proceedings of the Annual Symposium on Explosives and Blasting Research. Orlando, FL, USA 1992, 1 ~ 16
- 171 Wei B, Wu X, Tan J. The calculation research of emulsion explosive detonation parameters with BKW equation. Baopo Qicai/Explosive Materials. 2001, 30 (6): 1 ~ 5
- 172 Ma Zhigang, Hong Xuemin, Wang Jin. Study and evaluation on conventional sensitivities of emulsion explosives. Baopo Qicai/Explosive Materials. 1998, 27 (3): 9 ~ 11
- 173 Song Jinqian, Wang Xuguang. Present situation of research on detonation properties of emulsion explosives. Kuang Yeh/ Mining and Metallurgy. 1999, 8 (2): 5 ~ 11
- 174 Deribas A A, Medvedev A E, Reshetnyak A Yu, Fomin V M. Detonation of emulsion explosives with hollow microballoons. Doklady Akademii Nauk. 2003, 38 (6): 747 ~ 749
- 175 陈飞, 何颖. 珍珠岩敏化技术参数对乳化炸药性能的影响. 爆破器材. 2002, 31 (1): 10 ~ 13
- 176 杨民钢. 静压力对乳化炸药性能影响的试验研究. 爆破器材. 1994, 23 (2): 1 ~ 5
- 177 闫泉刚, 刘汉强. 装药压力对乳化炸药性能的影响. 煤矿爆破. 2004, (1): 8 ~ 10
- 178 安琦. 乳化炸药装药过程珍珠岩破碎受力分析. 爆破器材 1995, 24 (4): 1 ~ 4
- 179 徐天桂, 谢冬泉, 刘尊义. 长途公路运输对乳化炸药性能的影响. 煤矿爆破. 1994, (2): 1 ~ 4
- 180 Persson A et al. 8th Symp. (Int.) on Detonation, 1985, 985 ~ 992

- 181 Chaudhri M M et al. 10th Symp. (Int.) on Detonation, 1993, 741 ~ 748
- 182 Mendes R et al. 24th Int. Annual Conference of ICT. 1993, 29-1 ~ 29-13
- 183 Katsabanis P D, Liu Q. 9th Annual Symposium Explosives and Blasting Research, 1993, 31 ~ 40
- 184 Price. 11th Symposium (Int.) on Combustion. 1967, 693
- 185 Eck G R et al. 6th Annual Symp. on Explosives and Blasting Technique. 1996. 43 ~ 65
- 186 丁淳彤. 高应变率下 93wt% 钨合金动态本构关系的研究: [硕士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 1994
- 187 吕春绪, 等. 工业炸药. 北京: 国防工业出版社, 1990
- 188 花宝玲, 丁淳彤. 乳化炸药在冲击波作用下化学反应过程的研究. 矿冶. 1997, 6 (3): 16 ~ 20
- 189 Tanaka K et al. 9th Symp. (Int.) on Detonation, 1989. 612
- 190 Chan S K, Feng K K. 17th Int. Pyrotechnics Seminar, 1987, 279 ~ 284
- 191 Nie S, Chen L. Dynamic Dead-Pressing of a Chemically Grassed Emulsion Explosives. SveBeFO Report 29, 1996
- 192 宋锦泉, 汪旭光, 刘涛, 等. 敏化方式对乳化炸药爆速的影响. 有色金属. 2000, 52 (4): 4 ~ 9
- 193 马志钢, 洪学民, 王瑾. 乳化炸药几种常规感度的研究与评价. 爆破器材. 1998, 27 (3): 9 ~ 11
- 194 Sosnin V A, Kalganov E V. Investigation of detonation process in emulsion industrial explosives. Khimicheskaya Fizika. 2003, 22 (8): 100 ~ 108
- 195 Liu Q, Tidman P, Tunaley D, Mullay J. Observation of shock resistance of emulsion explosives in rock blasting. Proceedings of the Annual Symposium on Explosives and Blasting Research. Publisher: International Society of Explosives Engineers, Cleveland, OH, USA. Nashville, TN, USA 1995, 26
- 196 Odintsov V V, Pepekin V I, Kutuzov B N. Thermodynamic calculations of nonideal detonation in emulsion explosives. Chemical Physics Reports. 135 (11): 1877
- 197 Odintsov V V, Pepekin V I, Kutuzov B N. Assessment of detonation parameters for novel emulsion explosives. Chemical Physics Reports. 1995, 13 (12): 2074
- 198 Li Jianjun, Wang Xuguang, Zhang Baoping, Ding Cuntong. Experimental study on shock initiation of emulsion explosives. Proceedings of the Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. Beijing, China. 1995, 388
- 199 Yamamoto K. Investigation into the three sensitization modes for emulsion explosives. Explosion. 1992, 2 (2): 128
- 200 木村真著, 潘祖民译. 浆状炸药的性能和使用. 北京: 煤炭工业出版社, 1978, 96 ~ 97
- 201 马志钢, 洪学民, 徐龙. 不同敏化方式对乳化炸药撞击感度的影响. 煤. 1999, 8 (1): 25 ~ 27
- 202 Sakai Matsu Moto, Masao Tanaica. Studies On Impact Test for low-sensitivity explosives. 1980, 26(11)
- 203 Williams P E. Reaction rate law for emulsion explosives as a function of cell and microballoon size. Proceedings of the Annual Symposium on Explosives and Blasting Research. Publisher: International Society of Explosives Engineers, Cleveland, OH, USA Nashville, TN, USA. 1995, 38
- 204 Yang Renshu, Li Qing, Tian Yunsheng, Wang Shuren. Bizarre rheologic properties and microscopic stability of emulsion explosives. Meitan Xuebao/Journal of China Coal Society. 1997, 22 (2): 160 ~ 164
- 205 Odintsov V V, Pepekin V I. Comparative characteristics of some types of industrial emulsion explosives. I. Brisance. Chemical Physics Reports. 1995, 14 (7): 1048
- 206 Sumiya Fumihiko, Hirosaki Yoshikazu, Kato Yukio, Wada Yuji. A study on detonation failure of explosives precompressed by shock wave. American Society of Mechanical Engineers, Pressure Vessels and Piping Division. Atlanta, GA, United States. 2001, 431: 195 ~ 202
- 207 Roy S K, Bhattacharyya M M, Singh P K, Singh R R. Generation of Toxic Fumes from Permitted Explo-

- sives-a Critical Study. The Seventh International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting. Beijing China. 2002, 63 ~ 69
- 208 Carlos P, Orlandi. Reactivity of Pyrite-Bearing Ores with Ammonium Nitrate Based Explosives: Risk Control. The Asian-Pacific Symposium of Blasting Techniques. Kunming China. 2007, 351 ~ 356
- 209 贾进宝, 刘正凯, 陈飞, 等. AE 型乳化炸药安全性试验. 矿冶工程. 1994, 14 (1): 13 ~ 16
- 210 炸药理论编写组. 炸药理论. 北京: 国防工业出版社, 1982
- 211 李建军, 汪旭光. 乳化炸药热点火的实验研究. 工程爆破. 1997, 3 (2): 23 ~ 28
- 212 Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. Anal Chem. 1957, 29: 1702 ~ 1706
- 213 Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. Bull Chem Soc Japan, 1965, 38: 1881 ~ 1886
- 214 Doyle C D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. J. Appl Polymer Sci, 1961, 5: 285 ~ 292
- 215 Chu Wanwei, Li Zhiwu, Zhang Maoyu. Influence of physical chemistry characters of complex oil phase material on the performances of emulsion explosives. Baopo Qicai/Explosive Materials. 2003, 32 (2): 9
- 216 Wang Xuguang, Shen Yingfeng. Calculation of the model structure of emulsion explosive. Baopo Qicai/Explosive Materials. 1998, 27 (3): 1 ~ 5
- 217 Shen Yingfeng, Wang Xuguang, Xiao Yumin. Characterizing method and simulation algorithm of particle radius distribution of emulsion explosive. Baopo Qicai/Explosive Materials. 1998, 27 (5): 1 ~ 4
- 218 Kadota T, Yamasaki H. Recent advances in the combustion of water fuel emulsion. Progress in Energy and Combustion Science. 2002, 28 (5): 385 ~ 404
- 219 Sosnin V A, Gabdullin R K. The study of thermal stability of poremit emulsion. Fizika Goreniya i Vzryva. 1994, 30 (6): 89 ~ 96
- 220 Harris Marcia L, Sapko Michael J, Mainiero Richard J. Toxic fume comparison of a few explosives used in trench blasting. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. 2003, II: 319 ~ 336
- 221 张同来. NTO 金属盐的制备、结构表征、热分解机理和非等温动力学研究: [学位论文]. 南京: 南京理工大学化工学院, 1993
- 222 李建军, 汪旭光, 欧育湘, 等. 乳化炸药热分解动力学研究. 北京理工大学学报. 1996, 16 (6): 636 ~ 642
- 223 Hu Rongzu, Yang Zhengquan, Kang Yanjun. The determination of the most probable mechanism function and three kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of enegatic materials by a single non-isothermal DSC curve. Thermochim Acta, 1988, 123: 135 ~ 153
- 224 Sapko Michael, Rowland James, Mainiero Richard, Zlochower Isaac. Chemical and physical factors that influence NO_x production during blasting-Exploratory study. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. International Society of Explosives Engineers. Las Vegas, NV 2002, II: 317 ~ 330
- 225 Ilyukhin V S, Sosnin V A, Cheremukhina V I, Makogon L V. Properties of matrix emulsions and explosives on their base. Gornyi Zhurnal. 2003, (12): 36 ~ 40
- 226 Alymova Ya V, Annikov V E, Kondrikov B N, Kulikov Yu A. Effect of the emulsifier nature on some characteristics of explosive systems of the inverse emulsion type. Chemical Physics Reports. 1994, 13 (4): 740
- 227 Mukesh Doble, Das Ashok K, Ghosh Pushpito K. Concentrated emulsions. 2. Effect of the interdroplet film thickness on droplet size and distortion in mono-and bidisperse face centered cubic packings. Langmuir. 1992, 8 (3): 807 ~ 814
- 228 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. 火炸药学报. 2003, 26 (2): 62 ~ 65
- 229 钱兴明, 傅志敏, 张文明, 等. NH_4NO_3 和 NH_4ClO_4 的绝热分解研究. 含能材料. 2001, 9 (4):

156 ~ 160

- 230 Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter. *Thermochimi Acta*. 1980, 37: 1 ~ 30
- 231 王国利, 李建军, 汪旭光. 采用 DTA 测试及热力学计算评价乳化炸药的安全性. *矿冶*. 1996, 5 (4): 1 ~ 6
- 232 北京矿冶研究总院, 江西铜业公司德兴铜矿. 防自燃自爆机械化预装乳化炸药的研究. 1995
- 233 陈建平, 王瑾, 马志钢, 等. 乳化炸药化学反应动力学参数计算. *煤*. 2000, 9 (4): 54 ~ 55
- 234 马志钢, 王瑾. 乳化炸药的热分解特性. *含能材料*. 2004, 12 (5): 294 ~ 297
- 235 天津大学物理化学教研室. 物理化学 (下册). 北京: 人民教育出版社, 1979, 330
- 236 陈积松. 我国乳化炸药的新进展. *金属矿山*. 1996 (1): 5 ~ 7
- 237 吴龙祥. 用两类乳化剂制备的乳化炸药安全性浅析. 39 ~ 44
- 238 吴洁红, 陈志明, 邵莉, 等. 固体 (粉状) 乳化炸药安全性评析. *煤矿爆破*. 1994, (4): 28 ~ 30
- 239 Bowden E P, etc. *Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids*. 1952
- 240 Ruhe Thomas C, Wieland Michael S. Toxic fumes from shock-damaged permissible explosives. *Proceedings of the Conference on Explosives and Blasting Technique*. Publ by Soc of Explosives Engineers, Solon, OH, USA. Las Vegas, NV, USA. 1991, 47 ~ 58
- 241 Roy J, Crookes. Fariborz Kiannejad and Marouan A. A. Nazha. Systematic Assessment of Combustion Characteristics of Biofuels and Emulsions with Water for Use as Diesel Engine Fuels. *Energy Convers Mgmt*. 1997, 38 (15 ~ 17): 1785 ~ 1795
- 242 David E G Jones, Hongtu Feng, Kenneth J. Mintz, Rainer A, Augsten. Parameters affecting the thermal behaviour of emulsion explosives. *Thermochimica Acta*. 1999, (331): 37 ~ 44
- 243 Ishikawa Koki, Abe Takayuki, Kubota Shiro, Wakabayashi Kunihiko. Study on the shock sensitivity of an emulsion explosive by the sand gap test. *Science and Technology of Energetic Materials*. 6, November/December, 2006, 67 (6): 199 ~ 204
- 244 Paplinski Andrzej, Maranda Andrzej, Paszula Jozef, Golabek Barbara. Investigation of Blast Performance of Emulsion Explosives. *Proceedings of the 2003 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics (2003 IASPEP) - Theory and Practice of Energetic Materials*, Publisher: Science Press. Guilin, China. 2003, 5: 442 ~ 448
- 245 Sumiya Fumihiko, Hirosaki Yoshikazu, Kato Yukio. Detonability of emulsion explosives precompressed by dynamic pressure. *Science and Technology of Energetic Materials*. May/June 2004, 65 (3): 88 ~ 93
- 246 Sumiya Fumihiko, Hirosaki Yoshikazu, Kato Yukio, Wada Yuji. Photographic study of channel effect on emulsion explosives. *Science and Technology of Energetic Materials*, September/October, 2006, 67 (5): 147 ~ 152
- 247 Tanaka H, Kadota T, Segawa D, Nakaya S. Effect of ambient pressure on micro-explosion of an emulsion droplet evaporating on a hot surface. *JSME International Journal, Series B (Fluids and Thermal Engineering)*. CODEN: JIJEEE. Nov. 2006, 49 (4): 1345 ~ 1350
- 248 Tanaka Hajime, Yamasaki Hiroshi, Teraji Seiki, Segawa Daisuke. Effects of fuel properties, water contents and surface temperatures on micro-explosion of emulsion droplets burning on a hot surface. *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, B Hen/Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part B*. February 2005, 71 (702): 690 ~ 695
- 249 Anshits A G, Anshits N N, Deribas A A, Karakhanov S M. Detonation velocity of emulsion explosives containing cenospheres. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, September, 2005, 591 ~ 598
- 250 Deribas A A, Medvedev A E, Reshetnyak A Yu, Fomin V M. Detonation of emulsion explosives containing

- hollow microspheres. Doklady Physics. April 2003, 48 (4): 163 ~ 165
- 251 Tanaka Hajime, Teraji Seiki, Yamasaki Hiroshi, Segawa Daisuke. Statistical analysis of micro-explosion of an emulsion droplet evaporating and burning on a hot surface. Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, B Hen/Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part B. June 2004, 70 (694): 1577 ~ 1582
- 252 Sumiya Fumihiko, Hirotsaki Yoshikazu, Kato Yukio. Influence of pressure wave propagating in compressed emulsion explosives on detonator. Science and Technology of Energetic Materials. March 2005, 66(2): 266 ~ 273
- 253 Sil' vestrov V V. Density dependence of detonation velocity for some explosives. Combustion, Explosion and Shock Waves. July 2006, 42 (4): 472 ~ 479
- 254 Masalova I, Malkin A Ya. Flow of super-concentrated emulsions. AIP Conference Proceedings. 2006, 832: 412 ~ 418
- 255 Turcotte Richard, Lightfoot Phillip D, Badeen Chirstopher M, et al. A pressurized vessel test to measure the minimum burning pressure of water-based explosives. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. April 2005, 30 (2): 118 ~ 126
- 256 Kirby I J, Chan, S K. Analysis of VOD-diameter data using an analytical two-dimensional non-ideal detonation model. AIP Conference Proceedings. 2006, 845 (1): 453 ~ 456
- 257 Sumiya Fumihiko, Hamashima Hideki, Kato Yukio, Itoh Shigeru. Influence of shock wave propagating in case on the detonation characteristics. Science and Technology of Energetic Materials. July/August 2005, 66 (4): 327 ~ 333
- 258 Evans Drew R, Parsons Drew F, Craig Vincent S J. Physical properties of phase-change emulsions. Langmuir. 2006, 22 (23): 9538 ~ 9545
- 259 Esen S. A statistical approach to predict the effect of confinement on the detonation velocity of commercial explosives. Rock Mechanics and Rock Engineering. October 2004, 317 ~ 330
- 260 Harris Marcia L, Sapko Michael J, Mainiero Richard J. Toxic fume comparison of a few explosives used in trench blasting. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. 2003, II: 319 ~ 336
- 261 Sanchidrian Jose A, Lopez Lina M. Calculation of the energy of explosives with a partial reaction model. Comparison with cylinder test data. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. February 2006, 31(1): 25 ~ 32
- 262 Tanaka K. Shock compression of solid with voids by gridless Lagrangian SPH. AIP Conference Proceedings. 2006, 845 (1): 1117 ~ 1120
- 263 Turcotte R, Lightfoot P D, Fouchard R, Jones D E G. Thermal hazard assessment of AN and AN-based explosives. Journal of Hazardous Materials. July 4, 2003, 101 (1): 1 ~ 27

乳化炸药的稳定性问题

稳定性是指乳化炸药保持其物理状态和爆炸性能参数不发生明显变化的能力，是乳化炸药的一项重要指标。这是因为稳定性决定着乳化炸药是否具有生命力和竞争力，决定着一种乳化炸药的生产规模、应用条件和范围。乳化炸药的稳定性一般用常温下的储存时间或高低温循环次数来表示。影响乳化炸药储存稳定性的因素很多，提高乳化炸药稳定性的技术途径也是多方面的，关键是确定适当的乳化炸药组分材料及其基本配比、优选出合理的工艺条件与设备、选择适宜的添加剂等几个方面。

9.1 乳化液稳定性理论的概述

众所周知，自从古希腊医生盖伦（Galen）第一次发现蜂蜡有乳化能力以来，至今乳化液已发展了几千年。应该说关于乳化液的研究已是一个相当古老的问题了，但又是一个十分新鲜的问题，因为迄今为止，还没有一个完整的系统的理论可资应用。由于乳化液体系本身是一个不稳定的热力学体系，因而长期以来，有关乳化液的理论研究工作主要集中于体系稳定性的研究上。

9.1.1 早期的乳化液稳定性理论

9.1.1.1 乳化剂对界面张力的影响

在乳化液的发展早期，人们只是对一些具体的乳化液进行观察讨论，直到1910年W. O. 奥斯瓦特（Ostwald）才指出乳化液的两种类型，即油在水中型（O/W）和水在油中型（W/O）。在此基础上，人们很快认识到乳化剂是一个体系所成乳化液的类型的决定性因素。例如，用Na、K、Li皂为乳化剂时得O/W型，用Mg、Sr、Ba、Fe、Al等皂作乳化剂时得到W/O型乳化液。

随着乳化液应用范围的不断扩大，人们逐渐认识到，许多有应用价值的乳化剂都是表面活性物质。昆基（Quincke）和唐南（Donnan）等还特别提出乳化剂对于界面张力影响的重要性。例如，橄榄油对水的界面张力是 $2.29 \times 10^{-4} \text{ N/cm}$ ，如果向其中添加2%合适的肥皂，即可将界面张力降低至 $2 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 。无疑，由于乳化剂的加入，将使整个体系的势能获得降低。因乳化剂能降低界面张力，所以它浓聚于界面成膜，此膜起稳定作用。但是早期人们对界面膜起稳定作用的机理认识不清，班克罗夫特（Bancroft）曾将界面膜的作用几乎完全看成是机械的，但后来的研究表明，界面膜是有一定结构的，只将界面膜稳定作用归于其机械性能是不全面的，于是刘易斯（Lewis）指出了液珠表面电荷的重要性。

在研究认识了乳化液类型的影响因素主要是乳化剂之后，班克罗夫特提出一个具有很

大真实性的规律，即若是乳化剂在某相中的溶解度较大，则该相将是外相。后来班克罗夫特和塔克（Tucker）补充了这个规律，并作了如下解释：一个界面膜必有两个面，因此有两个界面张力。这两个张力不同，故膜就向张力高的那面弯去，因为这样可以减少这个面的面积。结果在高张力这边的流体就成了内相。

9.1.1.2 吸附理论

乳化剂被吸附在界面上是早已熟知的事实。哈金斯（Harkins）等对这个事实进行了比较系统的理论研究，他们根据用亲水平衡研究表面活性物质分子在表面上定向排列的结果，放弃了多分子膜的观念，而代之以定向的单分子层，极性基团伸向水相，非极性的碳氢链则伸入油相。根据这个理论，一个用钠皂作乳化剂制备的 O/W 型乳液可以用图 9-1 表示。

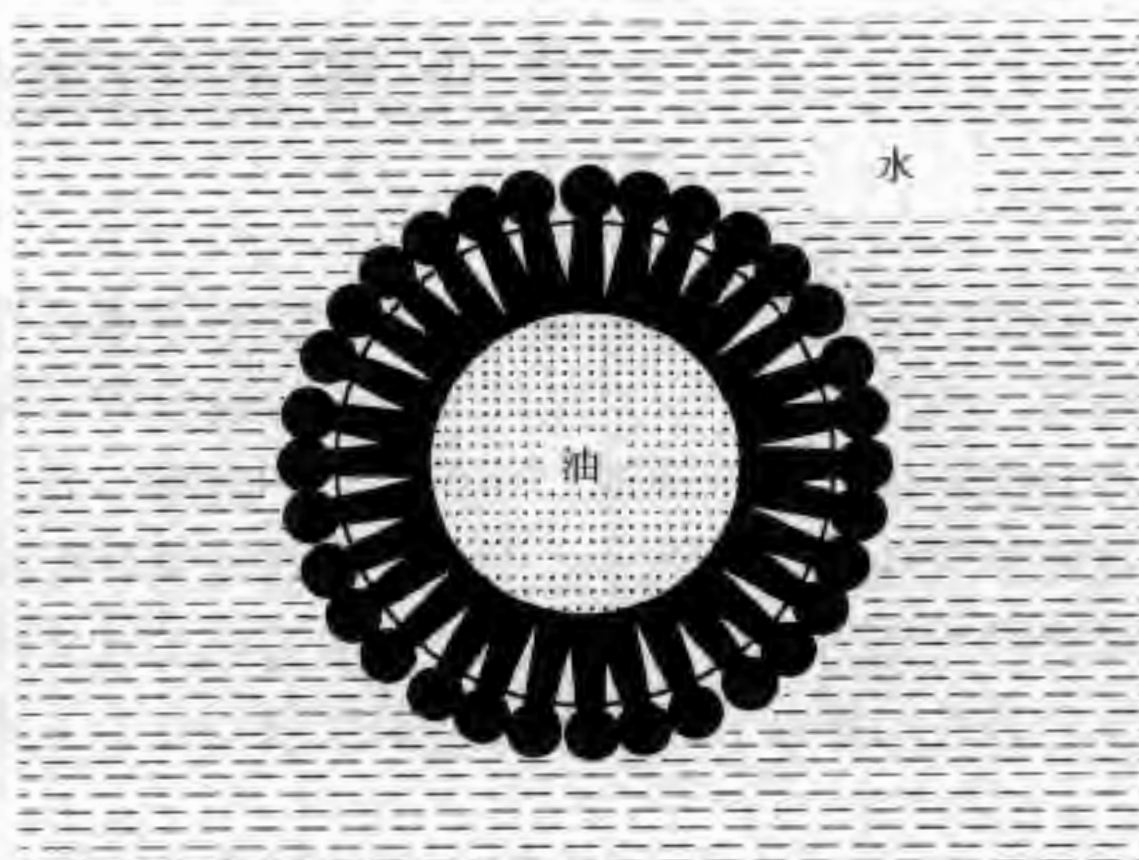


图 9-1 钠皂对 O/W 型乳液的稳定作用

费希尔（Fischer）和哈金斯通过一系列的实验研究发现，用 0.1 mol/L 皂稳定的乳液的粒子分布几乎完全不

变，而用稀皂溶液（如 0.005 mol/L）稳定者则随时间改变得很快。例如，从已知的乳化剂浓度和界面面积计算的结果看出，在用 0.02 mol/L 油酸钠稳定的乳液中，界面上每个皂分子的平均面积约为 0.446 nm^2 ，在 648 h 内即自 0.446 nm^2 降至 0.195 nm^2 。显然，这时发生了液珠聚结。表 9-1 列述的数据是他们对不同乳液进行研究的部分结果。表中的数据表明，油酸钠分子的平均面积为 $0.27 \sim 0.45 \text{ nm}^2$ 。这个平均面积还未小到使界面膜厚度超过单分子。

表 9-1 油酸钠在 O/W 型乳液界面膜上的面积

乳液寿命/h	比界面面积/ $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$	皂的平均浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	油酸钠分子面积/ nm^2
18	11.2×10^3	0.0025	0.445
138	6.08×10^3	0.0043	0.261
78	11.9×10^3	0.0047	0.182
720	5.58×10^3	0.0053	0.302
168	6.00×10^3	0.0059	0.242
3	5.43×10^3	0.00718	0.278
48	6.64×10^3	0.00634	0.276
144	11.2×10^3	0.00920	0.382
190	6.17×10^3	0.0199	0.374
72	9.96×10^3	0.0341	0.336
36	10.8×10^3	0.0655	0.324
3	12.9×10^3	0.122	0.270

9.1.1.3 楔形理论

前已述及,用 Na、K、Li 等一价金属皂作乳化剂得 O/W 型乳化液,而用 Mg、Sr、Ba、Al 等二价以上的金属皂时则得 W/O 型乳化液。按吸附理论的单分子膜紧密堆积的概念,引起这种差异的主要因素应是乳化剂(不同金属皂)的几何形状的差异。图 9-2 示意了用一个二价金属皂制备的 W/O 型乳化液的结构情况,它说明了此种几何形状何以有利于 W/O 型乳化液的形成。

比较图 9-1 与图 9-2,既可以看出不同金属皂几何形状的影响,也可以了解哈金斯提出的定向楔形理论的实质及对乳化液类型的指导作用。然而这个理论也时常遇到一些例外。例如按照这个理论,银皂应形成 O/W 型乳化液,但实际却得到 W/O 型乳化液。尽管如此,楔形理论仍有其实用价值,它可以用来解释,将油酸钙(二价盐)加入到用油酸钠(一价盐)稳定的乳化液中,使该乳化液发生变型的事实。格洛韦斯(Glowes)进一步证实,如果用一价和二价皂的混合物作乳化剂,其所得乳化液的类型与离子浓度的比例有密切的关系。此种现象被称作离子的矛盾。

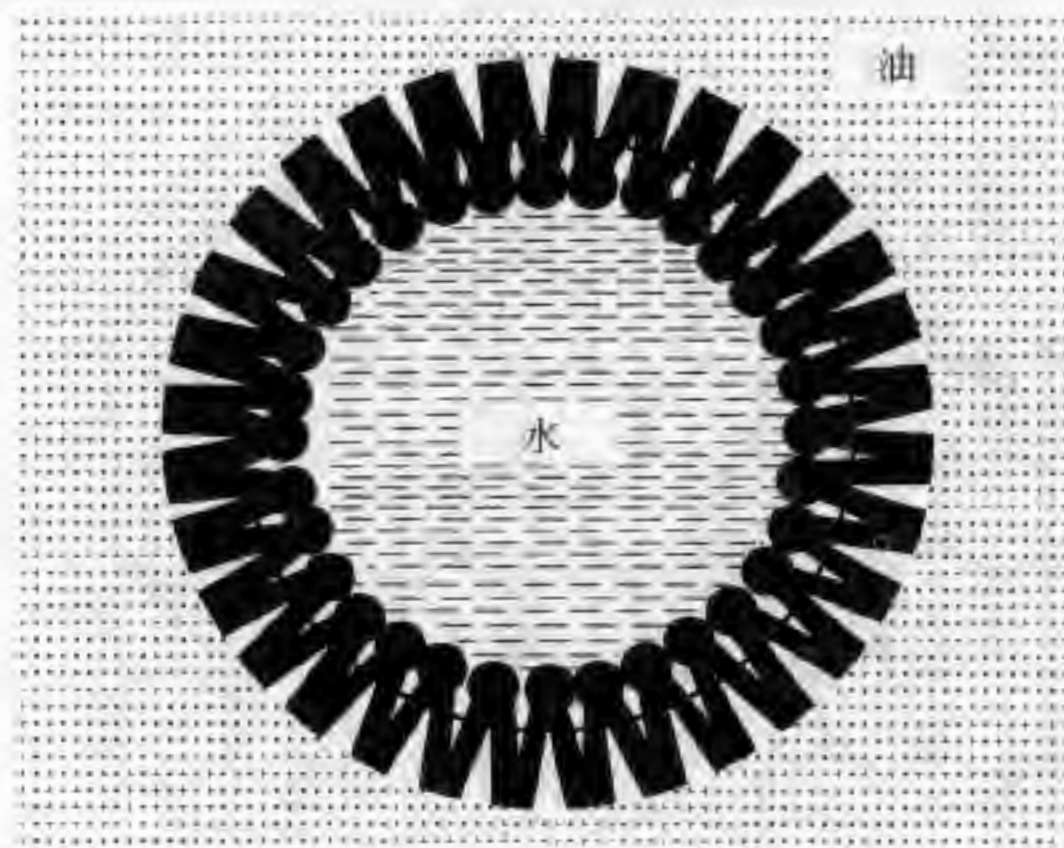


图 9-2 二价金属皂制备 W/O 型乳化液的结构示意图

9.1.1.4 相体积理论

相体积理论是 W. O. 奥斯瓦特根据立体几何的观点提出来的。即从立体几何的观点出发,可以用两个方式将一堆半径相同的圆球堆积得最紧密。无论采用哪一种方式,圆球皆占总体积的 74.04%,其余的 25.98% 是空的。奥斯瓦特将乳化液分散相的液珠比做这种半径相同的圆球,他由此得出相体积 ϕ 大于 0.74 时,液珠堆积的紧密程度超过了其最大可能数值。这就是说,任何使内相的相体积 ϕ 大于 0.74 的做法均将导致乳化液的破坏或变型。据此不难导出,对于一定的体系,相体积在 0.74 ~ 0.26 之间时, W/O 和 O/W 两种类型乳化液都可以形成;但在 0.26 以下或在 0.74 以上,则只有一种类型可以存在。

S. S. 比哈特纳加(Bhatnagar)以实验结果支持了上述理论,他在用电导法研究橄榄油在氢氧化钾中的乳化液时发现,碱浓度很低(如 0.001 mol/L),则相体积理论适用,碱浓度增大,则实验的相体积比例高于理论值。当然,对于这种理论有许多例外的情况,例如著者曾用 Span-80 等非离子型乳化剂制备了 W/O 型乳化炸药,其中只含 4% 左右的油、蜡混合物。无疑,这种稳定的乳化炸药体系的存在是无法用相体积理论加以解释的。

9.1.1.5 变型理论

由于相体积理论是从纯几何观点提出的,它假设乳化液的分散相粒子是大小相同的理想球体,因而在许多情况下是与事实不符的,变型理论修正发展了相体积理论。变型理论认为,在乳化液中粒子是大小不等的,内相的相体积可以大于 74.02%,变型也不一定就发生在相体积比为 74.02% 处。究其原因是,一群不均匀的圆球显然可以堆积得更紧密一些,有些小球可以挤在大球的缝隙里,再者,加上不规则多面体排列的可能性,就可以堆

得更紧密了。这个理论显然要比相体积理论精确得多，下面以图示的形式说明了这种精确性。

图 9-3 表示一在理想情况下的均匀乳化液，其液珠占了 74.02% 的乳化液体积，这正是相体积理论所要求的情况。图 9-4 描述了常规稀乳化液的情形，其液珠基本保持球形，但大小不等，堆积得更紧密一些。当粒子呈多面体堆积时，其内相体积可达 90% 以上。图 9-5 表示了为满足稳定要求所需要的相体积与液珠形状间的关系，它以图解的形式展示了变型理论。

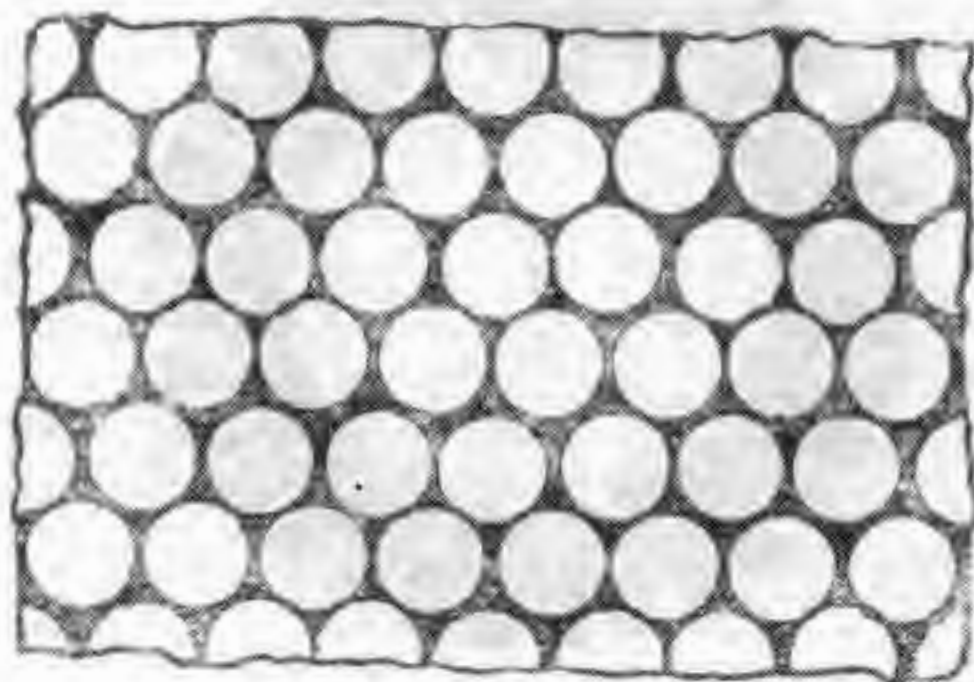


图 9-3 均匀乳化液液珠的密堆示意图

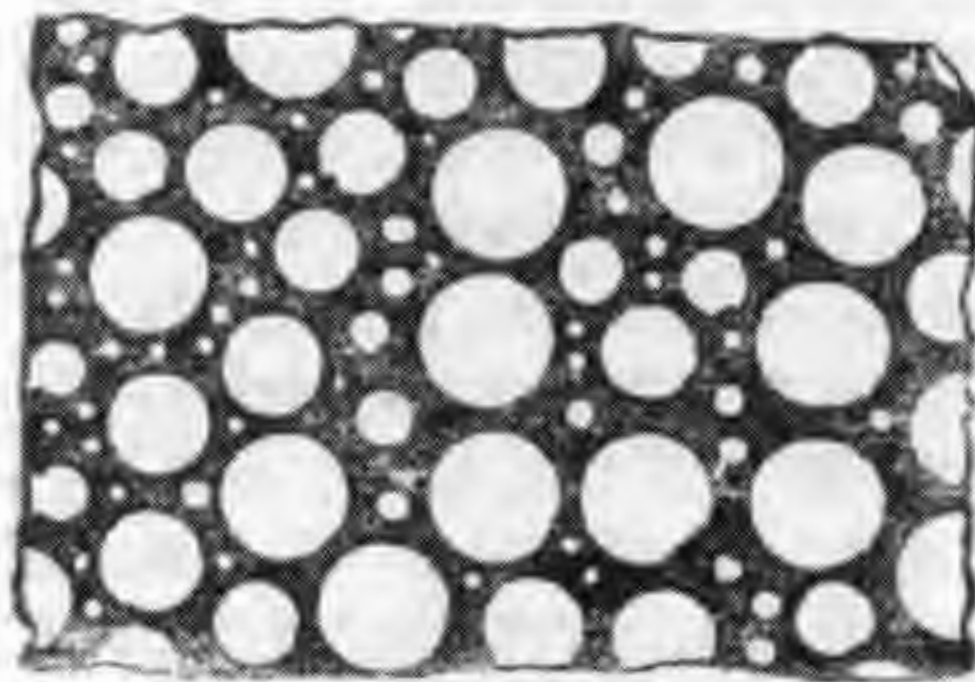


图 9-4 常规稀乳化液的不均匀液珠所成的密堆示意图

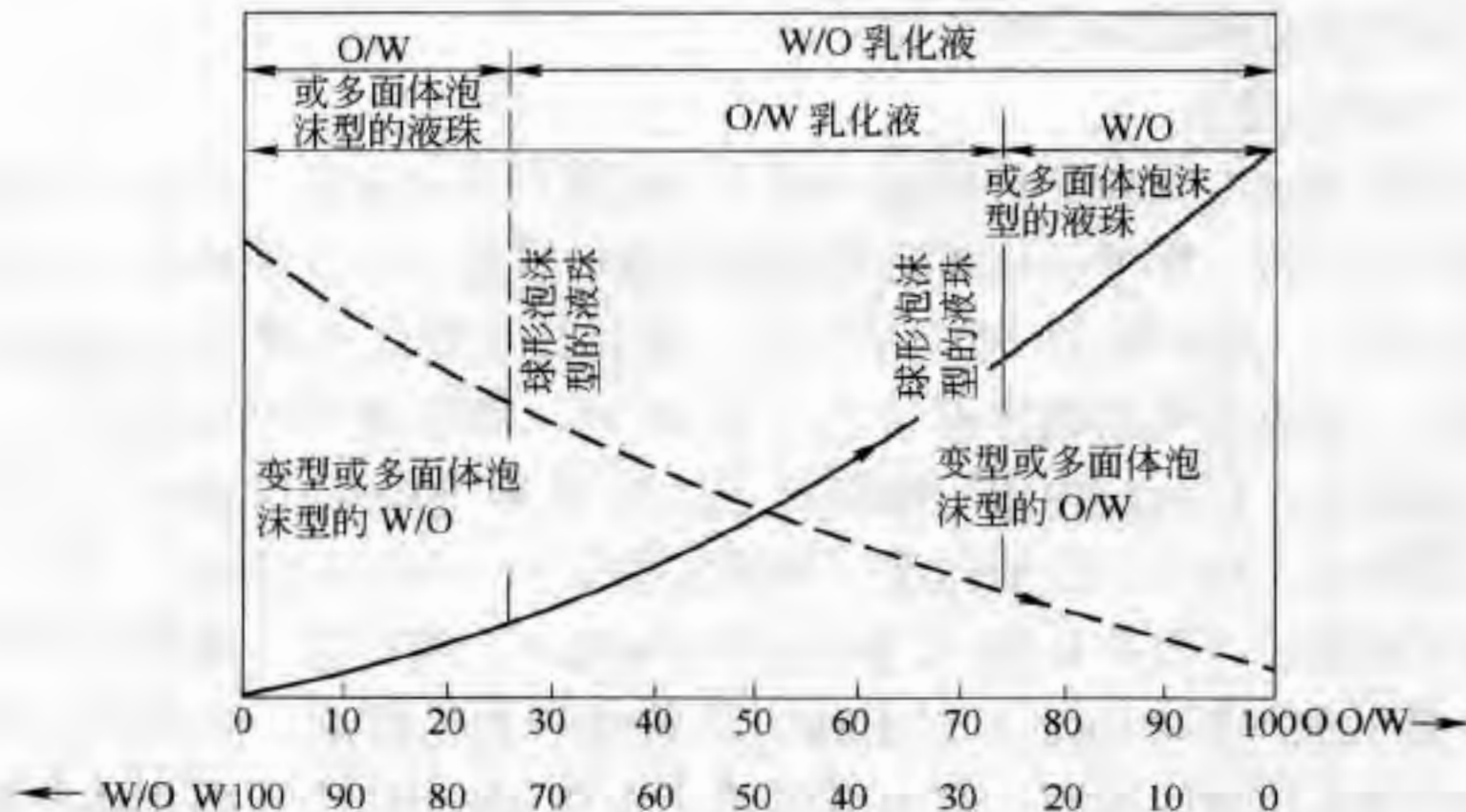


图 9-5 为稳定乳化液所需的液珠形状与相体积的关系

上述几种理论只是早期乳化液稳定性理论的几个典型代表，其他的早期观点为数还不少，这里就不作介绍了。

9.1.2 乳化液稳定性理论的近代发展

正如上述，早期的乳化液稳定性理论主要讨论乳化液的类型和变型现象。所谓近代发展主要是研究界面膜的诸性质及其理论含义，这里我们将讨论这些问题，至于电荷与双电层的效应拟另作叙述。

9.1.2.1 界面膜的性质

基于稳定性的因素不同, A. 金 (King) 曾指出, 乳化液有三种主要类型。

(1) 油的水溶胶。这是无稳定剂的乳化液, 主要是 O/W 型的, 内相之量少于 1%。

(2) 电解质稳定的乳化液。一般地说, 少量电解质可以稳定 W/O 型乳化液。

(3) 乳化剂稳定的乳化液。我们所研究和讨论的乳化液就是这种类型。乳化剂可以是表面活性物质或固体粉末, 通常指前者。

如果只考虑乳化液的稳定性, A. 金认为影响稳定性的最重要因素是界面膜的强度和紧密程度, 其他一些因素则是次要的。在次要因素中, 乳化剂的浓度是重要的, 因为只有在乳化剂的量不足以组成连续的电影以将油珠包住时, 电解质才会对较浓的乳化液的稳定性发生较大的影响。他还认为界面张力对稳定性的作用可能是很次要的, 但是因为界面张力的降低而在界面上发生的乳化剂吸附却极其重要。他又觉得黏度本身不能解释乳化液的稳定性, 高黏度只是稳定的症状而非其原因。

J. H. 舒尔曼 (Schulman) 等更为定量地研究了界面膜的性质。他们用亲水平研究单分子膜时发现, 将一个不溶于水的单分子膜在水溶液上展开, 有时有些溶质会自水中进入膜内。J. H. 舒尔曼和 J. A. 弗兰德 (Friend) 指出, 倘若溶质仅仅是穿入单分子膜, 则将膜压缩时, 该溶质就会被挤出来。但是穿入的分子若与膜中的不溶物成了“复合物”, 则此复合膜比任一单独组分的膜都结实, 能经得起更大的压力。

C. G. 萨姆纳 (Sumner) 指出, 在两种液体形成的乳化液中, 界面膜的可透性取决于乳化剂分子排列的紧密程度。他还认为, 膜的可透性对乳化液的性质和稳定性可能有重要影响。

近年来, 采用包括光学显微镜、电子显微镜和 X-射线衍射在内的各种先进实验技术, 来研究界面膜的性质。例如, J. M. 莫雷诺 (Moreno) 和 E. 卡泰利纳 (Catalina) 等用电子显微镜研究为烷基芳基磺酸盐和磺化丁二酸盐所稳定的 O/W 型乳化液。脂蛋白的界面膜较厚, 能随油珠改变其形状, 而负离子型乳化剂的膜较薄, 易于起皱, 他们以此解释为什么用脂蛋白稳定的乳化液的稳定性最好。

9.1.2.2 复合界面膜与乳化液的稳定性

J. H. 舒尔曼和 E. G. 戈克贝恩 (Gockbain) 指出, 如果在界面膜上有“复合物”生成, 则这种复合界面膜的强度就增加, 同时液珠的紧密堆积就最容易实现, 这样界面膜更不易破裂, 液珠更不易聚结, 因而乳化液就更稳定。复合界面膜的概念在当今乳化炸药中也获得了应用, 要实现这种情形除了乳化剂之外, 再用一些能与此乳化剂“作用”的物质, 形成所谓混合乳化剂的界面膜。

一般地说, 在空气-水界面成稳定“复合物”的物质也就是对乳化液稳定作用最大的物质。例如, 水中若含有十六烷基硫酸钠, 油中若含有胆甾醇或反十八烯-9-醇, 则在气-水界面上形成复合膜, 同时也获得稳定的乳化液。相反, 胆甾醇和油醇 (反十八烯-9-醇的立体异构体) 在气-水界面上不形成复合膜, 所形成的乳化液也不稳定。图 9-6 是 J. H. 舒尔曼和 E. G. 戈克贝恩用来说明分子堆积与乳化液稳定性的关系。由图示可看出, 要使乳化液稳定, 就应当调节水溶物与油溶物之量, 使其在界面上的密堆膜中两种分子数量相同。他们还发现, 要获得稳定的乳化液, 其液珠的直径最好不超过 $3\mu\text{m}$, 若是再小就更稳定。

右边几幅图所描述的情形在很大程度上反映了乳化液结构的真实性，对于寻求乳化液的稳定性具有一定的指导意义。例如人们很早就得知，用混合乳化剂所得的乳化液常常比用单一乳化剂所得者更稳定，这在许多实例中均是由于在界面膜上形成了复合膜。然而这种复合膜的概念也常常遇到一些例外的情形，因此我们要比较小心地运用这一概念。

9.1.2.3 界面膜的厚薄与稳定性

近年来，不少学者对稳定性研究的主要注意点放在界面膜的厚薄上，而不是膜的精细结构。

Л. Я. 克列姆涅夫 (Креинев) 和 С. А. 索斯金 (Соскин) 曾研究苯在 5% 油酸钠水溶液中的乳化。在 5% 的油酸钠水溶液中，加苯摇动，直至若再加入一点苯乳化液即不稳定为止。他们将此极限乳化液叫做凝胶状乳化液。此种乳化液的特点可用 V_m 表示，它是能为 1cm^3 油酸钠溶液所乳化的苯的最大体积。

当测得液珠体积及面积后，可由下式求算界面膜的厚度 δ ：

$$\delta = \theta V_1 / A \quad (9-1)$$

式中 θ ——油酸钠溶液的体积与分散相体积 V_2 之比；

V_1 、 A ——液珠体积和面积，可用显微镜测得。

在 Л. Я. 克列姆涅夫等人所研究过的许多体系中，极限乳化液的 δ 值皆约为 $0.01\mu\text{m}$ 。与颗粒分布曲线的情形相类似， δ 值与乳化液的制备工艺及其条件控制有关。同时界面膜的厚度 δ 和每个分子所占的面积还因乳化剂的不同而改变。他们研究评定了 Na、K、Rb、Cs 的油酸盐，结果列于表 9-2 中，其 δ 和每个分子所占的面积的改变方向与皂中正离子半径的方向相同。

表 9-2 几种油酸盐的乳化能力

油酸盐的名称	V_m	$\delta/\mu\text{m}$	每个分子所占面积/ nm^2
油酸钠	178	0.01	0.50
油酸钾	190	0.005	1.03
油酸铷	223	0.0035	1.47
油酸铯	247	0.0020	2.58



图 9-6 乳化液中油-水界面所形成的复合体系示意图

a—十六烷基硫酸钠和胆甾醇组成密堆复合膜，产生极稳定乳化液；b—十六烷基硫酸钠和油醇组成疏松复合膜（因醇中双键的缘故），乳化液极不稳定；c—十六醇和油酸钠组成比较紧凑的复合膜，乳化液稳定性中等

克列姆涅夫等人还研究了界面膜的厚度对苯在 5% 油酸钠溶液中的浓乳化液稳定性的影响。假设粒子是靠紧的, 则其距离 2δ 可由粒子计算得出。如以 $-\frac{dm}{dt}$ 代表乳化剂量减少的速度, 则有下列关系式:

$$\frac{dm}{dt}(2\delta - 2\delta_0) = \text{常数} \quad (9-2)$$

式中 δ_0 ——乳化剂临界用量时的界面膜厚度。

当式 (9-2) 中的 $2\delta_0 = 0.02\mu\text{m}$ 时, 2δ 变化于 $0.03 \sim 0.12\mu\text{m}$ 。 δ 越大则乳化液越稳定, 因为自由的乳化剂溶液可以修补被损坏了的稳定膜, 并且在粒子互相滑过之时起润滑作用。

研究还表明, 电解质对界面膜厚度是有影响的。例如, 为油酸钠稳定的苯在水中的乳化液, 其膜的厚度与水相中油酸钠的浓度有关。加入氯化钠的量低于 0.01mol/L 时, 没有影响; 浓度在 $0.01 \sim 0.15\text{mol/L}$ 之间时, δ 随浓度增加而增厚。当氯化钠浓度在 $0.15 \sim 0.30\text{mol/L}$ 之间时, 得不到稳定的乳化液。氯化钠增至 $0.30 \sim 2.0\text{mol/L}$ 时, 乳化液为 W/O 型, 此时 δ 随浓度增加而变薄。

9.1.2.4 展开系数与稳定性

研究得出, 在乳化液两相的展开系数和其稳定性之间有一定的关系, 展开系数 S 表示某一液体在另一液体或固体上的附着与内聚能力的差别。当用附着功 W_A 与内聚功 W_C 表达这种能力时, 则有:

$$S = W_A - W_C \quad (9-3)$$

由附着功与内聚功的基本含义, 又可得出 S 与两液体表面张力的关系, 即:

$$S = \gamma_2 - \gamma_1 - \gamma_{12} \quad (9-4)$$

若 $S > 0$, 则一液体将在另一液面上展开; 若 $S < 0$, 则上面的液体将成一浮镜式的粒子而不展开。

现以 W/O 型乳化液中的一个水珠为例来说明。如图 9-7 所示, 因分层或无序运动, 水珠在乳化液中上升, 到达表面后有两种可能结果:

(1) 水珠在表面上展开成水膜 ($S > 0$), 即不再成珠。此过程不断重复, 便引起乳化液的破坏。

(2) 水珠在表面上并不展开 ($S < 0$), 在适当时机它重新回到乳化液内部。显而易见, 乳化液稳定性要求相间的展开系数为负值, 即 $S < 0$ 。

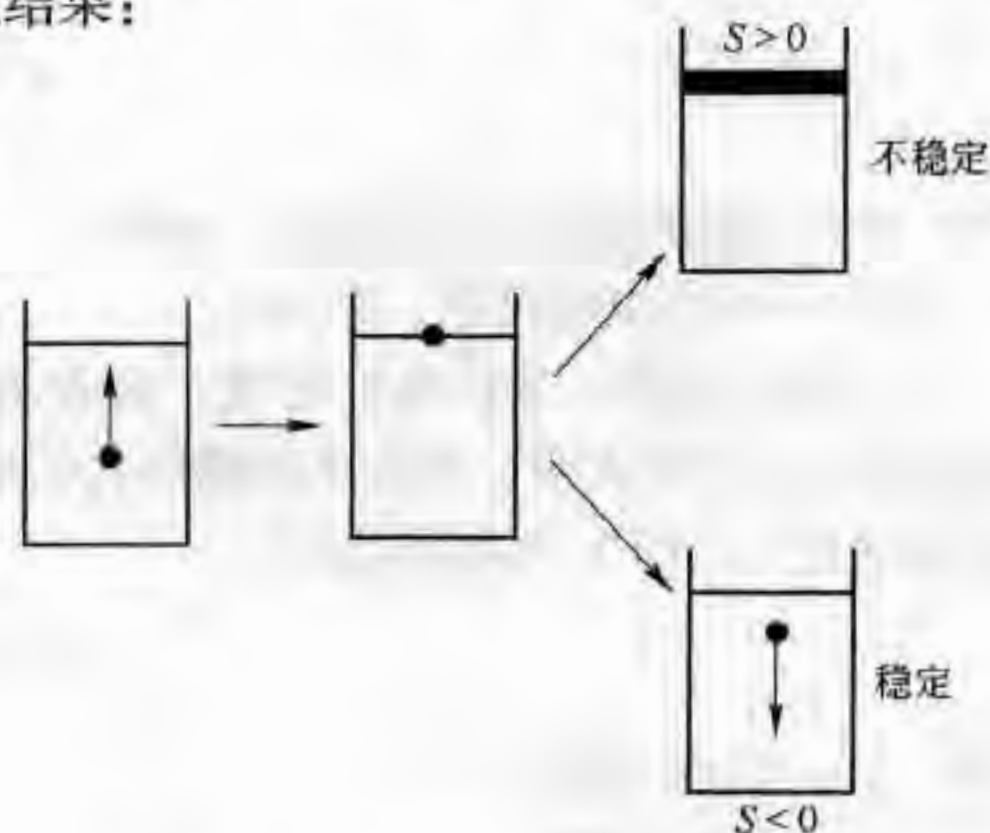


图 9-7 W/O 型乳化液中一个水珠在表面的不同情况

9.1.3 乳化液稳定性的电理论

9.1.3.1 电理论涉及的几个名词

电理论涉及的名词有:

(1) 双电层。如图 9-8 所示, 在乳化

液中,如果一种电荷的离子紧紧地附于质点之上,则电荷相反的离子即在其附近平行排列起来,组成一个平行分布的双电层。

(2) 扩散双电层。由图 9-9 可看出,在界面的电势降应是相当陡的,但是在实际的液相中离子是流动的,分子也要进行热运动。这就是说,随着离子、分子的运动,所形成的双电层也是扩散的,外离子层的电荷密度随着距离的增加以指数下降。如果要仔细研究,还可以将这种扩散双电层根据电荷分布的情况分为两个部分:第一部分基本上固定在界面之上。这层的电荷与质点电荷相反,层点间有一个很陡的电势降,通常将此部分称作赫姆霍尔茨(Helmholtz)层;另一部分是扩散的,伸入分散介质之中,其电势渐渐地以指数式的速度下降,此层一般称古依(Gouy)层。

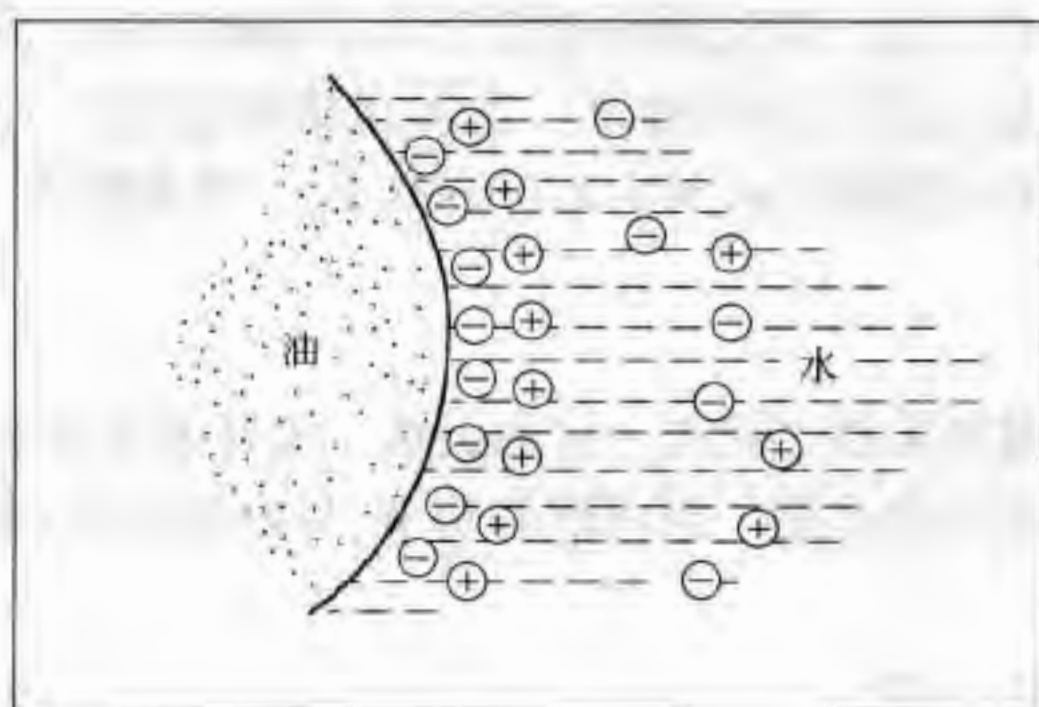


图 9-8 在乳化液中油-水界面的双电层示意图

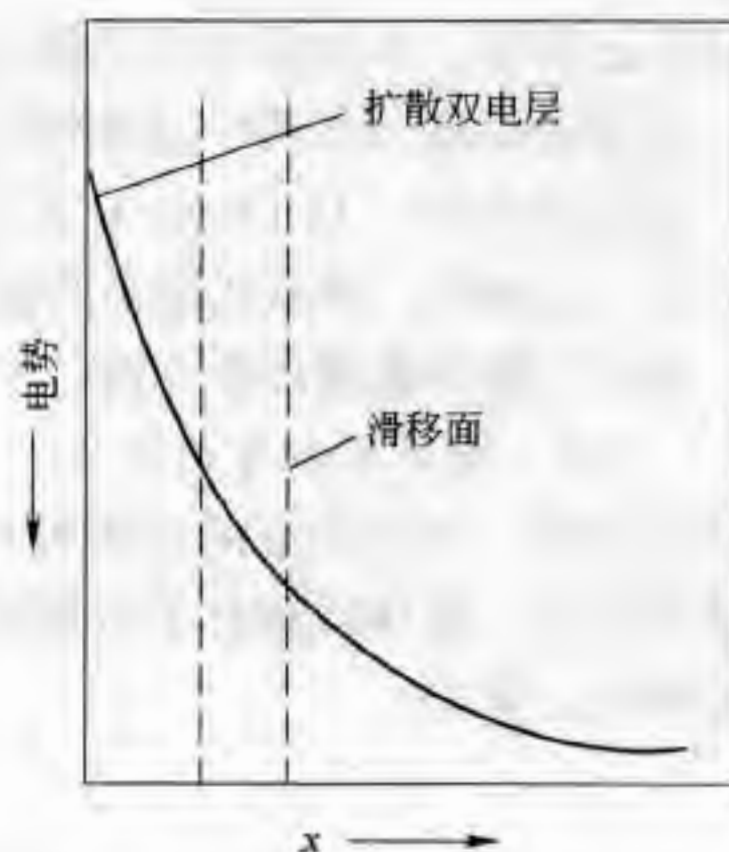


图 9-9 扩散双电层示意图

(3) 电泳。将一种乳化液置于电场中,带电液珠即根据电荷的符号向相反的电极移动,这种现象即称电泳。乳化液与分散介质间的界面移动速度就是液珠的平均速度。电泳的结果通常用淌度 u 表示,则有:

$$u = \frac{v}{E} \quad (9-5)$$

式中 v ——测得的质点运动速度, $\mu\text{m/s}$;

E ——外加电势梯度, V/cm 。

(4) Zeta 电势。又称电动电势,它表示双电层中某点的电势,大致为滑移区的电势(见图 9-9)。实验表明,外加电场能使乳化液中带负电的质点和带正电的水层向极板移动,其电泳速度 v 可用下列关系式表示:

$$v = \zeta \epsilon E / 4\pi\eta \quad (9-6)$$

式中 ζ ——Zeta 电势;

ϵ ——介电常数;

E ——外加电势;

η ——介质黏度。

9.1.3.2 界面电荷与乳化液的稳定性

众多的研究结果表明,极大部分稳定的乳化液的粒子都带有电荷。对于 O/W 型乳化液来说,界面电荷起源于在界面上水溶基团的电离是不难理解的。例如,在用离子型表面活性剂(如油酸钠皂)作乳化剂制备的 O/W 型乳化液中,乳化剂在界面吸附时,碳氢链插入油相,极性基团(如 $-\text{COONa}$)伸入水相,而且这些极性基团基本上是电离的,即 $-\text{COO}^-$ 和 Na^+ ,这样在界面就形成双电层。由于 Na^+ 等无机离子的流动扩散,便形成所谓扩散双电层。诚然,对于 W/O 型乳化液中存在双电层不易直接想象,不少学者甚至否认这种体系中质点带电的可能性,然而实际上,早在 1920 年 S. S. 巴特纳加(Bhatnagar)就指出,有一可测量的电流流经 W/O 乳化液。1933 年 R. M. 弗斯(Fuoss)等就证实,在非极性液体中,有少量的电离发生。在这种情况下,双电层的电容量很小,只需少量电荷就足以得到相当可观的表面电势。戈恩(Goehn)经验规则指出:若两物接触,则介电常数较高的物质带正电荷。由于在乳化液中水的介电常数远比常遇到的其他液体高,所以 O/W 型乳化液中的液珠多半带负电荷,而 W/O 型乳化液中的液珠则带正电荷。

业已查明,不管乳化液中液珠电荷和界面双电层是如何产生的,它们的存在均可使乳化液体系趋于稳定。因为同一乳化液中液珠带有相同符号的电荷,双电层的排列结构是相同的,因此液珠与液珠间、双电层与双电层间都有互相排斥的效应。这就是说,当它们彼此接近时就相互排斥,从而有效地防止了液珠的接触聚结,提高了乳化液的稳定性。

对于以离子表面活性剂为乳化剂制备的乳化液,其表面电荷密度必然与表面活性离子的吸附量成正比,在实验上即表现为与界面张力的降低有关。图 9-10 表示粒子电泳速度(以淌度表示)和界面张力随表面活性剂浓度基本相应的变化关系。界面电荷密度越大,就表示

界面膜分子排列得越紧密,于是界面膜强度也将越大。这种因素和界面带电因素一起,都有防止液珠聚结的能力,从而使乳化液的稳定性获得提高。

9.1.4 固体粉末的稳定作用

与表面活性剂相类似,当固体粉末存在于油-水界面时,就能起到乳化剂的作用。实践已经表明,许多固体粉末,如炭黑、松香、羊毛脂、碳酸钙、黏土、石英、金属的碱式硫酸盐、金属氧化物、硫化物等都可以用作乳化剂。

用固体粉末作乳化剂获得的乳化液的类型与所用的固体粉末表面性质有关系。一般地说,形成 O/W 型乳化液的基本条件是固体粉末更易为水所润湿,与此相反,易为油所润湿的固体粉末能制得 W/O 型乳化液。

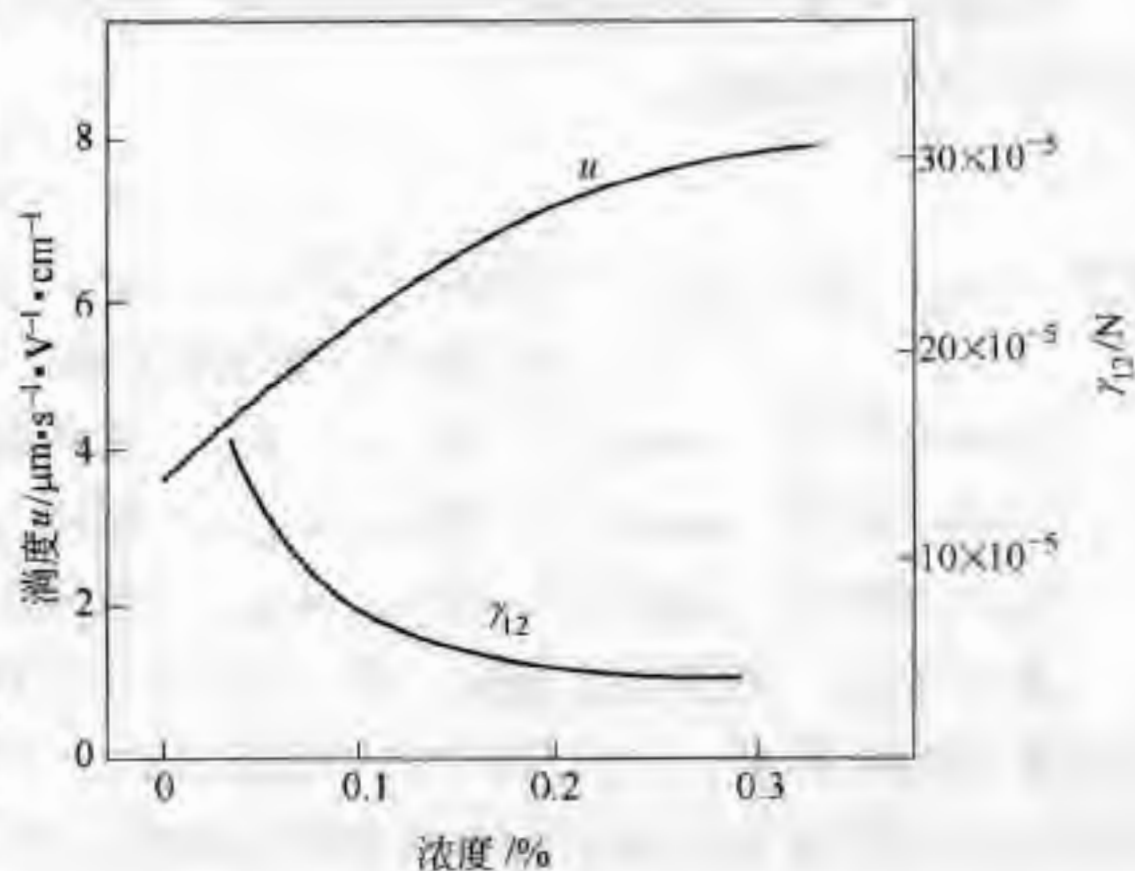


图 9-10 石蜡油滴在二(2-乙基-己基)琥珀酸酯磺酸钠水溶液中的淌度及两相间的界面张力(25℃)

固体粉末是存在于油相、水相还是在它们的界面上，取决于油、水对固体粉末润湿性的相对大小。如图 9-11 所示，若固体粉末完全被水润湿，则在水中悬浮；完全被油润湿，则在油中悬浮；既能被水，也能被油所润湿，则停留在油-水界面上。

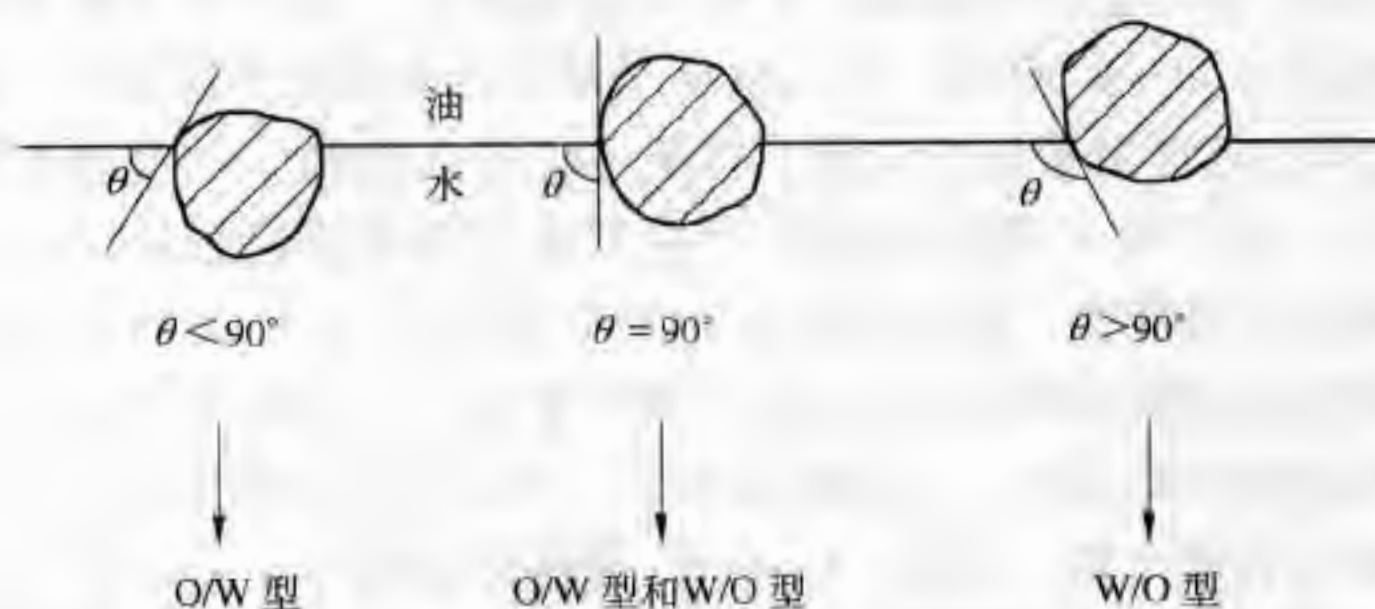


图 9-11 固体粉末在油-水界面分布的三种形式

根据本书第 2 章所叙述的润湿原理，固体粉末与油、水接触的各界面张力与接触角 θ 的关系可用下式表示：

$$\gamma_{so} - \gamma_{sw} = \gamma_{ow} \cos \theta \quad (9-7)$$

式中 γ_{so} 、 γ_{sw} 、 γ_{ow} ——固-油、固-水、油-水界面张力；

θ ——在水相方面的接触角。

当 $\theta < 90^\circ$ 时， $\cos \theta > 0$ ，则 $\gamma_{so} > \gamma_{sw}$ ，其结果是固体大部分在水相中；

当 $\theta > 90^\circ$ 时， $\cos \theta < 0$ ，则 $\gamma_{so} < \gamma_{sw}$ ，固体大部分在油相中；

当 $\theta = 90^\circ$ 时， $\cos \theta = 0$ ，则 $\gamma_{so} = \gamma_{sw}$ ，固体在水相和油相中各占一半。

业已知道，形成乳化液时，油-水界面的面积越小越好。图 9-12 表明，只有固体粉末主要在分散介质中，并且只略为内相所润湿，方能使界面面积降至最低值。也就是说，润湿固体较多的那种液体在形成乳化液时构成外相。因此，当 $\theta < 90^\circ$ 时得 O/W 型乳化液； $\theta > 90^\circ$ 时，得 W/O 型乳化液； $\theta = 90^\circ$ 时，则得不到稳定的乳化液。例如，对于煤油（苯、柴油等）-水体系，铝、锌、镁、铜、镍、铁等金属的碱式硫酸盐，硫化砷，以及二氧化硅和氢氧化铁等易为水所润湿的固体粉末，使其形成 O/W 型乳化液；而炭黑、松香等易为油所润湿的固体粉末，则使其形成 W/O 型乳化液。

当用表面活性剂处理固体粉末，即让固体的表面，在控制的条件下使其吸附不同的表面活性剂，其性质就改变了，即接触角 θ 不同。例如，用 BaSO_4 粉末作乳化剂时，若先用十二烷基硫酸钠处理时，获得较稳定的 W/O 型乳化液，此时固体上的接触角 θ 约为 120° 。若用 pH 值为 12 的 0.001 mol/L 的十二酸钠 ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$) 溶液处理时，便得到 O/W 型乳化液，其接触角 θ 约为 80° 。

简而言之，固体粉末的稳定作用，

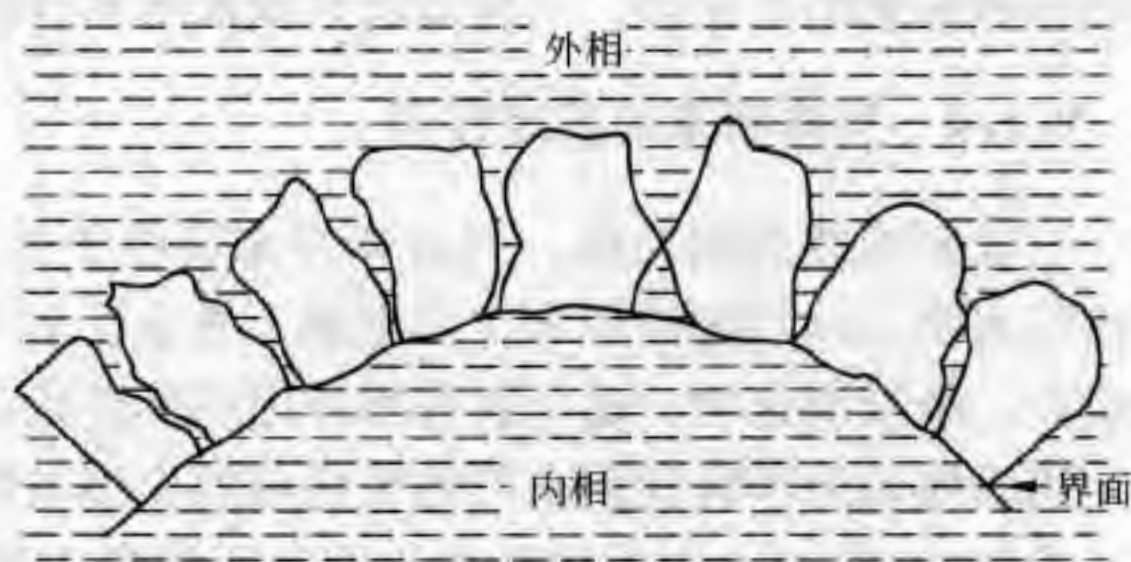


图 9-12 固体粉末稳定的乳化液

显然是由于聚于界面的粉末形成了坚固、稳定的界面膜。同时有许多实例中，粉末聚于界面也可能产生相当高的 Zeta 电势。这个因素对于乳化液的稳定也是有利的。

9.1.5 乳化液的分层、变型与破乳

乳化液的不稳定性有三种表现形式：分层、变型和破乳。不言而喻，乳化液的分层、变型与破乳是其不稳定的因子，只有理解了这些现象，才能有效地防止其产生或者利用它们。现简要讨论如下。

9.1.5.1 分层

分层是指由一种乳化液分为两种乳化液，在一层中分散相比原来的多，在另一层中则相反。一般地说，在分层过程中界面膜并没有破裂，因此分层不代表破乳，但是由于液珠越大，越易分层，其最终可以导致破乳。G. G. 斯托特斯 (Stotes) 进行的研究得出，一个小圆珠在黏性液体中的沉降速度 u 可用下式表示：

$$u = \frac{2gr^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta} \quad (9-8)$$

式中 g ——重力常数；

r ——小珠的半径；

η ——液体的黏度；

ρ_1, ρ_2 ——小珠和液体的密度。

由式 (9-8) 不难看出：(1) 小珠在液体中的移动方向，取决于 ρ_1 和 ρ_2 的相对值。在 O/W 型乳化液中，油珠的密度 ρ_1 通常小于水的密度 ρ_2 ，所以分层时油珠是上升的；而在 W/O 型乳化液中，水珠是下降的；(2) 液珠的半径越小，分散相与分散介质密度相差越少，连续相的黏度越大，乳化液就越难分层，其稳定性也就会越好。

严格地说，式 (9-8) 只描述了一个液珠的分层速度，当考虑乳化液中分散相液珠半径大小不等的实际情况时，便得到乳化液的分散相重心的移动速度的表达式：

$$\bar{u} = \sum_i \frac{8\pi}{27V\eta} g n_i r_i^5 (\rho_1 - \rho_2) \quad (9-9)$$

式中 V ——分散相的总体积；

n_i ——液珠的个数；

r_i ——液珠的半径；

其余符号的意义与式 (9-8) 相同。

显而易见，当液珠大小都一样时，式 (9-9) 就变成了式 (9-8)。

9.1.5.2 变型

一种乳化液可以突然自 O/W (W/O) 型转变成 W/O (O/W) 型，这种现象叫做变型。P. 比彻的研究曾指出，变型时相浓度的多种变化与乳化剂的类型、浓度均有关。图 9-13 是 O/W 型变为 W/O 型时油相浓度与乳化剂浓度

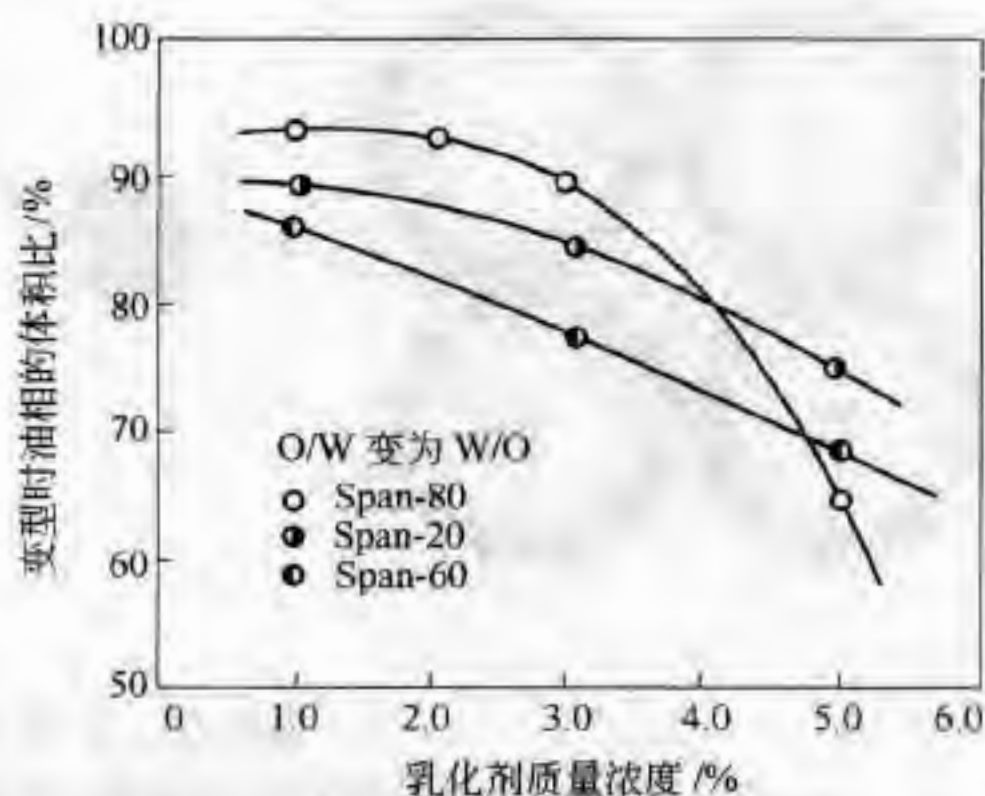


图 9-13 乳化剂浓度对变型时油相浓度的影响 (自 O/W 型变为 W/O 型)

的关系。图 9-14 表示一个相反的过程，其体系是以非离子乳化剂（司盘系列和吐温系列）制备的矿物油和水的乳化液。由此可以看出，变型浓度变化很大，但与结构关系不大。

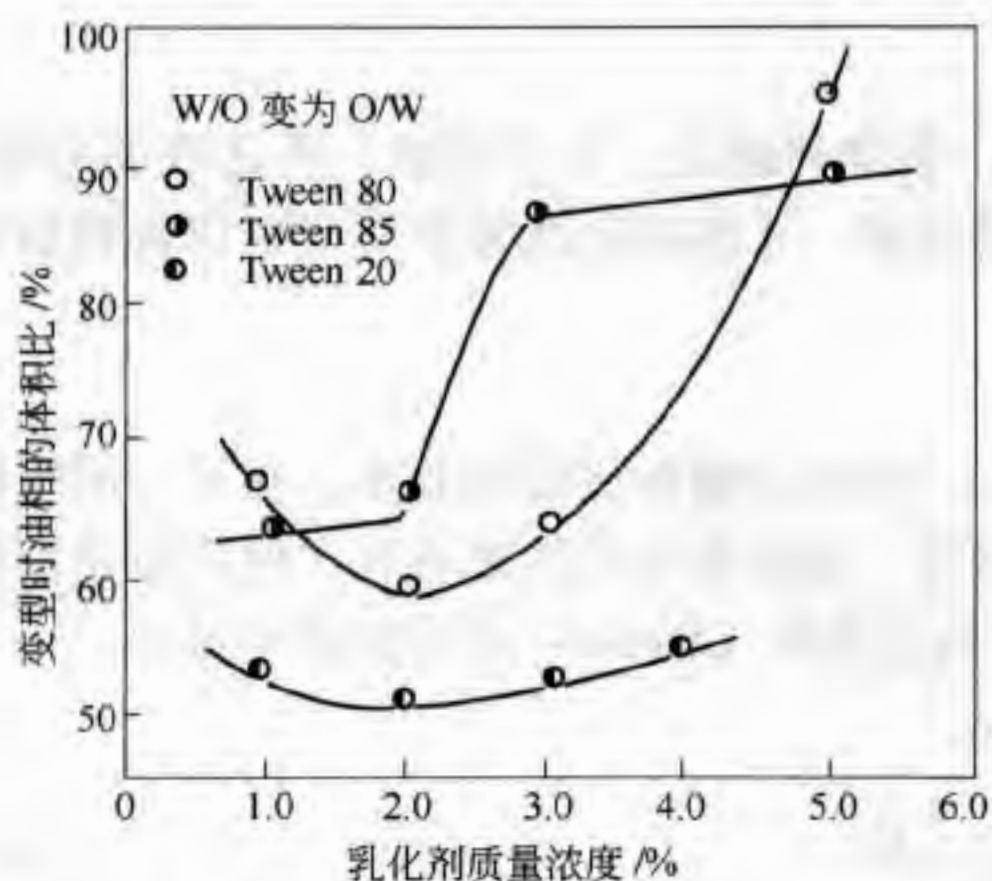


图 9-14 自 W/O 变为 O/W 时乳化剂浓度对油相浓度的影响

油相黏度对乳化液的变型也有一定的影响，其结构如图 9-15 所示。乳化液的变型过程可用图 9-16 来描述。

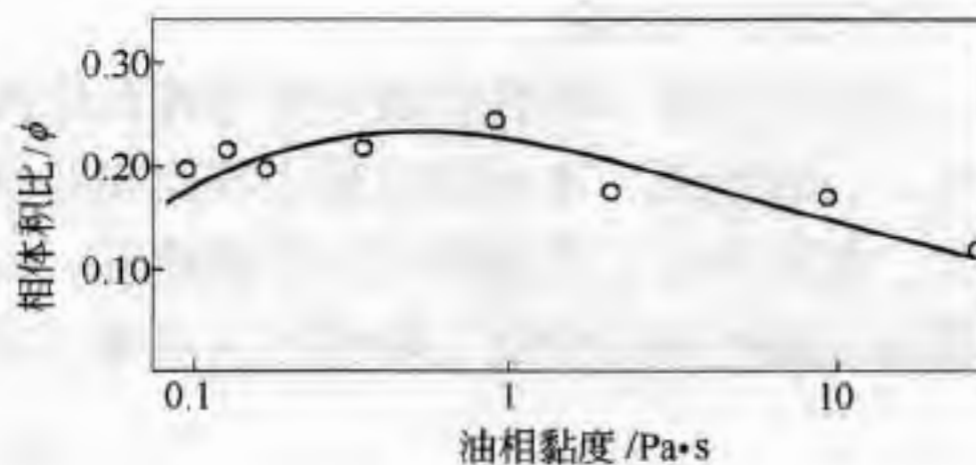


图 9-15 油相黏度对变型浓度的影响

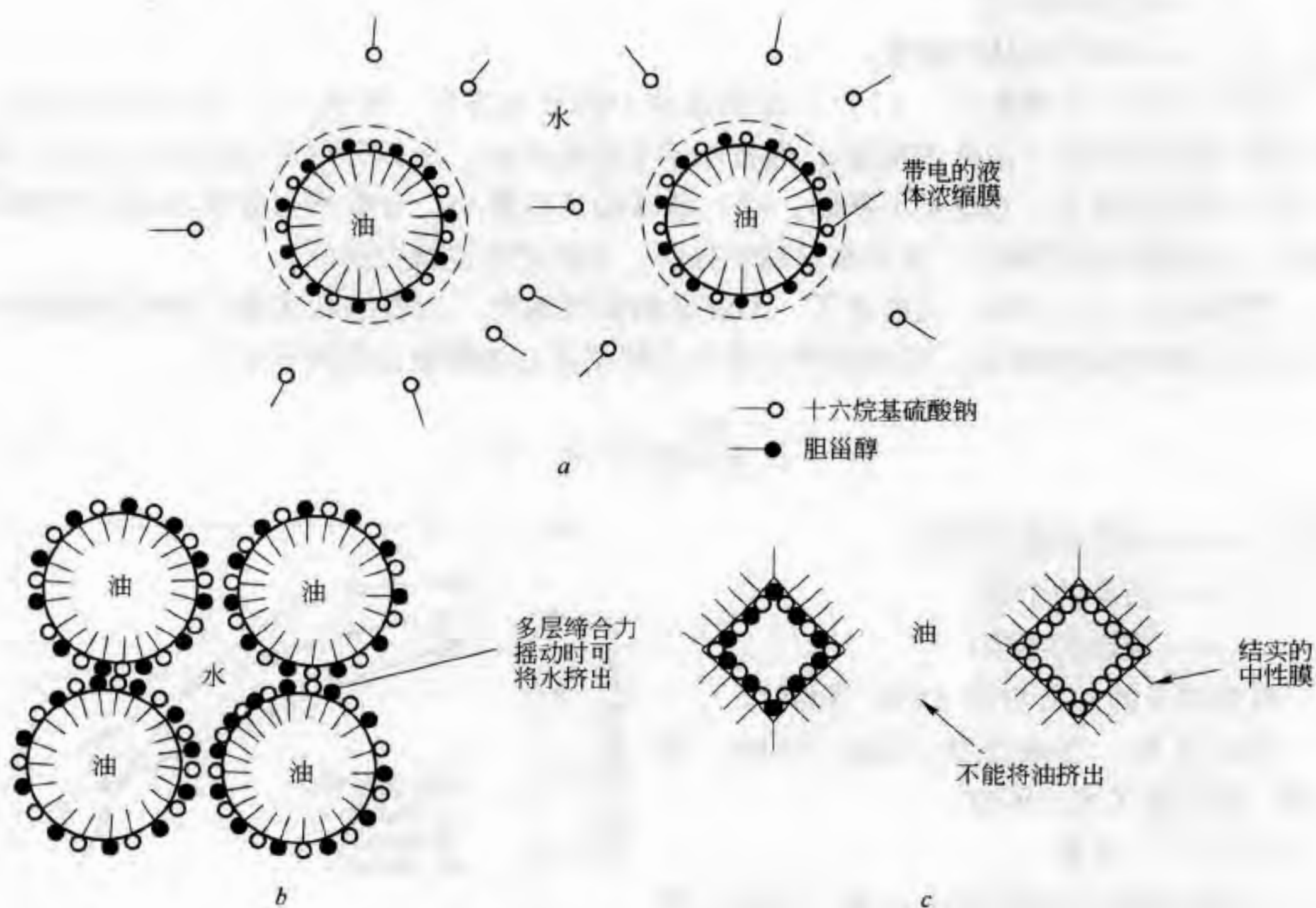


图 9-16 O/W 型乳化液的变型机理

a—乳化液为一个胆甾醇和十六烷基硫酸钠所成的混合膜所稳定，表面的负电荷使体系更加稳定；

b—表面电荷被高价离子所中和，界面膜的重新排列导致形状不规则的水滴形成；

c—油珠聚结成连续相，此时变型过程即完成

9.1.5.3 破乳

破乳是指乳化液的完全破坏。这是乳化炸药所不希望的不稳定表现形式。

一般地说,破乳的过程有两个步骤:絮凝与聚结。在絮凝过程中,分散相的液珠聚集成团,但各液珠皆仍然存在,这些团常常是可逆的;在聚结过程中,这些团合成一个大滴,导致粒子数目的减少和最后乳化液完全破乳,此过程是不可逆的。

液珠的聚结速度是用液珠的平均寿命表示的,而液珠的寿命又由两个不同的过程所决定。在第一过程中,连续相在粒子与界面之间排泄出来;在第二过程中,膜发生破裂,粒子即告消失。在粒子与界面之间的“接触”面的周界上的界面膜最薄,膜的破裂多数发生在最薄的部位,也就是说沿周界最易破裂。在这条界线上,由于振动或热效应,任何一点的厚度皆比其平均值或高或低地有些起伏,破乳就先从最薄的某一点开始形成洞孔,洞孔不断扩大,致使界面膜完全破裂,乳化液遭致破坏。G. E. 查尔斯(Charles)和 S. G. 梅森(Mason)的研究指出,界面膜的洞孔扩张速度 v 可用下式表示:

$$v = \sqrt{\frac{4\gamma}{(\rho_1 + \rho_2)\delta}} \quad (9-10)$$

式中 γ ——界面张力;

ρ_1 、 ρ_2 ——两相的密度;

δ ——膜的厚度。

由上式可看出,界面膜的破裂速度随界面张力的增加而增大,随界面膜厚度的增加和两相密度和的增大而降低,这与前面所述的界面膜与稳定性的结论相一致。

9.2 与乳化炸药稳定性相关的物理性能试验结果

乳化炸药是基于乳化液的理论发展起来的,是一种热力学不稳定体系,具有强烈的聚结和沉降的趋势,其基本问题依然是稳定性问题。Span-80 型乳化炸药的实践证明了一点。因为无论何种 Span-80 型乳化炸药,都不具有长期保持其状态的可能性。相当多的品种至今仍难以达到国家规定的使用保证期,在温度较高的季节更是如此。所以从总体上说,Span-80 型乳化炸药的热安定性是较低的。当然,这里仅从物理性质上去判断,因为低温下化学性质的改变在短时间内往往不易察觉。

乳化炸药的稳定性通常表现为在常温储存过程中发生分层、变型、破乳和丧失爆轰能力所经历的时间。储存稳定性是衡量乳化炸药质量好坏的一项重要技术指标,是提高乳化炸药质量的关键之一,因而受到人们的普遍重视,注意观测和探求提高乳化炸药稳定性的途径,下面是近年来我国一些单位对乳化炸药的稳定性研究中的一些试验和研究结果。

9.2.1 基质粒子大小的观测结果

研究表明,储存稳定性好的乳化炸药,其基本粒子小,分布均匀,并且呈对数正态分布。正如本书第 8 章所述,利用自动图像分析仪或高倍的光学显微镜观测乳化炸药的基质粒子大小已获得了如下的试验结果:

(1) 乳化质量良好的乳化炸药,粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的分散相颗粒约占全部粒子总数的

90%以上,最大的颗粒的粒径不超过 $5\mu\text{m}$,其粒子分布遵循普通的乳化液粒子分布的规律,图 8-7 列举了 EL 系列乳化炸药粒子大小的分布曲线。

由图 9-17 可以清晰地观察到,非连续的氧化剂相乳胶粒子分布均匀,大都呈球形或椭球形,但也有个别呈长条形。大部分粒子直径在 $1\mu\text{m}$ 以下,少数为 $2\sim 3\mu\text{m}$ 。

(2) 在稀释的状态下,与普通的乳化液一样,氧化剂水溶液在油相连续介质中被分散成极细小的圆球体。在显微镜视域荧光屏幕上,可以看到无数有核有膜的微小球体,核为氧化剂盐水溶液的微小粒子,其外包以一层极薄但强度较高的油膜。然而在乳化炸药的实体中,无机氧化剂盐水溶液液滴粒子是以多面体堆积的,其结构模式如图 8-10 所示。

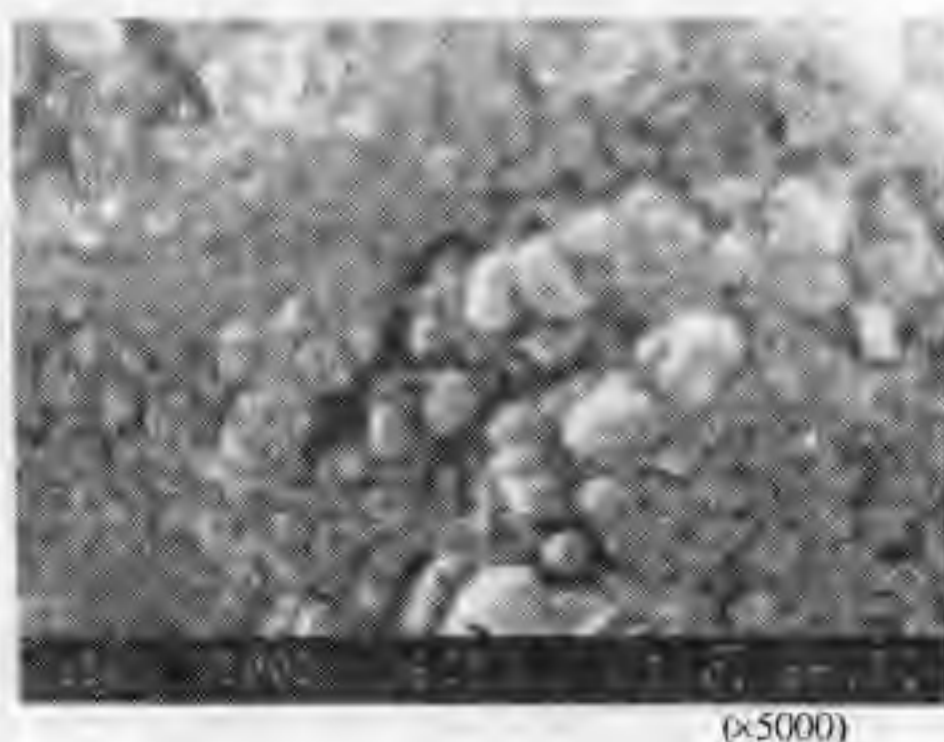


图 9-17 乳化炸药基质 SEM 照片

薛艳等人分别对乳胶基质和乳化炸药的微观结构进行扫描电镜 (SEM) 观察,仪器为 AMRAY1000B 型扫描电镜,被测乳化炸药试样用溶剂进行稀释分离,将乳胶粒子悬浮粒子加在试料台上,在真空下进行扫描,边观察边照相。

从乳胶基质在不同储存时间内的 SEM 照片,可以观察到其内部具有三维空间的不规则网状结构,一部分线性分子的分子链有序排列形成骨架,紧紧包覆着其他基质组分,使之成为较稳定的乳化体系。将其局部放大,可以看到,在连续的油相中遍布着大小不等的氧化剂水溶液小粒子,有的深埋在其中,有的突出在表面,小粒子直径多在 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 之间,有些小粒子紧密堆积团簇难以分辨。这时乳胶基质的外观呈浅褐色半透明膏状,表明是稳定体系。乳胶基质经储存 2 个月,在连续油相中间出现了孔洞和裂纹,这时观察乳胶基质其内部仍为浅褐色半透明膏状体,但外层已开始硬化逐渐变为乳白色膏状体 (见图 9-18),可见此时的乳胶基质已开始逐步变性。

乳化炸药在不同储存时间内的 SEM 照片表明,加入敏化剂的乳化炸药在储存过程中的变化趋势与未加敏化剂的乳胶基质的变化十分相似 (储存 2 个月的照片见图 9-19),这说明乳化炸药的稳定性主要取决于乳胶基质的稳定性。因此,提高乳胶基质的质量是解决乳化炸药储存稳定性的首要问题。

(3) 乳化炸药的热分解实验表明,在乳化炸药的微小粒子中氧化剂盐水溶液是以过饱



图 9-18 乳胶基质储存 2 个月时的 SEM 照片

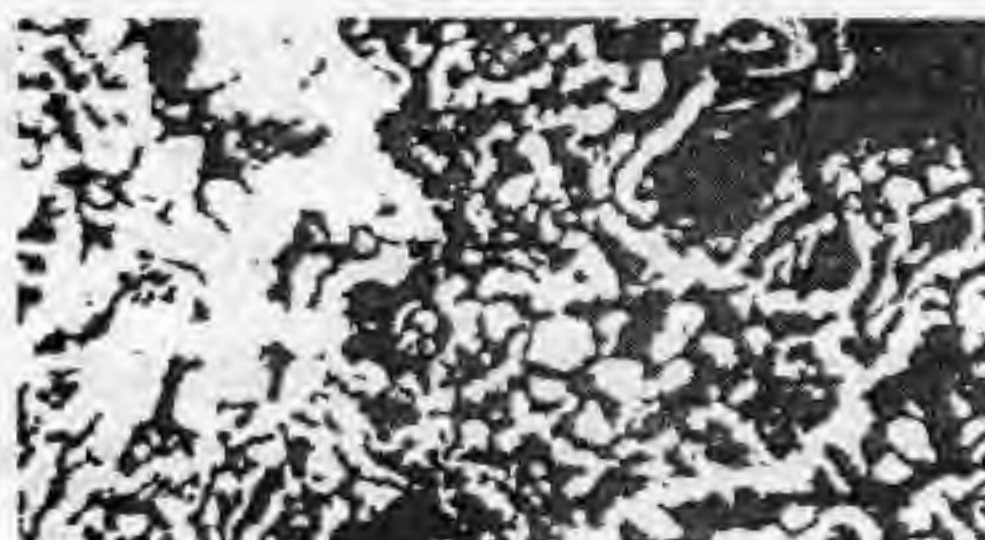


图 9-19 乳化炸药储存 2 个月时的 SEM 照片

和状态存在的，其中没有固体硝酸铵。

上述试验结果与乳化炸药的较长期的储存稳定性的事实相一致，为进一步观察、研究乳化炸药的稳定性提供了基础依据。

由于其乳胶粒子与水相的析晶成核半径相当，因此，乳胶粒子直径对乳化炸药的低温稳定性关系是很大的，结晶温度与粒子直径的关系如图 9-20 所示。从总体上看，粒径范围分布小，平均粒径在 $1.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 以下时，结晶析出温度显著降低。由这种粒径分布组成的乳胶体，其低温稳定性通常是比较好的。

在高温下，乳化液易造成连续相的黏度下降，因粒子运动的活化所致，易产生劣化、破坏。但是，在这种情况下，均质的粒径小的乳化炸药却很稳定，而且性能不易变化。自然储存条件下，乳胶粒径小的炸药，其稳定性通常也比较好。上述结果的原因在于胶粒直径小，乳胶黏度大，粒子之间的势垒较大，且温度变化时，乳胶粒子体积变化率较小。

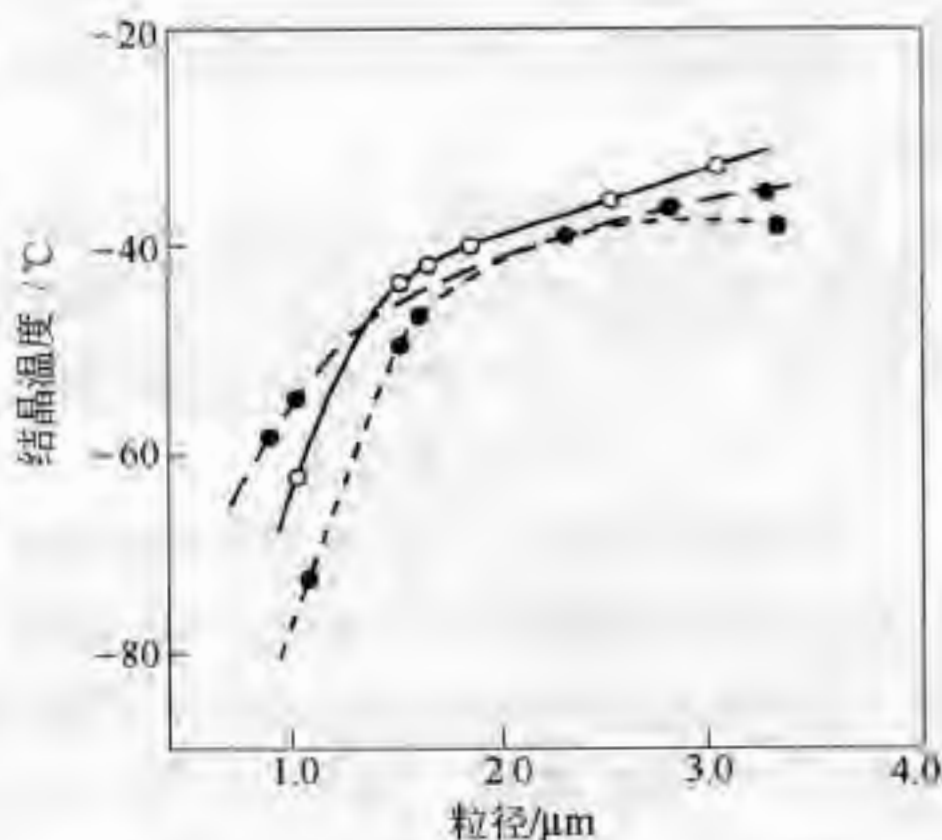


图 9-20 结晶温度和粒径的关系曲线

9.2.2 界面膜强度对稳定性影响的试验结果

9.2.2.1 界面膜强度

乳化炸药的油水相界面膜是乳化炸药的薄弱环节，其性质对乳化炸药的稳定性有较大的影响，因为乳胶体系的破坏首先是从界面膜开始的。通常，在乳化炸药破乳过程中，由于内聚力的影响，氧化剂析晶会引起液珠油膜发生形变和收缩，这种变化显然是与界面膜的强度及黏度有关的。界面膜的强度愈大，液珠聚结时所遇阻力就愈大，乳胶体系就愈稳定。

如前所述，早期乳化液的理论研究，已注意到界面膜能使乳化液稳定的一个因素是膜抵抗破坏作用的强度，另一因素是膜扩散双电层的保护作用。乳化炸药稳定性的关键在于乳化剂均匀地吸附排列在油水界面，形成一层牢固的、稳定的界面膜，将油水两相连接起来形成油包水型乳化液体系。显然，油水界面膜中的乳化剂分子必须紧密排列且形成足够的机械强度方能保证乳化液稳定。因此，选择合适的乳化剂种类及其含量，加入复合乳化剂及稳定剂都有助于提高乳化炸药的稳定性。近年来，采用各种实验技术和先进的检测手段，包括电子显微镜、X 射线衍射和核磁共振等来研究乳化液界面膜的性质，并取得了一些成果。实验结果表明，当乳胶基质中油类的长链分子和乳化剂极性分子通过分子间力相互作用形成网状骨架，紧紧包覆着氧化剂盐水溶液微小粒子时，便可形成较为稳定的乳胶体系。随着储存时间的增加，连续相在原先的不规则三维空间网状结构中逐渐出现裂隙及沉聚倾向，这时乳胶基质开始破坏。

乳化炸药的油膜不仅对乳化炸药的稳定性有很大影响，而且对炸药的物理形态起到关键作用。可以说油膜的强度越大，炸药物理形态越硬，稳定性越高。因此，乳化炸药物理形态的改变和稳定性的提高，关键是选择黏度大、凝固点较高的油相材料来增加油膜的强

度。一般可采取以下措施来改变药体的物理形态：调整蜡油含量比，使蜡含量大于油的含量；选用高黏度、细结晶的微晶蜡来代替黏度较小的机械油和低熔点的石蜡；添加一定量的凡士林。

通过以上分析可知，如能选择合适的油相材料及工艺条件或是在乳化炸药油相中加入某些脂肪酸皂类及高分子物质等来增加其黏稠度，提高油相晶型排列的有序性和三维空间的交联度，将有利于增强其结构的韧性，从而有望提高乳化炸药的稳定性。

9.2.2.2 界面膜的溶胀

在乳化炸药抗水性试验研究中发现，乳化炸药存在着明显的溶胀现象。人们一般认为乳化炸药的界面膜具有良好的抗渗透能力。界面膜溶胀从另一侧面反映了其强度及稳定性。较早通过实验研究乳化液界面膜溶胀的是 Hochhauser 和 Cussler，他们在水相中加入重铬酸盐（不溶于膜相）作为示踪剂，采用外水相示踪剂量与示踪剂总量的比值作为破裂率。近年来，国内有人测试 NH_4NO_3 溶失率和乳胶基质的溶胀率来研究界面膜的强度，溶失率和溶胀率高的乳化炸药容易产生渗透溶胀。

李清等人采用密度法测定乳胶基质的溶胀率（主要仪器有电光分析天平 TS14-2，最小分度为 0.1mg），采用微量滴定分析仪（最小分度为 0.001mL）测定 NH_4NO_3 的溶失率。主要试剂有：乳化剂 Span-80，两种高分子乳化剂，甲醛（AP 级）和 NaOH（AP 级）。

Span-80 浓度对乳胶基质的溶失率和溶胀率的影响的实验结果如图 9-21、图 9-22 所示。

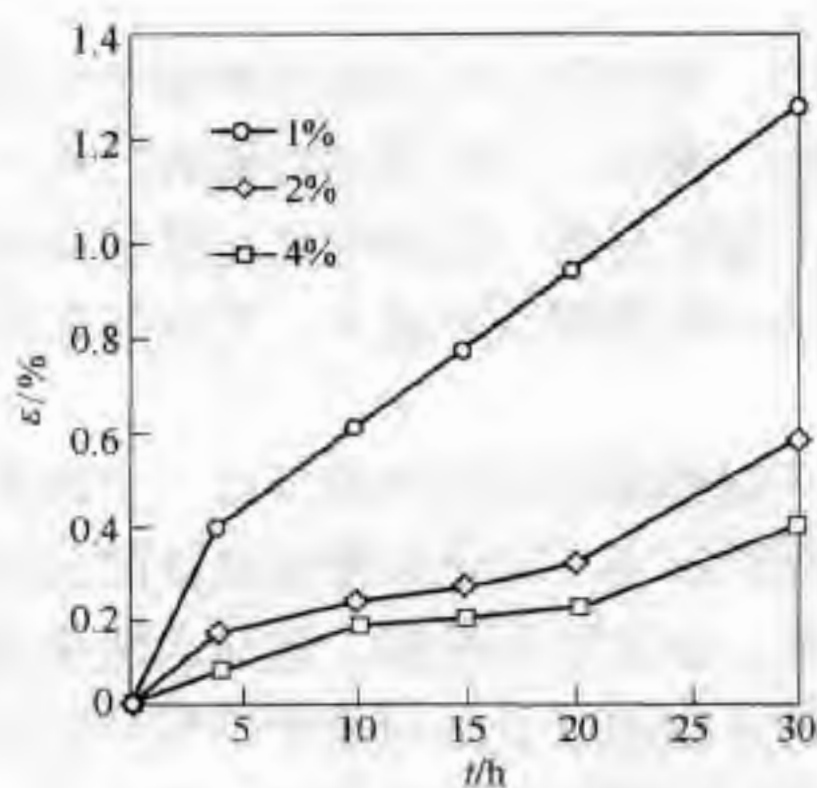


图 9-21 Span-80 浓度对乳胶基质 NH_4NO_3 的溶失率影响

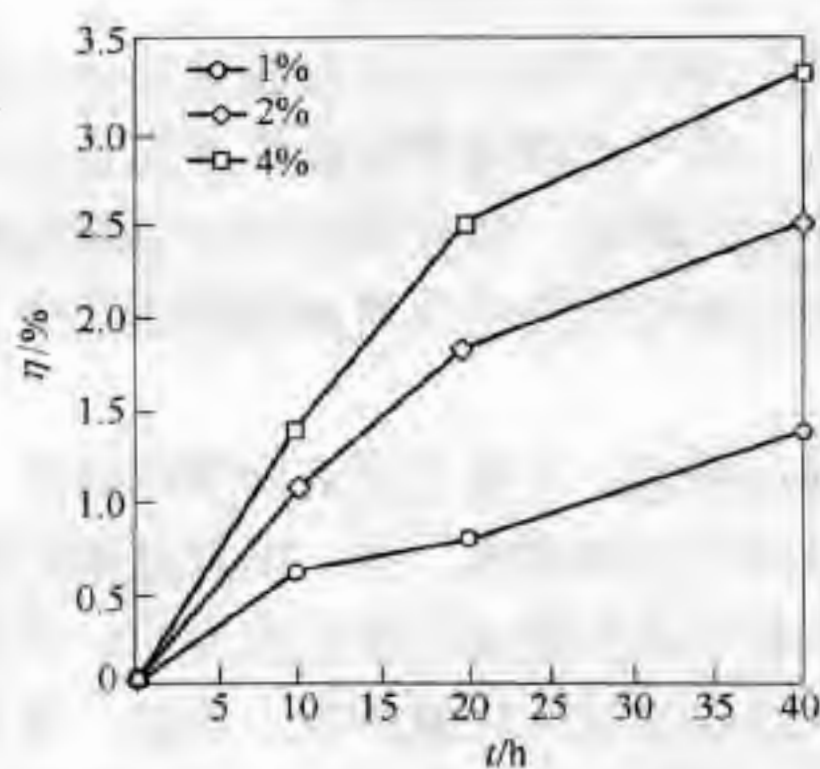


图 9-22 Span-80 浓度对乳胶基质溶胀率的影响

由图 9-21、图 9-22 可知，溶失率随乳化剂浓度增加而减少，而溶胀率随乳化剂浓度的增加而增加。这主要是由于界面膜的强度随表面活性剂浓度增加而增加，当超过油水界面的饱和吸附时，虽然乳化液的溶失率仍在下降，但由于过剩表面活性剂的载体作用，导致乳化液的溶胀率增大。

从图 9-21 来看，同一时间内，乳化液的溶失率 ϵ 随 Span-80 的浓度增大而减小的幅度是不一样的。当 Span-80 浓度为 0.8% 时的 ϵ 要比 Span-80 浓度为 1.5% 时大得多，但

1.5% 和 3.0% 相比, 12h 内相差不大, 当大于 12h 后, Span-80 浓度为 1.5% 时的 ε 比 Span-80 浓度为 3% 时增长快一些。这说明乳化剂 Span-80 浓度为 0.8% 时, 在界面形成的膜不够紧密, NH_4NO_3 易于溶失。当 Span-80 浓度为 1.5% 时, 已形成比较紧密的膜层, 界面达到饱和吸附, 因而 Span-80 浓度增加为 3% 时, NH_4NO_3 的溶失率随时间的变化幅度不明显了。但仍会使 NH_4NO_3 溶失。而且, 从图 9-22 可以看出, 乳化液的溶胀率随 Span-80 浓度增加而增大, 这是由于 Span-80 浓度的增大使外界水相更易于被乳化剂的亲水基吸附。

乳化液的溶失率及溶胀率对乳化炸药的稳定性及爆轰性能极为不利。乳化炸药溶胀后, 起爆感度降低, 甚至导致拒爆, 溶失率对乳化炸药的影响不大, 但过多的溶失会导致炸药威力下降, 储存稳定性降低, 且溶失和溶胀是乳化炸药稳定性表现的同一过程的不同方面。因此, 宜把乳化炸药 Span-80 用量控制在 2.0% 左右。

测定结果表明, 高分子乳化剂的浓度变化对乳化炸药溶失率和溶胀率的影响, 与 Span-80 变化趋势一致。高分子乳化剂界面达到饱和吸附浓度比 Span-80 大, 乳胶基质的溶胀率随浓度变化的幅度比 Span-80 小。这是由于高分子乳化剂的分子结构大, 膜相位移速率小, 界面活性低。

在相同测试条件下, 复合乳化剂的乳胶基质的 NH_4NO_3 溶失率和溶胀率都非常小。这是由于高分子乳化剂与 Span-80 相互作用, 使高分子链的构象发生变化, 生成分子间缔合复合体, 改变了高分子链的静电相互作用, 引起高分子链的舒展和卷曲, 形成彼此结合牢固的复合物。这种复合物的界面膜, 组织结构紧密, 膜的强度高, 发挥了比 Span-80 高的界面活性和高分子乳化剂的空间立体位阻效应。也说明采用复合乳化剂的乳化炸药稳定性较高。

9.2.3 乳胶粒子带电性质对稳定性影响的试验结果

9.2.3.1 电泳的测定和电动电势的计算

乳胶粒子的带电性质主要指乳胶内相粒子的表面电位 ζ 和扩散双电层的离子浓度 K 等参数。在外电场作用下, 荷电的胶粒与其余处于分散层的带电粒子间的电位差, 称之为表面电位或电动电位, 它是靠近 Stern 层外 Helmholtz 面胶粒与分散介质相对滑动时产生的电位差, 这是一个表征双电层结构的特征参数, 它的符号及大小与滑动面两边的电荷、分散介质的性质和反带电粒子的浓度等因素有关, 这一特征量直接关系着乳胶体系的稳定程度。

赵剑宇采用显微电泳仪对乳化炸药乳胶粒子作了多方面精细的测试, 包括乳化炸药胶粒的电泳速度、电泳淌度、电动电位 ζ 等胶体特征物理量, 配合胶粒电导及炸药爆炸性能等宏观量的测定, 证实了乳化炸药胶粒带电的事实, 揭示了粒子表面双电层结构的特征。

从 Debye-Huckel 理论出发, 应用 Poisson 公式可导出 Helmholtz-Smoluchowski 公式:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{\varepsilon E} \times 300^2 = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} u \times 300^2 \quad (9-11)$$

式中 E ——电场强度, V/m;

v ——电泳速度, m/s;

u ——电泳淌度, $\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$;

ζ ——电动电位, V;

η ——介质的黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

ε ——介质的介电常数。

式(9-11)是根据胶粒电泳计算 ζ 电位的基本公式。 ζ 电位的温度校正公式可采用如下经验式:

$$\zeta_{20^\circ\text{C}} = \zeta_{\text{实测}} [1 - 0.02(t - 20)] \quad (9-12)$$

式中 t ——实验时实测温度, $^\circ\text{C}$ 。

将电泳速度代入式(9-11)可计算出一系列相应的电动电位(ζ)值。

表9-3为分别对煤矿许用乳化炸药及其基质(二、三级)电泳测试数据和二级煤矿许用乳化炸药的电动电位 ζ 值。表中数据是以医用级白油为分散剂, 测试得到的。

表9-3 电泳测试数据和RM II 乳化炸药的电动电位计算值

储存期/月	测试温度/ $^\circ\text{C}$	电泳速度/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$				RM II 乳化炸药		
		RM II 炸药	RM II 基质	RM III 炸药	RM III 基质	电泳淌度/ $\text{m}^2 \cdot (\text{s} \cdot \text{V})^{-1}$	电动电位 ζ_1 /V	电动电位 $\zeta_{20^\circ\text{C}}$ /V
2	25.6	5.10×10^{-6}	5.12×10^{-6}	7.35×10^{-6}	7.85×10^{-6}	7×10^{-7}	-2.320	-2.0600
6	25.0	2.22×10^{-6}	2.65×10^{-6}	3.15×10^{-6}	3.85×10^{-6}	7.367×10^{-8}	-0.899	-0.8190
8	15.2	0.12×10^{-6}	0.13×10^{-6}	0.13×10^{-6}	0.14×10^{-6}	4.000×10^{-9}	-0.054	-0.0595
10	13.2	0.08×10^{-6}	0.06×10^{-6}	0.08×10^{-6}	0.07×10^{-6}	2.667×10^{-9}	-0.039	-0.043
12	15.6	7.37×10^{-6}	7.59×10^{-6}	10.10×10^{-6}	9.03×10^{-6}	4.123×10^{-7}	+5.220	+5.4810
14	24.0	3.12×10^{-6}	3.75×10^{-6}	4.41×10^{-6}	4.33×10^{-6}	7.067×10^{-8}	+0.863	+0.7784
16	29.4	1.02×10^{-6}	0.86×10^{-6}	1.85×10^{-6}	1.45×10^{-6}	3.401×10^{-8}	+0.031	+0.2501

注: 电场强度为300V, ζ_1 为测试温度时电动电位, $\zeta_{20^\circ\text{C}}$ 为校正到 20°C 时电动电位。

实验数据表明, 随着储存期的延长, 乳胶粒子在外电场中的电泳速度不断减小, 直到乳化炸药失稳, 电泳速度降到最小值。二级煤矿乳化炸药的 ζ 电位随时间变化曲线如图9-23所示。从图中曲线不难发现, 乳胶一般储存10个月之后其 ζ 电位发生突变, 随之炸药失稳拒爆, 体系表现出宏观上的破乳。实际上, 三级煤矿许用乳化炸药以及它们的基质的 ζ 电位随时间的变化规律完全一致。说明了乳胶表面电学性质与胶粒的稳定性有着内在的联系, 它们将影响和决定着体系的稳定程度。表9-4对应列出了不同储存期的乳化炸药的 ζ 电位与炸药爆速的测试结果。

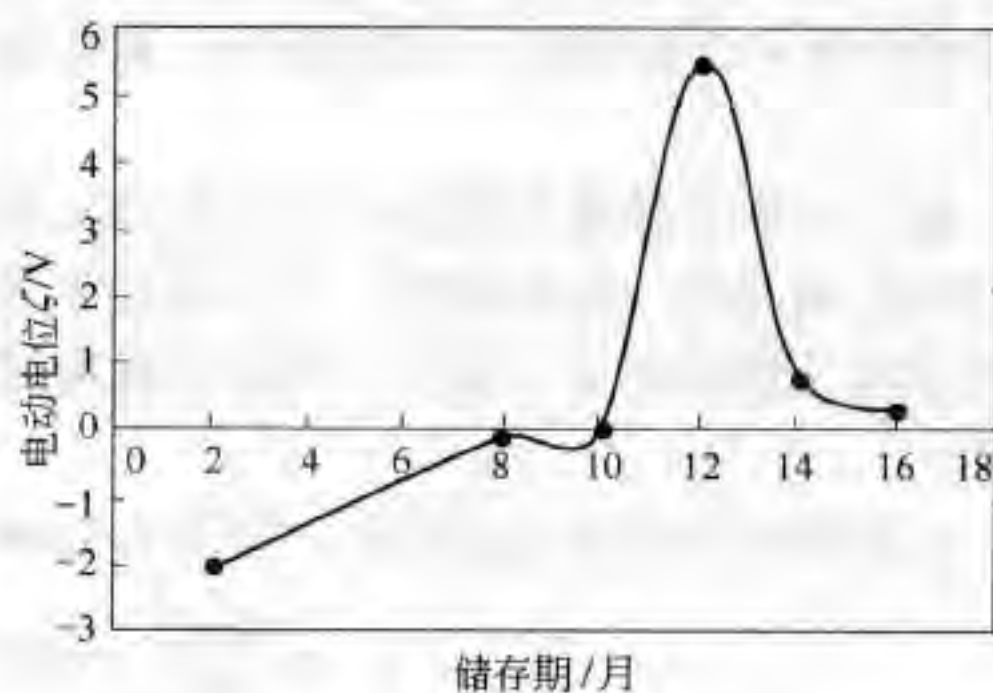


图9-23 RM II 乳化炸药电动电位 ζ 与储存期的关系

表 9-4 RMⅡ、RMⅢ乳化炸药ζ 电位与爆速的对应关系

储存期/月	RMⅡ乳化炸药		RMⅢ乳化炸药	
	S/V	V/m·s ⁻¹	S/V	V/m·s ⁻¹
2	-2.060	4098	-2.656	4016
5	-0.809	3652	-1.154	3833
7	-0.059	3570	-0.114	3521
9	-0.043	2770	-0.137	2660
11	+5.481	拒	+4.931	拒
13	+0.778	爆	+1.1233	爆

随着储存期的延长，ζ 电位不断下降，这恰恰说明了愈来愈多的来自内相的带电离子不断进入表面层，致使表面双电层厚度压缩，ζ 电位值也随之而降低。两者的变化相吻合，共同预示着体系向着失稳方向变化的事实，因此ζ 电位直接决定着体系稳定的程度。

9.2.3.2 电导率的测定

由于带电胶粒在电场中定向运动，产生一可测的微电流经过乳化炸药胶体，在宏观上表现为体系的电导性质。在不同储存期电导率的大小，与其爆炸性能相对应，因此其值反应了乳化炸药的储存稳定性。赵剑宇配合电泳和炸药爆炸性能的测定，对乳化炸药与基质进行定期的、相应的电导率测定，测试结果见表 9-5。

表 9-5 煤矿许用乳化炸药不同储存期电导率变化

乳化炸药	不同储存期的电导率/μS·m ⁻¹						
	1 个月	3 个月	5 个月	7 个月	9 个月	11 个月	13 个月
二级	10.2	21.0	66.0	68.0	92.0	195.0	520（拒爆）
三级	11.0	28.0	66.0	125.0	145.0	175.0	720（拒爆）

数据表明，随储存期延长，乳化炸药的电导率不断增大，直到破乳拒爆，其电导值出现突变，达到最大值。电导率的表达式如下：

$$\sigma = f \cdot v \cdot k \tag{9-13}$$

式中 v ——在外加电场的作用下，扩散双电层内导电粒子的电泳速度，μm/s；

f ——比例常数；

k ——扩散双电层的离子浓度。

$$v = c(\zeta, kR) \frac{\zeta \varepsilon}{\eta} \tag{9-14}$$

式中 ε ——乳胶基质的介电常数；

η ——乳胶基质黏度；

R ——乳胶粒子的半径。

$c(\zeta, kR)$ 的关系曲线如图 9-24 所示。

将式 (9-14) 代入式 (9-13) 有：

$$\sigma = f \cdot c(\zeta, kR) \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \cdot k \quad (9-15)$$

由于式 (9-15) 中的 σ 值表达式中包含了 ζ 、 k 等参数，显然，用电导率值的大小是可以衡量乳胶基质的带电性质对乳化炸药稳定性影响的。

为了考察乳化炸药稳定性与电导率的关系，邵利等人分别测量了高低温循环次数及自然储存期与电导率的关系。结果如图 9-25 与图 9-26 所示。

由以上两图可见，电导率愈小，乳化炸药的稳定性愈好。结合显微观察结果，当电导率值数量级由 $10^{-2} \mu\text{S}/\text{cm}$ 突变到 $10^{-1} \mu\text{S}/\text{cm}$ 时，对应于乳化炸药的初始破乳，再根据爆炸性能测试结果，此时，炸药劣化变质明显加剧。因此，乳化炸药的电导率值数量级应控制在 $10^{-2} \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下。

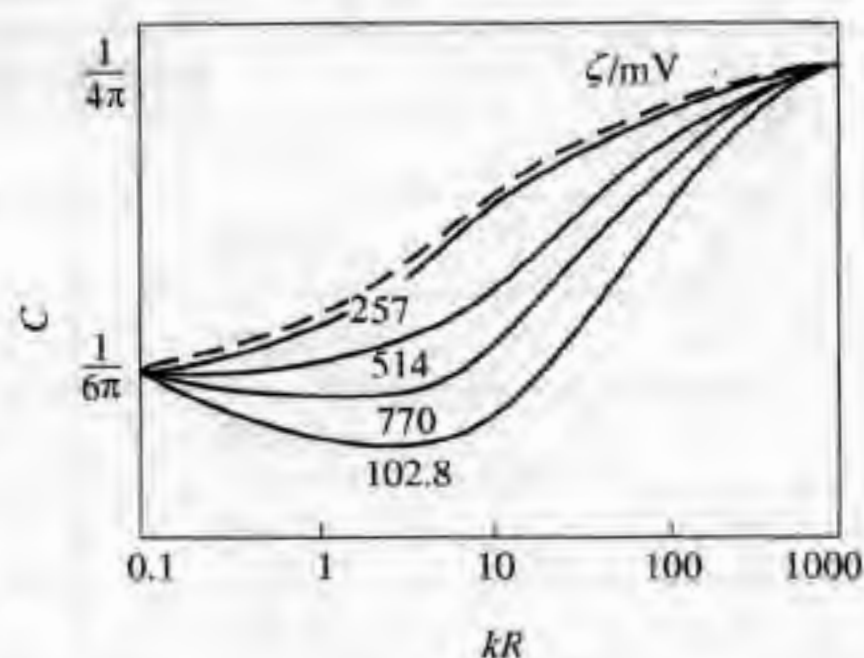


图 9-24 $C = C(\zeta, kR)$ 关系曲线

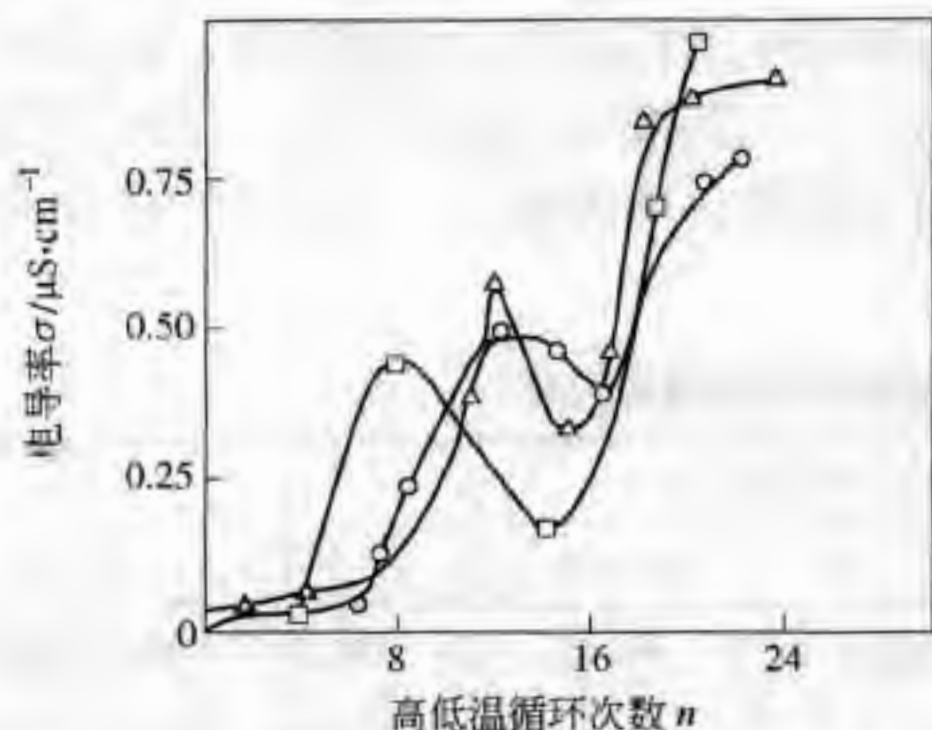


图 9-25 电导率与高低温循环次数的关系曲线

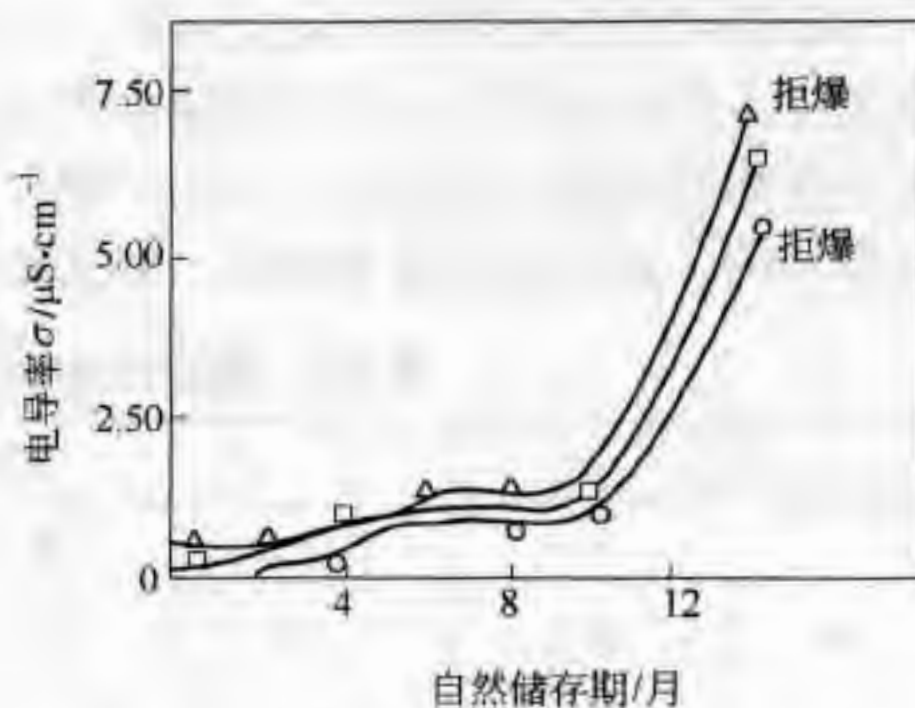


图 9-26 电导率与自然储存期的关系曲线

9.2.4 油水界面张力的测定及其影响因素

李清等人采用滴体积法测定了不同的乳化炸药、pH 值、氧化剂盐浓度，以及复合乳化剂对油水界面张力的影响作用。所用仪器为界面张力仪，pH-HJ90B 便携数显式酸度计。测试条件为：温度 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、蒸馏水密度 $1.014\text{g}/\text{mL}$ ，20 号防冻机油密度 $0.911\text{g}/\text{mL}$ 。测定的结果主要有：油水界面张力的不同对乳化炸药的稳定性有一定影响，但仅仅是乳化剂界面活性的一种表现形式，同乳化炸药的稳定性没有直接联系；酸碱性和 Span-80 的影响远比高分子乳化剂大，中性环境有利于提高乳化炸药的稳定性；盐浓度对乳化剂的油水界面存在“盐析”和“盐溶”作用，对乳化炸药而言，无机电解质对界面张力影响较小，但使临界胶束浓度明显增大，从而增加乳化剂用量。

9.2.4.1 不同乳化剂的油水界面张力

分别测定乳化剂 Span-80、高分子乳化剂 1、高分子乳化剂 2 三种乳化剂，在不同浓度

时的油水界面张力,结果如图 9-27 所示。实验发现,油水界面张力随乳化剂浓度的变化与乳化剂水溶液的表面张力随浓度的变化一致。界面张力随浓度变化曲线的转折点,为临界胶束浓度 (cmc)。在 cmc 之下,界面张力随浓度增大而急剧下降,以 Span-80 表现尤为突出,浓度由 0% ~ 0.5%,界面张力由 $19\text{mJ}/\text{m}^2$ 下降为 $4.45\text{mJ}/\text{m}^2$ 。而高分子乳化剂没有这么明显,到 cmc 后,浓度再增大,界面张力变化不明显。

根据 Gibbs 公式,开始时乳化剂被强烈地吸附在油水界面上,吸附量随浓度增加而增加。达到 cmc 后,界面吸附达到饱和,但

并不意味着界面吸附为零。随着浓度的增加,乳化剂单体状态存在的浓度变化不大,但其在油相中的亲油基碳氢链易于聚结成为胶团。乳化剂 Span-80 界面活性比高分子乳化剂的活性大,所以乳化时间短,所需乳化剂少。乳化剂 Span-80、高分子乳化剂 1、高分子乳化剂 2 的 cmc 分别为 2.0%、2.8%、3.2%。可见,影响乳化炸药稳定性的因素不仅仅是界面张力,因为 cmc 较高的高分子乳化剂制备的乳化炸药比 Span-80 制备的稳定性好。但同一系列的高分子乳化剂相比,降低界面张力大的高分子乳化剂 1 的稳定性比高分子乳化剂 2 高。

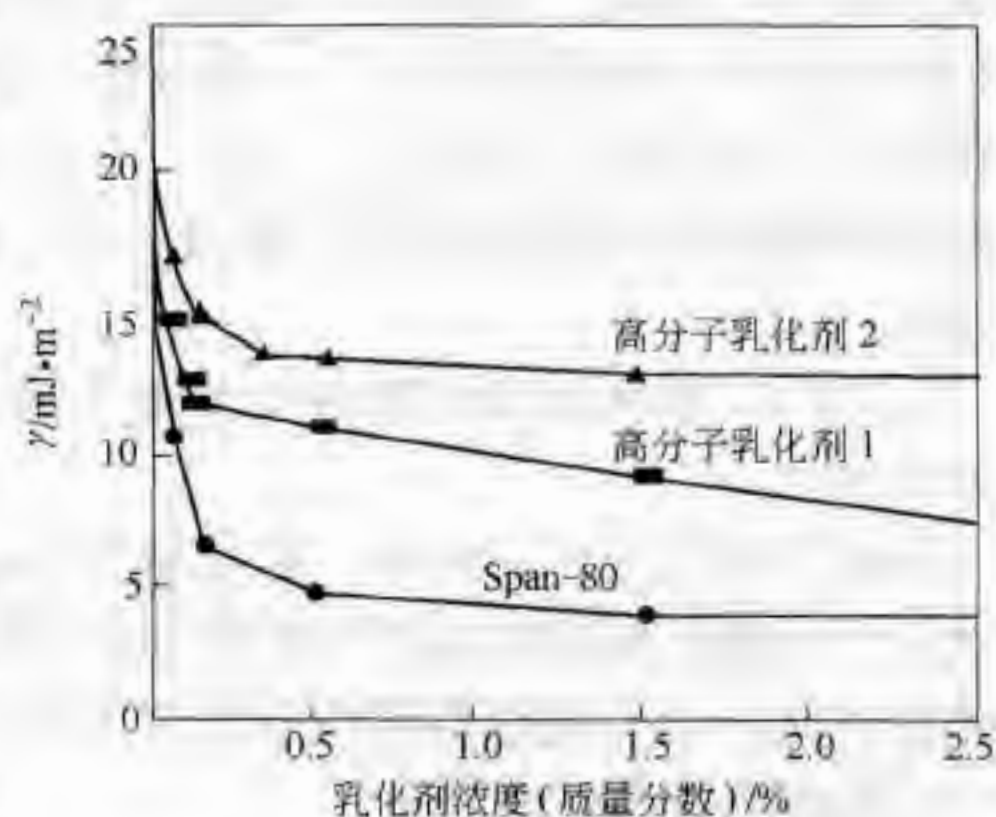


图 9-27 乳化剂浓度对油水界面张力的影响

9.2.4.2 复合乳化剂对界面张力的影响

两种不同性质的乳化剂复配,其种类和添加量对界面张力的影响相当大。实验表明,复合乳化剂可在一定程度上降低界面张力。高分子乳化剂黏度高、弹性大,但界面活性低,单纯使用时乳化时间明显较长,成乳质量不好。与 Span-80 复合,乳化效果明显改善。复合乳化剂的界面张力接近活性最好的乳化剂,减少了乳化剂添加量,发挥了两种不同性质的乳化剂的“协同效应”。而且复合乳化剂内外相都有一定的溶解性,有利于降低界面张力和改善界面膜的结构。加入适量的 K12,可使乳化更容易,但若过量则会出现假乳化现象,几个小时以后易分层破乳。

9.2.4.3 pH 值对界面张力的影响

用 HNO_3 (CP 级)、0.1mol/L NaOH 标准溶液调整 pH 值,实验结果见图 9-28。实验显示,Span-80 在 pH 值小于 5.0 时,油水相界面张力随 pH 的升高而增大,但上升幅度不大;高分子乳化剂在 pH 值小于 7.0、浓度约为 0.5% 时,才会随 pH 值增大而增大。Span-80 的 pH 值大于 5.0 时,随 pH 值增大,界面张力降低幅度较大。不同浓度的 Span-80 在 pH 值等于 9.0 时出现转折点,而后变化不大;浓度大致在 4.5% 时近乎直线变化;随乳化剂浓度增大,酸碱性对界面张力影响幅度变小。

可见,高分子乳化剂受酸碱性的影响较小,而 Span-80 受酸碱性影响较大。主要原因是 Span-80 含有游离的油酸,与 NaOH 反应生成少量油酸钠,而油酸钠是能降低界面张力的阴离子表面活性剂。但油酸在 Span-80 中含量较少,因而界面张力下降不明显。乳化炸药的氧化剂水溶液 pH 值为 5.5,显弱酸性,对稳定性不利。但实际生产中,所加的 Span-

80 量比较大,超过了油相的 10.0%,使得 pH 值的影响较小。而碱性条件下,硝酸铵分解,并可与 Span-80 发生皂化反应。因此,加入一定量的缓冲液和中性环境有利于提高乳化炸药稳定性。

9.2.4.4 氧化剂盐浓度对油水相界面张力的影响

实验以 AN:SN = 4:1, 乳化剂以 Span-80 为主,考察盐浓度对油水界面张力的影响。盐浓度对高分子乳化剂的影响也作了分析实验。实验结果如图 9-29 所示。

由图 9-29 可知, Span-80 在氧化剂盐浓度为 35% 时,界面张力出现最低值,盐浓度小于 35% 时,界面张力随盐浓度增大而减小;大于 35% 时,随盐浓度增大而增大,到 70% 比较平缓。随着乳化剂浓度的增大,界面张力受盐浓度的影响较小,在 Span-80 达到 2.5% 时,界面张力的变化近乎直线。对于高分子乳化剂也有与 Span-80 相同的特点。

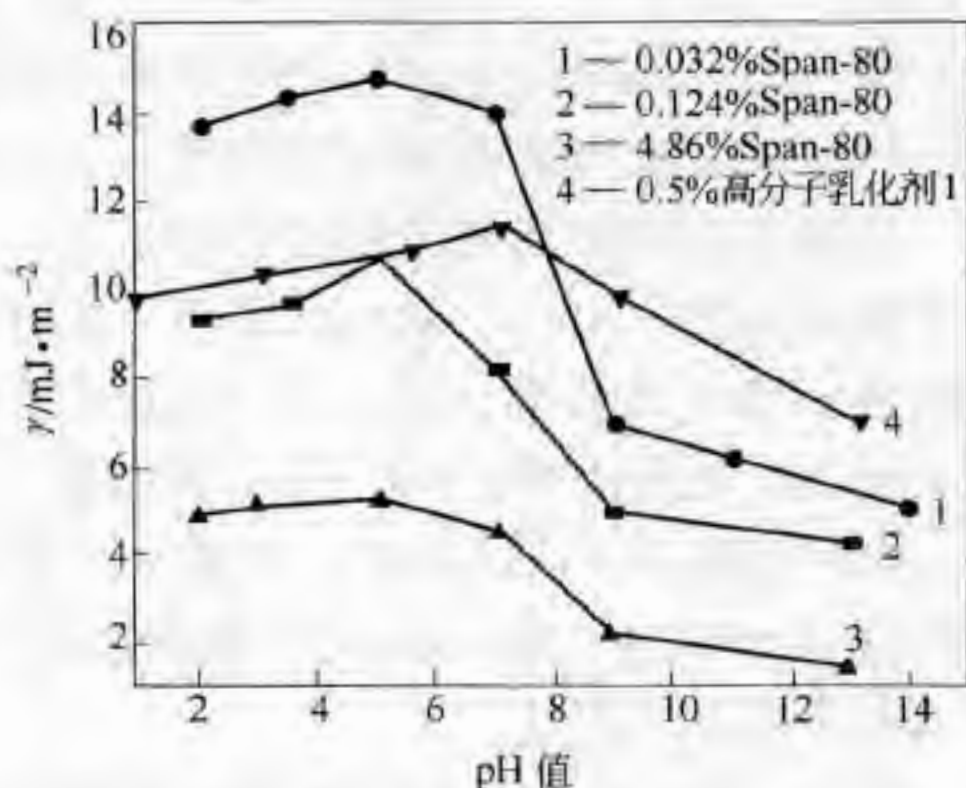


图 9-28 pH 值对油水界面张力的影响

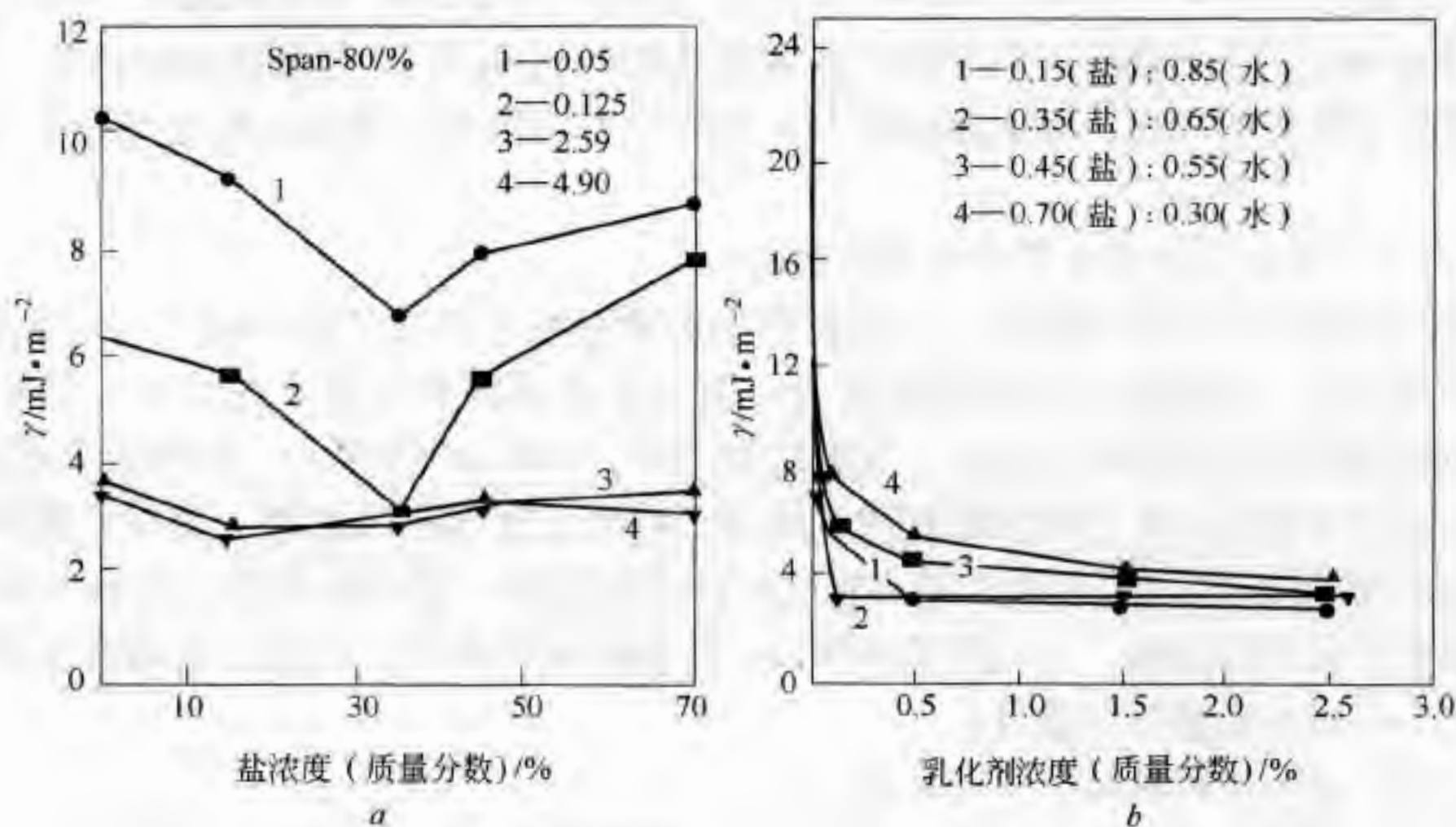


图 9-29 盐浓度对不同乳化剂油水界面张力的影响

a—不同浓度的 Span-80; b—不同盐浓度

实验还表明,未加电解质时, Span-80 的 cmc 值为 2.0%; 盐浓度为 35% 时,其 cmc 值为 1.58%; 随盐浓度增大, cmc 增大,当盐浓度为 70% 时, cmc 值为 2.24%。对于所测试的两种高分子乳化剂,在未加电解质时其 cmc 值分别为 2.81% 和 3.20%; 当电解质浓度为 45% 时, cmc 值分别为 3.2% 和 3.45%。通过比较,发现高浓度电解质溶液对界面张力的影响不太大,但对 cmc 值有较大影响。

无机电解质对非离子乳化剂的作用,主要是电解质离子团对疏水基团的“盐析”和“盐溶”作用。油水界面上,亲水基与无机电解质水溶液中的 H^+ 形成氢键,亲油基在油

相中相互联结形成“憎水键”，逃离水的趋势随乳化剂浓度增大到一定程度，与已吸附在表面的乳化剂分子聚结而吸附。非离子表面活性剂与 H^+ 形成氢键及界面色散力等范德华力作用，加盐使胶团界面排列更为紧密，油相中碳氢有机化合物加溶程度降低，电解质浓度的增加，压缩了界面双电层，吸附的乳化剂之间斥力减弱，容易吸附更多的乳化剂，界面排列更为紧密，使得 cmc 变小、界面张力降低，这就是无机盐的“盐溶效应”。随着无机电解质浓度的增加，有机化合物不易吸附于界面而形成胶团，使得乳化剂的 cmc 升高，油水界面张力增大，这就是无机盐的“盐析效应”。

由于乳化炸药氧化剂水溶液是一种过饱和的无机电解质溶液，盐浓度在 80% 以上，乳化剂的浓度占油相的 10% 以上，故盐效应对界面张力的影响不大，但对 cmc 有较明显影响。

9.2.5 外相黏度对稳定性影响的试验结果

乳化炸药表观黏度可以达到几百帕秒，这种高黏度乳化液使得乳化炸药能稳定一段时间。研究表明，乳化炸药黏度的增加，阻止了分散相粒子的凝聚、沉降和布朗运动，防止了乳化炸药的分层和破乳，同时也可以阻止敏化气泡的逃逸。乳胶基质黏度的大小与油相材料、内相的体积分数、乳化剂、制造工艺条件等有关，但起决定作用的还是油相材料，如果油相的熔点高、黏度大、韧性高、硬度大，则乳胶基质的黏度随着增加。选用凡士林、石蜡、蜂蜡、微晶蜡、矿物脂等代替部分机械油可以提高乳胶基质黏度，改变其物理状态，使乳化炸药的物理状态由软态到硬塑态变化。表 9-6 列出几种油相材料对乳化炸药稳定性的影响，反映出黏度对乳化炸药稳定性的影响。

表 9-6 不同油相材料对乳化炸药稳定性的影响

连续相组分	机械油	凡士林：石蜡	石蜡：机械油	凡士林：石蜡：机械油
连续相内各组分配比/%	100	50：50	50：50	40：40：20
乳化炸药自然储存期/月	3	3	4	6

表 9-7 列述了不同体系的黏度和体积的测试结果。连续相组分对乳化炸药稳定性的影响的另一组试验结果示于表 9-8 中。

表 9-7 不同体系的黏度和体积变化情况

序 号	1	2	3	4	5
分散相 ^①	I	I	II	II	I
连续相 ^②	I	II	II	I	III
高温体积/mL	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
常温体积/mL	19.5	19.0	19.0	19.5	19.5
常温黏度/Pa·s	50.2	36.7	48.9	54.0	76.8

①分散相的组成：I—包含 AN、SN、水和尿素，析晶点 78～88℃；II—包含 AN、SN、CN、水和尿素，析晶点 74～80℃。②连续相的组成：I—50% 的 13 号机械油，50% 的石蜡和 Span-80 所组成；II—100% 的 13 号机械油和 Span-80 所组成；III—50% 的 13 号机械油，50% 的石蜡，硫磺粉和 Span-80 所组成。

表 9-8 连续相组分与乳化炸药稳定性的关系

连续相	组分名称	石蜡	微晶蜡	机械油	石蜡	机械油	地蜡	机械油	复合蜡	机械油	硫磺粉
	含量(质量分数)/%	100	100	100	50	50	50	50	68	30	2
常温储存结果/月 ^①		0.5	1	2	3		4, 5		6.0 以上		

①是指可被 1 发 8 号工业雷管引爆的最长储存时间。

表 9-7 和表 9-8 所列的试验结果说明了以下几点：

(1) 乳化炸药的黏度及体积变化仅取决于连续相的组成，而与分散相的组分关系不大；

(2) 炸药体积的变化大小与外相黏度有关。黏度小的，体积收缩大；黏度大的，体积收缩小；

(3) 界面膜强度较大的体系，其稳定性也较好。一般地说，添加黏度大的碳质燃料（如石蜡、地蜡）和固体粉末状物质（如硫磺粉）等有利于提高界面膜的强度。

杨仁树等人研究认为，乳化炸药越稳定其负触变性越大，而非人们通常所认为的黏度越大越稳定，这与乳化炸药的微观分析相吻合。乳化炸药是一种近似六方体网络结构，拆散和结构的重整需要一定的时间，这种由有序到无序表现出的特殊的流变性—触变性的大小，可作为衡量乳化炸药稳定性的一种新的判别方法。

实验表明，在同一剪切速率下，分别用高分子乳化剂和 Span-80，以及它们的复合物制备的乳化炸药，稳定性最好的并不是用高分子乳化剂制备的乳化炸药，尽管它的黏度最大。复合乳化剂制备的乳化炸药表现出较大的塑性变形，但是稳定性却是最好的，这也说明不能简单地用黏度的大小来衡量乳化炸药稳定性的高低。

9.3 乳化炸药稳定性的影响因素

乳化炸药组分中含有大量的无机盐——硝酸铵（钠、钙）等氧化剂，所选用的油相材料大部分在常温下呈固态，且油相含量大大少于水相。常温下，乳化炸药是一种油包水型的脂膏状体系，是一种迥异于经典乳化液概念的特殊胶态分散体系，需要就其特殊性加以讨论。多年来人们以乳化液稳定性理论为基础，在广泛的领域对影响乳化炸药稳定性的因素进行了研究。这次研究工作，使人们对影响乳化炸药稳定性因素有了进一步认识。本节分析讨论影响乳化炸药稳定性的若干因素，这方面工作对于研究发展乳化炸药，特别是提高稳定性是极为有益的。

9.3.1 概述

稳定性的好坏，通常以自然储存期的长短来表示。乳化炸药的储存稳定性与其组成和结构密切相关，不同组成、配方及制备工艺都会引起乳胶体稳定性的改变。炸药的组分、原料规格、储存条件、工装设备和工艺参数等，都会对乳化炸药产生不同程度的影响，但最重要的还是乳化剂的影响。因为分散相的粒径直接影响分散相颗粒内结晶的生成和结晶温度，分散相粒径愈细，溶液析晶温度就愈低，而分散相粒径大小与乳化剂的品种和质量密切相关。同时，油相和水相的界面膜强度也与乳化剂的品种和质量及其与矿物油的匹配

有关。总的来说,按照乳化炸药的生产过程可分为原料选择的影响、乳化工艺参数的影响和敏化方式的影响这三类。原料是构成乳化炸药的基础,选择妥当与否直接关系到炸药的稳定性。因此,在研究乳化炸药稳定性时,必须首先考虑到炸药原材料的选用。

乳化炸药的稳定性首先表现为乳胶基质的稳定性,因此凡是影响乳胶基质稳定的因素均是乳化炸药稳定性的影响因素。换言之,乳胶基质质量的好坏决定着乳化炸药的质量。例如,乳胶粒子包覆质量好,则炸药稳定性相对要好些。表9-9列出了不同配方和不同工艺下乳胶基质和乳化炸药的稳定性测试结果。

表9-9 乳胶基质水溶值(质量分数)与炸药稳定性的关系

试验条件	序号	AN 水溶值/%	高低温循环次数	试验条件	序号	AN 水溶值/%	高低温循环次数
相同配方 不同工艺	1	0.96	24	不同配方 相同工艺	1	2.70	11
	2	0.99	22		2	0.23	18
	3	1.16	20		3	2.82	8
					4	0.35	8

但是,就乳化炸药的稳定性而言,乳胶包覆质量并不是决定性的因素,尽管乳胶包覆程度不好,粒子易发生絮凝。这是由于乳胶是黏稠的体系,如果未包覆的乳胶粒子较少,并零散地分布在包覆好的乳胶粒子中间,那么未包覆好的少量胶粒并不会对乳化炸药稳定性产生十分显著的影响。

9.3.2 油相材料对稳定性影响的试验结果

所谓油相材料是指乳化炸药体系中连续相所包含的全部似油类物质,既可以是不同牌号的真正矿物油,也可以是各种蜡和各种油的混合物或是其他的碳质燃料,是构成乳化炸药必不可少的组分,其性能对乳化炸药的稳定性有重要影响。油相材料必须熔化搅拌均匀,温度控制在 $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。温度过低,熔化不完全;温度过高,乳化剂容易老化分解。乳化剂不易长时间加热,须在油相投入乳化罐前5min加入油相计量罐。

为便于比较,对氧化剂水溶液的组分和含量、乳化剂的种类和用量、乳化设备及加工工艺等均相对保持不变,仅仅变动油相材料的品种及其搭配。然后在基本相同的条件下,观察乳胶(W/O)体系的储存稳定性。其试验结果是:

(1) 矿物油。当连续相为不同牌号的矿物油时,乳胶体系的絮凝结晶顺序为:

50号机油>10号机油>25号变压器油>40号机油>20号机油>13号机油

其分层顺序为:

50号机油>10号机油>40号机油>20号机油>13号机油

(2) 油脂类物质。王波测试了几种不同种类的油相材料制备的乳化炸药的殉爆距离随储存时间的变化情况,结果列于表9-10。从表9-10中数据可以看出,油相材料为1号油酯的乳化炸药,其殉爆值变化大,稳定性差,储存期短。这是因为油相材料黏度低,不能形成坚固、紧密的油膜。这样油膜容易破裂使液珠易聚结、硝酸铵析晶,从而使炸药失去爆炸性能,储存期较短。以机油、凡士林和1号复合燃油作为油相材料的乳化炸药,殉爆值的变化较小,说明其储存稳定性较好。因为乳化液最主要的稳定因素是界面膜的强度和紧密程度,而黏度高的外相材料能提高界面膜的强度,有效地防止液珠运动、聚结、析晶,因

此其储存期也较高。值得注意的是,1号复合燃料油的乳胶体黏度明显大于机油、凡士林的乳胶体黏度,但二者的储存稳定性却没有明显的差异。表9-10中,2号复合燃料油为油相材料的乳胶体的黏度最大,但储存稳定性并非理想。这结果再次说明了乳化炸药的储存稳定性与黏度的关系不是简单的增大,还可能与胶粒表面电荷密度,以及凝固点有关。

表 9-10 实验结果参数测试

油 相	$\eta/\text{Pa} \cdot \text{s}$	殉爆值/mm								
		装药当天			一个月			二个月		
机油、凡士林	410	✓	✓	×	✓	✓	×	✓	×	×
		140	160	180	50	80	180	40	50	60
1号油酯	270	✓	✓	×		×				
		80	100	120						
2号油酯	240	✓	×	×		×				
		70	90	110						
1号复合燃料油	820	✓	✓	×	✓	✓	×	✓		×
		180	200	220	50	80	100	30		60
2号复合燃料油	>1000	✓	×	×	✓	✓	×		×	
		120	140	150	30	40	50			

注:“✓”为殉爆,“×”为拒爆。

(3) 油蜡混合。连续相为蜡和油混合物时,其乳胶体系的稳定性见表9-11。

表 9-11 不同蜡、油混合物对稳定性的影响关系

油相材料的 种类与含量 (质量分数)/%	13号机油 100	13号机油: 15号机油 50:50	13号机油: 石蜡 50:50	0号柴油: 石蜡 50:50	13号机油: 石蜡 25:75	13号机油: 微晶蜡 50:50	微晶蜡 100
分层或析晶 的时间 ^①	4h 分层	8~9h 分层	10~27h 分层	1~4h 分层	17~31h 分层, 再过3h 析晶	6h 分层	12~13h 分层, 样品易老化

①乳化剂的用量为临界标定量。

表9-12中归纳的试验结果表明,所采用的乳化剂种类与用量尽管合理,但变换油蜡比或不同油类时,乳化稳定性和成品炸药储存状态及结构稳定性是大不相同的。当采用单一柴油作油相,制备乳化炸药时胶体和成品炸药的储存稳定性只有6~7d,存放15d乳胶大量渗油,变白发硬,挤压后变得类似于粉状硝酸铵,油包水型乳化结构全面破乳而导电,成药也导致变白坚硬,失去爆轰感度。当采用不同油蜡比作油相,制备EL系乳化炸药时,随着蜡含量的适当增加,乳胶与成药稳定性也大大提高。当采用机油和微晶蜡按预定比例作油相物料时,乳化体系稳定性和成品炸药储存状态稳定效果十分理想。这无疑是合理的油蜡搭配,提高了外相黏度,使其增大油水界面膜的黏弹性、界面吸附层混合膜强度和紧密程度。因此,油相分子膜牢固地包覆水相粒子,以形成稳定的保护膜,防止粒子彼此合并,而且乳胶粒子挤压破损也能自我复原,油膜长久保持黏附性且不易老化,使其

有效地延长成品炸药的储存能力。

表 9-12 不同油蜡搭配对炸药储存状态及稳定性影响

储存时间 /d	油蜡比与成品炸药状态						
	柴油：蜡					柴油：机油	机油：蜡
	1：0	1：1	1：1.5	1：2	2：1	1：1	1：2
7~15	7d 较软,15d 坚硬,大量渗油, $\Omega=0$	软,渗油, $\Omega=\infty$	软,少量渗油, $\Omega=\infty$	软,基本不渗油, $\Omega=\infty$	软,大量渗油, $\Omega=\infty$	软,渗油, $\Omega=\infty$	柔软,不渗油, $\Omega=\infty$
30	处理	稠软, $\Omega=150\text{k}\Omega$	稠软, $\Omega=200\text{k}\Omega$	较软, $\Omega=200\text{k}\Omega$	稠硬, $\Omega=0$	较软, $\Omega=\infty$	软, $\Omega=\infty$
90		坚硬, $\Omega=0$	稠硬, $\Omega=0$	稠软, $\Omega=0$	坚硬, $\Omega=0$	稠软, $\Omega=20\text{k}\Omega$	软, $\Omega=\infty$
180		处理	处理	坚硬, $\Omega=0$	处理	稠软, $\Omega=500\text{k}\Omega$	较软, $\Omega=2\text{k}\Omega$ (微导)
365				处理		发硬, $\Omega=0$	稠软, $\Omega=500\text{k}\Omega$

(4) 石蜡。当连续相为不同牌号(46℃、52℃、60℃)的石蜡时,其稳定性试验结果列于表 9-13。

表 9-13 不同牌号石蜡作油相材料时的观察结果

石蜡牌号		46℃			52℃			60℃		
添加量(质量分数)/%		2.0	3.0	4.0	2.0	3.0	4.0	2.0	3.0	4.0
观察结果	第一次	软,不渗油,不导电	软,不渗油,不导电	软,稍渗油,不导电	软,不渗油,不导电	软,不渗油,不导电	软,不渗油,不导电	软,不渗油,不导电	软,不渗油,不导电	软,不渗油,不导电
	第二次	干稠,导电	干稠,导电	软,不导电	硬,导电	软,不导电	稠,导电	软,不导电	硬,导电	硬,导电

从第二次观察的结果可以看出,4%的 46℃白蜡和 3%的 52℃白蜡及 2%的 60℃白蜡获得同样的储存效果。

当水相和其他添加剂不变,乳化剂为临界的标定用量时,所用蜡的牌号和用量也如同表 9-13 所列,第一次观察时就发现 46℃及 52℃白蜡不论加入量多少其胶体全部变硬且导电,只有含 2%、3%、4%的 60℃白蜡的胶体仍呈柔软状态且不导电。可见高熔点蜡用量不仅比低熔点蜡少,而且储存也比后者稳定。

(5) 复合蜡。以石蜡、凡士林为主的油相材料作为乳化炸药的外相,由于其分子晶型大,在水相颗粒外形成的包覆膜排列不致密,较为稀疏,对于保护水相不利,水相各材料分子容易刺破油膜而发生破乳,使炸药的储存期降低。添加一定比例的复合微晶蜡能够增加油膜的致密度。因为复合微晶蜡的晶型比石蜡、凡士林小,作为石蜡、凡士林的辅助油相能起到延长储存期的作用。单独使用复合微晶蜡也会起到很好的效果,以下做详细介绍。

杨卫东针对不同的油相材料及其配比制备的乳化炸药,做了高低温循环试验,试验结果列于表9-14。由表9-14可知:在乳化炸药油相材料中添加熔点较高的碳质材料可以改变物理形态,且乳化炸药稳定性高,其含量不低于油相材料总量的50%。

表 9-14 油相材料及组分对乳化炸药的影响

油 相 材 料	材料比例/%	药体物理形态	高低温循环次数
石蜡:凡士林	75:25	塑形固体	15
	70:30	塑形半固体	12
	50:50	黏膏状	10
微晶蜡:凡士林	70:30	塑形半固体	16
	50:50	黏膏状	11
石蜡:机械油	75:25	塑形半固体	13
	75:30	黏膏状	9
	50:50	软黏膏状	7
石蜡:机械油:凡士林	50:25:25	软黏膏状	8
	70:15:15	塑形半固体	10

注:高温60℃,9h,低温-30℃,15h为一个循环。

当用专用复合油相材料作乳化炸药的连续相时,其乳化的叠加效应十分明显。在相同的乳化工工艺条件下,乳化剂的用量可比采用普通蜡、油时减少三分之一以上,而且乳胶体经长期储存不发生分层与析晶。例如,用北京矿冶研究总院研制的复合蜡-2作连续相制备的EL系列乳化炸药,乳胶基质储存二年以上,其外观状态不会发生明显变化。

试验表明,复合油相材料对乳化炸药稳定性的影响很大。用酸值低、黏度较高、针入度大的复合油相材料生产的乳化炸药的稳定性较好。复合油相材料的酸值大,乳化炸药的稳定性下降。这是由于乳化剂只在很窄的pH值范围内,才能发挥乳化作用,酸值间接影响到乳化效果,进而影响到界面膜强度;在其他条件不变的情况下,在一定范围内外相黏度越大、界面膜强度越高,则乳化炸药的储存稳定性也就越好。但是黏度太大,形成的乳化炸药易于“老化”,又不利于炸药的储存稳定性;随着复合油相材料针入度的提高,乳化炸药的稳定性也随之提高,这是由于油相材料是构成乳胶膜的主要材料,它的针入度高,表明它的硬度低、韧性高,具有较大的抗形变能力,显然这对于防止硝酸铵析晶和防止乳胶膜的破损极为有利。另外,复合油相材料的熔点对乳化炸药的稳定性影响不大。

9.3.3 乳化剂对稳定性影响的试验结果

乳化剂是关系到能否形成油包水型乳胶基质的关键组分,除了要求的HLB值之外,与油相材料的匹配也对乳胶基质的质量有影响。一般地说,乳化剂在油相材料中越易溶解,乳胶粒子表面膜越均匀,乳化效果越好,稳定性就越好。乳化剂的种类和浓度直接影响乳化炸药的乳化效果、速率和界面膜的结构,进而影响乳化炸药的稳定性。

乳化剂对乳化炸药稳定性的影响是由其分子结构所决定的,不管是离子型的还是非离子型的表面活性剂,其分子都具有亲水和亲油的两性基团,这样的基团在不相溶的“油

水”界面上,不仅可使其界面张力降低,而利于其分散乳化,更重要的是可使其界面电性得到改变,有利于防止乳化液内相粒子的聚结。另外,乳化剂分子在界面上的定向吸附和排列而形成的界面膜更有助于提高乳化液的稳定性。由此可见,乳化剂对乳化炸药的重要性了。

9.3.3.1 乳化剂性能指标的影响

实践表明,乳化剂的性能指标对乳化炸药的稳定性有直接的影响。在乳化炸药生产过程中,常出现这样的情况:在生产条件、工艺参数等不变的前提下,不同厂家的 Span-80 产品,性能指标均达到了国家标准中的优级品,但有的使用效果较好,而有的较差或根本无法使用,同一厂家不同批次的产品使用效果也不完全一致。这种不确定性说明了 Span-80 自身的稳定性影响着乳化炸药的稳定。

A Span-80 性能指标及其对乳化炸药稳定性的影响概述

乳化剂的亲水基、亲油基的亲合力强弱决定了乳化炸药的储存稳定性,而亲合力大小又与乳化剂的羟基值、皂化值、酸值等指标有直接关系,这几个示性值分别与羟价、皂化价和酸价等概念相对等。酸值是指在 Span-80 乳化剂中剩余的脂肪酸的量;皂化值是指在 Span-80 乳化剂中剩余脂肪酸和 Span-80 的羧酸根的量;羟基值是指在 Span-80 乳化剂中的羟基数。

酸值反映酯化程度,酸值越高,说明剩余脂肪酸的量越多,它与 Span-80 本身的稳定性有关,由于脂肪酸偏酸性,易与油相和水相中的有机物和无机物起反应生成有机盐,而有机盐一般属水包油型乳化剂,致使部分抵消 Span-80 的乳化性能,也可以说是降低了 Span-80 的有效含量。根据大量工业生产试验,酸值小于或等于 $4.0\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$ 的 Span-80,本身的稳定及所生成的乳胶基质稳定性均较好,酸值达 $12.7\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$ 时,乳化炸药性能很不稳定,不能用于商品乳化炸药生产。

羟基值、皂化值主要受原材料配比的影响。实践证明:Span-80 羟基值过低和过高均对乳化炸药的储存期不利。原因在于,一方面,羟基值高(或皂化值低)致使乳化剂偏向水包油型,羟基值低(或皂化值高)则使乳化剂偏向油包水型,但太低,乳化能力会慢慢下降;另一方面,如果羟基值过高,可能造成酯化反应不完全,乳化效果差,如果羟基值过低,Span-80 与水分子结合的“—OH”较少,亲水能力差,Span-80 与水相结合不牢固,而使炸药储存期缩短。适合制备乳化炸药用的乳化剂 Span-80,由于其亲水亲油平衡值 HLB 为 4.3,故一般取羟基值为 $180 \sim 220\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$ 。也有报道称,羟基值在 $230 \sim 270\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$,皂化值在 $100 \sim 160\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$,酸值小于 $7\text{mg}(\text{KOH})/\text{g}$ 之间最为理想。

根据现有国家标准,Span-80 的主要检测项目酸值、羟基值、皂化值均采用化学分析法,而各项化验结果表明的是某一官能团的总量,与样品中各组分的真实含量有差异。例如,酸值既包括工业油酸中主要成分十八酸,也包括其他有机酸的酸值;羟基值反映的是样品中失去一分子水的山梨糖醇油酸单酯、失去两分子水的山梨糖醇油酸单酯、倍半脂、双脂等的羟基总量;皂化值既包括各种酯化产物的皂化值,也包括少量未反应的油酸的皂化值。前已述及,Span-80 是失水山梨醇单油酸酯为主体的若干种油酸酯的混合物,不同的合成工艺生产的产品在组成上有一定差异,羟基值、酸值、皂化值这三项指标不能真实地反映这种差异。这就造成了产品在乳化炸药中的乳化能力有差异,进而影响乳化炸药的爆轰性能和储存稳定性。如何确定一种更加准确有效的化验方法,将各组分含量分析准

确,进而确定其性能指标,有待于生产厂家、研究单位和行业主管部门进一步讨论研究。

B Span-80 性能指标对乳化炸药稳定性影响的测试结果

表 9-15 列出了同种工艺不同厂家和不同批次生产的 Span-80 的性能指标测试数据,表 9-16 列出了与表 9-15 对应的 Span-80 制备的乳化炸药爆轰性能测试结果,均采用快速化学发泡敏化。表 9-17 列出了羟基值和温度对黏度影响的测试数据,表 9-18 和表 9-19 列出了示性值对乳化炸药稳定性影响的试验结果。

表 9-15 不同 Span-80 的示性数据

批 次	酸 值 /mg(KOH) · g ⁻¹	皂化值 /mg(KOH) · g ⁻¹	羟基值 /mg(KOH) · g ⁻¹	黏度(50℃) /Pa · s	基质状态
1	3.8	147.0	258.8	15	很稠,透明
2	3.1	145.0	235.4	5	较稠,透明
3	6.4	143.0	224.5	3.5	稠,透明
4	4.0	145.0	214.5	3	较稀,半透明
5	2.3	149.0	203.1	2.5	较稀,半透明

表 9-16 对应各批乳化炸药性能结果

批次	殉爆距离/cm	爆速/m · s ⁻¹	储存测试时间/月	批次	殉爆距离/cm	爆速/m · s ⁻¹	储存测试时间/月
1	5	4640	6	4	0	3880	1
2	3	4550	6	5	主炸药包拒爆		1
3	2	4080	6				

表 9-17 羟基值与黏度的对应关系

羟 基 值	黏度/Pa · s			
	25℃	30℃	50℃	60℃
261.51	64.50	4.86	2.40	1.32
234.23	15.00	2.22	1.14	0.72
232.47	15.00	2.10	1.02	0.66
228.92	13.50	2.05	1.08	0.66
223.05	10.50	1.80	0.90	0.60
220.77	10.50	1.68	0.96	0.60
215.71	9.00	1.50	0.84	0.54
202.84	7.50	1.35	0.78	0.54

表 9-18 示性值与炸药稳定性的小型试验结果

羟值/mg(KOH) · g ⁻¹	皂化值/mg(KOH) · g ⁻¹	碘值/g(I ₂) · g ⁻¹	pH 值	基质黏度/Pa · s	稳定性
234.23	139.3	53.53	5.9	2.35	↓ 下 降
210.51	147.67	56.76	3.2	2.2	
193.47	150.67	60.82	1.7	1.15	
122.94			4.6	1	

注:黏度为 30℃ 条件下的测定值。

表 9-19 示性值与炸药稳定性的工业试验结果

Span-80 示性值				殉爆距离/cm				
羟 值 /mg(KOH) · g ⁻¹	皂化值 /mg(KOH) · g ⁻¹	碘 值 /g(I ₂) · g ⁻¹	pH 值	初始	2 个月	4 个月	6 个月	12 个月
261.51	148.18	59.72	1.49	5	5	5	4	1
243.22	151.09	60.88	6.60	5	5	4	2	0
219.90	152.81	61.54	3.92	5	5	3	1	
201.17	153.45	62.31	4.11	5	4	2	拒爆	

注：从生产线取样，样品为 PP 型乳化炸药现场混装车所混制的成品。

从表 9-15 至表 9-19 可看出，羟基值大的 Span-80，其黏度越大。羟基值升高，所生产出来的乳化炸药性能更优、稳定性稳步提高。表 9-16 中第 4 和第 5 批，从剥开的药卷可明显看到炸药表面有硝酸铵结晶颗粒，可见羟基值对乳化炸药的稳定性影响较大。

刘渊针对不同皂化值的 Span-80 乳化剂生产出的乳化炸药进行了高低温循环试验和自然储存试验。两项试验的结果一致，其中自然储存测试结果列于表 9-20。

表 9-20 不同皂化值的 Span-80 生产的乳化炸药的自然储存测试结果

Span-80 皂化值 /mg(KOH) · g ⁻¹	储存不同时间的破乳情况				
	2 个月	3 个月	4 个月	5 个月	6 个月
140.5	良好	良好	良好	开始破乳	完全破乳
142.8	良好	良好	良好	良好	开始破乳
144.3	良好	良好	良好	良好	良好
146.0	良好	良好	良好	良好	良好
147.8	良好	良好	良好	良好	良好
149.2	良好	良好	良好	良好	良好
158.3	良好	良好	良好	开始破乳	完全破乳
161.6	良好	良好	开始破乳	完全破乳	

注：开始出现破乳时，但 3cm 殉爆距离 100% 通过。

从表 9-20 可以看出，皂化值较大或较小都对乳化炸药的稳定性不利，只有皂化值在 144 ~ 149mg(KOH)/g 之间时，乳化炸药才具有良好的储存稳定性。

Span-80 在自然储存过程中，已发现最短的变质时间仅为 8 个月（从检测取样起算）。这时，乳化剂不仅外观开始混浊，且有明显的哈喇味。长储试验最长达 2 年，Span-80 仍具有较好的乳化性（实验室乳化）。这说明，Span-80 的氧化失效也容易导致乳化炸药破乳。Span-80 变质失效主要原因是前述油酸来源中的杂质及氧化物加速了分子中双键的氧化。在乳化炸药中的 Span-80，除与油相材料中的杂质（游离酸，不饱和烯酸等）作用外，还受水相物质的影响。若双键发生氧化断裂，水相就会溢出，进入油相，将导致乳化炸药完全失效。

就 PP 型乳化炸药现场混装车而言，适用的 Span-80 的标准为：

羟基值	200 ~ 250mg(KOH)/g
黏度	大于 1.500Pa · s
皂化值	147 ~ 157mg(KOH)/g
碘值	60 ~ 70g(I ₂)/g
酸(pH)值	不大于 7

C 试验结果分析

羟基值对乳化炸药的稳定性影响作用,究其原因,是由于羟基值升高,体系内“—OH”增多。在同等乳化作用下,可加强与水相产生氢键作用,分子中的亲水基团与水相发生更强的化学吸附,克服了界面张力的作用,使乳胶基质中水相粒子的表面自由能大大降低,所形成的乳胶基质稳定性增加。同时,黏度增大可使界面膜强度增大,防止内相粒子聚结,稳定性成倍提高。根据大量工业化试验,对于岩石型乳化炸药,建议使用Span-80的羟基值为220 ~ 240,对于煤矿型乳化炸药,羟基值为250 ~ 270,炸药综合性能较好。

皂化值决定了HLB值,与所得Span-80的平均相对分子质量有关,皂化值越大,表明相对分子质量越低。从实际生产来看,羟基值合格,皂化值一定合格,因此,皂化值的变化幅度应控制在4 ~ 10mg(KOH)/g为宜,参照其他标准,应规定在147 ~ 157mg(KOH)/g为宜。乳化炸药的稳定性和性能受碘值影响不明显,而与酸值没有必然的联系。

乳胶基质的稳定性取决于界面膜的厚度和强度,以及乳化剂分子结构上的化学稳定性。Span-80是低相对分子质量的乳化剂,它在油水界面上形成的界面膜的厚度仅为0.1μm。在分子结构上,与界面膜的稳定性有关的关键部分是不饱和双键的程度。实际上由于生产Span-80的油酸的来源不同,导致Span-80分子中的油酸基团含有不同程度的不饱和双键。除了饱和的C₁₈酸外,还有含1到3个双键的C₁₈酸。由于是在较高温度下合成的,不饱和酸和高于C₁₈的酸会在双键上发生聚合、环化和立体变更,这部分物质不是Span-80的活性成分,必然要影响它的整体性能,再者,一些通过冷冻压榨法获得的油酸还含其他低沸点的成分,在高温高真空度下易挥发,使原料配比发生变化。在同样条件下,饱和C₁₈酸分子所占面积为 $(21 \sim 25) \times 10^{-19} \text{m}^2$,油酸分子所占面积为 $(28 \sim 55) \times 10^{-19} \text{m}^2$,很明显,使用不饱和油酸生产的Span-80,在油水两相界面定向吸附所生成的单分子膜,就显得较“膨松”,而每个油酸分子双键处电子云分布密集产生了电荷的相斥作用,从而在双键处,形成孔隙。乳胶体的破乳,一方面是由于水分子从油酸分子孔隙中被挤压出,导致水相析晶;另一方面,更为重要的原因是分子双键的不稳定、易氧化。

9.3.3.2 乳化剂种类的影响

丁二酰亚胺类乳化剂与油酸脂类的Span-80在结构与性质方面有明显的差异,例如,8045乳化剂属高相对分子质量型,相对分子质量大于2000,乳化剂的分子结构模式呈“—O—”形式,其中“O”为亲水基,“—”为亲油基,乳化液内相粒子的结构形成胶团。乳化液内相粒子的平均粒径较小,一般为1.8μm。从粒子界面的吸附状态看,界面构成有高分子框架、良好堆积的单分子膜,弹性好、伸缩性强、厚度大,不易破乳,膜厚可达1000nm。而粒子之间由于形成一个立体的阻碍膜,且带同种电荷,相互之间产生静电斥力,这种防凝集的机构有利于稳定性的提高。乳化剂本身的稳定性也好,有较长的储存

期。而 Span-80 属于低相对分子质量型，相对分子质量为 428.59。乳化剂的分子结构模式呈“—O”形式，乳化液内相粒子的结构形成胶束。乳化液内相粒子的平均粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 。界面膜中无高分子框架结构，分子的堆积状态不紧密，因而弹性不足，易老化、开裂，膜较薄，厚度约为一百多纳米。粒子间防凝聚仅靠其渗透压的反作用力，该作用一旦削弱，稳定性就迅速变差，且具突变性。而且，Span-80 乳化剂容易氧化，易受细菌侵害变质，自身不稳定。

与 Span-80 型乳化炸药所不同的是，所有的使用丁二酰亚胺类乳化剂的乳化炸药，都具有十分稳定而可靠的储存性能，对其热安定性的判断远比对 Span-80 型乳化炸药来的容易。表 9-21 是一些品种的储存期观察结果。

表 9-21 丁二酰亚胺型乳化炸药储存期

丁二酰亚胺 类乳化剂	样品 编号	储存时间/年				
		1	2	3	4	6
T 剂	860703	不变色不产生 气体, $\Omega = \infty$	不变色不产生 气体, $\Omega = \infty$	不变色不产生 气体, $\Omega = \infty$	不变色不产生 气体, $\Omega = \infty$	不产生气体, 基质柔软 $\Omega = \infty$
PCE	410-2	胶体柔软, $\Omega = \infty$	胶体柔软, $\Omega = \infty$	胶体柔软, $\Omega = \infty$		
B 剂	881116	不变色不产生 气体, $\Omega = \infty$	不变色不产生 气体, $\Omega = \infty$	不变色不产生 气体, $\Omega = \infty$	不变色不产生 气体, $\Omega = \infty$	
MH	900104	$\Omega = \infty$	不变色不产生 气体, $\Omega = \infty$			

虽然同属热力学不稳定体系，但丁二酰亚胺型乳化炸药的储存期一般都比 Span-80 型乳化炸药长，有的产品可长达 6~7 年不变色、不产生气体，柔软如初。这说明，丁二酰亚胺类乳化炸药的热安定性较好，经测试其乳胶基质中不存在游离的 NH_4^+ ，在自然储存过程中乳胶基质对空气中水分的吸附作用较小，这是保持乳胶基质表面稳定的另一个重要条件。

徐国财等人采用聚异丁烯丁二酰亚胺、聚异丁烯和 46 号机油，制得乳胶基质后添加 3% 的膨胀珍珠岩敏化，装入 $\phi 32\text{mm}$ 药卷进行了稳定性测试。所有制备的乳化炸药手工装卷后，不做任何保护性处理，药卷两端不蜡封，暴露于空气中自然放置储存。经过一个夏季，基本无变化，药体的电阻无穷大，基质细腻光泽，呈半透明状，未出现硬化析晶现象，纸卷外表也无析盐霜化现象。这说明高分子乳化剂与炸药中其他组分均有良好的物理和化学相容性，用日本理学株式会社的 Dmax-rB 型 X-ray 粉晶衍射仪，将该乳化炸药试样均匀地涂于衍射板上进行扫描，X-ray 衍射图如图 9-30 所示，图中横坐标为 2 倍的衍射角 θ ，纵坐标为衍射强度，即每秒出现的电子个数。图 9-30 表明：乳化炸药放置 7 个月后，仍是无晶型体，即炸药中硝酸盐没有结晶，乳化炸药保

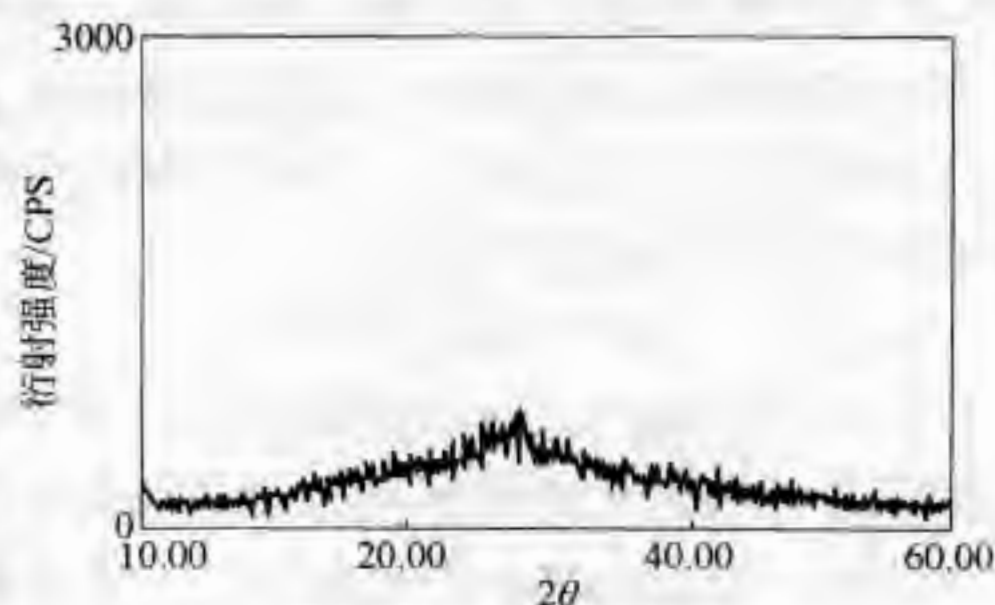


图 9-30 X-ray 衍射图

持着良好的物理状态。

9.3.3.3 复合乳化剂

复合乳化剂系由两种或两种以上的乳化剂混合而成,也可以在使用时分别添加于油相和水相中,在乳化时两种乳化剂互为补充促进,改善其乳化性能。在乳化炸药的制备中,采用高分子乳化剂与普通的油包水型乳化剂混用,可使乳化炸药的储存稳定性成倍地提高。例如,以本书“4.4.4 复合乳化剂”小节中所述的其通式为 $(A-COO)_m-B$ 的两性共聚物作一种乳化剂,以 Span-80 作普通的油包水型乳化剂,二者以 1:4 的比例相混用,这种复合乳化剂的用量约占炸药总质量的 0.8%。乳化时,先将复合乳化剂和油相材料相混合,然后把氧化剂盐水溶液简单地倒入含有乳化剂的油相材料混合液中。此时只需要较慢慢地手工搅拌,就可以获得一种稳定性良好的微乳化液。利用微量量热法进行的观测结果表明,如此形成的微乳化液有一非常负的混合自由能的变化,当用单一的 Span-80 形成的典型乳化液则具有接近于零的混合自由能的变化。这种混合自由能的不同变化,表明两个体系的热力学稳定性是不相同的。显而易见,乳化液界面膜形成时释放的能量大大超过新产生的表面能量,其体系的热力学稳定性就会更高。由此可见,用复合乳化剂形成的微乳化液比用普通的单一油包水型乳化剂形成的乳化液稳定得多。

试验还表明,用单一的 Span-80 制备的乳化炸药,在储存过程中,由于其相对不稳定性与无机氧化剂盐水溶液粒子的缓慢聚结,显示出的逐渐增加的晶体成长的物理结构,很容易用 X-ray 衍射方法检测出来。相反,采用上述复合乳化剂制备的乳化炸药呈微乳化液状态,即使经长时间的存放,在 X-ray 衍射光谱上,也没有显示出晶体成长的结构。

将上述用单一乳化剂和复合乳化剂制备的基础配方相同的乳化炸药,分别在超离心分离器(如离心速度为 3500 倍重力加速度)上经 30min 离心分离检验,二者显示了明显的差别。前者在试验过程中基本上都发生了结晶化和相分离,后者没有发生任何变化。

实验发现,在相同的实验条件下,分别用 Span-80、高分子乳化剂制备的乳化炸药,在高低温循环试验中容易硬化破乳,黏度升高得很快,其触变性明显降低,开始表现出固体状态下的流变性能。而用复合乳化剂制备的乳化炸药比较稳定,经过 20 个循环后,尽管也有黏度增加及触变性变小,但其流变曲线及触变性变化不明显。

上述一系列实验结果都说明,只要搭配与使用得当(注意:这点十分重要,否则可能会得出相反的结论),基础配方相同,用复合乳化剂制备的乳化炸药比采用单一乳化剂制备的要稳定得多。在我国 EL 系列乳化炸药的研究发展过程中,也获得与上述相一致的试验结果,但所用的复合乳化剂则是不同的。通常采用 Span-80(油溶性)与十二烷基硫酸钠(水溶性)作复合乳化剂。使用时,将 Span-80 混溶于蜡、油混合物中,十二烷基硫酸钠溶于氧化剂盐水溶液中。如此形成的复合乳化剂在制备乳胶基质时,其中的两组分在界面上吸附形成“复合物”,定向排列较紧密,界面膜为一复合膜,具有较高的强度,有利于提高乳化炸药储存稳定性。

9.3.3.4 乳化剂含量的影响

北京矿冶研究总院的崔安娜在 EL 系列乳化炸药的基本配方和相同的工艺条件下,对比观测了几种乳化剂的不同用量制备的乳胶基质的稳定性,试验结果列述于表 9-22 中。结果表明,各乳化剂的用量多少,不仅决定着乳胶基质的稳定性,更重要的是直接影响成品炸药的储存寿命。尤其是 PCE 高分子乳化剂用量大于 2% 时,乳胶基质存放稳定效果长

达 38 个月仍保持柔软而不导电 ($\Omega = \infty$)。因此,乳化剂在乳化炸药制造中合理用量是十分重要的。当乳化剂用量低于临界用量时,不仅乳化能力下降,而且油膜的黏弹性降低,随着时间的推移,乳胶粒子变大,油膜变薄,内相聚结,乳化体系加速硬化,炸药早期失效。相反,乳化剂用量达到 2% 左右时,乳化效果优良,乳胶体透明、油亮、稠厚、富有黏弹性,储存稳定性能大幅度提高。可见,在商品乳化炸药化工厂生产中,乳化剂用量达 2% ~ 2.2% 时,对储存稳定性能是比较理想的。

表 9-22 不同品种乳化剂用量与乳胶稳定性效果观测

乳化剂用量 (质量分数) / %	乳化剂种类		
	Span-80	CE 复合乳化剂	PCE 高分子乳化剂
0.2	能形成乳胶,但胶体发稀,存放 7d 后胶体表面变白,析晶, $\Omega = 0$	能形成乳胶,但不稳定,存放 1d 胶体发硬, $\Omega = 0$	不能形成乳胶
0.5	乳化较好,但胶体发稀,存放 15d 胶体变硬, $\Omega = 0$	能乳化,但胶体发乌,存放 7d 胶体变硬, $\Omega = 0$	开始稍能乳化,随后油水分离,析晶, $\Omega = 0$
1.0	乳化较好,胶体发亮,存放 30d 胶体稠硬, $\Omega = 0$	乳化较好,但存放 15d 胶体稠硬, $\Omega = 0$	能形成乳胶,但胶体发乌,出现细小颗粒,存放 2 个月胶体离析, $\Omega = 0$
1.5	乳化效果好,胶体油亮,存放 60d 胶体变色,稠软, $\Omega = 300 \sim 500\text{k}\Omega$	乳化效果良好,胶体发亮,存放 60d 稠软,部分导电	乳化较好,存放 6 个月胶体软,部分导电
2.0	乳化效果优良,胶体油亮、透明,存放 180d 胶体软 $\Omega = \infty$	乳化效果良好,胶体透明稳定,存放 180d 稠软, $\Omega = \infty$	乳化效果良好,存放 25 个月胶体仍柔软,内部不导电,但表面析晶,部分导电
2.2 ~ 2.5	乳化效果优良,胶体透明,油亮稳定,存放 180d 胶体软, $\Omega = \infty$	乳化优良,胶体透明,稳定,存放 180d 较软, $\Omega = \infty$	乳化效果优良,胶体透明,稳定,存放 38 个月仍保持柔软,同原样, $\Omega = \infty$

就乳胶基质的质量来说,多添加一些乳化剂比较有利,但是从经济角度看,则希望乳化剂的用量尽可能地少。因此,对于任一个体系来说,都有一个关于乳化剂的最佳用量的问题。已如前述,乳化剂的用量多少与连续相的碳质燃料的性质关系甚大。实践表明,某一乳化剂和特定的碳质燃料配用时,其乳化效果可以叠加,在保证乳化效果相同的情况下,乳化剂的用量当然可以减少。例如,在我国 EL 系列乳化炸药中采用复合蜡-2 作连续相时,不仅乳化剂的用量可相应减少约三分之一,而且所需的剪切强度也小很多。一般地说,当连续相的材料选择合适时,随着乳化剂用量的增加,乳化炸药的稳定性也相应获得提高,但乳化剂的用量通常不超过炸药总质量的 2%。

图 9-31、图 9-32 的试验数据显示,乳化剂浓度对自然储存条件下乳化液粒子破裂率 ε 和剪切应力作用下乳化液粒子破裂率都有显著影响。

乳化炸药的稳定性最终可归结为乳化剂的水解性能,乳化炸药的破乳硬化主要是由于乳化剂不同程度的水解,失去乳化作用所致。

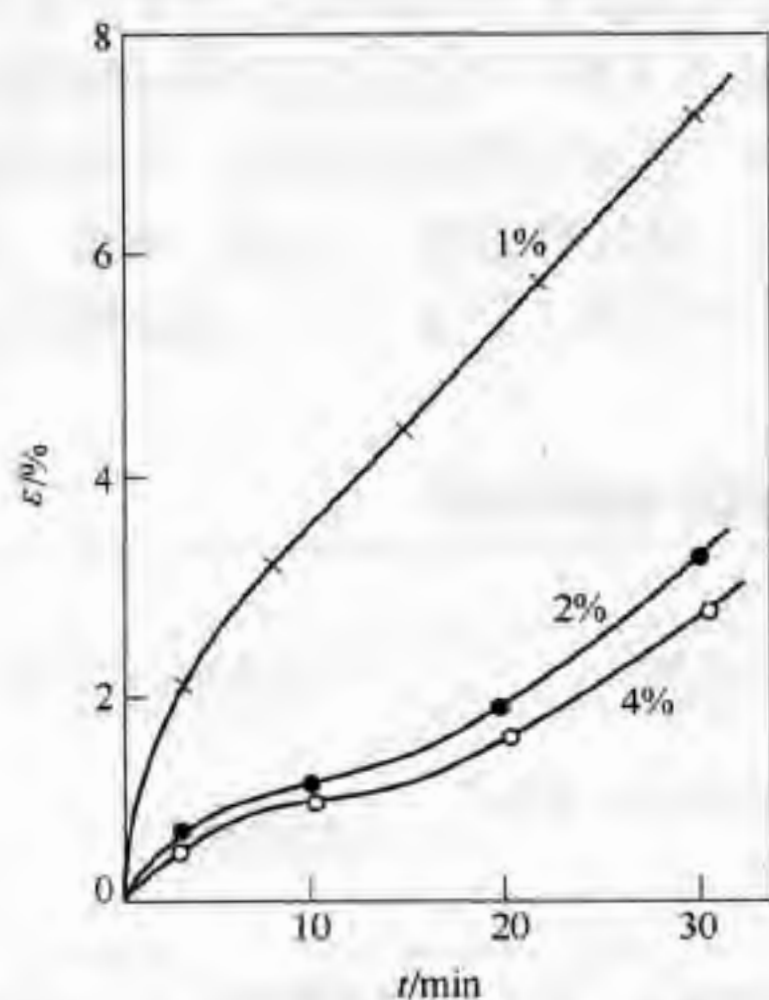


图 9-31 乳化剂浓度对乳化液破裂率的影响
 ε —乳化液破裂率; t —时间

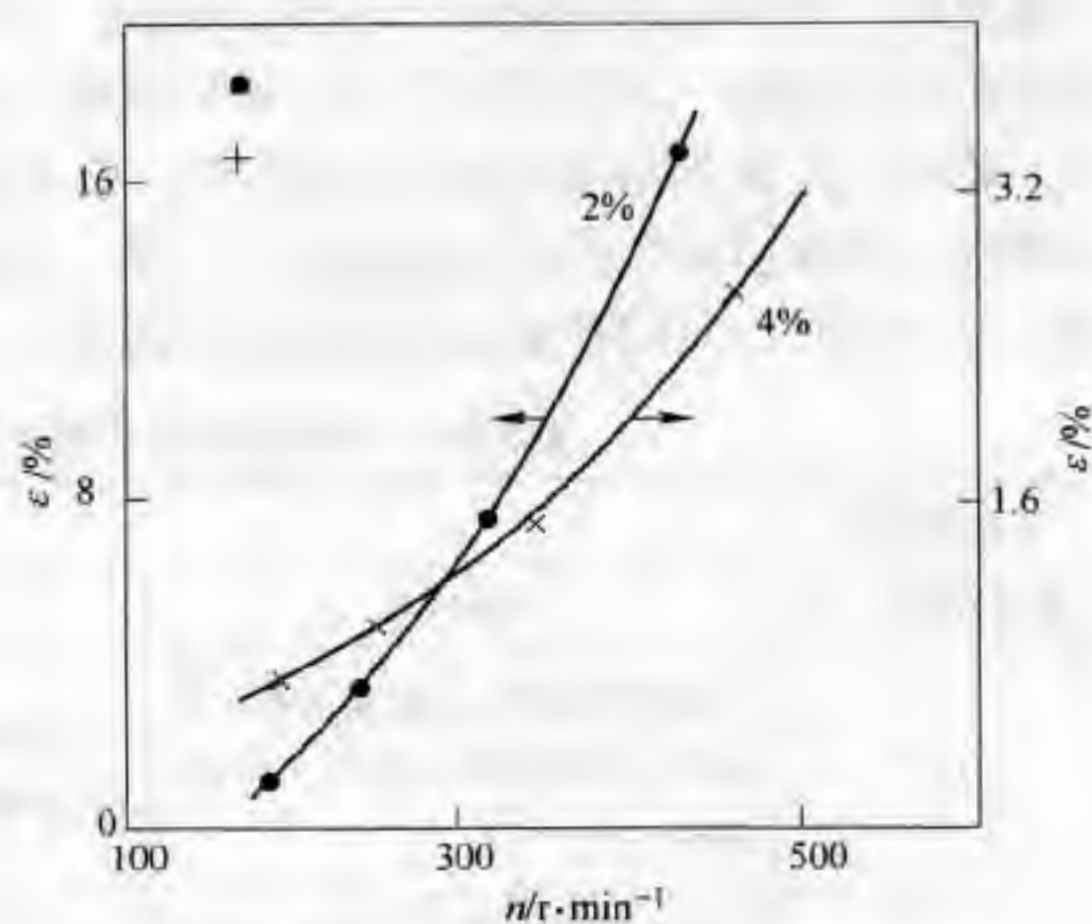


图 9-32 乳化剂浓度对剪切应力作用
乳化液粒子破裂率的影响
 ε —破裂率, n —搅拌速度

9.3.4 内相对稳定性影响的试验结果

9.3.4.1 水相材料和溶解状况的影响

水相材料中的硝酸铵、硝酸钠、氯化钾等材料的质量也是影响炸药储存期的重要因素之一。例如,晶状硝酸铵比颗粒状硝酸铵乳化效果好。原因在于颗粒状硝酸铵在造粒过程中加入了一些物料,影响了其乳化效果,甚至不能被乳化;某些厂家的硝酸钠中氨味比较浓,可能其中含有某种杂质,使用这种硝酸钠生产的乳胶基质较粗糙,粒度大,无光泽,储存期一般不超过 60d。

某些厂家的氯化钾中,砂、石等不溶性杂质含量较大,有的高达 6%。若水相溶液中含有这些大直径颗粒,难以被油膜所包覆,乳化效果差,储存期短。如果氯化钾中不含有砂石等不溶性杂质,只含有某种红色有机物杂质,可以用升温的办法,将水相溶液温度升至 120℃ 以上,便可将其溶解,从而达到增强乳化效果之目的。

水相溶液是过饱和溶液,要求溶解彻底方可投入预乳罐进行乳化,否则水相溶液中的大径溶质颗粒存在于溶液中呈悬浮液,难于被油膜包覆,不能形成稳定的油包水结构,甚至形成水包油结构,或不能被乳化。检验水相溶液溶解彻底与否,从外观看,如果溶液呈乳白色浑浊液,则未达到彻底溶解;如果溶液呈青黑色透明状,则已溶解彻底。

控制水相溶液溶解程度的关键是溶液温度和溶解时间,要使其溶解彻底,在当前乳化炸药水相配方大同小异的情况下,必须使溶液温度达到 105℃ 以上,且溶解搅拌时间自投料之后算起不小于 40min。

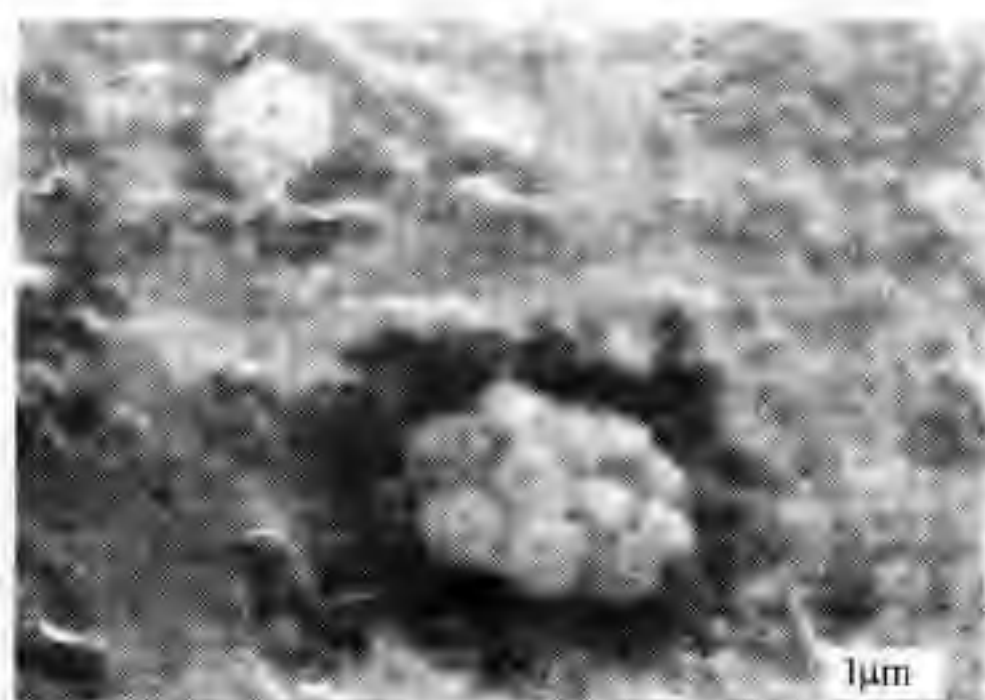
9.3.4.2 氧化剂析晶的影响

水相的物理性质将影响到乳胶基质的形成,更重要的是,它将对乳化炸药内相粒子的聚结产生显著的影响。在乳化炸药储存过程中,硝酸铵晶体的析出是导致乳化炸药破乳失

去爆炸性能的主要原因之一。作为乳化炸药内相的氧化剂过饱和水溶液，由于硝酸铵在水中溶解后的温度梯度较大，当温度发生变化时，特别是界面膜强度较低时，易产生析晶，使油相膜破坏，造成体系不稳定。氧化剂盐在常温的晶析过程中，一方面产生内聚力，引起内相粒子的界面膜发生形变和收缩，致使乳化炸药的透光率和外观状态发生变化；另一方面，结晶的析出和增长，还能导致炸药的体积和形状发生变化，严重时会使界面膜破裂，这样必然引起稳定性的恶化。

从图 9-33 可以清楚地分辨出，有些粒子中的分散相是单个结晶体，而另一些则为多个结晶体的聚合，这种聚合的存在和不断发展对乳化炸药是不利的，最终可能使乳化炸药失去爆轰感度。

于德全根据生产实践中的一组数据，绘制出硝酸铵析出量与储存期的关系曲线，见图 9-34。这组曲线证明了乳化炸药在一定范围内，硝酸铵析出量越大，乳化炸药的储存期就越短。析出的微量硝酸铵，在一定时间内不会影响乳化炸药的爆炸威力，只会影响炸药的活化能，即炸药的爆轰感度。



(×10000)

图 9-33 乳化炸药基质 SEM 照片

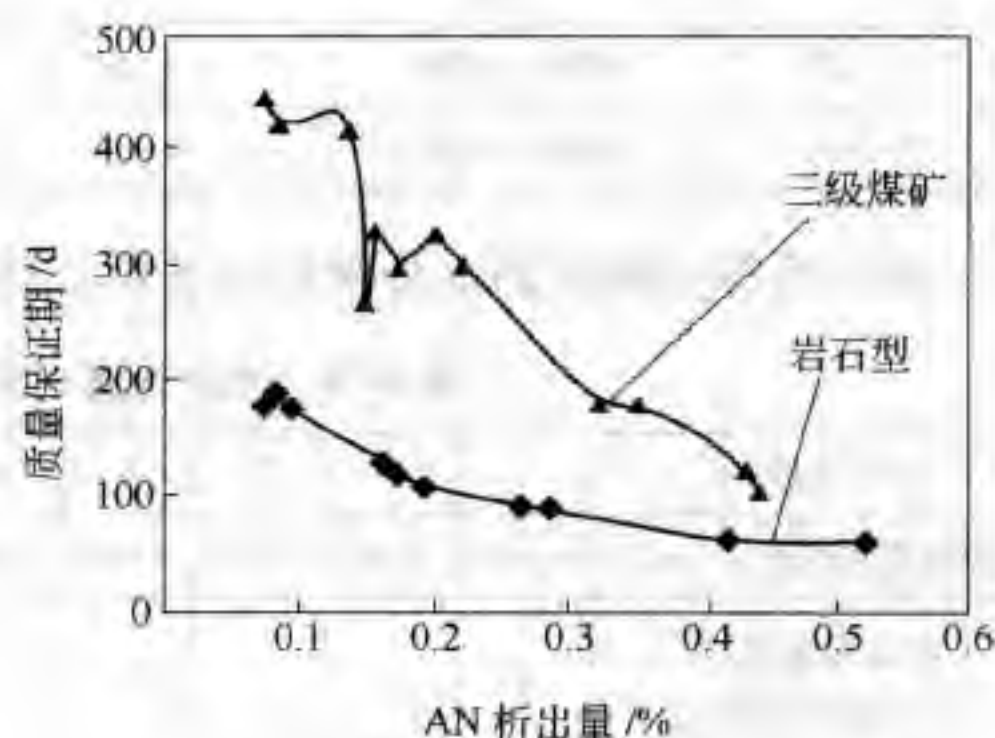


图 9-34 AN 析出量与质量保证期关系

在实际生产中，硝酸铵的析出量有个极限值，该值由炸药配方、工艺条件等所决定。对于用胶体磨乳化、化学发泡敏化的乳化炸药来讲，三级煤矿乳化炸药硝酸铵的析出量不宜高于 0.28%，2 号岩石乳化炸药硝酸铵的析出量不宜高于 0.37%。

油膜以外盐相微粒的多少决定着炸药活化能的高低。还原剂是通过乳化剂将氧化剂等进行乳化包覆的，在一定范围内包覆得越好，乳胶基质越稳定，游离和析出的盐相微小颗粒就越少，活化能越高，储存期越长；相反，乳化包覆得不好，硝酸铵的析出量大，活化能就低。

9.3.4.3 水质和水分含量的影响

一般地说，乳化炸药中使用的油包水型乳化剂多为非离子型，不受离子种类和强度所影响，同时无机氧化剂盐水溶液本身就是高浓度的盐溶液，所以乳化炸药对水质没有什么特殊的要求。曾使用过硬度较大的天然水和蒸馏水或离子交换水制备乳化炸药进行对比性的储存和动态稳定性试验，其结果是一致的。

乳化炸药的组分中，水是不可缺少的主要成分，是溶解硝酸盐的最好溶剂，又称为原

料水。通常在乳化炸药生产中如何确定合理的含水量，既能不明显降低能量，又能持久保持储存稳定性能是乳化炸药研制与生产中一直十分重视的问题。为了考察含水量对储存稳定性能的影响和确定合理的含水量，曾在 EL 系列乳化炸药特定配方中以水作变量，制备了不同含水量的 EL 系乳化炸药，并在常温条件下储存 6 个月后检测其爆速值（ $\phi 32\text{mm}$ 纸卷）和殉爆值，实验结果见表 9-23。表 9-23 数据表明，适当增加含水量对储存稳定性能是十分有效的。含水量达到 11% ~ 14% 时储存 6 个月的成品炸药爆速值衰减并不明显，殉爆值有所下降，但都能达到和超过使用有效期内规定的岩石二级乳化炸药的储存性能指标。当含水量增加到 18% ~ 20% 时，储存 6 个月的药卷保持完整，无硝酸盐结晶析出，爆速值仍然衰减缓慢，但殉爆有影响，只能 2 卷连爆才达到爆轰完全。EL 系列乳化炸药的大量生产实践表明，适当提高含水量，能确保提高乳化体系稳定性，使其乳化炸药长久保持储存稳定性能。

表 9-23 含水量（质量分数）对乳化炸药储存稳定性能的影响

含水量/%	爆速值/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆/cm	含水量/%	爆速值/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆/cm
9 ~ 10	半爆		15 ~ 16	3500 ~ 4000	2 ~ 3
11 ~ 12	3800 ~ 4200	4 ~ 6	17 ~ 18	3500 ~ 4000	2 卷连爆，全爆
13 ~ 14	4000 ~ 4400	4 ~ 5	19 ~ 20	3000 ~ 4000	2 卷连爆，全爆

姚干兵等人测试的水分含量对乳化炸药稳定性影响的试验结果列于表 9-24。

表 9-24 水分含量（质量分数）对稳定性的影响

水分含量/%	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
乳胶基质的密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.49	1.48	1.47	1.46	1.46	1.45	1.43	1.42	1.42	1.40	1.40	1.39	1.38
动态稳定性/h (开始分层时间)	1	1	1	2.5	3	3	3.5	3.5	4	4	4.5	4.5	4.5
高低温循环次数	12	12	13	14	15	16	16	16	17	17	18	18	18
常温储存天数/d	180	190	190	200	210	220	220	220	220	210	210	200	200

注：动态稳定性是指试样在直径为 10cm，转速为 4000r/min 的离心分离器上经受试验，观测开始分层的时间；高低温试验的试样于 50℃ 恒温调湿箱内保存 8h，然后在 -10℃ 的低温箱存放 16h；动态稳定性测试的是乳胶基质，高低温循环和常温储存测试的是乳化炸药，是在该乳胶基质内部添加空心玻璃微球制得的。

上述结果表明，在一定的水分含量范围内，乳化炸药的稳定性随着水分含量的增加而提高，其密度则随着水分含量的增加而减小。水含量低于 6% 时，炸药的储存性能显著恶化，析晶情况严重。一般地说，乳化炸药中的水含量约为 8% ~ 16% 较好，最好是 10% ~ 12%。这是因为随着水含量的减小，乳胶体水相的析晶点上升，当析晶量达到一定量时就会破坏油膜，使得氧化剂与还原剂的接触状态发生恶化，炸药的爆轰性能降低；当水含量增加时，乳胶体水相的析晶点下降，不易析晶，稳定性提高。

9.3.5 添加剂对稳定性影响的试验结果

在乳化炸药的组分中加入适量的添加剂，对提高稳定性能起重要作用，这类添加剂通常有乳胶稳定剂、乳化促进剂和晶型改性剂等。乳化促进剂可以降低水相表面张力，使乳

化变得容易；晶型改性剂能控制硝酸铵等无机盐的溶解-析晶平衡，如 6503、K12 等；另外，添加固体粉末物质能够在乳胶体系外相之间形成连续的复合膜，增强界面机械强度，并降低界面面积，使乳胶基质稳定。一般地说，这些添加剂都程度不等地使乳化炸药的长期储存稳定性和爆轰敏感度获得进一步改善。下面列举几个试验结果。

9.3.5.1 添加稳定剂的影响

添加稳定剂的影响如下：

(1) 添加固体粉末。本章第 1 节中已述，固体粉末对乳化液有稳定作用。曾将同一批乳化炸药基质分成若干份，然后分别向其中添加不同种类的固体粉末并混匀，在相同的试验条件下观测其稳定性，其结果列述于表 9-25 中。日本竹内文雄等对一系列不含铵、碱金属、碱土金属的高氯酸盐，而用乳化稳定剂稳定的乳化炸药进行了储存稳定性试验，其测试结果和相应的实例的配比列于表 9-26 中。此表所示的数据充分地说明了固体微粉末对乳胶体的稳定作用。也就是说，将固体微粉末添加到乳化炸药中，可以大幅度地改善长期储存下起爆感度的稳定性。

表 9-25 添加固体粉末对乳胶体稳定性的影响

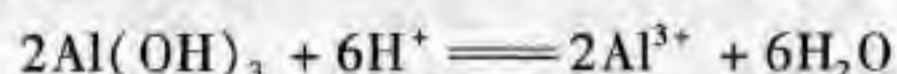
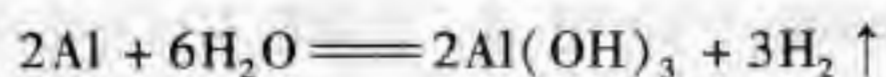
固体粉末的名称 及含量（质量分数）/%		不添加 固体粉末	酒石酸钾钠 0.5~1.0	铝粉 0.5~1.0	炭黑 0.5~1.0	硫磺粉 0.5~1.0	焦梯酸钾 0.5~1.0
动态性	分层与否及时间	4~5h 分层	10h 未分层	15h 未分层	15h 未分层	20h 未分层	20h 未分层
试验	结晶的先后顺序	1	2	3	4	5	6

表 9-26 乳化炸药实例的配比和稳定性试验结果

项目	组 分	实 例 编 号											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
组分 配比 (质量) /%	硝酸铵	75.32	74.05	75.32	75.32	75.32	78.20	75.32	75.32	75.32	76.24	78.36	78.60
	硝酸钠	4.54	4.46	4.54	4.54	4.54	4.71	4.54	4.54		4.60	4.73	4.73
	高氯酸钠									4.54			11.36
	水	10.89	10.70	10.89	10.89	10.89	11.31	10.89	10.89	10.89	11.02	11.33	3.12
	未精制微晶蜡	3.39	3.33	3.39	3.39	3.39	3.52			3.39	3.43	3.52	0.42
	精制的微晶蜡							3.00					
	润滑油 ^①							0.39					
	液体石蜡								3.39				1.97
	Span-80	1.69	1.66	1.69	1.69	1.69	1.76	1.69	1.69	1.69	1.71	1.76	
	炭黑	0.30 ^②	2.0 ^②			0.30 ^③	0.30 ^②	0.30 ^②		0.30 ^②	0.30 ^②		
	无水二氧化硅 ^④			0.30					0.30			0.30	
	硬脂酸锌 ^⑤				0.30								
性质	玻璃微球	3.87	3.80	3.87	3.87	3.87		3.87	3.87	3.87			
	N,N'-二亚硝基戊撑四胺						0.20						
	制造 1d 后的密度 /g·cm ⁻³	1.07	1.06	1.07	1.09	1.06	1.01	1.03	1.06	1.07	1.02	1.02	1.02
	起爆感度储存稳定性 试验结果（完全爆炸 可能储存月数）	32	30	29	29	31	28	31	29	38	28	27	16
	最后完全爆炸时的 密度/g·cm ⁻³	1.09	1.10		1.11	1.08	1.12	1.10	1.09	1.08	1.13	1.12	1.13

①润滑油是叶轮机油；②炭黑的平均粒径为 0.03μm；③炭黑的平均粒径为 0.2μm；④无水二氧化硅的平均粒径为 0.7μm；⑤硬脂酸锌的平均粒径为 0.3μm。

通常,不添加任何干料的乳化炸药一般经受 15~20 次高低温循环后,开始析出极细小的硝酸盐结晶,性能开始发生比较明显的变化,爆炸性能指标下降。试验结果表明,添加少量诸如硫磺粉、铝粉之类的粉末状干料能显著提高乳化炸药的稳定性和耐低温性能,即使经受 25 次以上的高低温循环,其状态和性能均不会发生明显的变化。但是,也应该看到铝是一种活泼元素,常温下能与水反应,处在硝酸铵弱酸性水溶液中更能促使反应的进行,其反应式如下:



因此,当铝粉的含量和粒度达到一定程度时,乳化炸药反而不稳定,这也被实验所证明,这是因为随着储存时间的延长,Al 与 H_2O 的反应不断进行,既使 Al 失去了敏化作用,又使水减少,加速了硝酸铵等盐的析晶,乳胶体系被破坏。尽管乳化炸药专用铝粉其表面被蜡、脂肪酸盐等物包覆钝化,但是如果铝粉掺入基质时速度过快、温度过高,以及铝粉本身包覆不严,都将提供铝水反应的机会,给储存造成不利影响。

(2) 添加大豆磷脂质。添加大豆卵磷脂对稳定性影响的试验结果见表 9-27。

表 9-27 大豆卵磷脂对稳定的影响^①

试样编号	1	2	试样编号	1	2
大豆卵磷脂添加量(质量分数)/%	0	0.7	经过一个循环后的最小起爆药量 ^③	用 2.5g 泰安起爆时拒爆	8F/C ^⑤
炸药成品密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.17	1.17	经过两个循环后的最小起爆药量		9F/C ^⑤
新制备的炸药的最小起爆药量 ^②	电雷管 ^④	7F/C ^⑤	经过三个循环后的最小起爆药量		电雷管

①试样 1 和 2 除大豆卵磷脂的添加量不同外,其余组分配比及制备工艺条件均相同。

②系在 5℃ 药卷直径为 25mm 条件下测试的。

③一个温度循环试验指:先将乳化炸药在 50℃ 下储存 3d,接着在 -17℃ 下储存 2~3d。

④含有 0.78g 泰安炸药。

⑤F/C 指雷汞和氯酸盐雷管,前面的数字代表号数。

由表 9-27 中的数据可见,添加少量的大豆卵磷脂可使乳化炸药的储存稳定性获得显著提高。

(3) 添加蜂蜡与硼砂。实践表明,蜂蜡与硼砂的混合物是乳化炸药的有效稳定剂,其试验结果列于表 9-28。

表 9-28 蜂蜡与硼砂混合物对乳化炸药稳定性的影响^①

蜂蜡与硼砂混合物添加与否	未添加的试样			已添加的试样				
储存时间 ^② /d	0	90	180	0	190	300	540	720
测试的临界直径 ^③ /mm	16~20	25~32	拒爆($\phi 32\text{mm}$)	12~16	25	25	25	32

①除蜂蜡与硼砂添加与否不同外,各试样的其余组分配比与制备工艺均相同;

②指乳化炸药成品按日常生产方式包装后,放在普通库房内储存,抽样检测其性能;

③所有临界直径测试均指用 1 发 8 号工业雷管引爆。

9.3.5.2 添加乳化促进剂和晶型改性剂的影响

向乳化炸药中添加乳化促进剂和晶型改性剂均对储存稳定性产生有益的作用,其试验数据和用量等拟在本章第5节中叙述。

9.3.5.3 添加消焰剂的影响

对于煤矿安全等级乳化炸药,需要添加一些固体消焰剂,或将其溶解在氧化剂溶液中,安全等级越高,添加的消焰剂越多。消焰剂的加入,会给乳化炸药的稳定性带来不利影响,储存稳定性下降,使得乳化炸药在煤矿井下的应用受到了限制。

如果是采用直接添加的方式,则往往由于这些盐形状不规则、硬度大,直接与乳胶粒子接触,其棱角对乳化炸药外层油膜有较大的破坏作用,且这些盐类易吸湿,加速了乳胶粒子的破坏。因此,在选用外加消焰剂时,应尽量选择表面光滑,不易吸湿的盐类,如氯化钾、氯化钠等。

如果是采用在水相溶液中溶解的方式,由于消焰剂溶解度低于其他氧化剂,所以必须增大溶解温度和延长溶解时间来进行溶解,这样由于水分的过量蒸发,就容易增加水相溶液的过饱和状态。在进行预乳、精乳、冷却、敏化后比较容易出现不同程度的析晶现象,使得乳化炸药的稳定性有所降低。因此,在生产过程中要严格控制溶化温度和溶化时间,并随时抽检氧化剂溶液的含水百分比,必要时应该按比例加入适量的水。

9.3.6 工艺条件对稳定性影响的试验结果

自从乳化炸药问世以来,人们一直关心的是乳化炸药的配方。相比之下,对乳化设备和工艺条件的研究,不像对配方的研究那么深入。然而,从多年的生产实践经验中,人们认识到影响乳化炸药稳定性是多种因素的“综合效应”,其中包含着乳化炸药的配方、乳化工艺、乳化设备、工艺条件等多个因素。因此,人们认识到若有了一个成熟的乳化炸药配方,再有良好的乳化工艺设备和合理的乳化技术与之配伍,那么乳化炸药的性能会更趋于完善。

由于目前国内乳化炸药生产没有一个统一的工艺模式,各个生产厂家均有一套特有的生产管理方法和工艺、设备、技术参数,因此生产出的乳化炸药的稳定性差别很大。

乳化是形成油包水型乳胶基质的关键工序,对乳胶基质的质量和储存稳定性起着决定作用。其中,乳化剂的加入时间及温度、水相溶液的加入速度、搅拌时间对乳胶基质的形成影响较大。例如,二级乳化生产工艺中,预乳及精乳效果好坏决定了炸药的储存期长短,尤其是精乳。在精乳过程中,胶体磨的间隙越小,出料速度越慢,研磨效果越好,炸药储存期越长;不过,间隙过小对安全生产不利,一般控制在0.25~0.30mm,出料速度17kg/min为宜。正如本书第3章中所叙述的那样,制备乳化液的乳化设备通常有四种:简单混合器、均化器、胶体磨和超声波乳化器。这里所说的工艺条件对乳化炸药稳定性的影响是以混合乳化器(推进与涡轮结合式)为前提条件的。在这种情况下,与乳化炸药稳定性有关的工艺条件,主要是混料方式、混合速率、搅拌速度和剪切强度,其次是物料温度、搅拌时间等也能对稳定性产生一定的影响。

9.3.6.1 混料方式

在乳化炸药的制备工艺中,通常将水相均匀加入油相中,借以形成稳定而均一的乳胶体。乳化剂在与无机氧化剂盐水溶液相混之前,先溶入油相混合液是非常必要的,因为这

样可以使乳胶很快形成,减少搅拌,并能延长储存稳定性。如果乳化剂与水相同时加入油相中或在水相加入油相之前先加入水相溶液中,要形成同样质量的乳胶体,则需要更加强烈而充分的搅拌,如此制备的乳化炸药的储存稳定性也较前者差。

在间断式乳化炸药制备工艺中,水相溶液通常是在搅拌作用下加入油相溶液中,水相进入油相的速度一定要做到先慢后快,即开始宜慢一些,待乳胶形成后可以逐渐增大流量。如果不掌握水相溶液的加入速度,往往会产生乳化失败、乳化不充分等现象,这就谈不上乳胶基质的稳定性问题了,因此一定要控制好水相的加料速度,这样才能保证形成稳定的 W/O 型乳化液。如果在乳化操作开始前先往油相中添加少量的细乳胶,则可减少形成粗乳胶所需要的时间,也有利于提高乳胶体的质量和延长储存稳定性。

经验表明,采用如下混料乳化工序虽然要求有较强烈的初始搅拌,但是所形成的乳胶体质量则是颇佳的,储存稳定性也很好。其具体的混料乳化工序是:先将部分氧化剂水溶液(1/3~1/2)放入乳化器中,在稍稍搅拌之后徐徐加入油相材料和乳化剂的混合液,在强烈搅拌下使乳化液形成之后,再将剩余的氧化剂水溶液在搅拌下徐徐加入其中,乳化搅拌直至获得质量均一的细乳胶。

9.3.6.2 搅拌桨

由于乳胶基质属于非牛顿流体中的胀塑性流体,同时它又具有触变性,表观黏度很大。因此,在乳化后期搅拌轴周围有时会出现空腔,搅拌器不再使乳胶基质翻动;有时乳化炸药基质随着搅拌器团团转而不发生轴向或径向的循环,即形成“打旋”。一旦乳化釜内形成了空腔和乳胶基质“打旋”,必将导致停滞区的出现(即死角)。如果采用小直径的搅拌桨或它在层流搅拌时不会造成大范围的上下翻动,那么由于膏体内滞力的作用而使膏体只限制在叶轮附近运动,其他部分会造成停滞区。尽管有时乳化炸药的性能尚可,但乳化炸药的储存期只能在低水平上徘徊。

上述现象形成的原因在于:在机械搅拌作用下由于水相与油相接触,乳胶粒子一经形成,则乳化炸药基质的表观黏度急剧增大,形成胶固状,它的内摩擦力很大,黏滞力起着主导作用,釜内基质任一点都可分解为3个分速度,即纵向、径向和切向。此时如果搅拌桨使釜内基质产生的径向的分速度不是很大,而切向分速度占优势,那么乳化炸药基质就会随叶轮转动方向沿着釜壁滑动,这种旋转运动就造成了“打旋”;膏体切向运动沿着一个围绕轴的环形路径进行,造成釜内基质压强分布呈抛物线形,表面向下凹陷,当下陷中心下陷至叶轮处时,外面的空气被吸入,再被上面蓬起的基质盖上,于是空腔就形成了,这时叶轮施加给膏体的力会因此而变小,造成膏体各层的相对运动减弱。

张茂煜研究了搅拌桨对乳化炸药储存稳定性的影响。搅拌桨形状及具体尺寸见图9-35和表9-29,分别被标识为A₁、A₂、A₃和A₄。所试验的乳化炸药配方中水相含量93.2%、连续相含量5.3%,外加1.5%的硫磺和4%的膨胀珍珠岩,每次按3kg制样。

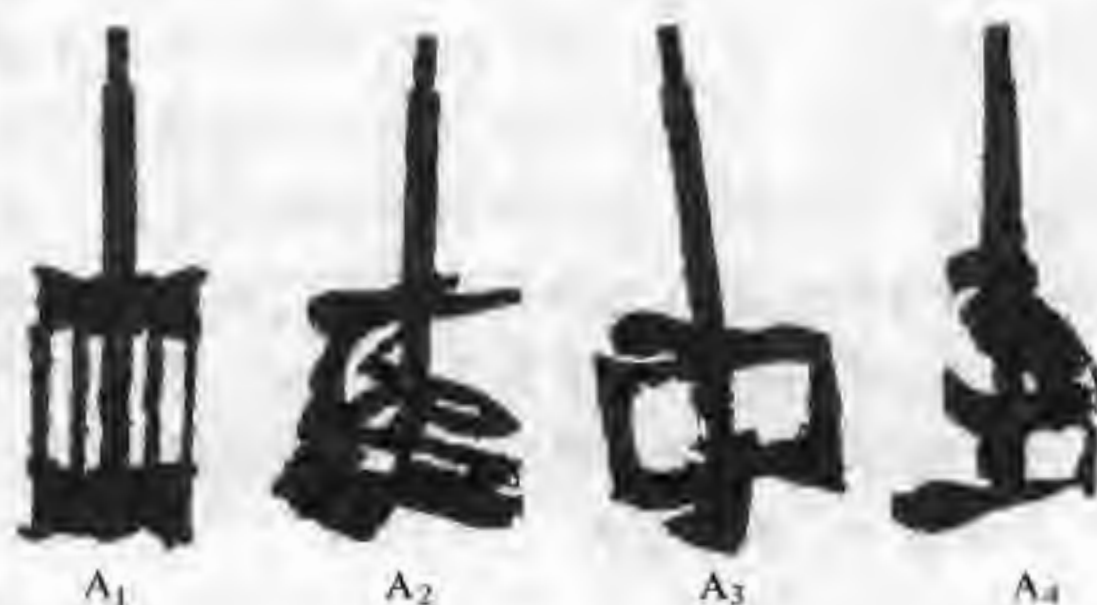


图9-35 各桨型的形状照片

表 9-29 桨型尺寸

型 式	文献数据	设计尺寸/mm	叶轮外缘线速度/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	
			800r/min	1400r/min
A_1	$d/D = 1/4 \sim 1/3$ $L/d = 0.7 \sim 1$ $B/D' = 0.2 \sim 0.25$ $D'/d = 0.6 \sim 0.7$	叶轮直径: $D' = 120$ 盘直径: $d = 80$ 上下盘间距: $L = 122$ 叶轮宽度: $B = 20$ 釜内径: $D = 150$	5.03	8.79
A_2	$s/d = 1$ $B/D = 0.1$ $Z = 1 \sim 2$ $d/D = 0.90$	螺带直径: $d = 138$ 螺带高: $s = 130$ 螺带宽度: $B = 23$ 螺带根数: $Z = 2$	5.77	10.1
A_3	$d/D = 0.92 \sim 0.95$ $B/D = 1 \sim 12$	框直径: $d = 137$ 框高: $L = 87.3$ 框宽度: $B = 20.2$	5.73	10.0
A_4	$d/B = 5 \sim 8$ $Z = 6$	螺旋直径: $d = 80$ 螺旋宽度: $B = 25$ 螺旋数: $Z = 3$	3.35	5.86

注: 搅拌轴长 287.4mm; 轴径 17mm; 叶轮厚度 4mm; A_2 、 A_3 、 A_4 桨中推进式桨叶尺寸基本相同; $d = 126\text{mm}$; 最宽 $l = 30.4\text{mm}$; 最窄: $l' = 27.2\text{mm}$; 折高 $m = 18\text{mm}$; 釜内径 $D = 150\text{mm}$; 液深 $L = D$; 螺带宽度 B ; 螺带数 Z 。

结果显示, 只有采用 A_2 和 A_3 型的搅拌桨, 才能消除空腔和“打旋”, 以及停滞区。原因在于, 这两种形式搅拌桨的直径很大, 旋转半径接近釜内径, 间隙较小, 转速不很高, 搅动范围大, 适合于高黏度的乳胶基质的搅拌, A_3 型搅拌桨的轴向流动要比 A_2 型搅拌桨的轴向流动弱一些。

采用 A_2 型的搅拌桨既能在乳化开始时对水相、油相产生剧烈的剪切搅拌, 使水相均匀地分散在油相中形成乳胶粒子; 也能使表观黏度很大的乳胶体产生剧烈的翻动和撕碎, 使乳胶粒子进一步细小化。从试验结果可看出, 转速 (n)、桨叶直径 (d)、釜内径 (D) 必须适宜, d/D 接近于 1, 线速度 $V = 5.77\text{m/s}$, 可以保证有足够的线速度进行搅拌, 转动迫使流体以螺旋行程沿釜壁上升, 再在中央沿轴线而下, 基质循环量增加, 提高了翻转率, 使高剪切区与低剪切区域进行充分地循环, 消除了停滞区。这样, 乳胶体才能达到均一、稳定。然而, 还必须有足够的乳化时间保证翻转数量足够大; 搅拌时间过长也不好, 乳化过度会导致破乳; 加料速度太快, 则水相颗粒较大, 不易被分散和包覆; 若过慢, 水相颗粒会游离在基质中, 也不被表面活性剂吸附、包覆。

A_1 型搅拌桨只产生纯剪切作用, 在实验时观察到槽内循环流太弱, 几乎没有翻动, 周壁存有死角, 从而使粒子粒径偏大, 乳胶粒子被包覆不均, 在高温时连续相黏度下降造成膜很薄进而破裂、析晶、硬化, 其转速也不是很高。 A_4 型搅拌桨的转速在 1400r/min 时, 14 个循环能传爆, 但它轴向流动较差一些, 翻转率中等, 乳胶基质从壁到轴流动速度稍慢, 后期变得更慢, 乳化效果不是太好。从高低温循环结果来看, A_3 型搅拌桨是可行的,

但要比 A_2 型搅拌桨略差一点, 轴向流不太强, 循环次数低一些, 但比 A_4 型式的桨好一些。

乳胶基质的表观黏度和硝酸铵析出量, 以及乳化炸药的密度和殉爆距离的试验结果列于表 9-30。

表 9-30 乳胶基质和乳化炸药的试验结果

试验号	桨 型	搅拌速度 $/r \cdot \min^{-1}$	搅拌时间 $/\min$	加料时间 $/\min$	表观黏度 $/Pa \cdot s$	硝酸铵析出 量/%	密度 $/g \cdot cm^{-3}$	殉爆距离 $/mm$
1	A_1	1400	15	3	460	44	1.04	50
2	A_3	800	15	1	400	43	1.04	40
3	A_2	800	15	3	480	33	1.05	50
4	A_4	1400	15	1	460	65	1.04	40
5	A_1	800	10	1	420	70	1.07	50
6	A_3	1400	10	3	500	86	1.04	50
7	A_2	1400	10	1	480	36	1.02	40
8	A_4	800	10	3	330	40	1.07	40

注: 硝酸铵析出量为乳胶基质进行水溶试验时测定的硝酸铵析晶量所占试样的质量分数; 测试黏度时, 基质温度为 $50^\circ C$; 各殉爆距离值是用平底打出的。

根据测定的硝酸铵析出量, 从表 9-30 不难看出最佳方案为: A_2 型搅拌桨、 $800r/\min$ 的转速、 $15\min$ 的乳化时间和 $3\min$ 加料时间。高低温循环实验的结果也证明, 采用该最佳方案制备的乳胶基质的质量最好, 乳化炸药的稳定性最佳, 其他桨型依次为 $A_3 > A_4 > A_1$ 。试验结果表明, 各因素对乳化炸药稳定性的影响作用的主次关系为: 搅拌桨型 $>$ 搅拌速度和搅拌时间 $>$ 加料时间。另外, 尽管试验结果为 A_2 型搅拌桨为最佳桨, 但是比较笨重。总之, 上述实验结果能够说明, 搅拌桨对乳胶基质的质量及其稳定性的重要影响作用。

9.3.6.3 剪切强度

剪切力是使氧化剂水溶液分散的根本动力。显然, 在任何剪切变形下, 物体内部结构发生破坏和恢复两个过程, 并一直延续到这两个过程处于平衡状态。搅拌速度提高, 搅拌桨的剪切力就增大。实践表明, 采用高剪切速度不仅能提高药体黏度, 而且可以改善乳化炸药的稳定性。

众所周知, 乳化液的粒子大小及其均匀分布是其稳定性的重要标志。乳化炸药基质粒子大小的观测结果表明, 其粒子是随着乳化时的搅拌速度和剪切强度的增加而变小的, 乳胶体的黏度则是这种变化趋势的直接反映, 表 9-31 列述了搅拌线速度与乳化炸药基质黏度的关系。其结果证实, 黏度大的试样储存稳定性就好。图 9-36 表示了线速度对储存稳定性的影响。从理论上讲, 搅拌速度愈高, 乳化效果愈好, 但考虑安全因素, 对于叶片

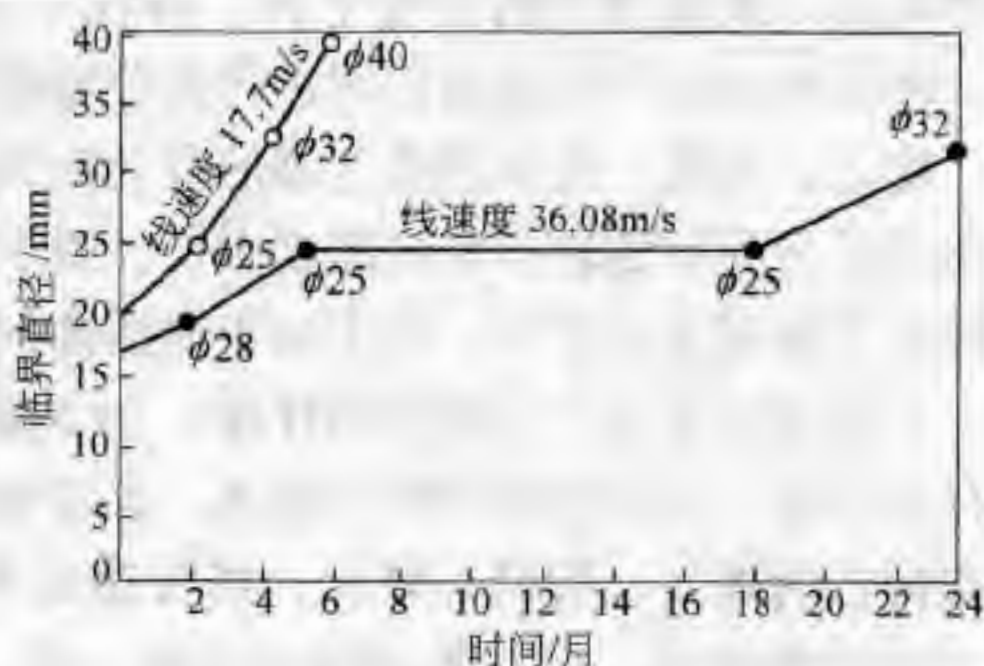


图 9-36 搅拌线速度对储存稳定性的影响

式或螺旋式搅拌桨直径等于或大于 500mm 时,其转速不得高于 700r/min。在开始乳化时,搅拌速度可以慢些,这时主要起混合作用(约 1~1.5min),然后高速搅拌,这样可使乳化炸药的稳定性增加。化工厂现多采用低转速 600r/min 预乳,高转速 1470r/min 剪切。

表 9-31 不同搅拌线速度对黏度的影响^①

搅拌线速度/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2.1	3.5	6.0	10.6	17.1
乳化炸药基质的黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$		51.300 ^②	95.325 ^③	331.840 ^③	484.160 ^③

①本实验的乳化炸药配方是:硝酸铵(钠)75%,尿素3.5%,水12%,蜡油混合物4%,乳化剂2%,密度调整剂3.5%;②45℃下测得的黏度值;③40℃下测得的黏度值。

无疑,当乳化器的容量和桨叶型式固定时,剪切强度随搅拌速度增加而增加,乳胶体的质量也随之提高。乳化器的直径不同而搅拌速度相同时,直径大者,其剪切强度大。在 EL 系列乳化炸药生产中,500kg 级工业化生产的乳化炸药的质量通常要比小型试验的为好,便是这种差别和影响的一个佐证。

表 9-32 给出了不同转速对乳化炸药储存性能影响的试验结果。

表 9-32 不同转速对乳化炸药储存期的影响

转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	480	1400	2400	3100	4000
乳化后黏度变化	不乳化	稀,无流动性	稀,无流动性	稠,无流动性	稠,无流动性
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$		4926	4950	4878	5128
储存期/d		15	65	94	68

注:采用涡轮式搅拌器乳化、锚式搅拌器敏化。材料:石蜡、凡士林、Span-80、AN、水、 NaNO_2 。

9.3.6.4 乳化时间

在其他条件保持一致的条件下,乳化时间是影响内相粒子大小和乳胶体稳定性的重要因素,这是许多研究者一致的意见。但是对于不同的乳化工工艺条件和不同的炸药原材料,其影响又是不同的。例如,在连续乳化工工艺中,美国阿特拉斯火药公司所采用的连续再循环混合器,推进搅拌器的直径为 152mm (6in),典型的转速至少约为 1400r/min,乳化混合时的内部压力约为 $2.4 \sim 2.8 \text{ kg/cm}^2$ ($35 \sim 40 \text{ lb/in}^2$),其乳化的平均停留时间约 4.5s。对于形成不黏袋的高黏度乳化炸药的间断式生产工艺来说,通常在混合溶液形成乳胶前采用高速搅拌(如线速度 $35 \sim 40 \text{ m/s}$) 2~3min,然后再用中等速度(如线速度 $15 \sim 20 \text{ m/s}$) 搅拌 4~5min。在我国 EL 系列乳化炸药生产工艺中,通常在两相混合完毕后尚需持续乳化一段时间,才能使内相粒子达到极限半径。经验表明,这种持续乳化时间是十分必要的,它可以显著提高乳化炸药的爆速和储存稳定性。其持续乳化时间一般以 10~15min 为宜。

9.3.6.5 其他工艺条件的影响

A 乳化温度对乳化炸药稳定性的影响

在乳化炸药的生产过程中,对过饱和硝酸铵溶液的析晶点的掌握尤显重要。如果乳化温度低于氧化剂水溶液的析晶点和燃料的熔点,就不能很好地形成 W/O 型乳胶基质,这样生产的乳化炸药将不具有很好的稳定性;另一方面,如果乳化温度过高,使乳化剂分子

对两相的吸附能力减弱，使油水两相的界面膜不够牢固，致使乳化炸药的稳定性减弱。况且高乳化温度与凉药温度间温差大，在短时间内快速降温，温度梯度大，容易使水相中无机盐析晶，也影响乳化炸药的稳定性。

乳化剂有一个技术指标叫转相温度（PIT），它表示乳化剂敏感于温度下的亲水亲油性质的平衡度。对于非离子型乳化剂，温度的影响尤为突出，低温时表现为亲水性，形成 O/W 型乳化液；高温时表现为亲油性，形成 W/O 型乳化液。从这个角度来看，乳化温度的确定确实比较重要，应充分保证乳化剂的亲水亲油性处于 PIT 之下。而且，乳化温度若太高，会使乳化炸药中乳化剂（Span-80）在高温下炭化分解，降低乳化效果。

杨卫东测试的乳化温度与乳化炸药稳定性的关系的试验结果见表 9-33，结果表明乳化温度在 100℃ 时制备的乳化炸药最稳定，高于或低于 100℃ 时乳化炸药的稳定性均下降。当然，乳化温度主要与物料的温度密切相关，随着物料温度和乳化工艺的不同，最佳的乳化温度将有所不同。

表 9-33 乳化温度对乳化炸药稳定性的影响

乳化温度/℃	120	110	100	90	80	75
经过高低温循环次数	10	10	19	14	12	10

注：试验条件为高温 60℃，9h，低温 -30℃，15h 为一循环。

B 敏化工艺对乳化炸药稳定性的影响

乳化炸药稳定性的破坏，一方面是由于其乳胶体系的破坏，另一方面是由于其中敏化气泡的部分丧失。例如，采用快速发泡敏化时，如果操作不当或工艺条件控制不好，将发泡不均匀，是产生炸药半爆或拒爆的主要原因。在敏化过程中，要先加入发泡剂，后加入促进剂。加入这些材料的过程中偶然因素很多，加料的均匀程度、搅拌方式的控制、搅拌时间的掌握往往是敏化程度好坏的关键，要对敏化工序的计量、加料方式进行改进，尽量消除操作过程中的偶然因素。

一般来说，固体空心物质敏化的乳化炸药比发泡敏化的稳定性要好，封闭的（玻璃微球、树脂微球等）比敞口的（如敞口珍珠岩等）空心物质效果要好，细粒的比粗粒的效果好。

在敏化方式确定之后，敏化温度对稳定性的影响也比较明显。这是由于敏化温度若太低，乳胶基质的黏度大，油膜的弹性和韧性降低，在混拌时易对界面膜造成挤压、破坏而影响乳化炸药稳定性；若敏化温度过高，生产不安全，炸药性能也不好。对于高安全等级炸药，加入惰性消焰剂时，若长时间搅拌，固体物质的棱角也会对界面膜造成挤压破坏作用，同样会使乳化炸药的稳定性降低。因此，敏化搅拌时间应以混合均匀为宜，不应长时间搅拌。

目前，国内生产乳化炸药采用的发泡剂多是亚硝基化合物，如 H 发泡剂，该类物质具有遇酸分解的化学特性，发泡促进剂就是利用这一特性使发泡剂在敏化工艺中快速发泡，但酸性过大则对乳化剂 Span-80 具有酸化分解作用，能促使乳胶粒子界面膜老化，影响乳胶体系的稳定性。朱建华等人的试验结果表明，随着发泡促进剂量的增大，炸药储存期缩短；反之，在生产中添加少量的促进剂，能有效地改善炸药的酸性

环境,延长乳化炸药的储存期。这是由于促进剂的量较少,添加到乳化炸药中的发泡剂,只有一部分在促进剂的作用下发生了快速分解反应,而剩下的部分均匀分散在炸药中进行缓慢发泡,使乳化炸药在储存过程中始终存在一定数量的敏化气泡,达到了延长储存期的目的。

C 包装材料对乳化炸药稳定性的影响

不同的包装材料对乳化炸药的稳定性也会产生一定的影响。包装材料强度越高越致密,封口越严密,炸药与外界接触越少,受外界气温、湿度影响越小,储存期就越长。例如,用卷纸包装的炸药,储存 40d 后就会有油相材料渗出,牛皮纸包装的炸药储存期要长一些,而塑料管或塑料薄膜包装的乳化炸药储存期则更长。因此,乳化炸药包装材料应选用致密、坚硬的材料。

D 环境温度的影响

一般地说,环境温度过高或过低对炸药储存期都有不利影响。温度过高,炸药油膜老化快;温度过低,水相中的材料容易从水溶液中析出,使炸药破乳。最佳储存温度一般为 10~30℃。实践证明,乳化炸药在夏季质量不稳定,特别容易出质量问题,使用高熔点的油相材料和高分子乳化剂,增强了药态硬度,对敏化工艺和材料配方进行相应调整后,生产的乳化炸药稳定性大大提高。

另外,在存在对乳胶基质搅拌的工艺中,例如搅拌式冷却或敏化过程,对乳胶基质而言,搅拌时间越长越易破坏其油包水型结构,降低其稳定性。所以,对于使用搅拌式自动冷却机而言,要在满足冷却的前提下,尽量减少搅拌时间。

9.3.7 敏化剂对稳定性影响的试验结果

乳化炸药的稳定性还表现为敏化气泡或夹带气体的固体微粒的稳定性,及其对乳化液结构的影响作用。经验表明,就乳胶基质而言,常温储存长达 2~3 年之久,也不会发生破乳、分层等现象。但是添加密度调整剂后的乳化炸药成品,则随着调整密度的方法和调整剂的种类不同,其常温储存性能也随之而异,有时差别甚大。由于固体空心微球在炸药中能较长时间保持稳定,因而用其敏化的乳化炸药一般具有较好的稳定性,化学发泡敏化的乳化炸药随着储存时间的增加,气泡不断地聚集或从药体中逸出,炸药密度会有所增大。膨胀珍珠岩具有吸油性,脆而易碎,且破裂后容易刺破界面膜等原因,降低了炸药的稳定性,相对而言用其敏化的炸药储存稳定性不如空心微球。

例如,以一定规格的耐压玻璃空心微球来调节乳化炸药的密度,其乳化炸药的常温储存通常可达到 1 年左右,甚至长达 2 年之久;采用树脂(如酚醛树脂)空心微球及膨胀珍珠岩来调整密度时,其常温储存期一般为半年左右。应该指出,这种储存期的长短直接与空心微球的质量和添加方式有关。例如,添加某种特制的珍珠岩微粒时,不仅使乳化炸药获得较佳的性能指标,而且稳定储存期可达到半年以上;当添加普通的珍珠岩微粒时,不仅性能不好,而且储存期也短,通常只有 1~2 个月。但是实践已经表明,通过适宜外相黏度的选择、精细分散技术和特定的稳定措施等综合因素,也可使用化学发泡方法获得的乳化炸药的储存期稳定地达到半年以上。

表 9-34 列出了采用憎水型珍珠岩敏化的乳化炸药,不同储存期爆炸性能的测试数据。

表 9-34 不同储存期爆炸性能的测试数据

储存时间/d	殉爆/cm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/mm	储存时间/d	殉爆/cm	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	猛度/mm
当天	6	4697	15.1	101	5	4717	14.8
63	6	4660		133	4	4211	14.0

表 9-35 是玻璃微球和膨胀珍珠岩两种微粒敏化的乳化炸药,随着储存时间的延长爆炸性能测试数据。表 9-36 为玻璃微球敏化的乳化炸药储存 1 年后,爆炸性能测试数据,从测试结果看,爆炸性能仍能达到标准要求。表 9-35 和表 9-36 均显示玻璃微球敏化的乳化炸药具有很好的储存性能。

表 9-35 玻璃微球与膨胀珍珠岩敏化的乳化炸药储存性能对比表

时间 /月	空心玻璃微球		膨胀珍珠岩		时间 /月	空心玻璃微球		膨胀珍珠岩	
	殉爆距离/cm	猛度/mm	殉爆距离/cm	猛度/mm		殉爆距离/cm	猛度/mm	殉爆距离/cm	猛度/mm
1	5	15.4	5	13.7	5	4	14.1	1	8.7
2	5	14.6	4	14.0	6	3	12.8		
3	4	14.7	3	12.1	7	3	12.5		
4	4	13.9	2	12.2	8	2	12.4		

表 9-36 储存性能试验测试

微球牌号	炸药密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	殉爆距离/cm	猛度/mm
B23/500	1.15	4458	4	16.6
C15/250	1.14	4301	4	14.9

气泡对乳化炸药稳定性的影响,包括搅拌时混入乳胶基质的微小气泡和化学发泡生成的敏化气泡。乳化剂不仅降低了油水两相的界面张力,并且降低了与空气接触的表面张力,使得空气比较容易混入乳胶体内。混入的空气气泡吸附在乳化剂界面上,不仅消耗乳化剂,而且由于密度小,聚结上升,分离的倾向就强,同时也连带着分散相粒子上升,使乳化液的稳定性变差。为此,搅拌时一定要保证在液面下进行搅拌,防止空气的混入。

化学发泡敏化的乳化炸药中,细微的敏化气泡由于受到高黏度油膜的吸附和阻碍,能长时间的滞留在连续相中不聚合,但是,在基质内聚力作用下气泡终究属不稳定体系,有自然聚合的能量与趋势。当敏化气泡完全聚合后,乳化炸药就失去了爆轰性能,状态明显变软,颜色趋于乳白,这是因为当敏化气泡完全聚合后,在连续相中形成了纵横交错的诸如毛细吸管的通道,而界面膜从某种意义上可视为半透膜,在分散相的渗透压平衡被破坏后,分散相中小分子溶剂易渗出,从而导致整个体系的压力平衡破坏。水分部分富集于连续相油膜毛细吸管通道里,最终导致乳化炸药转相成为 O/W 型体系。经测试,转相后的乳化炸药的导电性增强,间距 10mm 时阻抗为 400k Ω 。对其再生处理后表面有少量细微 NH_4NO_3 白色晶体析出,颜色加深,黏度增大,并再度转相为 W/O 体系。测试其导电性,1mm 间距时阻抗为无穷大。再生处理后,能被 8 号工业雷管稳定起爆,这证明失效的乳化炸药并没有破乳,事实上这种失效的丁二酰亚胺类乳化剂制成的乳化炸药依旧柔软且没有大块的 NH_4NO_3 晶体聚结发硬现象。

总之,影响乳化炸药储存期的因素很多,最主要的是原材料和加工过程,而原材料中比较重要的是乳化剂,对炸药储存期的影响较大,应予以高度重视。对于炸药原材料,最好固定选用质量管理比较完善、比较严格的大厂,以避免炸药质量的起伏,且原材料入厂要严格进行检验、化验方可使用。在炸药加工过程中,对气压、温度、时间等指标要严格控制。做到这些,炸药的质量能够得到保证。

9.4 乳化炸药稳定性的理论分析

在试验结果的基础上,对乳化炸药稳定性的微观机理做理论分析,揭示其内部规律是非常必要的,既可以总结和提升实验研究成果,也可以对实际生产提供指导。

乳化炸药的微观形态结构,是指乳化炸药分散相粒子各组分分子的物理排列和化学吸附,正是这种排列和吸附的特性及稳定性决定着乳化炸药的外观及物理性质等。乳化炸药的微观结构对稳定性的影响可从下面几方面来考虑:(1)油相中的长链分子与高分子乳化剂非极性基团形成网状结构骨架,将氧化剂盐水相溶液粒子保持在其中,从而形成较稳定的乳化炸药;(2)这种网状结构具有保持粒子界面膜的作用,当内相析出盐结晶冲击界面膜时,网状结构的机械强度就更加重要;(3)这种网状结构也具有保护和稳定敏化剂的作用。

9.4.1 乳化炸药稳定性的破坏过程

业已知道,对于所有的乳化液,其稳定结构破坏的过程都可以看成絮凝和聚结两个过程。第一过程常常是可逆的,第二过程是不可逆的。以下对该破坏过程进行详述。

9.4.1.1 絮凝和聚结

A 絮凝

对高内相比的体系来说,内相粒子已经互相紧密接触了,产生进一步絮凝的原因是指内、外相之间存在密度差。在重力作用下,较轻的一相会上浮,从宏观上表现为两相分开,从微观上连续相经由普莱特边界和界面膜流动,在重力方向上重新分布,结果造成了体系沿重力方向上的体积分数梯度。可以看出,这里的主要过程是连续相在大范围内的流动。

然而,我们在乳化炸药中却难以观察到这种现象。主要原因是一般乳化炸药的连续相常采用油蜡混合物或者较为黏稠的油相,其黏度较大,发生显著的分层所需的时间极长,很可能在这之前乳胶体已经破乳了。另外也很可能乳化炸药的接触角很大,形成的刚性结构阻碍了连续相的流动。总之,分层并不是影响乳化炸药稳定性的主要因素。

根据双电层理论,乳胶粒子能稳定存在而不发生絮凝,胶粒带电是重要原因。即,乳胶粒子间的双电层排斥力和范德华吸引力之间的平衡保持着乳胶体系的均匀稳定存在。若乳胶粒子间的双电层排斥力产生的势能为 E_R , 范德华吸引力产生的势能为 E_A , 则两个乳胶粒子系统具有的总势能为 $E_{\text{总}} = E_A + E_R$ 。 E_R 和 $E_{\text{总}}$ 随乳胶粒子间距离 D 变化的关系曲线如图9-37所示。由图9-37可知,若有两个粒子的初始位置分别为A与B,则如果这两个粒子要相互靠近,必须具有超过势垒 E_R 的热能,否则,乳胶粒子将不能越过势垒 E_R , 絮凝将不会发生。 E_R 愈大,乳胶体系愈稳定。据相关文献,影响 E_R 的因素主要有乳胶粒子的表面电位及扩散层的离子浓度 K 等。由于黏滞阻力的存在,将对絮凝产生阻碍作用,

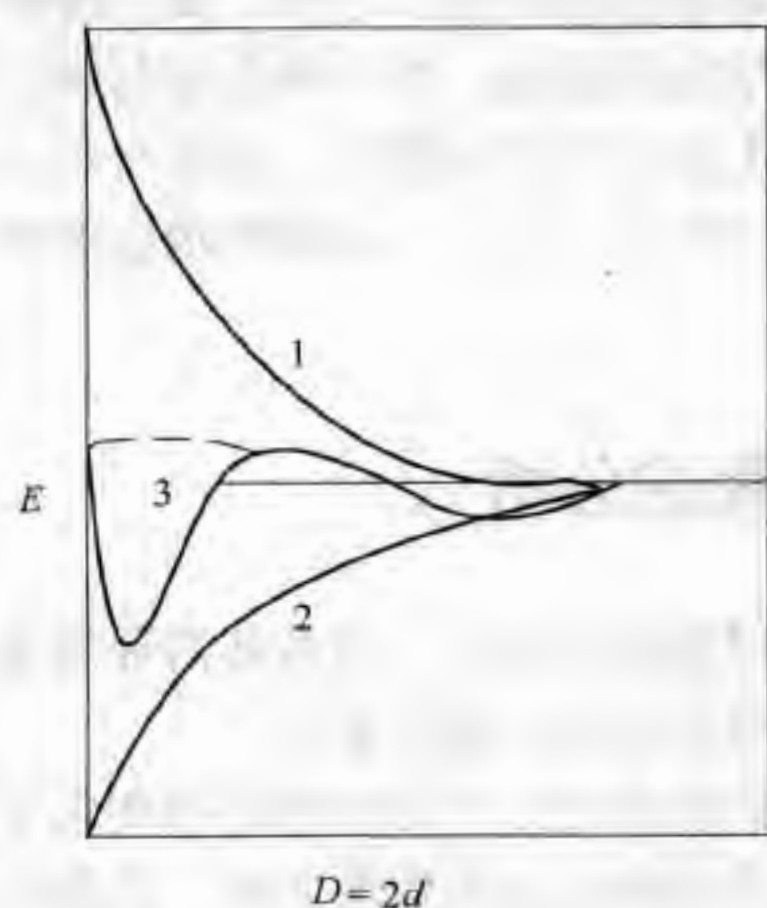


图 9-37 势能 E 随粒子间距 D 变化的关系曲线
1— E_R ; 2— E_A ; 3— E_{nst}

从这个意义来讲，乳胶基质的黏度无疑是影响乳化炸药稳定性的一个因素。

倘若在储存过程中，由于胶体粒子本身结构破坏，不再具有双电层结构，则絮凝将是较易发生的。因此，乳胶粒子保持自身结构稳定不变的能力也是影响絮凝的重要方面。这个问题主要涉及油相界面膜强度、胶粒半径和水相的物性等参数。

B 聚结

产生聚结的原因主要在于内、外相之间存在大于零的界面张力，从而使界面膜内的楔压大于零，迫使连续相从相邻粒子的界面膜中排出，分隔粒子的界面膜越来越薄。再加上本身热能的作用，相邻的乳胶粒子作相互摩擦和挤压运动，而加速了连续相在界面膜之间的排出过程。直至界面膜厚度低于某一临界值后，穿孔破裂，而使两粒子合并。即我们所观察到的破乳现象。

粒子聚结的速度是用粒子的平均寿命表示的，而粒子的寿命又由两个不同的过程所决定。在第一个过程中，连续相在粒子的界面之间排泄出来，即界面膜薄化的过程；在第二过程中，膜发生破裂，粒子即告消失。下面分别分析这两个过程中各因素所起的作用。

9.4.1.2 界面膜变薄、破裂

如果把排液过程看做是流体从刚性壁中流出的过程（见图 9-38），则可以由下面的雷诺公式定性地分析一下影响界面膜薄化的一些因素。

$$\tau = \frac{1}{h_0^2 \alpha p_0} \quad (9-16)$$

式中 τ ——从厚度 $h = \infty$ 薄化到 h_0 所需的时间；

h_0 ——界面膜厚度；

p_0 ——法向压力；

α ——系数， $\alpha = \frac{4}{3\eta r^2}$ 或 $\frac{16}{3\eta r^2}$ ，其中 η ——液体黏度， r ——界面膜半径。

从式 (9-16) 可以看出如下三个关系：

(1) τ 同 r^2 成正比，即界面膜的面积越大，排液的速度越慢；

(2) τ 同 η 成正比，说明液体的黏度越大，排液的速度越慢；

(3) τ 同 p_0 成反比，可见界面膜内的压力越大排液的速度越快。这里的 $p_0 = \Pi_D = \gamma_{12} |k_{li}|$ ，因此，界面张力和内相粒子的平均曲率越大，排液的

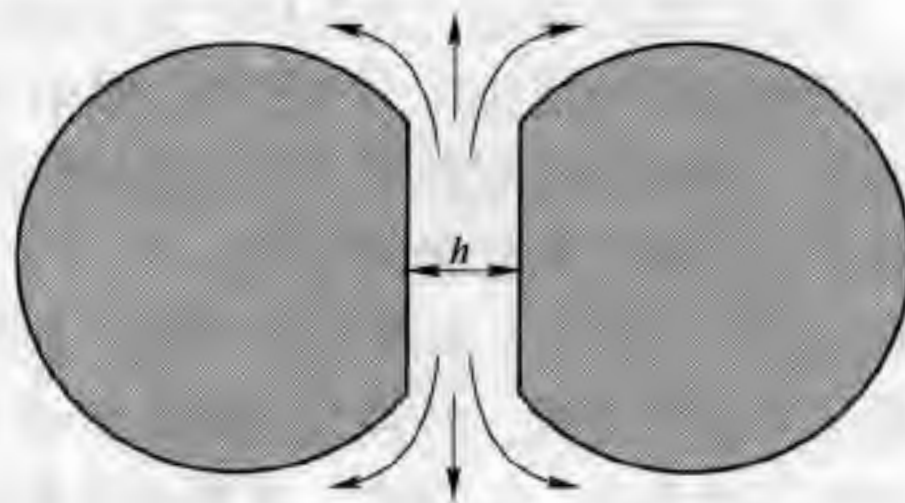


图 9-38 刚性壁中的流体

速度也越大。由此可见,平均曲率和界面张力对体系的稳定性起着很重要的作用。正是由于这两个因素的作用,才导致界面膜排液以至薄化到破裂的发生,这里极端的情况是界面张力为零或接近零时体系自发乳化,甚至生成微乳化液。而这种微乳化液的寿命几乎是无限的。

经典的乳化液稳定理论指出:对于指定的体系而言,乳化液油-水界面上粒子的寿命并不一致,而是显示出某种分布规律(见图9-39)。图中 N 代表在时间 t 内不聚结的粒子数, N_0 代表所检验的粒子总数。由图9-39所见,曲线由两个明确的线段组成,即 N 随着时间减少非常缓慢的线段和减少非常迅速的线段。这正说明乳化液中粒子的破坏由上述两个不同的步骤组成,即连续相在粒子与界面之间排泄出来;界面膜发生破裂,从而迅速导致粒子消失。该过程的理论模型可如图9-40所示,即当粒子接近界面因而互相靠近时,界面膜之间的连续相被排泄出的同时,粒子中产生了“涡”,由于“涡”的形成使得粒子边缘部分的界面膜变薄易破。由于振动或热效应,最先从最薄弱的那一点形成洞孔,并不断扩大,致使界面膜完全破裂,乳化液遭到破坏。

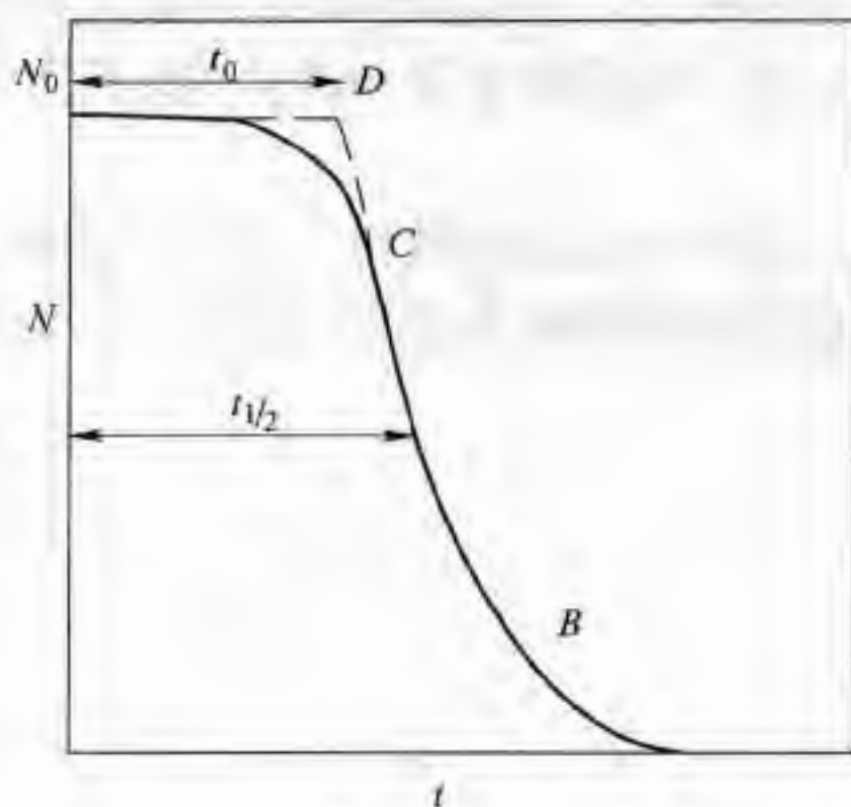


图9-39 油-水界面上粒子寿命的典型分布曲线

t_0 是界面膜间连续相的排泄时间,
总稳定性以半衰期 $t_{1/2}$ 度量

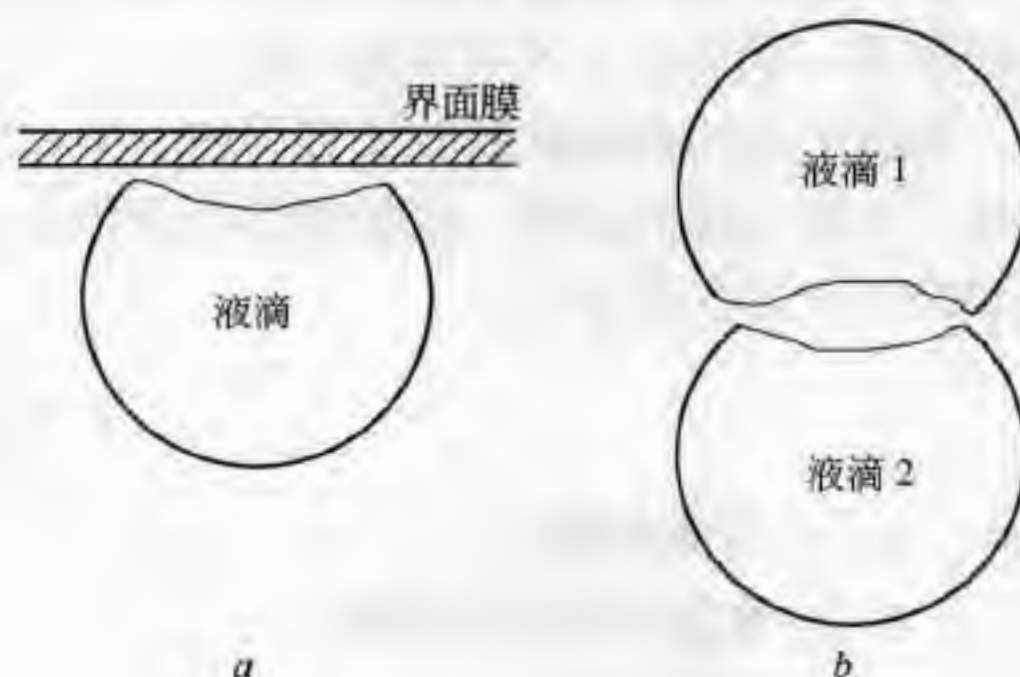


图9-40 粒子接近界面和互相靠近的模型

a—粒子接近不变形界面时的模型,有“涡”形成;
b—粒子互相接近时的模型,有“涡”形成

依据上述理论模型,可以导出界面膜之间的连续相排泄速度和压力之间的关系如下:

$$dh/dt = 2\pi Fh^3/3\eta S^2 \quad (9-17)$$

式中 h ——两界面膜之间的距离;
 t ——时间;
 η ——排泄液的黏度;
 F ——压力;
 S ——界面膜的面积。

9.4.2 界面膜的破裂过程

乳化液破坏的最终标志是分散相粒子的合并、长大。在泡沫中这一过程并不一定伴随着分散相粒子间界面膜的破裂,因为气体主要靠扩散传输从较小的气泡穿过界面膜进入大

气泡。而在乳化炸药这种 W/O 型结构中, 这样的过程似乎不大可能。一则是水相中组分在油膜中的扩散速度很慢, 二则分散相是过饱和的盐溶液, 溶液析晶对膜造成的破坏更为重要。因而可以说膜破裂是分散相粒子合并的主要途径, 这样膜的强度和厚度同稳定性自然也就有着直接的联系。

由 9.1.5 小节中提到的洞孔扩张速度公式 (9-10) 可看出, 界面膜的破裂速度随界面张力的增加而增大, 随界面膜厚度的增加和两相密度的增大而降低。而界面膜厚度 δ 和乳化剂浓度 C 却成正比关系。

$$\delta = C\varphi/A \quad (9-18)$$

式中 φ ——相体积比;

A ——粒子体积及面积有关的因子。

乳化炸药的结晶生长规律显示, 其结晶生长受到界面膜的强烈制约。式 (9-18) 至少定性地说明了足量的表面活性剂会抑制界面膜的破裂并能修补界面膜的损坏部分。

洞孔扩张速度公式 (9-10) 考虑了膜厚的影响, 但却忽视了膜强度因素。可以简单地认为, 膜强度大则体系稳定, 这是为大多数人所接受的结论。界面膜强度还与乳化剂效能有关。关于乳化剂效能方面的研究, 从几何意义上讨论了乳化剂含量和种类与乳化炸药稳定性关系 (将在 9.4.8 节详细讨论)。

若将乳化炸药的乳胶粒子分为内、中、外三层, 其中内层为分散相, 中层为表面活性剂层, 外层为油类物质。根据球形表面积公式, 表面活性剂的充填系数与其分子长度和分散相粒子大小的关系为:

$$r = \frac{\delta}{\sqrt{c} - 1} \quad (9-19)$$

式中 r ——分散相粒径;

δ ——表面活性剂层厚度;

c ——充填系数。

式 (9-19) 表明, 在分子长度不变的情况下, 充填系数越大, 所需分散度越高; 同时也表明, 分子长度特大的高分子乳化剂, 不能形成高度分散的具有典型乳化液特征的乳化液体系。

有利于提高界面膜强度和厚度的因素, 均有利于乳化体系稳定性的提高, 以下从膜强度和膜厚的角度分析接触角、粒子半径和析晶的影响。

(1) 接触角对膜强度的影响。分析图 9-41 可知, 接触角的存在使接触面处的界面张力降低, 因为图中垂直方向上的作用力只有界面张力。从力平衡条件看, 普莱特边界处自由表面的界面张力在垂直方向上的分量应同界面膜上界面张力大小相等, 方向相反, 这样就有式 (9-20);

$$\gamma_s = \gamma \cos(\theta) \quad (9-20)$$

界面张力的降低意味着表面活性剂在接触面处的富积。因此, 可以把粒子的吸引过程看成这样: 粒子间的相互作用是由界面处吸附层造成的, 这一作用力是长程力。在引力的作用下, 表面活性剂在粒子间相互靠近的一侧富积 (见图 9-42), 因而造成该处膜压力的增加, 即界面张力的降低, 从而形成具有一定接触角的特定结构。接触角越大, 则这种引力作用就越强。

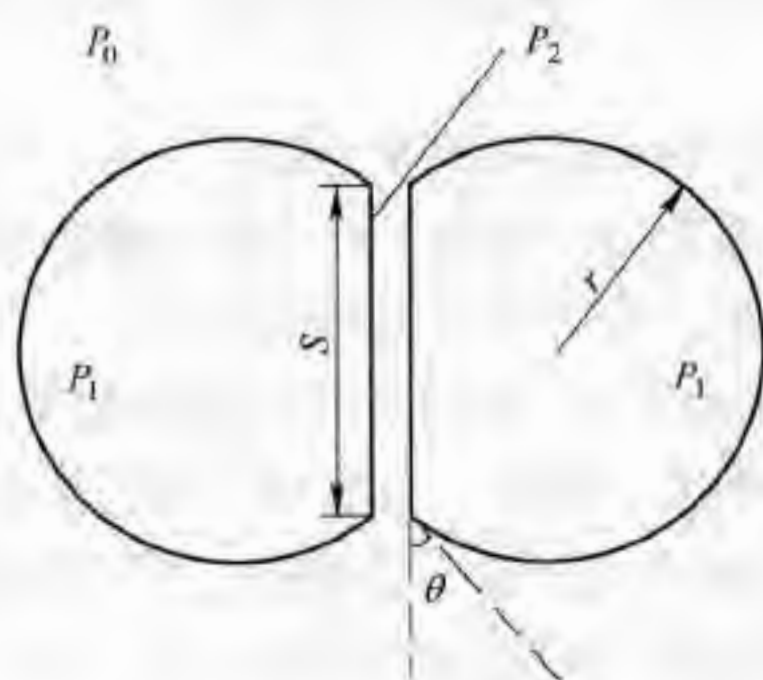


图 9-41 两个相接触粒子结构

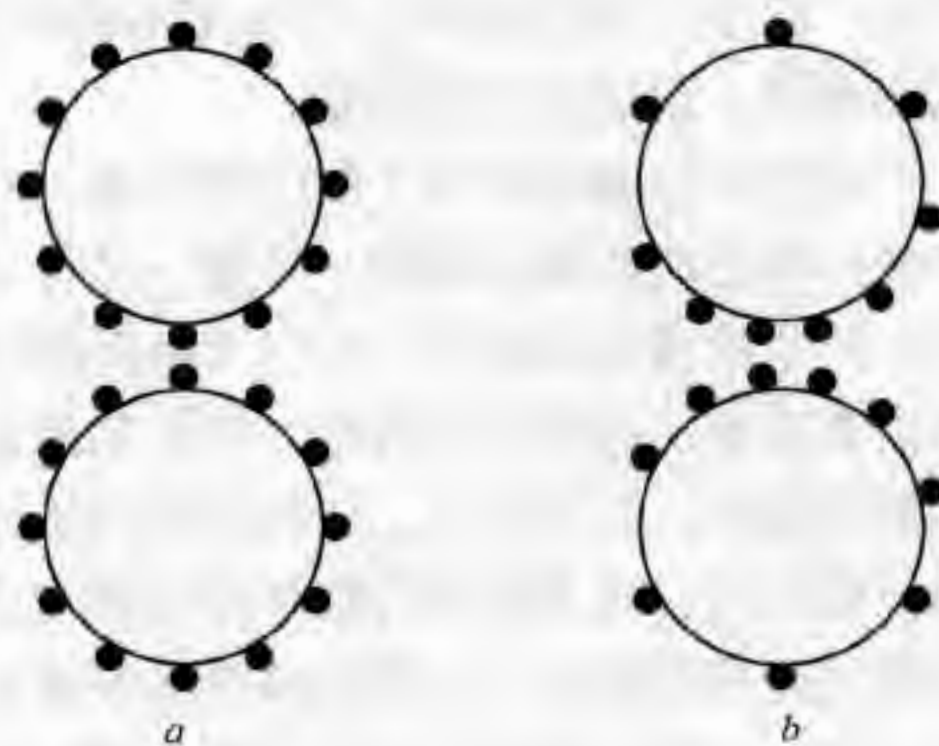


图 9-42 两粒子接近时表面活性剂分子分布状态

a—距离较远时界面活性剂分子均匀分布；

b—距离较近时界面活性剂分子互相吸引、富积

接触面处表面活性剂更多的富积会有利于增加界面膜的强度，从而增加界面膜的稳定性。因为随着界面膜中油相的排出，吸附在界面膜两侧的界面活性剂分子也有被挤出界面膜的趋势，一旦界面膜内界面活性剂分子大部分丧失，界面膜也就很容易穿孔了。

(2) 分散相粒子半径对膜厚的影响。具有一定接触角的体系中的自由粒子总是自发的相互吸引，形成一种稳定结构（见图 9-42），因而它们之间的作用力在相互靠近的过程中必然是一种引力。引力的大小决定了界面膜的初始厚度，引力小则膜厚度大，反之则小，两者呈反比关系。而平衡时引力的数值恰好等于楔压，因为只有这样，单个粒子所受的合力才为零。

由楔压的表达式可知，分散相粒子半径同楔压成反比，这样就可以得出结论—分散相粒子半径同初始膜厚成正比。当然，从初始膜厚并不能确定界面膜稳定存在的时间，但是我们至少可以这样推论：如果初始膜厚值较大，则对应的引力值较小。这样结合雷诺公式， p_0 减小，界面膜的稳定时间 τ 应该长一些。

另一方面，乳胶基质粒子越小，界面面积越大，油膜越薄，导致包覆油膜强度、弹性减弱；再者粒子愈小，布朗运动越快，导致粒子因碰撞而凝聚破乳影响其稳定性。

因此，乳胶粒子并非越小越好，分散相粒子半径应该在不使过饱和盐溶液析晶的前提下，尽量取值大一些。然而，实际上很难保证所有的粒子半径都小于析晶的临界值，一旦半径过大的粒子析晶，就会对体系的稳定性造成很不利的影响（这在后面将进一步讨论）。因而也可以说乳化时分散相粒子半径过大是有一些冒险的，要找到适中的乳胶粒径值尚需要进一步的研究。

(3) 内相析晶对膜强度的影响。乳胶粒子保持自身原有结构的能力是不发生聚结的前提条件，但胶粒破乳后，氧化剂的结晶也会促进界面膜的破坏，水相过饱和盐溶液的析晶点较高时，特别是界面膜强度较低时，含氧酸盐较易发生析晶现象，这种破坏作用更明显。所产生微晶的体积虽然小于原来的粒子，但由于一般晶体带有棱角，会对分隔相邻粒子的界面膜造成破坏。从而改变了水相溶液的物化状态，使界面张力 γ 变大，粒子与界面

之间的“接触”面的周界上产生破裂的洞孔扩张速度变大，致使界面膜破裂，乳化液遭破坏结晶硬化，稳定性严重降低。

内相之所以能在常温下保持不析晶，一方面是由于内相粒子的半径很小，另一方面也由于缺少析晶所必需的晶核。因此一旦有少量较大的内相粒子析晶，并对界面膜造成破坏之后，产生的微晶就会进一步引发附近的内相粒子析晶，从而产生一种连锁反应，在短时间内对界面膜造成更大的破坏。当结晶量达到氧化剂质量的一半时，结晶体刺破界面膜，使结晶量增高，气泡逸出，从而使乳化炸药失去雷管感度。相反，当水相过饱和盐溶液的析晶点较低时，对界面膜的破坏作用就大大减小，乳化炸药的稳定性提高。但经验证明，有时乳化炸药破乳后，如果结晶颗粒很细小，乳化炸药是不会失去雷管感度的，其性能也会很不错。这与上述观点并不矛盾，原因在于此时乳化炸药内部的晶粒尺寸很小，与油相材料的接触面积依然较大，有利于爆轰反应的激发。但这种状态不会持久，其持续时间的长短应该与乳化炸药的配方和乳化效果有关，尤其是油相材料和乳化剂的选择。如果选取了适当的油相材料和乳化剂，而且乳化效果良好，乳化炸药性能优良，此时即使有晶粒产生，由于界面的韧性和分散相粒子细小均匀等原因会使得晶粒保持细小的状态而不易使结晶加剧，并在较长一段时间内保持这种状态，从而就会出现既有晶粒又有雷管感度的现象，但最终会使乳化炸药破乳并失去雷管感度。

可见，析晶对界面膜有着极大的破坏作用，但两者之间又是相互制约的，要增加体系的稳定性，一方面必须降低析晶点，另一方面又必须增加界面膜的强度。

9.4.3 配方设计的稳定性考虑

从前面对乳化体系絮凝到聚结过程的分析，我们可以得出以下结论：接触角、界面张力、平均曲率和黏度是影响稳定性的主要因素。

如果用接触角、界面张力和连续相黏度作为选择配方的主要判断因素的话，每一因素又有高和低两种可能，那么就会有以下 8 种可能的配方组合。每种配方组合中三因素对分层稳定性和排液稳定性的影响分别列于表 9-37 最后两栏。

表 9-37 稳定性的三因素分析表

炸 药	接触角	界面张力	黏 度	絮凝稳定性	聚结稳定性
EL 乳化炸药	大	小	大	高低高	高高高
组合 1	小	小	小	低低低	低高低
组合 2	小	小	大	低低高	低高高
组合 3	小	大	小	低高低	低低高
组合 4	小	大	大	低高高	低低高
组合 5	大	小	小	高低低	高高低
组合 6	大	小	大	高低高	高高高
组合 7	大	大	小	高高低	高高低
组合 8	大	大	大	高高高	高低高

如果认为乳化炸药中基本上不会有絮凝（或者说是分层）发生，那么组合 6 恰是最稳定的配方组合。而较为稳定的 EL 系列有较大的接触角，较低的界面张力和较高的连续相黏度正表明了这一判断的正确性。

9.4.4 渗透压的定义和零渗透压规则的导出

9.4.4.1 渗透压的定义

渗透压 Π 的定义是 Princen 提出的，在接触角为零的体系中，如下式所示：

$$\Pi = f(\psi) \Pi_c(\psi) = f(\psi) \gamma \kappa(\psi) \quad (9-21)$$

式中 $f(\psi)$ ——粒子同膜的接触平面占膜总表面积的分率；

$\Pi_c(\psi)$ ——内相压力；

γ ——界面张力；

$\kappa(\psi)$ ——平均曲率。

不难理解，在接触角大于零的体系中，当内相粒子自由结合时，连续相既不自发地流入，也不自发地流出 Plateau 边界，这是一种平衡状态，因此这时的渗透压应该等于零。从这一点出发，我们定义接触角大于零时体系的渗透压为：

$$\Pi = \gamma [f(\psi) \kappa(\psi) - f(\psi_0) \kappa(\psi_0)] \quad (9-22)$$

式中 ψ_0 ——初始体积分数；

$f(\psi_0)$ 、 $\kappa(\psi_0)$ ——分别为初始体积分数时的接触面积分数和平均曲率。

按照上述公式计算出的渗透压曲线，具有以下特征：接触角越大，同样体积分数下的渗透压值越小；曲线同 x 轴的交点，即渗透压为零的点位置随接触角的增大，向体积分数增加的方向移动。

从渗透压定义式 (9-22) 可以看出，渗透压是一个综合了界面张力、接触角、粒子半径和平均曲率等多因素的评价指标，界面张力反映在第一个因子 γ 上，接触角反映在它对 ψ_0 和 $f(\psi)$ 的影响上，粒子半径和平均曲率则反映在 $\kappa(\psi)$ 中。

9.4.4.2 零渗透压的导出

图 9-43 表示了渗透压与体积分数、接触角的关系，由图中曲线可看出，体系的体积分数小于初始体积分数时，会产生负的渗透压，反之则产生正的渗透压。不论是正的渗透压还是负的渗透压，都不利于乳化炸药这类连续相黏度较高的乳化液的稳定存在。

渗透压大于零时，固然体系抵抗分层的能力有所提高，但这对高黏度连续相的体系来说并无多大意义。相反，此时分散相粒子自由表面的平均曲率却较初始体积分数时的值有所增加，这可以从对单分散体系的计算结果看出来。从平均曲率对于界面膜排液速度的影响分析可知，这只会减少乳化液稳定存在的时间。从对单分散体系的计算结果来看，渗透压小于零时，平均曲率有减小的趋势，但对接触角较大的体系来说，这一减

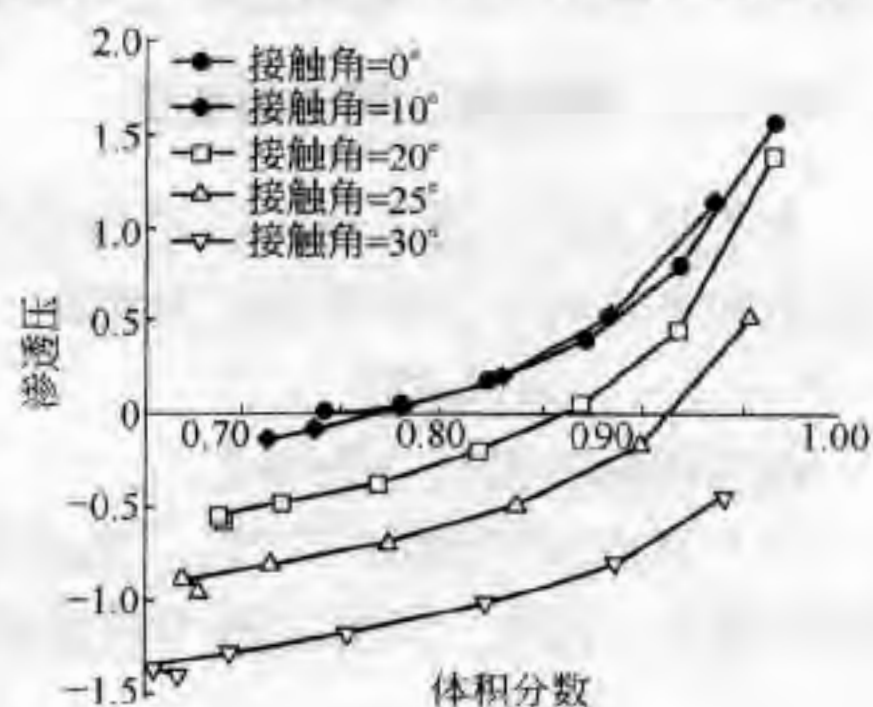


图 9-43 渗透压与体积分数、接触角的关系

小并不明显。但较大的负渗透压值会造成体系中连续相分离出来的现象,对于乳化炸药来说即表现为渗油,这一现象我们已经在实验中观测到了。由于渗油仅发生在体系的局部,因此连续相的黏度影响并不算很大。而渗油的结果一方面使界面膜变薄,另一方面也降低了体系的均一性,对爆轰反应率的影响必然是负面的。

从渗透压的两方面分析可得出这样的结论,即在体系连续相黏度较高,大范围内的分层可以忽略时,渗透压为零的体系必然具有较好的稳定性。

9.4.4.3 表征乳化液结构的基本参数同零渗透压点的关系

(1) 接触角对零渗透压点的影响。接触角越大,初始体积分数(即零渗透压体积分数)就越大。在膜厚相对于粒子半径可以忽略时,Princen 推导了下面初始体积分数同接触角的关系:

$$\psi_0^{\theta} = 0.7405 \left(-\frac{5}{\cos^3 \theta} + \frac{9}{\cos^2 \theta} - 3 \right) \quad (9-23)$$

如图 9-43 所示,接触角增大时,内相粒子堆积的初始体积分数也很快增大,这是理论推导结果。然而,实际上当接触角大到使体积分数大于 0.9 时,就会由于粒子间较强的作用力,形成一种刚性结构。这种结构阻碍了粒子的相对滑动,对粒子的重新排列极为不利,从而大大降低了体系的堆积密度。这种情形在乳化炸药多元分散体系的模拟中同样可以看到。EL 系列乳化炸药具有较大的接触角,且体积分数低于计算值,也是一个很好的例证。

接触角正是通过影响体系的初始体积分数从而间接地影响体系的渗透压。因体系的实际体积分数一般由配方材料和化学反应氧平衡决定,变化范围不大。这样如果所选配方的接触角不合适,就会造成初始体积分数同实际体积分数值较大的偏差,从而使体系渗透压偏离零值,导致稳定性降低。

(2) 乳化炸药内相粒子的粒径分布对零渗透压点的影响。实际的乳化炸药体系中,乳胶粒子的大小可以看成是满足对数正态分布的,而不是理想的单分散体系,多元分散性对初始体积分数的影响也就不可以忽略。从对多元分散体系初始体积分数的计算机模拟结果可知,表征粒子分散程度的标准偏差 $\sigma_{\ln}$ 同初始体积分数之间存在着特定的关系。实际上初始体积分数对应的状态就是指的零渗透压体系,因而标准偏差 $\sigma_{\ln}$ 直接影响着体系的零渗透压点,适当的标准偏差值才能保证一个体系是零渗透压的。

9.4.5 零渗透压规则的验证

为了验证零渗透压规则,对稳定性较高的 EL 系列乳化炸药,分别进行了体积分数、接触角和平均粒径及分布的实验测定。

9.4.5.1 测试方法

各项指标的测试方法如下:

(1) 体积分数的测定方法。先分别测量乳胶密度 ρ 和连续相密度 ρ_c , 计算乳胶基质的体积分数 ψ , 按配方计算乳胶中连续相质量分数 A , 则有,

$$A = \frac{\rho_c V_c}{\rho(V_c + V_d)} = \frac{\rho_c}{\rho}(1 - \psi) \quad (9-24)$$

式中 V_c ——连续相体积;

V_d ——分散相体积。

由 (9-24) 式可导出:

$$\psi = 1 - A \frac{\rho}{\rho_c} \quad (9-25)$$

(2) 接触角的测定方法。取适量乳胶, 制片后在显微镜下测量两个相互接触粒子的半径 R_1 和 R_2 以及沿两粒子中心方向粒子的长度 L , 就可以按下式计算接触角 θ :

$$\theta = \frac{1}{2} \left(\arcsin \frac{X}{R_1} + \arcsin \frac{X}{R_2} \right) \quad (9-26)$$

式中的 X 可以通过求解下式来求得:

$$L - R_1 - R_2 = \sqrt{R_1^2 - X^2} + \sqrt{R_2^2 - X^2} \quad (9-27)$$

(3) 平均粒径及分布。取适量乳胶制片, 然后用图像分析仪分析乳胶粒子的大小及分布。

9.4.5.2 测定结果和计算结果的比较

测定结果: 乳胶粒子直径在 $1\mu\text{m}$ 左右, 对数标准偏差为 0.25 左右, 体积分数 89.4%, 乳胶密度 $\rho = 1.44\text{g}/\text{cm}^3$ 体系的界面张力不大, 油相黏度较大, 接触角为 31.6° (图 9-44)。

计算结果: 按照零渗透压规则, 体系的界面张力越小越好, 体积分数为 90%, 对数标准偏差为 0.25 时, 接触角的计算值为 30° 。体系的黏度在经验取值的范围内应尽量大。

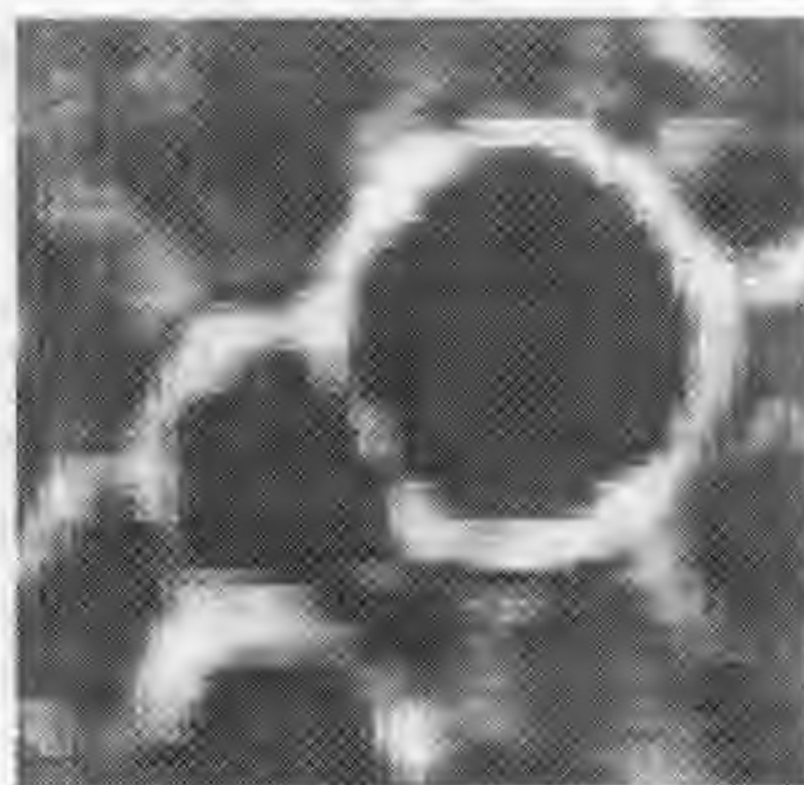


图 9-44 EL 乳胶显微结构

其他两个配方的测定结果列于表 9-38 中。由表 9-38 中数据可看出, 接触角的测定值同计算值是比较接近的。值得一提的是, 这应该是乳化炸药接触角的第一次测定, 同时也是接触角这一概念在乳化炸药中的首次应用。

表 9-38 接触角实验测定值与计算值比较

炸 药 类 型		EL	MGW	SB
测定值	接触角/ ($^\circ$)	31.6	33.0	27.2
计算值	接触角/ ($^\circ$)	28.9	31.5	27.3

9.4.6 乳胶体系的电学稳定机理

在乳胶基质的电学测试中, 从微电泳装置的屏幕上可以清晰地观察到乳胶粒子在电场中的定向运动过程, 并直接反映出胶粒表面电荷的性质 (这种特征从理论上是符合科恩定律的), 即在稳定期内乳胶粒子向正极移动, 破乳期胶粒向负极移动。同时有一微小的电流通过了乳胶体系。

实验数据已经表明, 随储存时间的延长, 乳胶粒子在电场中的电泳速度、电泳淌度、电动电位不断下降。与此同时, 乳胶体系的电导率增高, 炸药的爆炸性能下降, 直至炸药失去稳定性, 破乳、拒爆。此时的电泳速度、电动电位均降低到最低值, 其电导值发生突

变。这些实验足以说明,随着时间的推移,胶粒表面双电层结构发生变化,其稳定性也随之降低。

9.4.6.1 W/O 型胶粒的带电成因

乳化炸药胶粒的荷电现象是人们通常采用的离子型表面活性剂的定向电离理论所无法解释的,这是因为它的成因与机制不同于这种理论所采用的吸附、定向、电离等物理过程,而是与多种因素有关,机制也相当复杂。赵剑宇分析认为可能有以下几方面原因:

(1) 乳化炸药乳胶体系的表面具有很高的表面活性,在乳化液形成的过程中,具有油溶性的表面活性物质通过镜像力、色散力和化学作用等,选择性地吸附某些带电离子,以降低体系的表面自由能,形成一层紧密排列的带电层。这层电荷又靠库仑力吸引体相中同等数量的反电荷粒子,形成为吸附双电层。应当指出,这种双电层形成的机制有别于离子双电层,特性吸附靠的是库仑力以外的力,不论界面上有无剩余电荷,不论界面上有无可以电离的分子,特性吸附都可能发生,一些极性分子(包括水分子)可以在界面上诱导出镜像力,吸附一定数量的带电粒子,也就是说,不论离子双电层存在与否,吸附双电层都依然存在。

(2) 在乳胶基质的加工过程中,一般需要高速旋转、强剪力的作用,使得油水两相之间产生强烈的机械摩擦。对于介电材料来说,在两相接触脱离的瞬间,可因脱离时间短于电荷松弛时间,胶粒表面对电子的亲合性而使电荷在胶粒表面上存留下来,即发生电子转移,不可避免地使胶粒表面带电,形成接触双电层,这类以摩擦机制带电普遍存在于化学加工过程中。这种电荷转移,还可因高速运转的分离界面间的气体放电而引起,以及粒子间高速碰撞而导致粒子“双极带电”,储存于胶粒表面层。因此,要想将这种电荷从分离界面上完全消除掉是不可能的。

(3) 在乳化过程中,随着高速搅拌,双相流体系中的带电粒子从中心向器壁高速碰撞,失去或获取电荷。在器壁-地面回路生成的静电流来不及达到静电平衡时(对于电荷逸散性不高的乳化体系是可能的),这部分电荷可以从器壁向粒子流中心转移,导致粒子流中心电荷的增加。

(4) 含 Span-80 乳化炸药体系,由于 Span-80 分子的油酸端基上含有密集的电子云双键,双键处因强烈的电荷排斥作用出现孔道,内相的带电粒子可以通过孔道而泄漏,显然这对体系的稳定性是十分不利的。因此,人为地加入高氯化烷烃来改变这种电性,使界面层引入电负性较大的氯原子,由于 C-Cl 键的极性,在胶粒表面形成一种带电膜,保护着胶粒,这种膜电荷将有利于体系稳定性的提高。

(5) 乳胶基质是一种以少包多、以轻包重的特殊的 W/O 型体系。显微观察显示乳化炸药胶粒的构型是一种不规则的多面体结构。对于这种特殊构形的胶粒,采用不同的乳化剂对其“包覆”的程度有所不同,并不能形成人们所想象中的理想的单分子膜。膜的强度也不可能完全均匀一致,故而膜强度较弱的部位(甚至可能存在有裸露部位)是内相带电离子的“泄漏”的最好通道;加之加工过程中界面膜的振动,均可引起膜强度不足的部位破裂,使内相离子泄漏并滞留在界面层,而导致胶粒表面带电,在胶粒表面层的某些局部区域形成类似于离子型的双电层。无论采用机械的、超声波的、或其他形式的乳化工艺,都不可避免地涉及界面运动,使界面膜发生着不对称的波动,在波动振幅较大的地方,可使膜强度较薄弱的地方发生破裂而“泄漏”;此外,考虑到弱化学作用力的存在,也可导

致界面层有机分子的局部电离、电子转移而使胶粒表面带电。

应该注意, 乳化炸药胶粒带电的成因是多方面的, 可以是其中的一种或多种因素同时起作用。严格地讲, 任何两相界面都会形成各种不同形式的双电层。其原因在于, 只要两相界面存在, 就存在着电化学位; 只要两相间电化学位不等, 就必然存在着带电粒子的转移, 形成为一定大小的电位差, 这就是双电层电位。所以双电层是两相界面所特有的普遍的电现象, 只不过不同的体系其成因不同, 形成机制不同, 形式不同, 强弱有所不同而已, 不单单只是离子型表面活性剂吸附电离的单一模式。

9.4.6.2 W/O 型乳胶体系的电学稳定机理

在讨论乳胶体系的稳定性时, 必须同时考虑到促使乳胶粒子相互聚结的引力作用和阻止粒子聚结的排斥力的作用。粒子间的引力来自范德华引力, 因此从本质上讲, 任何乳胶体系都是热力学不稳定体系; 按照 Gouy-chapman-Stern 双电层结构理论模型, 当两个胶粒接近到其表面双电层发生交叠的程度时, 其间便产生双电层的静电斥力。可以想象, 这种斥力的位能为胶粒的稳定性提供了一种位垒。位垒愈高, 乳胶体系愈稳定, 所以乳胶粒子表面的带电程度对稳定性起着至关重要的作用。无论是处于稳定的, 不稳定的, 或亚稳定的状态, 都是范德华引力和静电斥力相互制约和抗衡的结果。

在稳定的储存期内, 两胶粒相互靠近, 由于其表面扩散双电层的交叠, 胶粒大有被弹开之势。这时的胶粒能稳定存在, 其 ζ 电位较高, 炸药的爆速较高。反之, 随着储存期的延长, 来自内相的 (或外界的) 反离子进入表面层, 使胶粒表面双电层厚度被压缩, ζ 电位逐渐降低, 表面双电层斥力减小, 稳定性的位垒下降, 体系趋向破乳、絮凝, 以致乳胶失效。因此, 从电学性质的变化来看, 胶粒表面的双电层电位— ζ 电位是乳胶体系稳定性的“示零器”。即, ζ 电位直接决定着体系稳定的程度, 直观地反映了胶粒微观结构的变化导致宏观性质的改变这一事实。

以下推导乳胶粒子之间的相互作用能。为简单起见, 先考虑一对相同分子, 运用量子力学原理, 由 Landon 力、Debye 力、Heesem 力可导出 Vander Waals 分子引力位能公式。

$$\phi_{aa} = - \left(2\alpha_a \mu_a^2 + \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_a^4}{kT} + \frac{3}{4} h\nu_0 \alpha_a^2 \right) x^{-6} = -\beta_{aa} x^{-6} \quad (9-28)$$

式中 ϕ_{aa} ——一对分子的范德华引力位能;

α_a ——分子 α 的极化率;

μ_a ——分子的诱导偶极矩;

ν_0 ——分子处于基态时电子的振动频率;

h ——普朗克常数;

x ——分子间距离;

β_{aa} ——分子相互作用参数, 其值定义为:

$$\beta_{aa} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_a^4}{kT} + 2\alpha_a \mu_a^2 + \frac{3}{4} h\nu_0 \alpha_a^2 \quad (9-29)$$

式 (9-28) 表明, 分子引力对位能的贡献与分子间距离的六次方成反比, 把这一公式用于乳化炸药胶粒的相互作用, 可导出其引力位能近似式:

$$\phi_{AB} = - \frac{\pi n^2 \beta}{12D^2} = - \frac{A_H}{12\pi D^2} \quad (9-30)$$

式中 ϕ_{AB} ——宏观胶粒之间的引力位能；

A_H ——Hamaker 常数，表征宏观胶团间引力强度的参量，其中： $A_H = \beta\pi^2 n^2$ ；

n ——单位体积中的粒子个数。

式 (9-30) 与式 (9-28) 不同的是，胶粒之间的相互作用能与其距离 (D) 的平方成反比，是一种长程力。考虑到胶粒带电，根据 Gouy-Chapman-Stern 双电层理论，应用 Poisson-Boltzmann 公式，可导出当两个胶粒接近到其表面双电层发生交叠时，其间的静电斥力位能公式为：

$$\phi_R = \frac{1}{2}\epsilon r \psi_0^2 \exp(-\kappa x) \quad (9-31)$$

式中 ϕ_R ——胶粒表面双电层交叠时斥力位能；

ϵ ——介质的介电常数；

r ——球形胶粒半径；

ψ_0 ——胶粒表面双电层表面电位；

κ ——扩散双电层厚度的倒数。

式 (9-31) 表明，当两个胶粒接近到表面双电层交叠的程度，排斥力迅速增大，其斥力位能与其距离 (x) 的关系成指数函数的关系。只要靠近到双电层交叠的程度，就会出现很大的斥力位能。这里的 ψ_0 是胶粒表面电位，按 Gouy-Chapman-Stern 双电层模型，若分散层厚度 κ^{-1} 从 Stern 面算起，这时从理论上可用 Stern 面上的电位 ψ_s 代替内紧密层电位 ψ_0 ，而 ψ_s 值在一般情况下非常接近 ζ 电位，有时简直可用 ζ 电位表征 ψ_0 电位的大小。由此可见，实验测定的 ζ 电位对了解体系的稳定性起着至关重要的作用。

考虑胶粒受到引力和斥力的双重作用，结合式 (9-30) 和式 (9-31)，胶粒的总位能可写成如下的形式：

$$\phi = \frac{1}{2}\epsilon r \psi_0^2 \exp(-\kappa x) + \frac{-A_H}{12\pi D^2} \quad (9-32)$$

其位能曲线由图 9-45 表示。

从位能曲线可以看出胶粒总位能随距离变化的情况。其中，实线 $E(1)$ 显示有排斥能垒的情况。当两胶粒相距较远，表面双电层未交叠时，胶粒间的引力在起作用，总位能为负值。随距离缩短，双电层逐渐交叠，斥力占主导，总位能迅速上升为正值，这时曲线存在一极值，即能垒 E_b 。粒子若絮凝则必须克服这一能垒，否则不能逾越。这就揭示了乳胶体系在一定时间内相对稳定的原因。但是随着外部条件的变化，胶粒表面电位，特别是 ζ 电位不断降低，粒子的电位能不断降低，能垒 E_b 不断变小，胶粒有足够的能量逾越能垒，在引力作用下自发地凝聚，这又揭示了体系不稳定的

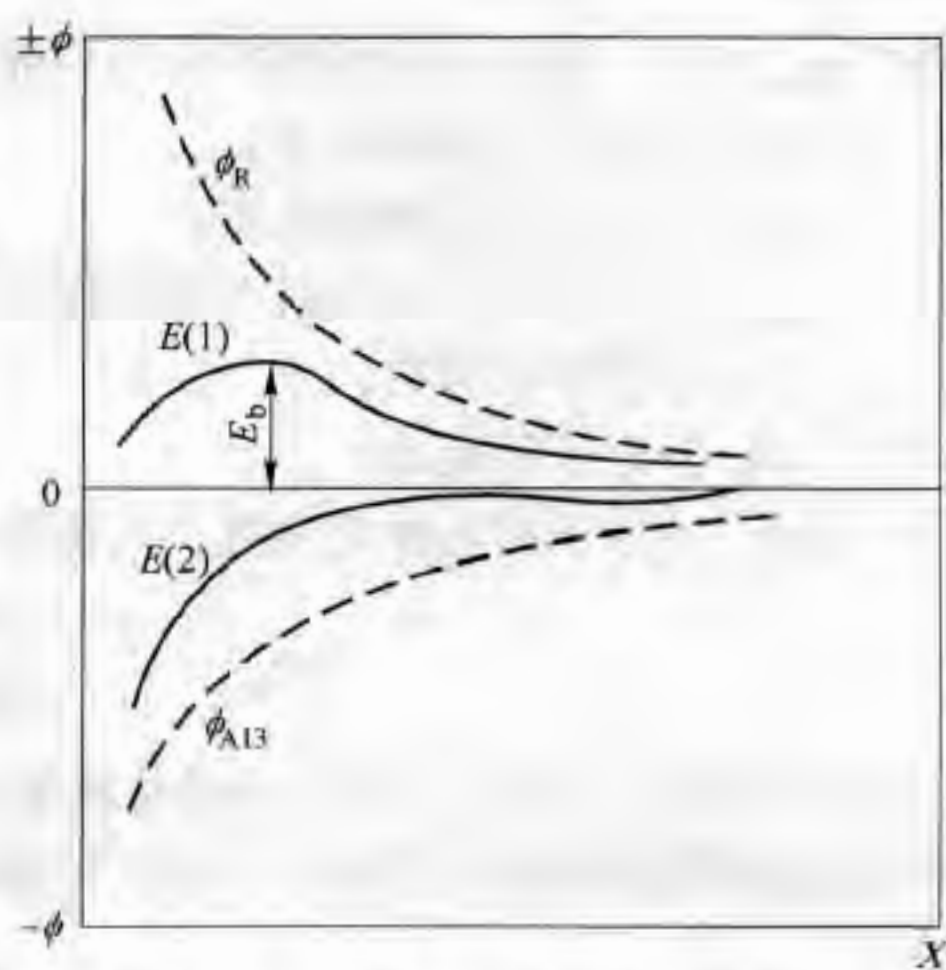


图 9-45 胶粒相互作用位能曲线

原因。

曲线 $E(2)$ 表示双电层的斥力在任何距离范围内都小于吸引力的情况,其总位能总是负值,此时胶粒体系极不稳定,只要粒子相遇,就会立即发生聚结。由于胶粒之间始终存在着吸引能,随着外界条件的改变排斥能垒随着表面电位降低而减少,粒子不断越过能垒而凝聚。所以从根本上讲,乳化炸药是热力学不稳定体系,这完全是由粒子处于引力场和斥力场中的能量状态所决定的。

当胶粒表面双电层被外界的因素所压缩,其电动电位 ζ 值逐渐接近于零值,此时能垒消失,体系立即出现絮凝。随着储存期的延长, ζ 电位接近零值时,乳化炸药已失去爆炸性能,体系已破乳。

总之,体系的稳定性取决于胶粒表面双电层的相互作用。双电层电位越高,粒子相互接近的能垒越高,体系也就愈稳定地存在。随着从内相析出的反离子或从外界吸收的反离子不断进入双电层的 OHP 区域,中和了胶粒表面双电层的电荷,双电层厚度大大降低, ζ 电位不断减小,一旦 ζ 电位接近零值,体系不可避免地趋向失稳破乳。

9.4.7 乳化炸药渗透溶胀机理

乳化炸药界面膜溶胀的传质机理可分为两大类:一类是选择性渗透机理,另一类是促进传递机理。界面膜两边渗透压的存在,更准确地说是内外相物质的化学位梯度的存在,提供了物质进行渗透的动力,从另一方面讲,化学位梯度为渗透溶胀提供了一种必然性。而表面活性剂的油相溶液对水相溶液的加溶作用,为渗透溶胀提供了可能性。如纯煤油溶水量只有十万分之几,加入表面活性剂后,则可使水的溶解度剧增数百倍。因此,乳化剂的存在是乳化炸药渗透溶胀的关键所在。

许多研究者都已注意到表面活性剂的“加溶作用”,认为“加溶”只能是胶团所产生的效应,扩散速度极慢,水相难以这样的方式扩散透过界面膜。但此种胶团为水溶性的胶团,聚结数大,且是严格的热力学稳定体系。而 W/O 乳胶基质的乳化剂对水相加溶作用是油溶性胶团,又称为“逆胶团”,聚结数少。油相中,由于过量乳化剂的存在,水相结合在乳化剂的亲水基链上,形成的多分散胶团,一般以单体形式存在,与表面活性剂相互作用较弱,形成胶团的浓度很宽。因此,可以认为油相溶液中的油溶性表面活性剂对水相的加溶,不是一般意义上的胶团作用增溶,而是在乳化剂作用下油的水相溶解度的增加。

吸附在油水界面上的乳化剂,其亲水基与水相形成弱的水合作用,如果油相中有过量乳化剂存在,则界面上的乳化剂与油相内的乳化剂分子频繁地互换位置,保持动态平衡,使外界水及内相中液态无机电解质进入膜相。当内外相不存在化学位梯度时,这种表面活性剂分子的动态平衡使膜相保持一致的水相溶解度;如果存在着化学位梯度,则使外界水以一定的量不断地溶入膜相,进而扩散入内相,而内相的无机电解质扩散进入外界,引起了界面膜的溶胀。分析认为,水分子的扩散方式是以分子形式单独扩散进行的。因此,当水相被乳化剂分子水合带入膜相后,由于化学位梯度的作用远大于乳化剂的作用,水相脱离乳化剂分子而单独地扩散,经膜相进入内相及外界。这就是乳化炸药溶胀的溶解扩散渗透机理。

9.4.8 表面活性剂分子在界面膜的几何排列

从几何意义上讲, W/O 型乳化液的形成是表面活性剂分子链尾面积增加和油溶性增强的结果, 稳定的乳化液则需要表面活性剂分子在界面上紧密排列形成致密膜层, 界面的紧密排列程度与亲水、亲油基团的面积有关。

在几何排列理论中, 用充填系数 $\frac{v}{\alpha_0} l_c$ 来定量描述, 其中 v 为表面活性剂分子中烷基链的体积, α_0 为表面活性剂亲水基团截面积, l_c 为烷基链的长度。形成 W/O 型乳化液须 $\frac{v}{\alpha_0} l_c > 1$, 且随着这个比值的增加, 由表面活性剂亲水亲油基大小决定的 W/O 型粒子半径 r 减小, 体系增溶量下降。

假定乳化炸药的乳胶粒子分为内中外三层, 如图 9-46 所示。

根据球形表面积的计算公式可知, 胶粒中乳化剂层的外表面积与内表面积之比为:

$$\frac{S_{\text{外}}}{S_{\text{内}}} = \frac{R^2}{r^2} \quad (9-33)$$

式中 $S_{\text{外}}$ ——乳化剂层的外表面积;
 $S_{\text{内}}$ ——乳化剂层的内表面积;
 R ——乳化剂层的外表面半径;
 r ——乳化剂层的内表面半径。

设表面活性剂层厚度为 δ (如果表面活性剂层是单分子层, 其厚度应等于分子长度), 则 $R = r + \delta$, 于是有

$$\frac{S_{\text{外}}}{S_{\text{内}}} = \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^2 \quad (9-34)$$

如果我们假设表面活性剂层完全由表面活性剂分子按照“定向楔”几何覆盖, 且近似地认为充填系数 $c = \frac{S_{\text{外}}}{S_{\text{内}}}$, 则有式 (9-19):

$$r = \frac{\delta}{\sqrt{c} - 1}$$

在一个特定的乳胶体系中, 设 V 为分散相总体积, A 为总界面积, n 为体系中总粒子数, 于是有:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 n = (4 \pi r^2 n) \frac{r}{3} = A \frac{r}{3}$$

即

$$r = \frac{3V}{A} \quad (9-35)$$

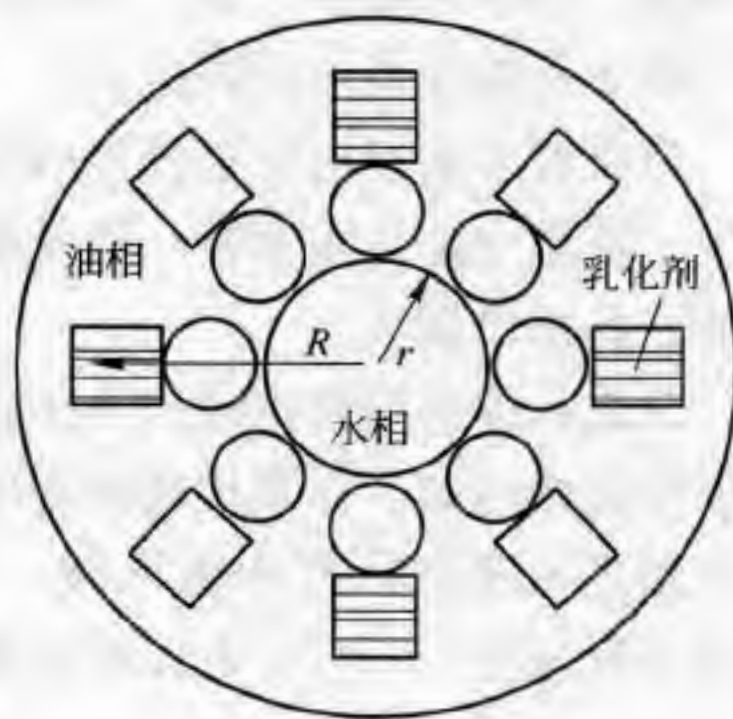


图 9-46 乳胶粒子结构示意图

因为 A 依赖于乳化剂浓度, 所以这个体系中的粒子半径 r 的大小依赖于乳化剂的浓度, 或者说, 体系中乳化剂量决定了体系中粒子的大小。单个分散相粒子的表面积为 $S_s = 4\pi r^2$, 体系中分散相粒子数, $n = \frac{V_w}{V_s}$, 乳化炸药体系中分散相的表面积 $S_w = nS_s$, 设表面活性剂相对分子质量为 M , 极性头截面积为 α_0 , 则体系饱和吸附所需表面活性剂分子个数为 $i = \frac{S_w}{\alpha_0}$, 所需乳化剂质量为 $m_r = i \frac{M}{g}$, 变换可得:

$$r = \frac{3Mm_w}{\alpha_0 m_r G \rho_w} \quad (9-36)$$

式中 m_w ——体系内分散相质量;
 m_r ——体系内乳化剂质量;
 ρ_w ——分散相密度;
 G ——阿伏加德罗常数。

式 (9-36) 表明, 在一个特定体系中, 分散度的增加, 需要足够量的表面活性剂来支持, 即体系中表面活性剂的量决定了两相界面积, 并与表面活性剂的结构有关。这个结论对乳化剂分子结构及体系中乳化剂最佳用量的选择十分重要。

在乳化液体系中, 乳化剂量决定了分散相粒子的半径 r , 而乳化剂的充填系数则从几何排列的角度, 确定了一个稳定粒子的半径 r' 。当 $r < r'$ 时, 说明乳化剂量提供的饱和吸附界面大于由乳化剂分子结构所决定的稳定状态所需的几何界面, 由此形成的饱和吸附界面不是几何上稳定的界面, 胶粒会逐渐变大, 直至 $r = r'$, 因此这是一个表面活性剂过量体系。当 $r > r'$ 时, 界面上由于吸附的表面活性剂分子数不足, 不能形成几何稳定的表面活性剂分子饱和吸附层, 界面上表面活性剂分子排列不紧密, 是一个因表面活性剂不足导致的不稳定体系。上述两种体系从几何排列角度讲, 所形成的两相界面都属于不稳定界面, 只有通过亲水亲油基团大小的调整, 使 $r = r'$ 时才能保证在乳化剂用量一定的前提下形成连续紧密的界面膜。 $r = r'$ 时的充填系数对这个特定体系来讲是最佳值, 这一点用“定向楔”理论更容易理解。

综上所述, 界面的大小决定了分散相粒子的大小, 乳化剂浓度是二相界面稳定的前提, 而具有与之相适应的充填系数的乳化剂分子, 则为这种稳定提供了保证。从乳胶粒子结构的角度来说, 要形成稳定的乳化液体系的条件有三: 一是水相应具有高的分散度, 以保证体系内有足够的相界面; 二是两相界面上要有足够的表面活性剂分子以维持其稳定; 三是表面活性剂要有适当的充填系数, 以满足界面形成“楔形”紧密排列的表面活性剂分子膜层的需要。配方和乳化方式的不同, 对乳化剂的量和分子结构的要求是有区别的, 这也是同一乳化剂在不同厂家的工艺应用时炸药稳定性表现不同的原因。

由上述讨论已知, 一个稳定的乳化液体系, 乳化剂的充填系数有一个最佳值。这个最佳值是与一系列的分散相粒子半径 r 相对应, r 由体系内乳化剂的量和分子结构决定。

由相关文献可知: $\delta = \Gamma \frac{M}{\rho}$, 而乳化剂界面饱和吸附分子数为 $\Gamma = \frac{i}{S_w} = \frac{1}{\alpha_0}$, 由式 (9-19) 整理可得到乳化剂充填系数与体系中乳化剂量的关系:

$$c = \left(1 + \frac{\rho_w}{3\rho} \cdot \frac{m_r}{m_w}\right)^2 \quad (9-37)$$

式中 ρ ——乳化剂密度。

上述关系说明稳定体系中所需乳化剂分子的充填系数随其质量的变化而变化。也就是说,即使对同一种乳化剂,不同的体系要形成稳定体系所需乳化剂分子的充填系数(或分子结构)是不同的。换言之,一个确定的体系中对一个保证体系稳定的最佳充填系数,且这个充填系数可以依据体系的设计参数通过计算获得,这为我们选择体系中乳化剂的分子结构提供了理论依据。

假定,乳化剂分子亲水基截面积为 a_0 、亲油基截面积为 b ,亲水、亲油基团调整系数为 k ,则充填系数 $c = k \frac{b}{a_0}$,进而可得到:

$$k = \frac{a_0}{b} c = \frac{a_0}{b} \left(1 + \frac{d_w}{3\rho} \cdot \frac{m_r}{m_w}\right)^2 \quad (9-38)$$

式(9-38)表明,可以通过控制分子的亲水、亲油基团数目的比例,实现调整亲水、亲油基的截面积,从而建立了乳化体系稳定条件与活性物两亲基团配比 k 之间的关系。也进一步表明,乳化炸药配方不同,所需乳化剂的分子结构具有差异性,依此可为单一乳化剂的分子结构设计和复合乳化剂的成分选择提供理论依据。

需要说明的是,所研究的体系中,分散相是由不同粒径分布的粒子组成,而乳化剂产品也是不同结构分子的混合物,上述的关系是在对此进行平均处理的基础上建立的,实际应用时应注意实验修正。

9.4.9 Span-80 在乳化炸药储存过程中可能发生的化学反应

在乳化炸药的储存过程中,随着原料组分和环境的变化,Span-80 可能会发生下述化学反应:

9.4.9.1 水解反应

酯和水反应可以生成相应的酸,这是酯化反应的逆反应。酯的水解通常要以酸或碱作催化剂,在酸性或中性介质中生成平衡混合物,在碱性介质中水解时,反应生成的酸立即和碱生成盐,能使水解反应进行到底,其水解过程可表示如下:



不难看出,由于 Span-80 的水解特性,必然或多或少地使其丧失乳化能力和乳化效果。

9.4.9.2 氨解反应

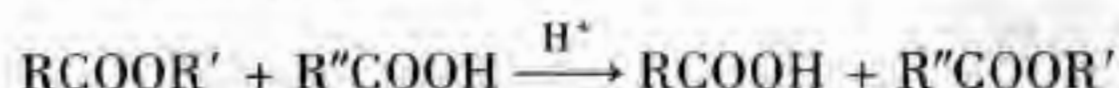
酯和氨作用能生成酰胺:



业已知道,硝酸铵会发生缓慢的分解,尤其在乳化炸药生产过程中,由于温度较高和大量有机物添加剂的存在,这种分解反应表现得尤为明显,因此其氨解反应同样难以避免,其结果会更进一步减弱 Span-80 的乳化效果。

9.4.9.3 酸解反应

酯和羧酸共热可得到平衡混合物：



Span-80 中游离的羧酸总是存在的，在乳化加热的条件下，有发生酸解的条件，酸解的结果必然会使 Span-80 的有效含量相对降低。

9.4.9.4 还原反应

酯中的羟基比羧酸中的羧基活泼，较之羧酸更易发生还原反应，在较高的温度下和还原剂存在时，酯可用多种方法还原而生成两种醇，即



在复杂的乳化炸药组分中，有的配方本身就含有多种还原剂，因此在适宜的条件下 Span-80 很有可能被还原。

从上述的反应可以看出，酯是一类反应活性较强的化合物，很容易发生化学变化而导致其分子结构解体。由酯的反应特性不难看出，以 Span-80 为乳化剂的乳化炸药体系本身和相应的加工工艺条件使 Span-80 发生水解、氨解、酸解、还原成等反应为可能。业已知道，若要保证乳化炸药的稳定性，不适宜使用单一的 Span-80 作为乳化剂，在使用复合型的产品时也要从工艺上采取措施，防止其本身发生化学变化。

需要指出，目前已在乳化炸药中得到应用的酰胺类乳化剂也是羧酸的衍生物，同样具有酯类化合物的特性，由于其反应活性较酯类差，因此用其乳化的乳化炸药一般都有较好的稳定性，但同样需要重视其本身的降解对乳化炸药稳定性带来的影响。

9.5 提高稳定性的技术途径

如上所述，与稳定性有关的物理性能主要有乳胶粒子的界面膜强度和紧密程度以及粒子的大小和均匀度等几个方面。通过改善这几个方面的状况，可以大大提高乳化炸药的储存稳定性。但是，由于各个厂家的生产工艺和技术的差异，以及各种条件的限制，尽管岩石型乳化炸药已经达到 6 个月以上的储存稳定性指标，但并非所有生产企业的产品都能过得了这一关。就是稳定性达到 6 个月的厂家，也不意味着每一批产品都能保证具有可靠的稳定性。因此，在乳化炸药的储存稳定性方面，还需要进一步采取有效的措施。

另外，影响乳化炸药稳定性的各个因素之间是相互联系的。因此，为提高乳化炸药稳定性，应就具体问题进行深入分析，从整个系统优化的角度出发去解决问题。

9.5.1 降低氧化剂盐水溶液的析晶点抑制晶体的析出和增长

为了避免氧化剂盐析晶对乳化炸药稳定性的不利影响，既要保证分散相在乳化过程中不析晶，也要防止乳化炸药在储存过程中的析晶和增长。前者要求乳化时氧化剂溶液的温度必须高于其析晶点，后者则要求尽量降低氧化剂盐水溶液的析晶点（这对前者也十分重要），抑制晶体的析出和增长。采用复合氧化剂即可以降低水溶液的析晶点，控制所析出的晶型，又能增大供氧量。因此，在保证炸药爆炸性能和安全性的情况下，加入晶型改性剂，采用硝酸钠、尿素等物质组成混合氧化剂，来降低硝酸铵的析晶点，可提高乳化炸药

的稳定性。同时，在乳化炸药组分中选择适当的水分含量对乳化炸药稳定性和爆轰性能也是非常有利的。由于硝酸钠、硝酸钙、硝酸钾的能量因子都是负值，所以加入量不允许过多。具体的技术措施介绍如下：

(1) 采用混合氧化剂。但硝酸铵在水中溶解度的温度梯度较大，随着温度的降低，其溶解度急剧减小，发生析晶。乳化炸药水相无机氧化剂盐过饱和溶液存在无机盐的结晶 $\rightleftharpoons$ 溶解平衡，通常采用混合氧化剂可以降低体系的析晶点。表9-39列举了添加不同氧化剂盐后析晶点的变化情况。

表 9-39 不同氧化剂水溶液的析晶点

原料名称		水	硝酸铵	硝酸钠	高氯酸钠	硝酸钙	析晶点/℃
序 号	1	15.0	85.0				77
	2	20.0	80.0				59
	3	20.6	61.8	17.6			45
	4	21.4	50.0	14.3	14.3		33
	5	18.3	55.0	15.6		11.0	36

从表9-39中的数据可见，添加硝酸钠、高氯酸钠和硝酸钙可明显地降低硝酸铵水溶液的析晶点。硝酸钙的加入可以增大硝酸铵等无机含氧酸盐在给定温度下的溶解量，降低析晶点，增大供氧并能促进乳化，促使分散相粒子微细化。

由于安全规程的要求和来源的限制，我国在乳化炸药中主要采用硝酸铵和硝酸钠混合氧化剂。

(2) 添加晶型改性剂。正如本书4.5.1小节所述，这类物质通常是水溶性的阴离子表面活性剂。其典型代表是：十二烷基硫酸钠（K12）、十二烷基磺酸钠、烷基萘硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠等。向乳化炸药中添加这类物质一方面可以改变硝酸铵等无机含氧酸盐的结晶性质，抑制其结晶的析出和增长；另一方面，阴离子表面活性剂（添加剂）与非离子表面活性剂（乳化剂）在溶液中形成混合胶团，乳化剂分子“插入”胶团中以后，使原来的阴离子表面活性剂的“离子头”之间的电性斥力减弱，再加上两种表面活性剂分子的碳氢链间的疏水作用，而较易形成胶团，混合溶液的临界胶团的浓度下降，同时两种表面活性剂在溶液表面吸附，表面张力降低，表面活性增高，打破了过饱和硝酸盐的溶解 $\rightleftharpoons$ 结晶平衡，使平衡向溶解方向移动。无疑，这些因素都会对储存稳定性有益。

上述物质共同作用于水相过饱和盐溶液之中时，能使析晶点降低到较低水平上。

(3) 适当选择水分含量。前述试验表明，乳化炸药的稳定性随着水含量的增加而提高。这是因为氧化剂盐的含量一定时，增加了水分含量，必然降低了氧化剂盐的析晶点。另一方面，由于水的蒸发潜热的影响，增加水分含量又必然导致体系能量的降低。因此，必须恰当选择水分含量，使其稳定性和能量及爆炸性能等均得到兼顾。一般地说，雷管敏感的乳化炸药，其水分含量以低于15%为宜，最好为10%左右。露天大孔径使用的非雷管敏感的乳化炸药，特别是可泵送的乳化炸药，其水分含量以低于20%为佳，最好是17%左右。

(4) 添加防冻剂。防冻剂通常是一些易溶于水的低相对分子质量的有机物，如甲酰胺、甲基溶纤剂等。向乳化炸药中添加2%~3%的这种物质可以显著降低体系的冻结温

度,特别能在低温下抑制无机氧化剂盐的结晶析出,提高乳化炸药的储存稳定性。

9.5.2 恰当选择油相材料控制外相的黏度

试验表明,油相材料的组成对于乳化液的稳定性是有影响的。因为界面膜的厚度和乳胶粒子的大小与乳化剂和油相材料的性质密切相关。另一方面,选择适当的油相材料使炸药的黏度增加,能够阻止分散相的聚结、分层和破乳,同时也可防止气泡的散逸,有利于炸药的稳定。在油相材料的选择过程中必须注意油相材料之间的匹配及其与乳化剂的匹配,如果油相结构与乳化剂主链结构相近或相似,则二者就有较大的亲和力,所形成的界面膜的强度和致密程度必然增大,使乳化炸药稳定性增强。这可从下列两个方面来考虑:(1)油相材料含有某些极性有机物,能在界面上与溶于水的表面活性剂形成界面“复合物”或是络合物,因而对乳化液的稳定性有利;(2)链长与黏度的影响,短链脂肪烃形成的乳化液总不如长链脂肪烃的乳化液稳定。例如,在乳化炸药的稳定性研究中,不同牌号的石蜡对稳定性的影响明显地反映了这种关系。又如,在水相、乳化剂和蜡含量不变的情况下,也可以清楚地考察出添加柴油和机油的不同影响,通常是添加柴油所形成的乳胶体老化最快,同时添加柴油和机油者次之,也不甚理想,只有添加机油所形成的乳胶体状态最好,存放时间最长。这就是说,在 W/O 型乳化炸药中不同品种的油相材料,由于其链长和黏度的不同,与乳化剂 Span-80 或其复合产品形成的乳胶体的稳定性是不相同的,因此要恰当选择油相材料的品种或黏度。

通常,某一乳化剂往往需要一些特定的燃料油与之相匹配。二者配用时,其乳化的叠加效果最显著。研究表明,对于乳化炸药这样一个特定的乳化体系和 Span-80 乳化剂来说,我国研究发现的复合蜡就是这种碳质燃料的典型代表,是乳化炸药专用的高效的有机燃料。已如前述,使用它与 Span-80 或复合产品相配用,只需要较小的搅拌强度就能形成稳定的乳胶体。如果使用普通的蜡、油、凡士林作连续相的话,凡是能增大液体燃料油黏稠度的燃料(如微晶蜡、石蜡等),均能提高乳化炸药的稳定性。但其含量又不宜过大,否则易发生老化现象。以单一的 Span-80 乳化剂为例,通常蜡与油之比以 3:1 ~ 2:1 为宜。蜡最好是普通石蜡和微晶蜡的混合物,石蜡与微晶蜡的比例最好是 5:1 ~ 4:1,而微晶蜡又以加工提纯的产品使用的效果最佳。

9.5.3 合适的乳化剂种类及其含量

一般地说,凡是 HLB 值为 3 ~ 6 的乳化剂,均能形成油包水型乳化液。从这一要求出发,在 W/O 型乳化炸药中,可供选择的非离子型乳化剂,特别是山梨糖醇酸酐类乳化剂的品种是很多的。其中一些主要品种已在本书第 4 章中作了叙述。

但试验表明,在工艺条件和含量相同的情况下,这些乳化剂的乳化效果是不相同的,有的形成的乳胶体比较稳定,有的稳定性较差。乳胶基质稳定性的差别,原因是多方面的,有的是因为 HLB 值不符合燃料油的要求,有的是因为其浓度不合适,有的则因为介质的性质和工艺条件不当所致。

研究表明,利用高相对分子质量的乳化剂来制备乳化炸药能够明显地提高乳化炸药的稳定性,例如聚异丁烯丁二酰亚胺高分子乳化剂。其良好的油溶性质和微乳化的优良性能,可形成均匀微细的乳胶粒子,同时这种乳化剂能形成乳胶粒子的立体保护膜。分析高

分子乳化剂的作用机理,其高相对分子质量的分子链结构、分子中的长链烷基是维持乳化液稳定的关键所在。正是因为这个在油膜中自由舒展的大分子链段牢牢地将油相中小分子物质吸附在自身周围,铺展在分散相微粒的外表,构成连续的坚韧的油膜,而且它不仅吸附在一个微粒表面,还可能吸附在二个或几个微粒表面,才使得分散相微粒间既间隔着封闭的油膜又受到长链烷基的束缚,从而表现出对乳胶粒子的立体保护作用。总之,高分子乳化剂能够提高乳化炸药稳定性的根本原因在于,一方面能够形成坚韧的乳胶粒子的油膜;另一方面其较长的分子链贯穿于数个乳胶粒子之间,形成立体结构,这种特殊结构的乳胶粒子既不易破裂,也不易聚结变大,保持着微观状态基本不变,从而使乳化炸药具有长期储存稳定性。另外,高分子乳化剂有效期和使用寿命比 Span-80 长,也是该类乳化炸药储存稳定性好的一个原因。

不过,也正是长链基团的存在,使得用高分子乳化剂制备的乳化液体系在受到剪切外力的作用时,因其具有较为坚固的立体构像而柔性不足,极易破坏体系类似凝胶的结构而出现破乳,这使得高分子乳化剂在连续式乳化炸药生产工艺中的应用受到限制。显然,没有过长的链段而又有一定的立体结构的乳化剂才是合理的选择。

另外,适当降低乳化剂的 HLB 值有利于提高乳化炸药稳定性。

正如前述,在工艺条件不变的条件下,Span-80 在乳化炸药中的含量不同,制备的乳胶体的稳定性也有差别。乳化剂含量增高时有利于提高其稳定性,但炸药成本要相应增高。其具体含量要根据体系的组分配比和连续相的种类而定。例如,使用普通的蜡和油的混合物作连续相时,Span-80 的临界用量为 0.8% ~ 1.0%,稳定用量为 1.2% ~ 1.5%。而使用复合蜡-2 作连续相时,其临界用量为 0.2% ~ 0.3%,稳定用量为 0.5% ~ 0.6%。尚应指出,使用有机胺硝酸盐,如甲胺硝酸盐、乙二胺二硝酸盐作氧化剂盐时,其 Span-80 的用量要相应提高 0.2% 左右。

一般地说,当表面活性剂浓度较低时,界面上吸附分子较少,界面膜的强度较低,其所得的乳化液稳定性也较差。当表面活性剂浓度增高至一定程度后,界面膜即由比较紧密排列的、定向的吸附分子组成,膜的强度相应较大,分散相液珠聚结时所受到的阻力较大,因此乳化液的稳定性较好。此外,处于界面吸附层中表面活性剂分子(或离子)与极性有机物(如,醇)相互作用,形成“复合物”,也会增加界面膜的强度。遵循上述规律,通常在乳化炸药制备中从三个方面来增加界面膜的强度:(1)添加足够量的乳化剂,以获得较佳的乳化效果;(2)添加适量的十二烷基硫酸钠或十二烷基醇酰磷酸酯等极性有机物,使其与 Span-80 等乳化剂相互作用,以形成复合膜,增加其强度;(3)选择链长和黏度合适的油相材料,适当延长乳化时间等。十分明显,界面膜强度的增加可以抑制无机氧化剂盐的析晶,防止油膜破裂,从而提高乳化炸药的稳定性。

研究表明,Span-80 中酯化物含量越高,乳化炸药的储存稳定性越好。这是因为乳化剂在界面上吸附时,定向排列成一种弯曲的界面膜,亲水基朝里,亲油基朝外,亲油基和亲水基分别与油相和水相的亲和能力越强,乳胶基质的稳定性越好。同时,由于乳化剂整个空间结构基本上是线性的,胶粒表面弯曲的结果导致油膜的外表面出现空隙,使其容易破裂,而亲油基的空间体积可弥补这一缺陷。另外,由于乳化炸药是一种高内相比的乳胶体系,油膜的厚度仅为其内相直径的几十分之一,乳化剂亲油基伸入油相的尺度有限,因而酯化物含量增加(亲油基的数量增加)可提高乳化剂的亲油能力。因此,选用酯化物含

量较高的乳化剂可增大乳化炸药稳定性。

在 Span-80 分子中引入有一定挠性的长链烷基基团,当乳化剂分子定向紧密排列于两相界面时,长链基团会弯曲伸向油相,这样便会在两个油酸分子间起到屏障的作用,从而使界面膜的致密程度增加,同时分子中的氮原子还可与水分子形成氢键,从而使得界面对水分子的驻留作用加大,促使稳定作用明显增强。

在使用技术得当的情况下,复合乳化剂对提高乳化炸药的稳定性,效果是非常显著的,并已经在乳化炸药中获得应用,是提高乳化炸药稳定性的重要技术途径之一。采用复合乳化剂可导致乳化剂分子间排斥作用降低,使分子排列更紧密,增加界面膜的致密性,形成定向排列的强度较大的复合界面膜,可使乳化炸药储存稳定性成倍提高。例如,早期的欧洲专利曾报道了一种两性高分子乳化剂,至少由两个或两个以上链段组成,两个链段中有一个只能溶于油相,而另一个链段只能溶于水相,每一链段的相对分子质量至少为 500。溶于水相的链段一般是聚乙二醇等二元醇类物质。为了获得较好的乳化效果,该水溶性链段约为共聚物总质量的 25%~30%,一般与普通油包水型乳化剂配合使用,据介绍用这种复合乳化剂制备的乳化炸药基质是一种具有无限的热动力学稳定性的微乳胶。美国的一篇专利也介绍了利用两性接枝型、嵌段型和支链型高分子乳化剂配合普通油包水型乳化剂可制造出微乳化炸药,这种炸药具有异常好的储存稳定性和很好的起爆感度。两性高分子乳化剂由于一链段溶于水相,另一链段溶于油相,在形成乳胶时,发挥了“立体”桥梁作用,明显地增强了乳胶的稳定性。

除了两性高分子乳化剂之外,利用含有双链的可聚合成高相对分子质量物质的乳化剂也能制备乳化炸药,这种乳化剂与普通乳化剂配合使用,将炸药的油水两相乳化,与此同时,乳化剂中的双链开始聚合,最后构成高相对分子质量的乳化剂的网状结构,乳化剂分子间被化学键连结起来,提高了乳胶粒子油膜的强度,保证了乳胶粒子的稳定性。

9.5.4 选择适当的添加剂

添加剂在不影响乳化炸药主要生产工艺的情况下可大大提高其稳定性、降低其析晶点、降低水溶液的表面张力,改善乳化效果、调节控制分散相水溶液的 pH 值,显著提高炸药爆破效果的作用。添加剂的选择必须考虑与乳化剂及油相材料的匹配问题。在实际生产中,添加剂根据不同的要求主要有:

(1) 添加适量的稳定剂。该物质分散到连续相或连续相与分散相的界面,能够以物理方式增强连续相或与分散相的界面,对分散相的聚结和合并有抑制作用,使 W/O 型乳胶基质的形态处于长期稳定的状态。正如前述,适量的固体粉末(一定的品种和细度)、大豆磷脂质、蜂蜡与硼砂的混合物等均是乳化炸药的有效稳定剂。因此,向乳化炸药中适量添加这些物质中的一种或几种就可以显著提高乳化炸药的储存稳定性。

该类物质与 Span-80 按一定比例复合使用,可形成较强的络合体,使原来分子间强烈的相互作用即界面张力降得更低,界面吸附增强,分子间排列更加紧密,增强了油膜的黏度和对水相的包覆强度。乳化作用时,互为补充促进,改善乳化性能,使形成的界面膜更不易破裂,液珠更不易聚结,从而获得稳定性较好的乳化液,使炸药的储存稳定性提高。例如,云南安宁化工厂将 Span-80 与某一乳化助剂按 2:1 的比例复合,用来提高 ARJ 型乳化炸药的稳定性,生产实践表明,采用该方法后乳化效果明显得到了改善,更易于乳化,

乳胶基质色深、透明、发亮，比不加乳化助剂时药态更稠，提高了药体硬度，对 Span-80 乳化剂的性能指标的要求不再苛刻，扩大了供应渠道。

(2) 添加乳化促进剂。高氯化的直链烷烃是乳化炸药中作用颇为显著的乳化促进剂，能够与其他表面活性剂在界面上紧密地定向排列，形成复合界面膜。表 9-40 的数据说明了高氯化烷烃的这种促进作用。

表 9-40 高氯化烷烃的乳化促进作用

组分 ^① 或项目	序 号			
	1	2	3	4
Span-80	1.4%	1.4%	1.4%	1.4%
高氯化烷烃(CERECLOR70L)	0%	0.2%	0.5%	1.0%
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.17	1.16	1.12	1.15
药卷直径/mm	25.4	25.4	25.4	25.4
温度/ $^{\circ}\text{C}$	7	7	7	7
最少起爆药	2.5g 高能炸药	No. 10 雷汞氯酸钾雷管	No. 6 雷汞氯酸钾雷管	电雷管
爆轰感度高低顺序	低←————→高←————→低			

①四个试样除高氯化烷烃的含量不同外，其水相和油相各组分及含量均相同。

表 9-40 所列的数据说明，添加少量高氯化烷烃就能使配方完全相同的乳胶基质质量变好，乳化炸药的爆轰敏感度提高，储存稳定期延长。在实际工作中，应尽量选用氯化程度高（不小于 50%）的烷烃。

(3) 添加极性有机物。经验表明，向乳化炸药中添加适量（0.5% ~ 1.5%）的极性有机物质（如十八醇），可以使体系的界面张力大为降低，乳化剂的活性得以增大，从而使乳化炸药的稳定性得到提高。

(4) 晶型改性剂。这类添加剂加入到硝酸盐水溶液中，与硝酸盐等共同作用，一方面能改变硝酸盐的结晶形状；另一方面与乳化剂在水溶液中形成混合胶团吸附在溶液表面，使得表面张力降低。这类物质通常是水溶性的阴离子表面活性剂，如水杨酸双胺、十二烷基硫酸钠（K12）、十二烷基醇酰磷酸酯（6503）、硅酸钠和石油黄酸钠等。

9.5.5 利用高分子技术提高乳化炸药的稳定性

9.5.5.1 概述

在乳化炸药的组分中加入聚合物单体，可在乳化液中形成较大型的分子结构，也有利于乳化炸药的稳定。根据添加方式不同又可分为在连续相、分散相和乳化剂中添加聚合物单体三种使用形式。例如，在乳化炸药制备过程中添加适当的高分子聚异丁烯，一方面可降低乳化炸药的生产成本，另一方面又能改善乳化炸药的外观状态质量，增加炸药的可塑性，同时又能提高乳化炸药抗水性能。近年来，人们又发现了这种高分子材料对乳化炸药的储存稳定性方面所起的重要作用。

有科研工作者将利用高分子材料或高分子聚合技术改进乳化炸药中油相材料的性质，提高乳化炸药的稳定性的方法称为高分子技术，包括高分子乳化剂、高分子添加剂、高分子反应与聚合等手段。报道称，高分子材料在乳化炸药油相材料中的应用是提高乳化炸药

稳定性的一条有效途径,以高分子材料为油相的乳胶基质,其油膜具有较高的机械强度。红外光谱显示,非极性有机溶剂不会破坏基本粒子外相油膜。

高分子技术在乳化炸药中的应用还表现在利用遥爪聚合物代替部分油相材料,在乳化过程中,加入交联剂,促使遥爪聚合物反应,形成交联的基质外相油膜,从而达到保护乳胶粒子,提高外相油膜机械强度之目的。当然这方面工作还必须进行深入研究,使遥爪聚合物与交联剂达到官能度的1:1反应,即遥爪聚合物要反应彻底,否则这种聚合物端基的活性会影响乳化炸药的储存稳定性。

9.5.5.2 在油相材料中使用的高分子材料

作为乳化炸药油相材料的成品高分子首推聚乙烯,它是最常见的一种高分子材料。欧洲专利报道了利用聚乙烯作为油相材料来制备乳化炸药,其相对分子质量约350~10000,软化点为60~100℃。实验表明软化点过低或过高,制出的乳化炸药储存稳定性不好,起爆敏感度低,如果这种聚乙烯仅是少部分代替碳质油材料,如占油相材料5%,制出的乳化炸药具有极好的柔顺性及低温储存稳定性。比单一聚乙烯作为油相材料制出的乳化炸药的综合性能要好,也比不加聚乙烯的炸药性能好。表9-41列出了作为油相材料的几种商品高分子材料对乳化炸药稳定性的影响。

表 9-41 高分子材料与乳化炸药性能关系表

性 能	环氧树脂 (8.0% ^① , 300~800 ^②)	不饱和树脂 (2.45%)	聚异丁烯 (3.5%, 500~140000)	石油树脂 (3.5%, 100~1400)	丁二烯树脂 (4.0%, 500~200000)	聚丁烯 (4.0%, 250~5000)	聚乙烯-乙酸乙 烯酯(0.7%,融 溶指数2~500)
起爆感度	2个月后 不可测	12个月后 不可测	No. 6 ^③	No. 6	No. 6	No. 6	No. 6
爆速 /m·s ⁻¹			4630	4770	4720	4780	4710
殉爆距离 /cm			2.5	2.5	2.5	1.5	2.0

注:表中数据是乳化炸药放置36个月后的测定结果。

①高分子材料占油相材料的百分比;②高分子材料的相对分子质量;③指6号雷管。

表9-42很好地反映了成品高分子材料对乳化炸药稳定性的贡献,并且以聚异丁烯、石油树脂、丁二烯树脂的性能最好。此外, α -烯烃聚合物或共聚物、戊二烯的聚合物或共聚物、脂环烃树脂等成品高分子材料,相对分子质量在300~30000范围内,也可作为乳化炸药的油相材料使用。

表9-42虽然表明不饱和树脂性能不及其他树脂,但这种树脂作为油相材料组分也还是可取的,通过树脂中双键的聚合,使得乳胶基质中乳胶粒子被聚合成网状的外相油膜紧紧地包裹住,乳胶粒子中的无机盐的结晶生长很难刺破这种油膜,从而保持乳化炸药基质的稳定。有人曾对作为油相材料的不饱和树脂进行过大量研究,发现最适用的树脂是多羟基羧酸和多元醇在150℃下酯化反应而得到的聚酯树脂,首选交联剂是苯乙烯单体,交联引发剂选用甲基乙基酮与萘甲酸钴、二甲苯胺组成的多组分超活化体系。利用这种树脂可制成块状的,或是粉末状的乳化炸药。应该看到:如果不饱和树脂聚合后形成刚性较强的高分子材料油膜,则这种油膜在乳胶基质的后处理中,不仅给处理带来困难,而且易被破坏。只有选用柔顺性较好的不饱和树脂才是真正可取的。

有些研究则不是直接利用成品的高分子材料,而是根据设计需要合成新的高分子材

料,将之作为乳化炸药的油相材料的添加组分来改进乳化炸药的性能。例如,利用苯乙烯、甲基丙烯酸酯的 $C_4 \sim C_{15}$ 烷酯(尤指甲基丙烯酸十二烷酯),以及甲基丙烯酸通过乳液聚合获得高分子乳化液,将这种高分子乳化液加入到油相材料中制备乳化炸药。在共聚物体系中,苯乙烯组成占 40% ~ 50%,甲基丙烯酸十二烷酯占 50% ~ 60%,这种共聚物的相对分子质量比较高,约为 $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$,添加量占全部炸药的 0.01% ~ 10%。通过这种高分子乳化液所制备的炸药最明显的优点是其有黏弹性,可置于潮湿的环境中,且这种黏弹性更便于包装。

也可以利用聚合单体如苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸酯类等作为油相添加组分直接加入到油相中,使其在乳化过程中引发聚合形成乳胶粒子表面的高分子膜,研究表明:这种方式能改善以液体石蜡作为油相材料的乳化炸药基质的外观状态。但效果不太理想,这可能与制造工艺等因素有关,也与聚合单体的聚合程度有关。引发单体聚合,但并不是每一个引发单体都能形成大相对分子质量的高分子链,由于齐聚物、低分子物的存在,使得乳胶粒子没有均匀的油膜,膜的强度不一,薄弱的部位不能有效地遏制无机盐的结晶生长。

9.5.5.3 在水相中使用的高分子材料

随着高分子技术在乳化炸药中应用的发展,已经不限于油相材料。在水相中利用高分子合成技术来解决乳化炸药稳定性也有所研究和应用。

选择某些在水中可溶而在油相中不可溶的高分子材料,例如聚丙烯酰胺类、聚(甲基)丙烯酸类等物质,溶解于水中后,将含有一定量引发剂的聚合单体加入到已完全溶解的水相中,迅速将此水相组分与油相组分混合乳化,在乳化过程中,利用乳化高温促使单体聚合,最终形成乳胶粒子中水的凝胶物,无机盐被分散在这凝胶物中,抑制无机盐的结晶生长。实验表明:以这种方法制出的乳化炸药基质在老化过程中,没有发现呈针状或棒状结晶的无机盐。但从内相结构看,由于形成的高分子凝胶是水溶的,因此它要占有一定量的水分,导致硝酸盐过饱和溶液的过饱和程度加重,从而促使硝酸盐结晶析出,这是矛盾的。因此,如何解决乳胶粒子中高分子物质对抑制硝酸盐结晶与促使硝酸盐晶析的矛盾,是水相中利用高分子聚合技术必须关心和进一步研究的问题。

9.5.5.4 高分子乳化剂

根据乳化炸药用乳化剂的油溶性特点,利用高分子材料制备乳化剂是高分子技术改进乳化剂性能的成功利用。例如,选用聚丁烯等通过化学反应引入亲水性基团就形成了高分子乳化剂。合成方法是将聚丁烯与酚通过付瑞德尔-克拉夫茨反应得到聚丁烯基酚,然后将长链酚与胺反应就引入了亲水基团。也有利用聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯等与马来酸酐反应制得长链琥珀酸酐,将这种长链酸酐与胺反应引入亲水基团。实验表明,利用这种乳化剂制备的炸药要比用 Span-80 稳定得多。同时还发现,利用聚丁烯基乳化剂,当采用有机微球作密度调节剂时,炸药的稳定性要高于无机微球密度调节剂,这可能是聚丁烯基乳化剂与有机微球表面有极好的吸附性,增加了乳胶粒子与有机微球的作用力,提高了稳定性。国内用于乳化炸药的丁二酰亚胺乳化剂就属于这类乳化剂。

高分子乳化剂由于相对分子质量大,亲水基和疏水基长度增加,分别浸入两相的长度增大,它能形成较厚的单分子膜吸附于界面,使乳化剂所形成的界面膜增强,对氧化盐颗粒的聚结起一种空间阻碍作用,所以炸药的稳定性得到大幅度的提高。

聚异丁烯琥珀酸酐和多元醇的化合物是一种新型高分子的酯类乳化剂。在使用过程中发现,其中聚异丁烯琥珀酸酐季戊四醇酯是一种较好的高分子乳化剂。在使乳化炸药提高稳定性和改善形态方面,它能够达到和双丁二酰亚胺相同的效果。另外,由于其呈中性(pH 值为6~7),在与硝酸铵等弱酸性物质接触时不分解出氨,而酰胺乳化剂通常呈偏碱性(pH 值为7~8),结果则相反。

表9-42 是使用几种高分子表面活性剂和 Span-80 乳化剂关于爆炸性能及储存稳定性的对比情况。

表 9-42 三级煤矿配方乳化剂的对比试验

项目名称	T-151	T-152	T-153	LR-10	Span-80
相对分子质量	1000 ~ 1500	2000 ~ 2500	3000 ~ 3500	2000 ~ 2500	400 ~ 500
可乳化性	良好	良好	良好	良好	良好
疏水基	≥ 1000	≥ 2000	≥ 3000	≥ 2000	≥ 200
储存稳定性/月	≥ 6	≥ 8	≥ 6	≥ 8	≥ 3

注: T-151—单丁二酰亚胺; T-152—双丁二酰亚胺; T-153—多丁二酰亚胺; LR-10—聚异丁烯琥珀酸酐季戊四醇酯缩合物。

9.5.6 利用凝胶化技术提高乳化炸药的稳定性

为了增加乳化炸药的硬度并提高稳定性,国外报道采用可交联聚合物,使乳化炸药形成类似水胶炸药的体型结构,如 EP 486, 612 和 US 5, 401, 341 两个专利均有报道。张现亭等人对多种聚合物(包括交联聚合物和不交联聚合物)在煤矿许用乳化炸药中的使用进行了试验。结果发现,采用可交联聚合物,炸药的体型结构变化特别明显,药体具有一定弹性,但成本偏高,对工艺要求也比较苛刻;采用不可交联聚合物,炸药的体型结构不太明显,但原材料易得,价格便宜,可增稠药体使药卷硬挺。

陈志刚等人将凝胶化技术引入乳化体系,将高分子和无机小分子添加剂混合后添加到乳化炸药中,分散于乳胶粒子外围形成凝胶网络结构,阻止和延缓了破乳,取得了良好的效果,本小节作一介绍。

样品进行高低温循环实验(−20℃ 冷冻 16h, 40℃ 恒温 8h 为一个循环),再采用 XSP-15 型光学显微镜(400×)进行观测,实验结果显示,新制的两种样品在显微镜下分布均匀,其中小于 1μm 的粒子约占 90%。不含上述混合添加剂的乳化炸药样品在高低温循环 6 次以上,显微镜下观测到粒子的大量聚结;而含有上述混合添加剂的乳化炸药样品,在高低温循环 20 次以后,才在显微镜下发现粒子的聚结。

采用透射电镜(JSM-35 型透射电镜),分别对不含和含有上述混合添加剂的乳化炸药进行观测,结果见图 9-47 和图 9-48。图 9-47 显示,不含上述混合添加剂的乳胶粒子分布形态和粒径大小,随自然储存期的增加发生了明显的变化。在储存初期,乳胶粒子呈六边形结构,堆积紧密均匀,粒径细小;到 3 个月以后基质中乳胶粒子基本遭到破坏,基质变白变硬。图 9-48 显示,含有上述混合添加剂的乳胶粒子大小及形态,在储存 6 个月之后仍然与储存初期一样,呈现紧密均匀的六边形堆积分布(基质外观柔软、有弹性),这表明上述混合添加剂的加入延缓了乳胶粒子聚结,延长了储存期。

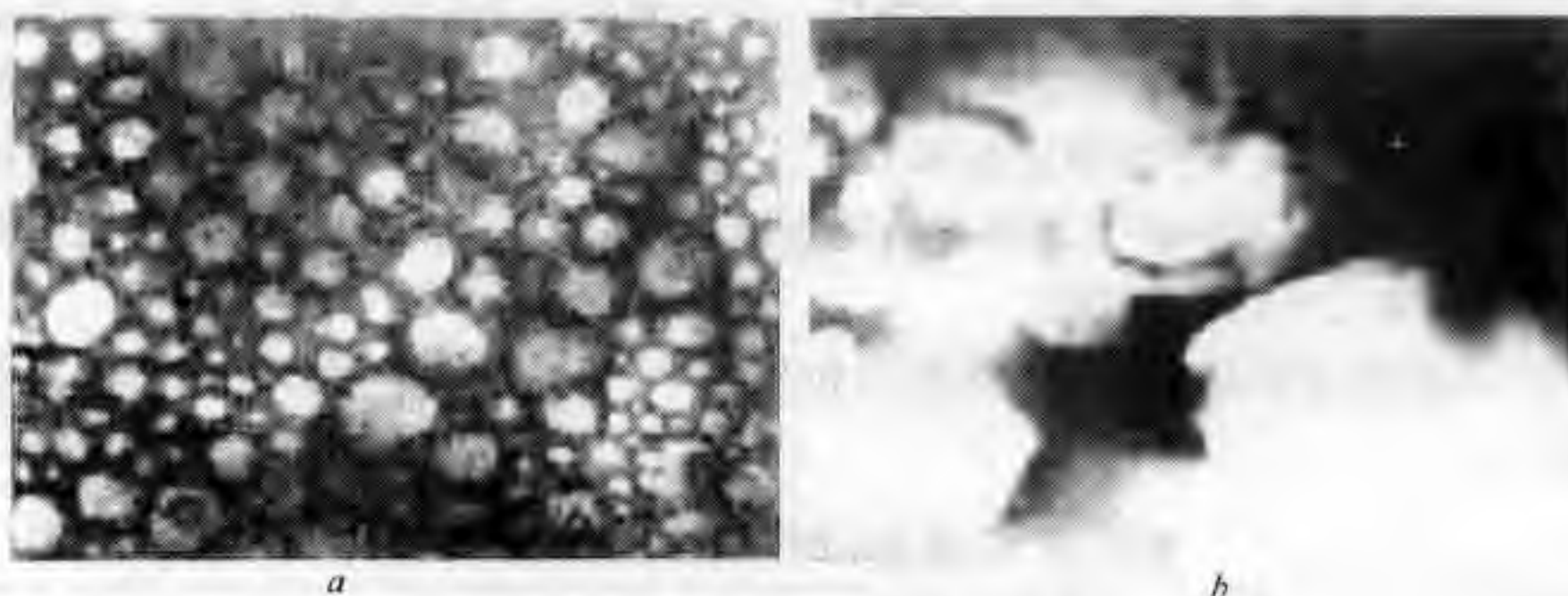


图 9-47 RJ1 基质的透射电镜照片
a—未放置 (12000 倍); b—存放 3 个月 (15000 倍)

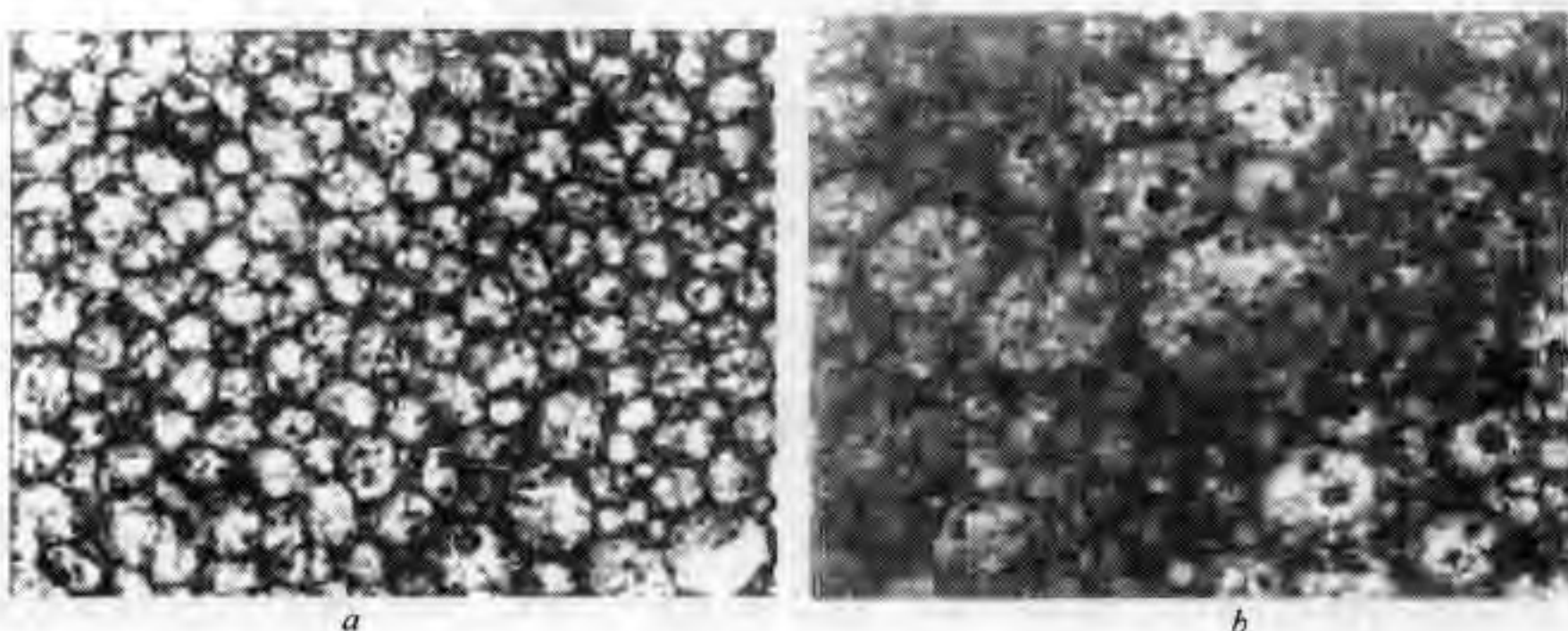


图 9-48 基质 GR1 的透射电镜照片
a—未放置 (9000 倍); b—存放 3 个月 (12000 倍)

图 9-49 是高低温循环次数与电导率测定结果。在同一实验条件下,蒸馏水和自来水的电导率分别为 0.0012S/m 和 0.086S/m 。从图中可以看到,不包含混合添加剂的乳胶基质,在经历 4 次高低温循环之后,即开始出现电导率突变;只包含高分子添加剂的乳胶基质,能经历的高低温循环次数明显上升,在经历 9 次高低温循环之后,开始出现电导率突变,而包含混合添加剂的乳胶基质即使经历 20 次以上的高低温循环,也未发生电导率的突变。

据介绍,上述混合添加剂的原料廉价易得。

9.5.7 稳定工艺条件

从本章第 3 节所述的工艺条件对乳化炸药稳定性影响的试验结果的叙述中不难看出,

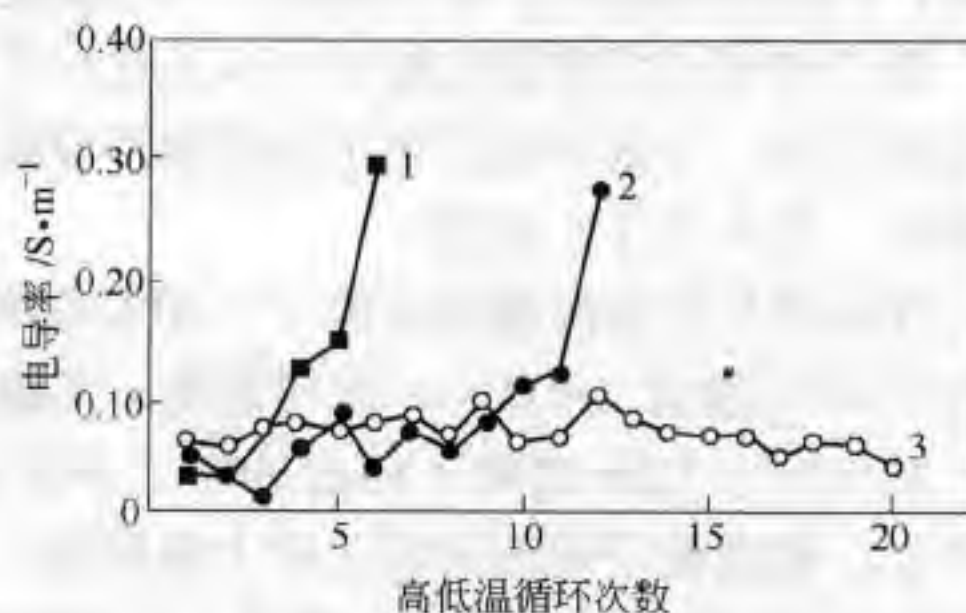


图 9-49 各乳胶基质的稳定性测试结果
1—不包含混合添加剂; 2—只包含高分子添加剂;
3—包含混合添加剂

工艺条件对乳化炸药稳定性的影响是相当显著的。乳化工艺参数（搅拌速度、剪切强度、乳化温度、乳化时间等）主要决定于生产设备及生产原料，其数值视具体情况而定。所谓稳定工艺条件是指在工业化生产过程中把影响稳定性的一些主要工艺条件保持一致，其主要技术措施大致有：

（1）加强设备维护，保持其运行正常，从而保持乳化、混拌的转速和剪切强度不变。适当地提高搅拌速度是提高乳化炸药稳定性的技术途径，但过高的搅拌速度并不利于乳胶体的稳定性。

（2）准确计量各种物料，尤其是水相和油相的混合速率要严格控制一致。

（3）乳化、混拌及装药的时间要尽量保持一致。

（4）密度调整剂的添加数量、时机和温度要控制均一。当采用化学物质充气的方法调整密度时，还要注意稳定气泡的时机与方法。当采用膨胀珍珠岩或树脂微球调整密度时，要恰当掌握珍珠岩或微球的混入时机，使其既保证珍珠岩不被粉碎，失去小气泡，又使乳胶不致破乳。生产实践表明，油、水相混合后物料温度有所上升，在搅拌及乳胶的输送过程中对乳化物料进行较大幅度的降

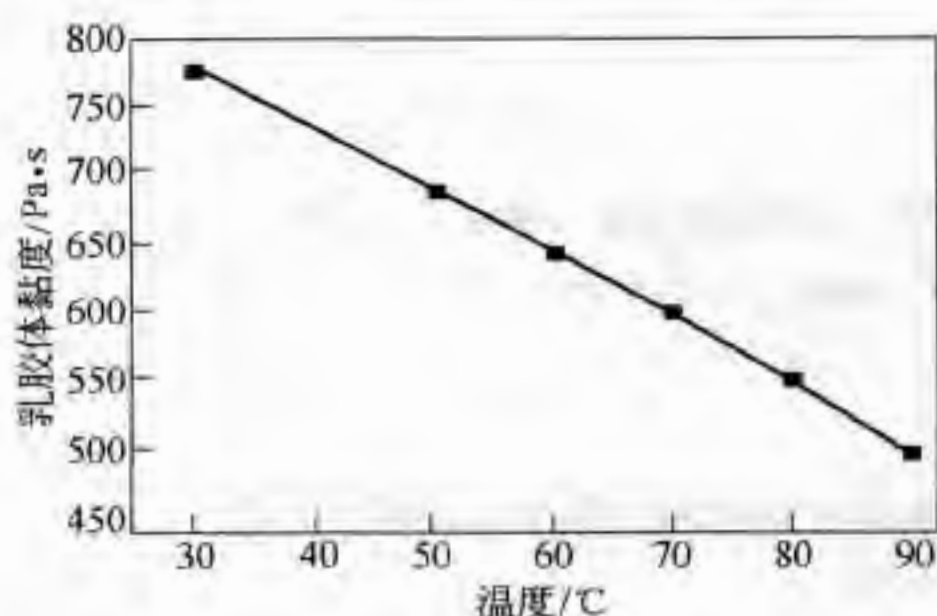


图 9-50 乳胶基质的温度与黏度的关系
(NDJ-79 型旋转黏度计测定)

温（40 ~ 60℃），再对其进行敏化可有效地防止乳胶粒子的聚结，有利于乳化炸药的稳定性。乳胶体的温度与其黏度的关系如图 9-50 所示，由于乳胶黏度较大较有利于炸药的稳定，因此温度的降低可提高炸药的稳定性。对于膨胀珍珠岩来说，当乳胶温度降为 70 ~ 80℃ 时混入的效果最佳，可以保证乳化炸药有相当长的储存稳定期。

参 考 文 献

- 1 杨卫东. 乳化炸药生产中有关问题的探讨. 西山科技. 2001 (1): 33 ~ 35
- 2 王波. 乳化炸药油相材料的研究. 矿业快报. 2002 (12): 5 ~ 7
- 3 Clowes G H A. J. Phys. Chem. 1916, 20: 407
- 4 Quincke G. Pogg. Ann. 1870, 139: 1
- 5 Donnan F G, Potts H E. Kolloid-Z. 1910, 7: 208
- 6 Bancroft W D. J. Phys. Chem. 1913, 17: 501
- 7 McC W C. Lewis. Kolloid-Z. 1909, 4: 211
- 8 Bancroft W D, Tucker C W. J. Phys. Chem. 1927, 31: 1680
- 9 Harkins W D. The Physical Chemistry of Surface Films. New York: Reinhold Publishing Corp. 1952, 83 ~ 91
- 10 Fisher E K, Harkins W D. J. Phys. Chem. 1932, 36: 98
- 11 Manegold E, Emulsionen. Chemie und Technik. Heidelberg: Strassenbau. 1952, 23
- 12 King A. Trans. Faraday Soc. 1941, 37: 168
- 13 Schulman J H, Friend J A. Kolloid-Z. 1949, 115: 67

- 14 Sumner C G. J. Appl. Chem. 1957, 7: 504
- 15 Moreno J M M, Catalina F, etc. Fette. Seife, Anstrichmittel. 1961, 63: 915
- 16 Schulman J H, Cockbain, Frans E G. Faraday Soc. 1940, 36: 651
- 17 Креинев Л Я, Соскин С. С. А. 68846, 43
- 18 Bether P. 北京大学化学系胶体化学教研室译, 乳化液理论与实践, 北京: 科学出版社, 1978
- 19 Bhatnagar S S. J. Chem. Soc. 1920, 117: 542
- 20 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984
- 21 Stokes G G. Trans. Cambridge Phil. Soc. 1851, 9
- 22 Greenwald H L. J. Soc. Cosmetic Chem. 1955, 6: 164
- 23 汪旭光. 金属矿山. 1983 (3): 10~16
- 24 卢简游, 等. 爆破器材. 1983 (3): 21~24
- 25 崔安娜, 等. 爆破器材. 1984 (1): 30~32
- 26 薛艳, 刘吉平, 欧育湘, 等. 乳化炸药储存稳定性研究. 火炸药学报. 1999 (3): 42~44
- 27 邵利. 乳胶基质对乳化炸药稳定性的影响. 煤矿爆破. 1994 (4): 6~9
- 28 P. Sherman. Research. 1955, 8: 396
- 29 郭素云, 等. 爆破. 1984 (2): 64~68
- 30 Bampffield H A, Morrey W B. Emulsion Explosives, Explosives Division CIL Inc. 1984: 1~5
- 31 尚昌华. 乳化炸药稳定性探讨. 爆破器材. 1991 (4): 18
- 32 田永驰. 膜模拟体系的光谱学研究: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 1988
- 33 景永德. 关于乳化炸药生产中有关问题的探讨. 煤矿爆破. 2000, 9 (2): 51~53
- 34 Teramoto M., et al. J. Chem. Eng. Japan. 1981, 14: 122
- 35 李清, 杨仁树, 田运生, 等. 乳化炸药溶胀过程的稳定性研究. 中国矿业大学学报. 1997, 26 (3): 54~57
- 36 方培基, 施燕支, 王尔监. 共聚物表面活性剂体系微观及宏观黏度. 物理化学学报. 1994, 10 (10): 936
- 37 赵剑宇. W/O 型乳胶粒子表面电性的研究. 云南化工. 1998 (2): 31~33
- 38 赵剑宇. 乳化炸药胶粒微电泳的测定 (一). 煤矿爆破. 1994 (3): 1~5
- 39 李清, 田运生. 乳化炸药的乳化剂界面活性研究. 工程爆破. 1997, 3 (3): 33~36
- 40 朱步瑶, 赵国玺. 化学通报. 1981 (6): 21~26
- 41 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1991
- 42 郭宝义, 张华. 提高乳化炸药稳定性几个途径的研究. IM&P 化工矿物与加工. 2000 (3): 7~9
- 43 杨仁树, 李清, 田运生, 等. 乳化炸药异常流变性与其微观稳定性的关系. 煤炭学报. 1997, 22 (2): 160~164
- 44 石坚. 关于乳化炸药的稳定性与乳化剂的关系. 煤矿爆破. 1995 (2): 26~27
- 45 宋锦泉, 汪旭光. 乳化炸药的稳定性探讨. 火炸药学报. 2002 (1): 36~40
- 46 董宝元, 钟吉智. 以 Span-80 为乳化剂的炸药贮存稳定性分析. 煤矿爆破. 2001 (3): 19~20
- 47 褚万伟, 李志武, 张茂煜. 复合油相材料的物化性质对乳化炸药性能的影响. 爆破器材. 2003, 32 (2): 9~12
- 48 张才福, 刘军. Span-80 示性值对乳化炸药质量的影响. 世界采矿快报. 2000, 16(10/11): 360~361
- 49 吴晓梦. 浅谈炸药乳化剂 Span-80 质量标准的修正. 矿冶工程. 2002, 23 (5): 19~20
- 50 施军, 俞峰. 适合 RT 型乳化炸药的乳化剂质量标准的研究. 爆破器材. 1995 (3): 1~3
- 51 简新春. 乳化剂对乳化炸药质量影响的试验研究. 金属矿山. 2003 (6): 16~17
- 52 韩学军. 油酸来源对乳化剂 Span-80 性能影响的研究. 爆破器材. 1997, 26 (5): 8~10

- 53 刘渊. 浅谈司本 80 皂化值对乳化炸药贮存稳定性的影响. 煤矿爆破. 1994 (4): 31, 38
- 54 舒清. 乳化剂结构与性能研究及其质量模型的建立. 爆破器材. 2002, 31 (6): 5 ~ 11
- 55 吕春绪. 乳化剂理论及其选择性研究. 爆破器材. 1995, 24 (1): 5
- 56 薛毅生, 曾世奇. M 系列商品乳化炸药及其丁二酰亚胺类乳化剂研究综述. 金属矿山. 1995(3): 5 ~ 11
- 57 杨忠, 郭玉民. 丁二酰亚胺对乳化炸药稳定作用的探讨. 煤矿爆破. 1996 (2): 21 ~ 23
- 58 徐国财, 康西鹏. 高分子材料对乳化炸药稳定性的影响. 煤矿爆破. 1996 (1): 11 ~ 13
- 59 Krishna V, Eieid J E, Swallowe G M. High-speed photographic Studies of Impact on thin Layers of Emulsion Explosives. Prope Explo. Pyro. 1984, 9 (2)
- 60 张少波. 提高乳化炸药耐压性能的探讨. 煤矿爆破. 1994 (2): 25 ~ 29
- 61 于德全. 硝铵析出对乳化炸药初始感度及质保期的影响. 煤矿爆破. 2004 (2): 16 ~ 19
- 62 姚干兵, 郭子如. 水对乳化炸药性能的影响. 煤矿爆破. 2002 (3): 1 ~ 5
- 63 北京矿冶研究总院等. 金属矿山. 1984 (11): 4 ~ 9
- 64 李世珍. 添加某些组分改进乳化炸药的性能. 煤矿爆破. 1997 (2): 22 ~ 24
- 65 林元杰. 爆破器材. 1984 (4): 14 ~ 15
- 66 U. S. P. 4138281
- 67 李雁云, 赵和平, 刘贵玘, 等. 影响乳化炸药性能稳定性生产因素探讨. 煤矿爆破. 1999 (1): 16 ~ 17
- 68 张茂煜. 搅拌浆对乳化炸药贮存稳定性的影响研究. 爆破器材. 1999, 28 (4): 9 ~ 14
- 69 于震江. 液体的搅拌. 北京: 化学工业出版社, 1987. 23
- 70 《化学工程手册》编委会. 《化学工程手册》第 5 篇. 搅拌与混合. 北京: 化学工业出版社, 1991: 277 ~ 279
- 71 芦成世. 空心玻璃微球及膨胀珍珠岩用于乳化炸药作密度调节剂的对比试验. 山西化工. 1995 (4): 17 ~ 20
- 72 朱建华, 顾定军, 王振锋. 发泡促进剂量对乳化炸药贮存性能的影响. 煤矿爆破. 1999 (3): 38 ~ 39
- 73 周世武, 杜华章, 杨国富. 憎水型膨胀珍珠岩在乳化炸药中应用研究. 荆门职业技术学院学报. 2000, 15 (3): 26 ~ 29
- 74 张立生, 王喜富, 赵丽杰. 浅析空心玻璃微珠在乳化炸药中的应用. 煤炭技术. 2001, 20 (9): 54 ~ 55
- 75 施军. 影响 RJ 型乳化炸药爆炸性能的因素分析. 火炸药学报. 1996 (4): 23 ~ 25
- 76 Hiemenz Paul C. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marsel Decker Inc, 1977
- 77 赖亚. 泡沫浮选表面化学. 北京: 冶金工业出版社. 570
- 78 (美) 贝歇尔. 乳状液理论与实践. 北京: 科学出版社. 1978
- 79 崔正刚, 等. 微乳化技术及应用. 北京: 中国轻工业出版社, 2001
- 80 滕威. 抗冲击钝化乳化炸药的研究. 煤矿爆破. 2005 (1): 5 ~ 8
- 81 Princen H M. Pressure / volume / surface area relationships in foams and highly concentrated emulsions: role of volume fraction. Langmuir. 1988, 4: 164
- 82 张茂煜. 水相析晶点对乳化炸药稳定性的影响. 爆破器材. 2003, 32 (6): 14 ~ 17
- 83 Princen H M. Osmotic pressure of foams and highly concentrated emulsions. 1. Theoretical considerations. Langmuir. 1986, 2: 519
- 84 汪旭光, 申英锋. 乳化炸药结构模型的计算. 爆破器材. 1998, 27 (3): 1 ~ 6
- 85 Wang Xuguang, Shen Yingfeng. Calculation of the model structure of emulsion explosive. Proceedings of the twenty-fourth annual conference on explosives and blasting technique. New Orleans, Louisiana USA, February 8 ~ 11, 1998
- 86 汪旭光, 申英锋. 乳化炸药结构与稳定性关系的研究. 中国工程科学. 2000, 2 (2): 24 ~ 29
- 87 赵剑宇. 乳化炸药胶粒微电泳的测定 (二). 煤矿爆破. 1994 (4): 2 ~ 5

- 88 (苏)波波夫 В Т. 化学中的静电. 洪福有译. 北京: 群众出版社, 1986, 7
- 89 Дерягин Б В, Кримова Н А. Смылга В П. Адгезия Твердых Тел. М. Наука. 1973, 28
- 90 Hiemenz Paul C. 著. 周祖康等译. 胶体与表面化学原理. 北京: 北京大学出版社. 1986, 482
- 91 [美] Paul C. Hiemenz. 胶体与表面化学原理. 周祖康等译. 北京: 北京大学出版社, 1986
- 92 张瑞华. 液态膜——膜技术的新发展. 化学通报. 1981 (5): 294
- 93 Matsumoto S, Kohda M, Nokashio F. J. Chem. Soc. Of Japan, 1983. (5): 731
- 94 R. 赞恩主编. 表面活性剂溶液研究新方法. 北京: 石油工业出版社, 1992. 320
- 95 宋家良. 乳化炸药的几何稳定性理论研究. 煤矿爆破. 2005 (4): 1~3
- 96 方云. 两性表面活性剂. 北京: 中国轻工业出版社, 2001, 2
- 97 宋敬埔, 吴红梅. 我国乳化炸药的研究近况及发展建议. 爆破器材. 2003, 32 (4): 5~10
- 98 王惠娥, 黄文尧, 孙继林. 煤矿许用型乳化炸药稳定性的探讨. 煤矿爆破. 2004 (4): 12~14
- 99 汪大立, 徐国财. 丁二酰亚胺乳化机理的探讨. 爆破器材. 1994, 23 (5): 1
- 100 徐国财, 郑正春. 乳化炸药稳定性的讨论. 爆破器材. 1997, 26 (2): 11~13
- 101 张现亭, 王胜震. 司本-80 乳化剂有关技术指标与乳化炸药稳定性的关系初探. 爆破器材. 1991 (3): 8~10
- 102 徐国财, 叶良彪. 乳化炸药中的高分子技术. 淮南矿业学院学报. 1994, 14 (3): 51~54
- 103 周贵忠, 等. 聚酰胺树形分子用作乳化炸药的稳定剂. 火炸药学报, 2001, 24 (4): 20
- 104 龙德权. 提高 ARJ 型乳化炸药储存稳定性的实践. 爆破器材. 2002, 31 (2): 10~12
- 105 张新海, 杨福春. 国外乳化炸药的发展状况及趋势. 爆破器材, 1994 (6): 12
- 106 吴龙样. 丁二酰亚胺的乳化作用与应用. 爆破器材. 1990 (5): 10
- 107 孙绩珍. 一起乳化炸药基质重大爆炸事故的教训和启示. 爆破器材. 1991 (5): 30
- 108 张现亭, 杜华善, 王作鹏, 等. 三级煤矿高分子胶状乳化炸药的研究. 2001, 30 (6): 5~9
- 109 陈志刚, 杨荣杰. 用高分子添加剂提高乳化炸药的储存稳定性. 北京理工大学学报. 1999, 19 (5): 651~655
- 100 刘宇新. 自冷却增安型高效连续乳化器的研究. 中国民用爆破器材学会第五届年会论文集. 苏州: 2000: 44
- 111 John S Manka. The Effect of Diesel Fuel Characteristics and Diesel Fuel Additives on Emulsion Explosive Stability. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. 2002, II: 283~292
- 112 Song J Q, Wang X G. Discussion on stability of emulsion explosives. Huozhayao Xuebao/Chinese Journal of Explosives and Propellants. 2002, 25 (1): 36~40
- 113 Johns M L, Hollingsworth K G. Characterisation of emulsion systems using NMR and MRI. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 30 March 2007, 50 (2, 3): 51~70

乳化炸药的应用实例

10.1 概 述

10.1.1 炮孔中的爆炸作用

众所周知，炸药是一类在外界能量作用下能迅速反应生成大量高温、高压气体的化合物或混合物。在工程爆破中，炮孔装药通常是由雷管、导爆索或中继药包（柱）来激发引爆的。

一般地说，在炮孔约束条件下，不同工业炸药的爆速通常变化于 $3000 \sim 8500\text{m/s}$ 之间。如此高速的爆炸变化，使炸药中的化学潜能迅速释放，密实的炸药瞬间（一般为千分之几秒）转化为具有极大压力的灼热气体，温度可上升到 4000°C 以上，作用于炮孔壁的压力可高达十万个大气压。单位时间内产生的总能量，即使在小直径的炮孔内也能达到 $2.5 \times 10^4 \Omega\text{W}$ ，它超过了目前世界上大多数现有最大发电站的功率。

炮孔压也被称作爆炸压，指的是炸药爆炸后膨胀气体对炮孔壁施加的压力。炮孔压是约束条件、爆轰气体量和温度的函数。通常认为炮孔压对于岩石的破碎和抛掷起着重要作用。例如，ANFO 虽然爆轰压较低，但却有较高的炮孔压，因此被大量地使用。因为炮孔压不能够直接测量，一般采用计算或水下爆炸试验进行估算。尽管岩石破碎过程的复杂性排除了用单一性质来评价一种炸药的可能，但是越来越多的爆破工程师采用炮孔压作为主要参数来预估炸药对岩石的破碎能力。

爆炸是以一种高速的冲击波波阵面向前传播的。当岩石受到很高的压力作用后，其炮孔附近的区域被粉碎，粉碎圈外的岩石处于巨大的切向应变和应力之中。研究表明，当冲击波到达时，其切向压力开始为正，而后迅速下降至负值（如图 10-1a 所示），即由压力变为拉力。冲击波的径向应力如图 10-1b 所示。炮孔附近（ $r=r_0$ 和 $r=2r_0$ ）的拉力甚至大于冲击波波前的压力，由于岩石抗拉强度小于抗压强度，因而最初裂缝主要在拉力作用下产生，并最终形成明显的径向裂缝。

在爆炸气体压力的作用下，初生的径向裂缝被扩大延伸，炮孔前方的岩石自由面发生变形而向前移动。无疑，当前方自由面向前移动时，压力被解除，同时在向自由面延伸的最初裂缝中增加了拉伸作用，然后发生岩石的完全松动，岩层断裂。十分明显，只有当抵抗线不太大的情况下，炮孔装药起爆后，炮孔前方抵抗线上的岩层方能自由向前移动，岩层才会断裂，每个炮孔的体积及其装药量也才会发挥最大的作用。这是爆破工作者在确定炮孔布置、炸药品种与装药量、起爆顺序等参数时，必须慎重考虑的。

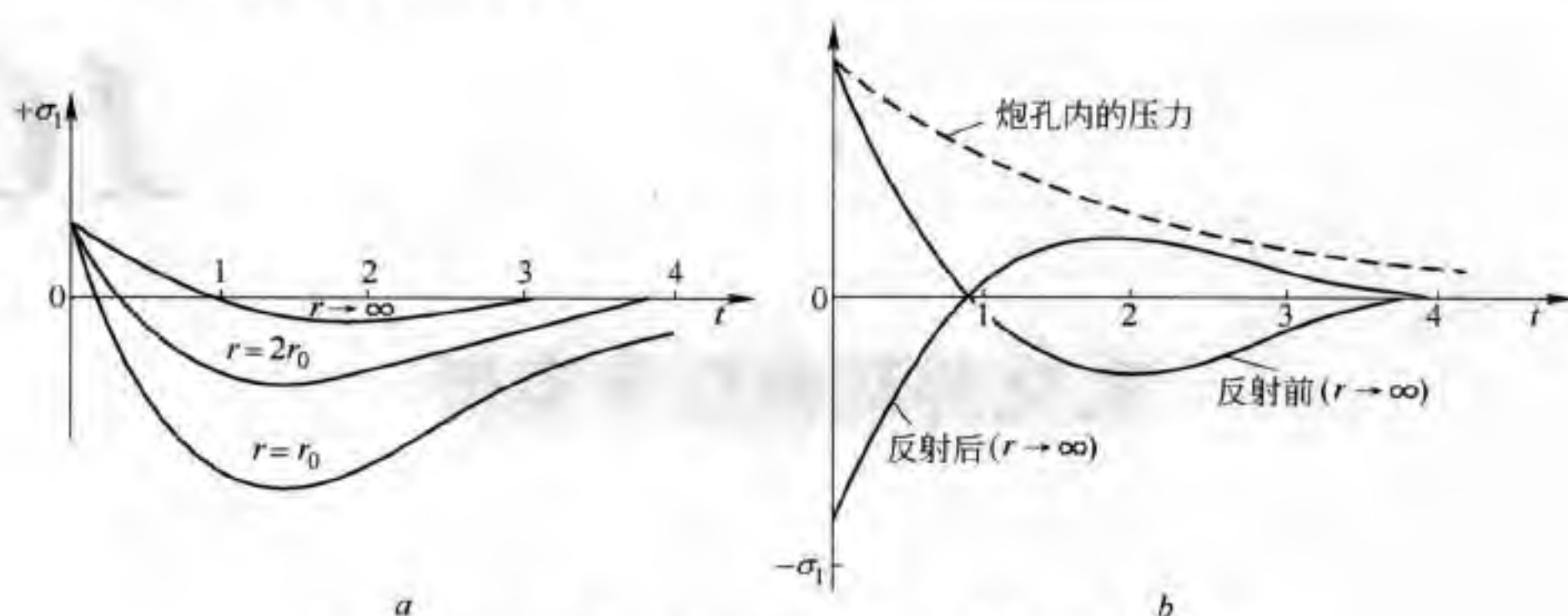


图 10-1 半径为 r_0 的圆柱状炮孔爆破产生的冲击波应力
a—反射前的冲击波的切向应力；b—冲击波的径向应力

10.1.2 最优爆破

为了建立一个选择炸药的经济依据，就必须对工程爆破的经济效果进行考虑。许多研究者曾在这方面作过大量的工作。根据麦肯齐 (Mackenzie) 的论述，爆破工作者的目标应当是使每吨产品的总费用达到最少。他在魁北克卡蒂尔矿业公司 (Quebec Cartier Mining Company) 研究出一种计算方法，其计算公式如下：

$$C_T = \frac{C_D + C_B + C_L + C_H + C_C}{P} \quad (10-1)$$

式中 C_T ——每吨产品总费用；

C_D ——钻孔费用；

C_B ——爆破费用；

C_L ——装载费用；

C_H ——运输费用；

C_C ——破碎费用；

P ——产品总吨数。

图 10-2 是麦肯齐所绘制的 C_B 与 C_T 之间的关系图。从最优值一点以左的曲线表明，随着爆破费用的增加可使产品总费用降低。较好的破碎块度会使电铲的装载效率提高，从而降低电铲和运输卡车的维护和修理费用，并提高破碎机的生产能力。麦肯齐正是通过使用高威力的炸药来获得这种良好的破碎块度的。

1980 年以来，著者曾在我国龙烟铁矿和凡口铅锌矿等矿山选择和使用乳化炸药进行了爆破实践，特别是采用 CLH 系列高密度乳化炸药进行球形药包分层爆破，其结果是破碎块度分布非常均匀，出矿量显著增加。也就是说，爆破费用虽然有所增加但产品的总费用获得非常明显的降低。

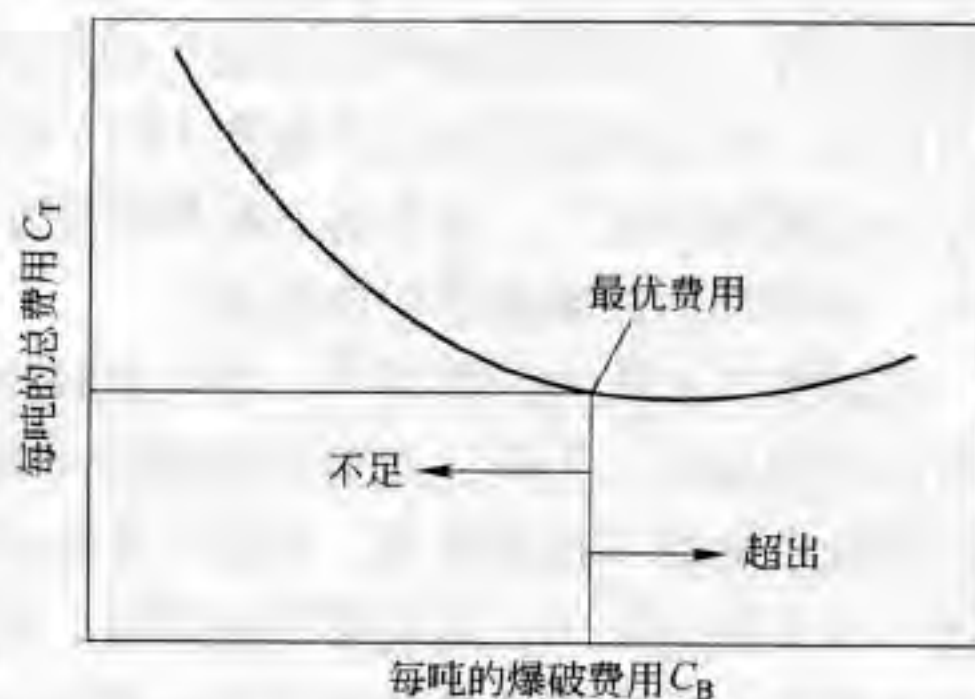


图 10-2 爆破费用与产品总费用的关系

从上述的最优爆破的讨论中不难看出：

(1) 爆破工作者只注意每千克炸药的价格是不够的，只有在炸药选择过程中将其利用作为选择因素，综合考虑最终成本才有意义。

(2) 为了获得最优爆破，爆破工作者必须根据爆破的具体条件对炸药作出恰当的选择。

10.1.3 影响乳化炸药选择的技术要点

正如大家所熟知的那样，目前世界上可供选择的炸药品种相当多。就是说，使用者能有较大的选择余地，但是炸药在成本、使用与运输方法、性能特点、包装方式、安全性等方面则有着颇大的变化。同时，由于工程爆破条件的多样性和复杂性，几乎所有的炸药品种都能找到它的特定用途。无疑，爆破工作者只有在对每一种炸药性能和爆破综合要求都熟知的情况下，才能对已知条件的爆破作业确定出最适用的炸药或几种炸药的组合，以实现最优爆破。

10.1.3.1 爆破方面

(1) 要求炸药与矿岩的特性相匹配。众所周知，炸药特性与被爆矿岩特性的良好匹配是获得满意爆破效果的重要条件之一。要求爆破的矿岩变化范围很广，从松软的成层页岩到非常坚硬整体的花岗岩。一般地说，对于软岩爆破宜选用一种低密度、低威力的乳化炸药；而对于坚硬难爆的矿岩通常需选用高威力、高爆速的乳化炸药。

(2) 破碎块度。合适的破碎块度取决于所采用的铲装、运输设备的类型与规格。例如，如果其他条件都保持一致，那么用 1m^3 电铲铲装所要求的矿岩破碎程度要比用 4m^3 电铲高得多。对于被爆矿岩和孔网参数一定的情况来说，破碎块度主要取决于炮孔装药的能量集中程度。经验表明，在有限的炮孔空间里炸药能量愈集中，爆破的破碎块度就愈小愈均匀。这种炮孔装药的能量分布可以通过炸药的威力和密度来控制。

(3) 炮孔直径。随着凿岩工具、爆破场地和爆破方法的不同，爆破炮孔的直径变化很大，从光面爆破的直径 25mm 炮孔到露天爆破的直径 380mm 炮孔。炮孔直径的变化影响所选用的炸药品种。一般地说，炮孔的直径越小，要求所用炸药的爆轰敏感度就越高。例如，露天大直径炮孔爆破通常选用乳化粒状铵油炸药，而小直径 ($\phi 25\text{mm}$) 的光面爆破一般选用传爆性能好的低密度乳化炸药。

(4) 最小抵抗线的变化。通常炮孔底部装药需选用高密度的散状乳化炸药，以有效地克服较大的抵抗线，避免产生根底，而炮孔柱状装药则一般使用低威力的乳化炸药，以避免装药过量。

(5) 炮孔含水量的变化。由于爆区地质条件的变化，爆破炮孔含水量的变化也是很大的，可能由满水变化到完全干燥。对于干孔可任意选用那些能与矿岩特性相匹配的炸药，无需考虑其抗水性能。对于含水量大的炮孔，一般宜选用密度大于 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的乳化炸药或浆状炸药。对于台阶爆破来说，含水量较少（如 $0.5 \sim 1.5\text{m}$ 深水）的炮孔可以选用乳化粒状铵油炸药，也可以在炮孔底部使用乳化炸药、浆状炸药等抗水型炸药，而上部装填普通铵油炸药或乳化（低含量的）铵油炸药。

10.1.3.2 炸药性能方面

实践表明，只有在对炸药性能的充分了解的基础上，才能比较恰当地选择和使用它

们。主要的炸药性能是：能量、密度、爆速、抗水性、允许承受水压、爆轰压和相对体积威力。

(1) 能量。一种炸药的能量或称威力是该炸药对周围介质做功能力的度量。炸药能量以两种不同的形式作用于周围的岩石，即爆轰压和炮孔压。爆轰压主要对岩石的最终破碎块度起作用；炮孔压是由膨胀的气体形成的，是一种比较慢的作用过程，主要引起岩石的位移。

一种炸药的能量大小可以用 cal/g 或 cal/cm^3 来表示。前者是绝对重量威力，而后者是绝对体积威力。体积威力是一种更为实用的能量概念，但是绝对体积威力的测量比较麻烦，因此在实际工作中通常采用相对体积威力来表示的。绝对威力为 739cal/cm^3 （当密度为 0.81g/cm^3 时）的铵油炸药被选作比较标准，即相对体积威力为 100。在这个标准下，不同的炸药具有不同的相对体积威力。通常，乳化炸药的相对体积威力变化于 100 ~ 190 之间，用于球形药包爆破的高密度乳化炸药，其相对体积威力可高达 210 ~ 230。

经验表明，选用炸药的相对体积威力越大，其爆破岩石的位移就越大，破碎块度越小。在位移和破碎块度均不能达到要求的情况下，爆破工作者有如下两种选择：其一，减小孔网参数以增加赋予每立方米岩石的能量；其二，选用高能炸药，而不改变孔网参数或炮孔直径。这样就需要考虑钻孔成本、炸药成本和生产成本间的综合平衡及这些因素间的相互作用。在许多情况下，选用具有较高相对体积威力的炸药所引起成本的稍微增加，往往会带来大得多的经济效益。

(2) 密度。炸药的密度通常以 g/cm^3 表示。在硬岩爆破中、克服大抵抗线和球形药包爆破中，往往需要使用高密度炸药，以获得比较好的破碎效果。为了得到较均匀的炸药作用力的分布，有时又采用低密度炸药与高密度炸药的组合装药。对于小抵抗线爆破和软岩爆破，选用一般廉价的低密度炸药就足够了。乳化炸药有着相当宽的密度变化范围（ $0.9 \sim 1.35\text{g/cm}^3$ ，特殊需要可高达 $1.35 \sim 1.55\text{g/cm}^3$ ），为爆破工作者按需要灵活选用提供了方便。

考虑炸药密度的另一个重要方面是因为它表示了炸药在水孔中的沉降能力。为使炸药在清水中能迅速沉降，选用的炸药的密度至少应有 1.1g/cm^3 。然而，炮孔积水常常含有相当多的悬浮泥沙，一般需选用较高密度的炸药，以获得有效的沉降速度。

(3) 爆速。爆速是爆破工作者选用炸药的一个重要标准。有人认为，在选用炸药时，炸药的阻抗与有关岩石阻抗的匹配是必须考虑的因素。炸药的阻抗是爆速和装药密度的乘积，而岩石的阻抗等于岩石中的波速乘岩石的密度。如果炸药的阻抗等于或稍大于岩石的阻抗，那么就能获得比较好的爆破效果。

作为实际工作中的一种标准，低爆速的炸药宜用于软岩爆破和光面爆破，高爆速炸药宜作硬岩爆破之用。在有裂隙的砂岩、花岗岩和顶板岩石的爆破中，高爆速的炸药一般产生比较好的破碎效果，因为在能量通过裂缝损失之前，高的爆轰压早已开始了岩石的破碎过程。在页岩、软砂岩和某些石灰岩的爆破中，低爆速炸药常常给出较满意的效果。

(4) 抗水性。正如前述，在有水的炮孔中使用，抗水性是必须考虑的重要因素。通常炸药的抗水性既取决于炸药本身，也取决于包装，或是两者的联合。例如，乳化炸药、浆状炸药、胶质炸药都有着良好的抗水性能，适用于水孔爆破。多孔粒状铵油炸药没有抗水性，当向其中加入一定比例的乳胶后，就有了一定的抗水性，随着添加的乳胶比例不断扩

大,其抗水性能也相应增强。如果这种乳胶铵油炸药掺和产品再辅以适当的防水包装,也可以用于水孔爆破。

尚需指出,在较深的水下爆破时,还应考虑较高的水压可能引起炸药爆轰敏感度的降低,甚至拒爆的问题。胶质炸药和乳化炸药(特别是含玻璃微球者)具有相当高的承受水压能力,可以满足日常爆破作业的需要,而无需采取特殊措施。

10.1.3.3 起爆方面

起爆药包(柱)的种类和大小主要取决于被起爆药柱的爆轰敏感度,可以从1只8号工业雷管、导爆索变化为一定数量(如200g、500g、1000g或更大一些)的高能炸药。经验表明,起爆药包与炸药的良好匹配与否直接影响着爆破效果。

起爆药包的选择应考虑如下的因素:良好的抗水性能;适宜的起爆敏感度;高的爆轰压;与炸药柱相适应的直径。

由于起爆药包常常用于有水炮孔,所以它的抗水性能应优于被起爆的炸药。铸状的黑索今-梯恩梯或梯恩梯药柱、胶质炸药、雷管敏感的乳化炸药都具有良好的抗水性能。这些起爆药也都有较适宜的爆轰敏感度,一般均能为1发8号工业雷管或适量的导爆索所引爆。当选用浆状炸药作为起爆药包时,要适当考虑温度对其敏感度的影响,特别是在低温下使用时尤应注意。

爆轰波由起爆药包传递至炸药柱主要是通过高的爆轰压和适当的药包直径的结合来实现的。胶质炸药、铸状药柱和乳化炸药都能产生作为起爆药包所需要的高的爆轰压。图10-3中的曲线表示了起爆药包直径对铵油炸药起爆的影响。它清楚地说明,要根据炮孔直径(即药柱直径)的大小来选择不同尺寸的起爆药包,以获得最佳的起爆效果。

在大直径深孔爆破中,往往需要采用两种起爆药包的组合,即采用一个小直径的铸状黑索今梯恩梯或达纳迈特药包作为主起爆药包,在其周围放置一定数量的高爆速的乳化炸药作为辅助起爆药包,从而使起爆药包与孔壁相耦合。这样既消除了小直径起爆药包与大直径炮孔配合不当的影响,又促进了最大爆轰压的传递。

10.1.4 在井巷掘进掏槽爆破作业中反向起爆的优越性

在井巷掘进爆破作业中,人们往往利用预留的空炮孔形成局部自由面,来达到掏槽的目的。但是人们发现在直线掏槽的情况下,如果空炮孔的直径与装药炮孔的直径相同,且采用正向起爆方式,掘进工作面的炮孔利用率很低。分析后认为,在上述情况下出现炮孔利用率低的主要原因是,乳化炸药的爆炸威力较低,致使掏槽孔爆破后没有按要求形成预

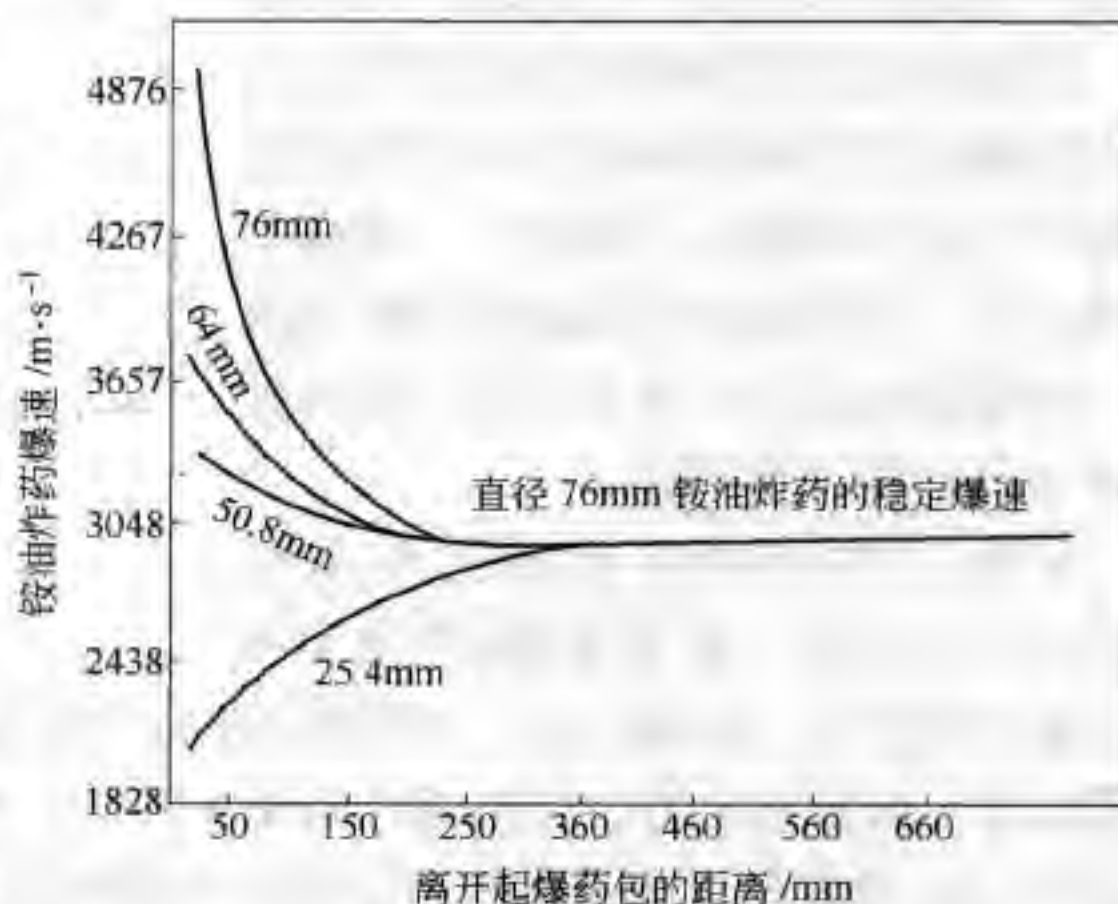


图 10-3 起爆药包直径对铵油炸药起爆的影响
(铵油炸药药柱的直径为 76mm(3in);起爆药包的爆轰压 24GPa)

期的槽腔，进而影响到掘进工作面其他炮孔的爆破质量。

反向起爆即孔底起爆，总是被推荐使用的，以保证最大的约束条件和把产生飞石与空气冲击波的可能性减到最小。由于起爆药包的爆轰压比炮孔装药的爆轰压大得多，因此孔底起爆还有利于克服底部抵抗线，消除根底。实际上，在每一个炮孔中应在炮孔装药的底部和上部各放置一个起爆药包，既有利于克服抵抗线，又防止爆轰传递的中断。

徐国元等人研究了直线掏槽爆破中同段反向起爆的爆破效果，并作了理论分析。结果表明，采用同段反向起爆技术极大地改善了直线掏槽的爆破质量，有助于合理利用乳化炸药的能量。在湖南某矿山不同的掘进工作面，多次取得炮孔利用率超过 95% 的爆破效果。以下介绍试验情况，并分析爆破作用。

10.1.4.1 试验情况

该矿井绝大多数试验地点的岩石为中等或中等硬度以下的灰岩，还有一部分为火成岩，这两类岩石的可爆性比较差。试验时掏槽孔的典型布置方式如图 10-4 所示。参照相关文献对炮孔的分类方法，即按照掘进工作面各炮孔的不同作用，将炮孔划分为掏槽孔、辅助孔、崩落孔和周边孔。不同规格的掘进断面的辅助孔、崩落孔和周边孔有所不同，故在图 10-4 中只标出了掏槽孔。

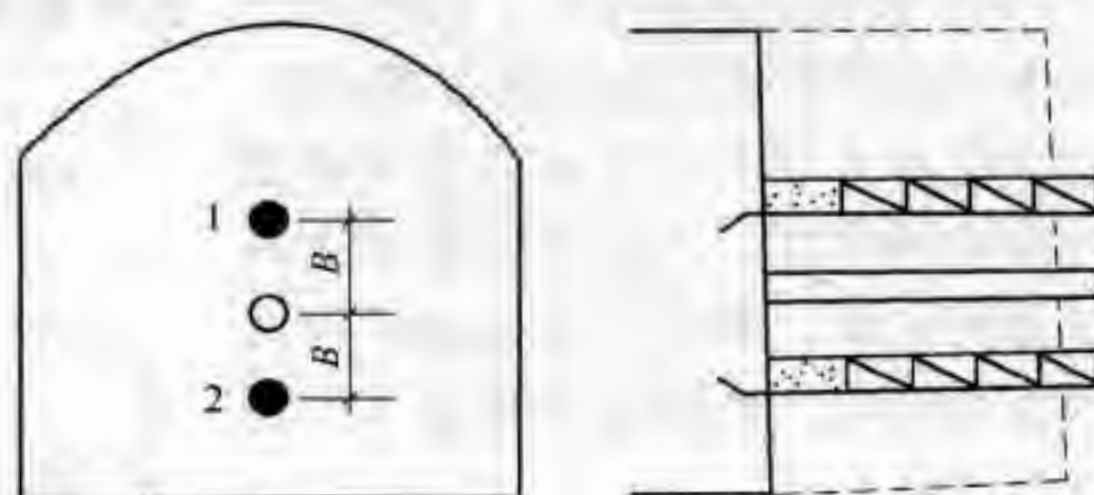


图 10-4 掏槽孔布置

○—空孔；●—掏槽孔。炮孔间距 $B = 9 \sim 10\text{cm}$

掘进工作面的所有炮孔均采用 $\phi 38\text{mm}$ 钎头钻凿。雷管选用国产非电导

爆管毫秒雷管第二系列产品。炸药为该矿自产的乳化炸药，所有的炮孔采用反向起爆，用炮泥堵塞，堵塞长度约为炮孔深的 20% ~ 30%。两个掏槽孔装第一段雷管，其他炮孔装第 2 段至第 10 段雷管，试验获得的技术经济指标列于表 10-1。由表 10-1 可知，炮孔利用率是相当高的。

表 10-1 乳化炸药直线掏槽现场爆破试验结果

岩石类型	断面规格 /m ²	炮孔深 /m	平均孔数 /个	槽数/个	进尺/m	炮孔利用率 /%	炸药单耗	
							/kg · m ⁻³	/kg · m ⁻¹
灰 岩	2.4 × 2.7	1.8	28	24	42.09	97.4	2.9	18.8
火成岩	2.4 × 2.7	1.95	21	28	54.5	99.8	1.94	12.58
灰 岩	1.5 × 1.8	1.8	18	2	3.6	100	4.32	11.67
灰 岩	2.4 × 2.7	1.8	28	5	9.0	100	3.01	19.5

10.1.4.2 爆破作用机理分析

由图 10-4 可知，同段反向起爆直线掏槽，实质上是以相对于空炮孔呈对称排列的两个炮孔都装第一段雷管，反向起爆，将设计槽腔范围内的岩石破碎，并尽可能地抛出所有的岩碴，为后继炮孔的爆破创造自由面或弱面，从而达到提高掘进工作面炮孔利用

率的目的。

传统的观点认为,柱状药包爆炸后在介质中激起的爆炸应力波(一定范围内表现为冲击波)为柱形波。但是,近些年来的研究工作已经证明,柱状药包爆炸后在介质中激起的爆炸应力波的波阵面是一个与起爆点位置、炸药及介质性质等因素密切相关的非柱状空间几何体。单个柱状药包反向起爆后,在岩体中激起的爆炸应力波波阵面的传播形式如图10-5所示。

根据图10-5,可以确定下面两个参数:

$$\Delta t = [(L\eta)/D] \times 10^{-3} \quad (10-2)$$

$$\alpha = \tan^{-1}\left(\frac{C}{D}\right) \quad (10-3)$$

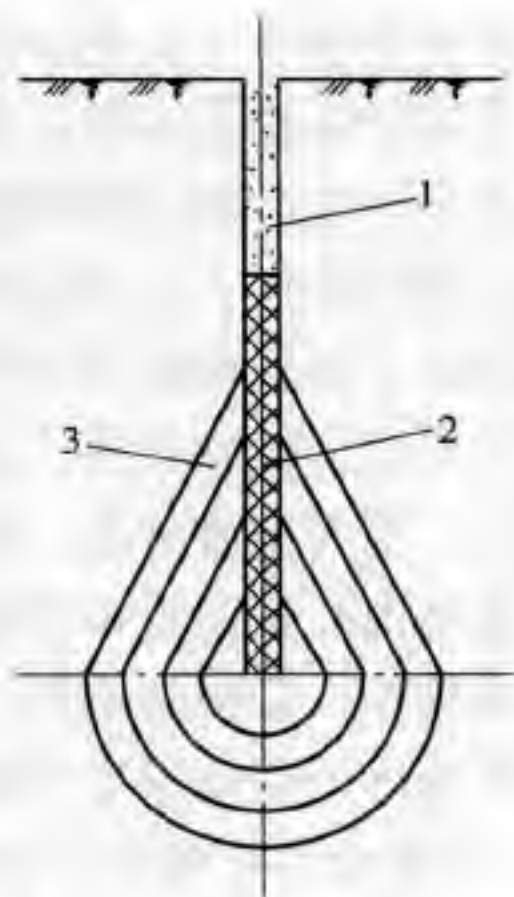


图10-5 柱状药包反向起爆爆炸应力波示意图

式中 Δt ——爆轰波从起爆点传至药包与堵塞交界面的时间, ms;

α ——爆炸应力波波阵面与炮孔轴线夹角的近似值, ($^{\circ}$);

L ——炮孔深度, m;

η ——炮孔和装药系数, %;

D ——炸药爆轰速度, m/s;

C ——岩石中纵波的传播速度, m/s。

1—炮泥; 2—药包; 3—应力波

采用反向起爆的炮孔装药,爆轰波衰减速率和炮孔压下降速率都相应减慢。因而,在其他条件相同的情况下,对于柱状药包爆炸有效作用范围内的任一点 P ,爆炸应力波波幅衰减程度相应减弱,正压作用时间相对延长。令 I_1 、 E_1 分别表示正向起爆时 P 点的冲量密度和能量密度, I_2 、 E_2 分别代表反向起爆时同一点的冲量密度和能量密度,则有:

$$I_1 = \int_0^{\tau_1} \sigma_1(t) dt < I_2 = \int_0^{\tau_2} \sigma_2(t) dt \quad (10-4)$$

$$E_1 = \frac{\int_0^{\tau_1} \sigma_1^2(t) dt}{\rho C} < E_2 = \frac{\int_0^{\tau_2} \sigma_2^2(t) dt}{\rho C} \quad (10-5)$$

式中 $\sigma_1(t)$ 、 $\sigma_2(t)$ ——分别表示柱状药包正、反向起爆时在 P 点激起的爆炸应力波函数;

τ_1 、 τ_2 ——分别代表 $\sigma_1(t)$ 、 $\sigma_2(t)$ 的压力作用时间;

ρ ——岩石的密度;

C ——意义同式 (10-3)。

由式 (10-4) 和式 (10-5) 可知,在其他条件相同的情况下,单孔反向起爆时爆炸能量用于破碎岩石的潜力更大一些。对于掏槽孔用炮泥堵塞段位的岩石,当 $C > 0$ 时,反向起爆时在上述区域出现爆炸应力波的叠加作用,有利于岩石的破碎;但是在正向起爆时,

就不存在这种应力波叠加的破岩条件。

当两个掏槽孔同段反向起爆时,设计槽腔范围内的岩石破碎条件得到进一步改善。这是因为相对先起爆的掏槽孔爆炸产生的准静应力状态有助于改善另一个掏槽孔作用范围内的岩石破碎条件。使得相对后起爆掏槽孔与空孔之间的岩石的破碎变得更容易些,这样就相对缩短了空孔两侧的两个掏槽孔爆破因起爆延期误差而产生的时差,有利于两个掏槽孔之间形成联合抛碴作用。这样就克服了乳化炸药因爆炸威力相对较低,而在抛碴方面存在的不足。更为重要的是,两个掏槽孔均采用反向起爆,掏槽孔与空孔之间的岩石单元的破碎趋势是由孔底向孔口方向发展,炮泥冲出的时间相对延迟,爆生气体大量外泄的时间也相应地延长,为抛碴聚积了能量。当设计槽腔范围内的岩石破坏后,槽腔内的岩碴在两个掏槽孔爆炸产生的爆生气体联合作用下,形成形如其间充满高压爆生气体的多级“岩石活塞”,最终借助于爆生气体和自身贮能的作用,从孔口至孔底相继被抛出,为辅助孔、崩落眼及周边孔的爆破创造条件。

10.2 在露天爆破作业中的应用

10.2.1 乳化炸药袋装品或散装品在龙烟铁矿等露天矿的应用

10.2.1.1 爆破的地质概况

龙烟铁矿公司近北庄露天矿是小型露天铁矿,采剥工作仍限于在接近地表的岩层中进行。矿床属鞍山式铁矿,矿体由多层、薄层矿体组成,形状不规整,这一点造成了爆破炮孔布置和施工的复杂性。矿石为磁铁矿,次之为假象磁铁矿;岩石主要为斜长角闪片麻岩、黑云母角闪片麻岩等。由于接近地表,矿岩节理裂隙发育、破碎明显,矿石和岩石的可爆性较好。矿岩的物理力学性质列于表 10-2。

表 10-2 近北庄矿的矿岩物理力学性质

矿岩种类	垂直抗压强度/kPa	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	松散系数	节理裂隙
矿 石	136416	3.32	1.5 ~ 1.7	发 育
岩 石	105546	2.6	1.5 ~ 1.7	发 育

10.2.1.2 EL 系列乳化炸药的品种与主要性能

龙烟铁矿公司 201 炸药厂是我国第一座年产千吨级的乳化炸药工厂,主要生产各种牌号的 EL 系列乳化炸药,这些品种乳化炸药的主要性能和用途列于表 10-3。其包装规格有小直径($\phi 20 \sim 40\text{mm}$)的药卷品、中等至大直径($\phi 60 \sim 150\text{mm}$)的袋装品、乳胶基质与粒状铵油炸药的掺和产品、不粘袋的乳化炸药散装品。龙烟铁矿公司各矿山均使用矿山炸药厂自己生产的各种牌号的 EL 系列乳化炸药,其中黄田、庞家堡两个地下矿山主要使用 EL-102 乳化炸药药卷品,适当搭配 EL-101 和 EL-103 乳化炸药药卷品;近北庄露天矿 1983 年以前主要使用袋装品和不粘袋的散装品,1984 年初开始使用乳胶与多孔粒状铵油炸药掺和产品,以 1kg 圆柱状的 EL-102 乳化炸药药包作为起爆药包。这里叙述的是该露天矿使用袋装品和不粘袋的散装产品的情况。

表 10-3 EL 系列乳化炸药的主要品种与用途

性 能		品 种 牌 号							掺和产品
		EL-101	EL-102	EL-103	EL-104	EL-105	EL-106	EL-107	
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		1.05 ~ 1.31					1.15 ~ 1.35	1.35 ~ 1.55	
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$		4000 ~ 4500						4500 ~ 5500	
猛度/mm		16 ~ 19							
殉爆距离/cm		10 ~ 14							
临界直径/mm		12 ~ 16						60	
抗水性能		极 好						极 好	
机械 感度	撞击感度	$\leq 8\%$						≤ 16	
	摩擦感度	0%						≤ 4	
有毒气体生成量 $/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$		22 ~ 29						<30	
储存期/月		≥ 6						≥ 6	
主要用途		(1) 地下采掘各种爆破作业; (2) 露天采剥各种爆破作业; (3) 光面与预裂爆破; (4) 有水孔或水下爆破作业; (5) 地震勘探、油井压裂等爆破作业					露天大孔 径爆破 作业	(1) VCR 方法爆破; (2) 坚硬难爆矿岩 的大孔径爆破; (3) 球形药包爆破	大直径 炮孔爆 破作业

10.2.1.3 爆破参数

该露天矿的台阶高度为 10m，使用潜孔钻机钻凿倾斜炮孔，炮孔直径为 150mm，倾角一般为 $72^\circ \sim 74^\circ$ 。该矿以前一直使用 2 号岩石硝铵炸药，其孔网参数为 $4\text{m} \times 4\text{m}$ ，底盘抵抗线一般不超过 5.0 ~ 5.5m。在使用乳化炸药初期，常常沿用原孔网参数，爆破的爆堆往往过宽，不利于铲装。使用散装乳化炸药产品后，提高了每米炮孔装药量，同时相应地将孔网参数扩大为 $4.5\text{m} \times 5\text{m}$ ，底盘抵抗线增加到 6.5 ~ 7.5m，超深一般仍然保持为 1.7 ~ 2.0m，依然不出现根底大块，保证了良好的爆破效果。

10.2.1.4 装药与起爆

根据该露天矿爆破的具体情况，采用乳化炸药的连续药柱，其装药结构如图 10-6 所示。由于 EL 系列乳化炸药的能量密度可以方便地进行人为地调整，因此根据不同的条件分别采用高密度乳化炸药产品、低密度产品或是两者的组合装药。这样增大了克服底盘抵抗线的能力，有利于改善爆破质量。

该矿使用乳化炸药爆破时，其充填高度一般不小于 4 ~ 4.5m。使用结果证明，这样的充填高度是适宜的。根据观测统计分析得知，当孔网参数为 $4\text{m} \times 4\text{m}$ 时，前排炮孔充填高度以不小于 3.5m，后排炮孔不小于 4m 为宜；当孔网参数为 $4.5\text{m} \times 5\text{m}$ 时，前排炮孔充填高度以不小于 4m，后排炮孔以不小于 4.5m 为宜，充填均采用潜孔钻机的凿岩粉。

起爆药包系采用质量为 1kg、密度为 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 的 EL-102 或 EL-103 乳化炸药药包，每个炮孔一般放置两个起爆药包，其放置位置如图 10-6 所示，一个置于孔的下部距孔底

约一个超深的位置上,另一个置于药柱 2/3 高度的位置上。应用电雷管起爆网路,延时间隔时间为 20ms。爆破实践证明,该起爆系统是安全可靠的。

10.2.1.5 爆破效果分析

一般地说,较高密度的散装乳化炸药在露天矿使用,其炮孔直径越大,优越性越突出。尽管近北庄矿的炮孔直径较小($\phi 150\text{mm}$),EL 系列乳化炸药的使用结果表明,其爆破效果是比较好的。改用乳胶与粒状铵油炸药掺和产品后,其经济效益尤为显著。表 10-4 列述了使用袋装品的一些爆破结果数据。

在一定炮孔直径的条件下,每米炮孔装药量直接关系到可能采用的孔网密度,能克服底盘抵抗线的大小和需要多大的超深等,对提高爆破效果和技术经济指标有较大的影响。例如,开始使用密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的乳化炸药袋装品,每米炮孔装药量只有 $12\text{kg}/\text{m}$ 左右,其孔网参数一般取 $4.0\text{m} \times 4.0\text{m}$,底盘抵抗线通常不大于 5.5m 。当采用密度为 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 的袋装品和散装的密度为 $1.25 \sim 1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 的 EL-106 乳化炸药组合装药时,即使每米炮孔装药量相应提高到 $18 \sim 22\text{kg}/\text{m}$,孔网参数和抵抗线也分别增加到 $4.5\text{m} \times 5\text{m}$ 和 $6.5 \sim 7.5\text{m}$ 。

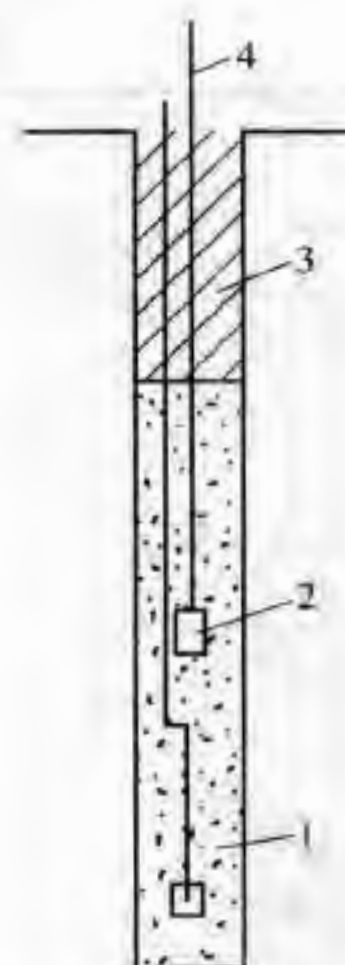


图 10-6 露天矿的装药结构图
1—EL-106 散装品；2—EL-102 起爆药包；
3—填塞物；4—导爆索

表 10-4 使用乳化炸药袋装品的一些爆破结果数据

序号	矿岩种类	炮孔直径 /mm	每米炮孔装药量 /kg · m ⁻¹	每米爆破量 /m ³ · m	炸药单耗 /kg · m ⁻³	爆破效果评述
1	矿石	150	11.6	14.5	0.355	无根底大块,但爆堆过宽
2	岩石	150	12.2	15.6	0.31	爆堆均匀,无根底大块
3	矿石	150	13.2	14.2	0.31	爆堆均匀,无根底大块
4	岩石	150	14.2	22.1	0.35	无根底大块
5	岩石	150	17.3	18.1	0.38	爆堆整齐,无根底大块

此外,吉林和陕西生产的 EL 系列乳化炸药,也在吉林某镍矿、陕西一铝业露天矿、陕西耀县水泥厂矿山等露天爆破作业中获得了广泛应用,表 10-5 列述了吉林某镍矿使用乳化炸药爆破的几次典型数据及爆破效果简要评述。

10.2.2 乳胶与粒状铵油炸药掺和产品在美国马丁·康蒂露天煤矿 (Martin County Coal Mine) 的应用

美国阿特拉斯火药公司的 1984 年第 4 期《爆破报》以“使用鲍沃 AN (Power AN) 扩大孔网参数帮助马丁·康蒂煤矿节省了 15 万美元”为题报道了鲍沃 AN 在该露天煤矿的应用情况。

表 10-5 吉林某镍矿的几次典型爆破效果表

序号	爆破孔数	底盘抵抗线 /m	孔径 /mm	孔深 /m	孔内水深 /m	段高 /m	装药量 /kg	充填长 /m	塌落高度 /m	后冲 /m	爆堆宽 /m	爆破量 /m ³	单耗 /kg·m ⁻³	大块率 /%	根底率 /%	岩石性质	爆破效果简述
1	7	6~8	250	11.5~12.5		10.5~11.6	1540	6.6~9.3	未测	无	15	6700	0.23		0	橄榄岩 $f=8$	全部采用乳化炸药,爆堆平缓,块度均匀,无大块和根底
2	4	7~8	250	9.5~11.8	1~7	10.5~10.8	832	7.0~10	0.8	无	20	2480	0.33		0	橄榄岩 $f=8$	三孔用乳化炸药,爆堆平缓,大块少,均匀无根底,较铵松蜡炸药降低 7.3%, 效果良好
3	8	9~11	250	12.0~13.5	四孔有水	12.0	1588	7.0~8.5	3	4	35	4140	0.384	5	0	砂砾岩 $f=8\sim10$	七孔用乳化炸药,水孔铵松蜡需加大药量。单耗较铵松蜡降低 6.4~14.4% 无根底
4	7	9~11	250	10.0~14.0	五孔有水	12.0	1654	6.0~8.0	2.5	4	38	3250	0.509	3	0	砂砾岩 $f=8\sim10$	五孔用乳化炸药,塌落明显,虽加大了药量,但大块率明显降低,从而提高铲装效率,取得良好效果
5	8	8~11	250	13.0~14.2	五孔有水	12.0	1939	6.0~10.0	2.5	4	38	3750	0.513	5	0	砂砾岩 $f=8\sim10$	全部采用乳化炸药,单耗明显降低,大块率降低 6.7%, 块度适当,提高铲装效果
6	7	8~10	250	10.0~15.0	五孔有水	12.0	1621	3.5~9.0	2	4.5	35	3840	0.422	8	0	砂砾岩 $f=8\sim10$	全部采用乳化炸药,降低单耗后爆破仍较理想,大块率降至 8%, 块度适当

鲍沃 AN 是阿特拉斯火药公司生产的一种高能乳胶与粒状铵油炸药的掺和产品，其主要性能列于表 10-6。鲍沃 AN 的散装品在炮孔装药的情况下，每米炮孔的输出能量比普通铵油炸药高 40%。包装品可用于潮湿或有水的炮孔，提供的能量与干燥炮孔中散装的铵油炸药相同，图 10-7 绘制了典型炮孔装药的能量比较。这种产品

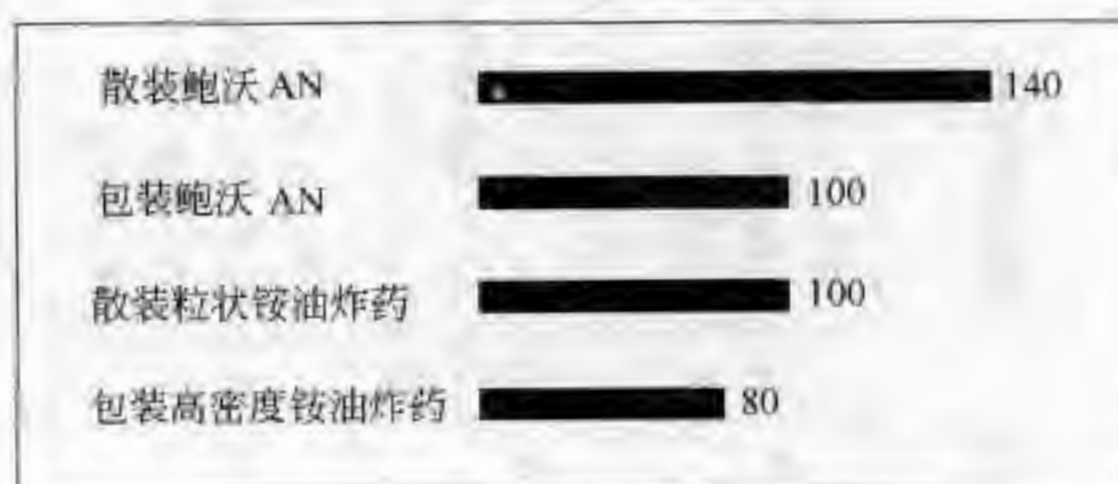


图 10-7 典型炮孔装药的能量比较

通常用 0.68kg ($\frac{3}{2}$ lb) 高能乳化炸药药包或 0.45kg (1lb) 铸状彭托尼特药柱作为起爆药包，一般用于直径为 125mm 或者更大一些的炮孔爆破。

表 10-6 鲍沃 AN 的性能

产品包装形式	级 别	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	产品包装形式	级 别	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
散装品	2500	1.10 ~ 1.15	3810	袋装品	3000	1.15 ~ 1.20	3810
散装品	5000	1.25 ~ 1.30	4876	袋装品	5000	1.25 ~ 1.30	4876

马丁·康蒂露天煤矿原主要使用散装粒状铵油炸药，在潮湿炮孔中使用一些包装的高密度铵油炸药，其炮孔布置是比较密的。当采用散装的鲍沃 AN 以后，其孔网参数增大了。例如，对于直径为 200mm 的炮孔来说，其孔网参数增大 42%，即由 4.5m × 4.5m 扩大为 5.0m × 6.0m；对于直径为 225mm 的炮孔，其孔网参数增大 33%，即由 5.5m × 5.5m 扩大为 5.5m × 7.5m；对于直径为 270mm 的炮孔，其孔网参数增大 48%，即由 6.7m × 6.7m 扩大到 7.5m × 9.1m。爆破炸药单耗约为 0.488kg/m³。据称即使在如此大的孔网参数条件下，其破碎块度相当均匀，爆堆形状比较规整，取得了很好的铲装效果。

马丁·康蒂矿的炮孔装药是采用 EKE 型装药车进行装药的，图 10-8 是这种装药车正在装药的照片。这种装药车上有两个格仓，其中一个可装载 3730kg 乳胶基质，另一个可装 5595kg 粒状铵油炸药。两个格仓同时向一个公共的螺旋混料器中供给乳胶基质和铵油炸药，其供料速度是可调整的，二者在螺旋混料器中混匀后装入炮孔中。在混料过程中铵油炸药的硝铵颗粒表面便涂覆了乳胶基质，这样既增加了铵油炸药的密度，又增加了抗水性和有效的爆炸能量，添加乳胶基质的百分比例可根据爆破作业的实际需要加以调节。如果需要的话，可在同一炮孔中选择性地装填三种能量密度不同的炸药，例如将高能量的鲍沃 AN5000 装入孔底，中间部位装填鲍



图 10-8 EKE 型鲍沃 AN 装药车

沃 AN2500, 其上再装入普通的铵油炸药。无疑, 这种能量分布既有利于克服底盘抵抗线, 又使炮孔药柱的能量不致过大, 对改善爆破质量是十分有益的。

炮孔装药是由带有 8 号非电延期雷管的起爆药柱起爆, 它们由 25 谷/m (1 谷 = 64.8mg) 的导爆索引爆。在地面主干线上也采用非电雷管延期, 用以降低每一个延期间隔内爆破炸药量。在同一排炮孔中孔与孔之间的延期为 9ms, 不同排的炮孔其排间延期为 100ms。

马丁·康蒂矿的炸药能量级别的选择是用计算机程序确定的, 它与最佳的炮孔布置相适应。例如, 密度为 0.81g/cm^3 的普通散装铵油炸药的能量为 739cal/cm^3 , 而密度为 1.15g/cm^3 的鲍沃 2500 的能量为 1046cal/cm^3 , 因此鲍沃 2500 的能量比普通散装铵油炸药高 40%。该露天矿的爆破作业基本上都是使用鲍沃 2500 型乳胶铵油炸药掺和产品。当潮湿炮孔的硬岩爆破需要特别高能炸药时, 也可以全部使用鲍沃 5000 型炸药。

马丁·康蒂矿的爆破实践表明, 使用鲍沃 AN 后, 虽然炸药的成本有所增加, 但不同直径的炮孔之孔网参数却增加了 33% ~ 48%, 钻孔量显著减少, 铲装运输效率显著提高, 取得了良好的技术经济效益。例如, 在 1984 年的前 6 个月内, 由于全面改用了鲍沃 AN, 其剥离量增加了 499662m^3 (3153 立方码), 每 m^3 成本降低了 30 美分, 煤的产量增加了 18%, 总共节约了 150225 美元。

10.2.3 散装乳化炸药在德兴铜矿的应用

德兴铜矿主要矿物是黄铁矿和黄铜矿, 辉铜矿次之。在原生矿石中, 金属硫化矿物一般占矿石总重量的 4% ~ 5%; 脉石矿物一般占矿石总重量的 95% 左右。其中, 能与炸药接触发生自燃自爆事故的黄铁矿是分布最广、数量最多的金属矿物, 以浸染状或细脉状分布于脉石之中。按可爆性分级, 矿岩可分三类: I 类矿岩主要是强蚀变千枚岩、花岗闪长斑岩、细粒闪长岩和石英闪长斑岩, 普氏系数 $f=10\sim12$, 致密坚硬有韧性, 难于钻爆; II 类矿岩为黄铁矿含量较高及蚀变较弱的千枚岩, $f=6\sim8$, 硬而脆, 较易爆破; III 类矿岩为未蚀变或蚀变很弱的千枚岩, 节理发育, 可爆性好。

爆破台阶高度 15m, 炮孔垂直深度 $(17.5\pm0.5)\text{m}$, 炮孔直径 $\phi 250\text{mm}$, 孔网参数: I 类矿岩中为 $6\text{m}\times7\text{m}$, II 类矿岩为 $7\text{m}\times7\text{m}$, III 类矿岩 $7\text{m}\times8\text{m}$ 。爆破方式根据工作面情况采用对角、V 形、排间三种方式。

露天采场的主要穿孔设备为 45R 牙轮钻机, 铲装用 13m^3 挖掘机, 运输为 154t 电动轮汽车, 装药采用现场混装车。炮孔装药结构如图 10-9 所示。

所用散装乳化炸药就是由北京矿冶研究总院和德兴铜矿联合研制的 BDS 系列安全乳化炸药, 采用化学发泡方法控制炸药密度, 密度测量可采用地表密度杯或用皮尺测量装药高度。测试结果见表 10-7 和表 10-8。

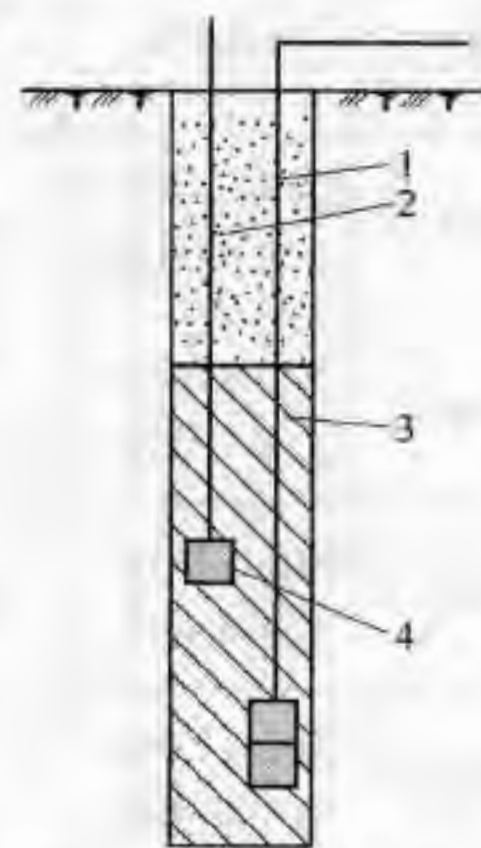


图 10-9 炮孔装药结构示意图

1—充填料; 2—导爆索;
3—乳化炸药; 4—起爆体

表 10-7 用密度杯现场测试结果 (g/cm³)

时间/min		5	10	15	20
生产批号	950817	1.21	1.16	1.13	
	950818	1.22	1.11	1.09	
		1.16	1.10	1.08	1.06
	950819	1.22	1.16		1.10
		1.22	1.14	1.11	1.10
		1.13	1.05	1.02	
		1.12	1.06	1.04	
	950821	1.20	1.12	1.08	
		1.22	1.10	1.05	1.03
		1.18	1.10	1.06	
	950822	1.15	1.07	1.06	

表 10-8 炮孔充填高度现场测定值 (m)

时间/min		初始值	5	10	15
炮孔号	8241	9.3	9.0	8.8	8.8
	8242	9.5	9.2	9.0	9.0
	8243	9.3	8.9	8.9	8.9
	8244	8.0	7.5	7.5	7.5

部分爆破实例及效果评价见表 10-9。

表 10-9 BDS 系列炸药现场混装爆破情况

爆破日期	爆破地点	孔深 /m	孔数 /个	每孔药量 /kg	总药量 /t	爆速 /m·s ⁻¹	爆 破 效 果
950817	孔雀山 + 290m 水平 10 号钻	16.5	14	700 ~ 750	9.8	5393	Ⅲ类岩，抵抗线偏大，效果一般
950818	南山 + 155m 水平 7 号钻	8 ~ 9	36	200 ~ 280	9.8		I 类岩，根底爆破。爆堆形状规整、集中，后沟明显，效果好
950819	南山 + 215m 水平 8 号钻	18	26	750 ~ 800	19.6	5336	爆堆集中松散，无前冲和后翻，大块较少
950823	南山 + 215m 水平 8 号钻	9	36	200 ~ 250	9.8		根底爆破，无后翻，爆堆高，沟槽明显，效果好
950823	南山 + 155m 水平 7 号钻	18	14	700 ~ 800	9.8	4914	I 类难爆岩，压碴爆破，压碴厚度 20m 左右，但爆后侧沟明显，大块少，无根底

续表 10-9

爆破日期	爆破地点	孔深 /m	孔数 /个	每孔药量 /kg	总药量 /t	爆速 /m·s ⁻¹	爆 破 效 果
950825	南山 +215m 水平 8 号钻	18	13	750	9.8		后排沟槽不明显。效果一般
950902	南山 +215m 水平 8 号钻	17.5	28	700	19.4		Ⅱ类岩, 中等难爆。压碴爆破。无根底, 大块率低。爆堆集中性一般, 无后翻, 无前冲
950912	北山 5 号钻	18		700 ~ 750		5691	易爆区, 效果良好
950915	南山 +155m 水平 7 号钻	17.5	28	600 ~ 750	19.8	5444	岩石可爆性好, 炮孔全部含水。无大块, 无根底。充填料过细, 充填效果较差, 有后翻

10.2.4 乳化粒状铵油炸药在唐钢矿业公司棒磨山铁矿的应用

10.2.4.1 工程概况

棒磨山铁矿是唐钢的重要原料基地, 1989 年投产, 设计年采剥总量 550 万 t, 其中铁矿石 150 万 t。1993 年棒磨山铁矿采场约 30% 的炮孔出现涌水, 到 1994 年全部炮孔均为水孔, 必须使用防水炸药进行爆破。使用外购的乳化炸药价格昂贵, 造成采矿成本居高不下。自产 BME 型乳化炸药以来, 除了炸药的消耗成本降低之外, 也带来了爆破技术的改进, 采用的多排孔延时挤压爆破、大孔距间隔装药, 使大块率明显降低, 爆破、钻孔和装载成本大幅度降低。

棒磨山铁矿包括棒锤山和磨盘山两个主要矿床, 属鞍山式沉积变质铁矿床, 棒锤山铁矿床为前期开采矿床, 产生于 ArSr³ 下部的黑云角闪斜长片麻岩中, 共有 4 个矿体, 节理裂隙发育, 矿体形态比较简单。其矿石类型主要是含磁铁石英岩和辉石磁铁石英岩类, 粒状变晶结构, 条纹、条带构造。矿岩的物理力学性质列于表 10-10。

表 10-10 矿岩物理力学性质

矿岩种类	垂直抗压强度/MPa	密度/t·m ⁻³	松散系数	硬 度	节理裂隙
矿 石	146.02	3.52	1.5	9 ~ 12	发 育
岩 石	108.29	2.70	1.5	8 ~ 12	发 育
第 4 系		1.80	1.2		较发育

10.2.4.2 BME 型乳化粒状铵油炸药

该炸药是由乳胶和铵油炸药按照一定比例混制而成的, 它克服了铵油炸药不抗水、密度低的缺点。随着乳胶量的增加可制成从不抗水到抗水性能优良的多个品种, 同时能量密度随之增加。

BME 型乳化炸药具有组分简单、原料来源广泛、生产成本低、爆轰性能好、生产和使用安全等特点, 特别适合大直径深孔露天开采的矿山使用, 主要性能见表 10-11。

表 10-11 BME 型乳化炸药的主要性能

密 度 /g·cm ⁻³	爆 速 /m·s ⁻¹	临界直径 /mm	抗水性能	撞击感度 /%	摩擦感度 /%	有毒气体 生成量/L·kg ⁻¹	保质期 /月
1.25~1.35	3500~4500	80(无约束)	优 良	0	0	22~29	1

10.2.4.3 孔网参数和炮孔装药

采场台阶高度为 12m，使用 KY-250 牙轮钻机穿凿垂直炮孔，炮孔直径为 250mm。在使用 BME 型乳化炸药初期，沿用原来的孔网参数（5m×6m）。结果爆堆过宽，大块率高，不利于铲装。后来根据 BME 型乳化炸药性能，采用间隔装药工艺（孔网参数为 7m×7m）。使超深量减少约 30%，钻孔成本降低约 20%，效益十分显著。

BME 型乳化炸药不仅具备高能量，而且密度高，解决了装药时炸药上浮的问题。但是每米炮孔装药量由原来的 20kg/m 提高到 25kg/m，在采用连续装药时，炮孔上部堵塞过多，炸药主要集中在炮孔底部，结果出现了底部过破碎而上部大块率高的现象，为改善爆破效果，增加每孔装药量，以降低堵塞高度。但爆破效果仍不理想，还提高了爆破成本。为了改变这种情况，提高爆破效果，在经过了一系列试验后，确定采用大孔距间隔装药工艺实施爆破，如图 10-10 所示。

10.2.4.4 爆破效果和经济效益

在全部采用排间起爆方式时，裂隙不十分发育区域的爆破效果较好，但在裂隙十分发育的第Ⅱ矿体爆破效果不理想。通过采用大孔距间隔装药和多排孔延时挤压爆破，排间和“V”型起爆相结合的起爆方法，使爆破效果逐步改善，爆堆的块度和松散粒度变得均匀适度，大块率由原来的 10% 降到 5% 以下，易于铲装，提高了铲装效率，降低了装载成本和电铲易损件的消耗；炸药单耗由 2000kg/万 t 降到 1800kg/万 t，每年可节约资金 200 万元。

（1）炸药消耗成本。实践表明，上述装药方法不仅改善了爆破效果，炸药消耗降低。表 10-12 列述了几次典型的爆破效果。

表 10-12 棒磨山铁矿几次典型的爆破效果

孔数/个	总药量/kg	孔网参数/m	上盘抵抗线/m	间隔高度/m	单耗/kg·m ⁻³	大块率/%	爆破效果
34	15400	7×7	2.5	3.0	0.41	5	爆堆平缓
32	13660	7.5×7	3.0	2.7	0.45	4	爆堆平缓、无根底
29	12860	7×6.5	3.0	2.5	0.41		后冲 5m，无根底
31	17120	7×6	2.5	3.0	0.43	0	爆堆平缓、无根底
32	13000	7×6	3.0	3.0	0.42	3	后冲 3m，无侧翻

（2）钻孔成本。在露天矿山，一般钻孔成本约占采矿总成本的 10%~15%，钻孔成本的增加直接影响着采矿的最终成本，要保持采矿最终成本不变或有所降低，那么钻孔成本的增加就意味着每小时应钻更多的孔或更好地用每米炮孔，即在保证爆破量不变的情况

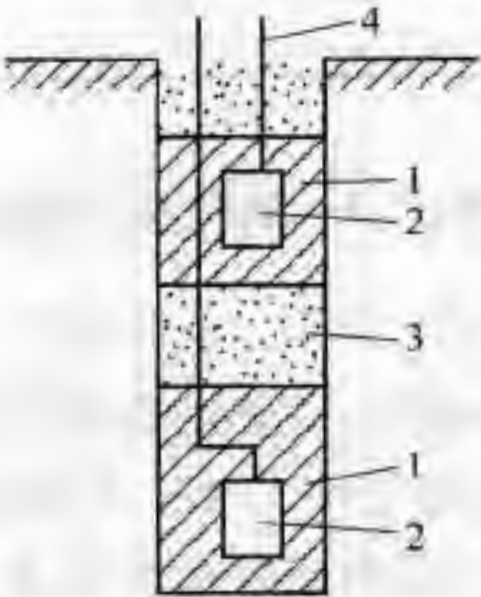


图 10-10 间隔装药结构示意图
1—BME 型乳化炸药；2—起爆药柱；
3—堵塞物；4—导爆索

下少钻凿炮孔。实践表明, BME 型乳化炸药具有能量高, 爆破威力大的特点, 与使用外购炸药相比, 孔网参数大, 超深量减少, 有利于降低钻孔成本, 表 10-13 列示了使用外购乳化炸药和使用自产 BME 型乳化炸药对孔网参数及超深量的影响。

表 10-13 孔网参数和超深量对钻孔量的影响

炮孔直径/mm	排距×孔距/m		钻孔减少/%	超深/m		超深减少/%
	外购型	BME 型		外购型	BME 型	
250	6×6	7×7	14	2.5	1.8	28
	5.5×5.5	7.5×7.5	13.6	2.3	1.6	30
	5×5	7×7	21	1.8	1.3	28

(3) 装载成本。爆堆块度的松散均匀, 易于铲装, 提高了铲装效率, 降低了电铲易损件的消耗和装载成本。

10.2.5 乳化炸药在蒙古国额尔登特公司露天矿的应用

额尔登特公司露天矿是一座特大型铜钼矿床, 年采剥总量近 2000 万 m^3 , 年消耗炸药总量约 10000t, 是世界十大矿山之一, 居亚洲第 2 位, 是一个受后期侵入区域地质构造作用的火山沉积型大型铜钼矿床。矿石以辉铜矿为主, $f=8\sim 14$, 岩石以花岗岩和硅长岩为主, $f=16\sim 18$ 。矿床中围岩节理裂隙十分发育, 稳定性差。矿床中等含水, 采场内 40% 的炮孔有地下裂隙水渗透, 炮孔内水柱高度在夏季最深达 10~15m, 一般为 10m 左右, 冬季露天矿台阶上的冻土深度达 2~4m。

该矿采用露天台阶爆破, 汽车运输将矿石从采场运至破碎站, 粗碎后用皮带运至选厂。炮孔直径为 250mm, 台阶高度 15m, 孔深 17~20m, 底盘抵抗线 9~10m, 孔网参数为 8.5m×8.5m。炸药运输与炮孔装填采用我国制造的 BCZH-15 型混装车, 该车集乳胶与炸药原料的运输、混拌、炮孔装填于一体并在现场混制, 而且可在同一炮孔内装填不同配比的炸药, 该车装药速度为 150~250kg/min。额尔登特露天矿每星期爆破一次, 即星期一至星期五上午装药, 星期五下午爆破。预装药爆破实践表明, 在孔深 19~20m, 水深 10~13m 的炮孔中装填的 600kg 炸药, 预装药时间达 108h, 可以确保全部爆轰, 效果很好。几次典型爆破参数及爆破效果详见表 10-14。

表 10-14 额尔登特露天矿乳化炸药几次典型爆破实例

日期	爆破孔数	台阶高度/m	孔深/m	孔内水深/m	超深/m	每孔装药量/kg	每米装药量/kg	矿石硬度 f	矿石密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	总药量/t	爆破矿石量/ m^3	单耗/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	孔间距/m	爆破效果
941024	39	15	18~21	3~15	2.5~3	500~600	60~62	12~13	2.5	21	3.75×10^4	0.56	8.5	良好, 松动爆破大块少, 无根底
941024	58	15~16	17~20	5~13	2.5~3	600	60~62	12~13	2.5	34.8	6.1×10^4	0.56~0.58	8.5	良好, 爆堆整齐大块少, 无根底
941104	91	15	18~21	3~12	2.5~3	600	62	12~13	2.5	54.6	10×10^4	0.54	8.5	松动爆破效果良好, 块度适中

续表 10-14

日期	爆破孔数	台阶高度/m	孔深/m	孔内水深/m	超深/m	每孔装药量/kg	每米装药量/kg	矿石硬度/f	矿石密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	总药量/t	爆破矿石量/ m^3	单耗/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	孔间距/m	爆破效果
941111	135	15	17 ~ 18	5 ~ 13	2.5 ~ 3	600	60 ~ 63	12 ~ 13	2.5	82.8	14.8×10^4	0.56	8.5	爆堆整齐,效果良好,块度适中
941118	149	16	18 ~ 20	3 ~ 12	2.5 ~ 3	600	64	12 ~ 13	2.5	89.2	18.5×10^4	0.48	8.5	爆堆整齐,效果良好,大块少
941124	123	15	17 ~ 21	3 ~ 11	2.5 ~ 3	600	62 ~ 64	12 ~ 13	2.5	73.8	16.0×10^4	0.46	8.5	爆堆整齐,效果良好,块度适中

蒙古国年产 10000t 露天矿用多品种乳化炸药厂, 1994 年建成投产并正式移交蒙古国蒙俄合资企业——额尔登特铜钼采选公司。由于该生产线自动化程度高, 操作简单, 产品具有良好的抗水性能、爆炸性能和安全性能, 成本低, 从而取代了该公司多年使用的 TNT 粒状硝铵炸药, 结束了蒙古国长期依赖炸药进口的历史。其经济效益和社会效益十分显著。

10.2.6 BCRH-15 型混装车及 TM 系列乳化炸药在金堆城露天矿的应用

10.2.6.1 矿山简介

金堆城钼业公司是国内最大的钼业生产和科研基地, 是集采、选、冶、加、化、工贸于一体的国家大型联合企业, 公司所属的露天矿是 2 个选矿厂矿石的唯一来源地。矿山年采剥总量设计为 1173 万 t, 1999 年实际年采剥总量为 1700 万 t 左右, 为有色行业大型露天矿。1996 年前其主要生产工艺——钻孔、铲装、运输均采用大型现代化设备, 唯独爆破工艺仍用传统的手工装药方法, 且炸药全部外购, 运输极不安全。同时工人劳动强度大, 效率低下, 远远不能适应矿山现代化开采的需要。该露天矿 1993 年已处于凹陷开采, 由于矿岩裂隙发育, 又有东川河穿过矿床, 致使炮孔涌水量较多, 装填外购的袋装炸药经常发生上浮、卡孔、拒爆现象, 并常有死根和较多的大块出现, 给正常生产带来很多困难。

鉴于上述原因, 该矿引进了 BCRH-15 型乳化炸药现场混装车, 符合大型化露天矿山配套装备水平的要求。1995 ~ 1996 年钼业公司投资近 900 万元, 在原炸药库的基础上进行改扩建, 炸药厂于 1995 年建成投产, 并在同年顺利通过国家验收。现场混装乳化炸药车的应用, 使露天矿的爆破技术突破传统工艺的束缚, 向现代化、科学化方向迈进了一大步。

该车的主要技术参数已经于“7.3.3BCRH-15 型乳化炸药现场混装车”小节中作了介绍。生产的车制乳化炸药即为 TM 型车制乳化炸药, 已于 7.2.3 车制乳化炸药举例一节作了介绍。

10.2.6.2 爆破参数的优化及装药结构

车制乳化炸药用于露天矿爆破作业有如下几个优点：耦合装药结构；由于车制乳化炸药的密度大于孔内水的密度，孔内药柱的连续性比低密度的外购炸药有较大程度的提高，提高了爆轰性能；由于采用化学方法调节密度，在孔内不同深度投放的炸药，由于受到的压力不同，炸药密度由下到上按从大到小的顺序变化，与炮孔爆破所需的能量分布相一致，从而有利于降低孔底大块和死根，提高爆破质量。基于此，爆破孔网参数需要作优化调整。

根据该矿矿岩性质和节理裂隙的不同，按矿岩可爆性，将采矿场矿岩分为3个类型：硬岩、中硬岩和软岩，在严格保证充填高度的前提下，考虑到3种岩性的炸药单耗，结合混装车装药工艺，经多次试验调整，得到3种岩性优化的孔网参数（表10-15），单孔爆破面积比原参数提高0.3倍。

表 10-15 三类矿岩的孔网参数优化前后对比

岩 性	优 化 前		优 化 后	
	面积/ m^2	孔网/ $\text{m} \times \text{m}$	面积/ m^2	孔网/ $\text{m} \times \text{m}$
硬 岩	36 ~ 42	6 × 6, 6 × 7	56 ~ 60	7 × 8, 6 × 10
中硬岩	48 ~ 56	6 × 8, 7 × 8	64 ~ 80	8 × (8 ~ 10)
软 岩	63 ~ 72	7 × 9, 8 × 9	84 ~ 90	7 × (12 ~ 13), 9 × 10

混装车装药前，先将塑料耐高温导爆索或耐高温导爆管连接好起爆具，并放入炮孔，放在从孔底向上设计装药高度 $1/3$ 的位置，然后向孔内装药。当炸药装填到设计装药高度的 $2/3$ 时，再放入第2个用相同方法连接的起爆具，而后装填完剩余的炸药。装药结构如图10-11所示。

应用实践表明，乳化炸药现场混装机械化是使含水乳化炸药获得最佳经济效益的非常有效的措施之一，是乳化炸药发展过程的一大进步，混装炸药车的应用为企业带来显著的经济效益和社会效益。

10.2.6.3 经济效益分析

根据爆破效果，结合生产的实际指标，进行对比（表10-16）。从表10-16可看出，使用TM系列车制乳化炸药后，在炸药单耗下降18.23%的情况下，不但没有加大铲装作业的难度，反而使电铲斗齿使用寿命提高37.56%，延米爆破量同时也上升26.28%，因此可以得出如下结论：针对TM系列车制乳化炸药进行的爆破孔网参数优化在技术上是可行的，经济效益是可观的。

在大量原始数据的基础上，经统计分析，TM系列车制乳化炸药以及爆破参数优化所

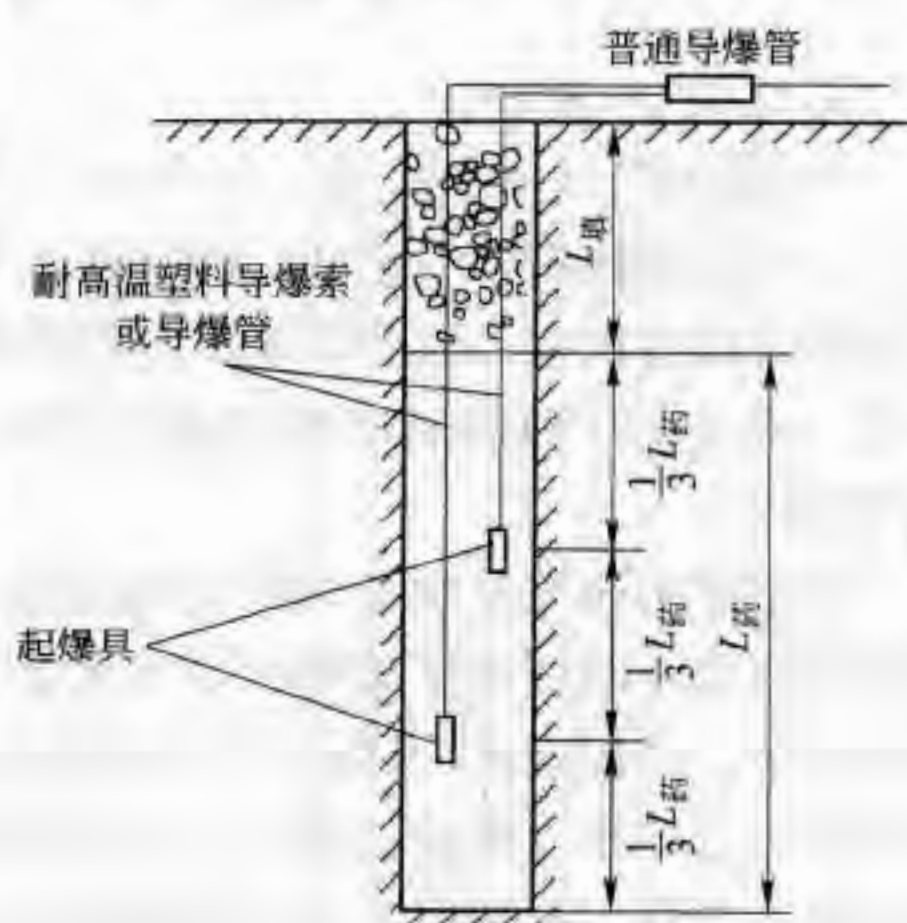


图 10-11 装药结构示意图

带来的经济效益,选取的经济指标如表 10-17 所示。

表 10-16 爆破指标对比

项 目	1996 年 1~9 月 (1116 炸药)	1997 年 1~6 月 (TM 炸药)	项 目	1996 年 1~9 月 (1116 炸药)	1997 年 1~6 月 (TM 炸药)
爆破量/t	1.15839×10^7	9.9325×10^6	延米爆破量/ $t \cdot m^{-1}$	132.4	167.2
炸药单耗/ $kg \cdot t^{-1}$	0.192	0.157	斗齿消耗/副 $\cdot$ 万 t^{-1}	15.2	20.91

表 10-17 炸药的经济指标

项 目	外购成品	1116	TM	项 目	外购成品	1116	TM
使用时间	1995 年 12 月 1 日前	1996 年 1 月 8 日	1996 年 9 月 30 日后	延米爆破量 $t \cdot m^{-1}$	160	123	171
单耗/ $kg \cdot t^{-1}$	0.135	0.22	0.170	穿孔量/ $m \cdot$ 万 t^{-1}	62.5	81.2	58.5

金堆城露天矿年采剥总量按 1700 万 t 计,穿孔费以 25 元/m 计(1997 年 1 月 9 日累计),TM 系列炸药按 2350 元/t 计,1116 型配方乳化炸药按 2223 元/t 计,外购成品炸药按 4100 元/t 计(市场价),TM 系列乳化炸药分别与 1116 型乳化炸药,外购成品炸药相比,每年可节约 312 万元和 318 万元。

10.2.7 BCZH-25 型混装炸药车在俄罗斯大型矿山的应用

10.2.7.1 概述

“瓦那基”采选公司成立于 1957 年,是俄罗斯大型铁矿山之一,年采掘量为 5000 万 t 以上,该公司拥有 4 个矿区,铁含量均为 16.5%;钒的氧化物含量为 0.14%。矿区采取电力机车拉运矿岩。该公司年消耗炸药量约 13000~14000t,以前主要消耗的炸药是 TNT 炸药,或是 TNT 和粒状硝酸铵混合炸药,炸药单耗随矿岩硬度不同,从 0.14~0.56kg/t 之间变化。

北京矿冶研究总院于 2000 年向该公司出售了两台 BCZH-25 型乳化炸药装药车的上盘,与俄罗斯生产的别拉斯 T548A 汽车底盘相配套。2001 年 3 月份在中方专家指导下两台车组装完毕,经过调试、标定、空车试运行和生产试运行、炸药配方的标定、操作人员的培训之后,立即投入爆破试验。该公司所属的炸药厂,在两辆 BCZH-25 型装药车组装完毕后的第一个月,就制定了月制备和装填 700t 乳化粒状炸药的工作计划。在采场软岩区、硬岩区,大量试装乳化粒状炸药,然后联网起爆,爆破效果均良好。在中国专家即将离开前,该炸药厂使用这两辆 BCZH-25 型装药车,向采区运送、混拌和装填了 444t 乳化粒状炸药。其中最大的一次爆破作业是在主矿区进行的。

10.2.7.2 炸药的配方、工艺和性能指标

俄罗斯“瓦那基”公司生产的炸药为重铵油炸药(乳化粒状铵油炸药),采用了该公司自己的配方和生产工艺及原料,生产过程在炸药厂的生产车间内完成。其乳化炸药基质配方(质量分数)如表 10-18 所示,微量元素的配比为水:亚硝酸钠=(75~90):(10~25)。

表 10-18 乳胶基质配方

(%)

配方种类	水相 (93%)		油相 (7%)		配方种类	水相 (93%)		油相 (7%)	
1	硝酸铵	60 ~ 68	乳化剂	1.5 ~ 2	3	水	15 ~ 18		
2	硝酸钠	10 ~ 16	油类及添加剂	5 ~ 5.5					

地面生产车间内生产工艺：乳化温度 $80 \sim 85^{\circ}\text{C}$ ，乳化过程为先粗乳，后精乳。粗乳乳化器转速为 $1500\text{r}/\text{min}$ 左右；精乳乳化器转速为 $3000\text{r}/\text{min}$ 。制好的乳胶体通过短管，直接流入 BCZH-25 型混装车的乳胶箱中，其他原料也分别装入装药车的各自储料仓内。地面生产车间的生产速率为 $10 \sim 16\text{t}/\text{h}$ 。

在 BCZH-25 型混装车上完成炸药混料配比工序，具体数据如表 10-19 所示。

表 10-19 BCZH-25 型装药车混料配比

物料名称	乳胶基质	粒状硝酸铵	柴油	微量元素溶液	物料名称	乳胶基质	粒状硝酸铵	柴油	微量元素溶液
1	90 ~ 100	0 ~ 9.4	0 ~ 0.6	0.2 ~ 0.8	2	70 ~ 90	9.4 ~ 28.2	0.6 ~ 108	0.6 ~ 2.4

在车上乳胶体的密度： $\rho = 1.40 \sim 1.45\text{g}/\text{cm}^3$ ，乳化粒状炸药技术指标为：密度 $\rho = 1.2 \sim 1.28\text{g}/\text{cm}^3$ ，爆速 $V = 4200 \sim 5100\text{m}/\text{s}$ 。

10.2.7.3 现场应用

第一次试验是在主矿区下部北边进行，矿区长 3000m ，宽 2500m ；矿岩硬度系数 $f = 16 \sim 20$ ；台阶高 15m 。炮孔直径 250mm ，深度 17m ，炮孔间距 $5\text{m} \times 5.5\text{m}$ ，炮孔中水深 $8 \sim 10\text{m}$ 。这次爆破作业是由装填 TNT 和粒状硝酸铵混合炸药炮区与由 BCZH-25 型装药车混拌和装填的乳化粒状炸药炮区爆破效果对比试验。

炮孔沿台阶边界线按 5 排平行、三角形排列，总计有 330 个炮孔，装药 255t 。其中一半炮孔装乳化粒状炸药；另一半炮孔装 TNT 和粒状硝酸铵混合炸药。混装车装 212 个炮孔，装药量 170t ；人工装药 118 个炮孔，装药量 85t 。人工装 TNT 和粒状硝酸铵混合炸药每孔 720kg ，用混装车装重铵油炸药每孔装 800kg （重铵油炸药的密度比 TNT 和粒状硝酸铵混合炸药要大，为使炮孔中装药高度相等，所以每孔多装 80kg ）。装药高度约为 $9 \sim 10\text{m}$ 。在该爆区装填炸药费时约 $5 \sim 6\text{d}$ ，然后填塞炮孔，导爆索联网，检查后起爆。起爆条件为：每个炮孔有两个起爆弹，每个起爆弹（柱状 TNT） 400g ，分别放置在炮孔底部，或离炮孔底部 $2 \sim 3\text{m}$ 高的位置，每个起爆弹与一个带导爆索的导爆管相连接。

爆破以后从爆破现场看到的边坡如图 10-12 所示，其中 a 和 b 分别表示为人工装药和混装车装药爆破后的边坡侧视图。从现场可以看出，矿岩沿边坡线向自由面抛出塌落，破碎均匀、大块率低。

“瓦那基”采选公司的技术负责人经过仔细观察和对比分析后认为：此次采区台阶大爆破，BCZH-25 型装药车混制和装填的乳化粒状炸药爆破效果和人工装填的 TNT 粒状硝酸铵混合炸药爆破效果同样好，而乳化粒状炸药爆破后，产生的气体污染少，边坡抛出去的

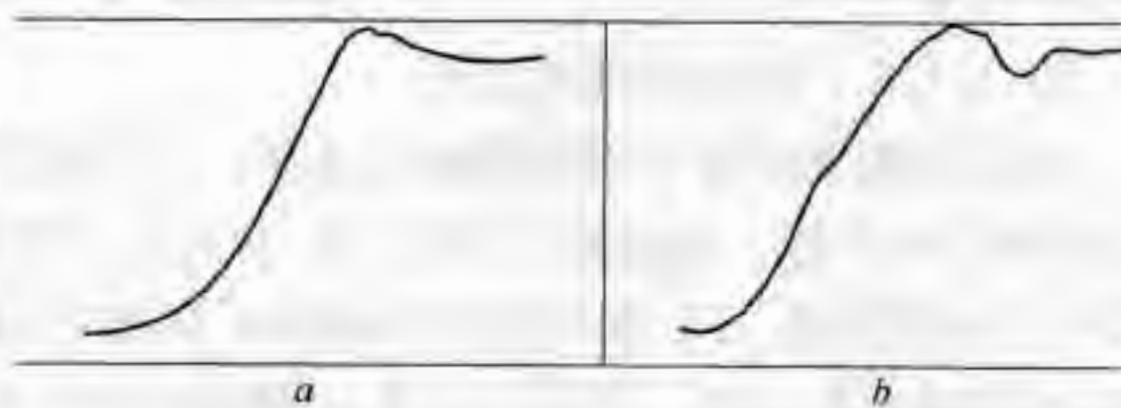


图 10-12 边坡爆破侧视图

更多一点,孔网参数有望扩大,效果令人满意。

10.2.7.4 技术经济分析

由于 BCZH-25 型装药车的使用,逐步取代了粉粒状 TNT 炸药或 TNT 与粒状硝酸铵混合炸药,实现了机械化快速装药,提高了装药质量和生产效率,特别是使采选公司炸药和装填综合成本大幅度降低。

对于年使用量 14000t 炸药的矿山,如全部使用 TNT 炸药,需要 2.436×10^8 卢布,全部使用 TNT 和粒状硝酸铵混合炸药,需要 1.12×10^8 卢布;如果全部使用乳化石状炸药(按 5000 卢布/t 计),需要 7×10^7 卢布,这比使用 TNT 和粒状硝酸铵混合炸药节省了 4.2×10^7 卢布,相当于 144.8 万美元。2001 年 2 台混装车混制生产炸药共计 14000t,可节省 145.6 万美元;2002 年 2 台车混制生产炸药 16000t,可节省 166.6 万美元。可见经济效益非常显著。

“瓦那基”采选公司建造的地面站自动化程度比较高,地面站直接生产工人只有 14 人,4 台车 10 工人,总计 24 人。

10.3 在地下爆破作业中的应用

10.3.1 乳化炸药在庞家堡铁矿中的应用

10.3.1.1 地质概况

龙烟铁矿公司庞家堡铁矿是地下开采的大型矿山,属于震旦纪地层,浅海沉积的宣龙式矿床,成矿较规则,由北向南倾斜,矿岩体似层状,厚度为 3.5~6.0m,分为三层,层间夹石为砂质板岩。矿岩倾角 $15^\circ \sim 55^\circ$ 。矿石以赤铁矿(Fe_2O_3)为主,区域西部因受火成岩浸入使其变质以黑色磁铁矿(Fe_3O_4)为主。矿石结构以致密块状、鲕状为主,肾状结构为次。矿体上盘是砂页岩层,下盘系小白石英岩、粘板岩和大白石英岩。岩石的物理机械性质列于表 10-20。

表 10-20 岩石的物理机械性质

岩石名称	性 质 类 别						
	岩石密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	孔隙度/%	纵波波速 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	波阻抗 / $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	抗压强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	坚固性 系数 f
页 岩	2.0~2.4	10~30	1400~3000	300~700	9.8~98	1.96~9.8	6~8
砂质板岩	2.0~2.6	5~25	1100~4000	300~1000	19.6~166.7	3.92~24.5	12~14
石英岩	2.65	0.1~0.5	5000~6500	1300~1650	147.1~294.2	9.8~98	18~20

10.3.1.2 炸药和起爆器材

在庞家堡铁矿地下采掘爆破作业中,主要使用 $\phi 32\text{mm}$ 的 EL 系列乳化炸药药卷品。该矿从 1981 年开始,全面推广使用 EL 系列乳化炸药。该炸药的性能已列于表 10-3 中。由表 10-3 不难看出,EL 系列乳化炸药的不同品种具有不同的特点,是为适应不同矿岩地质条件和用途而拟定的,其原料成本和爆炸性能均有所不同,要根据被爆矿岩的具体条件恰当地选用某一品种或几个品种的组合,以获得较佳的技术经济效果。一般地说,表 10-3

中的前三个品种能保证在各种矿岩的地下爆破作业中取得相当满意的爆破效果。使用这三个牌号炸药的大致比例是 EL-101 约占 15% ~ 20%，EL-102 约占 60% ~ 70%，EL-103 约占 15% ~ 20%。庞家堡铁矿的地下爆破作业的使用实践表明，EL-101、EL-102 和 EL-103 的适当搭配是获得良好爆破效果的重要条件之一。只有在那些矿岩特别坚硬难爆的矿山才需要使用 EL-104。

以塑料导爆管和非电雷管的结合作为起爆系统，用击发枪或火雷管引爆导爆管。

10.3.1.3 在掘进中的应用

该矿第十四平巷是运输平巷，高 2.7m，宽 2.6m，断面面积约为 6.5m^2 。所穿岩层为矿体下盘大白石英岩，层节理不发育，岩石坚硬稳固，普氏系数 $f=18 \sim 20$ ，难凿难崩。应用乳化炸药爆破的炮孔布置如图 10-13 所示。炮孔直径 42 ~ 44mm，孔深 1.2 ~ 1.4m，每茬炮的炮孔数为 18 ~ 22 个，楔形中心掏槽，平均每个炮孔装药约 3.5 卷，堵塞炮泥，反向起爆。其装药结构与起爆示意图如图 10-14 所示。

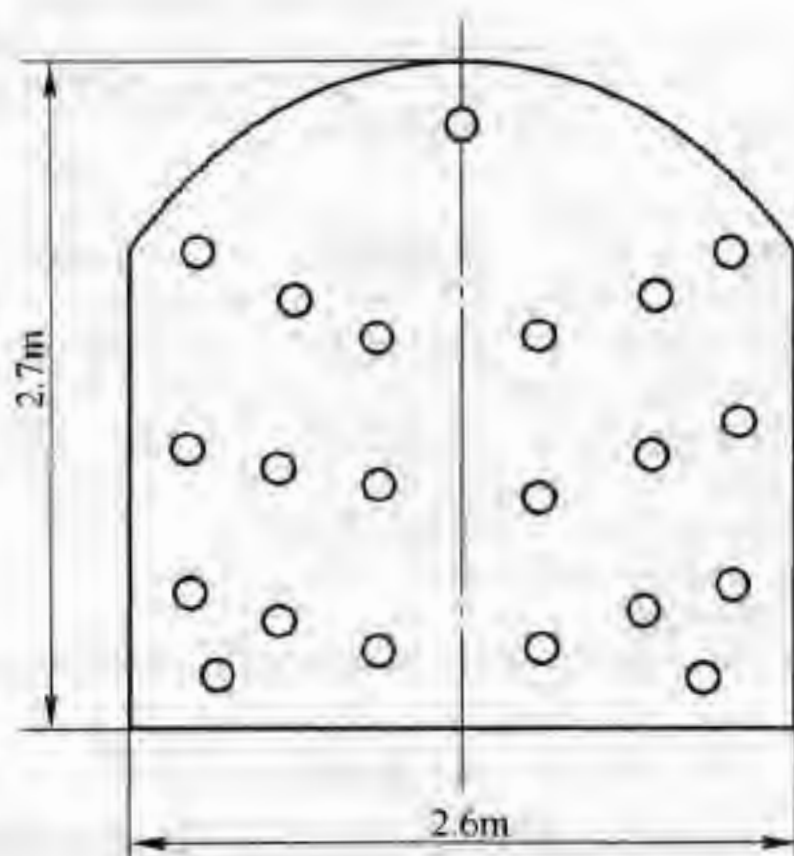


图 10-13 乳化炸药爆破炮孔布置图

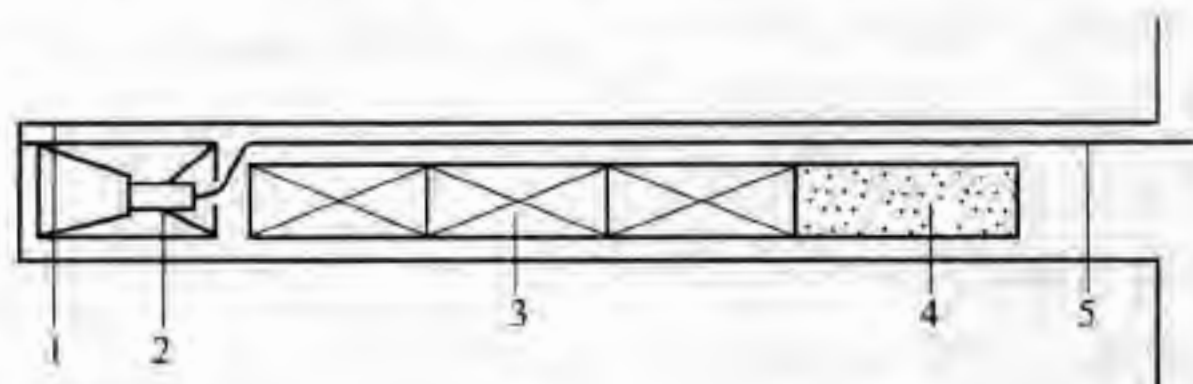


图 10-14 反向起爆装药结构示意图

1—炮孔；2—雷管；3—药卷；4—炮泥；5—导火索与导爆管

十四平巷应用 EL 系列乳化炸药后，炮孔利用率稳定在 90% 上下，炸药单耗为 $1.88\text{kg}/\text{m}^3$ ，比原使用 2 号岩石硝铵炸药降低约 10%。

十四平巷的下掘斜井是探矿工程，开凿在矿体上盘页岩中，断面积 7.49m^2 。页岩较松散，易凿易爆，但井底工作面水较大，井筒四周也向外渗水，顶板的淋头水，似下雨一般，凿出的炮孔向外流水。不言而喻，在这种条件下进行爆破是非常困难的。在 1981 年以前，曾使用 2 号岩石炸药进行爆破，爆破前必须将小药卷中的药粉逐个倒入特制的防水药筒中，外部还需涂上一层黄机油。尽管如此，底部炮孔仍需要装完后立即点火起爆，拒爆现象仍很严重。一般地说，1.0 ~ 1.2m 深的炮孔，每次爆破后只进尺 0.5 ~ 0.6m，而且爆破后工作面凹凸不平，根底严重，几乎班班都要卧底刷帮，否则无法下道木和支木棚子。EL 系列乳化炸药和塑料导爆管配合使用于斜井下掘爆破作业中，充分显示了抗水性能强的优点，几乎杜绝了盲炮，炮孔利用率、掘进进度和爆破质量都有较大的提高，卧底工作量相应减少，节约了原材料。使用乳化炸药爆破的炮孔排列和掏槽方法如图 10-15 所示。1981 年 7、8 月份该工作面的掘进爆破效果标定结果列于表 10-21。

表 10-21 1981 年 7、8 两月斜井下掘爆破乳化炸药单耗比较表

时 间	炸药类型	消耗炸药总量 /kg	进尺/m	爆破量/ m^3	炸药单耗 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	备 注
1981 年 7 月	乳化炸药	181.05	15	106	1.71	水泵坏了, 影响进尺
1981 年 8 月	乳化炸药	124.10	9	65	1.909	
两月合计	乳化炸药	305.15	24	171	1.785	
1980 年平均	2 号岩石炸药				2.40	
单耗比较					-25.6%	

10.3.1.4 在采矿中的应用

以某一盲井采区 1314 块段为例,介绍 EL 系列乳化炸药的应用情况,该段的矿石致密坚硬,层节理不发育, $f=18 \sim 20$, 矿层倾角 32° , 矿石以磁铁矿为主, 其上部可见小部分菱铁矿, 采高 1.03m, 采宽 30m, 采矿方法为后退式回采。采用乳化炸药爆破的炮孔布置如图 10-16 所示。炮孔直径 42 ~ 44mm, 孔深 1.6 ~ 1.8m, 最小抵抗线 0.8m, 孔间距离 0.5m, 顶孔开口距顶板 0.3m, 底孔开口距底板 0.23m, 每个炮孔装填 4 ~ 5 只药卷, 堵塞炮泥, 反向起爆。该矿 100 茬炮共采出矿石 3300t, 炸药总消耗 1257.80kg, 炸药单耗 0.377kg/t, 炮孔利用率平均为 91%, 其乳化炸药的单耗比使用 2 号岩石炸药时下降了 35.2%。

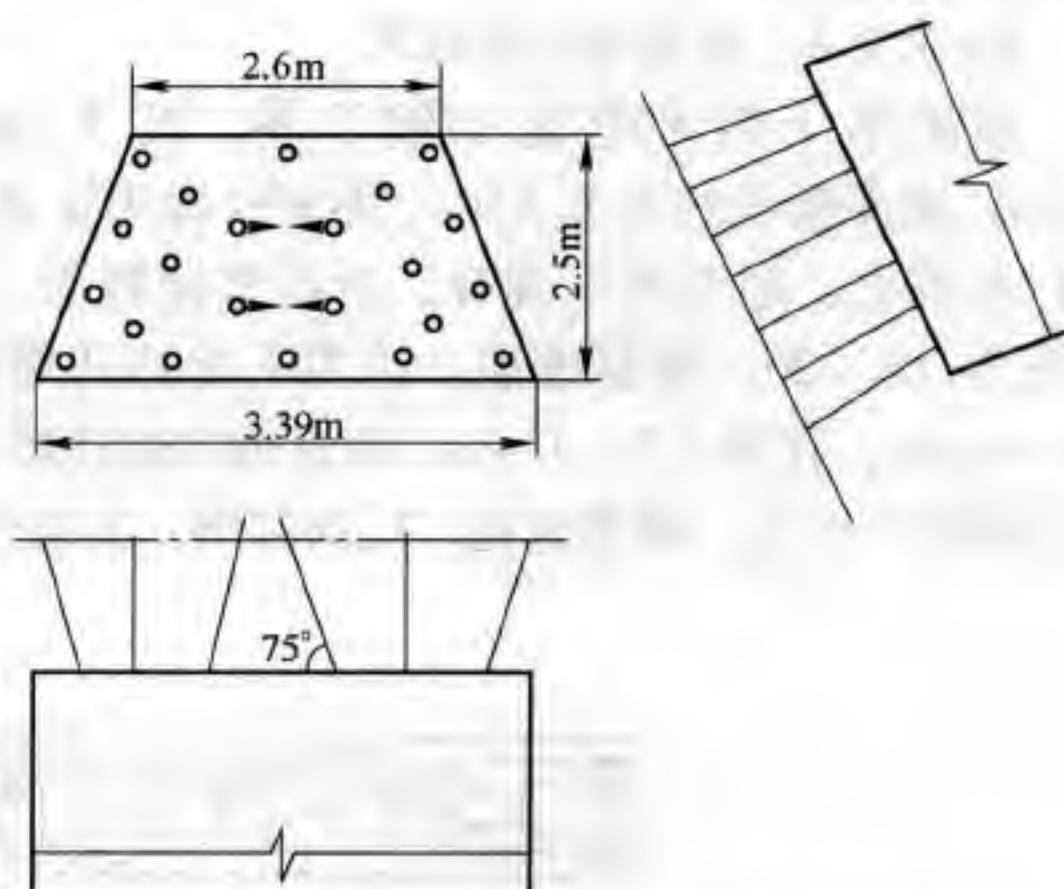


图 10-15 斜井下掘使用乳化炸药爆破的炮孔布置与中心掏槽方法示意图

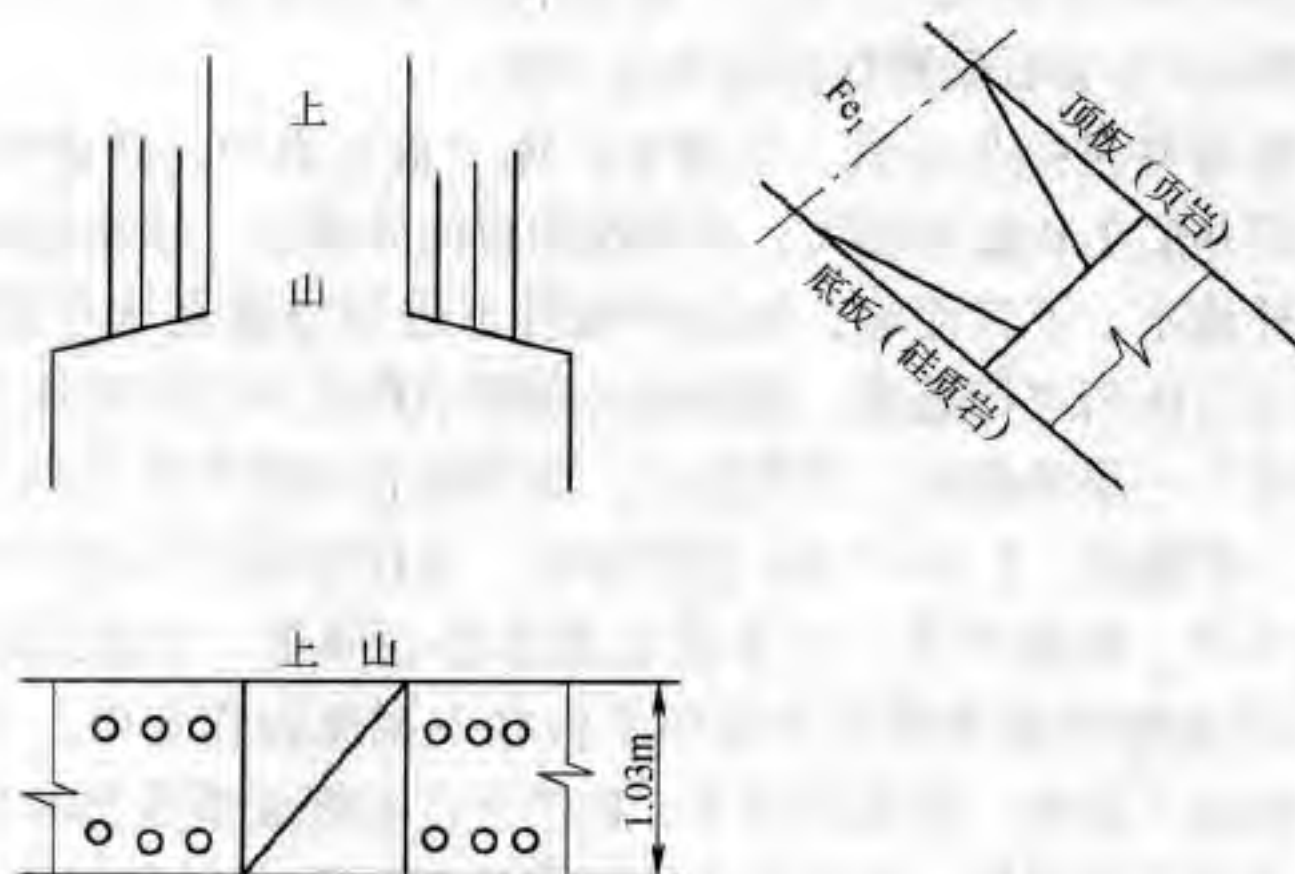


图 10-16 某采矿队使用乳化炸药时的炮孔布置

10.3.2 地下现场混装技术的应用

10.3.2.1 简述

散装炸药地下装药车是将散装炸药输送装药系统放置于带有升降平台的专用运输设备上,工作时启动动力系统和输送系统,用泵送方式将散装炸药注入地下工程的炮孔中,连接起爆网路即可爆破,从而实现地下工程装药爆破机械化的一种自动化生产装备。其特点是在隧道施工中行走移位方便、装药快、自动化程度高,可减轻工人劳动强度,缩短作业循环时间,是地下工程爆破实现机械化装药的理想装备。

在我国,露天现场混装炸药车已在大型矿山、水电工程中广泛应用,而地下装药车的研制和应用才刚刚起步。地下现场混装技术与露天现场混装技术比较,存在较大技术难度。露天与地下爆破作业的最直接的差异是炮孔直径不同,前者通常采用牙轮钻或潜孔钻钻凿较大直径的炮孔($\phi 100\text{mm}$ 以上),后者的炮孔直径较小,通常为 $\phi 35 \sim 64\text{mm}$,常用炮孔直径 $\phi 45\text{mm}$ 左右;由于装药直径对工业炸药的爆轰传播有较大影响,中小直径炮孔爆破的装药,必须具备较小的临界爆轰直径和稳定的传播性能,这也是两者的主要区别。

地下现场混装车和相应的乳化炸药的研究与开发,大大滞后于露天现场混装技术的发展。主要原因是:适合于中小直径炮孔现场混装作业的乳胶基质长距离、低阻力输送与连续敏化成药等关键工艺技术,直到近年才得到根本解决。以这些关键技术为基础,采用新的敏化工艺,实现了中小直径乳化炸药的现场敏化、炮孔装填和稳定传爆。国内外一些著名炸药公司与研究机构,相继研制开发成功了“中小直径乳化炸药现场混装技术及其装药车”(也称“地下现场混装乳化炸药装药车”)。

10.3.2.2 BCJ 系列乳化炸药现场混装车在地下爆破作业中的应用

现以 BCJ 系列乳化炸药现场混装车为代表,介绍地下现场混装技术的应用情况。前已述及,这种装药车具有很强的机动性和灵活性,适用于地下爆破作业和中小型露天矿山、采石场及其他岩石爆破工程的炸药现场混装作业,可以实现几乎所有爆破作业的炸药现场混装。该系列乳化炸药现场混装车,已先后在二炮某地下工程、公(铁)路隧道工程、水电开挖工程、露天岩土爆破工程、地下矿山、采石场获得推广应用,其中两台 BCJ-4 型乳化炸药现场混装车已成功出口赞比亚 BGRIMM 炸药有限公司。BCJ-1 装药车在湖北某隧道工地和小型露天矿使用。图 10-17 所示为 BCJ-1 型乳化炸药现场混装车在宜昌秭归三峡库区沿江公路隧道掘进中的应用情况,其中图 10-17d 是炮孔布置图。现场实测结果表明,与传统人工装药爆破比较,乳化炸药现场混装车机械化装药的炮孔利用率从 85% 提高到 96%,爆破块度均匀(图 10-17e),易于出渣铲装作业,铲装、出渣循环时间从 6.0~7.0h 减少到 4.0~4.5h,炸药能量利用率提高,每一爆破循环可减少钻孔 10% 以上。

10.3.2.3 ALB-9E 型地下装药车在三峡水电工程地下建筑物开挖爆破中的应用

A 简述

水利水电工程地下建筑物的施工,往往是整个枢纽工程中影响施工总进度的主要项目之一,而地下建筑物主要采用钻孔爆破法进行开挖。因此,钻爆施工是地下建筑物施工中的关键,与露天爆破施工有很大的差别,其要求与特点是:施工作业空间狭小,工

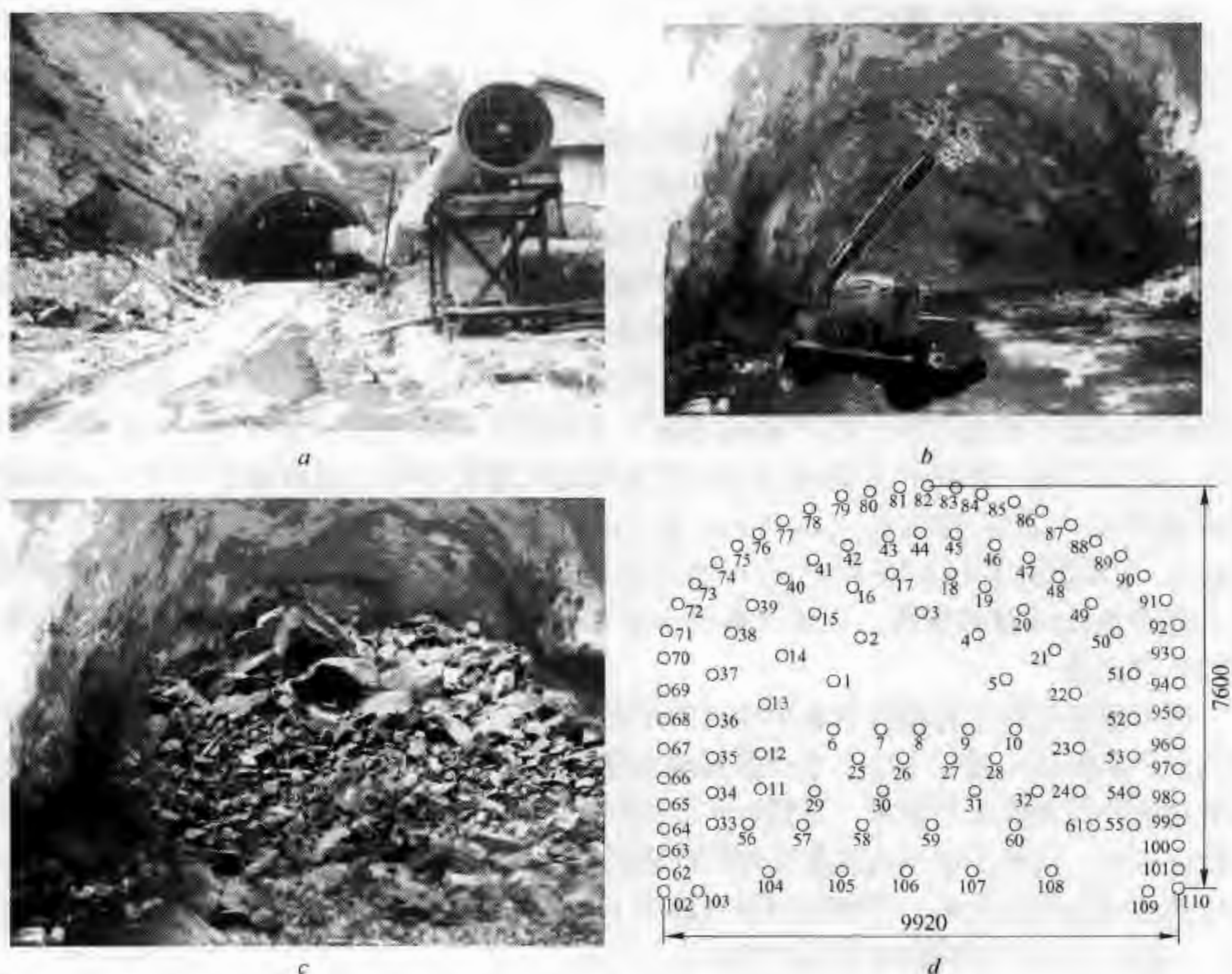


图 10-17 BCJ-1 型乳化炸药现场混装车在隧道掘进中的应用

序较多，施工干扰较大；爆破质量要求高，要求洞型轮廓成型好、炮孔利用率高，且爆破不得对洞室围岩稳定产生较大的影响；工期紧，钻孔、爆破、出渣循环周期短；地下建筑物中的地下厂房开挖，由于开挖断面大，一般采取分层开挖爆破施工，且每层开挖爆破方法都有所区别；炮孔直径小、孔数多、岩石单位耗药量大，且一般为含水炮孔，要求炸药防水性能好；地下建筑物开挖选择垂直断面掘进时，炮孔以水平孔及斜向外的周边孔为主。以下简单介绍陈敦科等人报道的地下装药车在三峡水电工程中的试验情况。

B 地下装药车爆破试验

选用了加拿大 BTI 公司生产的 ALB-9E 型地下装药车做爆破试验。该项试验是在三峡右岸地下电站引水洞预建段洞挖工程中完成的。地下电站共布置 6 条引水洞，洞挖直径为 15.5 ~ 17.5m，洞间岩壁厚度约 10m，围岩位于闪云斜长花岗岩体中，属永久性建筑物，爆破质量尤为重要。为此，在原人工装药爆破设计的基础上作了一些调整。整个洞分为上、下两部分进行爆破开挖。

a 上半洞爆破试验

上半洞爆破是洞内爆破的重头戏，只有一个自由面，爆破夹制作用大，掏槽孔布置形

式及参数设计尤为重要,采用桶型掏槽,梅花型布孔施工。实践证明,这种掏槽方法是可行的,有效循环进尺率高达95%以上。

上半洞炮孔由周边孔、崩落孔、掏槽孔、底孔组成,采用人工装药爆破方式时,其参数见表10-22。开挖断面积 105.95m^2 ,钻孔密度 $2.13\text{个}/\text{m}^2$,总药量 504.42kg ,最大单段起爆药量 34.8kg ,半孔率11.6%。

表 10-22 上半洞人工装药爆破参数表

炮孔类型	孔数/个	孔径/mm	孔深/cm	药卷直径/mm	装药长度/cm	单孔药量/kg
掏槽孔	9	89~45	430	70	360	15.36
崩落孔	139	45	430	32	308	2.4
周边孔	51	45	430	32、25	367	1.02
中心空孔	4	89	430	70	36	1.5
底 孔	23	45	430	32	330	3.0

采用地下装药车装药爆破时,掏槽孔、崩落孔、底孔等参数在人工装药爆破的基础上作了调整,见表10-23。开挖断面面积 105.95m^2 ,钻孔密度 $1.54\text{个}/\text{m}^2$,总药量 617.08kg ,最大单段起爆药量 46.4kg ,半孔率5.1%。

表 10-23 上半洞采用地下装药车爆破参数表

炮孔类型	孔数/个	孔径/mm	孔深/cm	药卷直径/mm	装药长度/cm	单孔药量/kg
中心空孔	4	89	430	89	60	1.5
掏槽孔	9	45~89	430	32、89	360	25.74和7.2
崩落孔	82	45	400	45	319、290	5.8、2.76
周边孔	54	45	400	25	361	0.82
底 孔	15	45	400	45	330	6

b 下半洞爆破试验

下半洞爆破炮孔由周边孔、缓冲孔、主爆孔组成,采用人工装药爆破时的炮孔参数见表10-24。开挖断面面积 82.74m^2 ,钻孔密度 $1.5\text{个}/\text{m}^2$,总药量 268.32kg ,最大单段起爆药量 42kg ,半孔率11.6%。

表 10-24 下半洞人工装药爆破参数表

炮孔类型	孔数/个	孔径/mm	孔深/cm	药卷直径/mm	装药长度/cm	单孔药量/kg
周边孔	46	45	400	25	354	0.78
缓冲孔	25	45	400	32	300	3.0
主爆孔	43	45	400	32	300	3.0

采用地下装药车爆破是在人工装药炮孔设计基础上,将原主爆炮孔参数由 $1.0 \times 1.0\text{m}^2$ 调整为 $1.5 \times 1.5\text{m}^2$,抵抗线由原 1.0m 调整为 1.2m ,将原主爆孔与缓冲孔间距调整为 1.3m ,其他参数不变,有关参数见表 10-25。开挖断面面积 82.74m^2 ,钻孔密度 1.2 个/ m^2 ,总药量 246.81kg ,最大单段起爆药量 42kg ,半孔率 5.1% 。

表 10-25 下半洞地下装药车爆破参数表

炮孔类型	孔数/个	孔径/mm	孔深/cm	药卷直径/mm	装药长度/cm	单孔药量/kg
周边孔	46	45	400	25	351	0.78
缓冲孔	25	45	400	32	300	3.0
主爆孔	27	45	400	45	300	5.97 (车装)

C 效果分析

地下装药车装药为全耦合装药,可大大提高钻孔利用率,减少钻孔数量,缩短钻孔作业时间,加快洞室开挖进度。经统计,上半洞可减少 28% 的钻孔,下半洞可减少 16% 的钻孔;爆破根底平坦,半孔率约 5% ,比常规炸药爆破减少残根一半以上;安全程度提高,人工劳动强度降低,整个装药过程只需 5 人从事装药联网作业。通过一系列的技术研究和试验,证明散装炸药地下装药车完全适合于水电工程的地下工程装药爆破,可以推广应用于国内水电工程施工中。

10.3.3 乳化炸药在“引滦入津”工程输水隧洞掘进施工中的应用

10.3.3.1 输水隧洞工程概况

“引滦入津”工程系将滦河水引入天津市的输水工程,其中“引滦入黎”输水隧洞全长 11.39km ,是“引滦入津”输水工程的关键工程之一。该隧洞穿过的主要岩层是太古界片麻岩,其次是震旦系长城组石英岩、燕山期脉石和第四系松散堆积物。岩石饱和抗压强度的平均值为 $63.7 \sim 127.5\text{MPa}$,弹性模量的平均值为 $(11 \sim 14) \times 10^4\text{kg/cm}^2$ 。层、节理发育,小型断层破碎带较多。

整个输水隧洞埋于地下水位以下,裂隙水较发育,掌子面采用潜水泵排水,尽管如此,巷道底层炮孔总是被水所淹没。工程刚开始时,曾使用 2 号岩石硝铵炸药,虽用塑料套包封,还是经常出现瞎炮现象,其底孔瞎炮率有时竟高达 60% ,底板抬高,严重影响掘进进度。

10.3.3.2 炸药与起爆器材

该隧洞开挖选用的炸药是龙烟铁矿公司 201 炸药厂生产的 EL 系列乳化炸药 (EL-101 ~ 103),该系列炸药的品种和主要性能已列于表 10-3 中。其使用的规格有: $\phi 32\text{mm} \times L200\text{mm}$, 170g/卷 ; $\phi 20\text{mm} \times L500\text{mm}$, 190g/卷 。后者主要用于周边孔的光面爆破作业。使用的起爆器材是塑料导爆管和非电毫秒、半秒延期雷管,毫秒雷管有 $2 \sim 10$ 段,半秒雷管有 $1 \sim 4$ 段。引爆雷管系用 8 号工业雷管。

10.3.3.3 凿岩爆破参数

凿岩使用 7655 型凿岩机和直径 40mm 的一字型合金钻头。该隧洞的开挖方式有两种:全断面一次开挖法和弧形导坑超前正台阶开挖法。其炮孔布置和起爆顺序如图 10-18 所示,装药爆破参数列于表 10-26。

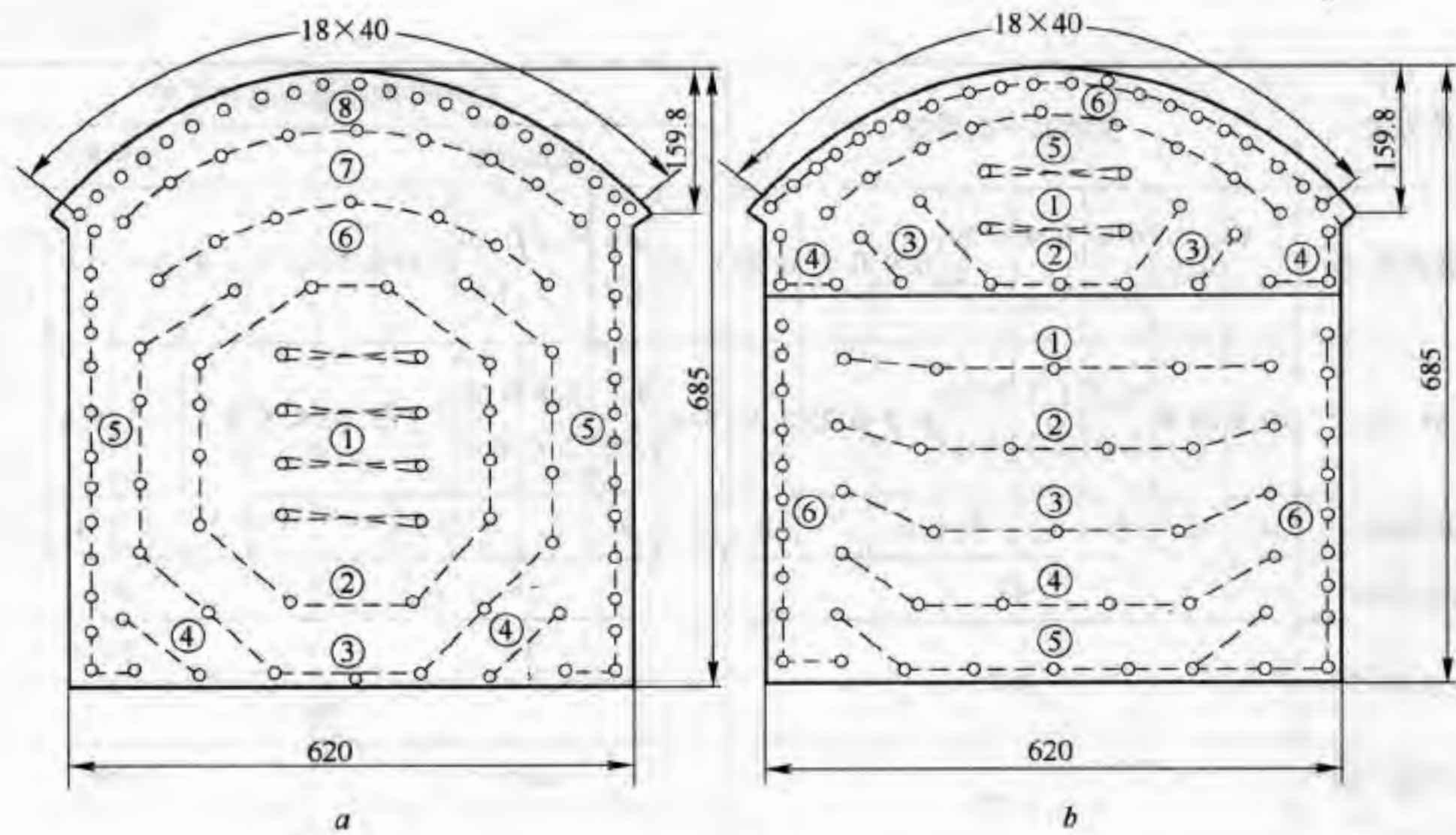


图 10-18 炮孔布置与起爆顺序

a—全断面一次开挖法；b—弧形导坑超前正台阶开挖法

表 10-26 装药爆破参数数据表

开挖方式		全断面一次开挖							弧形导坑超前正台阶开挖												
									弧形导坑					正台阶							
炮孔名称		掏槽孔	辅助孔	辅助孔 + 底孔	辅助孔 + 底角孔	辅助孔	内圈孔	周边孔	掏槽孔	辅助孔 + 底孔	辅助孔 + 底角孔	边墙孔 + 底角孔	内圈孔	周边孔	掘进孔	掘进孔	掘进孔	掘进孔	掘进孔 + 底角孔	边墙孔 + 底墙孔	
炮孔数量/个		8	12	12 3	2 2	24 4	7	9	19	4	2 3	2 2	2 4	9	19	5	6	5	6	2 5	18 4
炮孔深度/m		2	1.7	1.7 1.8	1.7 1.8	1.6 1.8	1.7	1.7	1.6	2	1.7 1.8	1.7 1.8	1.6 1.8	1.7	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7 1.8	1.6 1.8
装填系数		0.9	0.7	0.7 0.9	0.7 0.9	0.9	0.7	0.6		0.9	0.7 0.9	0.7 0.9	0.9	0.6		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7 0.9	0.9
每个炮孔 装药卷数 /只	标准 药卷	9	6	6 8	6 8	8	6	5		9	6 8	6 8	8	5		6	6	6	6	6 8	8
	小长 药卷					1.5			1.5				1.5		1.5						1.5

续表 10-26

开挖方式	全断面一次开挖								弧形导坑超前正台阶开挖											
									弧形导坑						正台阶					
每孔装药量/kg	1.3 5	0.9	0.9 1.2	0.9 1.2	0.29 1.2	0.9	0.75	0.29	1.35	0.9 1.2	0.9 1.2	0.29 1.2	0.75	0.29	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9 1.2	0.29 1.2
小计/kg	10.8	10.8	10.8 3.6	1.8 2.4	6.96 4.8	6.3	6.75	5.51	5.4	1.8 3.6	1.8 2.4	0.58 4.8	6.75	5.51	4.5	5.4	4.5	5.4	1.8 6.0	5.22 4.8
起爆顺序	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
开挖断面/m ²	45								18						27					
炮孔总数/个	102								47						51					
									98											
炮孔密集系数 /个·m ⁻²	2.27								2.61						1.89					
									2.18											
消耗炸药总量/kg	70.52								32.64						37.62					
									70.26											
炸药单耗 /kg·m ⁻³	0.92								1.07						0.82					
									0.92											

爆破实践表明,选取如下参数对于获得比较好的光面爆破效果是十分重要的:

周边孔间距: $E = 40 \sim 50\text{cm}$;

最小抵抗线: $W = 50 \sim 60\text{cm}$;

炮孔密集系数: $m = 0.80 \sim 0.83$

装药集中度:采用空气柱装药结构,孔深 1.6m,孔底装 1.5~2 只 $\phi 32\text{mm}$ 的标准乳化炸药药卷, $q = 0.14 \sim 0.19\text{kg/m}$,或者装 1~1.5 只 $\phi 20\text{mm}$ 乳化炸药药卷, $q = 0.14 \sim 0.18\text{kg/m}$ 。

不耦合系数:对于 $\phi 32\text{mm}$ 药卷, $D_c = 1.28 \sim 1.41$;对于 $\phi 20\text{mm}$ 药卷, $D_c = 2.05 \sim 2.25$ 。

装药结构为反向起爆的空气柱装药(见图 10-19)。

10.3.3.4 爆破效果

前已述及,该隧洞掘进工作面水较大,原使用不抗水的 2 号岩石炸药,其炮孔利用率仅达 50%~60%,炸药单耗为 2.81kg/m^3 。改用乳化炸药后,其炮孔利用率稳定在 90%以上,炸药单耗为 2.17kg/m^3 。与 2 号岩石炸药相比,其炸药单耗降低约 29.5%。同时爆破后岩石块度较破碎,有利于装运,使平均日进尺比使用 2 号岩石炸药爆破时提高约 1 倍。

另外,光面爆破作业基本控制了拱部的开挖断面,超挖量控制在 15cm 以内,其周边孔的半孔保有率达 85% 以上,使用 $\phi 20\text{mm}$ 乳化炸药药卷后,其光面爆破的效果尤佳。

10.3.4 粉状乳化炸药在遂昌金矿矿山开采中的应用

10.3.4.1 遂昌金矿矿岩的物理力学性能

遂昌金矿位于浙江省遂昌县境内,是个地下开采的黄金矿山,矿岩坚硬、难爆,矿体

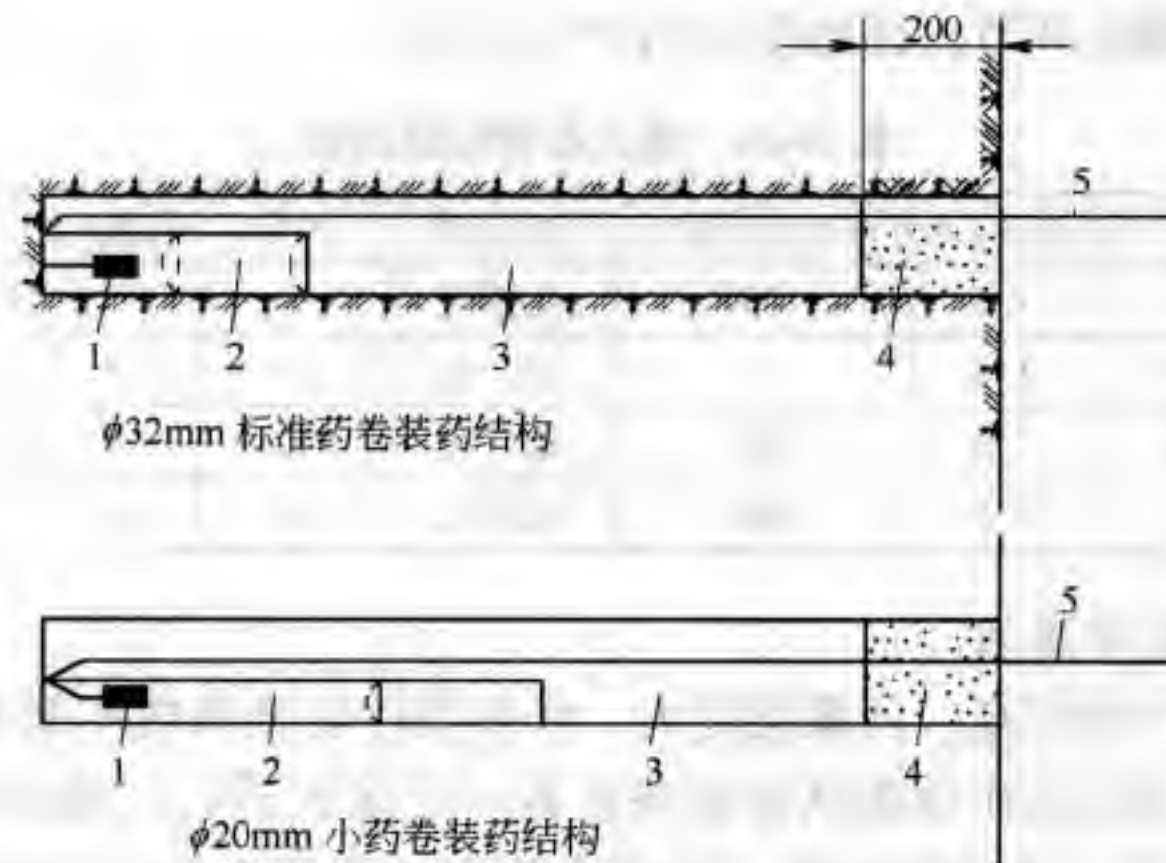


图 10-19 反向起爆的空气柱装药结构

1—非电雷管；2—乳化炸药药卷；3—空气柱；4—炮泥；5—导爆管

为石英脉，普氏硬度系数 $f=18 \sim 22$ ，围岩有黄铁矿断层，硬度系数 $f=14 \sim 16$ ，矿岩物理力学性能见表 10-27。

表 10-27 矿岩的物理力学性能

矿岩类型	密度 /kg · m ⁻³	纵波波速 /m · s ⁻¹	波阻抗 /kg · (cm ² · s) ⁻¹	抗压强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	硬度系数 f
石英脉矿体	2700	5000 ~ 6500	1350 ~ 1755	150 ~ 300	10 ~ 20	18 ~ 22
黄铁矿围岩	2600	2500 ~ 4500	650 ~ 1170	100 ~ 200	6 ~ 9	14 ~ 16

10.3.4.2 井巷掘进爆破

在地下矿山开采中，井巷掘进爆破是最基本的爆破施工方法，其爆破效果的好坏直接影响井巷施工的质量、速度和成本。该矿在 -100m 水平沿走向开拓一条断面积 4.8m² 的采矿巷道，岩石为硬度系数 $f=18 \sim 20$ 的石英脉矿体，有部分黄铁矿围岩。

爆破采用桶形掏槽，炮孔布置与装药量分别见图 10-20 和表 10-28。起爆药包在孔底第二只药卷位置，起爆器材为 2 ~ 15 段的毫秒塑料导爆管雷管系统，引爆用 8 号工业火雷管，起爆顺序按图 10-20 中所标顺序。爆破后岩石破碎块度均匀，有利于装运。每循环进尺 1.4m，炸药单耗 3.125kg/m³，炮孔利用率达 90% 以上。与原来使用 2 号岩石粉状铵梯炸药的情况相比，平均进尺提高了 16.7%，炸药单耗降低了 14.3%。由于 PEE 组分中不含梯恩梯，爆破后炮烟少，无刺激性气味，15min 后即可进行下一工序作业，减少了作业等待时间，提高了工作效率。再者，该炸药具有良好的抗水性，底部水孔装药无

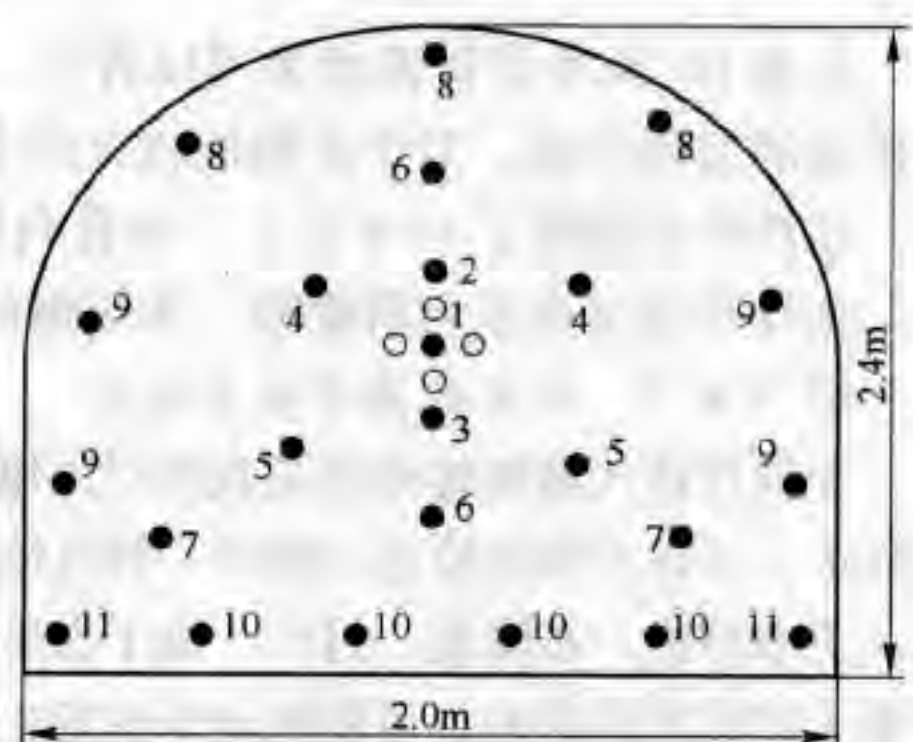


图 10-20 井巷掘进爆破炮孔排布图
(图中数字为起爆顺序；●表示装药炮孔；○表示不装药的辅助空孔)

须加防水套，减少了操作环节，因而深受用户的欢迎。

表 10-28 炮孔布置与装药量

炮孔名称	孔号	孔数/个	孔深/m	每孔装药量/g	炮孔名称	孔号	孔数/个	孔深/m	每孔装药量/g
掏槽孔	1~3	3	1.6	1050	崩落孔	8	3	1.4	750
空孔		4	1.6		边孔	9	4	1.4	750
扩槽孔	4~6	6	1.5	900	底孔	10	4	1.5	900
角孔	7	2	1.5	900	底角孔	11	2	1.5	900

10.3.4.3 深孔落矿爆破

深孔采矿具有生产效率高、回采强度大、作业条件安全和成本低等优点，在地下矿山开采中被广泛采用。深孔落矿爆破试验在该矿的一个采区进行。爆破孔径为 50mm、孔深 8m，采用平行布孔方式，装药器装药，装药返粉率较原用 2 号岩石铵梯炸药降低了 10% 以上，炸药单耗降低 16% 以上。

多次爆破实践证明，该炸药完全适用于遂昌金矿井下爆破作业。另外，在其他地区进行的工程施工和金属矿采矿生产中的使用也表明，使用 PEE 能够显著提高生产效率、降低成本并改善作业环境。

10.3.4.4 炸药与岩石的匹配分析

为了改善爆破效果，提高炸药能量利用率，必须根据岩石的波阻抗值选择炸药品种，使它们的波阻抗值能够很好地匹配。实验表明，炸药的波阻抗值愈接近岩石的波阻抗值，则炸药的爆炸能量传播效率愈高，因而在岩石中引起的应变值愈大。PEE 在炮孔中装药密度可达 $1050\text{kg}/\text{m}^3$ ，炮孔爆速 $4800\text{m}/\text{s}$ ，爆破时的波阻抗值及其 2 号岩石铵梯炸药对比情况见表 10-29。

表 10-29 炸药的波阻抗值

炸药类型	密度 $/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	波阻抗 $/\text{kg} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$	炸药类型	密度 $/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	爆速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	波阻抗 $/\text{kg} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$
粉状乳化炸药	1050	4800	504	2 号岩石铵梯炸药	1050	3600	378

从表 10-29 中的计算结果可以看出，与 2 号岩石铵梯炸药相比，PEE 的波阻抗值更接近矿岩的波阻抗值。对于波阻抗较大的中、硬岩爆破作业，采用 PEE 可提高炸药能量利用率，炸药单耗降低了 14% 以上，炮孔利用率达 90% 以上。

该炸药还可用于台阶爆破、预裂爆破和光面爆破、药壶爆破及其他多种控制爆破。

10.3.4.5 经济效益与社会效益

无梯炸药代替铵梯炸药是我国对民爆器材行业发展提出的总体要求，PEE 正是既满足这一要求，又符合传统使用习惯的一种性能优良的工业炸药，市场潜力非常大。随着产量的提高，成本可进一步降低。另外，由于在生产中安装有专门装置对空气进行预处理，生产 PEE 不受天气状况的影响，可做到全年稳定生产。因此，PEE 的生产具有显著的经济效益。

采用连续化微机控制生产线生产 PEE，生产环境好，无三废排放，自动化程度高，工人劳动强度小，生产效率高。同时，由于产品中不含梯恩梯，使用中不污染环境，因而具有良好的社会效益。

10.4 在 VCR 方法中的应用

10.4.1 概述

加拿大工业有限公司的 L. G. 兰 (Lang) 将爆破漏斗原理应用于矿山生产实践, 建立了垂直漏斗后退式采矿方法 (Vertical Crater Retreat Method, VCR)。该方法是以爆破漏斗原理为基础, 在应用大直径深孔凿岩技术前提下, 充分利用球形药包爆破特点的一种新的地下采矿方法, 具有效率高、采准量少、成本低和作业安全等优点。

由于实施球形药包爆破时, 药包的长度与直径之比不能大于 6:1, 在这一限度内, 为达到回采药包的重量, 就必须采用高密度、高爆速、高威力炸药。在 VCR 方法回采作业中, 同一个炮孔要进行多次装药, 这就决定了不应该采用撞击感度和摩擦感度高的炸药 (如硝甘炸药或其他雷管敏感的炸药), 以利于安全。铵油炸药尽管成本低和安全性好, 但由于其密度低也不能在 VCR 方法的爆破中应用。只有在球形药包和柱状药包爆破相结合的变形方案中, 铵油炸药等低密度炸药才能被应用。

凡口铅锌矿是我国最早试验应用 VCR 方法的矿山, 其代表性矿岩的物理力学性能列于表 10-30。

表 10-30 凡口铅锌矿的矿岩物理力学特性

矿岩名称	密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	岩样横波速度 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	岩样纵波速度 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	岩样纵横波速度 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	抗压强度 $/\text{MPa}$	抗拉强度 $/\text{MPa}$	抗剪强度 $/\text{MPa}$	泊桑比		弹性模数		裂隙率	
								静	动	静 $/\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	动 $/\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	水平	垂直
矿石	4.31	6022	4490	2995	153.1	6.1	0.9	0.26	0.36	117.5×10^4	73×10^4	10~6	7~4
灰岩	2.82	5824	3690	2800	147.3	5.3	1.2	0.19	0.13	80.5×10^4	85.5×10^4	40~19	40~6

所用炸药为 CLH 系列乳化炸药, 其性能列于表 10-31。该系列炸药采用直径 150mm 塑料袋包装, 分别有 5kg、10kg、12.5kg 三种规格的药包。其起爆药柱是由黑索今和梯恩梯 (RDX: TNT = 1:1) 熔铸而成的, 每只药柱的质量为 200g。

表 10-31 CLH 系列乳化炸药的性能

项 目	炸 药 编 号				
	CLH-1	CLH-2	CLH-3	CLH-4	备 注
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.35~1.40	1.40~1.45	1.45~1.50	1.48~1.55	
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4500~5500	4500~5500	4500~5500	4500~5500	
临界直径/mm	60	60	60	60	
传爆长度/m	≥ 3.5	≥ 3.5	≥ 3.5	≥ 3.5	
岩石爆破漏斗体积/ m^3	2.48	4.29	5.67		
撞击感度(爆炸百分数)	0.0	0.4	0.0	16.16	特屈儿 48±2
摩擦感度(爆炸百分数)	0.0	4.4	0.0	0.0	特屈儿 12~14
枪击感度	不燃不爆	不燃不爆	不燃不爆	不燃不爆	

续表 10-31

项 目	炸 药 编 号				备 注
	CLH-1	CLH-2	CLH-3	CLH-4	
有毒气体生成量/L·kg ⁻¹	<30	<30	<30	<30	2 号岩石炸药 46 ~ 59
抗水性能	极好	极好	极好	极好	
储存期/月	≥6	≥6	≥6	≥6	

10.4.2 爆破漏斗系列试验

实践表明，必须以就地进行的爆破漏斗试验结果作为 VCR 方法球形药包崩矿设计的依据。现以凡口铅锌矿的金星岭 - 160m 矿房采场的爆破漏斗试验为例，说明爆破漏斗系列试验的过程、结果及其意义。

试验是在邻近采场的巷道内进行的，共试验了 23 个炮孔。首先在巷道两侧用 VQ-100 型钻机钻凿垂直于巷道侧帮水平炮孔，炮孔直径 95 ~ 110mm，各孔口距离巷道底板的高度为 1.5m 左右，孔深变化于 1.0 ~ 3.2m，以适应药包埋深的变化。药包的直径为 95mm，每孔装药量均为 4.5kg，每个药包装有一只 200g 的铸状黑梯起爆药柱，以导火索、火雷管引爆。其漏斗试验装药结构如图 10-21 所示。

每一系列漏斗试验从 1.0m 埋深开始，其后分别是 1.4m、2.0m、2.5m、3.2m。每次只爆破一个炮孔，对所爆破的漏斗参数、崩落的矿石数量、块度组成进行观测。按 C. W. 利文斯顿 (Livingston) 的漏斗爆破理论，在一定的炸药和匹配关系条件下，临界埋深 N 应是一个定值。为更精确地试验得出临界埋深，在埋深大于 2.5m 以后采用更小的埋深增量，并考虑局部岩层性质变化和地质结构的影响。根据试验观测，当埋深超过最优埋深以后，漏斗的形状随着埋深的增加由开度为 1 左右逐渐趋于增加而是呈浅盘状，这一点显然反映了采用高密度、高爆速、高体积威力炸药在坚硬的岩体中爆破的特点，岩体在临界自由面处由于应变能力的发生破坏。系列漏斗试验的观测结果列于表 10-32。试验确定，就凡口铅锌矿的特定矿岩和地质条件而言，采用 CLH-2 乳化炸药进行 VCR 方法爆破是比较适宜的。CLH-2 乳化炸药的漏斗试验数据经整理后列于表 10-33，该炸药的单位炸药破碎体积与深度比的关系曲线如图 10-22 所示。

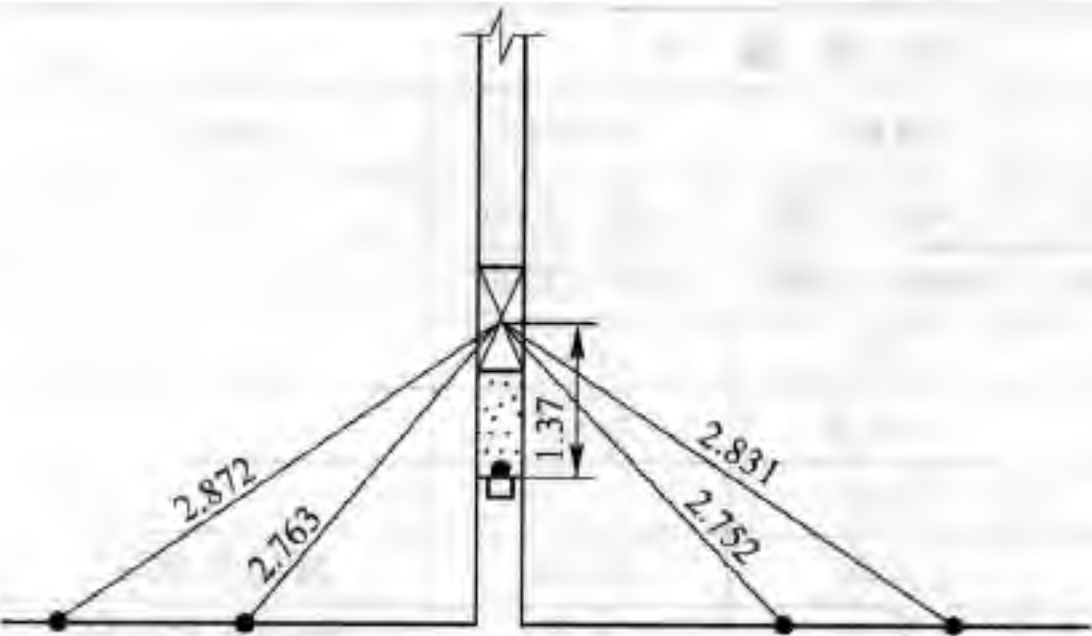


图 10-21 漏斗试验装药结构 (单位: m)

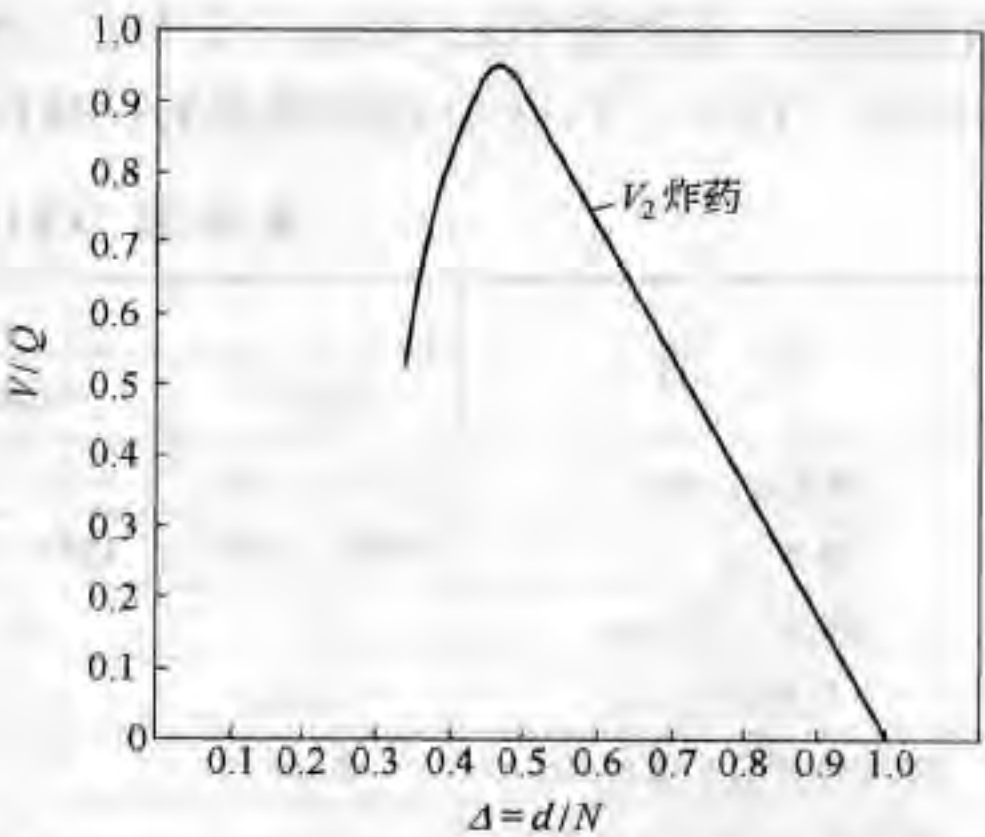


图 10-22 CLH-2 乳化炸药的单位炸药破碎体积与深度比的关系曲线

表 10-32 不同牌号炸药的系列漏斗试验数据

孔号	炸药牌号	药包质量/kg	埋深/m	漏 斗 参 数			破 碎 效 果/%			
				平均直径/m	可见深度/m	体积/m ³	<50mm	50~150mm	150~300mm	>300mm
8	CLH-2	4.5	1.03	3.50	1.02	2.40	35.06	31.89	17.1	15.95
23	CLH-2	4.5	1.40	2.05	1.48	4.29	49.2	22.6	17.6	10.6
4	CLH-2	4.5	1.80	2.45	1.13	2.96				
21	CLH-2	4.5	2.31	2.61	0.90	2.00	34.2	23.84	20.89	21.2
7	CLH-2	4.5	2.79	1.90	0.52	0.583	25.9	67.6	32.9	13.55
19	CLH-2	4.5	2.98	0.40	0.20	0.15	46.0	44.8	9.2	
17	CLH-4	4.5	0.99	2.80	0.93	1.845	43.6	17.6	16.4	22.3
10	CLH-4	4.5	1.40	2.31	0.76	1.742	45.40	30.27	14.45	8.57
11	CLH-4	4.5	1.80	1.60	1.38	2.149	40.84	15.48	16.37	27.30
12	CLH-4	4.5	2.28	2.15	0.58	1.064	26.45	30.20	18.23	25.13
22	CLH-4	4.5	2.30	0.80	0.5	0.248	61.24	25.45	15.05	6.27
14	CLH-4	4.5	2.95	1.75	0.46	0.777	37.46	43.2	19.32	
1	CLH-1	4.5	1.00	3.32	0.89	2.48	17.91	24.29	30.06	27.73
2	CLH-1	4.5	1.33	2.50	0.61	1.98	19.80	21.15	24.35	34.63
6	CLH-1	4.5	1.78	1.25	0.22	0.331	15	10	10	65
15	CLH-3	4.5	1.03	2.60	1.10	3.67	41.30	17.08	25.67	16.0
16	CLH-3	4.5	1.39	2.00	0.50	1.352	42.0	37.1	14.2	6.6
20	CLH-3	4.5	1.40	2.40	0.88	1.94	30.70	25.52	37.15	20.02

表 10-33 CLH-2 乳化炸药的漏斗试验的计算数据

孔 号	Q/kg	埋深/m	$\Delta^{\text{①}}$	V/m ³	V/Q
8	4.5	1.03	0.343	2.400	0.533
23	4.5	1.40	0.467	4.290	0.953
4	4.5	1.80	0.600	2.960	0.658
21	4.5	2.31	0.700	2.000	0.444
7	4.5	2.79	0.930	0.583	0.130
19	4.5	2.98	0.993	0.150	0.033

① Δ —药包实际埋深与临界埋深的比值。

为表达炸药与岩石间的匹配关系, C. W. 利文斯顿提出了如下经验公式:

$$N = EW^{1/3} \quad (10-6)$$

式中 N ——药包临界埋深, m;

W ——药包质量, kg;

E ——应变能系数, 对于给定的岩石和炸药的配合是一个常数, 无量纲。

对于最佳埋深 d_0 来说, 式 (10-6) 又可写成如下形式:

$$d_0 = \Delta \cdot E \cdot W^{1/3} \quad (10-7)$$

式中 Δ ——药包实际埋深与临界埋深之比。

根据系列漏斗试验结果的分析与计算, 可得到如下主要数据:

临界埋深 $N = 2.98\text{m}$;

最佳埋深 $d_0 = 1.4\text{m}$;

应变能系数 $E = 1.785$;

最佳埋深时的各项参数:

漏斗体积 $V_0 = 4.29\text{m}^3$;

埋深比 $\Delta_0 = 0.47$;

漏斗半径 $R_0 = 1.45\text{m}$;

漏斗可见深度 $L_0 = 1.54\text{m}$;

炸药单耗 $W/V_0 = 1.11\text{kg/m}^3 = 0.28\text{kg/t}$ 。

试验结果表明, 在接近于最佳埋深时的爆破漏斗的开度为 1 左右, 漏斗的可见深度稍大于埋深而不留残孔 (见图 10-23), 最优埋深时崩落的矿石破碎质量也最好。

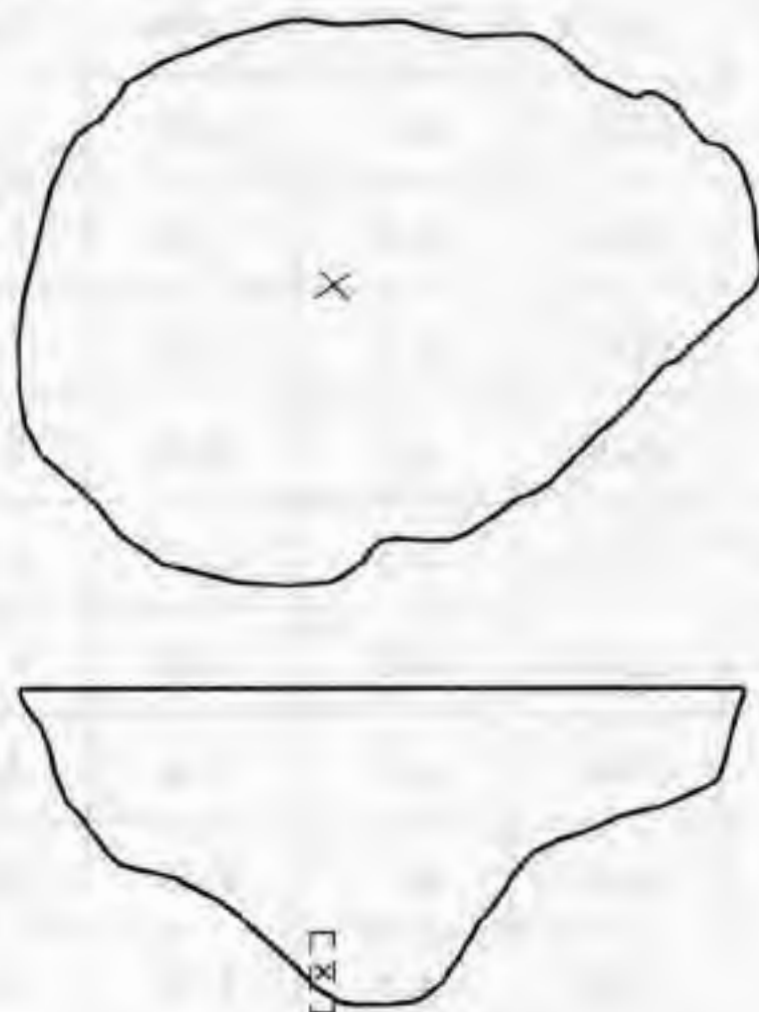


图 10-23 最佳埋深时的漏斗形状

10.4.3 球形药包崩矿

10.4.3.1 工艺参数的确定

各工艺参数的确定如下:

(1) 球形药包质量。在 VCR 方法中球形药包装药是指药包长度不大于药包直径的 6 倍。由于炮孔直径为 165mm, 经计算确定每一个球形药包的重量应为 30kg。

(2) 最佳埋深。最佳埋深是指药包中心距孔口自由面的距离。根据上述系列漏斗试验所获得的 E 和 Δ 的数据, 按前述公式计算得到如下数据:

$$d_0 = \Delta \cdot E \cdot W^{1/3} = 1.785 \times 0.47 \times \sqrt[3]{30} = 2.61(\text{m})$$

(3) 炸药单耗。前述漏斗试验给出最佳爆破漏斗时的炸药单耗为 0.28kg/t。考虑到回采矿房时周边均为原岩矿体, 破岩的能量消耗除了以水平自由面的漏斗爆破以外, 周边孔还需要进行侧向剥落, 以及其他一系列不利因素, 将采场分层崩矿时的炸药单耗调整为 0.395kg/t。

(4) 布孔参数。根据系列漏斗试验和水泥砂浆模型试验的数据,在矿房回采中采用交错式布孔,孔间距的取值范围为 2.4~3.6m,边孔距加密为 2.4~2.6m,布孔四排,共 44 个炮孔(见图 10-24)。

10.4.3.2 起爆系统

如图 10-25 所示,采用了起爆药柱-导爆索-导爆管-导爆索起爆系统。球形药包采用 200g 黑索今-梯恩梯药柱中心起爆。孔内导爆索与外部网路之间采用导爆管连接,以利于各个炮孔起爆段数的选择。

为减少爆破地震的破坏作用,采用了分区毫秒延时爆破,每段起爆药量控制在 350kg 以下。

实践表明,如此确定的起爆系统是可靠的,施工比较方便,该采场的 44 个炮孔先后进行了 7 次爆破,没有发生任何拒爆现象,保证了爆破质量。

10.4.3.3 装药

装药结构及步骤如下:

(1) 装药结构。球形药包分层爆破的装药结构如图 10-26 所示。

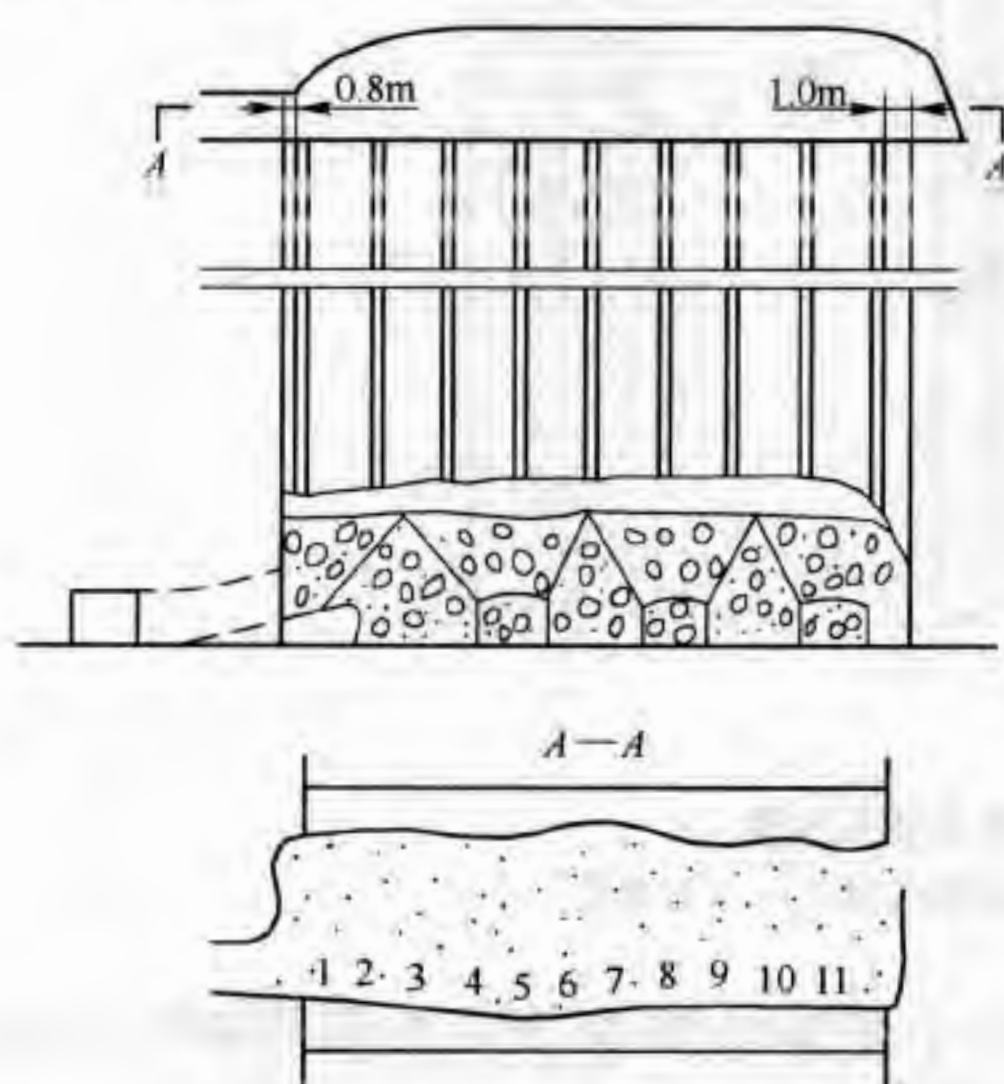


图 10-24 矿房回采炮孔布置图
(炮孔顺序 1, 2, 3, ..., 43, 44)

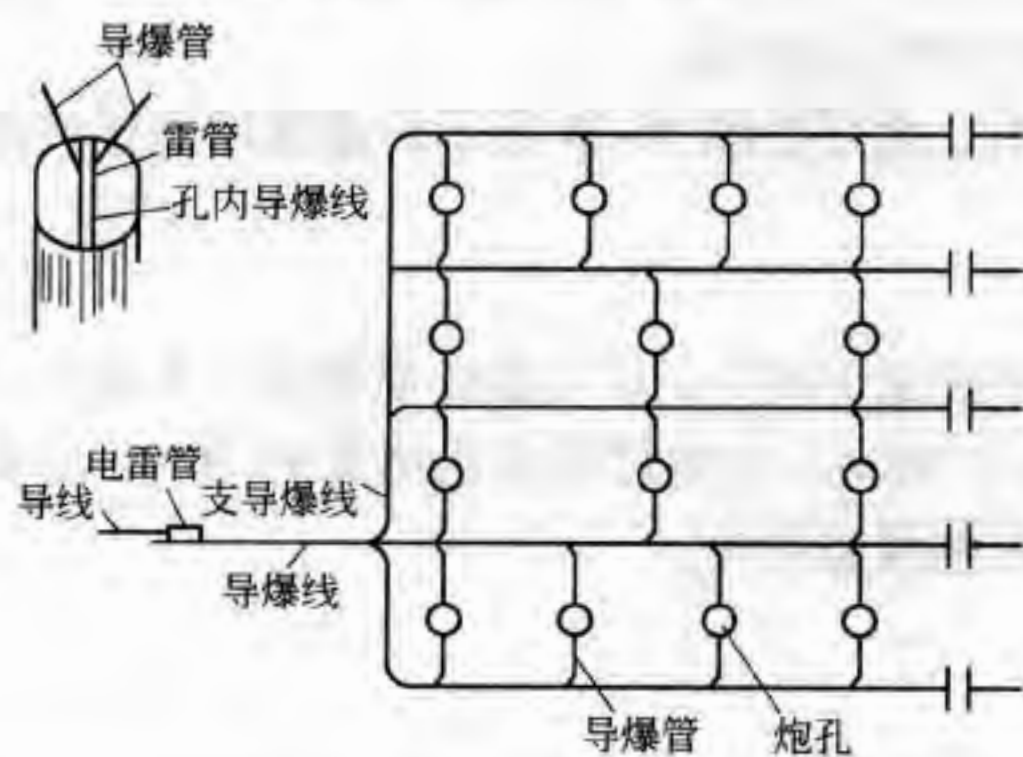


图 10-25 起爆网路

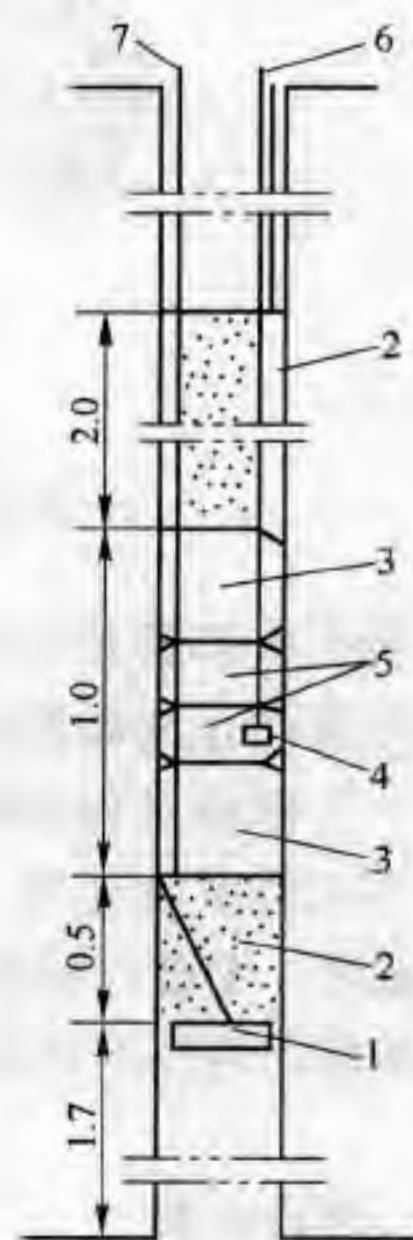


图 10-26 单分层爆破的装药结构
(单位: m)

1—水泥塞; 2—河砂; 3—10kg CLH-2 乳化炸药包; 4—起爆药柱;
5—5kg CLH-2 乳化炸药包;
6—导爆索; 7—尼龙绳

(2) 装药施工步骤。球形药包爆破的装药施工主要包括测孔、堵孔、装药、填塞、网路连接和起爆等工序。

测孔。曾用过带副绳或不带副绳测棒，或在测绳端加一个 40cm 长的软胶管等三种方法，都比较方便可靠，其中以软胶管方法最好。

堵孔。采用木楔或混凝土堵孔塞将炮孔底部堵住。混凝土胶皮圈碗形堵孔塞的结构及堵孔步骤如图 10-27 所示，先用尼龙绳系住堵孔塞下放到预定的高度，然后突然向上拉动堵孔塞，此时胶皮圈即呈图 10-27c 所示的状态，紧紧贴住炮孔壁而将炮孔堵住，同时在上部硐室将尼龙绳固定住，随即用河砂充填至一定的高度。

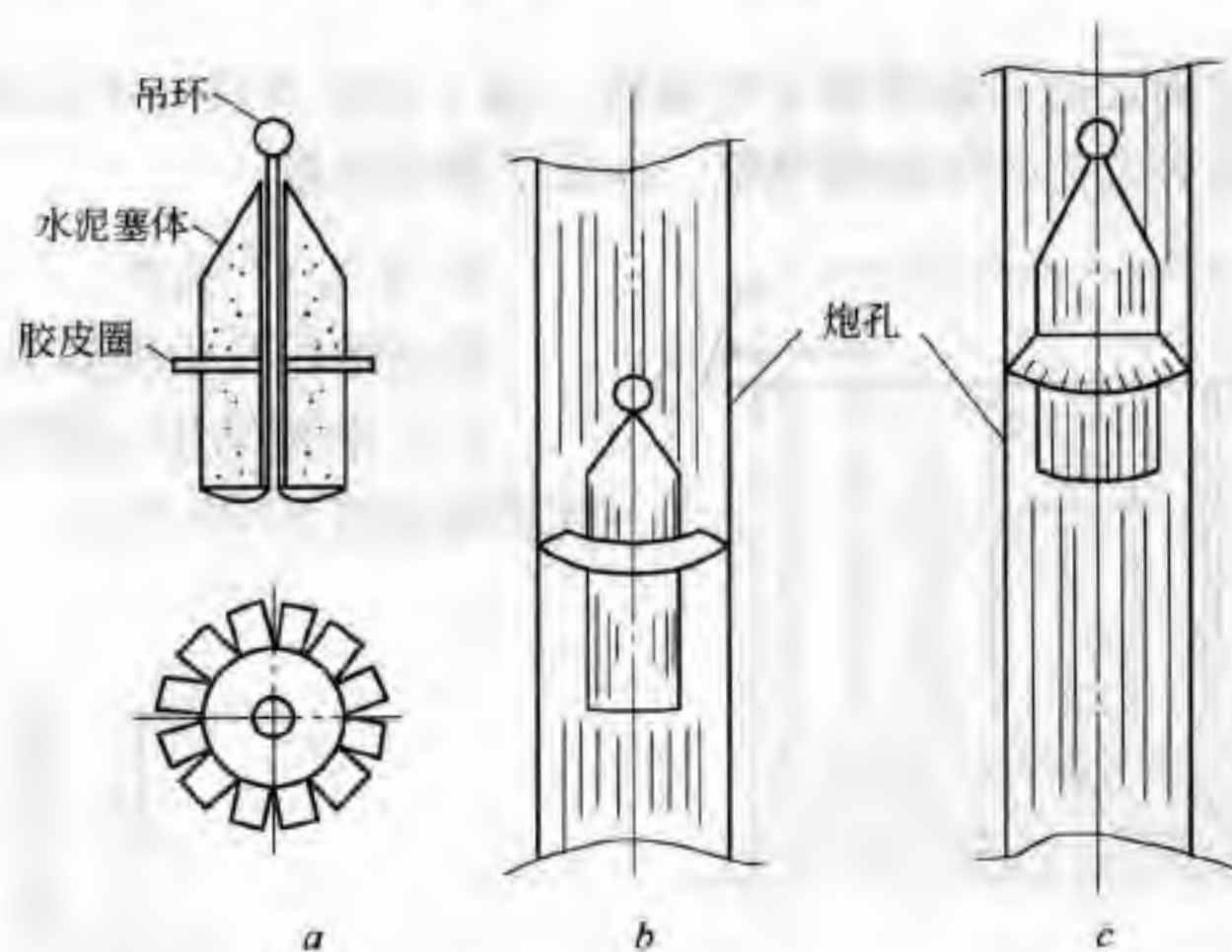


图 10-27 堵孔塞及堵孔步骤

a—碗形胶皮堵孔塞；b—下放堵孔塞；c—卡拉堵孔

装药。当堵孔填塞河砂达到预定的要求后，即按图 10-26 所示的装药结构进行装药。装药时应注意防止起爆药柱滑出药包，并使药包与孔壁有良好的耦合性。

上部堵塞。为保证良好的爆破效果，需在药包上部充填覆盖一定数量的河砂或水袋。本采场采用河砂散状充填，其堵塞高度为 2m。实践证明，这样充填长度是适宜的。当充填大于 2m 时，爆破以后充填砂往往处于绷住的状态。

采场内全部炮孔均按上述步骤装药完毕后，便可按图 10-25 所示的起爆网路连接线路进行起爆。

10.4.3.4 爆破效果

用球形药包分层爆破共进行了 6 次，崩矿总量 19511t。矿石破碎质量好，大块率只有 0.98%，二次破碎炸药单耗为 0.018kg/t，小于 200mm 的块度所占比例是 94.7%。崩矿顶板平整，矿房两侧矿壁垂直平整，取得了良好的爆破效果。

10.4.4 联合崩矿

所谓联合崩矿就是采用球形药包与柱状药包联合崩矿的方法。当一个采场剩下最后几个（如 3~5 层）分层时，一般可采用这种方法一次崩落全部剩余的矿石。

金星岭-160m 矿房采场用球形药包进行了 6 个单分层崩矿以后, 还剩下 18.45m 高, 为保证操作安全和获得比较高的技术经济指标, 决定试用球形药包切槽与柱状药包联合崩矿方案来回采剩余的矿石。如图 10-28 所示, 切槽位置选择在采场底盘侧的一端, 因这一带炮孔质量较好, 布置规整, 可形成一周边孔加密 ($2.4\text{m} \times 2.4\text{m}$) 的方形切槽区。为可靠起见, 在中间加两个切槽孔, 切槽面积共 54m^2 。

根据单分层爆破的情况, 考虑到切槽孔的爆破由于崩矿面积的减小, 夹制作用增大, 将切槽孔的球形药包分层装药的乳化炸药单耗增加为 0.48kg/t , 2 号岩石炸药柱状装药的炮孔爆破属于台阶爆破形式, 矿岩的剥落的移动条件较球形药包漏斗爆破为好, 选取较低的炸药单耗, 即 0.38kg/t 。

切槽孔采用球形药包分段装药, 分五个分层, 埋深较单分层时适当降低, 每一个球形药包的重量为 30kg 。柱状间断装药结构以每一孔的装药量计算为依据, 每一分段的装药量为 40kg , 间隔层高度一般为 2.0m 。两种装药结构分别见图 10-29 和图 10-30。CLH-2 乳化炸药的装药量为 2200kg , 2 号岩石炸药的装药量为 5000kg , 总崩矿量 17300t 。

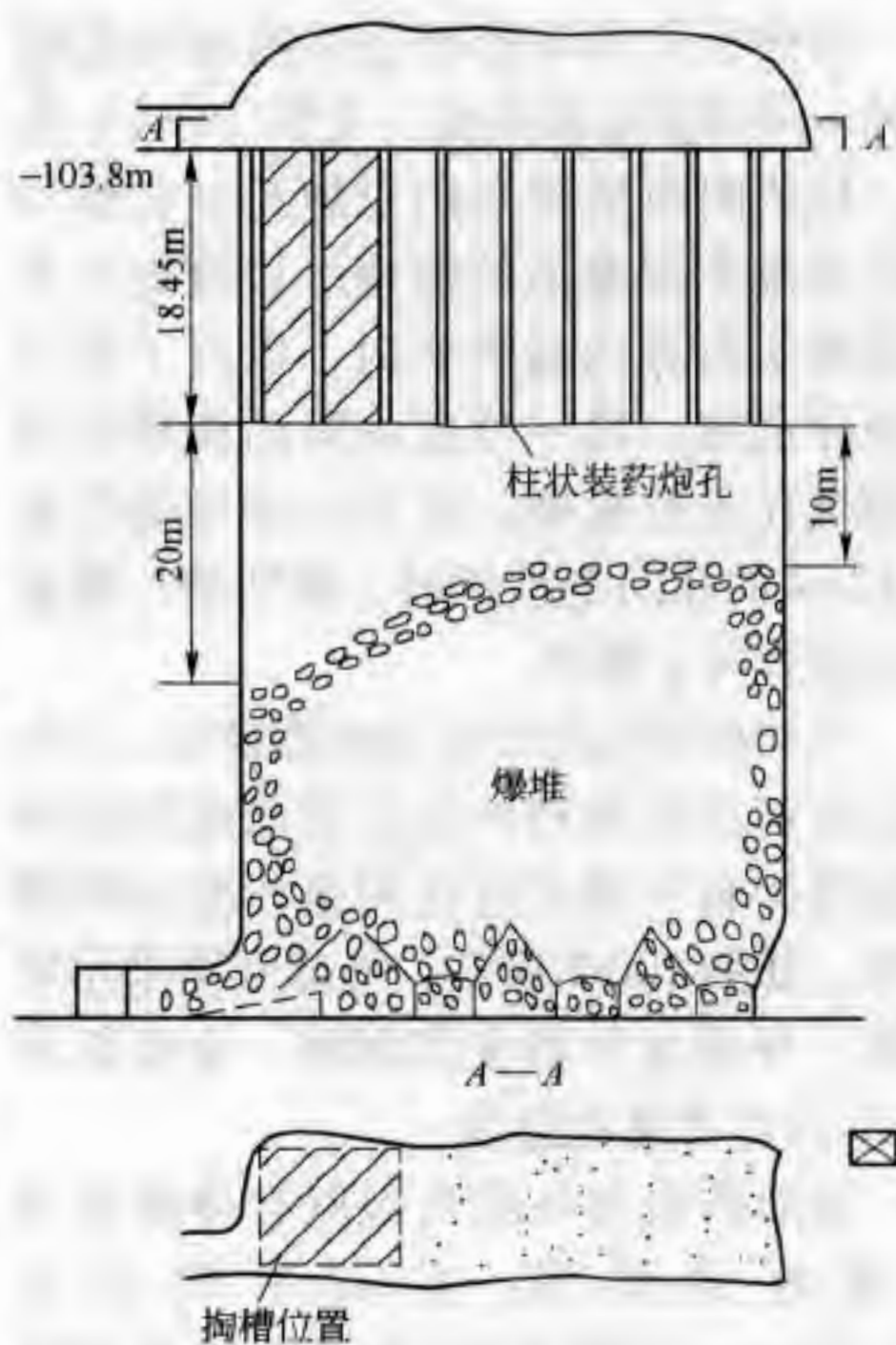


图 10-28 联合崩矿方案示意图

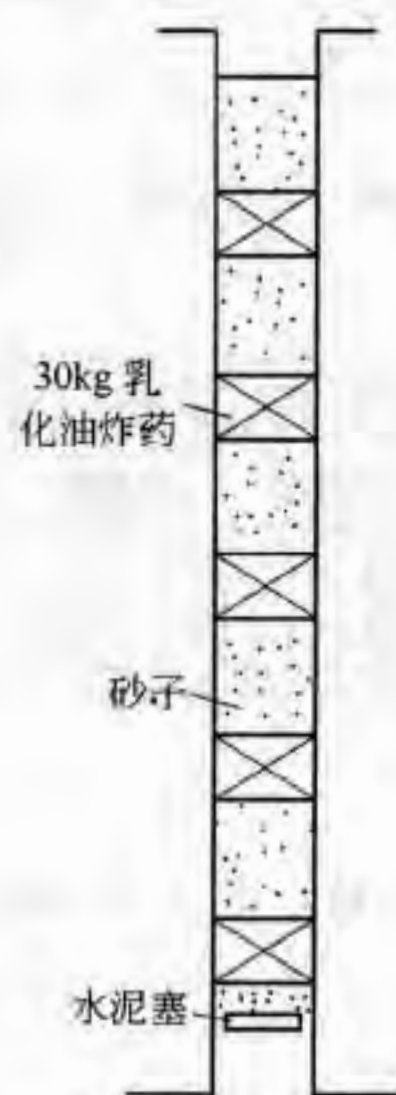


图 10-29 切槽炮孔球形药包装药结构



图 10-30 2 号岩石炸药间断柱状装药结构

切槽炮孔的球形药包装药采用起爆药柱-导爆索起爆系统（见图 10-31）起爆，柱状间断装药采用沿炮孔全长敷设两条导爆索起爆系统起爆。切槽炮孔分层装药实行孔内毫秒延时，以自下而上的顺序起爆，同一分层中间的掏槽孔较两侧炮孔先行起爆，用 25m 的导爆管形成 12ms 的孔间毫秒延时，使切槽孔爆破呈台阶式向上推进。

当切槽炮孔的装药全部爆破后，2 号岩石炸药柱状装药的炮孔以已经形成的切割槽为自由面实行孔间毫秒延时顺序起爆。如图 10-32 所示，外部网路采用导爆管-导爆索并联复式网路，全部装药为 26 段毫秒延时起爆。

球形药包与柱状药包联合爆破取得了良好的效果：矿石平均块度 103.15mm；大块率 0.5%；二次破碎炸药单位消耗量 0.013kg/t。实践证明，这种联合爆破崩矿方法具有如下优点：

- (1) 较单分层爆破提高了装药施工效率，减少了爆破次数和对地下作业的影响；
- (2) 由于采取了分段装药、孔间毫秒延时以及考虑可以充分利用大孔径效应等，柱状装药爆破仍可获得良好的爆破效果，并降低了爆破成本。

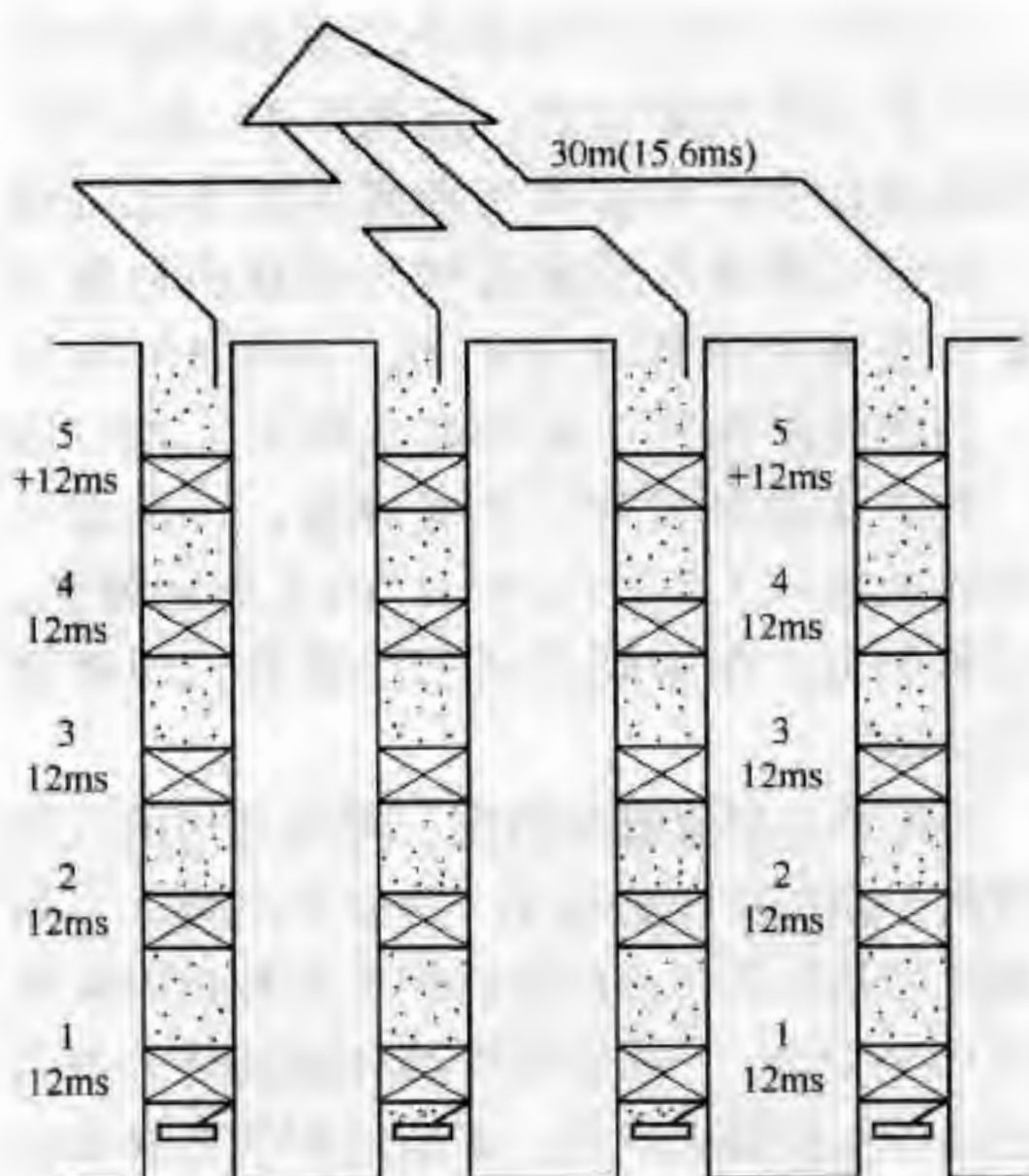


图 10-31 切槽炮孔毫秒延时系统

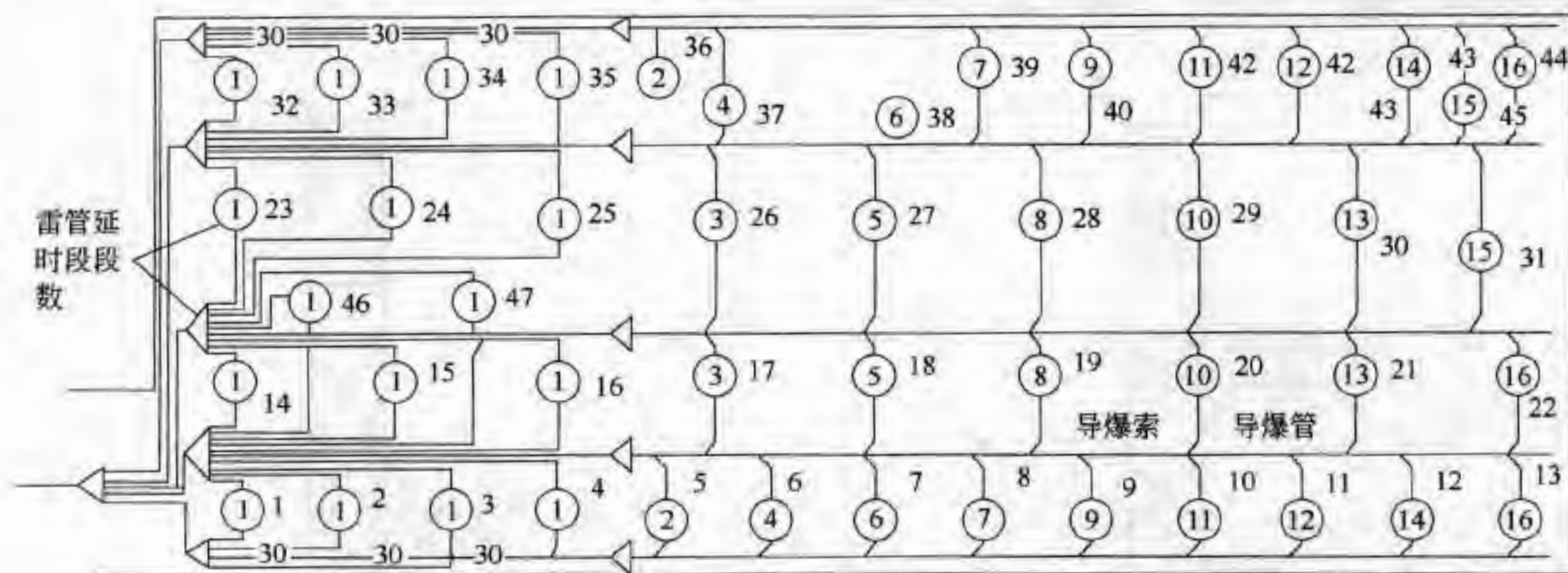


图 10-32 联合崩矿起爆网路

（图中带圆圈（如①…）的数字表示毫秒延时段数；不带圆圈的数字（如 1、2、3…）表示孔号）

10.4.5 主要技术经济指标

无论是间柱回采，还是矿房回采，无论是单分层球形药包爆破，还是球形药包-柱状

药包联合爆破,其实践都证明,高密度的 CLH-2 乳化炸药用于凡口铅锌矿的 VCR 方法爆破作业是十分有效的。就地爆破漏斗试验是实施 VCR 方法的关键性的基础工作,系列漏斗试验确定的各种参数,可以用来指导 VCR 方法的爆破工作。

金星岭-160m 矿房采场所取得的主要技术经济指标如下:

矿石贫化率	8.4%
矿石回收率	96.7%
每米炮孔崩矿量	20t/m
乳化炸药单耗	0.38~0.40kg/t
大块率	0.98%
采场出矿能力	482.4t/d
回采作业工效	19.03t/工班
回采作业成本	6.86 元/t

10.5 在煤矿开采中的应用

10.5.1 乳化炸药在淮北矿务局海孜矿的应用

淮北矿务局海孜矿是一年产 150 万 t 煤炭的基建矿井,属高沼气型矿井,可采煤层大都有煤尘爆炸危险和自燃发火倾向,井田煤系地层为石炭二迭系,有火成岩侵入,煤系地层本身有风化裂隙带、含水层及断裂构造,水文地质条件复杂。

该矿 1981 年以前一直使用 2 号岩石炸药。在井筒施工中,由于井筒涌水量大,2 号岩石炸药抗水性能差,炸药拒爆现象严重,爆破效率较低,使炸药和雷管的实际消耗大大超过定额。在平巷施工中,也由于岩石坚硬,2 号岩石炸药在深孔中的管道效应比较严重,致使爆破不太理想。从 1981 年 7 月开始,淮北爆破技术研究所将其研制生产的 EM 型乳化炸药在海孜煤矿进行了广泛应用,取得了良好的技术经济指标。下面叙述的应用情况就是根据该所总结资料整理而成的。

10.5.1.1 EM 型乳化炸药的主要性能

表 10-34 列述了 EM 型乳化炸药的主要性能指标。EM 型乳化炸药属岩石型的,适用于无瓦斯煤尘爆炸危险的矿井平巷、立井、开拓和水下爆破使用,其中 EM-IV 和 EM-V 是防冻型的,适用于在低温环境下使用。

表 10-34 EM 型乳化炸药的主要性能指标

性能名称	牌 号				
	EM-I	EM-II	EM-III	EM-IV	EM-V
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	<1.20	<1.20	<1.20	<1.20	<1.20
猛度/mm	>15	>16	>16	>15	>15
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	>3400	>3500	>3600	>3500	>3500
殉爆距离/cm	>8	>7	>8	>7	>7

续表 10-34

性能名称	牌 号				
	EM-I	EM-II	EM-III	EM-IV	EM-V
有毒气体生成量 /L·kg ⁻¹	37.67	43.46	31.53	35.11	37.74
管道效应	>7.4m (传爆长度)				
抗水性能	在水深 10m 条件下, 浸水 24h 爆炸性能不变				
有效期/月	4				
氧平衡/g·g ⁻¹	+0.093	+0.093	-0.041	+0.018	+0.018

10.5.1.2 试用地点的工程地质概况

(1) 主井筒。净径 6.5m, 毛径 7.4m, 毛断面 43m², 混凝土井壁, 厚度 0.45m。试用地点在 -411m 水平以下, 岩石为砂岩和泥岩两种, $f=6\sim8$, 工作面涌水量为 28t/h, 采用单行作业, $\phi 2.5$ m 绞车单钩提升, 挂 1.5m³ 矸石吊桶, 用两台 80DGL50×10 型吊泵排水。由于涌水量大, 地质条件复杂, 大都采取探水前进, 作业属非正规循环。

(2) 副井筒。净径 7.2m, 毛径 9.3m, 毛断面 67.9m², 钢筋混凝土井壁, 厚度 0.55m, 试用地点在 -260m 水平以下, 岩石为砂岩, $f=8\sim10$, 涌水量为 8.6t/h。作业方式或施工设备与主井大致相同。

(3) 中央风井平巷。试用地点在 -260m 水平上一采总回风巷, 掘进毛断面为 10.2m², 大部分为硬砂岩, 节理不发达, $f=14$, 少数地段为紫斑泥岩。采用光面爆破, 锚喷支护施工, “四六”制作业, 正规循环。

10.5.1.3 试用方法及结果

(1) 主井筒。主井筒的炮孔布置见图 10-33。每茬炮的炮孔总数约 70~95 个, 采用楔形掏槽, 分为掏槽孔、辅助孔和周边孔。炮孔直径为 42mm, 药卷直径为 32mm, 装药后堵塞炮泥, 正向起爆, 以 380V 电力线作放炮母线, 采用 1~5 段延期电雷管, 全断面一次起爆。其试用结果的典型数据列于表 10-35。

表 10-35 主井筒使用 EM 型乳化炸药爆破结果的典型数据

序号	掏 槽 孔			辅 助 孔			周 边 孔			炮孔 总数 /个	总装 药量 /kg	炮孔 利用率 /%	每茬 炮进尺 /m	岩石 块度 ^①
	孔数 /个	孔深 /m	装药量 /kg	孔数 /个	孔深 /m	装药量 /kg	孔数 /个	孔深 /m	装药量 /kg					
1	4	1.2	2.1	43	1.0	32.37	31	1.0	16.28	78	50.75	90	0.91	均匀
2	5	1.2	3.5	34	1.0	21	30	1.0	15.75	69	40.25	99	1.0	均匀
3	5	1.2	3.5	45	1.0	22.4	34	1.0	17.85	85	43.75	80	0.8	均匀
4	5	1.2	4.38	56	1.0	24.4	35	1.0	18.38	96	47.25	92	0.93	均匀
5	6	1.2	4.2	47	1.0	20.5	30	1.0	21.0	83	45.5	97	0.98	均匀

续表 10-35

序号	掏 槽 孔			辅 助 孔			周 边 孔			炮孔 总数 /个	总装 药量 /kg	炮孔 利用率 /%	每茬 炮进尺 /m	岩石 块度 ^①
	孔数 /个	孔深 /m	装药量 /kg	孔数 /个	孔深 /m	装药量 /kg	孔数 /个	孔深 /m	装药量 /kg					
6	7	1.2	4.9	56	1.0	40.95	32	1.2	22.4	95	68.5	76	0.91	均匀
7	5	1.2	3.5	52	1.0	21.35	37	1.2	25.9	94	50.75	73	0.87	均匀
8	5	1.2	3.5	50	1.0	33.25	37	1.1	21.9	92	62.65	82	0.82	均匀
9	7	1.2	3.68	58	1.0	36.57	30	1.0	15.75	95	56.0	83	0.84	均匀
10	5	1.2	3.5	50	1.0	19.25	35	1.0	24.5	90	47.25	92	0.93	均匀

①岩石块度在大多数情况下都在 50mm 左右,破碎均匀。

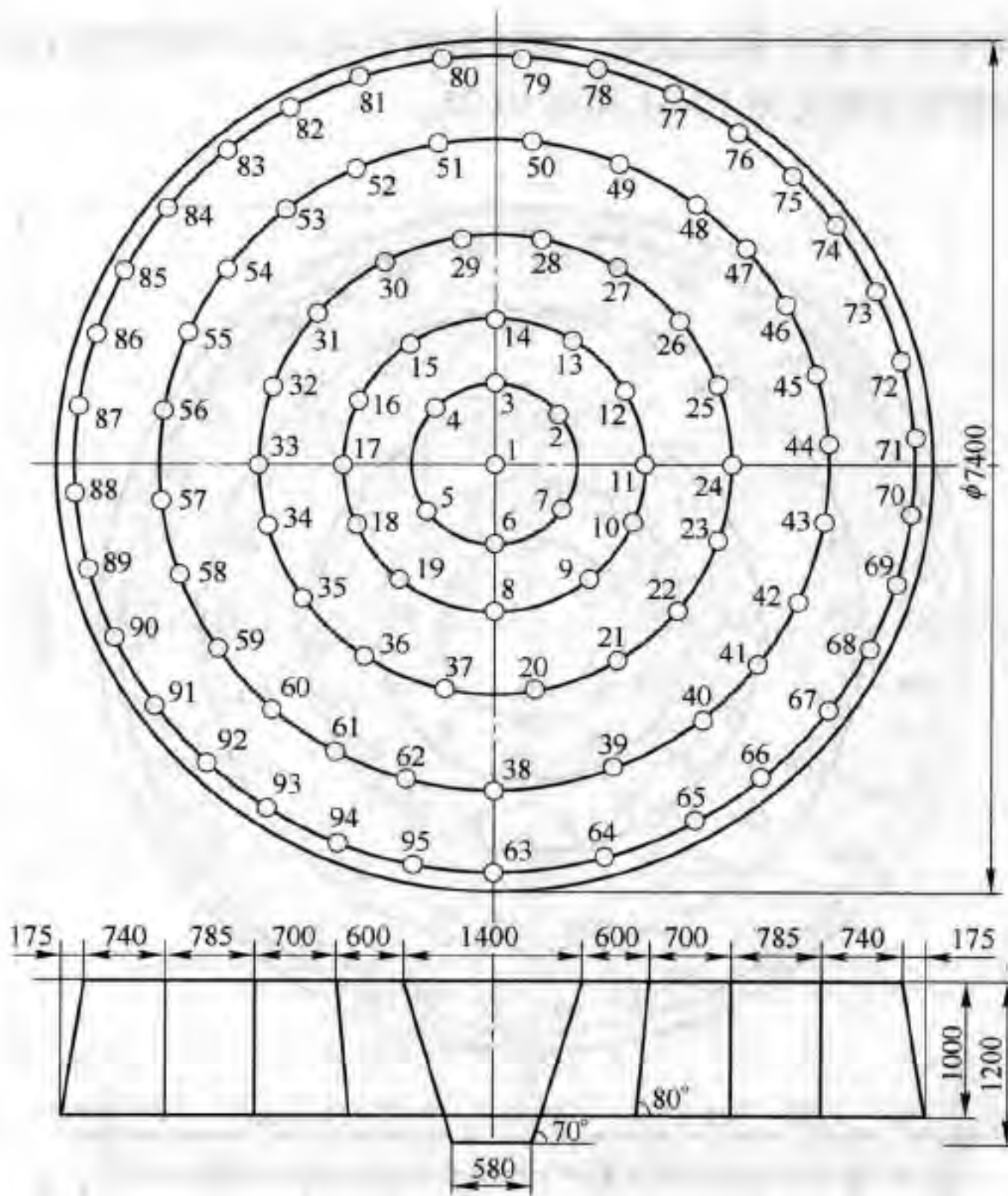


图 10-33 主井筒的炮孔布置图

在EM型乳化炸药试用过程中,还在相同的爆破条件下,与2号岩石炸药进行对比爆破,观测其结果,表10-36是EM型乳化炸药与2号岩石炸药在主井掘进中的爆破结果比较。

表 10-36 的数据表明, 与不抗水的 2 号岩石炸药相比, 在主井掘进中使用 EM 型乳化炸药后, 可使单位体积原岩炸药消耗降低 37%, 雷管消耗降低约 23%, 掘进效率提高 20% 左右。但药卷较软, 工人装药比较困难。

表 10-36 两种炸药爆破结果比较

项 目	EM 型乳化炸药	2 号岩石炸药	项 目	EM 型乳化炸药	2 号岩石炸药
循环次数/次	10		单位体积原岩雷管消耗/个·m ⁻³	2.269	2.95
炮孔平均深度/m	1.05	1.05	单位进尺雷管消耗/个·m ⁻¹	97.55	126.6
平均进尺/m	0.899	0.75 左右	炸药起爆情况	极个别有丢炮现象, 多为雷管浸水拒爆引起	经常有丢炮现象, 主要是炸药抗水性能差引起
炮孔利用率/%	86	71 上下	岩石破碎情况	块度均匀, 多在 50mm 左右, 极少有大块岩石	块度均匀性较差
单位体积原岩炸药消耗/kg·m ⁻³	1.326	2.17			
单位进尺炸药消耗/kg·m ⁻¹	57.0	93.33			

(2) 副井筒和中央风井平巷的试用。副井筒和中央风井平巷使用 EM 型乳化炸药进行爆破作业的炮孔布置图分别见图 10-34 和图 10-35。

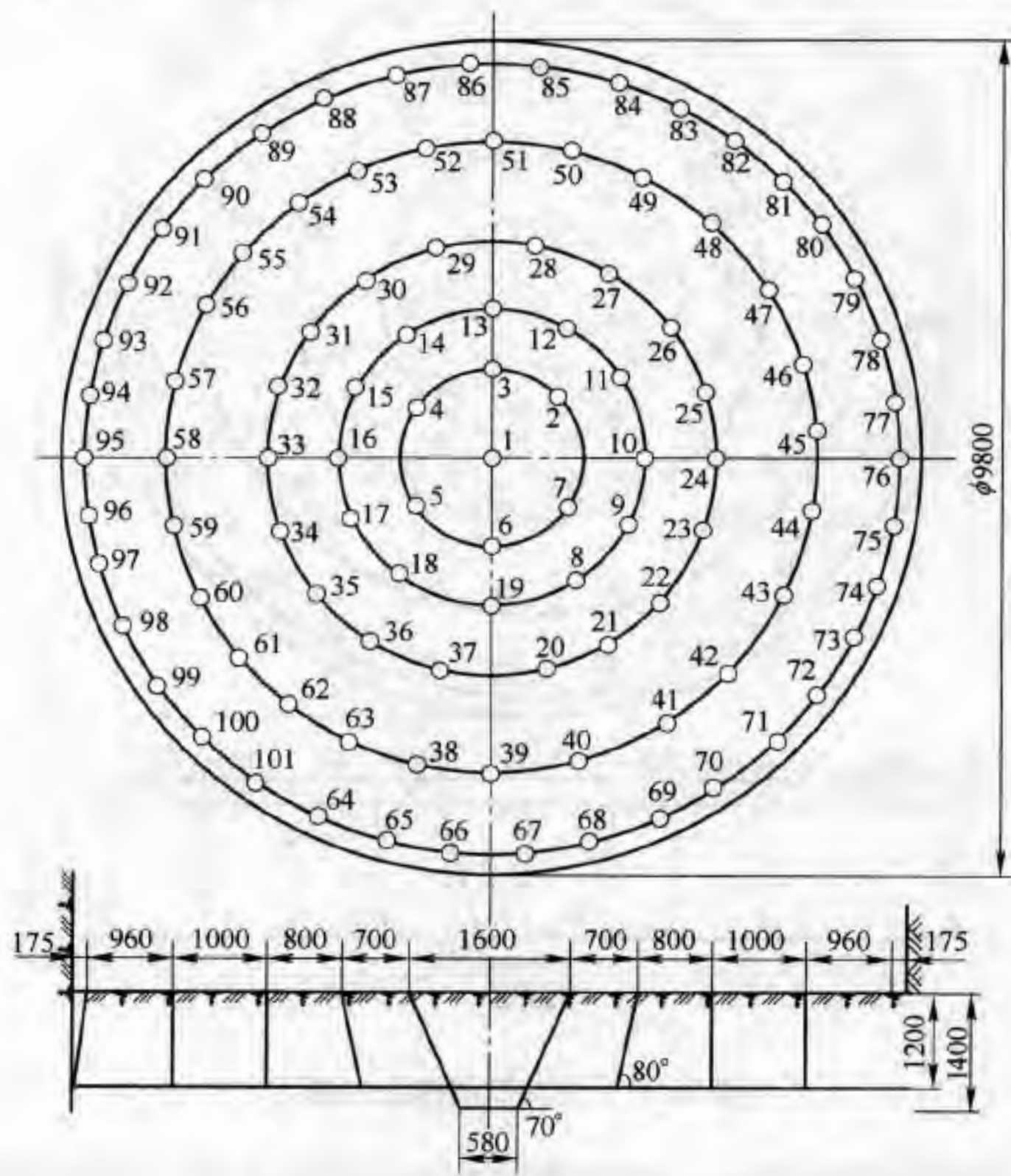
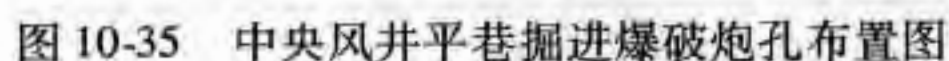


图 10-34 副井筒掘进爆破炮孔布置图

副井筒采用乳化炸药，掘进爆破采用楔形掏槽，炮孔参数、药卷规格和起爆方式等与主井筒完全相同。从实际使用中标定的结果是：炮孔利用率平均可达 83.3%，乳化炸药单



中央风井平巷掘进是采用光爆锚喷施工的,使用乳化炸药爆破的炮孔装药情况及起爆顺序列于表 10-37,炮孔装药后堵塞炮泥反向起爆。选用 1~5 段延期雷管,以 MFJ-100 型发爆器引爆。在条件相同的情况下,使用乳化炸药爆破的炸药单耗比使用 2 号岩石炸药时降低 10% 以上,同时炮烟小,不刺激眼睛,其有毒气体危害小于 2 号岩石炸药。

炮孔编号	炮孔名称	孔数/个	孔深/m	装 药 量					起爆序号
				每 个 炮 孔			合 计		
				卷数/卷	长度/mm	重量/kg	卷数/卷	重量/kg	
1 ~ 7	掏槽孔	7	1.7	7	1400	1.05	49	7.35	1-1
8 ~ 20	辅助孔	13	1.5	5	1000	0.75	65	9.75	1-2
21 ~ 33	三圈孔	14	1.5	5	1000	0.75	70	10.5	1-3
34 ~ 49	二圈孔	16	1.5	5	1000	0.75	80	12.0	2-1
50 ~ 68	周边孔	19	1.5	25	500	0.375	47.5	7.125	2-2
69 ~ 78	底 孔	10	1.5	6	1200	0.9	60	9	1-4
79	水沟孔	1	1.7	7	1400	1.05	7	1.05	1-5

我国煤炭科学研究院抚顺研究所与开滦矿务局合作研制生产了许用型乳化炸药和岩石

型乳化炸药,表 10-38 列述了这两种类型乳化炸药的性能测试数据。

表 10-38 许用型与岩石型乳化炸药的性能指标

性 能	炸 药 名 称					
	二级许用乳化炸药				岩石型乳化炸药	
氧平衡/ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	-0.0015				+0.01	
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.95 ~ 1.25				0.95 ~ 1.25	
临界直径/mm	15				15	
殉爆距离/cm	($\phi 25\text{mm}$ 药卷) 5 ~ 7		($\phi 35\text{mm}$ 药卷) 8 ~ 12		($\phi 25\text{mm}$ 药卷) 6 ~ 8	($\phi 35\text{mm}$ 药卷) 8 ~ 14
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	($\phi 25\text{mm}$) 3710	($\phi 30\text{mm}$) 3700 ~ 3840	($\phi 35\text{mm}$) 3700 ~ 4100	($\phi 45\text{mm}$) 4600	($\phi 25\text{mm}$) 3720	($\phi 35\text{mm}$) 3800 ~ 4300
猛度/mm	14 ~ 17				15 ~ 17	
爆力/mL	307.5				306.4	
撞击感度 ^①	0/15				1/15 (冒烟)	
有毒气体生成量 / $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	19.72					
抗水性能 ^②	安全起爆				安全起爆	
管道效应试验 ^③ /m	> 10				> 6	
低温回升试验 (-15℃下存放 38h)	回升到常温性能不变				回升到常温性能不变	
安全性试验/g	$W_{50} = 255 \sim 405$					

①测试条件是:锤重 10kg、落高 1m;

②药卷在水压 98.0665kPa ($1\text{kg}/\text{cm}^2$) 条件下浸水 24h 后用 1 只 8 号雷管引爆;

③即在标准条件下测试药卷的传爆长度。

在保持炮孔布置、装药、堵塞与起爆方式相同的情况下,于普通的岩石巷道和有瓦斯的岩石巷道内将乳化炸药与 3 号许用硝酸炸药、2 号岩石硝酸炸药进行了对比爆破,表 10-39 列述了爆破效果的对比情况,表 10-40 列述了这些炸药在工程爆破时,炸药、雷管消耗成本的比较情况,表 10-41 列述了岩石型乳化炸药与 2 号岩石炸药爆破效果的对比。

表 10-39 二级许用乳化炸药与硝酸炸药爆破效果的对比

对比指标名称		炸 药 名 称		
		二级许用乳化炸药	3 号许用硝酸炸药	2 号岩石硝酸炸药
掘进断面/ m^2		10.07	10.07	10.07
炮孔深度/m	掏槽孔	1.7	1.7	1.7
	边 孔	1.5	1.5	1.5
总装药量/kg		21	33	27
每茬炮的平均进尺/m		1.45	1.0	1.2
爆破岩石体积/ m^3		15.1	10.07	12.08

续表 10-39

对比指标名称	炸 药 名 称		
	二级许用乳化炸药	3 号许用硝铵炸药	2 号岩石硝铵炸药
单位体积原岩炸药消耗量/kg · m ⁻³	1.39	3.28	2.24
单位进尺炸药消耗量/kg · m ⁻¹	14.0	33	22.5
单位体积原岩雷管消耗量/个 · m ⁻³	2.58	3.87	3.23
单位进尺雷管消耗量/个 · m ⁻¹	26.0	39	32.5
炮孔利用率/%	97	66	80
爆破岩石破碎情况	碎	大	中
炸药有无拒爆	无	无	无

表 10-40 几种炸药爆破时炸药和雷管消耗成本的比较

炸药名称	对 比 项 目					
	掘进炸药消耗量/kg	每米掘进炸药成本/元	每米掘进雷管消耗量/个	每米掘进雷管成本/元	每米掘进所消耗炸药雷管总成本/元	成本对比/%
二级许用乳化炸药	14.0	7.39	26	2.60	9.99	84.7
3 号许用硝铵炸药	33	11.35	39	3.90	15.25	129.2
2 号岩石硝铵炸药	22.5	8.50	32.5	3.30	11.8	100

表 10-41 两种岩石型炸药爆破效果的比较

对比项目		炸 药 名 称		对比项目	炸 药 名 称	
		岩石型乳化炸药	2 号岩石硝铵炸药		岩石型乳化炸药	2 号岩石硝铵炸药
炮孔深度/m	掏槽孔	1.3	1.3	单位进尺炸药消耗量/kg · m ⁻¹	18.4	31.2
	周边孔	1.2	1.2	单位进尺雷管消耗量/个 · m ⁻¹	47.3	56.2
总装药量/kg		21	30	炮孔数目/个	54	54
平均每茬炮之进尺/m		1.14	0.96	炮孔利用率/%	95	80

乳化炸药已在开滦矿务局的赵各庄煤矿、林西煤矿和范各庄煤矿获得了广泛应用,成为这些矿山爆破作业中的主导炸药之一。表 10-42 列述了这些矿山使用不同品种炸药爆破效果的对比。

表 10-42 赵各庄、林西、范各庄矿使用不同品种炸药爆破效果的比较

对比项目	矿别及使用的炸药名称					
	赵各庄煤矿		林西煤矿		范各庄煤矿	
	乳化炸药	2 号岩石硝铵炸药	乳化炸药	2 号岩石硝铵炸药	乳化炸药	2 号岩石硝铵炸药
每茬炮装药量/kg	21	27	26.7	33	38.4	44.7

续表 10-42

对比项目	矿别及使用的炸药名称					
	赵各庄煤矿		林西煤矿		范各庄煤矿	
	乳化炸药	2号岩石 硝铵炸药	乳化炸药	2号岩石 硝铵炸药	乳化炸药	2号岩石 硝铵炸药
月进尺/m	60	45	80	60	80	55~60
炮孔利用率/%	95~97	80~85	95	80~85	95	80
炮烟消除 时间/min	5	15	5~8	15	5~8	20~28

10.5.3 在峰峰矿务局羊渠河矿和通二矿的应用

郭志兴等人就乳化炸药在半煤岩巷和煤巷工作面爆破作业中的应用,进行了试验研究,优选出最佳爆破参数。试验工作在峰峰矿务局羊渠河矿上21运料半煤岩巷工作面和通二矿04137半煤岩巷、02145煤巷工作面进行。施工方法采用钻爆法。

其中,上21工作面属高瓦斯工作面,煤厚1.0~1.2m,顶板为石灰岩,底板为中粒砂岩,断面积为5.5m²,破底掘进锚杆支护;04137工作面是梯型断面,断面积为4.9m²,煤层厚0.8m,倾角为35°~50°,顶板为石灰岩,底板为细砂岩,下帮为木锚杆支护,上帮为工字钢加长腿支护,1.2kW煤电钻钻孔,3t矿车运输,耙矸机装车;02145工作面的断面积为6.7m²,煤层厚为4.8m、巷道沿煤层下分层掘进,顶底板均为黑色砂质泥岩,构造复杂,断层多,1.2kW煤电钻钻孔,1t矿车运输,人工装渣,支护用工字钢2.4m×2.4m。

试验用炸药为二级煤矿许用乳化炸药和3号煤矿许用铵梯炸药,雷管为煤矿许用8号毫秒延期电雷管。

根据乳化炸药的特性和工作面地质条件,优选爆破参数时主要考虑以下几点:一是掏槽方式;二是在炮孔布置、装药量、装药结构等条件相同的前提下,比较乳化炸药和铵梯炸药的爆破效果;三是逐步减少乳化炸药的耗药量(减少炮孔个数或炮孔内装药量),四是专门进行乳化炸药与铵梯炸药全断面一次起爆综合对比试验。

综合考虑钻爆和装运等因素,优选出最佳的爆破参数,掏槽方式均为四孔楔形掏槽,每对掏槽孔孔底间距为0.2m。通二矿02145工作面的炮孔布置和爆破参数,分别如图10-36和表10-43所示。

经验表明,采用耦合装药能够提高爆破效果和炮孔利用率,而乳化炸药实现耦合装药比其他炸药较容易。炮泥堵塞长度由炮泥在炮孔中存在时间大于炮孔间裂缝扩展到1/2孔距时所需的时间来确定,按经验公式计算

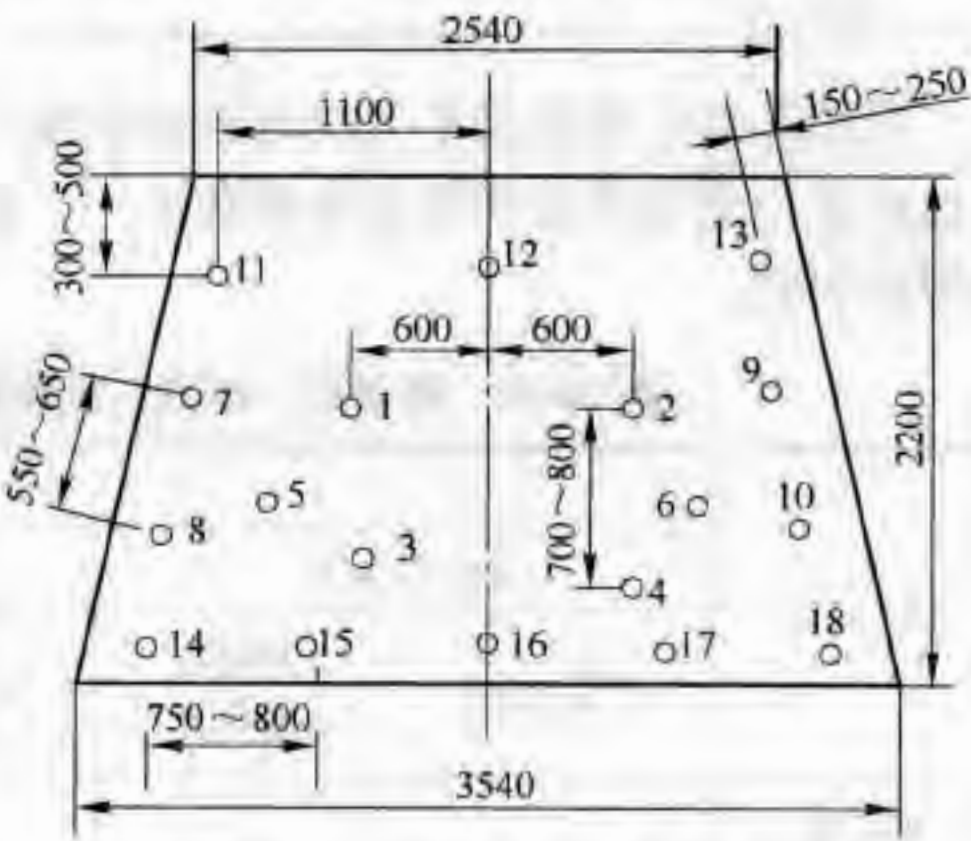


图 10-36 02145 工作面炮孔布置示意图

出的炮泥长度应为装药长度的 35% ~ 50%。

全断面一次起爆时选择起爆顺序的原则,是后起爆的装药能充分利用先起爆装药形成的自由面,起爆顺序应为:掏槽孔、辅助孔、帮孔、顶孔和底孔。起爆时差:合理的起爆时差是实现全断面一次爆破的关键。试验结果表明,掏槽孔与其他炮孔起爆时差为 50ms,比时差为 25ms 时爆破效果略好。其他炮孔先后起爆时差以 25ms 为宜。

工作面主要技术指标列于表 10-44。

表 10-43 02145 煤巷工作面爆破参数

炮孔名称	炮孔号	炮孔数 /个	炮孔深 /m	炮孔间距 /m	角度/(°)		装药量 /卷·kg ⁻¹	雷管段别
					水平	垂直		
掏槽孔	1~4	4	1.60	1.20	76	90	12/1.80	1
辅助孔	5~6	2	1.45		90	90	5/0.75	2
帮孔	7~10	3	1.45	0.55~0.8	82~85	90	8/1.20	3
顶孔	11、13	2	1.45		82~85	85~87	4/0.60	3
	12	1	1.45		90	85~87	2/0.30	2
底孔	15~17	3	1.45	0.75~0.8	90	82~85	8/1.20	5
	14、18	2	1.45	0.75~0.8	82~85	82~85	6/0.90	5
合计		18					45/6.75	

表 10-44 煤、半煤岩工作面主要技术指标

名 称	上 21 工作面	04137 工作面	02145 工作面
炮孔深度/m	1.45	1.50	1.45
每循环炮孔长度/m	28.15	29.3	26.7
工作面循环进尺/m	1.38	1.43	1.43
爆破效率/%	95.2	95.3	98.6
每循环爆破实体/m ³	7.535	70.01	9.54
每循环炸药耗量/kg	8.55	8.10	4.75
单位体积炸药耗量/kg·m ⁻³	1.135	1.156	0.708
每循环雷管耗量/发	19	19	18
单位体积雷管耗量/发·m ⁻³	2.52	2.71	1.89

实践证明,采用上述爆破工艺,乳化炸药在煤巷、半煤岩巷掘进工作面的掘进效率、材料消耗、安全状况等均比同等条件下使用铵梯炸药好。炮孔数和装药量减少,采用耦合装药结构,留出炮道,全断面一次起爆,能够取得良好的爆破效果,不存在片帮、冒顶、超挖和崩倒支架等现象。

归纳起来主要有如下优点:炮孔利用率半煤岩巷达到 93% ~ 97%,煤巷达到 97% ~ 100%;掘进效率半煤岩巷提高 3% ~ 6%、煤巷提高 2% ~ 4%;炸药消耗半煤岩巷降低 3% ~ 5%、煤巷降低 2% ~ 4%;雷管消耗半煤巷降低 2% ~ 5%,煤巷降低 2% ~ 3%;爆破后瓦斯、煤尘浓度和 CO₂ 含量分析可看出(表 10-45),使用乳化炸药比铵梯炸药煤尘浓度降低 41%,CO₂ 含量降低 43%,改善了作业环境。另外,乳化炸药在制造、运输、

保存、使用中具有较好的安全性、抗水性，尤其适用于井下有水炮孔或中深孔爆破。

表 10-45 CO₂、CH₄ 和煤尘浓度观测数据对比表

工作面	观测 次数/次	炮孔深度 /m	炮孔数 /个	总装药量 /kg	炸药 类别	CO ₂ 浓度/%		煤尘浓度/%		CH ₄ /%	
						放炮前	放炮后	放炮前	放炮后	放炮前	放炮后
上 21 半煤岩 巷工作面	15	1.4	19	8.55	乳化	0	0.04	7.5	21.5	0.24	0.66
	10	1.4	21	8.87	铵梯	0	0.08	8.1	61.8	0.24	0.67
04137 半煤岩 巷工作面	15	1.5	20	8.10	乳化	0.12	0.10	5.1	19.2	0	0
	10	1.5	22	8.49	铵梯	0.13	0.16	3.5	55.0	0	0
02145 煤巷 工作面	15	1.4	18	6.75	乳化	0.15	0.17	6.8	27.0	0.06	0.11
	10	1.4	19	6.90	铵梯	0.45	0.33	4.8	83.0	0.06	0.10

注：表中数据为平均值。

10.5.4 在徐州矿务集团有限公司三河尖煤矿的应用

徐州矿务集团有限公司三河尖煤矿于 2001 年分别试用二级和三级煤矿许用乳化炸药取得成功后，目前该矿各采掘面均使用乳化炸药，取得良好的爆破效果和明显的经济和社会效益。以下介绍各品种乳化炸药在该矿的试用情况。

10.5.4.1 二级煤矿许用乳化炸药在 9112 外工作面的试用情况

9112 外工作面位于该矿西一采区，煤层厚 2.72m，倾角 11°~28°，面长 43~146m，走向 162m。选用二级煤矿许用乳化炸药，1~5 段毫秒延期电雷管，其他爆破参数的选择则参照计算结果与实际情况进行。

经过计算，每孔乳化炸药的平均线装药密度为 0.48kg/m，结合实际，每孔炸药平均装药量取 3 卷质量 0.45kg，根据各炮孔作用、顶板情况，上行孔、腰孔、下行孔的装药量分配比例为 2:3:4，则上行孔每孔装药 0.3kg，腰孔每孔装药 0.45kg，下行孔每孔装药 0.6kg。由此计算当时的工作面爆破参数为：循环炮孔数 929 个，循环炸药量为 418.05kg，每 60 个炮孔为一组进行起爆。

10.5.4.2 三级煤矿许用乳化炸药在 9112 外工作面防冲的使用情况

9112 外工作面埋藏深度达 -690~-658m，地应力较大，另外受上覆 7 煤区段煤柱的支承压力、工作面超前支承压力、初次来压及周期来压的影响，该工作面在超前巷道、上下端头等区域存在冲击地压危险。

对存在冲击危险的区域实施煤层卸载爆破是治理冲击地压的有效措施。在该区域煤帮布置炮孔，炮孔垂直于煤壁，平行于层面，深度 8m，间距 10m，炮孔口距底板 1.0~1.2m。炸药选用三级煤矿许用乳化炸药，每卷炸药长度 300m，质量为 300g，雷管为 1~5 段毫秒延期电雷管（脚线长度为 9m），每孔装药 1.2kg，雷管 3 发，采用孔内并联、孔间串联的连线方法，封孔材料为黄泥和水炮泥，封孔长度不小于 2m，水炮泥为 3 个，每次联炮 1~12 孔。

10.5.4.3 试用效果分析

该矿试用二级煤矿许用乳化炸药期间，共生产原煤 8 万 t，完成煤巷进尺 4.1km，炸药单耗较原二号抗水煤矿许用硝铵炸药下降 6%，节约资金 2 万余元；试用三级煤矿许用

乳化炸药进行卸压爆破 90 次, 防冲效果达到或超过了水胶炸药。

总的来说, 煤矿许用乳化炸药在该矿的应用具有如下优点: 在整个试用期, 所用乳化炸药均未发生拒爆、爆燃等事故, 爆破效果良好, 爆破面整齐, 炮孔利用率达到 96% 以上, 均优于粉状硝铵炸药同类产品; 抗水性能优良, 在有水的工作面装药 4h 后仍取得良好的爆破效果; 爆破后炮烟明显减少, 缩短了准备时间, 提高了工作效率; 煤矿炸药具有良好的安全性, 符合《煤矿安全规程》有关要求, 可实现安全爆破; 煤矿炸药各种单耗较原粉状硝铵炸药均有下降, 经济效益可观。

10.5.5 煤矿许用粉状乳化炸药在抚顺矿务局老虎台煤矿的应用

10.5.5.1 背景介绍

抚顺矿业集团有限责任公司虎台煤业分公司, 位于抚顺煤田中部, 东西走向长 4.95km, 南北宽 2km, 面积约 10km², 矿井早在 1907 年就开始生产, 是一座百年老矿, 年生产能力为 320 万 t。

矿井采用斜竖井结合阶段水平大巷开拓方式, 两翼对角通风, 采煤方法主要为下行陷落式综合机械化放顶煤开采。煤层赋存为单一煤层, 走向近似东西, 向北倾斜, 呈南北不对称向斜构造。煤层最大埋藏深度为 1200m, 平均厚度为 55m。自燃发火期 1~3 月, 最短 13d。瓦斯相对涌出量为 29m³/t, 属高瓦斯矿井, 并有煤与瓦斯突出危险。

由北京矿冶研究总院研制的 MZ 型二级和三级煤矿许用粉状乳化炸药分别在该矿的 -330m 普采工作面和 63002 号运输顺槽掘进工作面进行了现场应用试验, 本小节具体介绍试验情况。

10.5.5.2 MZ 型二级煤矿许用粉状乳化炸药在 -330m 普采工作面的现场试验

A 地质状况

该采区位于井田西部, 东西回采长度为 597m, 南北宽 55m, 如图 10-37 所示, 靠近顶板有一条 F₁ 断层纵贯东西, 落差为 2.5~9m。采用段间煤柱回采, 煤柱厚 4~15m, 平均 6.4m, 受采沉影响, 煤柱下沉 1~10m, 运输顺槽下降 1~1.0m, 回风顺槽下降 +10.0m, 工作面顶底板为充填岩, 煤层倾角为 15°~34°之间变化。受采层影响, 煤层松脆易碎, 顶板为油母页岩, 底板为凝灰岩, 煤层内夹矸一般为 7~10 层, 厚度为 0.2~2.6m。



图 10-37 -330m 西部采区平面示意图

采区煤层的瓦斯相对涌量为 6m³/t, 煤层有自燃发火危险, 普采工作面采用局扇压入式通风。正常涌水量为 0.0105m³/min。

B 现场试验

试验工作面共布置 26 个炮孔，如图 10-38 所示，使用 28 个药卷，炮孔参数列于表 10-46。工作面北帮角有夹矸的两个炮孔各加一个药卷，其余炮孔均为“一管一药”，炮孔深度为 0.9m。按原操作规程进行装药和起爆，试验爆破效果良好，达到了爆破要求的块度、断面及进尺，安全性能高。随后，在该采区的两个掘进工作面和—个炮采工作面全部使用该型号炸药，采煤工作面的炮孔布置形式为三排炮孔如图 10-39 所示，炮孔参数列于表 10-47。

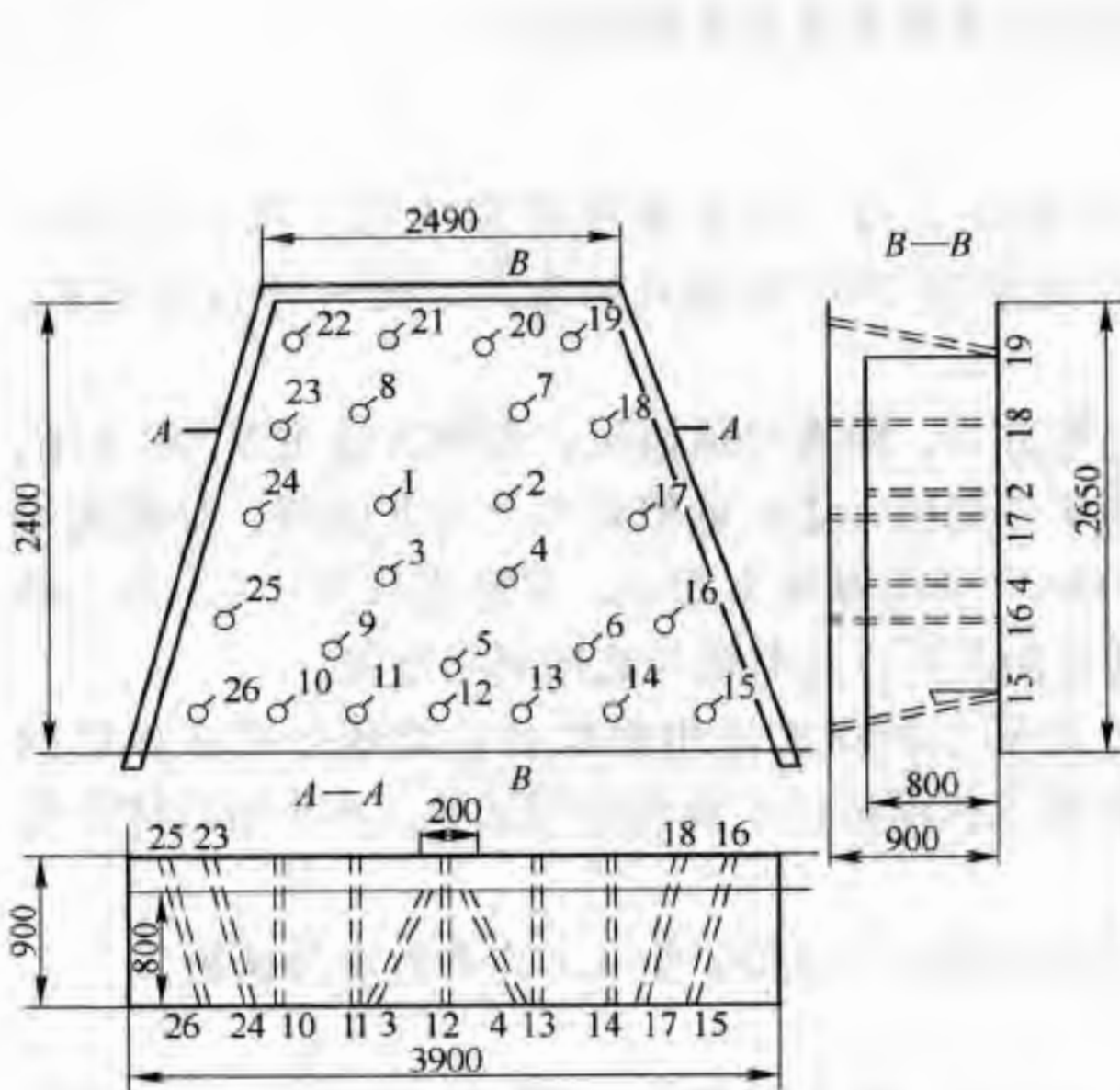


图 10-38 -330m 西部采区剖面图
及掘进工作面炮孔布置示意图

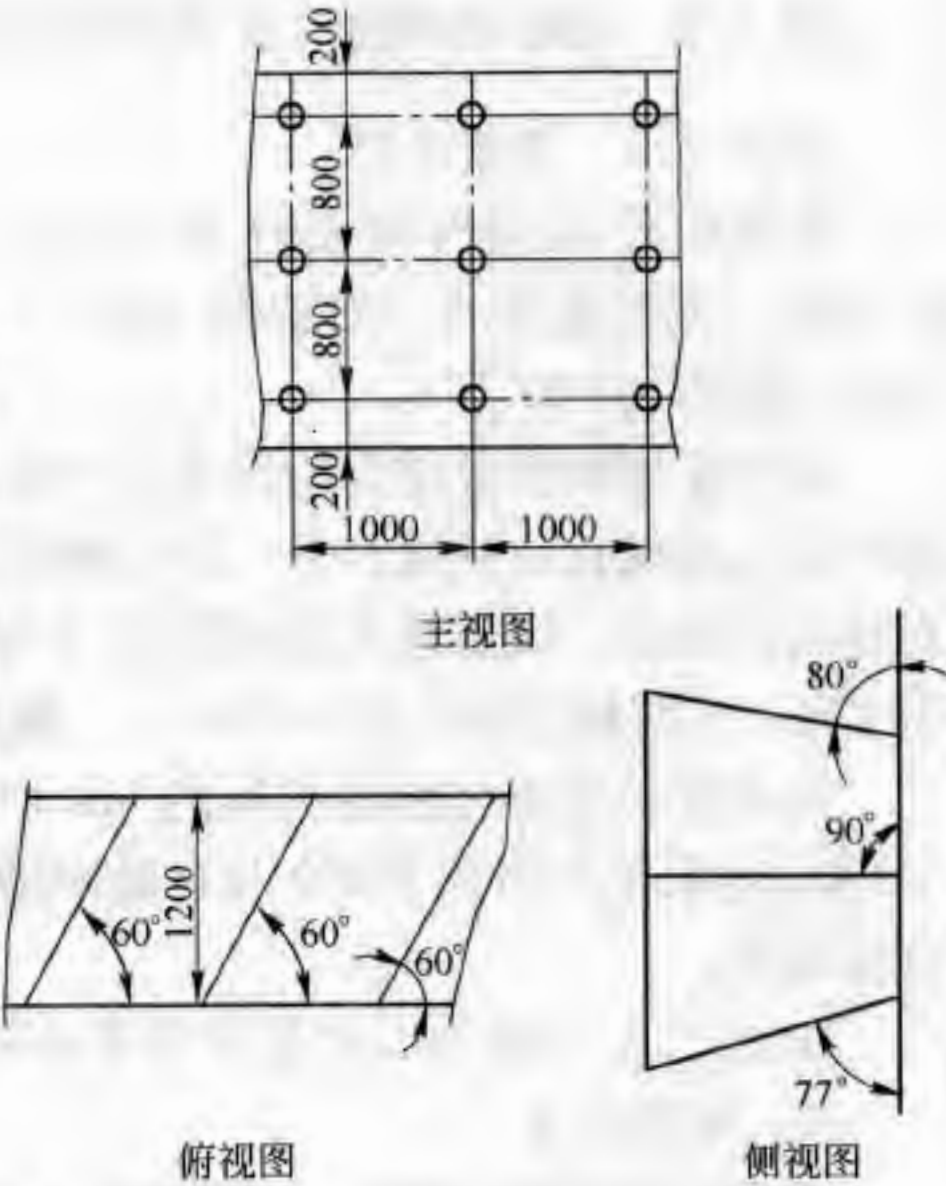


图 10-39 -330m 普采面炮孔布置示意图

表 10-46 -330m 西部采区掘进工作面的炮孔参数

顺序号	炮孔号	炮孔深/mm	水平角/ (°)	垂直角/ (°)	每孔装药量/g	堵塞封泥	起爆顺序	连线方式
1	1~4	800	60	0	150	装 满	1	串 联
2	5~9	900	90	0	150	装 满	2	串 联
3	10~14	900	90	-12	150	装 满	3	串 联
4	15~26	900	85、90	0、+5、-12	150 或 225	装 满	4	串 联

表 10-47 -330m 普采工作面炮孔参数

炮孔布置方式	孔深/m	水平角/ (°)	每孔装药量/g	连线方式	炮泥长度	一次最多放炮个数	爆破顺序
三排孔	1.2	60	150~300	串 联	封 满	3	先腰底孔后顶孔

据现场工作人员反应,该型号煤矿炸药在使用过程具有如下优点:

炸药威力大,150g 的装药能达到原来使用的乳化炸药 200g 的爆破效果;爆破效果好,爆后块度适中,没有大块产出;炮烟少,没有辛辣气体产生,不刺激眼睛和呼吸道;炮孔利用率高,在普采中炮孔的平均利用率在 97% 以上,没有哑炮和瞎炮等现象;炸药单耗低、抗水性好、装药方便,药卷不易破损等。

10.5.5.3 MZ 型三级煤矿许用粉状乳化炸药在 63002 号运输顺槽掘进工作面的现场试验

A 地质状况

本试验是在 63002 号运输顺槽掘进工作面采区进行的,位于老虎台矿井田西部综采区 -630m 水平,回采准备标高为 -616 ~ 570m。由于受断层及向背斜褶曲的影响,煤层赋存不稳定,东高西低,厚度变化较大;走向呈北西向,煤层倾角 $5^{\circ} \sim 25^{\circ}$ 。南北顺槽穿越二、三、四分层煤,各层煤节理发育,易碎,呈片状及厚层状,以亮煤为主,夹有 10 ~ 12 层煤质页岩,泥质粉砂岩,及烛煤,夹矸厚 0.1 ~ 1.5m。

$F_{7.1}$ 断层横穿采区中部,受其影响,断层上下盘较小的断层也非常发育。主要以北西向断层为主,断层带附近比较破碎,疏松断层落差多在 2 ~ 10m 左右,尤其是较大的断层会给生产准备带来很不利的影响。北东向断层次之,不太发育。断层上盘形成与 $F_{7.1}$ 断层走向接近平行的北西向斜褶曲,两翼倾角在 $5^{\circ} \sim 19^{\circ}$ 之间。受构造应力和重力的影响,冲击地压有可能随时发生。

瓦斯涌出量为 $20.46\text{m}^3/\text{t}$,煤尘有爆炸危险,爆炸指数为 46.24%,煤层有发火危险,发火期为 1 ~ 3 月,最短 13d。含水系数为 $2.5\text{m}^3/\text{s}$,正常涌水量为 $0.0105\text{m}^3/\text{min}$,最大涌水量为 $0.0198\text{m}^3/\text{min}$ 。掘进工作面也采用局扇压入式通风。

B 现场试验

掘进面面积为 12m^2 ,布置 53 个炮孔。工作面的炮孔布置如图 10-40 所示,炮孔参数列于表 10-48,底部各炮孔加一卷药,中部个别掏槽孔根据实际情况加一卷药,其余炮孔均为“一管一药”,除个别掏槽孔外,炮孔的垂直深度一般为 0.8m。实行毫秒延时爆破,正向装药,两侧对称,装药一致,串联式起爆。装药完成后,堵塞一段黄泥,再装一个水炮皮,最后用黄泥封至孔口,并用炮棍轻轻捣实。由于该地区为瓦斯突出及严重地压冲击区域,爆破后半小时方可进入工作面。

表 10-48 63002 号运输顺槽掘进工作面炮孔参数

顺序号	炮孔号	炮孔深/m	水平角/ ($^{\circ}$)	垂直角/ ($^{\circ}$)	每孔装药量/g	堵塞封泥	起爆顺序	连线方式
1	1 ~ 4	1.0	70	0	300	装 满	1	串 联
2	5 ~ 10	0.9	90	0	300	装 满	2	串 联
3	11 ~ 30	0.9	90	0、-5	150	装 满	3	串 联
4	31 ~ 53	0.9	85、90	-5、+5	150	装 满	4	串 联

C 试用结果

试用结果表明,爆破后断面和进尺均达到了设计要求,三级煤矿许用粉状乳化炸药具

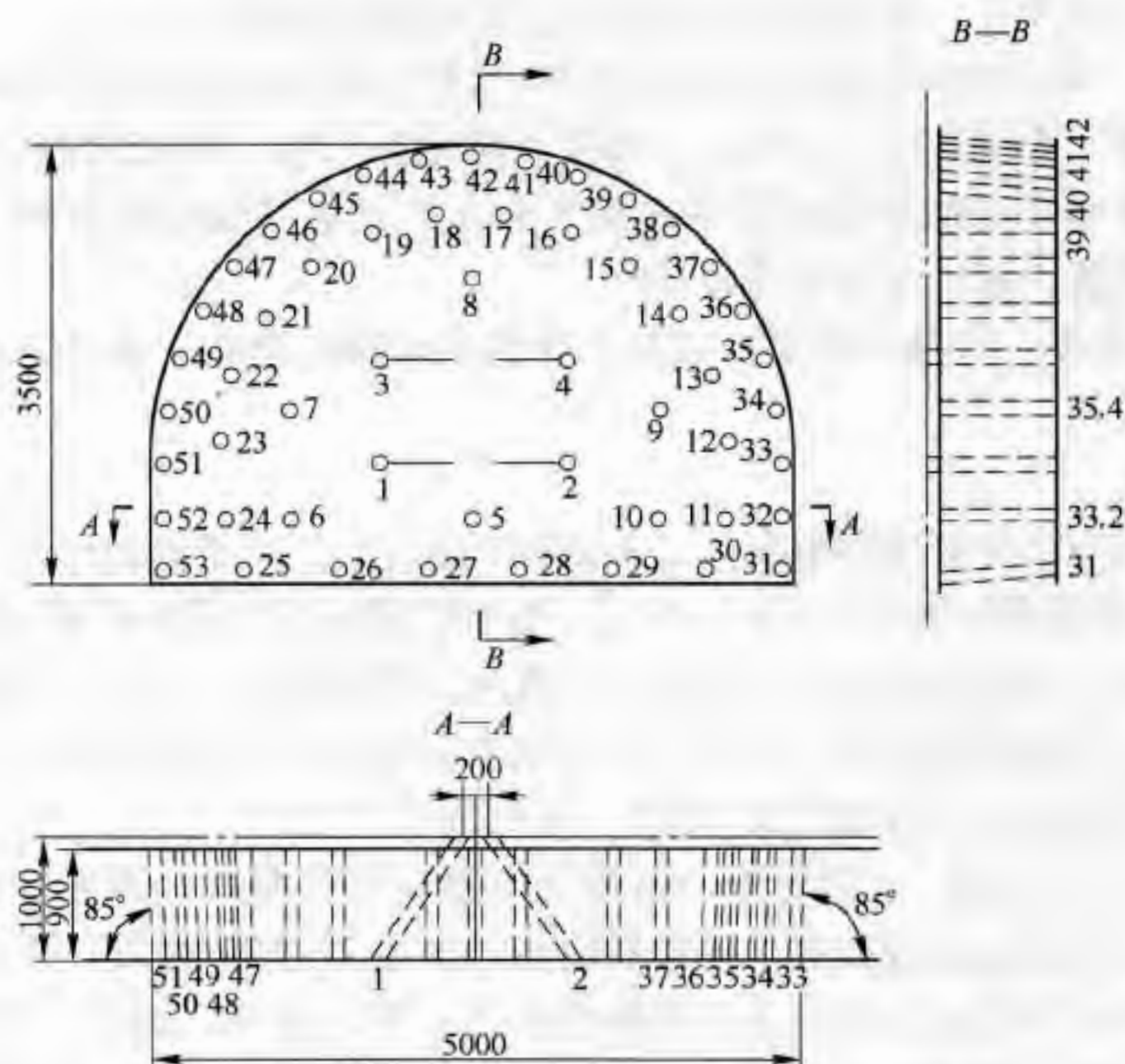


图 10-40 63002 号运输顺槽试验工作面炮孔布置示意图

有与二级煤矿许用粉状乳化炸药相似的爆破效果。在该作业面的炮孔利用率达 95% 以上，无哑炮和瞎炮现象。该型号煤矿炸药除了安全性更高之外，在使用过程表现出与 MZ 型二级煤矿许用粉状乳化炸药相似的优点，在这里不再赘述。之后，在该地点的作业各班，均使用该型号的煤矿炸药。

10.6 在水下与特种爆破中的应用

胶质炸药具有抗水性强、密度大、爆炸威力大等优点，以往一直用于水下钻孔爆破，但也有价格昂贵、安全性差、加工费时、对人体有害等不足。乳化炸药自面世之后，在水下施工中逐步被人们所接受，大量应用于水下裸露爆破。但在水下钻孔爆破中，一直持慎重态度，不敢轻易使用。如在葛洲坝大江水下钻爆中，使用过乳化炸药，但起爆体全部用胶质炸药，以确保炸药的全部起爆。随着乳化炸药的生产工艺和性能的不断提高，尽管在深水钻孔难度较大和基岩较硬的地区仍采用胶质炸药，但乳化炸药现已成为水下爆破工作的主要炸药品种，既可延长入水的浸泡时间，又不用进行药包加工，降低了成本，提高了经济效益。

10.6.1 在长江道人矶水道炸礁拓道中的应用

10.6.1.1 概述

长江道人矶水道是城陵矶至武汉河段的主要浅险水道，全长约 6km，上接仙峰水道，下连杨林岩水道，左岸有白螺矶，右岸为道人矶，两岸矶头对峙，形成天然节点控制河

势。磨盘石纵卧江心，将河床分割成东西两槽。西槽左侧有新淤洲，航道弯曲，汛期后上下口门经常出现浅区，必须维护通航；东槽较稳定，但航宽仅 60m，属控制河段，左侧有门坎石、河心石、猴子石等明暗礁石，犬牙交错，航道狭窄，水流紊乱，横流强；中水期流速约 3.1m/s ，枯水期流速 $1\sim 2\text{m/s}$ 。道人矶水道也是长江著名的三大风口之一，在冬春季，最大风力达 8 级以上，浪高 1.5m 左右。由于受上游洞庭湖的影响，来水早，施工期短。

工程任务要求炸除东槽部分碍航礁石，加深拓宽航道尺度为深 3.7m ，宽 190m ，曲率半径 1000m ，确保 5000t 级海轮直达城陵矶港。整治线全长 140m ，最宽处达 110m ，边坡 $1:1$ ，超宽 1.0m ，超深 0.4m ，设计炸礁工程量 12093m^3 ，炸礁清渣完工后，应进行全面测量和扫床，确保达到设计要求，并交绘出扫床轨迹图。长江道人矶水道施工区域见图 10-41。

10.6.1.2 钻爆技术和机具

由于该水道风浪大、斜流强、泡漩凶、水流乱而急，必须配备抗风力强、稳定性好的钻爆船进行施工。因此选用 300t 级钻爆船及 4m^3 抓扬式挖泥船队进行炸清工作。

航道水下钻爆的特点是钻深浅、超深多、面积大、移位频繁，施工水深为 $4\sim 9\text{m}$ ，钻深在 $2.5\sim 5.5\text{m}$ 之间（含超深 1.5m ），水深、钻深加超深共计 $9.0\sim 11.5\text{m}$ 。由于水位变幅大，冬季施工天寒地冻，江面寒风凛冽，有时会下鹅毛大雪，给施工带来一定难度。其钻爆施工一般采用由下向上，由内向外，由深而浅的顺序分段进行。待全部钻爆完工后再进行全面清渣。挖泥船的清渣施工也是由上而下、由内向外、由深而浅、分段进行，然后进行扫床、测量，直至达到设计要求。

根据测量资料，结合现场实际情况，在施工区南侧岸边增设两个控制点，便于分段钻船定位和交会水深。为确保放样无误，分别采用前方交会法和极坐标法，以便相互验证。根据钻船轨道长度，设横导标间距为 20m ，纵导标间距为 10m ，每组导标设前中后三坐标，各断面标采用不同颜色，以便识别。

由于整个施工区面积达 11900m^2 ，计划采用一次定位钻爆完毕。主缆采用“倒八字形”布缆，船的两侧各设两根横缆，右岸采用岸缆锚定法。北岸采用抛锚锚定法，为了达到既不影响通航，又不妨碍施工的目的，减少避让，在通航一侧采用锚链沉底过船的方法（图 10-42）。施工定位时，钻船对纵横导标，到位后测站用经纬仪交会船位，指挥船舶精确定位，由于锚缆可以上下左右调整，作业时钻船左右摆幅应小于 10cm 。

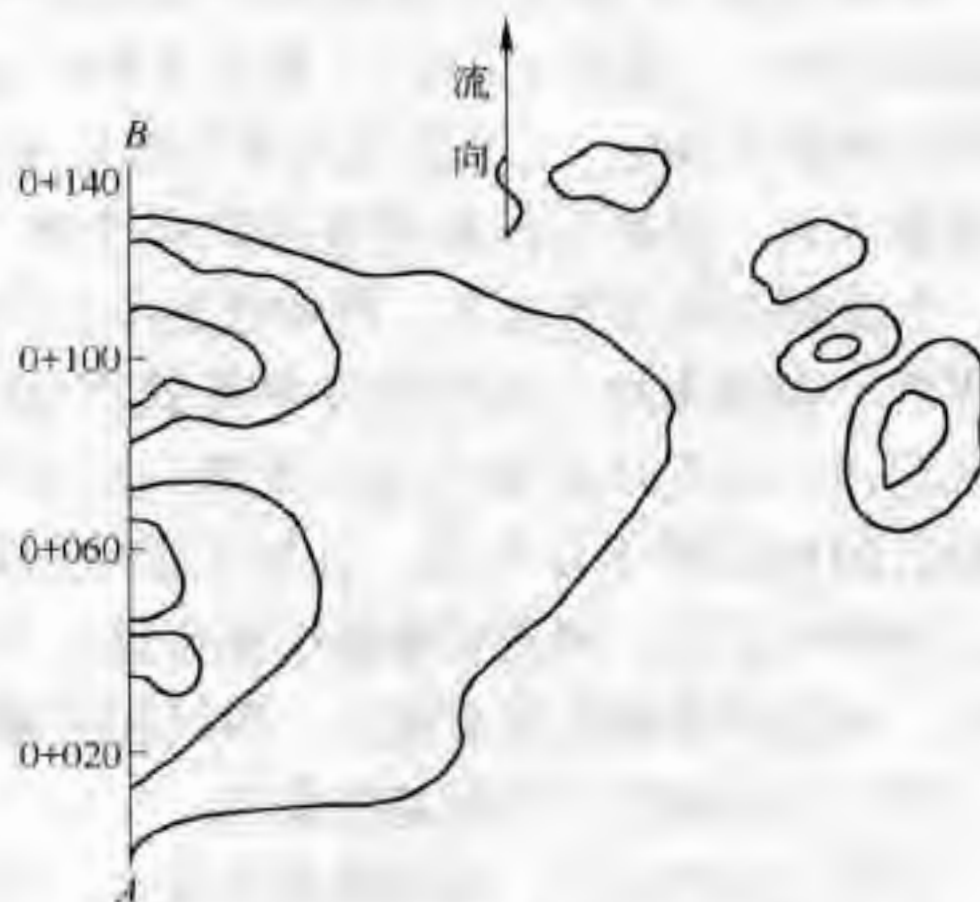


图 10-41 长江道人矶水道施工区域示意图

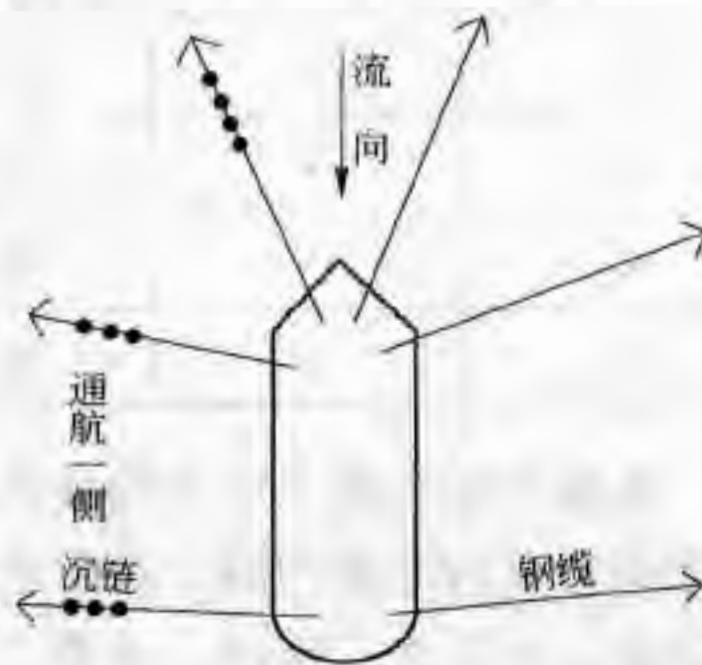


图 10-42 300t 钻爆船定位示意图

钻船钻机采用 CQ-150 型。为减轻操作强度, 钻具采用 CQ-100 型, 一次钻至设计深度。在钻孔过程中为防止推移质和石渣堵孔, 应边钻、边提、边送风吹渣, 以便使推移质和岩渣随水喷出孔外, 钻至设计深度后, 重复多次提落钻杆, 防止断层卡药和碎块堵孔, 确保孔壁光滑完整, 便于装药顺畅。

10.6.1.3 爆破器材、炮孔装药结构和爆破效果

炸药采用 ZY-85-3-D 震源药筒装乳化炸药 (以下简称震源药柱) (见图 10-43), 筒长 0.8m, $\phi 90\text{mm}$, 每筒装乳化炸药 4.5kg, 上下筒之间采用螺口连接, 上下口之间重叠 5cm, 根据孔深确定连接药柱个数, 一次装入孔底, 因此药包不用再加工。电雷管采用 1-5 段金属壳毫秒电雷管, 起爆体加工是用两发电雷管经电阻检查平衡后插入筒内, 经孔口和管壳加工处理后防水性能好, 对水下爆破的减震起很好作用, 且加大了块石的破碎度。为减小网路电阻值, 将雷管铁脚线剪短成 0.15 ~ 0.20m, 在药筒内并联后接区域线引出起爆体外, 用化纤带捆扎在提绳上。提绳和区域线紧绑在药筒上, 使引出的区域线处于松弛状态, 防止区域线受力拉断造成盲炮。

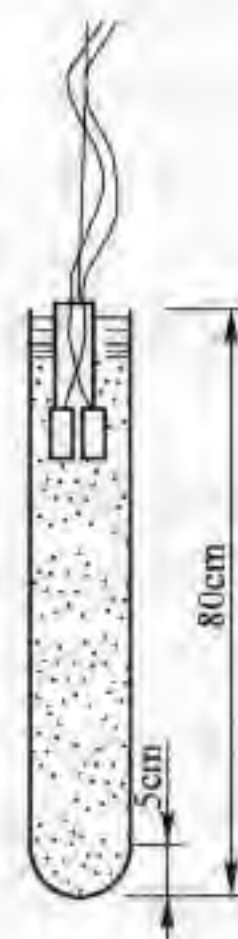


图 10-43 ZY-85-3-D 震源药柱图

为防止泥沙堵孔, 采用预装药方式, 即钻完一孔立即进行装药堵塞, 装药前必须进行孔深、孔壁检查, 核实孔深和孔壁的完好性, 然后再进行装药。孔深小于 5m 时, 装一个起爆体, 大于 5m 时, 装两个起爆体。装药完毕, 用碎石或小卵石堵孔卡紧, 拔出送药杆和导管, 拉出区域线, 系于浮体上。每钻完一个断面船次, 即行移船连线起爆。

考虑到岩石的风化程度、挖泥船的挖掘能力和炸药种类等诸因素, 根据施工经验和实际情况选取孔距 a 和排距 b 分别为 2.6 ~ 2.8m 和 2.3 ~ 2.5m。孔的排列形式为矩形, 为防止爆炸后出现残埂, 根据所装药柱数量确定超深值, 其值普遍大于 1.5m。

根据不同孔深, 用 ZY-85-3-D 震源药柱计算单孔装药量列于表 10-49。

表 10-49 药柱装药量表

炮孔深/m	药柱节数/节	单孔装药量/kg		装药长度/m	装药占孔深的百分比/%	说 明
		理论计算值	实际装药值			
2.5	3	16.5	13.5	2.1	84	筒与筒之间的螺口连接为 5cm, 药柱实长 0.7m
3.5	4	23.0	18.0	2.8	80	
4.5	6	29.6	27.0	4.2	93	
5.5	7	36.2	31.5	4.9	89	

在整个钻孔施工中平均成孔率达 98%, 最大一段起爆药量达 800kg, 由于孔间和排间采用毫秒延时起爆网路, 对附近农舍和过往船舶均无任何影响。爆破时无飞石, 水柱也低而分散。炸后岩石破碎, 清渣工效最高达 $96\text{m}^3/\text{s}$, 最低达 $53\text{m}^3/\text{s}$, 整个工程于三月中旬竣工, 一次达到设计要求。经整治后, 道人矶东水道增加了水深和航宽, 改善了流速流

态,撤销了控制河段的信号台,成为一优良河段。

施工中应注意的几点问题:若预报有风应立即移船连线起爆,否则大风狂浪易将线路吹断,造成盲炮,影响清渣安全;尽量避免实行群药包裸爆,以免造成地震效应过大;所用乳化炸药,储存两个月以内质量较好,爆破效果理想,未发现残炮,两个月以上起爆体以上药筒约 80% 未爆。

10.6.2 在洋山港水下炸礁爆破中的应用

10.6.2.1 工程概况

由于海运的发展和国际贸易的促进,近几年来我国沿海地区都在抓紧时机建设深水港,其中上海洋山港首当其冲。上海国际航运中心洋山深水港区一期工程航道炸礁工程,位于杭州湾口东北部上海南汇芦潮港东南的崎岖列岛海域。该海域潮差可达 5m 多,在大潮时,孔底深度可达到 27m 多,且岩石硬度高,整体性好,由此给水下炸礁带来一系列难题。

根据深水港的建设要求,深水泊位在低平潮时要求水深为 18m。为达到这一要求,爆破时必须达到足够的超深,当岩层较厚时,其超深可达 3~4m。爆破施工区水下礁石俗称泥灰礁,位于崎岖列岛潮汐主通道窄口段水域。泥灰礁主要由南北两个礁盘组成,礁顶标高 -0.4m,设计炸礁标高 -18.0m (以小洋山理论最低潮面为基面),计算超炸深度 0.5m,爆破基岩厚度为 3~21m,炸礁面积为 20217m²,总炸礁工程量为 109009m³,其中包括北侧大礁盘工程量 103470m³和南侧小礁盘工程量 5539m³。

泥灰礁所在水域水文条件复杂,水深、流急、风多而大、涌浪大,且水流无规则,水流在大潮汛时 4m/s。施工区域两侧均为新旧洋山港内航道边缘,来往船舶较多,施工干扰大,安全要求高。地质条件也复杂,泥灰礁基岩直接裸露于海底,无松散堆积覆盖层,基岩为灰白色中粒花岗岩,中等风化,岩芯断面可见铁锈斑,节理发育。单轴饱和抗压强度为 69.21MPa,岩石分类等级Ⅷ~Ⅸ级, $f=8\sim10$ 。在地形方面,泥灰礁开挖部分礁体坡度为 24°,坡度较陡。

据称该炸礁工程是此前国内难度最大的炸礁工程。采用了炸礁平台船钻爆施工。

10.6.2.2 水下炸礁爆破参数

爆破前,先根据爆破区域面积大小,布置船位,并将船位编号。平台定位采用 2 台 RTK-DGPS 全球卫星定位系统定位。钻爆平台锚缆长 400m,前后四个锚抛成八字形,每个锚重 3t,平台移动靠绞锚完成;钻孔采用全液压航道潜孔钻,用直径为 165mm 的钻头在套管内旋转冲击钻孔;炸礁底标高的控制是根据施工水位和下至岩面的钻杆长度计算出岩面高程,并计算出钻孔深度;每钻完一个孔,提起钻杆,沿套管将药柱及起爆体装入孔内,并用炮棍将炸药捅实,确保装药质量,然后提起套管;每一船位钻孔完毕,炸药也随之装完;采用粒径小于 3cm 的石子进行堵孔。鉴于施工海域水流较急,对所有钻孔都进行堵孔,堵孔长度 1m。

爆破分段的毫秒雷管装在孔内,每个船位钻孔装药后,将孔内引出的导爆管与 180m 长的导爆管雷管连接后,然后进行移船起爆。

根据爆破设计参数的不同,泥灰礁大礁盘划分为 I、II、III、IV、V 共 5 个区(见图 10-44)。不同阶段的主要参数见表 10-50。

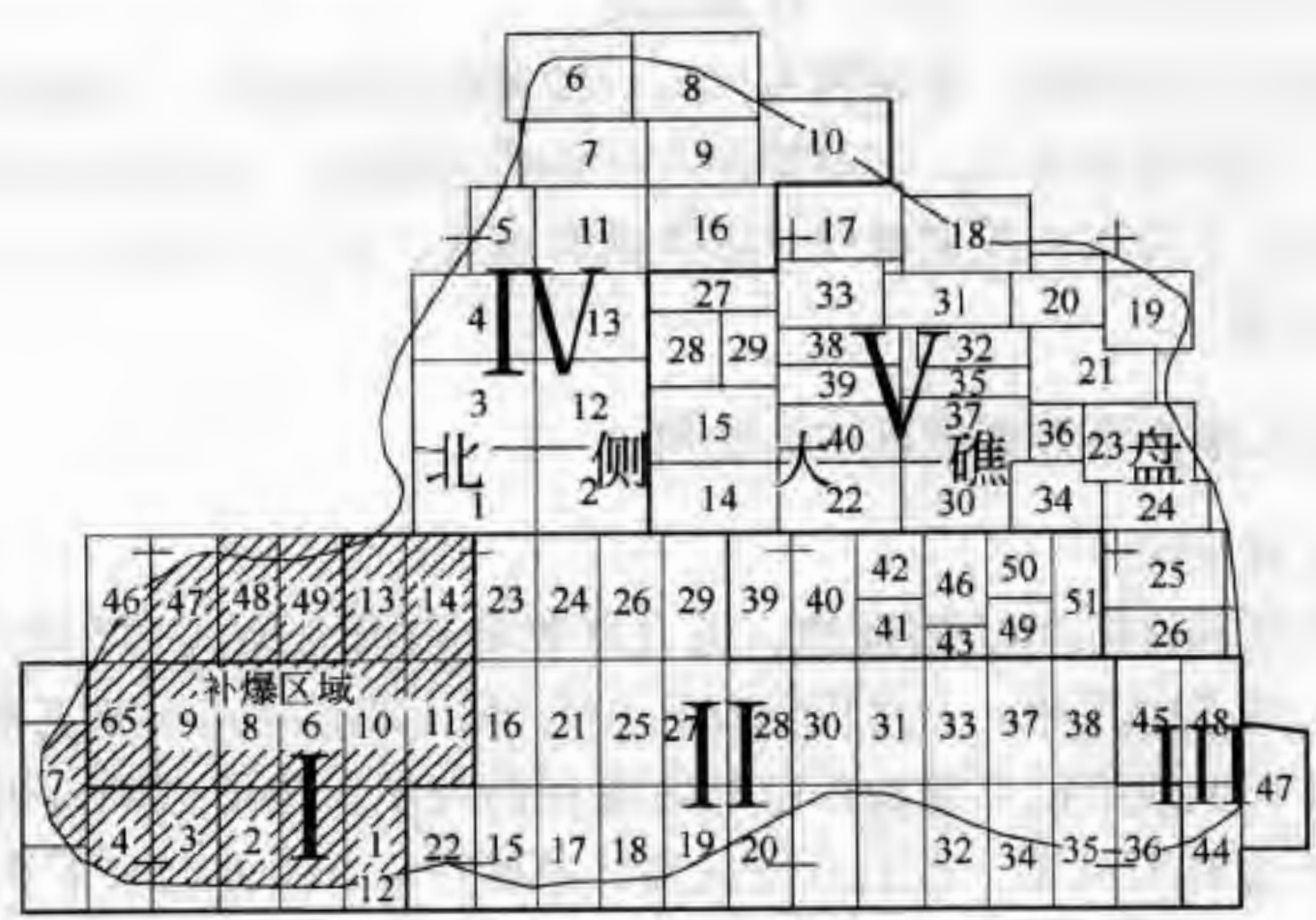


图 10-44 爆破参数不同分区

表 10-50 各爆破区域的主要爆破参数

区 域	炸礁设备	钻孔孔径/mm	孔排距/m	炸药线密度/kg·m ⁻¹	炸药单耗/kg·m ⁻³	超深/m
I	平台 1 号	115	2.5×2.86	8	1.12	3
II	平台 1 号	115	2.5×2.5	8	1.28	3
III	平台 1 号	115	2.5×2.0	8	1.60	3
IV	平台 2 号	165	3.5×2.8	16	1.63	3
V	平台 2 号	165	3.0×2.8	16	1.90	3
小礁盘	平台 1 号	115	2.3×2	8	1.74	3

采用济南四五六厂生产的 $\phi 95\text{mm}$ 和 $\phi 140\text{mm}$ 乳化炸药（密度 $1.15 \sim 1.25\text{g/cm}^3$ 、爆速不小于 4500m/s 、猛度不小于 16mm 、殉爆距离不小于 8cm 、做功能力不小于 340mL ）。

垂直孔水下爆破基本单耗 $1.2 \sim 1.5\text{kg/m}^3$ ，水下爆破起爆时间一般为平潮位，爆区水深 $4.4 \sim 22\text{m}$ （潮差平均按 4.0m 计算）；爆区上方无覆盖层，故不考虑覆盖层耗药增量的影响；爆区梯段高度在 $3 \sim 21\text{m}$ ，岩石膨胀耗药增量 $0.09 \sim 0.63\text{kg/m}^3$ 。因此，炸药单耗取 $1.28 \sim 2.0\text{kg/m}^3$ 。爆破时，根据施工平台的钻孔情况，既考虑振动速度又考虑水中冲击波的安全距离，限制单段最大药量不超过 1000kg ，以保证满足施工安全要求。

10.6.2.3 起爆网路

该工程采用导爆管毫秒雷管起爆网路。根据船位及钻孔深度不同分别采用排间或对角毫秒延时起爆网路（见图 10-45）。

10.6.2.4 爆破效果和几点体会

A 爆破效果

从后期清礁对爆破效果的检验看：IV、V 区炸药单耗高，清礁后全部达到设计底标高，爆破后岩石密实度较高；I、II、III 区有一部分区域补爆，分析补爆的原因，除了炸药单耗偏低外，尚与初期爆破器材选择和防水等问题未解决有较大关系。实验结果显示：

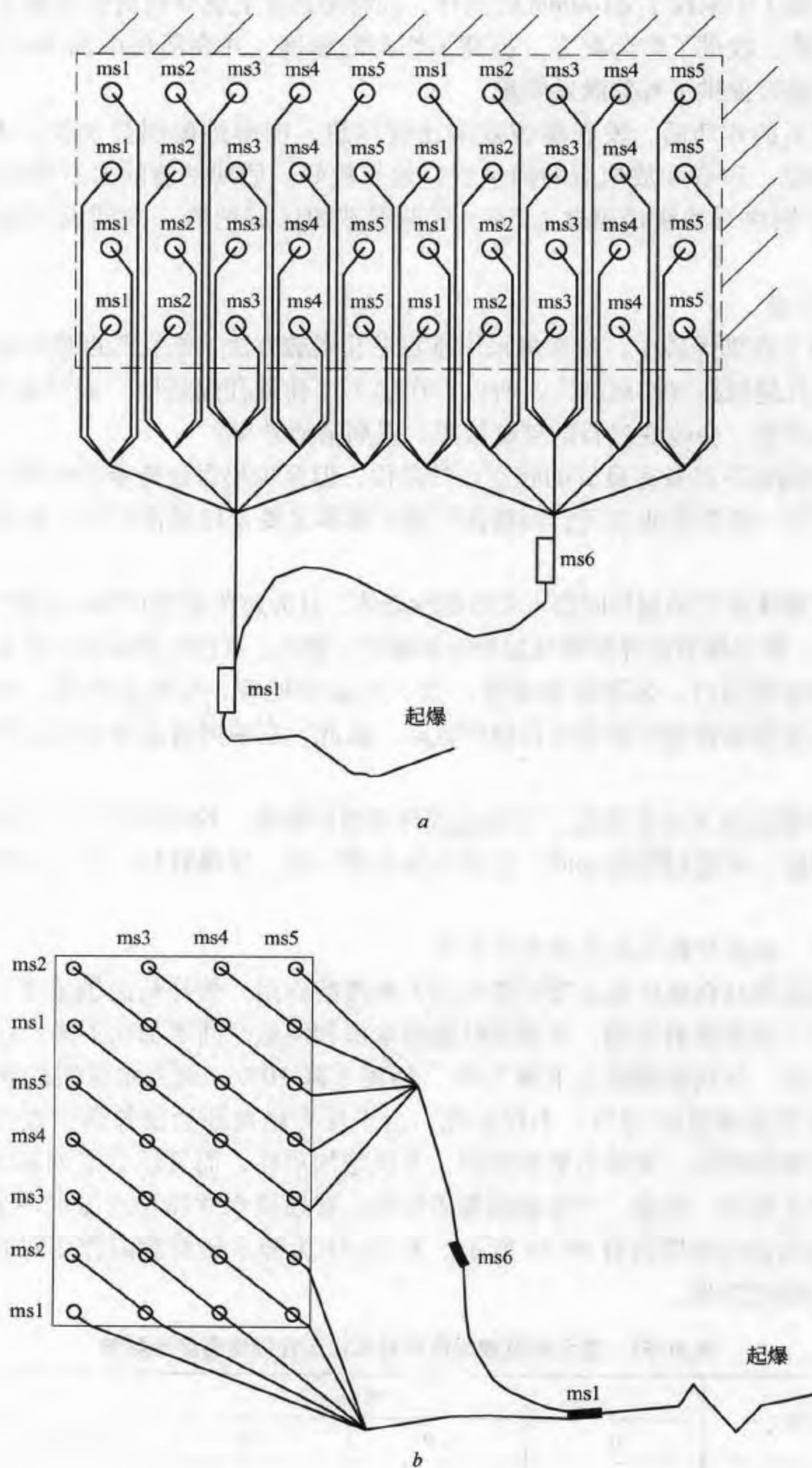


图 10-45 起爆网路布置图

水深、炸药密度、爆轰感度、炸药敏化方式及起爆能和药柱长径比是影响水下炸礁爆破效果的重要因素。

在后期的施工中采用了 $\phi 140\text{mm}$ 的药柱,同时考虑了乳化炸药药柱受静水压力和传爆长度影响等因素,改进了炸药配方,提高了炸药的密度,并在药柱中加 164g 起爆体,为乳化炸药稳定爆轰提供了有效激发能量。

采用改进后的炸药后,发现爆破效果比较理想,清礁进度明显加快,未出现哑炮。从放炮时的振动、声音和放炮后的涌水看,效果较好。后期挖渣的岩石块径大部分小于 0.5m,只有个别块石的块径超过 1.5m,后期爆破的区域挖渣一次到设计标高,没有补爆。

B 几点体会

(1) 在水下炸礁爆破中,通常多采用垂直钻孔爆破方法,炮孔深度增加而水压力也在增加,同时炮孔越深夹塞作用越大。所以,在水下深孔钻孔爆破中,应在炮孔底部约 1/4 长度适当增加药量,会改变岩石的破碎效果,提高清渣效率;

(2) 虽然爆破不具备有良好的临空面的条件,但至少要保证待爆船位周边有两个面已经爆破,岩石有一定的膨胀空间;网路设计既要简单又要合理安排段号,必要时采用孔外延期;

(3) 为了解决炸药的耐压问题可采取钢性壳体,且为避免装药时挤坏导爆管,在装药壳体外壁上开槽,将导爆管或导爆索及加固绳索都卡入槽内,既能起到保护作用又便于装药;

(4) 在深水炸礁时,采用普通雷管,如不作密封处理,经常会失效,而且超过 20m 水深以后使用普通雷管还可能发生自爆的危险。因此,在使用普通雷管时应预先作防水处理;

(5) 由于深水施工水急流乱,可能造成导爆管被拉断、拉细而拒爆,因此在进行深水爆破时起爆网路一定要用绳索加固,且保证绳索紧一些,导爆管松一些,以使导爆管不受力。

10.6.2.5 水深对乳化炸药性能的影响

炸药和起爆器材在水中都会受到静水压力和渗溶作用,使炸药的敏感度、爆速和猛度产生明显影响。试验资料证明,其爆破性能随水深和浸泡时间增加而下降:在 10m 水深中浸泡一段时间后,炸药的爆速会下降 11%,猛度下降 10%;而当水深增加到 30m 时,爆速将衰减 26% 而猛度衰减 33%。不仅如此,由于压力增加还会使炸药密度变大,起爆感和传爆感度都会降低。如果不采取措施,不仅增加单耗,而且还会造成起爆不完全,传爆中断等,造成盲炮、残炮,严重影响爆破效果。普通抗水性炸药在深水中受水压作用爆速和猛度降低的试验结果如图 10-46 所示。表 10-51 为静水压及渗溶作用对乳化炸药爆轰感度的影响的测试结果。

表 10-51 静水压及渗溶作用对乳化药柱爆轰感度的影响

品 名 规 格	水深/m				大块率/%
	0	-10	-20	-30 以下	
$\phi 100\text{mm}$ 二级岩石乳化炸药 ($\rho = 1.15 \sim 1.25\text{g}/\text{m}^3$)	爆轰完全	爆轰不全	爆轰不全	爆轰不全	10
$\phi 100\text{mm}$ 二级岩石乳化炸药 ($\rho = 1.15 \sim 1.25\text{g}/\text{m}^3$)	爆轰完全	爆轰完全	爆轰不全	爆轰不全	5

续表 10-51

品 名 规 格	水深/m				大块率/%
	0	-10	-20	-30 以下	
$\phi 145\text{mm}$ 一级岩石乳化炸药 ($\rho = 1.30 \sim 1.35\text{g}/\text{m}^3$)	爆轰完全	爆轰完全	爆轰完全	爆轰不全	2
$\phi 145\text{mm}$ 一级岩石乳化炸药 ($\rho = 1.30 \sim 1.35\text{g}/\text{m}^3$)	爆轰完全	爆轰完全	爆轰完全	爆轰完全	0

注：表上炸药浸水时间在 12h 以内。

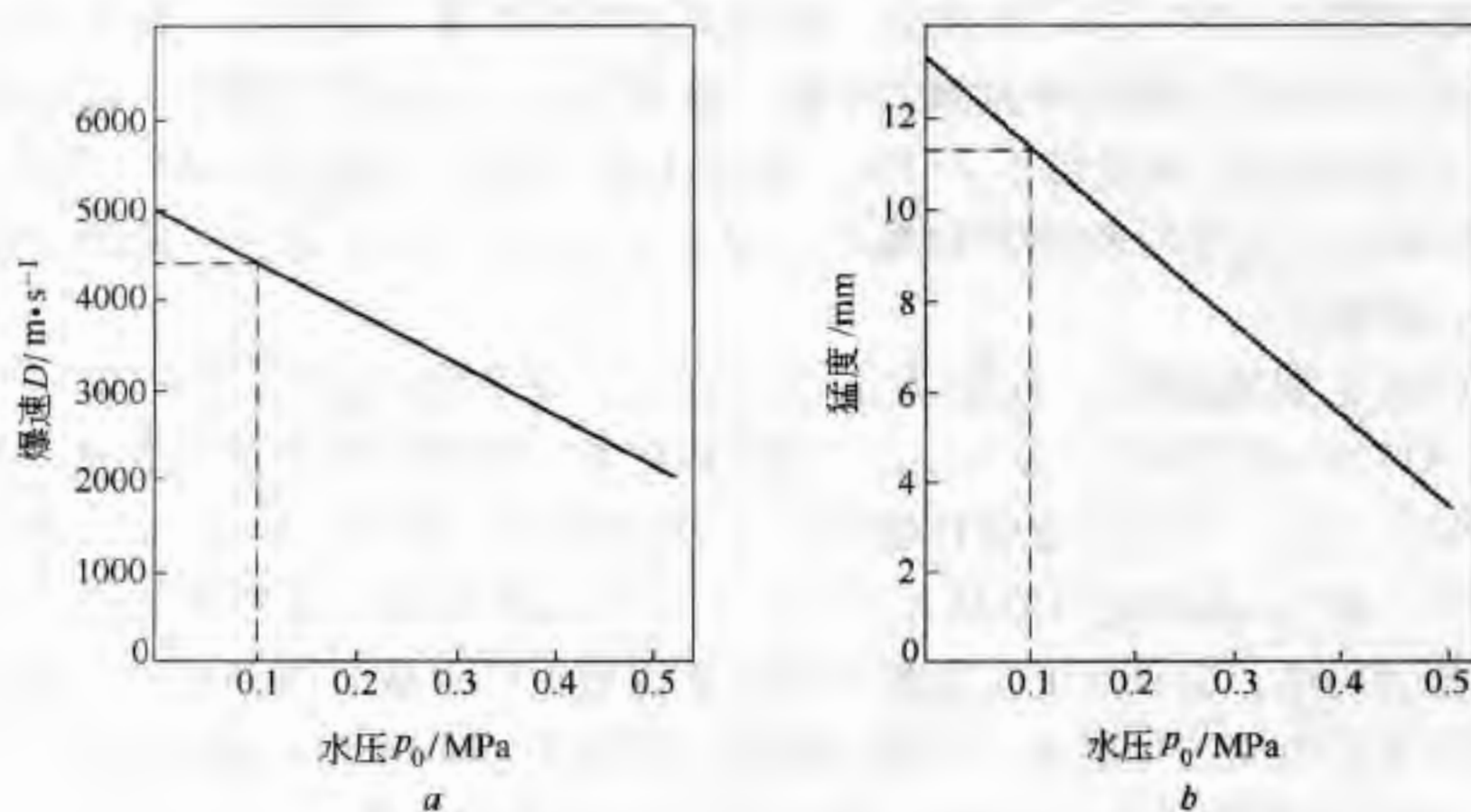


图 10-46 炸药深水爆炸爆速和猛度衰减曲线图

因此，用于深水爆破的乳化炸药，要具有较高的爆速和密度。但是，另一方面由于炸药密度的提高及深水水压的作用，可使炸药的起爆感度降低，可能造成起爆不完全而降低爆破效果。例如，采用普通的乳化炸药，用非耐压壳体包装时，在深水中爆炸经常出现爆轰不完全现象。为此深水中爆炸时应加起爆体，表 10-52 给出水下爆破时不同起爆体引爆下，主装药的爆轰情况。

表 10-52 不同起爆强度下主装药的爆轰情况

药 量		水深/m			
主 装 药	起爆药	0	-10	-20	-30 以下
$\phi 100\text{mm}$ 二级乳化炸药 6000g	非电雷管	爆轰完全	熄 爆	拒 爆	拒 爆
$\phi 100\text{mm}$ 二级乳化药柱 6000g	84gTNT	爆轰完全	爆轰完全	爆轰不全	爆轰不全
$\phi 100\text{mm}$ 二级乳化药柱 6000g	168gTNT	爆轰完全	爆轰完全	爆轰完全	爆轰不全
$\phi 145\text{mm}$ 二级乳化药柱 8000g	200gTNT	爆轰完全	爆轰完全	爆轰完全	爆轰完全
$\phi 145\text{mm}$ 二级乳化药柱 8000g	200g 梯/黑药柱	爆轰完全	爆轰完全	爆轰完全	爆轰完全

10.6.3 在岩塞爆破中的应用

10.6.3.1 工程概述

岩塞爆破是开挖隧洞进水口的一种爆破技术,基本要求是爆通、成型和安全,所用炸药应具有良好的抗水性能,通常采用胶质炸药和水胶炸药。本节以乳化炸药在贵州印江岩口抢险工程岩塞爆破中的应用为例,介绍乳化炸药在岩塞爆破技术中的应用。

印江岩口抢险救灾工程位于贵州省印江县境内。1996年9月18日在印江县城上游4.1km的印江河段峨岭镇岩底村岩口处发生特大型山体滑坡,阻塞印江河,形成堰塞湖,淹没了距岩口滑坡处4.6km的朗溪县城。为防止滑坡体溃决及减缓上游灾情,在1997年主汛期前将堰塞湖的3000万 m^3 水放空,确保岩口滑坡堆体安全渡汛,该工程应急整治方案施工重点部位是左岸布置的导流兼泄洪洞。隧洞为7m $\times$ 7m城门洞形,隧洞进口位于滑坡体上游约250m处的凹岸地带水下30m,岸坡上陡下缓,上部坡度78°,下部坡度15°~30°,502m高程以下为散粒状堆积物覆盖,厚度0~12m,无大弧石。采用大孔径排孔爆破方案进行岩塞爆破。

隧洞进口处在堰塞湖内,地层为玉龙山灰岩,无断层通过,岩石单层厚度0.2~1.5m,产状N15°~30°E/SE $\angle$ 20°~30°,层面较平直,局部有泥质薄层充填。在岩塞爆破范围堆积物厚2~5m,有两组张扭性裂隙,产状为N70°~85°W/NE $\angle$ 70°~85°和N20°~30°E/SE $\angle$ 72°~80°;强风化层厚0.8~3.0m,岩体完整性差,为裂隙层状结构,存在溶隙及溶孔等岩溶现象,透水性大。隧洞洞线从滑坡残留体下伏岩体穿过,主要地层有玉龙山灰岩、砂堡弯页岩、长兴灰岩、吴家坪灰岩。隧洞长717.028m,纵坡0.5%,进口底板高程485m,出口底板高程481.415m,要求于1997年汛前贯通。

为满足过流条件和施工安全,该工程预留的岩塞形状为截头圆锥体,其底部开口直径6m,上部开口直径12.06m;岩塞中心厚度6.2m,覆盖层厚3~5m;岩塞厚度比为1.08;岩塞中心线与水平线夹角为30°,岩塞体倾角60°;岩塞基岩体积432 m^3 ,覆盖层体积289 m^3 (见图10-47)。

10.6.3.2 炮孔参数设计

岩口工程是抢险救灾工程,岩塞爆破是关键。预留的岩塞体位于水下岸坡地带,岩塞掌子面距地表10~11m,上覆水深17~28m,水头压力约0.17~0.28MPa。由于岩体受裂隙切割,存在溶隙及溶孔等岩溶现象,钻孔施工进入强风化岩体或遇到北西向导水裂隙时,将会产生渗漏、射孔及涌水。采用排孔爆破方法进行岩塞爆破,在岩塞掌子面上布置多圈炮孔,装药、堵塞、网路敷设等时间长。

由岩石的破碎机理可知,封闭炮孔内的炸药爆炸时,爆轰波以5000~10000MPa的超高压压缩孔壁,并以高速的冲击波波阵面向前传播。对于排孔爆破,它对岩塞体的破坏过程可分为两个阶段,即冲击波作用阶段与腔内余压气体的准静态膨胀阶段。由于排孔爆破的主炮孔抵抗线不太大,并采取中心布设空孔和掏槽孔的技术措施,因此在炮孔装药起爆后,每圈主炮孔均有自由面。为使爆炸能量充分用于破碎岩石,爆破设计时,应精心布置炮孔、合理选择炸药品种、严格控制药量和起爆顺序。

采用从下游向上游单头钻爆开挖,共完成进尺708.838m,岩塞爆破在水深26.5m进行,直径为6m。根据大孔径排孔爆破孔位布置原则,炮孔布置为4圈,共44个,孔径

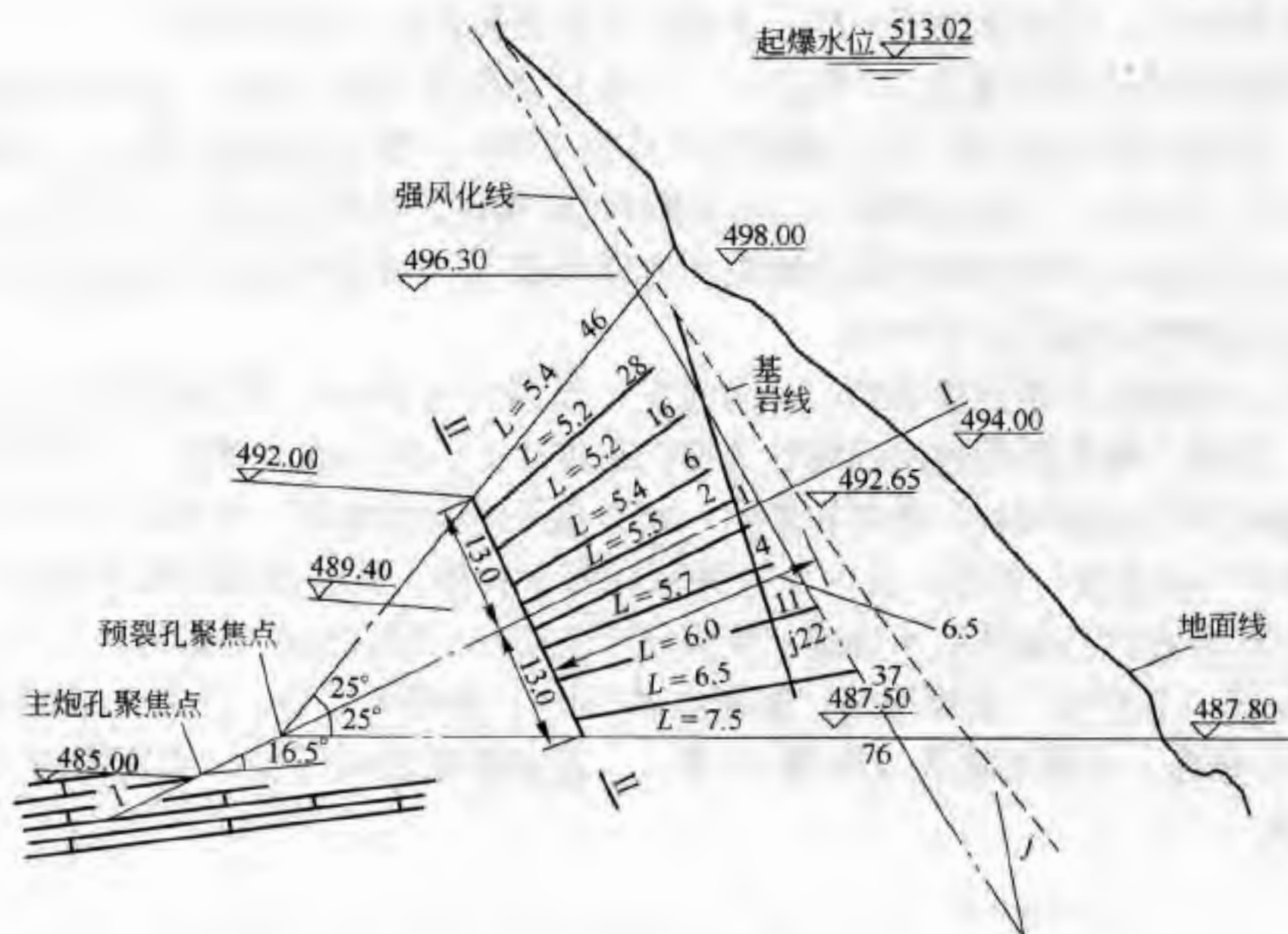


图 10-47 岩塞纵剖面 (单位: m)

102mm; 距中心 3m 布置一圈共 60 个预裂孔, 孔径 42mm。

在岩塞中心线布置一个中心空孔, 为掏槽提供临空面; 距岩塞中心线 0.3m 的圆周上, 平行中心线布置 4 个桶形垂直掏槽孔; 在岩塞掌子面距中心 0.8m、1.6m 及 2.6m 的圆周上共布置 3 圈 40 个呈散射状的主炮孔; 所有的空孔、掏槽孔和其他炮孔的孔径均为 107mm。为有效控制爆破后成形和减少爆破对围岩的震动, 沿岩塞周边布置呈散射的预裂爆破孔共 60 个, 孔径为 50mm。钻孔深度均控制在距基岩面 0.8~1.2m 范围 (见图 10-48 和图 10-49)。除中心空孔和掏槽孔平行布置外, 其

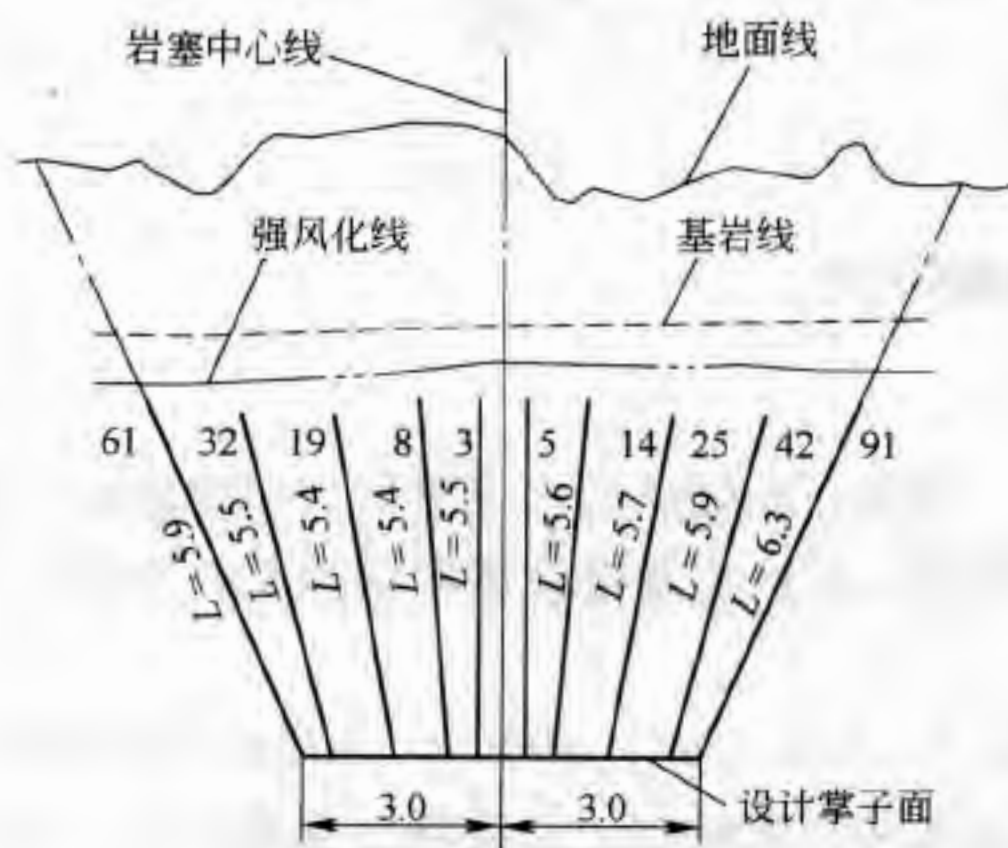


图 10-48 I—I 剖面

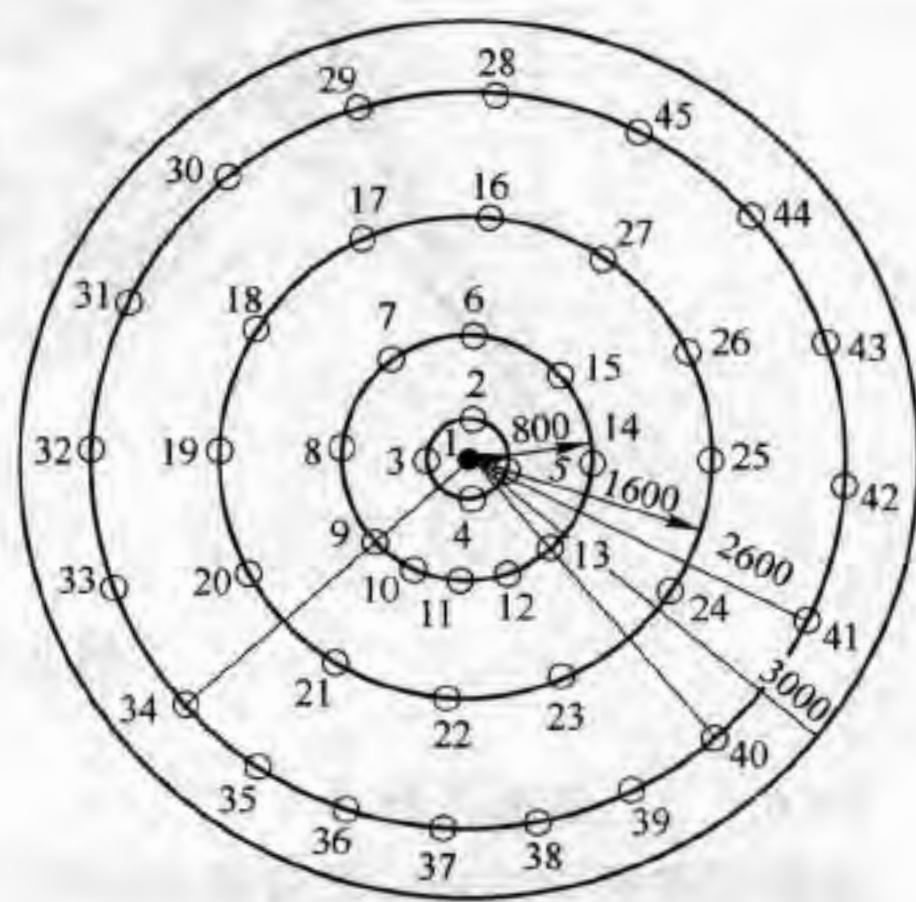


图 10-49 炮孔布置图

(注: 1. 掏槽孔(2号~5号)角距 90°; 2. 主炮孔 6号~9号和 13号~15号角距 45°, 10号~12号角距 22.5°, 16号~27号角距 30°, 28号~34号和 40号~45号角距 22.5°, 35号~39号角距 15°; 3. 预裂孔角距 6°)

余炮孔均呈散射状，空间角度不一样，主炮孔和预裂孔各有一个聚焦点。

岩塞爆破的单位耗药量为 $2.33\text{kg}/\text{m}^3$ ，实际总装药量 1281.74kg ，其中主炮孔装药量 1095.5kg ，预裂孔装药量 186.24t ；爆破岩石体积 432m^3 ，覆盖层体积 289m^3 ；爆破岩石单位耗药量为 $2.54\text{kg}/\text{m}^3$ （未含预裂）。采用毫秒延时爆破，最大单响药量为 504kg 。为减轻隧洞开挖对岩塞体及围岩的爆破震动影响，岩塞尾部 5m 的隧洞开挖分两段采用光面爆破法施工，控制单响药量不大于 10kg 。

主炮孔、掏槽孔采用连续装药，正向起爆；药卷直径 90mm ，根据各炮孔的装药量及装药长度，将每个炮孔的药包用细绳连续捆扎在竹片上，加工成一整条；为保证炸药传爆完全，各炮孔药包均加两根并联的导爆索。预裂孔采用连续装药，导爆索传爆；药卷直径 25mm 也用竹片连接成一整条；孔内 3 根并联导爆索传爆，孔外两根导爆索接雷管。主炮孔、掏槽孔药包在捆扎前作防水处理，预裂孔药包防水处理在捆扎后进行。

采用复式“并串并”电爆网路，起爆电源 380V ，起爆顺序为：预裂孔-掏槽孔-内圈主炮孔-中圈主炮孔-外圈主炮孔（见图 10-50）。岩塞爆破后的石渣，采用泄渣方式处理，不设聚渣坑。

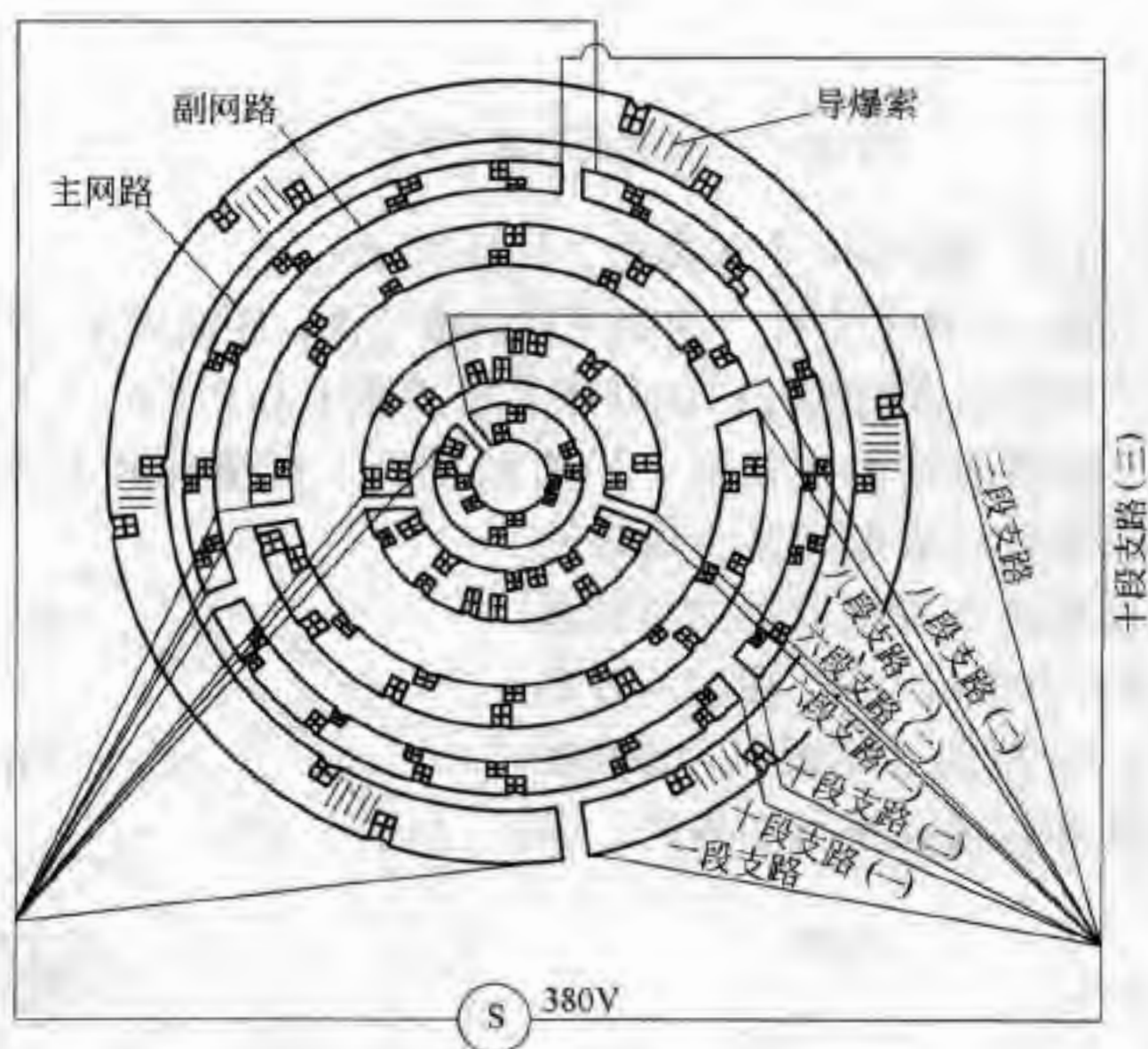


图 10-50 爆破网路图

10.6.3.3 爆破器材

岩塞爆破所用炸药应具有良好的抗水性能。另外，在较深的水下进行岩塞爆破时，还应考虑较高的水压可能引起炸药爆轰敏感度的降低，所以岩塞爆破所用的炸药还要求在水压的作用下仍具有一定的爆炸威力和敏感度。

爆破采用 2 号二级岩石乳化炸药，密度为 $1.1 \sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$ ， $\phi 90\text{mm}$ 、 $\phi 25\text{mm}$ 两种直径的药卷配方一致，同时生产，可直接使用，且该炸药雷管敏感，无需辅助起爆炸药。其防水性能较好，所测试的爆速、威力、引爆、密度等指标符合部颁标准（二级），质量可靠，

爆速和猛度测试结果见表 10-53。 $\phi 90\text{mm}$ 药卷浸水 48h 试验是将 $\phi 25\text{mm}$ 药卷手工加工成 $\phi 90\text{mm}$ 药卷。地面殉爆距离测试结果为 $\phi 25\text{mm}$ 浸水药卷的殉爆距离大于 3cm，最大达 12cm，而未浸水 $\phi 25\text{mm}$ 药卷的殉爆距离不小于 5cm。

表 10-53 爆速和猛度测试结果

药卷	$\phi 25\text{mm}$ 未浸水	$\phi 25\text{mm}$ 浸水 24h	$\phi 90\text{mm}$ 浸水 48h	$\phi 90\text{mm}$ 浸水 72h
爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	4545.2	4178.3	3578.3	4020.3
爆速下降率/%	0	8.1	21.3	11.6
猛度/mm	16	12	11	10
猛度下降率/%	0	25	31	38

注：测试猛度采用铅柱压缩法，试验药量为 50g。

岩塞爆破不允许采用火雷管、导爆管引爆炸药，该工程使用特制防水毫秒延期电雷管和导爆索。使用时，外套橡胶气球辅助防水。特制防水毫秒延期电雷管防水性能好，准爆电流抽样检测合格，经水下 30m 静水浸水试验，测试指标如表 10-54、表 10-55 所示，未浸水的可爆率为 99.8%（432 发统计）。

表 10-54 电雷管的可爆率

电雷管浸水时间/h	24	48	72
可爆率/%	100	95	92.5

表 10-55 电雷管电阻变化 (%)

浸水时间/h	电阻变化			浸水时间/h	电阻变化		
	0 Ω	$\pm 0.1\Omega$	$\geq 0.2\Omega$ 或 $\leq -0.2\Omega$		0 Ω	$\pm 0.1\Omega$	$\geq 0.2\Omega$ 或 $\leq -0.2\Omega$
24	50	45	5	72	22.5	57.5	20
48	47.5	47.5	5				

采用云南燃料二厂生产的普通工业导爆索，爆速最小值 6550m/s，达到产品标准，经 24 h、48h 的 30m 水头浸水试验，抹黄油后经水下 30m 分别浸水 24h 和 48h，传爆率为 100%，防水效果好。

周边预裂孔采用不耦合连续装药，药卷直径 25mm。单根导爆索的传爆能量不足以引爆 $\phi 25\text{mm}$ 药卷，采用两根导爆索能成功引爆。

10.6.3.4 爆破效果

起爆后，岩塞口上方掀起较大一球面水体鼓包及其水柱，隧洞出口有黄色的浓烟气冲出，泥石混合水涌出，高压气体和水流将大量岩渣泄出洞外。爆后实测爆破水位 513.5m，最大时泄流量为 338m³/s，满足设计隧洞贯通时的最大泄流量要求。堰塞湖的 3000 万 m³ 水放空后，对露出水面的隧洞进行洞口成形及安全观察，结果表明，应用乳化炸药进行岩塞爆破达到了爆通、成形、安全的基本技术要求，其预裂成形效果较好，进口洞脸稳定，预裂面半孔率达 99.5% 以上。

该次岩塞爆破与同类工程相比有如下特点：岩塞体采用大孔径排孔钻爆法施工，炮孔直径 107mm；多臂凿岩台车用于岩塞体钻孔；采用乳化炸药进行岩塞爆破；对满孔射流的主炮孔实施灌浆止漏。

水下岩塞爆破的成功保证了抢险工程的顺利实施，滑坡体实现了安全渡汛，水淹区恢复了生产，取得了显著经济效益和社会效益。

10.6.4 在冰凌爆破中的应用

10.6.4.1 背景介绍

冰凌爆破是破除河面上盖面冰、冰坝或大块流冰，排除紧急险情，以利于冰洪下泄，促生开河时冰凌顺利下泄的有效手段。例如，据孙宗海报道，黄河下游每当冬春时节，多数年份发生结冰、淌凌、封冻和解冻开河等现象。有的年份只淌凌不封冻，有的年份封冻或解冻时，冻块壅积，抬高水位，形成凌汛。历史上凌汛决口频繁，灾害严重。自1855年黄河改道由山东入海至1938年的83年间有24年凌汛决口，占决口年份的42%；共决溢74处（次），沿河人民受尽了苦难。

多年来黄河下游冰凌爆破一直采用2号岩石粉状铵梯炸药，但具有操作烦琐和价格较高等弊端。因此，分别在黄河垦利一号坝附近冰面和利津101号汛屋背河水塘，就2号岩石粉状铵梯炸药、2号抗水煤矿粉状铵梯炸药和RS二级岩石乳化炸药进行了两次爆冰试验。做了冰上和冰下对比爆破试验，旨在比较各种炸药的破冰功效。

10.6.4.2 3种炸药的对比试验情况

具体的试验情况介绍如下：

（1）冰上对比试验。根据冰厚和药量的不同，试验分为4组，除了乳化炸药每组6个药包外，其他两种炸药每组各3个药包，试验数据如表10-56所示。

表 10-56 冰上对比试验数据

组 别	第一组				第二组				第三组				第四组			
炸药种类	2号岩石铵梯炸药	2号煤矿铵梯炸药	RS乳化炸药	RS乳化炸药	2号岩石铵梯炸药	2号煤矿铵梯炸药	RS乳化炸药	RS乳化炸药	2号岩石铵梯炸药	2号煤矿铵梯炸药	RS乳化炸药	RS乳化炸药	2号岩石铵梯炸药	2号煤矿铵梯炸药	RS乳化炸药	RS乳化炸药
药量/kg	0.30	0.30	0.30	0.30	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.90	0.90	0.90	0.90
形 状	管包	管包	管包	饼	管包	管包	管包	窝头	管包	管包	半球	饼	管包	管包	管包	半球
冰厚/cm	15	10	10	15	10	10	10	10	20	20	20	20	10	10	10	10
平均洞径/m	0.40	0.42	0.43	0.45	1.42	1.40	1.50	1.33	0.63	0.60	1.50	1.58	2.03	2.02	1.92	1.93

表10-56中的“平均洞径”表示平均破冰半径。由平均破冰半径可以看出，第一组试验中RS乳化炸药优于2号岩石炸药和2号煤矿炸药；第二组试验中管状药包的破冰效果看2号岩石炸药略优于2号煤矿炸药，2号煤矿炸药略优于RS乳化炸药；第三组试验中2号岩石和2号煤矿炸药均为管包，破冰效果基本相同，而RS乳化炸药采用窝头、饼等紧贴冰面的形式，发挥出破冰优势，破冰洞径达1.50m；第四组试验中从管状药包的破冰效果看出2号岩石炸药略优于2号煤矿炸药，2号煤矿炸药略优于RS乳化炸药。

（2）冰下对比试验。根据冰厚和药量的不同，试验分为3组，每组中各种炸药均为3个药包，试验数据如表10-57所示。

表 10-57 冰下对比试验数据

组 别	第一组			第二组			第三组		
炸药种类	2 号岩石 铵梯炸药	2 号煤矿 铵梯炸药	RS 乳化 炸药	2 号岩石 铵梯炸药	2 号煤矿 铵梯炸药	RS 乳化 炸药	2 号岩石 铵梯炸药	2 号煤矿 铵梯炸药	RS 乳化 炸药
药量/kg	0.30	0.30	0.30	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
形 状	管 包	管 包	软 包	管 包	管 包	软 包	管 包	管 包	软 包
冰厚/cm	10	10	10	20	20	20	10	10	10
平均洞径/m	3.10	2.87	2.73	4.17	7.00	5.07	4.02	3.42	4.23

第一组数据显示 2 号岩石铵梯炸药略优于 2 号煤矿铵梯炸药和 RS 乳化炸药；第二组数据显示 2 号煤矿铵梯炸药优于 RS 乳化炸药和 2 号岩石铵梯炸药；第三组数据表明 RS 乳化炸药略优于 2 号岩石铵梯炸药和 2 号煤矿铵梯炸药。

由上述试验数据可以看出：随药量、冰厚和冰质的不同，该 3 种炸药的冰下破冰功效各有优势，破冰性能基本相同。但从成本考虑，RS 乳化炸药的性能价格比较高，更为可取，而且可以任意成形，防水性能好，密度略大于水，破冰操作简便。在一定药量和冰厚条件下可以发挥出显著的破冰优势，破冰量成倍增加，应成为防凌破冰工作中的首选炸药。

10.6.4.3 RS 乳化炸药破冰、凿冰孔和割大块冰等爆冰试验

在相同的环境下，观察毫秒延时爆破和不同的药包放置方式对破冰效果的影响。结果表明，在一定的冰厚和药量下，选择合适的药包布置方式和间距，可充分发挥出炸药的整体破冰效能。

利用乳化炸药可任意成形的特点作凿冰孔试验，以代替人工凿冰孔减轻作业人员的劳动强度。试验冰面的冰厚 25cm，将 0.3kg 的 RS 乳化炸药做成窝头状，以利用聚能穴，顶角分别呈 90°、120°和 150°，分不架高和架高 5cm 两种情况，试验数据见表 10-58。可以看出不架高时，各顶角的炸药凿冰孔径为 0.60~0.68m，架高 5cm 时，各顶角的炸药凿冰孔径为 0.43~0.55m。也就是说乳化炸药的凿冰孔径与架高密切相关，而顶角影响不大。试验结果表明，利用 RS 乳化炸药在防凌工作中用于代替人工凿冰孔是可行的。但是成孔的大小受药量、冰厚、冰质、架高等因素的影响，在实用中要根据实际情况，选择合理的爆冰方案，才能取得较好的凿冰孔效果。

表 10-58 RS 乳化炸药凿冰孔试验数据

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
药量/kg	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
形 状	窝 头	窝 头	窝 头	窝 头	窝 头	窝 头	窝 头	窝 头	窝 头
顶角/(°)	90	90	120	120	150	150	90	120	150
架高/cm	0	0	0	0	0	0	5	5	5
冰厚/cm	25	25	25	25	25	25	25	25	25
凿冰孔径/m		0.68	0.60	0.62		0.65	0.50	0.55	0.43

采用不同的药包布置方式，进行 RS 乳化炸药的冰面爆破试验，以割开大块冰为目的。该试验分以下两部分：

(1) 管状 RS 乳化炸药割冰试验。冰层厚度 22cm, 采用 20 个 150g 的 RS 乳化炸药药管首尾相接摆成一条直线, 用 8 个雷管引爆后, 将冰面炸出一条沟, 上口宽约 50cm, 下口宽约 20cm, 达到较好的割冰效果;

(2) 半球状 RS 乳化炸药割冰试验。冰层厚度 10cm, 将 RS 乳化炸药做成 30 个 0.6kg 的半球, 分成 3 组, 每组各 10 个, 第一组炸药间距为 1.0m, 第二组炸药间距为 1.5m, 第三组炸药间距为 2.0m。从爆破结果看, 前两组将冰面割开, 炸出一条沟, 宽度约 1.5~2.0m, 反映出良好的割冰效果; 而第三组虽有几孔连通的现象, 但中间存在 3 个未开冰段, 割冰效果相对较差, 主要是炸药间距偏大所致。试验表明在一定的冰质和冰厚的情况下, 采用合适的 RS 乳化炸药用量和放置间距爆破, 是可以达到割冰目的的。

10.7 在水电建设中的应用

10.7.1 现场混装车在水利建设中的应用

10.7.1.1 应用情况简介

在水电工程中, 大坝基岩开挖、土石围堰的填筑和拆除、混凝土骨料的开采等都需要进行爆破, 而且爆破作业量大。采用常规的爆破方法施工, 往往需要耗费巨大的人力、物力和财力。同时, 由于作业效率低, 容易拖延工期。而应用炸药混装车进行爆破作业, 则可充分发挥其机械化装药的优势, 大大提高作业效率, 并降低工人的劳动强度。

我国自 20 世纪 80 年代初由冶金部引进炸药混装车技术以来, 该技术一直仅限于矿山上使用。为了满足三峡工程高质量、高强度、大方量开挖爆破的需要, 在国家有关部门的大力支持下, 针对水电工程施工的特点, 葛洲坝水利水电工程集团有限公司在三峡工程施工中, 进行了混装车应用技术的研究, 在国内首次将该技术应用于水电工程中。

由于水电工程与矿山有着许多不同的特点, 因此, 混装车技术对于水电工程存在许多应用技术的研发问题。混装车在三峡工程中的应用可分为两个阶段, 从 1993 年 11 月至 1994 年 5 月, 为应用技术研究及生产性试验阶段。主要在集团公司内各施工部位和临时船闸、永久船闸上部大型深孔梯段爆破中进行, 包括柳树湾场地平整, 船闸变电站基础开挖, 右岸明渠开挖石板溪料场采石等, 共制药爆破 85t。通过这一阶段的试验研究, 较好地解决了混装车应用于水电工程施工的一些技术问题, 探索了其大规模应用的施工工艺措施。从 1994 年 6 月开始, 该技术大规模地应用于三峡主体工程施工, 在临时船闸和永久船闸施工中, 使用该技术的单位除了葛洲坝集团之外, 还有武警水电部队、陕西省水电工程局、黄麦岭磷化公司、荆襄磷化公司、青岛黄岛机械化施工公司等。自 1993 年底至 1996 年, 先后已有 4 台容量为 10t 的乳化炸药混装车在三峡工程中投入使用, 共制药近 10000t, 爆破土石方达 1000 多万方, 充分显示了这一先进的爆破技术在水电工程施工中的巨大作用。此外, 由于炸药混装车是把原材料运到现场制备成炸药, 与直接从厂家购买炸药相比, 可大幅度降低爆破成本, 这对大量使用炸药的水电工程来说, 经济效益是十分可观的。

大规模地生产实践证明, 经过该项应用技术的研究, 过去仅限于矿山使用的混装车技

术,已被成功地应用于水电工程中。随着三峡临时船闸、永久船闸、厂坝下部开挖的进行,爆破控制要求越来越高,为三峡工程的大方量、高强度的土石方开挖做出了较大贡献。

然而,炸药混装车技术应用于水电工程,还有一些技术问题有待进一步解决,如在光面爆破、预裂爆破中的应用。而且,使用混装炸药对边坡和坝基岩体的破坏影响范围比袋装炸药大。

10.7.1.2 应用技术研究

水电工程开挖爆破与矿山采矿爆破相比,更突出爆破作业的控制性和爆破部位的复杂性。它们的主要不同之处表现为以下两点:(1)炮孔直径差别大。水电工程建筑物的开挖,对基岩、边坡等都有着较高的控制要求,一般孔径都较小,主要为 $\phi 89\text{mm}$ 、 $\phi 102\text{mm}$ 、 $\phi 127\text{mm}$ 和 $\phi 165\text{mm}$ 几种,而矿山采矿爆破的炮孔直径大,多在 $\phi 250\text{mm}$ 至 $\phi 380\text{mm}$ 之间;(2)控制爆破要求高,网路技术复杂。一般矿山爆破无特别技术要求,单响药量可达 $2\sim 3\text{t}$,而水电工程的开挖,要求严格控制振动影响范围,一般单响药量都控制在 500kg 甚至 300kg 左右,这对起爆技术提出了很高要求。由于炮孔直径较小,在同样规模的爆破台阶上,水电工程的钻孔数量多,从而带来起爆弹用量多,网路连接复杂等问题。针对以上特点,进行了以下的技术改进和研究。

A 最小起爆能试验及中继起爆弹设计

车制乳化炸药敏感度低,不能直接用雷管起爆,通常采用与普通导爆索连接的起爆弹起爆。由于不存在因装药引起的早爆问题,因此可以直接把起爆弹安放在孔底,实行真正的反向起爆,从而提高爆破效果。

为设计适用于水电工程小孔径的起爆弹,使之既能满足最小起爆能要求,又能降低成本、便于操作,通过地面测量爆速进行了最小起爆能试验,其结果列于表10-59。通过最小起爆能试验,确定了最小起爆能及起爆弹设计。

表 10-59 最小起爆能试验数据及起爆弹设计

起爆弹质量/g TNT/RDX 50/50	药卷直径/mm	实测爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	确定最小起爆能 (H 为孔深)	起爆弹尺寸($\phi \times h$) /mm $\times$ mm
450	90~105	4510~4600	1×400 ($H < 12\text{m}$)	58.0 $\times$ 126.5
400	90~105	4000~4200	2×400 ($H > 12\text{m}$)	
300	90~105	3400~3500		

B 炸药性能测试及相配套的爆破设计

由于混装炸药性能与常规袋装炸药有差别,在应用时必须相应的改变与之相配套的爆破技术,经检测,三峡混装车乳化炸药性能如表10-60所列。

表 10-60 三峡混装车乳化炸药性能

项 目	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	重量威力	体积威力	炮孔利用率/%
试验值	1.12~1.20	4000~4500	0.86~0.89	1.07~1.17	100

注:威力系与2号岩石硝铵炸药对比值。

根据以上性能参数进行混装车爆破设计，其原则如图 10-51 所示。

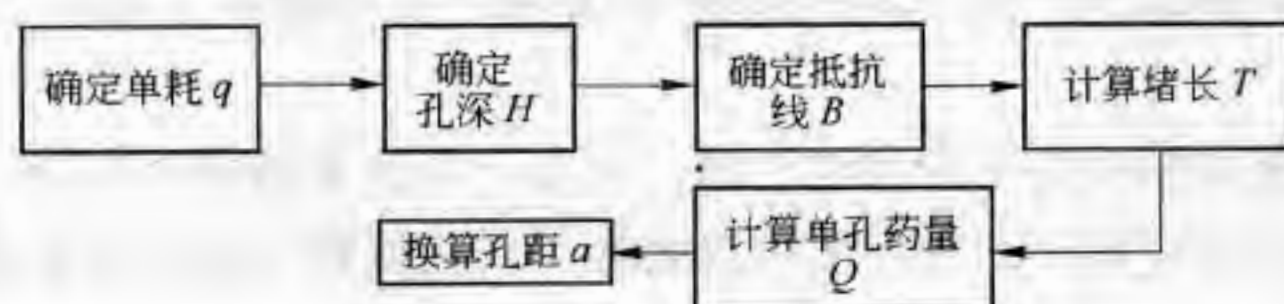


图 10-51 混装车爆破设计框图

按照以上原则，对不同地质条件和不同钻爆条件进行了详细的爆破资料统计，编制出了可供钻爆作业参考的参数表。三峡混装车爆破设计的参数值列于表 10-61 和表 10-62。

表 10-61 三峡混装车爆破单耗参考值

岩石 f 值	4 ~ 6	6 ~ 8	8 ~ 12	12 ~ 18
单耗/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.37 ~ 0.39	0.40 ~ 0.45	0.52 ~ 0.58	0.70 ~ 0.85

表 10-62 不同钻头直径的延米装药量

钻头直径/mm		89	102	127	165
延米装药量 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1}$	强风化	9.0	12.0	18.0	30.0
	微新岩	8.0	10.0	16.0	27.0

注：表 10-62 中数据说明，相同直径的钻头强风化较微新岩成孔大，故每延米装药量大，不说明实际单耗量。

堵塞长度经验公式如下：

$$T = 0.0085(H\phi)^{0.845} \quad (10-8)$$

式中 T ——堵塞长度，m；

H ——孔深，m；

ϕ ——钻头直径，mm。

使用公式 (10-8) 时，应注意对于计算值可根据现场情况略作调整，一般情况下，孔径小时可略减小一点，而孔径大时则应用不小于计算值的数值。

C 起爆技术研究

炸药混装车作业多为大规模爆破，在水电工地应用时一次爆破孔数多、药量大。为此必须研究相应的起爆技术，以保证网路可靠、简便和安全。通过长时间大量试验各种网路，研究出低能导爆索-导爆管交叉循环接力网路。低能导爆索具有侧向爆轰力小，可以充分发挥混装炸药威力，感爆无方向性等独特的优点。导爆管交叉循环，可大大提高网路的可靠性。取毫秒电雷管单发可靠度为 99%，毫秒非电雷管单发可靠度为 95% 时，经计算可得网路可靠度为 99.75%。

实践证明，采用这种网路，分段多而清晰，网路可靠，操作简明快速，典型的网路特征如表 10-63 和图 10-52 所示。

表 10-63 三峡炸药混装车爆破网路示例

项 目	时 间	装药量/t	分段数	延时/ms	最大单响药量/kg	联网时间/min
永久船闸	闸 室	1995. 2. 2	11. 8	65	6250	200
	闸 室	1995. 5. 3	16. 5	65	6250	300
	闸 室	1995. 6. 13	6. 9	38	3400	200
	下航道	1995. 5. 7	7. 8	42	4025	200
临时船闸	闸 室	1995. 3. 1	15. 2	50	4380	350
	上航道	1995. 7. 2	10. 8	41	5400	300

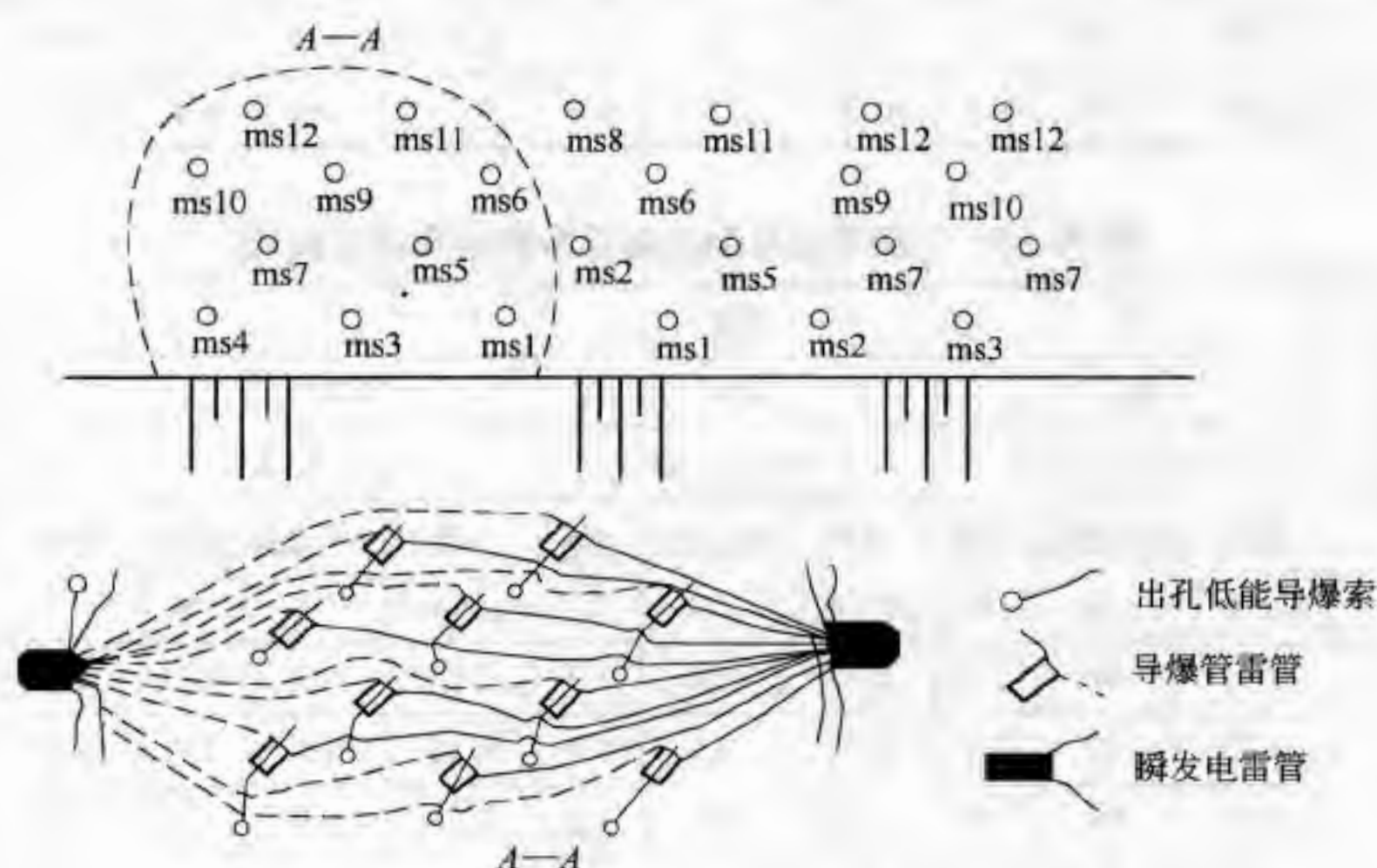


图 10-52 三峡炸药混装车爆破典型网路

D 孔网参数

由于炸药混装车的装药结构一般为耦合装药，其爆炸能量提高，有利于实行宽孔距爆破，以减小大块率。在三峡工程，乳化炸药混装车爆破的炮孔密集系数为 1.5~2.1，孔距 4~7m，排距 2~4.5m。其取值大小与地质条件和孔径有关。表 10-64 和表 10-65 所列爆破参数为三峡炸药混装车 1995 年 7 月以后所采用。

表 10-64 三峡混装车强风化岩爆破参数表

钻头直径/mm	89			102			127			165		
延米药量/kg·m ⁻¹	9.0			12.0			18.0			30.0		
孔网参数/m×m	a×b=5.0×3.0			a×b=6.0×3.0			a×b=6.0×4.0			a×b=7.0×4.0		
孔深/m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m
8	0.46	55	2.0	0.49	70	2.2	0.49	95	2.7	0.50	125	3.8
9	0.48	65	2.0	0.49	80	2.3	0.49	105	3.2	0.50	140	4.3
10	0.47	70	2.4	0.50	90	2.5	0.50	120	3.3	0.52	160	4.7

续表 10-64

钻头直径/mm	89			102			127			165		
延米药量/kg·m ⁻¹	9.0			12.0			18.0			30.0		
孔网参数/m×m	a×b=5.0×3.0			a×b=6.0×3.0			a×b=6.0×4.0			a×b=7.0×4.0		
孔深/m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m
11	0.48	80	2.3	0.48	95	3.1	0.49	130	3.8	0.51	175	5.2
12	0.47	85	2.8	0.49	105	3.3	0.50	145	3.9	0.52	195	5.5
13	0.46	90	3.1	0.49	115	3.4	0.51	160	4.1	0.52	210	6.0
14	0.48	100	3.0	0.50	125	3.6	0.52	175	4.3	0.53	230	6.3
15	0.49	110	3.1	0.50	135	3.8	0.53	190	4.4	0.54	250	6.6

表 10-65 三峡混装车弱风化及微新岩爆破参数表

钻头直径/mm	89			102			127			165		
延米药量/kg·m ⁻¹	8.0			10.0			16.0			27.0		
孔网参数/m×m	a×b=4.2×2.0			a×b=4.0×2.5			a×b=5.0×2.5			a×b=6.0×3.0		
孔深/m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m	单耗 /kg·m ⁻³	单孔装药 /kg	堵塞 /m
8	0.72	46	2.2	0.77	57	2.3	0.75	75	3.3	0.75	110	3.8
9	0.72	50	2.7	0.72	65	2.5	0.76	85	3.7	0.74	120	4.4
10	0.75	60	2.5	0.70	70	3.0	0.76	95	4.1	0.75	135	4.8
11	0.74	65	2.9	0.70	77	3.3	0.76	105	4.4	0.80	160	4.9
12	0.73	70	3.2	0.71	85	3.5	0.77	115	4.8	0.84	180	5.1
13	0.72	75	3.6	0.71	92	3.8	0.77	125	5.2	0.85	200	5.3
14	0.71	80	4.0	0.71	100	4.0	0.77	135	5.6	0.84	210	5.9
15	0.73	88	4.0	0.73	110	4.0	0.80	150	5.6	0.85	230	6.2

E 现场作业规程

炸药混装车爆破作业与传统的爆破作业在施工程序上有所不同,其程序为:爆破设计→钻孔→验孔→混装车就位→下起爆弹→装药→检测堵塞长度及装药质量→堵塞→联网→起爆→安全检查。

F 钻孔进尺

混装炸药的炮孔利用率为 100%,因此体积威力大,可以扩大孔网参数,以永久船闸强风化岩为例。一般采用 $\phi 89\text{mm}$ 的钻头钻孔,其延米装药量为:

$$\Delta_{\text{混装药}} = 9.1\text{kg/m}(\rho = 1.20\text{g/cm}^3)$$

$$\Delta_{\text{硝铵药}} = 5.0\text{kg/m}(\phi = 80\text{mm}, l = 0.4\text{m}, Q = 2\text{kg})$$

混装炸药重量威力约为 2 号岩石硝铵炸药的 86%,为获得同样威力装药所需的钻孔进尺比为 $(5/0.86)/9.1 = 0.64$ 。

由此可见,采用混装车爆破作业可减少钻孔进尺 30%~40%,施工实际孔网参数对比

如表 10-66 所示。

表 10-66 混装炸药与 2 号岩石铵梯炸药孔网参数对比

炮孔直径/mm		89		102		165	
		$a \times b/m \times m$	进尺/ $m \cdot m^{-3}$	$a \times b/m \times m$	进尺/ $m \cdot m^{-3}$	$a \times b/m \times m$	进尺/ $m \cdot m^{-3}$
强风化	混装炸药	6.0×2.0	0.083	6.0×2.5	0.067	6.0×3.0	0.056
	2 号岩石炸药	3.0×2.5	0.133	3.5×3.0	0.095	4.0×2.5	0.100
弱风化及 微新岩	混装炸药	5.0×2.0	0.100	6.0×2.0	0.083	6.0×2.5	0.067
	2 号岩石炸药	3.0×2.0	0.167	3.0×2.5	0.133	3.5×3.0	0.095

10.7.1.3 经济效益和作业效率

乳化炸药混装车经过在三峡工程永久船闸、临时船闸及升船机等部位大量应用,取得了显著综合效益。其作业速度快,起爆网路安全可靠,岩石的破碎率明显提高,挖装效率增长一倍,岩石爆渣块度均匀,飞石大量减少。

水利水电工程爆破施工中,深孔装药常遇到地质不良地段的卡孔或水孔浮药等情况,均不能使炸药装到设计孔底高程,往往造成因装药不连续而拒爆或者底部没有炸药残留较大炮埂。前排炮孔产生的炮埂会增大后排炮孔的底盘抵抗线,恶化临空条件,致使炸药能量更多的转化为地震波,加大了对建筑物基础的破坏作用。而混装车乳化炸药采用输药管自孔底向上反向装药,有效地解决了上述诸多问题,特别是在深槽梯段爆破施工中,效果尤为明显。

其每立方米岩石爆破所获得的直接经济效益见表 10-67。由表 10-67 可知,采用混装车进行爆破作业时,从钻孔到挖装,每立方米岩石开挖可节省费用 4 元。仅从 1994 年 7 月到 1995 年 6 月的一年时间里,三峡工程永久船闸和临时船闸采用混装车爆破开挖的岩石量分别为 571 万 m^3 和 150 万 m^3 ,共计节省 2884 万元。

表 10-67 经济效益分析

项 目	常规爆破作业费用/元· m^{-3}	混装车爆破作业费用/元· m^{-3}	降低费用/元· m^{-3}	费用降低率/%
钻 孔	3.61	1.80	1.81	50.0
人工装药	0.068	0.011	0.057	83.4
爆破器材	6.04	5.34	0.70	11.6
挖 装	2.27	0.84	1.43	63.0
合 计	11.988	7.991	3.997	

注:表中数据均按能源部、水利部 1991 年定额估算。

据现场测定,混装车的装药速度为人工的 10~12 倍,可比传统装药作业减少人工 65%、节省时间 60% 以上、提高工效 2 倍以上,特别适合于大规模高强度的施工要求。

10.7.2 在三峡永久船闸一期和二期工程中的应用

长江三峡工程以其规模巨大、专业深广、技术复杂而举世瞩目。其主要工程量为:土石方开挖 1.03 亿 m^3 ,土石方填筑 2933 万 m^3 ,混凝土浇筑 2715 万 m^3 ,金属结构安装 26 万 t。三峡一期工程的主要施工项目包括左岸双线五级永久船闸、单线一级临时船闸及垂

直式升船机的土石方开挖与混凝土浇筑、右岸导流明渠开挖、明渠内护岸护底及纵向围堰的混凝土浇筑、茅坪溪泄水建筑物施工及茅坪沥青混凝土心墙防护坝 140m 高程以下的填筑等。一期工程施工期间,是整个工程土石方开挖、填筑施工的高峰阶段。除了普通的明挖之外,还有许多特殊部位的土石方开挖,使施工的技术难度显著加大。在永久船闸开挖中,共爆破约 1300 余次,使用炸药 11000 多吨,开挖石方 1300 多万立方米。本小节介绍建设永久船闸的爆破开挖工程。

10.7.2.1 工程概况

永久船闸是三峡水利枢纽三大建筑物之一,位于长江三峡枢纽左侧,设计为双线连续五级船闸,可通过万吨级船队,每级闸室有效尺寸为 $280\text{m} \times 34\text{m} \times 5\text{m}$,共长 1607m,是在天然山体中深切开挖修建,最大开挖深度 170m,形成最大边坡 150m,航线总长 6442m。

永久船闸开挖施工分两期,一期工程为上部揭顶槽挖,工程量约 1900 万 m^3 ,工期 18 个月,月平均开挖强度 105 万 m^3 ,最大月开挖强度 151 万 m^3 ;二期开挖工程量约 1800 万 m^3 ,工期 40 个月,月平均强度 45 万 m^3 ,最大月开挖强度 70 万 m^3 。

二期工程开挖深度大,边坡高,两线闸室间设一宽 58m 中隔墩。由于闸墙结构要求,设有 40~68m 直立边坡(每 15m 高差设宽度为 30cm 的小台阶)且不准欠挖,超挖不大于 20cm,同时由于闸首结构要求,整个坡面又呈不规则形态,开挖技术难度极大。一期工程任务主要为主体段上部剥离开挖;施工区总长 3700m,平均宽约 250m,最大开挖深度 90m 左右,开挖总量达 1791 万 m^3 ,预裂钻孔进尺约 11 万 m,需锚喷支护面积 19 万 m^2 。开挖区典型断面见图 10-53。图中高程单位为 m,图中结构轮廓仅为示意。

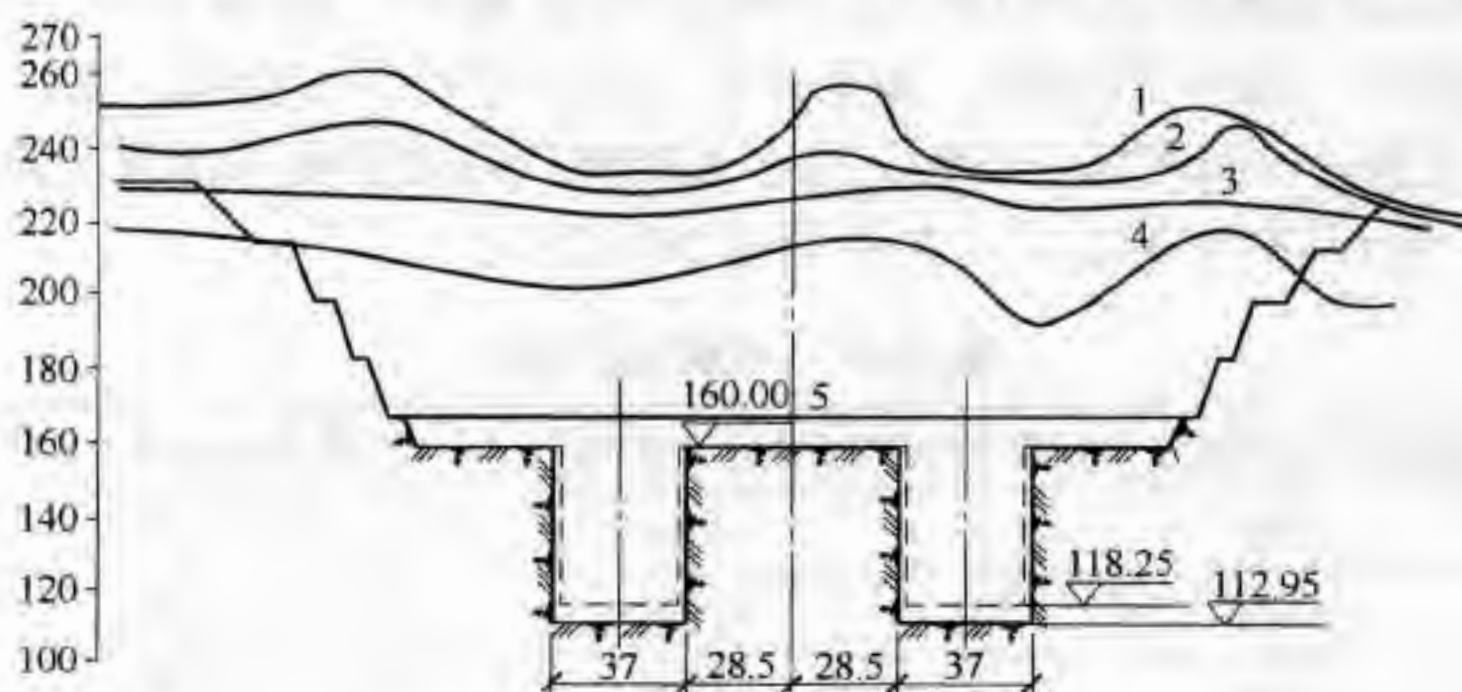


图 10-53 开挖区典型断面示意图

1—全风化连线; 2—强风化连线; 3—弱风化上层连线; 4—弱风化下层连线; 5——期开挖线

三峡永久船闸位于长江北岸坛子岭地段,天然地形属低山丘陵区,山脊高程一般 260~210m,沟底高程 80~110m,出露地层为古老前震旦纪变质岩系和各类侵入岩、捕虏体,岩性以闪云斜长花岗岩为主,内含范围不大的片岩捕虏体,并有后期侵入的酸性岩脉,片岩捕虏体呈带状分布于岭东坡,倾向 $250^\circ \sim 270^\circ$ 、倾角 $54^\circ \sim 81^\circ$,长 1250m,宽 35~50m,片理发育,微新岩石与基岩呈紧密接触,斜穿第一闸室和第三闸首。辉绿岩脉有两组:一组以走向 $50^\circ \sim 70^\circ$ 、倾向北西、倾角 $60^\circ \sim 85^\circ$ 为主,长一般 500~1000m,宽 2~8m,主要分布在上游引航道进口段和第三闸室;另一组以走向 $340^\circ \sim 360^\circ$ 、倾向东—北东、倾角 $70^\circ \sim 84^\circ$ 为主,长 1000m 左右,宽约 1m,与基岩呈裂隙接触,主要分布于第五

闸室,斜煌斑岩脉与 F23 断层相伴延伸,宽 4~13m,斜穿上游引航道。主要冲沟底部有厚 0.5~5.0m 的坡积砂壤土夹风化碎屑。岩性很不均一,风化也很强烈,地表全强风化一般有 20m 左右,山脊处往往厚达 30 多米。

本区地层为古老的中度变质岩系,不同岩性的岩块强度差异较大,随石英含量的变化而变化。岩石的物理力学特性分别见表 10-68 和表 10-69。

表 10-68 岩石的物理力学特性

岩 性	抗压强度/MPa	纵波速度/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	变形模量/GPa	单位吸水率 $\omega/\%$
全风化		$\frac{500 \sim 1000}{860}$	0.3~0.8	$k=0.1 \sim 2.6\text{m/d}$
强风化		$\frac{1600 \sim 3000}{2700}$	0.5~1.0	$k=0.1 \sim 4.0\text{m/d}$
弱风化	干: 120.0 湿: 77.1	$\frac{3300 \sim 5500}{4490}$	15.0~30.0	$\omega < 0.01$ 占 52%
微风化	干: 122.4 湿: 88.8	$\frac{4900 \sim 5800}{5390}$	25.0~37.0	$\omega < 0.01$ 占 79%
新 鲜	湿: 89.5	$\frac{5000 \sim 5800}{5420}$	35.0~45.0	$\omega < 0.01$ 占 0.04%

注:表中分数线上为范围值、下为平均值; k 为渗透系数。

表 10-69 永久船闸基岩岩体物理力学参数

岩 石	风化程度	容重 $/\text{kN} \cdot \text{m}^{-3}$	湿抗压强度 $/\text{MPa}$	弹性模量 $/\text{GPa}$	泊松比	岩体抗剪强度		岩体抗剪残余强度	
					H	F	C/MPa	F	C/MPa
闪云斜 长花岗石	微 新	27	100	1.5	0.22	1.8	1.8	1.3	0.7
	弱风化	26.8	50	1	0.24	1.3	1	1.1	0.35
	强风化	26.5	20	0.5	0.3	1	0.35	0.9	0.15
	全风化	25	1	1	0.35	0.7	0.1	0.7	0.07

地区断裂构造主要有走向北北西和北北东两组,倾角较陡,大多在 60° 以上,断层规模不大,节理裂隙比较发育且往往与风化作用相关,地下水位变化大。闸室内长度大于 40m 的断层 125 条,其中横穿闸室的有 8 条。断层长度 50~100m、宽度小于 1m 的陡倾角级结构面为主:走向北北西、倾向南西、倾角 $65^\circ \sim 75^\circ$ 的断层构造最发育。第三、四闸室南坡和第四、五闸室北坡,北东东向断层较为发育。

10.7.2.2 爆破方案的设计

爆破方案的设计主要考虑了以下几点:

(1) 构造和风化。节理裂隙发育,特别是历经多次构造运动的古老岩体中隐裂隙对爆破效果、震速的控制带来的影响,尤其是缓倾角的顺坡节理对施工安全和边坡稳定的影响;施工地段岩石风化极不均一,受岩性和构造控制,风化反常现象随处可见,往往上部已露出微新岩层,到下部又变为强弱风化层或多层交错,对爆破参数的选择、钻孔效率带来了较大的困难;另外,在强弱风化带钻孔时,由于岩块矿物风化不均一,凿岩作业时形成大量粗矿团,孔深较大时不易被高压风吹出孔外,易造成埋杆、孔深被淤积等故障。

(2) 安全控制标准。永久船闸地下输水、排水系统构成一个极为复杂的竖井、隧洞群网。竖井井壁距闸槽直立墙最近处为 15m，该结构对井槽开挖爆破技术要求极高。因周围环境复杂，爆破震动应控制一般边坡（坡角）质点震速小于 20cm/s，地下洞室附近震速小于 10cm/s；一般爆破单响药量不大于 500kg，保护层以上一层不大于 300kg，临近边坡地段不大于 100kg。由于受征地范围的限制，有些地段开挖边线即为征地红线，红线边缘有不少普通砖瓦房；另外相邻施工项目的各种临建设施、居住点也处于飞石区内，周边环境相当复杂，必须严格控制爆破飞石的距离。

(3) 工作量和开挖进度。按工程进度要求合同工期平均月强度 100 万 m^3 ，石方开挖平均月强度约 90 万 m^3 ，分上、中、下三个施工小区，小区强度 30 万 m^3 ，日平均强度 1 万 m^3 。小区钻爆日进尺加上预裂孔需达到 1500m 以上，日均耗药量 7.5t。

根据以上几点要求拟定如下爆破方案：

边坡成型采用预裂爆破、光面爆破、缓冲爆破；梯段开挖采用一阶一层（15m）、一阶二层（ $2 \times 7.5\text{m}$ ）、二阶三层（ $3 \times 10\text{m}$ ）三种形式，根据地形、地质、部位特点灵活选用；马道保护层开挖采用手风钻分层或一次爆除，水平预裂，孔网参数也视地段特征而定，大都是调整孔排距、总排数、炸药品种、起爆方向和顺序等。

震速控制采取了如下几点措施，即减少单响药量、合理延时间隔、随机震动监测、地质结构观测等。飞石的控制措施为：摸索最优抵抗线加长堵塞，改变起爆方向，采用可造成飞石碰撞的延时等。实践证明，抵抗线过大或过小易形成个别远距离飞石。

为了保护保留岩体和壁面，采用了光爆、预裂爆破结合的方法。即在梯段爆破时留下一定厚度的频繁扰动体，首先对频繁扰动体进行光爆剥离，留下一定宽度的保护体，再对保护体进行预裂爆破，如图 10-54 所示。

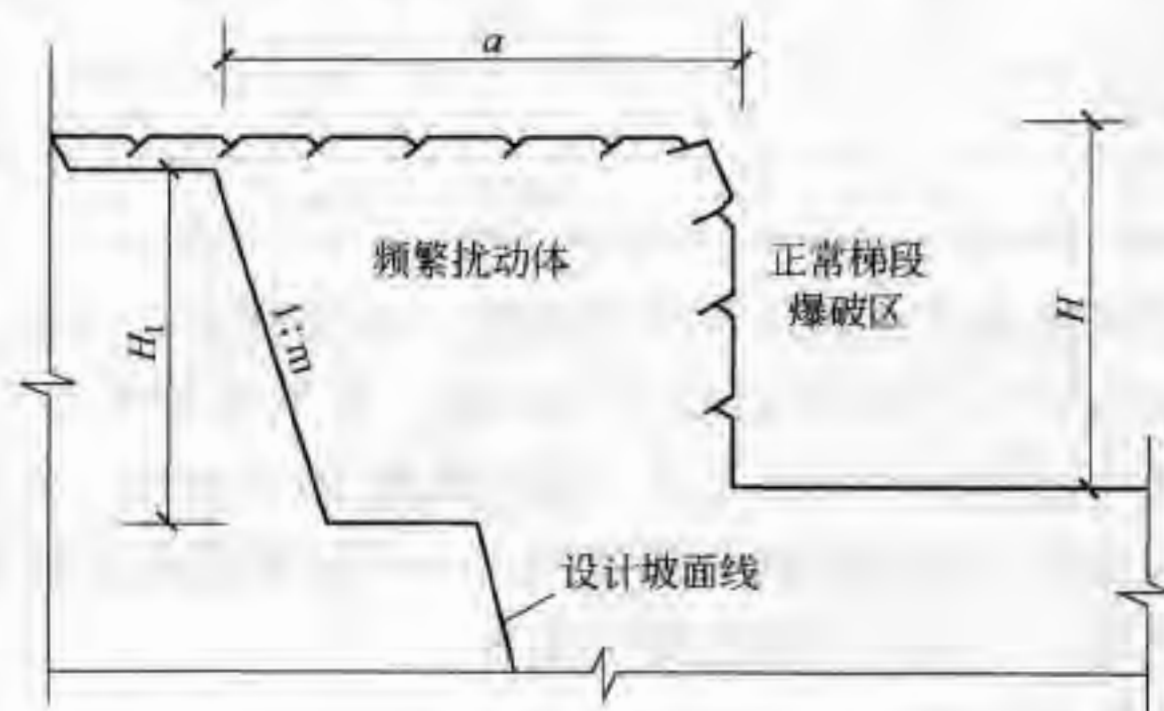


图 10-54 频繁扰动体示意图

a —频繁扰动体宽度； H —梯段爆破高度； H_1 —设计梯段高度

(1) 频繁扰动体的光爆剥离。频繁扰动体即为根据梯段爆破的药包直径及岩体的地质条件而确定的宽度，其作用是控制数次的梯段爆破对保留岩体不至于产生破坏性影响。当对它进行光爆剥离时，应保证以下几点：1) 每次不超过 3 排爆破孔，爆破时前排无堆渣；2) 单响药量按其对保留岩体的振动速度控制；3) 采用小不耦合系数（一般在 1.2 ~ 1.4）的连续装药结构；4) 排间延时时间应不小于 50ms；5) 选择较小的钻

图 10-56 爆破实例示意图
(图中 1~4 为起爆顺序, 其延时间隔时间为 15~30ms)

10.7.2.3 施工程序与技术

一期工程为闸室上部的揭顶开挖，开挖场面相对开阔，底部最小宽度 230m 左右。施工程序一般为中间部位采取深孔梯段爆破，两侧边坡预留 5~8m 侧向保护层，最后利用边坡成型爆破技术爆除侧向保护层，形成 (1:0.7)~(1:1.5) 的边坡。

二期工程槽挖量较大。受闸槽的结构尺寸和形状及竖井开挖进度的影响，施工程序较一期来说要复杂得多。闸槽开挖宽 37m (闸首部位除外)。两侧为 40~68m 高直立边坡。由于闸墙为混凝土衬砌式结构 (混凝土闸墙厚度为 3.0m) 并通过系统的高强度锚杆与岩体连接成一体，故闸室两侧保留岩体，不同于普通结构基础，它被看作为衬砌式闸墙结构的一部分。二期工程采用的施工程序为：先进行深槽中部梯段毫秒延时爆破、缓冲爆破和光面爆破，然后进行预留保护层 (侧面) 和边坡光面爆破。最终形成直立边坡的施工工序 (见图 10-57)。

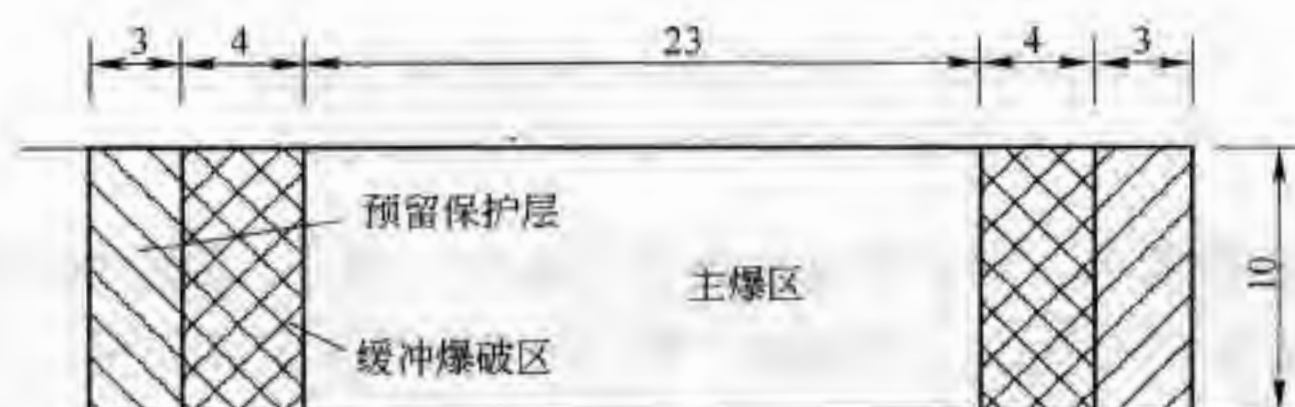


图 10-57 永久船闸二期工程深槽开挖爆破施工程序图

深槽开挖梯段爆破技术运用于二期工程中，开挖总工程量 500 万 m^3 ，高峰期平均开挖强度 18 万 $\text{m}^3/\text{月}$ ，最高开挖强度为 30 万 $\text{m}^3/\text{月}$ 。

通过对槽挖综合控制爆破技术的应用，最大限度地控制了爆破震动的影响，基本保证了边坡壁面的安全、稳定和施工质量要求，如在梯段爆破中，采用了非电毫秒延时 V 形或每孔一响起爆网路，单响药量一般小于 50kg。缓冲孔的孔距略小于抵抗线，以利于施工光面爆破面的平整。采用不同于以往的缓冲孔装药结构形式，即底部 1~2m 装较大直径的药卷，将夹制作用较大的底部岩石抛出，而上部采用较小直径 ($\phi 32\text{mm}$ 或 $\phi 25\text{mm}$) 药卷，将岩石破碎、坍塌。使预留光爆层壁面上的破坏大为减轻，有利于光爆层的相对稳定与安全，给预留光爆层的钻爆创造了便利条件。

有临空面的预裂爆破技术主要用于一期工程边坡成型爆破工程，在船闸中部进行梯段爆破时，预留 5~8m (视地质情况而定) 侧向边坡水平保护层。在临近水平保护层的梯段爆破时，适当控制单响起爆药量，以减少对保留岩体的振动。当保护层岩体充分释放应力达到新的平衡后，再在保护层上布置 2~3 排缓冲爆破孔，并在边坡上再进行预裂爆破，最后一排缓冲孔距预裂面 1.5~2.0m，缓冲孔装药按光面爆破缓冲孔药量设计。

起爆顺序为：预裂孔→第 1 排缓冲孔→第 2 排至最后一排缓冲孔。这种施工方案的优点在于：(1) 边坡控制爆破可以滞后于闸室中部大规模梯段爆破，以适应高强度石方开挖施工要求；(2) 由于侧向保护层只有 5~8m，因此，此种条件下的预裂爆破所受到的夹制作用远小于处于半无限介质中的预裂爆破，故预裂爆破本身对边坡的振动要比常规的预裂小得多，且缝宽一般都大于 20mm，减震效果甚佳。它对边坡岩体的作用过程似光面爆破。预裂爆破设计剖面如图 10-58 所示。

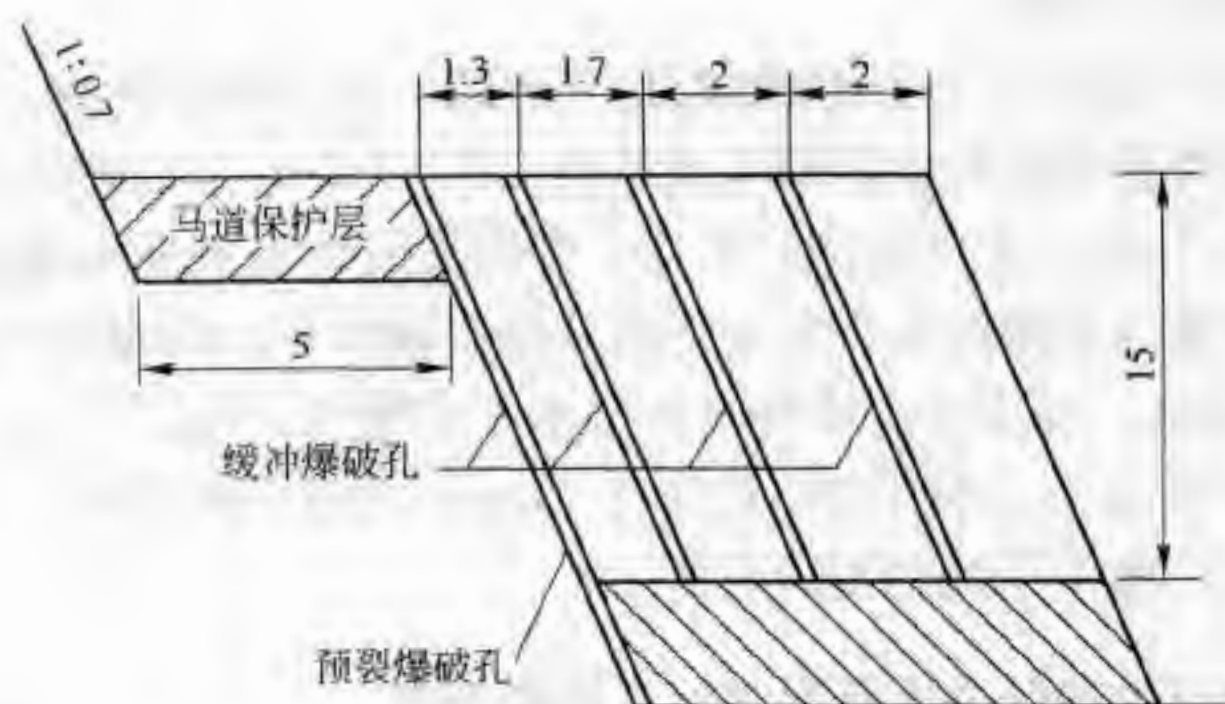


图 10-58 预裂爆破设计剖面图 (单位: m)

三峡永久船闸直立墙边坡约 20 多万平方米, 高度 40 ~ 68m。开挖要求不允许欠挖, 超挖不得超过 20cm。采用的方案是: 先进行槽挖深孔梯段毫秒延时爆破 + 施工光面爆破, 并预留了 3m 厚侧向保护层。侧向保护层采用手风钻光面爆破技术最终形成直立墙壁面。

为保证直立墙边坡成型, 梯段毫秒延时爆破和施工光面爆破采取一系列技术措施, 减小梯段爆破对预留保护层的影响深度及顶面和前沿相对平整。从而使预留保护层前沿抵抗线明确, 爆破时临空条件好, 有利于发挥爆破应力波的卸载作用, 使直立壁面减轻了爆破振动影响。

在花岗岩地区或高应力释放区, 边坡成型爆破, 宜采用光面爆破技术, 不宜采用预裂爆破。因为花岗岩一般比较坚硬, 想通过预裂爆破来得到一条较宽的减震缝较为困难 (一般缝宽小于 5mm)。在高应力地区, 预裂爆破后, 岩体应力要释放、重新分配, 常常使本来就不宽的缝变窄, 甚至于又重新闭合, 造成“贴坡”现象, 既起不到减震作用又给边坡成型施工带来困难。

10.7.2.4 凿岩机具、爆破器材和爆破效果

三峡永久船闸大规模、高强度的石方开挖并要求超高直立坡同时跟进, 因此, 边坡成型爆破的钻孔机具应具备高效、精确的特性, 必须快速成孔、口径适中、精确定位、机动灵活。因此选用阿特拉斯、英格索兰、古河等履带式全液压钻机, 孔径一般 76 ~ 102mm, 最大 165mm, 平均有效钻进速度可达 0.5m/min 以上, 有的钻机配有双方位电脑测角系统, 可以精确测量钻臂倾角。

火工品为国内常规器材, 如直径 32 ~ 70mm 乳化药卷, 导爆索、导爆管、电雷管等。考虑炸药用量大、炮工劳动强度高、钻孔直径较小等特点, 在工程中还大量采用三峡爆破公司的混装车现场混制装填乳化炸药。其技术指标 (铭牌值) 为爆速 4000 ~ 4500m/s、密度 1.1 ~ 1.2kg/m³、爆炸威力为 2 号岩石硝铵炸药的 0.86 倍、无雷管感度, 采用起爆具配导爆索起爆、孔口串导爆管毫秒雷管分段延时。

选用塑料导爆管雷管接力延时起爆网路, 多采用簇串联和地表顺序串联两种类型。

在永久船闸一期边坡开挖中, 应用十几次光爆、预裂爆破法, 面积达二万多平方米, 进行一次试验监测、5 次跟踪监测, 其质点振动速度均在允许范围内, 取得了较好的爆破效果。这种方法在高梯段大规模的快速爆破开挖中, 可提高挖掘设备效率 1.3 倍, 是一种

比较理想的边坡保护施工方法。

现场爆破试验和上部几个梯段爆破跟踪监测表明：无论采用混装车乳化炸药还是常规袋装乳化炸药，梯段爆破对底部的影响范围均为 1.5 ~ 2.0m。为确保闸室基础安全可靠决定底部保护层厚度为 2.5m。底部保护层开挖，采用手风钻水平光面爆破技术。实践证明：只要组织得当，这种较为原始的施工方法不仅开挖质量可靠，同时也可以满足高强度施工要求。光爆孔孔距 40cm，光爆孔上部再设一排水平主爆孔，孔距 1.5m。爆后基础面光滑平整。半孔率高达 98% 以上，起伏差一般小于 15cm。闸室段底部近 7 万 m²，全部采用该开挖方法，效果良好，确保了闸室基岩质量。

10.7.3 混装车技术在开采堆石坝级配料中的应用

10.7.3.1 简述

堆石坝以其方便、快捷且成本低等特点，近年来成为国内各中小型电站的首选坝型，将现场混制装药车技术引入堆石坝的级配料开采中，可以更充分地发挥堆石坝的优势，使工程成本更低、开采强度更高、见效更快。以下介绍清江水布垭工程爆破试验情况。

试验的目的是比较两种坝料的爆破和碾压结果，选出符合水布垭地形、地质条件的坝型。设计的心墙堆石坝最大高度 227m，坝顶长 670m，总填筑方量 347.2 万 m³；混凝土面板堆石坝最大高度 232m，坝顶长 620m，总填筑方量 1842 万 m³。设计主堆石料干密度 2.15t/m³，渗透系数 0.01，最大粒径 800mm；次堆石料干密度 2.10t/m³，渗透系数 0.01，最大粒径 600mm；过渡料干密度 2.15 ~ 2.20t/m³，渗透系数 0.001，最大粒径 300mm。

心墙料试验选择龙王冲风化砂页岩上带，该处岩体已全部风化，锤击易碎，裂隙以 NE10° ~ 20°、NE70° ~ 89°发育，裂隙间基本无结构连接。面板坝试验选取茅口组灰岩和栖霞组新鲜灰岩为研究对象。茅口组灰岩为深灰色厚层块状微晶灰岩，岩面坚硬、层位稳定、裂隙较发育，其间由方解石充填；栖霞组按岩性组合大体分为 15 段，岩性坚硬完整、裂隙面较平直、间距 0.1 ~ 1.5cm，多为方解石、泥钙质、铁锰质等充填。

10.7.3.2 所使用车制炸药的性能

所使用的炸药为乳化铵油炸药，外观呈浅黄色黏稠状有气泡的透明胶体，有良好的流动性、抗水性，密度比水大，对水孔的装药尤其方便，表 10-70 给出与一级岩石乳化炸药的性能对比。

表 10-70 炸药性能对比

炸 药 品 种	密度/g · cm ⁻³	爆速/m · s ⁻¹	体积威力 ^①	殉爆/cm	猛度/mm
一级岩石乳化炸药(φ70mm)	1.0 ~ 1.3	3000		≥3	12
车制乳化铵油炸药	1.05 ~ 1.25	4200 ~ 4500	1.17	≥5	14 ~ 16

①威力系与 2 号岩石炸药的比值。

10.7.3.3 心墙料开采

龙王冲砂页岩爆破试验采用中深孔台阶加强松动爆破方案，斜线起爆，孔内用中继起爆具引爆，孔外毫秒延时，使用塑料导爆管接力网路，电起爆。用 YQJ-100 型潜孔钻机钻孔，爆破参数为：台阶高度(H)5.0m，孔距(a)4.0 ~ 4.5m，排距(b)2.8 ~ 3.3m，炸药单耗(q)0.43kg/m³，单孔药量(Q)25 ~ 35kg，最大段药量(Q')150kg，堵塞长度 1.5m，延米

爆破量 $14.7\text{m}^3/\text{m}$ 。

10.7.3.4 混凝土面板堆石料开采

混凝土面板堆石料开采分为主堆石料开采和过渡料开采两部分，爆破参数分别见表 10-71、表 10-72。爆破时采用梅花形布孔，孔外毫秒延时、电雷管网路、V 形起爆，孔内导爆索和中继起爆具引爆。

表 10-71 主堆石料开采爆破参数

组别	料场	爆破组别	爆 破 参 数				延米爆破量 $/\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1}$	装药结构
			H/m	a/m	b/m	$q/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$		
茅口组		1	10.5	2.4	2.2	0.42	6.3	不耦合间断装药
		2	10	2.6	2.4	0.52	6.5	不耦合间断装药
		3	5.5	2.0	1.4	0.44	6.2	不耦合间断装药
		4	10	2.9	2.5	0.44	6.2	不耦合间断装药
		5	11	3.1	2.8	0.44	8.4	混合装药
栖霞组	12 段	1	16, 10, 8	3.0	2.8	0.40	9.6	混合装药
		2	16, 10, 8	3.2	2.8	0.52	9.2	混合装药
		3	17, 14, 10	2.9	2.7	0.44	10.3	混合装药
	11 段	1	10.5	1.5	1.7	0.57	3.6	不耦合间断装药
	10 段	1	5.6	2.3	1.7	0.42	3.3	不耦合间断装药
	10/11 (1/1)	1	13	2.0	1.8	0.56	5.0	不耦合间断装药
	10/11 (1/3)	1	13	2.2	1.7	0.52	4.9	不耦合间断装药

表 10-72 过渡料开采爆破参数

料场	孔径/m	台阶高度/m	孔距/m	排距/m	单孔药量/kg	炸药单耗 $/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	堵塞长度/m	延米爆破量 $/\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1}$
4 段	100	5.0	3.0 ~ 3.5	2.0	30 ~ 35	1.03	1.0	7.5
5 段	100	11.0	3.5	2.0 ~ 1.8	75 ~ 80	1.06	2.0	7.8

10.7.3.5 爆破效果

图 10-59 所示为北京矿冶研究总院研制的 BCJ-3 型乳化炸药现场混装车在清江水布垭电站采石场爆破中的应用情况。结果表明，爆破块度均匀，爆堆形态良好，可消除爆破根底，电铲功效提高 15% 以上；在不增加炸药单耗的前提下，单孔爆破量可增加 65% 左右，大幅度减少了钻孔工作量，降低钻孔成本与生产成本，产生了可观的经济效益；在爆破器材管理方面，炸药运输、使用安全性得到根本改善，社会效益显著。

试验中爆破开采混凝土面板坝主堆石料 19342.02m^3 、过渡料 1224m^3 、心墙坝强风化砂质料 2871m^3 ，级配良好，不均匀系数大，引入混装车技术后细颗粒含量提高，超径石料减少，爆破后无需二次破碎即可用于碾压。爆堆的形状、位置均达到要求，心墙料开采和混凝土面板堆石料开采爆破飞石分别控制在 150m 和 200m 范围内，爆破振动、冲击波均符合安全标准。各石料多次筛分平均级配见表 10-73、表 10-74。由表 10-73 可知，常规爆破和混装车技术开采堆石料均可以满足级配要求，但在增加细颗粒石料比例方面混装车技术更好一些。



图 10-59 BCJ-3 型乳化炸药现场混装车在采石场的应用
a—装药车在现场；b—装药过程；c—爆后石料

表 10-73 石料筛分平均级配

名 称		粒级 (mm) 组成/%										不均匀 系数	超径率 /%
		800	600	400	200	100	60	40	20	10	5		
主堆 石料	设计值	10.00	12.00	20.00	15.00	11.00	6.00	9.00	8.00	5.00	4.00	17.5	<3
	常规爆破	9.48	10.83	17.14	14.79	13.54	10.06	10.44	6.52	3.86	3.34	13.9	1.26
	混装车 装药爆破	9.96	11.80	19.45	13.08	11.39	9.68	10.58	6.9	3.92	3.75	13.7	0.74
心墙料					16.47	14.58	13.40	16.51	13.5	12.81	12.78	9.4	0

表 10-74 过渡料筛分平均级配

名 称	粒级 (mm) 组成/%								超径率/%
	200	100	50	20	10	5	2	0.1	
设计值	16.00	24.00	18.00	17.00	8.00	6.00	7.00	4.0	<3
实际值	18.38	23.71	16.52	17.12	8.42	5.86	6.40	3.59	1.74

混装车在石料开采爆破中的应用初期,为控制飞石,每次爆破后大块率都较高,特别是上部产生的大块石较多,通过几年的不断探索和研究,以及现场试验验证,通过堵塞段设置辅助药包、调整装药结构、调节密度、改变布孔形式与起爆网路等技术措施,大块率得到了有效控制,基本上控制在3%以下,取得了较好的综合效益。

在堵塞段中部设置常规袋装炸药辅助药包,一方面可破碎上部大块,避免炮孔堵塞段过长产生大块;另一方面可通过该药包爆破后形成的压实作用,减少炸药能量损失。主炮孔选择耦合连续装药结构,起爆弹从孔底反向起爆,周边孔及后排孔采用底部耦合装药上部不耦合装药,防止周边孔及后排孔拉裂或后冲产生大块石。混装乳化炸药的密度,可以在 $1.05 \sim 1.25 \text{g/cm}^3$ 范围内适当调节,一般微新岩选择高密度,强风化岩选择低密度,周边孔、后排孔选择低密度,同一炮孔底部装高密度上部低密度。采用梅花形布孔排间起爆或矩形布孔“V”形起爆,即达到宽孔距小排距布置原理,装药能量集中,并使岩石充分受到挤压而破碎,炮孔密集系数在 $2 \sim 3$ 之间取值;其他措施还有,比如提高炸药单耗,减小堵塞长度,缩小周边孔及后排孔与相邻主炮孔的间距,采用留渣延时挤压爆破等。表10-75给出混装乳化炸药在三峡下岸溪料场、右岸茅坪溪防护大坝填料的爆破开挖应用的试验数据。

表 10-75 试验爆破数据 (微新岩)

孔径/mm	孔深/m	孔距/m	排距/m	起爆方式	炸药单耗 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	堵塞长度/m	辅助药包/kg	炸药密度 / $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-3}$	大块率/%
105	12	4.8	2.5	排间	0.73	2.5	1.50	1.15	2.12
105	12	4.0	3.0	“V”	0.71	3.0	2.25	1.20	1.18
150	16	6.0	4.2	“V”	0.75	4.0	7.50	1.20	1.96
150	16	5.0	5.0	“V”	0.73	4.5	9.00	1.15	2.55
200	14	10.0	4.0	排间	0.79	4.8	10.0	1.10	2.78
200	14	6.5	6.5	“V”	0.79	4.0	7.50	1.15	1.12

10.7.4 在三峡工程围堰拆除中的应用

10.7.4.1 三峡工程二期围堰爆破拆除

A 工程概况

三峡工程二期上游横向围堰建于1997年11月,为Ⅱ级临时建筑物,设计洪水标准为1%频率年最大日平均流量 $83700 \text{m}^3/\text{s}$,相应挡水水位85.0m,设计堰顶高程88.5m,堰顶宽度15.0m。位于大坝轴线上游200~450m,为左岸大坝上游施工屏障,轴线呈突向上游以折线形式布置,全长1439.6m;左端接牛场子坡,跨越长江河床左漫滩、深槽、右漫滩;右端与一期混凝土纵向围堰相接,堰顶高程88.5m。堰体材料主要由风化砂、石渣料、石渣混合料、块石料、过渡料组成。堰内布置有塑性混凝土防渗墙,上接土工合成材料组成的复合防渗心墙,其中河床段为双排塑性混凝土防渗墙,双排间距为5.0m,双排间共布设5道厚1.0m的塑性混凝土横向隔墙,其他部位为单排塑性混凝土防渗墙。河床段(包括深槽双排防渗墙段)塑性混凝土防渗墙墙顶高程73.0m,墙体厚1.0m,其他部位塑性混凝土防渗墙墙顶高程79m,墙体厚0.8m。防渗墙内沿轴线布置有间距1.5m、管

径 114mm，管壁厚 4mm 的灌浆钢管及固定钢管的钢筋支撑架。

围堰拆除主要工程量为水上开挖 240.3 万 m³，水下开挖 92.8 万 m³，防渗墙拆除 1.86 万 m³。工程施工进度主要受防渗墙拆除和水下开挖两个关键项目影响。采用预留经济断面挡水方案，先进行经济断面以外部分的拆除，然后再进行经济断面的拆除。防渗墙拆除爆破在围堰破堰进水前实施，防渗墙爆破后与经济断面填筑料一起采用水下开挖方式挖除。

上游围堰最终选用的 $\phi 70\text{mm}$ 2 号岩石乳化炸药药卷，下游围堰选用的药卷 $\phi 60\text{mm}$ 2 号岩石乳化炸药药卷。

B 防渗墙拆除

由于受上游围堰周边环境条件及大坝各构筑物的安全控制要求，防渗墙必须在规定的时间内一次性爆破，并确保不溃堰。爆破后灌浆钢管断裂长度每段小于 2m，爆破块体最大粒径不应大于 1m，利于抓扬挖泥船施工。同时要控制爆破飞离物在安全范围内，对大坝等重要部位及构筑物的爆破振动影响在允许范围之内。

现场试验发现，只要钢管内采取合理的装药量和网路起爆方式，墙内钢管就会按预想结果炸断，而防渗墙就会被爆破成粉末状，可达到利用爆破灌浆钢管一次性拆除防渗墙的目的。经试验研究，采取不耦合、间断空腔的装药结构形式，孔装药密度控制在 2.67kg/m，传爆网路采取并、串联交叉复式网路，单孔单响，爆破总延时为 18812ms，钻爆参数见表 10-76。

表 10-76 防渗墙控制爆破钻爆参数

项 目	参 数	项 目	参 数
孔距/m	1.5 ~1.7	单段装药量/kg	32（单墙段和双墙段前墙），17.6（双墙段后墙）
钻孔深度/m	13.8（单墙段和双墙段前墙），9.8（双墙段后墙）		堵塞长度/m
装药直径/mm	90 或 70	装药结构	底部连续，上部间隔
钻孔角度/（°）	90	起爆网路	塑料导爆管并串联交叉复式起爆网路
单孔装药量/kg	32（单墙段和双墙段前墙），17.6（双墙段后墙）	爆破方式	孔间毫秒延时
		布孔方式	“一”字形

二期上游围堰 640m 防渗墙一次爆破拆除完成，根据爆破后现场观察和水下开挖情况，混凝土防渗墙墙体破碎块度、钢管断开长度均满足设计要求。只有顶部堵塞段部位出现了少量直径 1m 以内的块体，防渗墙体爆破成了粉末状，爆破飞散物控制在 50.0m 范围内。灌浆钢管爆断长度控制在 2m 以内，水面以下爆破后的防渗墙体和灌浆钢管由现场挖泥船顺利拆除。经过爆破振动安全监测，爆破最大质点振动速度值均远小于安全控制标准。在振速控制最严格的 18 号泄洪坝段的帷幕灌浆处振速为 0.34cm/s；13 号泄洪坝段的帷幕灌浆处振速为 0.35cm/s；14 号厂房坝段帷幕灌浆处振速为 0.15cm/s，均小于 1.5cm/s 控制标准，振动频率均在 20 ~ 37Hz，满足安全监测要求。

C 经济断面开挖

防渗墙爆破后，经济断面需水下挖除，为减少水下开挖量及破堰进水冲淤面积范围的扩大，在保证经济断面爆破前后稳定的情况下，确定防渗墙爆破时的最小经济断面形体。

通过验算堰体稳定情况,防渗墙单墙段墙后风化砂开挖成1:1的边坡,双墙段墙后风化砂开挖成1:0.3的边坡,经济断面堰体稳定。

由于堰体经济断面背水侧风化砂边坡比较陡,且受雨水冲刷,易造成边坡失稳并与防渗墙脱离,从而影响防渗墙拆除爆破效果和围堰经济断面运行安全,因此,经济断面背水侧风化砂开挖分两个步骤。首先将二期防渗墙双墙部位后墙开挖至66.3m高程,高程66.3m以上坡比为1:1.5,以下坡比为1:2。然后,在背水侧已开挖的高程57m平台紧靠经济断面坡脚处,向下游开挖一条梯形积渣槽,单墙段积渣槽(S_1 断面)底宽23m、顶宽27m、深4m;双墙段积渣槽(S_2 断面)底宽20m、顶宽24m、深4m,开挖断面形式见图10-60、图10-61。开挖工程量为5.6万 m^3 ,减振积渣槽开挖工程量0.4万 m^3 。

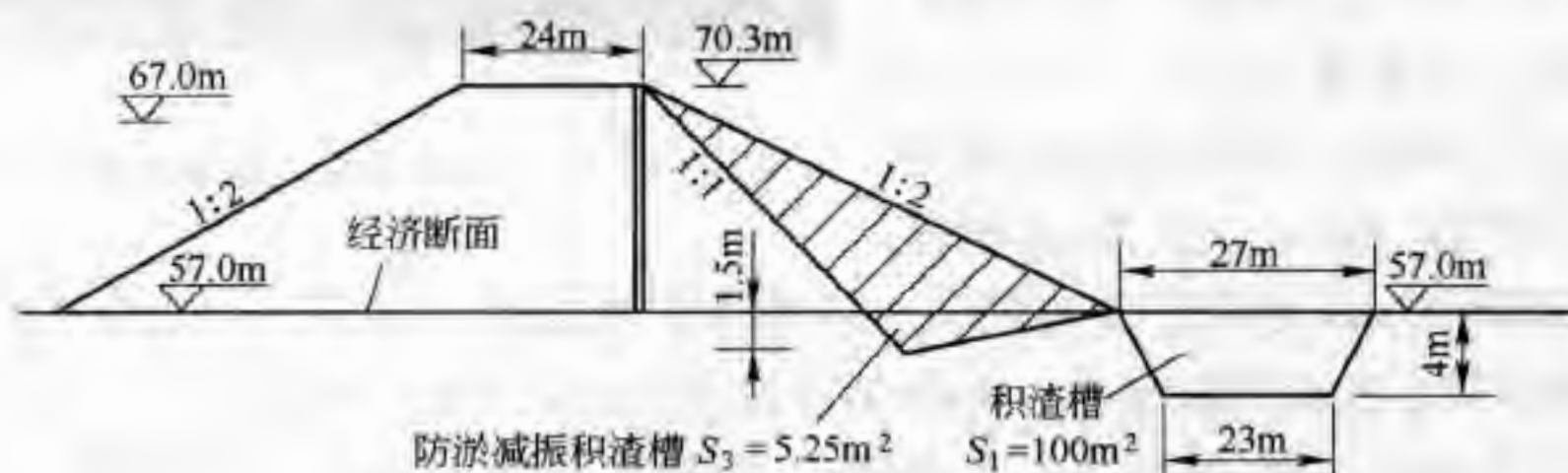


图 10-60 防渗墙单墙段优化经济断面形体

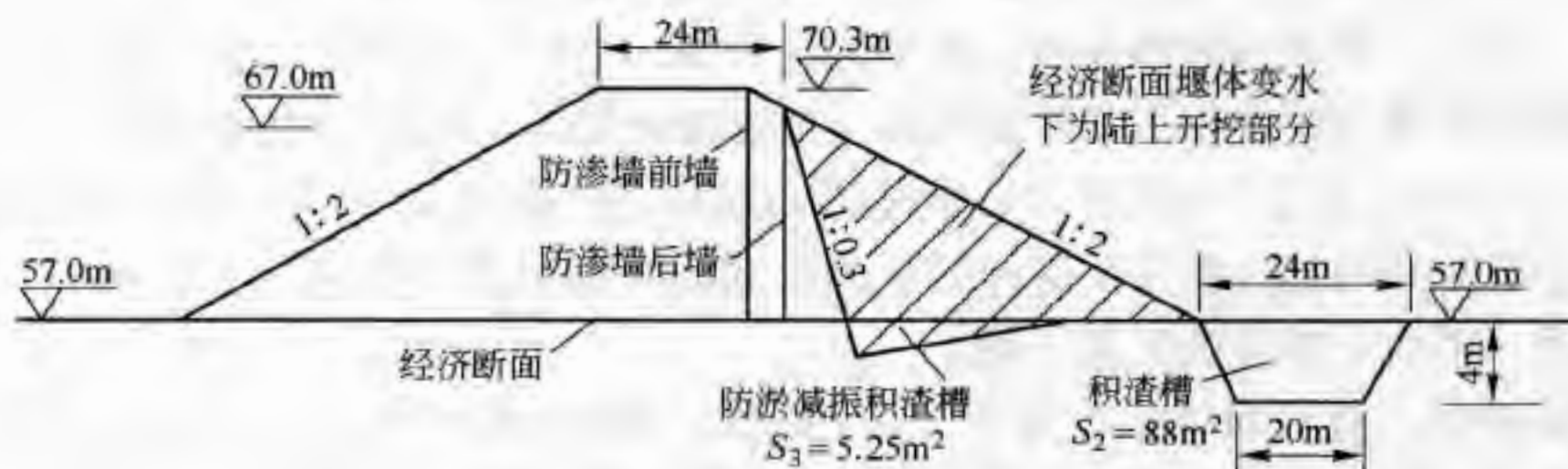


图 10-61 防渗墙双墙段优化断面形体

10.7.4.2 三峡工程三期围堰爆破拆除

三峡工程三期碾压混凝土围堰的拆除,是涉及枢纽完建及发电的最后关键性工程之一,要求全断面一次爆破拆除到位,并保证主坝、电厂等重要设施的绝对安全。因此,爆破的技术难度和精度都要求很高,且爆破方量大、施工制约条件较复杂,例如受长江水量大,以及发电、通航等各方面的限制,以及堰体距离大坝及厂房坝段较近,且该项拆除工程规模巨大。其爆破拆除工程量、难度之大,为目前世界围堰拆除史上第一,达到了目前国内外一次爆破分段数的最高纪录。

A 工程概况

三期导流上游围堰为三期施工基坑挡水建筑物(如图10-62所示),位于右岸原导流明渠内,为碾压混凝土重力坝式围堰。在右岸电站建成后,需要部分拆除三期围堰、上游混凝土纵向围堰堰内段和三期下游土石围堰,以保障电站正常运行。横向围堰平行于大坝布置,围堰轴线位于大坝轴线上游114m,其下游坝脚距离主坝上游面仅40m,左端90°转

弯后形成纵向围堰与溢流坝段相连,右端与右岸白岩尖山体岩坡相连。横向围堰轴线总长 546.5m,堰体最大高度 121m,顶宽 8m,迎水面高程 70m 以上为垂直坡,高程 70m 以下为 1:0.3 的边坡,背水面高程 130m 以上为垂直坡,高程 130m 至 50m 为 1:0.75 的台阶边坡,其下为平台。从右至左分为右岸坡段(2号~5号堰块,长 106.5m)、河床段(6号~15号堰块,长 380m)和左接头段(长 60m)。三期围堰混凝土总方量为 173 万 m^3 ,爆破拆除总长度为 480m,横向围堰从高程 140m 拆除到高程 110m,拆除高度为



图 10-62 三峡工程三期碾压混凝土围堰

30m,堰体横断面 110m 处的底宽为 23m,总拆除工程量为 18.6 万 m^3 ,堰体 110m 高程以下,有足够的空间堆放被拆除堰体。具体拆除范围为:右岸 5 号堰块:长 40m,拆除至高程 110m;河床段 6 号~15 号堰块:长 380m,拆除至高程 110m;左连接段:长 60m,拆除至高程 110m,其中与纵堰交界处拆除至纵堰内坡面。

由于左岸电站 14 台机组全部投产发电,大坝全线挡水运行,右岸电站厂房正在紧张施工之中,因此,要求拆除爆破施工必须确保大坝、电站厂房及其他重要设施的安全。

三峡围堰是典型的重力坝式断面结构,拟爆破拆除体从横断面看可视做:由上游堰顶高程 140m 至 115m 宽度 8m 高度 25m 的矩形断面和下游高程 130m 至 115m 高宽比 1:0.75 的直角三角形断面两部分组成。这样的断面形式由于底部宽度较大(近 20m),下游面为陡峭的斜面,对水下爆破施工很不利。

围堰爆破时,要求堰外水位降至 135m 高程,堰内水位充至 139m 高程,利用堰内外水头差,形成围堰向上游方向的倾覆力矩,增加围堰向上游方向倾倒的可靠度。

B 爆破方案

爆破方案采用“围堰中段 380m 预埋药室(孔)倾倒爆破与两端深孔爆破相结合”的方案。

围堰爆破选用了混装乳化炸药和成品乳化炸药,其中混装乳化炸药由葛洲坝集团易普力公司用混装车现场配制,在水下 50m 浸泡 7d 后,爆炸威力不低于 320mL(实测值为 346mL);成品炸药由 Orica 公司生产。其中,现场混装炸药 152.7t,占总装药量的 80%。乳化炸药的规格分别为:混装乳化炸药线装药密度为 12.5kg/m($\phi 110\text{mm}$ 炮孔)和 11.5kg/m($\phi 100\text{mm}$ 炮孔); $\phi 80\text{mm}$ 药卷单节重 2.0kg,长度 0.33m,线装药密度 6.06kg/m; $\phi 50\text{mm}$ 药卷单节重 0.75kg,长度 0.32m,线装药密度 2.34kg/m; $\phi 35\text{mm}$ 药卷单节重 0.2kg,长度 0.22m,线装药密度 0.91kg/m。

廊道内的药室及排水孔炮孔的装药,由装药车在堰顶通过 30 余米的装药管长距离输送至廊道,再经装药器二次加压后装入;其余深孔由装药车在堰顶通过装药管直接装入;卷状炸药采用人工直接送入炮孔;断裂孔、切割孔的装药,采用将药卷和导爆索绑在竹片上的方法送入炮孔。

所有导爆索按设计长度直接由厂家生产,两端做了严格的防水处理,施工中不允许切断。药室及炮孔堵塞采用研制的新型专用微膨胀堵塞材料进行。

钻爆参数设计主要包括炸碎部分和倾倒部分两个部分的设计,其中炸碎部分的爆破设计包括左连接段、6号堰块和5号堰块的钻爆参数设计。作为例子,以下分别介绍左连接段钻孔参数设计和倾倒部分的爆破设计。

(1) 左连接段钻孔参数设计。主爆孔主要采用垂直孔爆破拆除,梅花型布孔。从上游至下游共布置11排主爆孔:第1~3排炮孔布置在堰顶,孔径 $\phi 110\text{mm}$,排距 $3.0\text{m} \times 2.0\text{m}$;第4~11排炮孔布置在堰后斜坡面上,孔径 $\phi 100\text{mm}$;第4排炮孔排距 $3.0\text{m} \times 2.3\text{m}$ (受堰后直立立面限制,留出30cm的钻机布置空间);第5排炮孔排距 $3.0\text{m} \times 2.0\text{m}$;第6~11排炮孔排距 $2.0\text{m} \times 1.5\text{m}$ 。局部浅孔采用手风钻钻孔,孔径 $\phi 42\text{mm}$ 。为便于溜渣,上游前6排孔孔底连线呈 55° 下倾角。主爆孔孔底高程距保留面或预裂面 0.5m 。典型横断面上主炮孔孔深 $45.8 \sim 4.4\text{m}$ 。

(2) 倾倒部分爆破设计。在围堰的修建过程中,预先埋设了1号、2号、3号药室及断裂孔(见图10-63)。1号药室位置:高程 108.7m 、离上游面 2.2m ,距廊道边壁 2.3m ,药室间距 2.2m ;2号药室位置:高程 101.5m 、离上游面 6.0m ,药室间距 5.0m ;3号药室位置:高程 106.4m 、离上游面 10.5m ,药室间距 4.0m 。在装药廊道下游侧堰体内高程 109.7m 预埋一排断裂孔,孔间距 1.0m 。

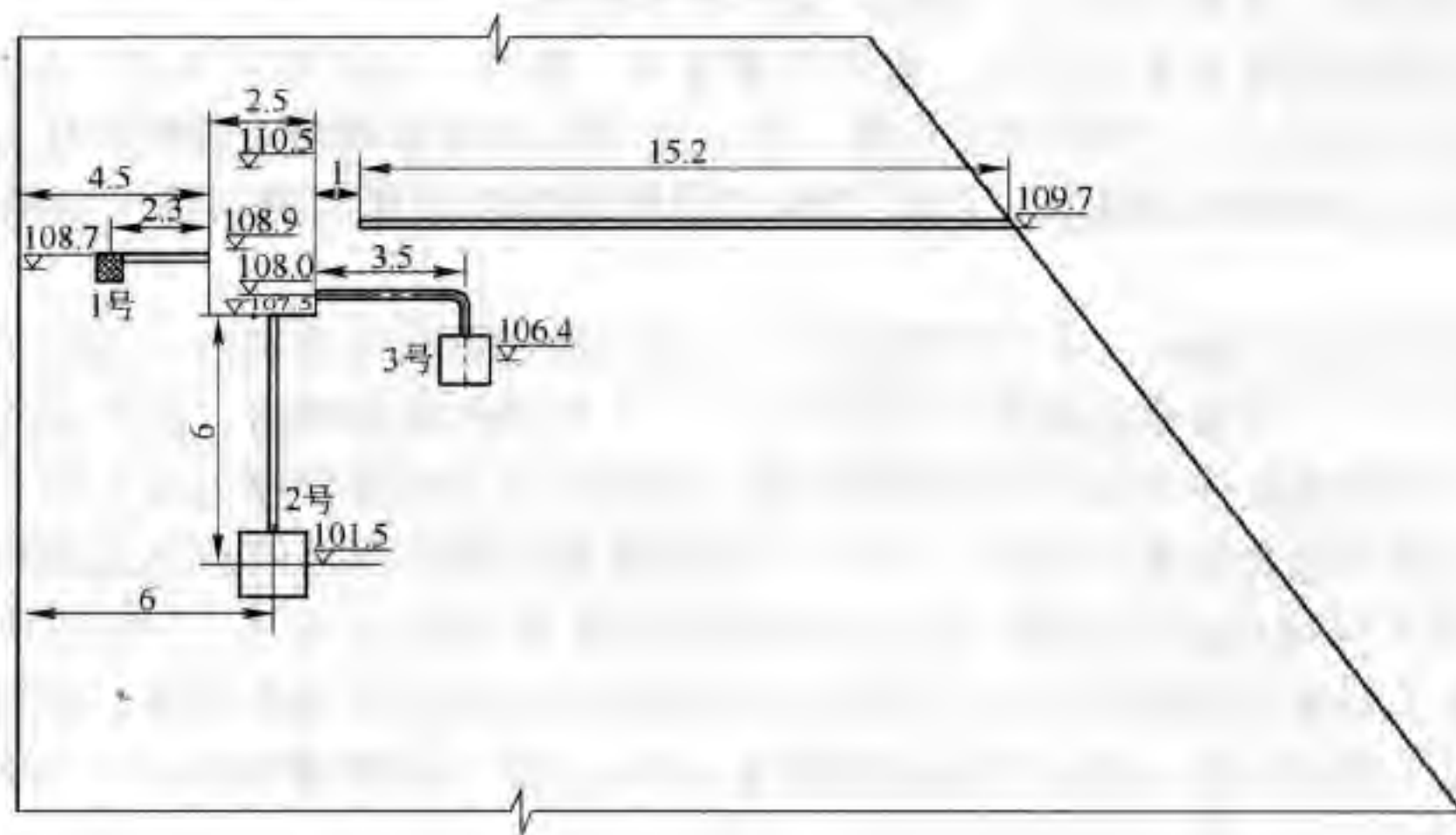


图 10-63 预埋药室、断裂孔布置横剖面示意图

实际预埋药室数量与设计完全一致,共预埋药室354个。其中,1号药室178个、2号药室78个、3号药室98个,断裂孔预埋了376个。

倾倒部分堰体重心位置距上游垂直面 7.5m 。1号药室主要为2号药室爆破创造条件;2号药室爆破后形成较大的爆破缺口,同时为3号药室爆破创造自由面;3号药室保证倾倒缺口的最终形成。1号、2号、3号药室相继爆破后,缺口端点与围堰上游面的距离大于 10.5m ;断裂孔保证倾倒部分堰体与保留部分脱离,为倾倒产生极为有利的条件。

药室内全部采用装药车装药。1号药室水平装药,2号药室垂直装药,3号水平装药,

装药量分别为 60kg、690kg 和 160kg，堵塞长分别为 2.2m、5.5m 和 3.3m。

各类型炮孔的装药参数的设计，如下所述：

(1) 切割孔爆破参数设计。切割孔内装成品药卷，正常装药段的线装药密度 1.0kg/m，采用 $\phi 35\text{mm}$ 成品药卷；孔底部加强为 4.2kg/m，采用 $\phi 70\text{mm}$ 成品药卷；根据孔深不同，加强段长 1.6~3.2m；每个切割孔内装 1 发数码雷管，堵塞长度为 1.5~2.0m；堵塞段以下 2m 局部减弱为 0.5kg/m。

(2) 断裂孔爆破参数设计。断裂孔线装药密度按常规预裂爆破线装药密度的 4 倍来进行装药，其目的是保证上部倾倒堰体与下部堰体彻底分离，线装药密度为 1.5kg/m。断裂孔底部 3m 加强装药，线装药密度为 6.0kg/m（采用 $\phi 80\text{mm}$ 成品药卷），以保证该部位的混凝土充分炸碎，形成倾倒支点。同时为防止相邻段发生殉爆，相邻段的断裂孔底部线装药密度调整为 2.0kg/m（采用 $\phi 35\text{mm}$ 成品药卷）。

(3) 廊道内排水孔辅助装药。堰体内设有两排排水孔，上游排水孔中心线位于围堰轴线上游 3.0~3.5m，在堰体高程 107.5m 爆破廊道和堰顶施钻；后期在 7 号堰块左半块~15 号堰块高程 107.5m 廊道距下游壁 50cm 处加设一排排水孔，与上游排水孔呈梅花形布置。排水孔孔距 3m，孔径 $\phi 110\text{mm}$ ，通至基础廊道。

为增加 2 号药室爆破漏斗下破裂线半径，在上游排水孔 99.5~94.5m 高程段，每孔装 60kg 混装乳化炸药；为改善 3 号药室爆破临空条件，在下游排水孔 106.0~102.5m（100.5m）高程段，每孔装 43kg（68kg）混装乳化炸药。

为保证起爆网路安全与可靠，选用了精度高、抗水、抗压性能好的 I-KonTM 数码雷管，延期时间可在 15s 内现场任意设置，并通过 LOGGER 控制器对数码雷管进行身份采集、位置编号和延期时间输入，满足三峡三期围堰爆破起爆网路对雷管延期时间的要求。

整个爆区爆破网路由三个子网路组成，按照先后起爆次序分别为：左连接段深孔爆破网路、15 号~6 号堰块倾倒爆破网路和 6 号~5 号深孔爆破网路。左连接段起爆网路纵断面上主要起爆次序为从中部向两侧传爆，横断面主要起爆次序为从上游至下游顺序起爆，最大单段起爆药量 475kg；15 号~6 号堰块倾倒爆破网路的总体起爆顺序为：从 15 号堰块向 6 号堰块依次起爆，最大单段起爆药量为 690kg；6 号~5 号堰块深孔爆破网路纵断面上主要起爆次序为从 5 号堰块主爆孔向 6 号堰块主爆孔传爆；横断面主要起爆次序为从上游至下游，最大单段起爆药量 407kg。整个爆破网路总延时 12888ms、总段数 961 段。

C 爆破效果

2006 年 5 月 27 日正式开始装药，至 6 月 2 日装药结束，共装炸药 191.3t，使用数码雷管 2506 发。装药结束后，堰内水位充水至 139.5m 高程，比堰外水位 135.0m 高 4.5m。

2006 年 6 月 6 日 16 时，三峡三期围堰起爆，按设计起爆顺序，左连接段炸碎部分的炮孔首先起爆，并激起较大的水柱，接着各堰块从左岸向右岸依次起爆倾倒，右岸炸碎部分同样激起巨大水柱，一时间水柱及倾倒激起的水浪，汹涌澎湃地向上下游传播，如图 10-64 所示，其中图 10-64a~c 和图 10-64d~f 分别为从左和右两个角度观察的效果。防护措施有效地控制了爆破飞石的飞出。尽管 15 号堰块的 42 发雷管未起爆，造成 15 号堰块未倾倒，但在修复雷管脚线重新起爆后堰块顺利倾倒，证明了爆破设计方案

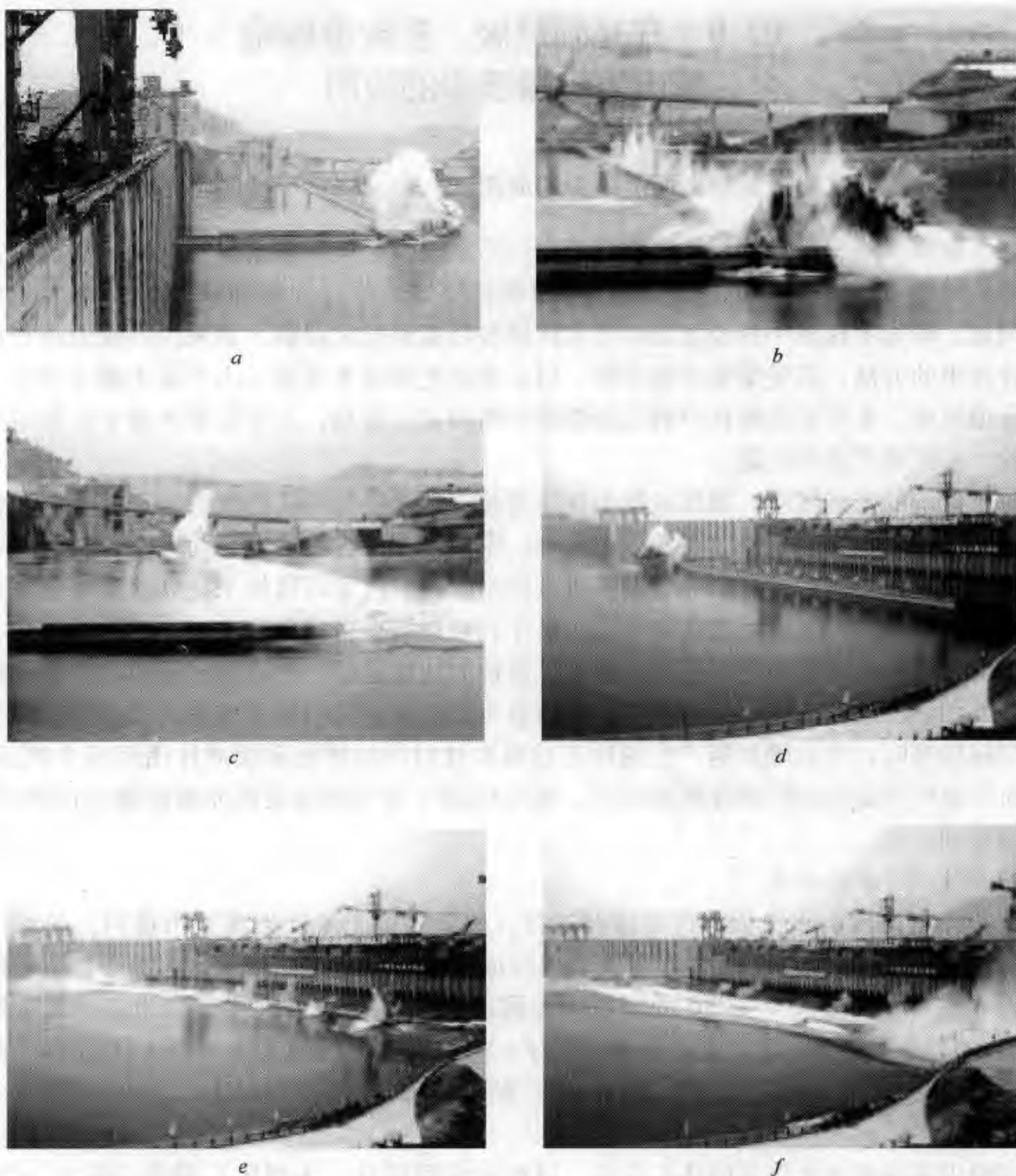


图 10-64 爆破现场图

是安全可靠的。

在大坝、基础帷幕灌浆区、左岸电厂中控室等关键部位实测爆破产生的振动值均小于安全允许控制标准，尤其是堰块在过程中产生的触地振动远小于事前预估值；虽然在闸门前实测到的水击波比预期值稍大，但在闸门上测到的动应变却远小于控制标准；实测最大涌浪爬高为 3.8m，与爆前预测值基本一致。

经水下爆后地形测量，爆破缺口形成较好，符合设计意图；各堰块全部倾倒在堰前上游，并陷入在堰前淤泥中；围堰爆后 110m 高程基本平整，局部位置残留有部分混凝土块。

10.8 在光面爆破、预裂爆破和城市拆除爆破中的应用

10.8.1 在空气间隔装药光面爆破中的应用

在光面爆破施工中,专用光爆炸药的生产厂家很少,大多数情况下现场无法买到,而且规格品种不全、价格较高。如果选用小直径乳化炸药药卷(例如 $\phi 25\text{mm}$)则容易出现如下问题:即为了保证小直径乳化炸药卷间隔装药能够稳定爆轰,多采用导爆索将炸药绑扎成炸药串的方法,但导爆索价格昂贵,因而使得光爆成本升高;由于是不耦合装药,易产生管道效应,有可能使炮孔中的装药爆轰中断而留下残药,且存在着光爆半孔残留率低或超挖、欠挖较严重等问题。

对于传统的密实堵塞,操作过程中往往容易将连续装药向孔底推移,造成线装药密度增大,影响光爆效果。另外,在实践中发现,密实堵塞易影响传爆,而用柔性材料轻堵塞则传爆有所改善。密实堵塞影响传爆的机理尚不清楚,但可以这样来推断:光爆孔底部炸药起爆后,爆炸冲击波瞬间抵达堵塞段,由于孔口封堵很密实,冲击波小部分损失掉,大部分被反射,向孔底方向仍以很高的强度、极快的速度返回,在返回过程中与正在传爆中的爆轰波相遇,削弱了爆轰波的强度,从而有可能造成炮孔中装药传爆的中止。当用柔性材料轻轻堵塞时,先起爆炸药产生的冲击波因柔性材料的吸收和缓冲作用而很少被反射,因而对传播中的爆轰波的强度影响不大。杨玉银做了空气间隔装药光面爆破的传爆试验,以下做详细介绍。

10.8.1.1 试验概况

试验在赵山渡引水工程的许岙隧洞进行,该隧洞位于浙江省瑞安市境内,呈城门洞形,开挖断面分两种,尺寸大小分别为 $4.1\text{m} \times 3.883\text{m}$ 和 $3.5\text{m} \times 3.525\text{m}$ (宽 $\times$ 高)。试验选在桩号 $7+250 \sim 7+780$ 的洞段,该洞段岩性以紫红色流纹斑岩为主,属巨厚层均质岩,坚硬、完整性好,岩石坚固系数 $f=10 \sim 12$ 、弹性模量 $E=15 \times 10^3\text{MPa}$ 、泊松比 $\mu=0.17 \sim 0.23$ 、容重 $\gamma=27.10\text{kN/m}^3$ 、黏聚力 $C=2.5 \sim 3.5\text{MPa}$,该洞段属Ⅰ~Ⅱ类稳定围岩。

试验中采用预留光爆层的施工方法,隧洞的中间部分(主爆区)超前开挖 $15 \sim 20\text{m}$,预留光爆层与超前主爆孔同时钻孔,但光爆层最先起爆,然后起爆主爆孔。主要光爆参数为:炮孔直径 $\phi 42 \sim 45\text{mm}$,孔深 $2.3 \sim 3.85\text{m}$,孔间距 $60 \sim 70\text{cm}$,光爆层厚度 $60 \sim 80\text{cm}$,光爆孔密集系数 $k=0.75 \sim 0.85$ 。采用乳化炸药空气间隔装药,线装药密度 $300 \sim 340\text{g/m}$,起爆药包置于孔底,1发非电毫秒雷管反向起爆。实践证明,空气间隔装药结构及传爆方式比传统的方式产生的光爆效果要好得多,其光爆半孔率在85%以上。

对于硬岩爆破,水电施工技术规范中规定,光爆线装药密度的上限为 350g/m ,而用 $\phi 25\text{mm}$ 乳化炸药卷连续装药,线装药密度可达 $420 \sim 500\text{g/m}$,大大超过了技术规范要求的上限。如果采用 $\phi 25\text{mm}$ 乳化炸药卷空气间隔装药,就能使线装药密度符合光爆技术要求,而且该型号的药卷具有容易获得、防水性能强、没有临界直径问题等优点。

如果主发药包有外壳,甚至将两个药包用管子连接起来,由于爆炸产物流的侧向飞散受到约束,自然会增大被发药包方向的引爆能力,显著增大殉爆距离,尤其是管子的强度很大时,殉爆距离增加的更大。对于现场使用的乳化炸药,在完整性好、硬度高的紫红色流纹斑岩中的试验表明,其在孔内的殉爆距离均大于或等于 14cm。有利于解决空气间隔装药条件下的传爆问题。

10.8.1.2 试验方案

炸药选用浙江利民化工厂生产的 ML 型乳化炸药, 该种药卷的直径为 25mm、长 19mm, 每卷重 100g, 其性能指标为: 密度 $1.05 \sim 1.30\text{g/cm}^3$ 、爆速 3200m/s 、猛度 12mm、做功能力 260mL、殉爆距离 3cm。炮孔内外分别采用不同的雷管, 分别为炮孔内 1~14 段非电毫秒导爆管雷管中的任意一个段位, 炮孔外选用 8 号纸壳火雷管起爆; 炮孔用 YT 28 气腿式凿岩机钻凿, 孔底装 2~5 卷炸药作为起爆药, 具体药量根据围岩硬度及孔底抵抗线大小选用, 孔口处用炸药的纸壳及内包装纸、塑料等轻轻堵塞, 封堵长度 15~20cm。

按空气间隔装药结构（图 10-65）的现场试验，共进行了四个方案，各方案的装药参数列于表 10-77。

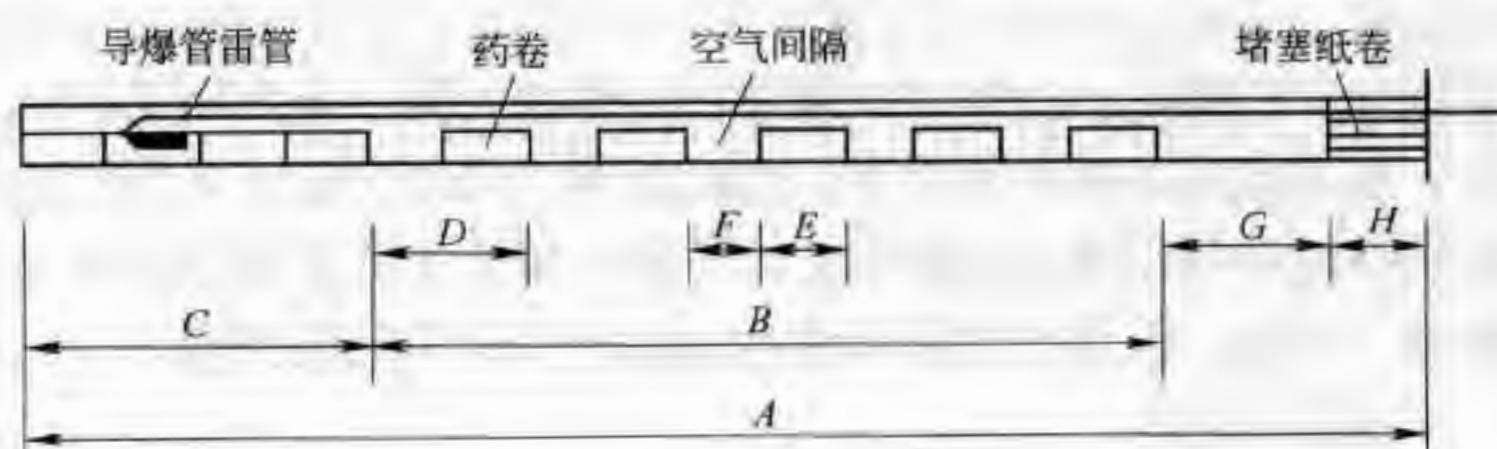


图 10-65 装药结构示意图

表 10-77 试验方案的装药参数 (cm)

方 案	孔 深	间隔装药长度	孔底连续装药 (起爆药) 长度	单段装药 的长度	单个药卷 的长度	单个空气 间隙长度	不装药 段长度	堵塞长度
1	230	27 × 5	19 × 2	27	19	8	37	20
2	280	30 × 5	19 × 4	30	19	11	34	20
3	330	33 × 5	19 × 5	33	19	14	50	20
4	385	30 × 8	19 × 5	30	19	11	30	20

根据围岩硬度及完整性，计算线装药密度，然后确定具体的装药间隔。装药间隔的控制方法是：先用炮棍将起爆药轻推至孔底，此时用拇指卡住炮棍上代表孔口位置的 A 点（图 10-66a），然后拉出炮棍，量取长度 $AB = L = l_1 + l_2$ （ l_1 为空气间隔长度； l_2 为药卷长度），并将拇指移至位置 B ，再用炮棍将一个药卷推入孔内，炮棍上拇指所卡住的 B 点到达孔口处，这时药卷就处在设计位置上（图 10-66b）。重复上述步骤，即可完成整个炮孔的装药过程。

各方案试验结果见表 10-78。由此可知,传爆和整个光爆效果都比较好。

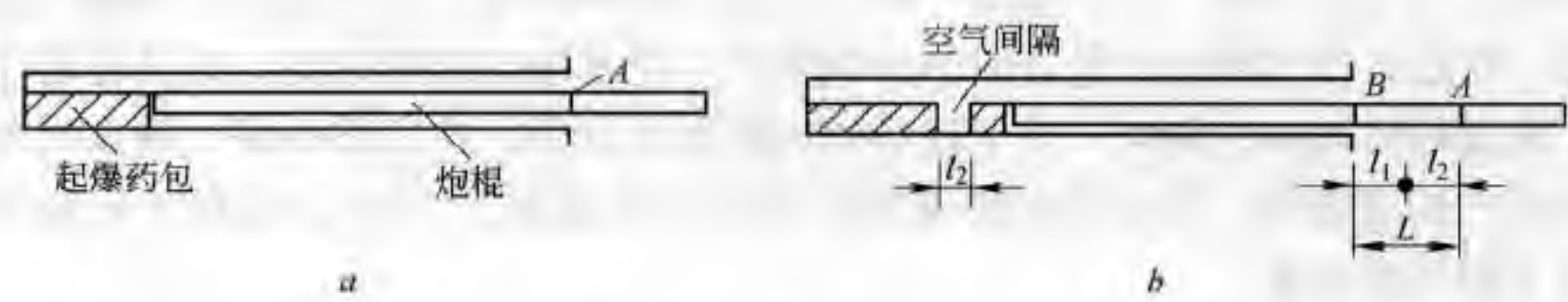


图 10-66 装药示意图

表 10-78 传爆试验结果

孔深 /cm	起爆药量 /g	装药间距 /cm	单孔药量 /g	线装药密度 /g·m ⁻¹	孔距 /cm	光爆层厚度 /cm	试验孔数 /个	传爆率 /%	半孔率 /%	围岩情况
230	200	8	700	304.3	60~70	70~80	105	100	96.2	$f \geq 8$, 完整性好
280	400	11	900	321.4	60~70	70~80	112	100	92.9	$f \geq 8$, 完整性好
330	500	14	1000	303.0	60~70	60~75	112	100	94.6	$f \geq 6$, 完整性好
385	500	11	1300	337.7	60~70	60~75	119	100	91.6	$f \geq 6$, 完整性好

试验结果还表明,孔底连续装填几卷炸药不只是为了克服光爆孔底部围岩的夹制作用,更重要的是增加了起爆能,改善了间隔装药的传爆效果;使用殉爆距离大的炸药,可增大装药的间距,提高间隔装药的可靠性;实践证明,两个药卷之间存在岩粉、碎石,会影响传爆,因此装药前必须用高压风将炮孔吹干净;爆后半孔存留情况显示,孔底连续装药段尽管有些能留下半孔,但其孔壁破坏程度远大于空气间隔装药段。

10.8.1.3 工程应用情况

空气间隔装药的光爆技术,在温州赵山渡引水工程许岙隧洞进口段应用,完成开挖进尺 1603.5m,传爆效果良好,未发现拒爆现象,取得了令人满意的光爆效果。

在整个合同段 2069m 隧洞的开挖中,包括进洞口 31m 的 V 类围岩的开挖,没有为施工安全而安设一根锚杆,这主要应归功于良好的光面爆破效果。通过工程实际应用,并经过改进、调整,得到了适合许岙隧洞围岩和施工条件的光爆参数,如表 10-79 所示,可供同类工程施工时参考。

表 10-79 光面爆破装药结构设计参数

围岩条件	孔径 /mm	孔深 /cm	孔底起爆药		空气间隔装药段			堵塞长度 /cm
			药径/mm	药量/g	药径/mm	药量/g	空气间隔/cm	
完整性好, $f \geq 8$	42~45	330	25	500	25	500	14	15
	42~45	420	25	600	25	800	14	15
完整性稍差,节理稍发育, $f \geq 6$	42~45	330	32	600	25	800	8	15
	42~45	420	32	750	25	1250	8	15

在 2.3~3.85m 深的光爆孔内只用一发雷管来引爆间隔装药,不但简化了光爆药串加工工序,而且节省了光爆施工时间、加工药串所需的竹片、导爆索等费用。现以一个 3.85m 深的光爆孔为例进行经济效益比较,结果列入表 10-80 中。从表中不难看出,起爆和传爆方法改变后,每孔可节约 7.52 元,成本降低 38.4%。

表 10-80 不同传爆方法的经济效益比较

材 料	单雷管传爆法			导爆索传爆法			每段装药单独起爆法		
	数量	单价/元	合价/元	数量	单价/元	合价/元	数量	单价/元	合价/元
炸药/kg	1.3	6.60	8.58	1.3	6.60	8.58	1.3	6.60	8.58
导爆管雷管/发	1	3.50	3.50				9	3.5	31.50
导爆索/m				4.1	2.20	9.02			
竹片/根				1	0.80	0.80			
胶布/条				1	0.20	0.20			
人工费/元						1.00			
合计/元			12.08			19.60			40.08

注：表中各种材料的单价均为业主供应商的供货价格。

存在的问题主要有：为了控制空气间隔，装药作业需要两个工人相互配合才能进行，工序较为烦琐；对于不同的围岩和工程条件，上述光爆技术适用的参数尚需通过试验确定。

10.8.2 在大孔径预裂爆破中的应用

预裂爆破的作用是在预裂孔连线方向上形成一个连续预裂面，同时避免孔壁径向裂纹在边坡岩体中的过度延伸。由于边坡坡面的稳定性要求必须最大限度地减少爆破对边坡岩体的破坏，因此一定要确保预裂面的质量。关于预裂爆破设计的绝大多数文献都认为，孔内炸药的爆轰压力一般为 $10^9 \sim 10^{10}$ Pa（大大超过岩石的强度，岩石的无约束静载抗压和抗拉强度一般在 $10^6 \sim 10^8$ Pa）之间，动载强度稍有增加。因此，为避免孔壁岩石的破坏和邻近区域内径向裂隙的过度延伸，必须降低炸药的爆轰作用于炮孔孔壁的压力。

降低孔壁压力的常用途径有 2 个：减小炸药密度和炮孔不耦合装药。不耦合装药技术在小孔径（一般小于 130mm）条件下的应用相当普遍。本节介绍乳化炸药大孔径预裂爆破试验中的应用情况。

10.8.2.1 超低密度炸药预裂爆破技术

毫无疑问，在非理想爆轰条件下，炸药的爆速和爆轰压力均低于理论计算值，且均会随着炸药密度的减小而降低。在预裂爆破中减小炸药密度的另一优点是在装药质量一定时能够延长装药长度。显然，长药柱将比使用高密度炸药时的短药柱更有利于改善炸药沿炮孔长度方向的分布状态。

A 炸药性能

就预裂爆破而言，人们一般认为低密度混合型炸药对于避免岩体受到过度破坏，保证获得良好的预裂爆破效果，具有十分重要的实际意义。采用专门技术，这种炸药的密度可达 0.2g/cm^3 ，并保证炸药具有良好的流散性能，而炸药组分也不会发生分解。

所用炸药在无约束和不同药包直径条件下，爆速 D 和最低起爆能测试结果如下：

当无约束条件下药包直径 $d > 200\text{mm}$ 时, $D = 2.6 \sim 223/d$; 当 $100\text{mm} < d < 200\text{mm}$ 时, $D = 1.9 \sim 85/d$ 。

无约束条件下临界药包直径大约为 100mm , 低于此值将会导致传爆过程中的拒爆现象发生。试验表明, 一个 120g 的起爆药包足以保证炸药的安全起爆。

爆速测试采用的仪器是多通道计时器, 它由置入药包的光纤光信号触发。

B 现场试验

现场应用试验是在位于澳大利亚新南威尔士的亨特河谷的一大型露天煤矿进行的。预裂炮孔孔径为 311mm , 孔距 4m 。一般情况下, 每个炮孔使用 2 个药包, 炸药以乳化炸药为主要成分。单个药包重量为 100kg , 密度为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。其中一个药包位于炮孔底部, 另一个置于炮孔中部。孔深在 $39 \sim 46\text{m}$ 之间。炸药的起爆采用线装药密度为 $5\text{g}/\text{m}$ 的导爆索, 同时每个药包使用一个 400g 的起爆弹。起爆时每 10 个炮孔为 1 组。为了降低爆破震动, 每组间毫秒延时间隔时间为 5ms 。

一共有 19 个试验炮孔, 加上采用常规装药结构的预裂炮孔, 共计有 100 个预裂炮孔。在 11 个试验炮孔的底部, 都使用了 200kg 的超低密度炸药药包, 而在其余 8 个试验炮孔中, 则采用了 2 个各 100kg 超低密度炸药药包。试验炮孔的药包总长度大约为 13m , 而使用常规炸药的其余炮孔的装药长度仅稍大于 2m 。除了 3 个用于测量孔内爆速的炮孔外, 各个炮孔均采用一 400g 的起爆弹起爆。用于测量爆速的炮孔采用导爆管引爆, 并采用连续计时装置测定爆速。

爆速测量结果如图 10-67 所示, 平均值为 $2200\text{m}/\text{s}$ 。

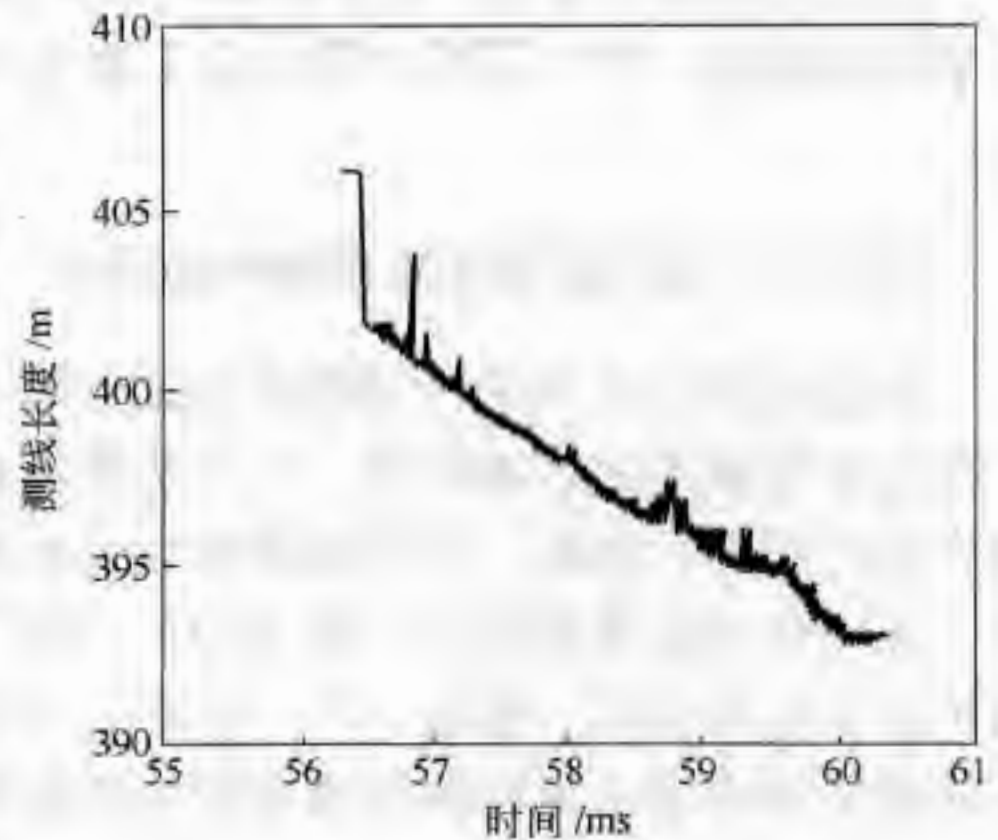


图 10-67 超低密度炸药药包的爆速测量记录

事后检查发现, 各炮孔孔口部位的预裂缝都十分明显, 只是在试验炮孔更加突出,

同时没有产生明显的径向裂隙。预裂爆破形成的坡面, 实际长度大约为 80m 。虽然从大体上看各区域的预裂效果都很好, 但试验区段更为平整, 凸石更少。

对预裂坡面进行了垂直拍照, 以测定半孔率, 如表 10-81 结果所示, 试验区段半壁孔率几乎比相邻的其他区段高出 1 倍。

表 10-81 半壁孔照片分析计算结果

区段特性	炮孔抽样个数	可见半孔总长度/m	抽样炮孔总长度/m	半孔率/%
常规装药预裂爆破	18	305	968	32
超低密度炸药预裂爆破	18	526	846	62

10.8.2.2 大直径不耦合装药技术

业已知道, 不耦合装药在孔壁与药柱之间为爆轰产物的膨胀提供一个环形空间, 从而

可降低其作用于孔壁的压力,这种作用等价于减少了孔内炸药的空间密度。它的另一附加效应则是炸药在实际上是在无约束状态下爆轰的,因而不利于理想爆轰的形成,这必然导致爆速和爆轰压力的下降。

不耦合装药多用于小直径预裂爆破实践中。一般情况下,小药卷由置于其内部或外部的导爆索起爆,这意味着炸药的连续侧向起爆,从而可避免因管道效应而可能造成的传爆不稳定甚至拒爆的问题。而在大直径深预裂孔中使用大直径药包,由于药包过重,在搬运、装填以及存储等方面都存在困难,因而难以实施。

A 炸药及其性能

为了避免如上所述的问题,对于特别深的大孔径有水炮孔,使用的炸药为散装乳化炸药,并在使用前装入一截塑料管形成药包。由一固定于装药车上的绞车送入孔内。在有水炮孔中使用这种药包,也是期望能够避免管道效应可能造成的问题。

药包外壳由一直径为 150mm、长 6m 的塑料管构成,其一端封闭,并包括一支 900g 的起爆弹。用一枚瞬发导爆管雷管引爆。所选用的乳化炸药能够承受较高的静水压力,由炸药车直接泵入已用绳索悬吊于孔内的塑料管,从而制成药包。每个药包可容纳密度为 1.2g/cm^3 的乳化炸药 120kg。当装药完毕时,即可用绞车将药包缓慢送入孔底。

最初的现场试验是在孔径为 270mm 的预裂炮孔中进行的,每个炮孔使用 6 个药包。炮孔垂直偏角 20° ,孔深 36~46m,孔口不填塞,孔内塑料导爆管由地表导爆索引爆。结果表明,采用这些方法药包的装填与下放均既实用又安全。由起爆后的孔口水喷现象判断,所有的炮孔都起爆正常。某一个药包中测得的爆速为 5840m/s。

B 现场试验

现场试验是在位于澳大利亚昆士兰鲍恩盆地的一个大型露天煤矿的一次大规模预裂爆破生产实践中进行的。此次预裂爆破的目的是形成一个高 65~75m 的边坡,这意味着炮孔的深度将远大于一般的规模(不大于 55m)。此外,在设计预裂区的南部,地下水流速大,且孔内水深竟达 60m。

对于如此之高的边坡,为获得良好的预裂爆破效果,从而最大限度地保护边坡的稳定性,显然是极其重要的。曾经发现,在南段的炮孔中采用常规方法装填的炸药已被地下水流冲走。此外,由于地下水位高,采用一般的标准自浮气袋以固定上部药包也没能达到预期的目的。考虑这些因素的影响,在这一区段采用不耦合装药。

在南区端部沿走向的 45m 范围内和边坡主体南部的 160m 范围内采用了不耦合装药结构,总计有 52 个炮孔。其中大多数炮孔在底部使用一个 120kg 的药包,同时在距孔口 25m 处悬吊一个 100kg 的药包。所有药包都使用 900g 起爆弹起爆,起爆弹则由瞬发导爆管雷管引爆。导爆管的长度都相同,从而保证它们能够同时起爆,但 2 个用于测量孔内爆速的炮孔除外。在这些炮孔中,导爆管实际长度的设计原则是保证上部药包滞后于底部药包 10ms 起爆。在地表采用导爆索引爆孔内导爆管。孔口无填塞。

其余炮孔均采用常规装药方式,各炮孔都在孔底使用一个 150kg 的乳化炸药药包,在上部使用一个 90kg 的重铵油炸药药包。所有这些药包均用 400g 起爆弹起爆,起爆弹则由导爆索引爆,孔口也无填塞。

摄像结果显示,这次预裂爆破的所有炮孔都安全起爆。孔内测量的结果表明,不耦合

装药炮孔内炸药平均爆速为 5800m/s (如图 10-68 所示)。预裂爆破形成的坡面,使用不耦合装药的南区 150m 范围内明显地更为平整。

10.8.3 在高烟囱折叠拆除爆破中的应用

筒形高耸建筑物爆破拆除是利用炸药爆炸作用,在建筑物的倾倒方向上,破坏一定高度和长度的支撑体,并以保留部分作为倾倒支撑体,使整个构筑物的重心偏移,在重力作用下发生倒塌触地解体。本节以浙江温州镇海电厂 150m 高烟囱的爆破拆除为例,介绍乳化炸药在高烟囱折叠拆除爆破中的应用。

10.8.3.1 工程概况

该 150m 高烟囱是由广东宏大爆破公司成功爆破拆除的,是当时亚洲地区爆破拆除的最高烟囱,且环境复杂,四周均为生产厂房及电厂电缆沟,可供倒塌的范围狭小,没有整体倾倒的条件;烟囱壁薄,根部壁厚仅 40cm 。具体结构介绍如下:

该烟囱为整体现浇钢筋混凝土筒体结构,参数为:底部外直径 11.66m ,壁厚 400mm ;顶部外径 6.54m ,壁厚 150mm ,混凝土标号 300 号、体积 1053.47m^3 ,粒状炉渣隔热层 112m^3 ,耐火砖内衬 454.4m^3 ,整体质量 3400t 。烟囱底部正北方向有一宽 $\times$ 高 $= 1.8\text{m} \times 2.5\text{m}$ 的出灰口,正东和正西 $+5.0\text{m}$ 以上各有一宽 $\times$ 高 $= 3.42\text{m} \times 7.5\text{m}$ 的烟道口,爆破设计取东西烟道口的方向为正东、正西方向。

烟囱四周环境如图 10-69 所示,北边距离 1 号和 2 号机主厂房 9.2m ;东边距离振电路 120m ,离变压器 130m ;南边距离金海路 68m ;西边距离中电路 60m 。振电路东侧电缆沟和金海路上的电缆沟处于运行状态。

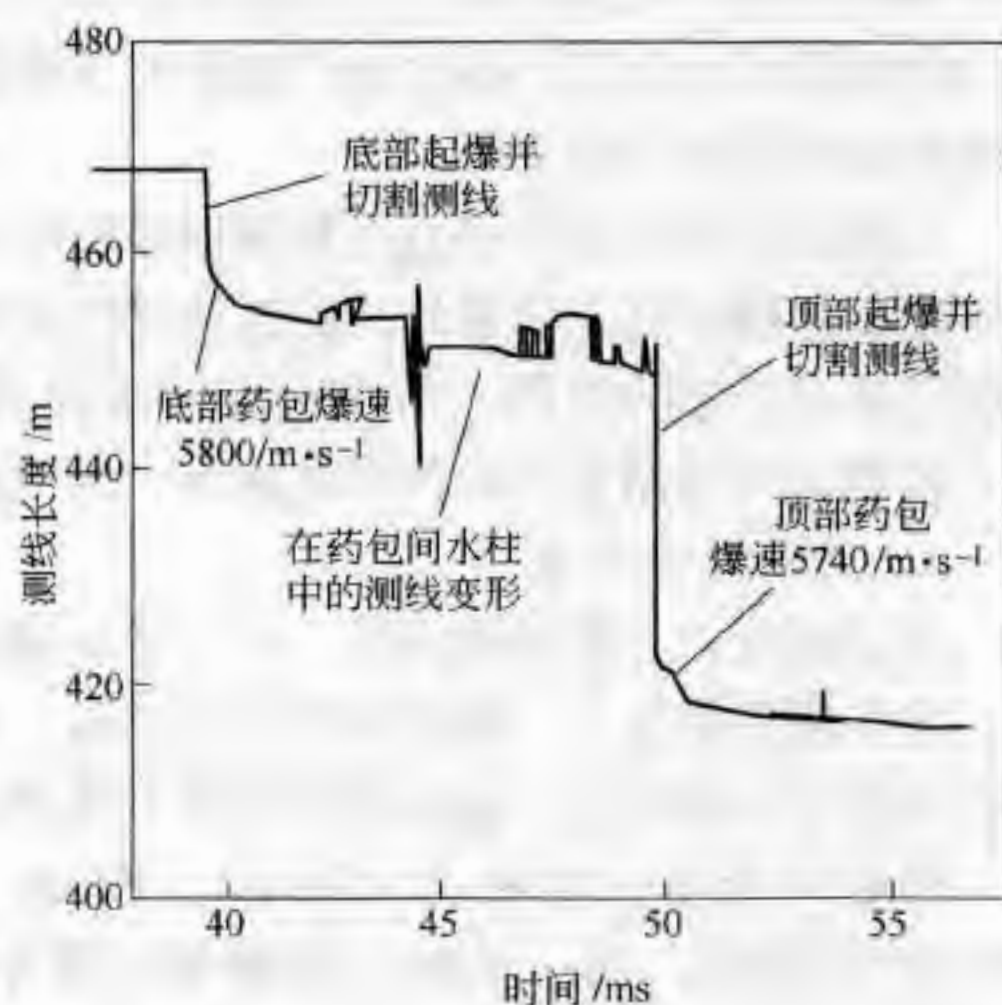


图 10-68 使用 2 个不耦合药包的预裂孔炸药爆速测量结果

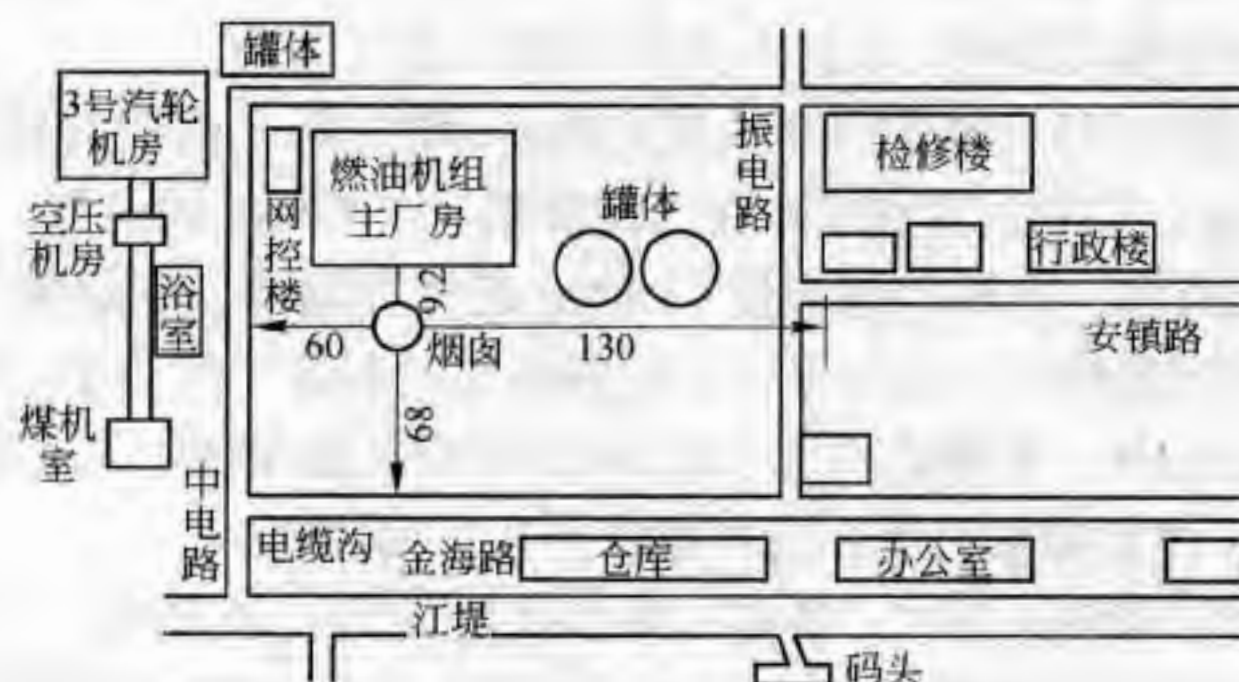


图 10-69 烟囱的周围环境示意图 (单位: m)

10.8.3.2 双向折叠方案爆破设计

由于没有可使烟囱整体倾倒的条件,只有采用双向折叠爆破方案,因此设计在+30.0m高度处烟囱的东侧开设一个切口,在西侧接近地面处开设另一个切口,+30.0m以上的烟囱向东倾倒,+30.0m以下烟囱向西倾倒,倒塌在变压器以西、金海路以北的范围内。

A 爆破切口设计

上切口为正梯形,其底角 30° ;切口高度2.0m;切口对应圆心角为 210° ,梯形下底长18.6m,上底长10.0m。在切口左右两侧各开一个定向窗,在切口中央开设一个中间窗。定向窗为直角三角形,宽2.5m、高1.5m,中间窗宽3.0m、高2.5m。上切口的尺寸、形状及定向窗、中间窗。爆破参数为:孔距25cm、排距25cm、孔深15cm、炸药单耗 $3600\text{g}/\text{m}^3$ 、单孔药量67g,炮孔数量352个,炸药23.6kg。

下切口位于离地面+0.6m高度处,为正梯形,底角 45° 、切口高度4.8m;切口对应圆心角 240° ,梯形下底长24.0m,上底长14.4m。在切口左右两侧各开一个定向窗,在切口中央开设一个矩形中间窗。定向窗为直角三角形,底宽2m、高2m;中间窗宽3.44m、高4.4m。爆破参数为孔距30cm、排距30cm、孔深25cm、炸药单耗 $2700\text{g}/\text{m}^3$ 、单孔药量100g、炮孔数量738个、装药量73.8kg。

上下切口时差选择为7.0s。当下切口起爆时,上切口以上120m烟囱已倾倒 11.12° ,烟囱顶部已平移23.1m。此时烟囱倒向大局已定,可完全保证上部120m这段烟囱的倒塌方向。

B 爆破效果

烟囱爆破后按设计方向倾倒,上段倾倒方向仅向北偏离 1.5° ,上段根部下坐向南外移8.5m。爆堆长度范围:-10~+94.3m,分为4段:(1)残留下段筒体整体变形、破裂段,其范围为-10~+5m;(2)上段筒体下坐破碎段,其范围为+5~+28.5m;(3)上段筒体大块破坏段,其范围为+28.5~+88.5m,该段筒体压扁,横向破裂成4~5块,钢筋外露,大块砸入地下0.5~1.3m;(4)筒体顶部碎裂区段,其范围为+88.5~+94.5m,顶部碎裂成小块,内衬飞出。150m高烟囱的成功爆破拆除,使我国百米以上烟囱双向折叠爆破技术达到了一个更高的水平。

10.8.4 在广州体育馆拆除中的应用

10.8.4.1 工程概况

广州体育馆的爆破拆除,是为配合地铁二号线建设而实施的,位于广州市中心地带(如图10-70所示),东边30m为解放北路,隔街75m是越秀公园,南临流花路,与中国大酒店相距110m,向西10m是锦汉大厦,北面与兰圃路相隔30m。该馆建于1956年,为50年代广州十大建筑之一,占地 11000m^2 ,总建筑面积 43215m^2 。该馆



图10-70 广州体育馆外观

为苏式大跨度薄壳拱形结构,由比赛馆、南楼、北楼、东门楼和西门楼及西北角加建的一幢三层钢筋混凝土框架结构房组成,基础承台和地梁混凝土量分别为 4233m^3 和 532m^3 。

比赛馆东西长 91.5m ,南北宽 56.4m (含两侧山墙及东西门),高 23m ,占地 5160m^2 ,建筑面积 25800m^2 ,是纯钢筋混凝土结构。由十一根跨度为 50m ,高 23m 的大拱梁支撑比赛馆的天面,看台由 114 根钢筋混凝土柱支撑;北楼东西长 83.25m ,南北宽 39.27m ,占地 3270m^2 ,为三层砖混结构,总建筑面积 9810m^2 。由 40 根钢筋混凝土立柱和 20 根砖柱及部分承重墙支撑;南楼东西长 83.25m ,南北宽 24.75m ,占地 2060m^2 ,为三层砖混结构,总建筑面积 6180m^2 。由 24 根钢筋混凝土立柱和 38 根砖柱及部分承重墙支撑;加建的三层楼,长 25m 、宽 19m ,占地 475m^2 ,建筑面积 1425m^2 ,为三层混合结构,由十二根钢筋混凝土立柱支撑。

工程任务要求清理到地基本桩面,将上复混凝土基础及承台破碎外运,场地清理干净,在确保安全的情况下,以最短的工期和最低造价完成本工程。

10.8.4.2 爆破方案

建筑物的爆破拆除是在承重的钢筋混凝土梁、柱上进行钻孔,装上适量的炸药使混凝土破碎,钢筋难以承载上部重量,而造成混凝土梁、柱失稳,最终使整栋建筑失稳倒塌。根据体育馆以西 10m 是锦汉大厦,南 8m 为地铁施工现场的实际情况,选择对四周影响较小、工期较短的内向折叠爆破方案。部分楼房在爆破前人工和机械拆除,爆破的楼房分三个部分:比赛馆(含山墙及东西门)、北楼和南楼。倾倒方向分别为:比赛馆内向折叠,东门向西倒塌,西门向东侧塌;南楼向北倒塌;北楼向南倒塌。

鉴于比赛馆的东门和西门分别向西和向东倒塌,要将比赛馆划分为三个部分,因此地面以上的建筑物分五个区域进行爆破设计,即比赛馆的立柱和屋架梁、比赛馆的东山墙及东门、比赛馆的西山墙及西门、南楼和北楼。

比赛馆属特大跨度特大空间建筑物,只要将钢筋混凝土屋架用爆破方法切成几段,整个屋架就会在重力作用下下落,同时带动支撑柱向比赛馆内部折叠倒塌。为了使比赛馆东西两幅山墙及屋架向中间内折,采取比赛馆中部向东和向西逐跨延时起爆,利用时间差形成向中间倾覆的力矩。具体地讲,体育馆为跨度长 49.5m 的薄壳拱形结构,为使双侧拱断裂以抵消互相支撑作用,需在离地面 23m 、宽 1.3m 的拱梁上进行钻孔爆破。

比赛馆内 $+8.8\text{m}$ 以下看台在爆破前全部用油镐破碎清理出比赛馆。 $+11.9\text{m}$ 以下的立柱之间联系梁全部切断,天面屋架联系梁中的 4 根切断(共 5 根),每跨之间留三根联系梁。

10.8.4.3 爆破参数

作为一个代表,在此介绍比赛馆的立柱和屋架梁的爆破参数设计。为确保立柱解体充分,分别在炸高 $\pm 0.0\text{m}$ 、 3.0m 、 4.5m 和 8.8m 平台以上各炸 2m 高。

A 炮孔参数

比赛馆屋架立柱为变截面,根据结构情况和便于钻孔装药采用沿截面短边方向钻凿炮孔,比赛馆钢筋混凝土屋架及立柱炮孔布置参数如表 10-82 所示。

表 10-82 比赛馆立柱和屋架炮孔参数表

柱 号	部位/m	最小抵抗线/mm	孔深/mm	孔距/mm	排距/mm	孔数/个
(11), (15), (19), (21), (28), (30), (32), (36), (40)	±0.0	250	300	400	400	$9 \times 2 \times 34 = 612$
	+4.5	250	300	400	400	$9 \times 2 \times 30 = 540$
	+8.8	250	300	400	400	$9 \times 2 \times 36 = 648$
	屋 架	250	950	400		$9 \times 2 \times 12 = 216$
(23)	±0.0	250	350	350 ~ 400	400	$2 \times 2 \times 39 = 156$
	+4.5	250	350	400	400	$2 \times 2 \times 48 = 192$
	+8.8	250	350	400	400	$2 \times 2 \times 36 = 144$
	屋 架	250	950	400		$2 \times 2 \times 12 = 48$
合 计						2556

采用非电毫秒延期雷管起爆, 中间 (23) 轴的屋架先起爆, 以 0.5s 时间间隔拉动东西两侧屋架向 (23) 轴靠拢。

B 炸药与装药量

选用乳化炸药作为工程用药, 8534 个炮孔共装药 486kg。炸药单耗主要根据钢筋布置情况和混凝土标号, 并由试爆最终确定, 比赛馆 11 跨立柱及屋架的单孔药量及总装药量列于表 10-83。

表 10-83 比赛馆 11 跨立柱及屋架的单孔药量及总装药量

[illegible]

10.8.4.4 爆破效果

广州体育馆于2001年5月18日成功爆破拆除,有着45年历史的广州体育馆在3.5s内被夷为平地,爆破效果如图10-71所示。动用直升机洒水降尘,设置三道防护线,在城市拆除爆破作业中,其规模是截至当时最大的,拆除速度创造了新的纪录。

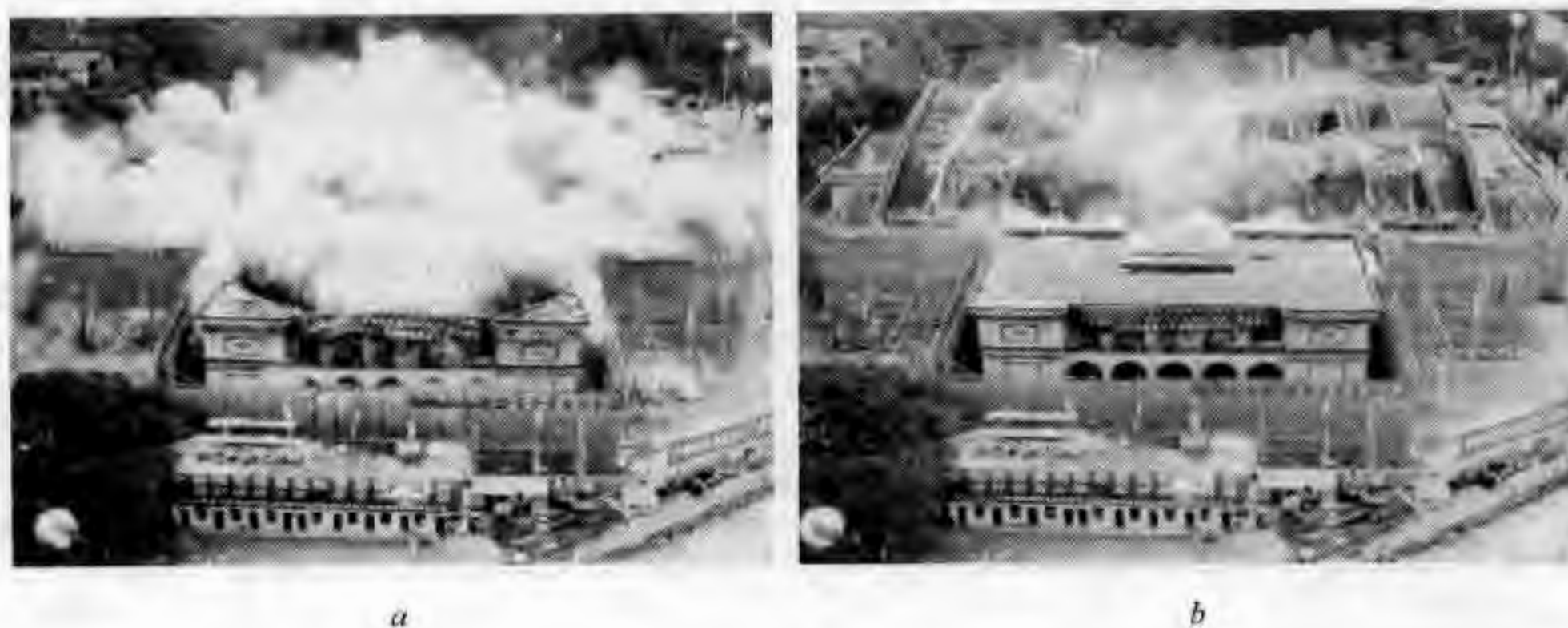


图 10-71 爆破效果图

爆破后,西侧锦汉大厦的玻璃幕墙完好无损,环保部门监测,爆破飞石控制在10m范围内,有效地降低飞石对周围环境的影响;体育馆10m以外的噪声控制在60分贝以下,达到了施工方案中的目标;距离外墙10m、20m、30.6m和58.4m测得的振动速度分别为1.5cm/s、0.21cm/s、0.6cm/s和0.11cm/s,均小于国家标准的5cm/s,距离爆破现场最近(仅8m)、最重要的设施——广州地铁二号线工地安然无恙;也没有损害该地带的管道和线路;粉尘浓度监测数据虽无指标对比,但总体没有造成环境污染,所采用的综合降尘措施是有效可行的。

参 考 文 献

- 1 倪欧琪. 炸药的性能及其在爆破中的作用. 爆破器材. 1997, 26 (2): 8~10
- 2 Langefors U, Kihlström B. 岩石爆破现代技术. 岩石爆破现代技术翻译组. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 2
- 3 Drury F C, Westmaas D J. 国外金属矿采矿. 云主惠译. 11, 1980, 30~31
- 4 J. 普基拉. 露天凿岩爆破手册. 龙维祺, 于亚伦译. 北京: 冶金工业出版社, 1982. 134~138
- 5 Borg D G. Atlas Blasting News. 1984 (10), 4: 2~7
- 6 徐国元, 陈寿如, 石邦乾. 改善乳化炸药直线掏槽爆破效果的研究. 西部探矿工程. 1995, 7 (6): 45~46
- 7 王文龙. 钻孔爆破. 北京: 煤炭工业出版社, 1984
- 8 丁·亨利奇. 爆炸动力学及其应用. 北京: 科学出版社, 1987
- 9 杜邦公司. 爆破手册. 北京: 冶金工业出版社, 1986
- 10 马英芬. 孔底起爆及其机理探讨. 有色金属(矿山部分), 1991. 2

- 11 В Ф 克洛奇柯夫. 浅眼爆破的岩石破坏机理. 世界采矿快报. 1986. 2
- 12 北京矿冶研究总院等. 金属矿山. 1982 (8): 16 ~ 20
- 13 北京矿冶研究总院炸药组. 金属矿山. 1982 (5): 23 ~ 25
- 14 Atlas Powder Co. Atlas Blasting News. 1984, 10 (4): 1 ~ 4
- 15 王国利, 汪旭光, 贯荔, 等. BDS 系列安全乳化炸药的研制及其应用. 27 ~ 30
- 16 张伟新, 赵桂香, 王立强. 使用高能乳化炸药降低采矿成本. 矿业快报. 2001 (7): 8 ~ 9
- 17 李毅军, 张伟新, 王立强. 使用乳化炸药降低采矿成本. 矿业快报. 2001, (1): 6 ~ 7
- 18 汪旭光, 许志壮, 钟荫庭, 等. GBRIMM 乳化炸药及其在露天矿山的应用. 中国矿业. 1999, 8 (2): 1 ~ 5
- 19 Yang R, Bawden W F, Katsabanis P D. New constitutive model for blast damage. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts. 1996, 33 (3): 245 ~ 254
- 20 ЛУЖКОВ Юрий Михайлович, СОВМЕН Хазрет Меджидович, ЛОНШАКОВ Юрий Александрович, СПОСОБ ВЕДЕНИЯ БУРОВЗРЫВНЫХ РАБОТ В ОБВОДНЕННЫХ МАССИВАХ (Method for Carrying out Drilling-and-Blasting Works in Watered Lands). WO 2004/113165 A1
- 21 Yeung C, Player J, Braddon K. Implementation of bulk emulsion explosives at Big Bell Mine. AusIMM Proceedings. 1999, 304 (2): 45 ~ 52
- 22 Ford Malcolm J R, Bonneau Mike D J. Developments in cast blasting using high bulk strength explosives at rietspruit opencast services. Proceedings of the Conference on Explosives and Blasting Technique. Publ by Soc of Explosives Engineers, Solon, OH, USA Las Vegas, NV, USA 1991, 1: 227 ~ 238
- 23 钟荫庭等. 蒙古国年产 1 万吨多品种乳化炸药生产与应用研究. 矿院论文集. 1996 (上), 205 ~ 212
- 24 任晓民, 崔安娜. RA 型抗酸性水散装乳化炸药的研制 (内部资料). 32 ~ 36
- 25 解治宇, 杨育. 采用分段间隔装药技术提高爆破质量降低采矿成本. 矿业工程. 2003, 1 (2): 40 ~ 41
- 26 尹龙才. TM 系列车制乳化炸药配方研制与工业应用. 中国铝业. 1998, 22 (增刊): 16 ~ 20
- 27 袁飞. 采用水介质作为分段装药提高爆破效果的研究. 中国矿业. 1999, 8 (专刊): 176 ~ 178
- 28 刘颖歆. GWR 乳化炸药和 JCH 重铵油炸药及其应用. 爆破. 1996, 13 (2): 88 ~ 92
- 29 Wang Xuguang etc. Optimal Exploitation of Solid Mineral Resources. Vol. III, Round Table III, 304, 1-10 12th World Mining Congress, 1984
- 30 汪旭光, 王国利, 张晓智, 等. 乳化粉粒状炸药的研究及其应用. 工程爆破. 2000, 6 (3): 74 ~ 79
- 31 U. S. P. 4135450
- 32 Lang L C. The Aus. I. M. M. Melbourne Branch Rock Breaking Symposium, Nov. 1978. p. 115 ~ 124
- 33 郭志兴, 耿宏银, 董桂林, 等. 乳化炸药在煤、半煤岩巷掘进工作面爆破新工艺. 爆破. 1996, 13 (4): 68 ~ 71
- 34 何岗, 石长坤. 乳化炸药在三河尖煤矿的推广应用. 煤炭科技. 2003, (3): 51 ~ 52
- 35 王庆阳, 张德利, 李国宏. 冲击地压的发生与防治. 煤矿安全. 2002, 33 (7): 9 ~ 11
- 36 Kate S R, Kumar V. New generation explosives for faster and economic tunneling. Indian Concrete Journal. 1997, 71 (11): 627 ~ 632
- 37 Berger Eduardo. Case study-pumpable emulsion trials in tunneling and stoping. Proceedings of the Conference on Explosives and Blasting Technique. Publ by Soc of Explosives Engineers, Solon, OH, USA. Las Vegas, NV, USA 1991, 2: 265 ~ 275
- 38 Bruev V P, Olimenko V M, Korolev I I, Komarov B E. Usage of emulsion explosives-granemites-in the quarry of Mikhailovskii mining and concentrating plant. Gornyi Zhurnal. 2002, n (11 ~ 12): 52 ~ 55
- 39 宋锦泉, 汪旭光, 姜显峤, 等. 二级煤矿许用粉状乳化炸药研究及应用. 爆破器材. 2004, 33 (3):

12 ~ 15

- 40 姚永明, 石红军. 虎台煤矿二分层综放面注水软化顶煤试验研究. 煤炭工程. 2002, (6): 29 ~ 31
- 41 贾玉田, 李晓龙, 吴威, 等. 虎台煤业分公司的煤与瓦斯突出事例分析. 煤矿安全. 2002, 33 (7): 16 ~ 18
- 42 宋锦泉, 汪旭光, 姜显峤, 等. 二级煤矿许用粉状乳化炸药研究及应用. 爆破器材. 2004, 33 (3): 12 ~ 15
- 43 宋锦泉, 汪旭光, 姜显峤, 等. 煤矿许用粉状乳化炸药的研制. 工程爆破编辑部. 工程爆破. 2004, 10 (1): 73 ~ 76
- 44 宋锦泉, 汪旭光, 姜显峤, 等. 工程爆破. 2004, 10 (1): 73 ~ 76
- 45 李国宏, 杨发武, 吴元良. 利用卸压钻孔防治冲击地压的实践. 煤矿安全. 2004, 35 (11): 8 ~ 10
- 46 Laihansuren B, Bushev I L, Niamdorj D, Vasilichenko U N. Manufacture and Application of Emulsion Explosives at Erdenet Open-Pit Mine. In: The Seventh International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting. Beijing China. 2002, 70 ~ 72
- 47 Miguel Angel Lamadrid, Marco Arellano Alvarez. Variable Density Explosives. In: The 8th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting. Santiago Chile. 2006, 35 ~ 38
- 48 Spathis A T, Lesberg P, Armstrong L W. Tunnel Blasting using Precise Electronic Delay Detonators and Bulk Emulsions. In: The 8th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting. Santiago Chile. 2006, 411 ~ 416
- 49 Seim Lars Haakon, Petterson Bjoern R. World's longest highway-tunnel tests' site sensitized emulsion. In: Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. International Society of Explosives Engineers, Cleveland, OH, USA Orlando, FL, USA 1996, 1: 1 ~ 11
- 50 史光华, 傅鹏飞. 乳化炸药在水下钻孔爆破中的应用. 爆破. 1997, 14 (1): 85 ~ 87
- 51 吴金仓, 刘佳政, 孙健. 上海洋山深水港泥灰礁复杂海况条件下, 水下深孔控制爆破炸礁技术
- 52 田庆林, 李双来. 洋山港航道工程水下炸礁对渔业资源的影响. 水道港口. 2006, 27 (2): 110 ~ 114
- 53 张可玉, 王兴雁, 许明清. 深水港水下炸礁的难题及对策. 爆破. 2006, 23 (2): 85 ~ 87
- 54 赵宗棣. 乳化炸药在岩塞爆破中的应用. 工程爆破. 1999, 5 (2): 60 ~ 63
- 55 杨正清. 印江岩口抢险工程水下岩塞爆破施工. 贵州水力发电. 1998, 12 (1): 39 ~ 43
- 56 孙宗海, 王银山, 李长海, 等. 新型炸药防凌爆冰试验效果分析. 水土保持研究. 1998, 5 (5): 124 ~ 128
- 57 吴敏, 陈学云. 采用大孔径深孔梯段爆破开采堆石料. 水力发电. 1995, (5): 14 ~ 15
- 58 Law T M, May J, Spathis A T, du Plessis A T. Blast damage and blast dilution control: The application of bulk emulsion systems at the WMC St Ives junction mine. Fragblast. 2001, 5 (1, 2): 1 ~ 20
- 59 Roy Daniel. DynoMiner [trademark] APS underground explosive loading system. In: Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. International Society of Explosives Engineers. Nashville, TN, United States. 2003, 1: 357 ~ 379
- 60 Cox N, Cotton P. Improvements in quarry blasting cost effectiveness. Journal of Explosives Engineering. 1996, 13 (6): 27 ~ 34
- 61 刘利军. 三峡永久船闸工程开挖爆破施工技术. 爆破. 2000, 17 (增刊): 152 ~ 157
- 62 孙峰, 覃壮恩, 鲍玉贵. 三峡二期上游围堰拆除施工方案优化. 水力发电. 2004, 30 (3): 34 ~ 35
- 63 李祥金, 李德洪. 控制爆破在三峡上游围堰防渗墙拆除中的应用. 人民长江. 2003, 34 (1): 4 ~ 6
- 64 肖兴恒, 曹苒. 三峡工程二期围堰拆除施工难点及对策. 中国三峡建设. 2002, (1): 10 ~ 12
- 65 李祥金, 李书碧. 三峡工程二期围堰混凝土防渗墙控制爆破拆除技术. 爆破. 2003, 20 (3): 36 ~ 39

- 66 傅海峰. 三峡工程三期碾压混凝土围堰爆破拆除方案. 爆破. 2000, 17 (增刊): 43 ~ 49
- 67 张正宇, 赵根, 吴新霞, 等. 长江三峡水利枢纽三期上游碾压混凝土围堰爆破拆除. 中-日炸药爆破技术委员会成立暨第一次学术交流会. 中国, 宜昌. 2006, 06: 1 ~ 19
- 68 杨玉银. 光面爆破孔内间隔装药传爆方法的改进与应用. 工程爆破. 2001, 7 (2): 73 ~ 78
- 69 Gorshkolepov G M, Shchupanovskij V F, Karpov M A, Nechiporenko V I. Efficiency of blasting breaking of rocks using emulsion explosive. Gornyi Zhurnal. 2001, 8: 27 ~ 29
- 70 Mal'gin O N, Kustov A M, Shemetov P A. State and prospects of usage of emulsive explosives at Navoi mining and metallurgical works. Gornyi Zhurnal. 2003, 8: 44 ~ 48
- 71 Cunningham C V B. The energy of detonation; A fresh look at pressure in the Blasthole. Fragblast. 2002, 6 (2): 137 ~ 150
- 72 Roach R J, Eng P, Roy D. Bulk Loading of Emulsion Explosives in Shaft Sinking. Dyno Nobel North America. 1 ~ 11
- 73 水利部建设开发司. 水利水电施工技术规范汇编. 北京: 国防工业出版社, 1989
- 74 汪旭光, 钱瑞伍, 等. 爆破工程 (上、下). 北京: 冶金工业出版社, 1992
- 75 G F 布伦特, L W 阿姆斯特朗. 璩世杰译. 两种大孔径预裂爆破新技术. 国外金属矿山. 1999, (6): 47 ~ 51
- 76 郑展龙, 袁东训. TM 型车制乳化炸药在硐室爆破中的试验研究及应用. 中国铝业. 2005, 29 (3): 15 ~ 18
- 77 胡坤伦, 邵晓宁. 小直径药卷光面爆破技术在双突矿井的应用. 煤矿爆破. 1996, (3): 35 ~ 39
- 78 胡坤伦, 施增武, 张正法, 等. 煤巷掘进钻爆施工新技术的应用研究. 煤矿爆破. 1998, (3): 31 ~ 33
- 79 罗启军. 60m 高砖烟囱折叠爆破拆除. 爆破. 2001, 18 (1): 36 ~ 38
- 80 郑炳旭, 傅建秋, 王永庆, 等. 150m 高钢筋混凝土烟囱双向折叠爆破拆除. 工程爆破. 2004, 10 (3): 34 ~ 36
- 81 卢史林, 陈焕波. 广州体育馆爆破拆除的飞石控制措施. 爆破. 2002, 19 (3): 49 ~ 50
- 82 广东省宏大爆破工程公司. 广州体育馆拆除爆破技术设计及施工组织设计书. 2001: 1 ~ 24
- 83 杜文杰. “中国第一爆”攻略. 羊城晚报. 2001, 5
- 84 郑炳旭, 魏晓林. 城市爆破拆除的粉尘预测和降尘措施. 中国工程科学. 2002, 4 (8): 69 ~ 74
- 85 陈焕波, 卢史林. 广州体育馆爆破施工预拆除. 爆破. 2002, 19 (4): 41 ~ 42
- 86 薛云新. 混装乳化炸药车的现场应用. 金属矿山. 1999, (4): 19 ~ 21
- 87 周厚贵. 三峡一期工程爆破施工技术与创新. 工程爆破. 1999, 5 (3): 35 ~ 40
- 88 顾志刚. 炸药混装车技术在水电工程中的应用与发展. 爆破. 1996, 13 (3): 87 ~ 90
- 89 饶辉灿, 宋安甫. 运用炸药混装车技术开采堆石坝级配料. 工程爆破. 1998, 4 (3): 36 ~ 39
- 90 陈敦科, 饶辉灿. 散装炸药地下装药车技术在水电工程中的试验与应用. 水利水电快报. 2002, 23 (15): 9 ~ 11
- 91 任小民, 章士逊, 汪旭光. 我国 BCZH-25 型装药车在俄罗斯大型矿山的应用. 有色金属 (矿山部分). 2002, 54 (2): 40 ~ 42
- 92 李兵, 韩爱琴, 李治明. 装药车在矿山的应用. 煤. 2000, 9 (3): 36
- 93 Sharma P D. Tunnel blasting-Emulsion explosives and proper blast design are the prerequisite for better efficiency. Journal of Mines, Metals and Fuels. 2005, 9: 157 ~ 165
- 94 Mishra A K, Bhattacharya D. An innovative priming system-emulsion-based booster. Fragblast. 2005, 9 (1): 47 ~ 59
- 95 Roy Daniel. DynoMiner [trademark] APS underground explosive loading system. Proceedings of the Annual

Conference on Explosives and Blasting Technique. 2003, I: 357 ~ 379

- 96 Sterk Paul V. Perimeter blasting in underground mining. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. 2003, I: 327 ~ 335
- 97 Singh Haridwar. Current trend of R and D in the field of high energy materials (HEMs) - An overview. Explosion. 2005, 15 (3): 120 ~ 133
- 98 A bright future for blasting. Anon Source: Tunnels and Tunnelling International. Polygon Media Ltd. 2006, I: 24 ~ 26

乳化炸药的测试技术

11.1 概 述

众所周知，就其组分来说，乳化炸药系含水炸药的一个重要分支，是正在蓬勃发展的—类新型工业炸药。但是它的油包水的物理内部结构不仅与传统的粉、粒状炸药有着很大的不同，就是与含水浆状（水胶）炸药也颇有差别。这种结构上的差别，导致乳化炸药显示出一系列独特的物理化学特性、爆轰和安全性能，其影响因素也随之有不少差异。不言而喻，根据乳化炸药的特定体系，研究、确定、采用合理的测试技术，不仅对正确指导乳化炸药的生产是必要的，而且对悉知、掌握乳化炸药的发展规律也是有益的。因此，各国研究者在研究发展乳化炸药的同时，都相当重视乳化炸药性能的测试技术，均做出了各自的努力，从而分别建立和采用了一些各具特色的测试技术。

目前，国内外对于乳化炸药的各项性能的测试大致有如下四种途径：

（1）在实验室条件下，运用各种仪器设备，吸取了传统的乳化液的试验技术和其他工业炸药的检测方法，对乳化炸药的理化性能、爆炸性能和安全特性进行比较全面的测试，综合衡量比较各种乳化炸药。

（2）在实际的作业条件（如工厂生产和矿岩爆破）下，对乳化炸药的理化性能、储存稳定性以及爆炸性能进行直接测试。

（3）对有关性能参数进行理论计算。

（4）由生产操作者或测试实验人员根据自己的实际经验对某种乳化炸药进行粗略的判断与分析。

对于一个有经验的工程师来说，上述四个途径是互为补充、彼此验证的，应该在实际工作中，根据客观需要和实际可能而酌情采用某一途径或几者的组合。一般地说，乳化炸药的性能，特别是物理化学特性的确定，主要还是通过第一种途径测试获得的。

概括起来，要求测试悉知的乳化炸药性能指标，有理化性能、爆炸性能和安全性能等三类。实践表明，乳化炸药的爆炸性能和安全性能的测试技术基本上是沿用了一般工业炸药，特别是含水的浆状炸药的一些测试方法，对于这些方法已在著者的《浆状炸药的理论与实践》一书中作了比较详尽的叙述，为节省篇幅，这里不再赘述。但由于乳化炸药是一种特殊的胶态分散体系，其理化特性不仅特别重要，而且又有新的项目需要测试，也是目前各国着重发展的测试技术内容，有不少报道见诸于文献。因此，本章侧重讨论乳化炸药理化特性和储存稳定性的测试技术，有选择地讨论一些爆炸性能测试技术。

11.2 乳化炸药组分的测定

11.2.1 简述

在乳化炸药的研制、生产过程中,无论是研究各种因素对乳化炸药的影响,还是生产中质量控制都需要比较准确地知道乳化炸药中各种组分的含量及其变化。尤其在工厂生产过程中,掌握产品的组分便于及时了解产品质量,指导生产的顺利进行。同时,新品种的出现也要求有相应的分析方法。任何黏度合适的石油产品均可选作乳化炸药的碳质燃料组分,因此乳化炸药油相组成剖析是一项困难的任务。

乳化炸药组分分析一般采用分相测定,即将乳化炸药用有机溶剂破乳,然后进行分离,再分别在水相和油相中测定氧化剂和油相组分。这种分析方法往往由于油水相的分离不完全而影响各组分的准确度,且分离困难,操作烦琐,分析周期长,完成一次分析一般需1~2d,使用的仪器和分析试剂种类多、成本高,而且结果不能及时反映当时的产品质量,难以用于指导生产实践进行质量控制。

测定乳化硝酸铵炸药组分的丙酮法,著者认为可以用于乳化炸药的组分测定。其操作步骤为用丙酮将试样中复合油相溶取出来,滴定出丙酮溶解的微量硝酸铵,减量法求出复合油相;如果是煤矿安全炸药,则用热水洗涤试样残留物中的无机相,滴定出食盐等消焰剂;减量法求出硝酸铵,加上丙酮溶解的微量硝酸铵即得硝酸铵的总量;如果掺有木粉,称量水洗涤后的残留物即可求出木粉。但是,丙酮法存在着不尽如人意之处,主要在于由柴油、机械油和石蜡等组成的复合油相,在丙酮中溶解缓慢而极易导致复合油相溶解不完全;而硝酸铵能微溶于丙酮而不能用风干滤液法检验复合油相是否被溶洗干净,这样必然影响测定的准确度,而且分析过程较复杂,因此丙酮法不利于生产过程的质量控制。

据报道,石油醚(沸程为90~120℃)为石蜡易溶而硝酸铵、食盐难溶的溶剂,用其来溶解复合油相,不会溶解微量的硝酸铵,可直接求出复合油相的含量,省去了溶剂定溶步骤(即滴定溶剂中的微量硝酸铵),使操作变得简便,减少了操作误差,缩短了分析时间。

表11-1的试验结果为甲苯、石油醚和丙酮分别在加热至沸点和常温状态下,对一定量的机械油、石蜡和硝酸铵、氯化钠溶解情况,以考查各溶剂对油相和无机相的溶解能力。由表11-1可见,在加热至沸腾状态下,甲苯和石油醚可快速溶解机械油和石蜡而不溶解硝酸铵和氯化钠;丙酮可缓慢溶解石蜡且微量溶解硝酸铵和氯化钠。在常温状态下,甲苯和石油醚也能溶解石蜡而不溶解硝酸铵和食盐;丙酮在常温下难溶解石蜡但可微量溶解硝酸铵。可见,甲苯和石油醚在溶解复合油相时比丙酮具有更好的选择性。但由于甲苯的毒性较大,故石油醚更可取。石油醚是轻质石油产品,主要由戊烷和己烷组成,它与油相材料的性质相近而相溶。丙酮溶解油相材料时,受丙酮的沸点低(56.5℃)的限制,即使热丙酮倒入滤杯中,也会很快冷却至石蜡的熔点(48~58℃)以下,难以迅速将油相材料溶洗干净。

乳化炸药组分中除珍珠岩、空心树脂微球、空心玻璃微球外,这些组分大致可以分为

表 11-1 溶剂对油相和无机相的溶解性

原材料	甲 苯		石 油 醚		丙 酮	
	加 热	常 温	加 热	常 温	加 热	常 温
机械油 (1mL)		迅速分散		迅速分散		有油滴, 不能全混
石蜡 (1g)	快速溶解	溶解缓慢	快速溶解	较易溶	溶解缓慢	难 溶
硝酸铵 (5g)	难 溶	难 溶	难 溶	难 溶	微 溶	微 溶
氯化钠 (5g)	难 溶	难 溶	难 溶	难 溶	微 溶	难 溶

水溶性和油溶性两大类。水溶性的物质有：硝酸铵、硝酸钠、尿素、氯化钠等。油溶性的物质有：Span-80、柴油、机油、石蜡、复合蜡等。利用这一特性，可以将这两类组分分离开，然后逐项进行测定。其具体分离方法可以概括为如下几点：

(1) 按照有关标准规定的方法合理取样，然后称取一定量（如 50g）的乳化炸药样品，置于 250mL 的锥形瓶中，加入一定比例的（1: (1.2 ~ 1.4)）有机溶剂（如无水甲苯、无水乙醇），将锥形瓶与球形冷凝器连接好，并置于水浴上，打开冷凝器冷却进水阀门，使冷水畅通继而在水浴上回流 1 ~ 2h，冷却后取出锥形瓶，并用抽滤瓶进行过滤。

(2) 过滤分离试样的滤渣用同一种有机溶剂反复洗涤 3 ~ 5 次。洗涤液收入锥形瓶中，当有机溶剂的体积约 200mL 时就可以了，将锥形瓶置于水浴上蒸干有机溶剂。

(3) 将经过有机溶剂洗涤过的滤渣，用适量蒸馏水冲洗到 500mL 的容量瓶中，再将蒸干有机溶剂的锥形瓶中的残渣也用蒸馏水洗涤过滤，合并到此 500mL 容量瓶中，然后用蒸馏水稀释至刻度，并摇匀，留作水溶性无机盐组分含量的测定。

(4) 滤纸上的残余物用有机溶剂重新冲洗到锥形瓶中，有机溶剂体积约 150mL 左右，然后在水浴上蒸干，留作乳化剂含量的测定。

(5) 将分离步骤 (3) 中用蒸馏水冲洗过的滤渣，用苯反复冲洗几次（苯的用量约 100mL 左右），把苯蒸干，残渣作石蜡含量测定。

不论乳化炸药的组成如何复杂，破乳后各组分是独立的。在测定其组分时，只要能排除各组分间的干扰，即可用简单的化学容量法和质量法对各组分进行定量的测试。试验发现，先用无水乙醇破乳，再用石油醚洗涤样品，最后再水洗，能够较好地分离水相和油相，从而提高测量的准确性。对于炸药生产厂家来说，采用乳化炸药组分的快速测定方法，及时、准确地了解产品质量，才能对生产过程进行有效地控制。王晓苏报道了一种快速测定乳化炸药组分的试验方法，可使分析时间缩短到约 2h，并且减少了所用仪器和分析试剂，节约了成本。徐明义、石坚分别对乳化炸药成品的组分测定方法进行了比较系统的试验研究，首先确定了定量地系统分离这些组分的步骤，继而制定了乳化炸药各个组分的测定方法。这些方法已在研究与生产实践中获得了一定的应用，著者在这里综合推荐这些方法。

11.2.2 水溶性物质及水相析晶点的测定

11.2.2.1 硝酸铵、氯化铵、高氯酸铵的总氮量的测定

A 测定方法原理

硝酸铵、氯化铵、高氯酸铵等强酸盐均能与甲醛作用生成乌洛托品和等量的酸。利用

氢氧化钠标准溶液滴定生成的酸即可定量之。

B 操作步骤

用移液管从留作水溶性无机盐组分含量测定的 500mL 容量瓶中准确吸取 25mL 溶液作为被测试样，置于 250mL 锥形瓶中，加入 25mL 25% 的中性甲醛溶液，再加入 70mL 蒸馏水，滴入 1% 酚酞指示剂溶液 5 滴，然后用 0.5mol/L 的氢氧化钠滴定至溶液呈现粉红色，并经 1min 不退色即为滴定终点。

C 计算公式

$$\text{三种铵盐总氮量}(\%) = \frac{NV \times 14 \times (1000/25)}{1000G} \times 100\% \quad (11-1)$$

式中 N ——氢氧化钠标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

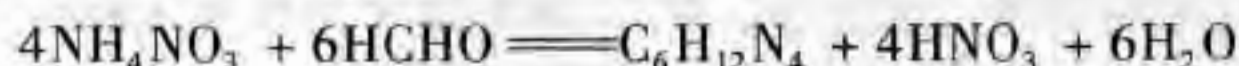
V ——滴定时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

G ——炸药试样质量，g；

14——氮的相对原子质量。

11.2.2.2 硝酸铵含量的测定

硝酸铵的测定一般用甲醛法，即硝酸铵与定量的甲醛（HCHO）作用生成六次亚甲基四铵（乌洛托品 $C_6H_{12}N_4$ ）和等量的硝酸（ HNO_3 ），用已知浓度的氢氧化钠（NaOH）标准溶液滴定生成的硝酸，即可测得硝酸铵的含量，其反应式如下：



具体操作步骤为：

(1) 试样处理。准确称取 10g（称准至 0.0002g）试样于已恒重的容器（如：三角烧瓶或滤杯）中，用 20mL 无水乙醇浸泡试样，并用玻璃棒搅拌使其彻底破乳。再加入 8 ~ 10mL 石油醚溶解其中的复合油相。将三角烧瓶与冷凝管连接好后在水浴中蒸馏，近干时，停止蒸馏。取下三角烧瓶，加入 80mL 左右的水溶解水相中的氧化剂硝酸铵。冷却后，将其转入 250mL 的分液漏斗中（如果是滤杯，就采用抽滤的方法），三角烧瓶用水洗涤 2 ~ 3 次，洗液一并转入分液漏斗中，静置 5 ~ 10min，待油、水分层后，由分液漏斗将下部分水相溶液流于 250mL 的容量瓶中。分液漏斗少量的油状物转入原三角烧瓶中，用热的无水乙醇 20mL 洗涤分液漏斗 2 ~ 3 次再用石油醚 8 ~ 10mL 洗涤分液漏斗 2 次，洗液一并转入三角烧瓶中。试样中的硝酸铵经破乳分离后分成两部分，一部分是有机溶剂溶解的油相中带走的少量硝酸铵；另一部分是水洗后溶液中的大量硝酸铵。

在试样处理中，也有将试样置于锥形瓶中，加入乙醇后加热煮沸使试样破乳的报道。为防止爆沸，在锥形瓶中添加几粒玻璃珠，并在锥形瓶上置小漏斗。试样至熔融状态后，加入一定量的热水，调低电热器功率为 300 ~ 450W，加热试样溶液使油相材料沿瓶壁向上爬升并凝结。当溶液蒸发至一定程度后，再加一定量热水，继续加热直至溶液透明，冷却后用蒸馏水冲洗瓶壁及漏斗内外壁，加 2 滴甲基红指示剂，如溶液呈红色，滴加氢氧化钠溶液至黄色（不记读数）；然后加入 20mL 1 : 1 的中性甲醛溶液，放置 3 ~ 5min，再加入 2 滴酚酞指示剂，用标准氢氧化钠溶液滴定至溶液由红色变黄色，又出现红色为终点。同时

做空白试验,在计算硝酸铵含量时,用氢氧化钠标准溶液的体积减除空白试验中消耗的氢氧化钠标准溶液的体积。

(2) 含量测定。从上述 250mL 的容量瓶中准确移取 25mL 溶液于 250mL 三角烧瓶 B 中,加入 50mL 水和 20mL 25% 的中性甲醛溶液(在配制好的 25% 的中性甲醛溶液中滴加 2 滴 1% 酚酞指示剂,用 0.5mol/L 的氢氧化钠调至溶液变成粉红色,此溶液在使用前配制),放置 5~10min,加 2~3 滴 1% 酚酞指示剂,用 0.5mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至呈粉红色(此时的颜色应与 25% 中性甲醛颜色保持一致,避免操作误差),并保持 1min 不褪色为终点。

试样中硝酸铵的含量由下式计算:

$$\text{NH}_4\text{NO}_3(\%) = \frac{NV \times 0.08004}{G \times 25/250} \times 100\% \quad (11-2)$$

式中 N ——氢氧化钠标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

0.08004——硝酸铵的毫克当量,与 1.00mL 的 1.000mol/L NaOH 溶液相当的硝酸铵的质量,硝酸铵的摩尔质量, kg/mol;

G ——炸药试样质量, g。

油相中带走的少量硝酸铵采用同样的方法测定,但采用的 NaOH 标准溶液应为 0.03mol/L,最后将两部分硝酸铵的测定结果相加即为样品中总的硝酸铵的质量。

另外,应该注意,采用 NaOH 标准溶液滴定时,呈现的粉红色应与甲醛调中性时颜色保持一致,否则会引起误差。

11.2.2.3 硝酸钠含量的测定

A 方法 1

a 原理

待测试样中的钠盐及铵盐通过阳离子交换树脂时,钠离子、铵离子与树脂中的氢离子交换后生成酸,然后用氢氧化钠标准溶液滴定。

b 操作步骤

离子交换树脂的处理及交换柱的装填操作如下:取苯乙烯型钠盐状态强酸性阳离子树脂 20g,用去离子水浸泡 3h 以上,使其充分膨胀。在 100mL 酸式滴定管下端放少量玻璃棉,将浸泡后的树脂全部装入交换柱至刻度 85 处,上部放少量玻璃棉,用 1:5 盐酸 100mL 逐次注入柱中,控制其流速 8~10mL/min。此时树脂中 Na^+ 与 H^+ 交换,盐酸流完后用去离子水冲洗树脂柱至中性。再用 250mL 去离子水洗涤,在洗液中加入 2 滴 1% 酚酞指示剂溶液,用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色,滴定液的耗量小于 0.2mL,否则应继续洗涤。

用移液管从留作水溶性无机盐组分含量测定的 500mL 容量瓶中吸取 5mL 置于 500mL 锥形瓶中,加入 25mL 25% 中性甲醛溶液。用 200mL 去离子水冲洗树脂柱使其流入盛有试样的锥形瓶中,然后加入 3 滴 1% 酚酞指示剂溶液,用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。此时消耗的氢氧化钠溶液为空白消耗数。

用移液管从留作水溶性无机盐组分含量测定的 500mL 容量瓶中准确吸取 5mL 溶液置

于 50mL 烧杯中再倒入交换柱中。用 200mL 去离子水分数次冲洗烧杯并倒入交换柱中, 控制去离子水在交换柱中的流速为 8~10mL/min。流出液接收在 500mL 锥形瓶中。接收完毕后, 向锥形瓶中加入 25mL 25% 的中性甲醛溶液, 再滴加 3 滴 1% 酚酞指示剂溶液, 用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色, 并经 1min 不退色即为滴定终点。

c 计算公式

$$\text{NaNO}_3(\%) = \frac{N(V_2 - V_1) \times 0.085 \times (1000/5)}{G} \times 100\% \quad (11-3)$$

式中 N ——氢氧化钠标准溶液摩尔浓度, mol/L;

V_1 ——空白消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

V_2 ——试样消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

G ——炸药试样质量, g;

0.085——硝酸钠的毫克当量。

B 方法 2

a 原理

硝酸铵、硝酸钠、尿素共存的试样置于马弗炉中灼烧至冒烟后, 硝酸铵、尿素挥发掉, 只剩下硝酸钠。由灼烧前后的质量即可求得硝酸钠的含量。

b 操作步骤

用移液管从留作水溶性无机盐组分含量测定的 500mL 容量瓶中准确吸取 50mL 试液, 置于已知质量为 A 的 100mL 瓷坩埚中, 在 110~120℃ 烘箱中, 烘至恒重, 称其质量为 A_1 , 再将坩埚移到马弗炉中至冒烟后取出冷却, 称质量为 A_2 (此时坩埚中所剩余之物即为硝酸钠), 然后计算硝酸钠的含量。

c 计算公式

$$\text{NaNO}_3(\%) = \frac{A_2 - A}{G \times 50/500} \times 100\% \quad (11-4)$$

式中 A ——100mL 瓷坩埚的质量, g;

A_2 ——冒烟后坩埚剩余物加瓷坩埚的质量, g;

G ——炸药试样质量, g。

11.2.2.4 尿素含量的测定

A 原理

尿素及铵盐在碱液中加热可放出氨。氨被硫酸溶液吸收生成硫酸铵, 再与甲醛作用生成乌洛托品及硫酸。用氢氧化钠标准溶液滴定即可定量。

B 操作步骤

用移液管从留作水溶性无机盐组分含量测定的 500mL 容量瓶中准确吸取 25mL 试液置于 250mL 锥形瓶中。缓慢加入 12mol/L 氢氧化钠溶液 5mL。将锥形瓶与吸氨装置连接好。加热锥形瓶至内部溶液沸腾使之蒸出氨。蒸出的氨被吸氨装置内装有 4mol/L 硫酸的吸收瓶吸收。试样加热沸腾 30min 停止加热并拆下吸收装置。把吸收瓶中的溶液倒入 500mL 锥形瓶中并用去离子水冲洗吸收瓶和管道。向锥形瓶中加入 2 滴甲基橙指示剂溶液, 然后用 5mol/L 氢氧化钠溶液中和剩余的硫酸至红色刚消失呈现黄色后, 再用 0.2mol/L 硫酸中和

至呈微红色为止。加入 40mL 25% 的中性甲醛溶液, 放置 2min 后加入 6 滴混合指示剂溶液, 用 1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈玫瑰红色 1min 不褪色为终点。

C 计算公式

$$(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\%) = \left(\frac{NV \times 0.014 \times (1000/25) \times 100}{G} - X \right) \frac{60}{28} \quad (11-5)$$

式中 N ——氢氧化钠标准溶液摩尔浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗氢氧化钠溶液的体积, mL;

G ——炸药试样质量, g;

X ——三种铵盐实测的总氮量的含量;

60——尿素的相对分子质量;

28——尿素分子中氮的含量;

0.014——氮的毫克当量。

11.2.2.5 氯化铵含量的测定

A 原理

用硝酸银滴定试样使其生成氯化银白色沉淀, 微过量的硝酸银与指示剂荧光素作用呈现鹅黄色即为终点。

B 操作步骤

用移液管从留作水溶性无机盐组分含量测定的 500mL 容量瓶中准确吸取 25mL 试液置于 250mL 锥形瓶中, 加入约 2mL 0.5% 的淀粉指示剂溶液和 3~4 滴荧光素指示剂, 用 0.2mol/L 硝酸银标准溶液滴定至鹅黄色, 即为终点。

C 计算公式

$$\text{NH}_4\text{Cl}(\%) = \frac{NV \times 0.05349 \times (1000/25)}{G} \times 100\% \quad (11-6)$$

式中 N ——硝酸银标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗的硝酸银标准溶液的体积, mL;

G ——炸药试样质量, g;

0.05349——氯化铵的毫克当量。

11.2.2.6 氯化钠含量的测定

A 原理

取适量的试样溶液用硝酸银标准溶液进行滴定, 当过量的硝酸银沉淀与铬酸钾作用变成微砖红色, 即为滴定终点。

B 操作步骤

用移液管从留作水溶性无机盐组分含量测定的 500mL 容量瓶中准确吸取 50mL 试液置于 250mL 锥形瓶中, 加入 4 滴铬酸钾指示剂溶液, 然后用 0.1mol/L 硝酸银标准溶液缓慢滴定, 直至生成的沉淀由黄色变成微砖红色, 且经摇荡不消失为终点。

C 计算公式

$$\text{NaCl}(\%) = \frac{NV \times 0.05846}{G \times 50/500} \times 100\% \quad (11-7)$$

式中 N ——硝酸银标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗的硝酸银标准溶液的体积, mL;

G ——炸药试样质量, g;

0.05846——氯化钠的毫克当量。

11.2.2.7 高氯酸铵含量的测定

A 原理

高氯酸铵是一种强氧化剂,在酸性条件下与还原剂亚硫酸钠作用生成氯化铵,然后用测定氯化铵的方法测定其含量。

B 操作步骤

用移液管从留作水溶性无机盐组分含量测定的 500mL 容量瓶中准确吸取 25mL 试液置于 250mL 锥形瓶中,用滴定管加入 4mol/L 亚硫酸钠溶液 1mL,再加入 4~5 滴 98% 的硫酸,放置 5min 后加入 2 滴甲基红指示剂溶液,用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至黄色后加入 2mL 铬酸钾指示剂及 0.5~1mL 0.5% 的淀粉指示剂,用 0.1mol/L 硝酸银标准溶液滴定至鹅黄色为终点。

C 计算公式

$$\text{NH}_4\text{ClO}_4 = \left[\frac{NV \times 0.05349 \times (1000/25) \times 100}{G} - X \right] \times \frac{117.49}{53.49} \quad (11-8)$$

式中 N ——硝酸银标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

V ——滴定时消耗的硝酸银标准溶液的体积, mL;

X ——氯化铵的实测含量, g;

G ——炸药试样质量, g;

0.05349——氯化铵的毫克当量;

117.49——高氯酸铵的相对分子质量;

53.49——氯化铵的相对分子质量。

11.2.2.8 Tyndall 法测定水相析晶点

在实验室测定水相析晶点,一般是将水相溶液在锥形瓶中加热-冷却,用肉眼观察并记录下溶液出现浑浊时的温度,在此介绍 Tyndall 法测定水相溶液析晶点。该法在胶体化

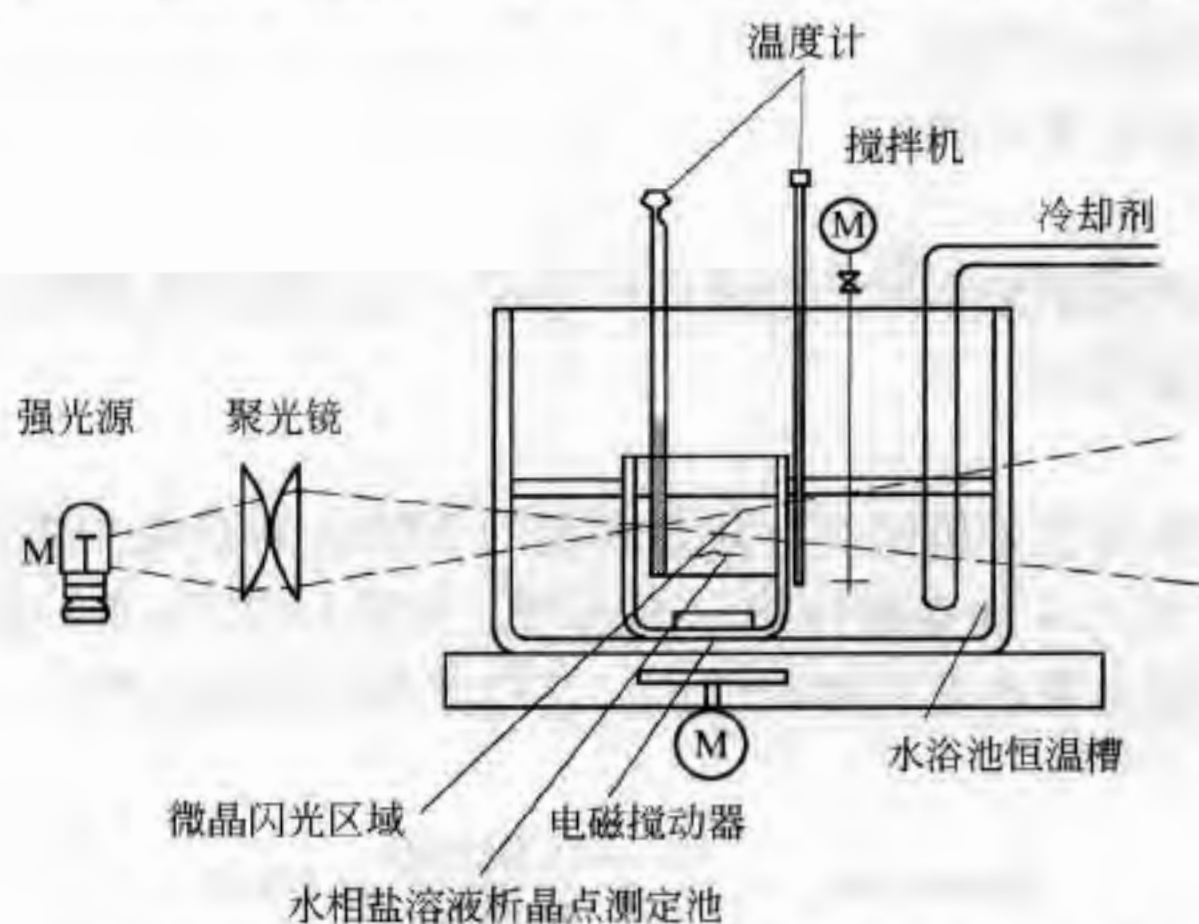


图 11-1 利用 Tyndall 法测定水相盐溶液析晶点装置

学中经常使用,其装置如图 11-1 所示。

当强光源聚光后,经过恒温槽内的过饱和溶液测定池,以缓慢的冷却速度(不大于 $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$)降温,直至强烈光照区域中刚刚出现微小结晶的闪光时,记录温度,随着结晶的出现,放出一定量的相变热,因此即使恒温槽内温度下降,此温度也能保持一定时间。然后再缓慢升温至晶粒闪光消失,重复前面步骤,记录析晶点的温度,取其平均值,微晶的析出可以用低倍显微镜或近距望远镜来观察。

11.2.3 油溶性物质的测定

用无水乙醇将试样破乳后,以石油醚溶解试样中的油相,将油、水两相分离后,油相在水浴中蒸馏;将无水乙醇和石油醚蒸出,余馏物于 $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下烘干,冷却后称量,即可测得复合油相含量。无水乙醇不能溶解 T-152,只起破乳作用,石油醚能溶解 T-152 和复合蜡组成的复合油相。

据报道,通过凝胶渗透色谱(GPC)能简便快捷地判断出高分子添加剂的存在;薄层色谱(TLC)有利于 Span-80 的鉴别;红外光谱(IR)可鉴别蜂蜡的存在;热重分析(TGA)和差示扫描量热分析(DSC)并配合 IR 能对油相中水的存在进行鉴别和定量分析;同时,TGA 能对无机盐的存在提供有力的证明。所用仪器有:PE7 系列 UNIX 热分析系统(DSC-7、TGA-7),FTIR-1600 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司)。

以红外光谱分析蜡和凡士林为例介绍其基本原理。蜡和油等碳质燃料组分组成乳化炸药的连续油相,包括从石油中提取的蜡,如凡士林、石蜡、地蜡等是多种正构烷烃($\text{C}_{16} \sim \text{C}_{30}$)、异烷烃、环烷烃和芳烃的混合物,其组成复杂。石蜡主要是大量正构烷烃、少量异构烷烃、环烷烃和微量芳烃的混合物。地蜡主要由大量异构烷烃、少量正构烷烃、芳烃等组成。但石蜡、地蜡、凡士林的红外吸收光谱相似,在 $2970 \sim 2840\text{cm}^{-1}$ 、 $1470 \sim 1340\text{cm}^{-1}$ 和 $750 \sim 720\text{cm}^{-1}$ 三个区呈现出饱和碳氢化合物特征吸收峰。因此,石蜡、地蜡和凡士林的红外谱图难以区别。而蜂蜡是一种动物蜡,是由棕榈酸蜂花酯、蜡酸和同系酸组成,红外吸收光谱图中除具有上述饱和烷烃吸收峰外,在 $1716 \sim 1738\text{cm}^{-1}$ 间出现双峰,在 1171cm^{-1} 也有较强吸收(应属 α 、 β -不饱和酯或芳香酸酯)。因此,从红外光谱可以鉴别蜂蜡的存在。

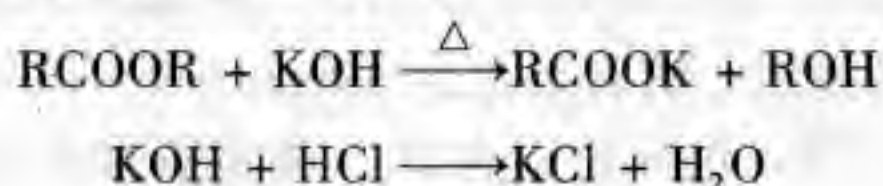
乳化剂 Span-80 含量的测定方法为:称取约 10g 试样(称准至 0.0002g),用无水乙醇破乳后提取油相。在油相中准确加入 25mL 浓度为 0.1mol/L 的 KOH 乙醇溶液,回流 45min,趁热用酚酞作指示剂,以 0.1mol/L 的盐酸标准滴定溶液滴定过量的碱,至指示剂的红色消失,记录盐酸标准滴定液的用量。同时做空白试验和求出乳化剂的皂化值。

以下介绍测定 Span-80 含量的皂化值法和石蜡含量的测定方法。

11.2.3.1 乳化剂 Span-80 含量的测定

A 原理

利用皂化值方法测定其含量,反应式如下:



B 操作步骤

取出分离操作中留作乳化剂含量测定的锥形瓶，向其中加入 50mL 乙醇，再准确加入 0.5mol/L 氢氧化钾 25mL。装上球形冷凝管在水浴上回流 30min（回流时要不断地摇动）之后，取下冷却至室温，加 4~5 滴 1% 酚酞指示剂溶液，用 0.5mol/L 盐酸滴定至红色消失即为终点，记下所用盐酸的体积 V_1 。与此同时做一个空白试样对照试验，也记下所用盐酸的体积 V_0 。

C 计算公式

皂化值可按下式计算：

$$\text{皂化值}(\%) = \frac{N(V_0 - V_1) \times 0.056}{G} \times 100\% \quad (11-9)$$

式中 N ——盐酸标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

V_0 ——空白试样所消耗的盐酸标准溶液的体积，mL；

V_1 ——试样所消耗的盐酸标准溶液的体积，mL；

G ——炸药试样质量，g；

0.056——氢氧化钾的毫克当量。

绘制标准曲线：将生产乳化炸药的原料乳化剂（Span-80），按 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0% 等不同百分组成的乳化剂醇溶液（通常加 50mL 乙醇）配制好。然后按上述方法分别测定其皂化值。再以所测的皂化值为纵坐标，乳化剂醇溶液含量为横坐标，绘制出皂化值-乳化剂含量关系曲线图。

有了这种标准曲线，就可利用测得的试样皂化值在标准曲线上查出相对应的含量，即为乳化炸药中乳化剂的含量。

11.2.3.2 石蜡含量的测定

A 原理

用去离子水洗干净无机盐及尿素使之分离，石蜡溶于苯与珍珠岩分离。采用质量法测出石蜡、珍珠岩的含量。如果石蜡与凡士林同时存在，则测出石蜡与凡士林的含量。

B 操作步骤

将分离操作中留作石蜡含量测定的残渣，用 100~150mL 的热苯反复洗涤，此洗涤苯液盛入 200mL 已恒重的烧杯中（其质量为 C ），在水浴上将苯蒸干，烧杯中石蜡在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 下烘至恒重，待冷却至室温，称取质量为 C_1 。

C 计算公式

$$\text{石蜡}(\%) = [(C_1 - C)/G] \times 100\% \quad (11-10)$$

式中 C ——200mL 空烧杯的质量，g；

C_1 ——空烧杯加石蜡的质量，g；

G ——炸药试样质量，g。

另外，如上所述，用去离子水使水溶性物质溶解于水中，其残渣用热苯洗涤数次之后，石蜡及凡士林溶于热苯中，剩余物为珍珠岩，可称量测定其含量。其操作步骤为：将上述分析石蜡前用苯洗涤后滤纸上的剩余物，连同滤纸放入已知质量的称量瓶中，置于烘箱中，在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 下烘至恒重，称取质量为 D_1 ，称量瓶加滤纸的质量为 D 。其计算公式

如下:

$$\text{珍珠岩}(\%) = [(D_1 - D)/G] \times 100\% \quad (11-11)$$

式中 D_1 ——称量瓶加滤纸加珍珠岩的总质量, g;

D ——称量瓶加滤纸的总质量, g;

G ——炸药试样质量, g。

其他固体空心颗粒密度调整剂的含量测定与珍珠岩含量的测定一样。

11.2.4 水分含量的测定

水是乳化炸药的重要组成部分之一, 对乳化炸药的密度、乳化质量、体系能量等都有较明显的影响。几乎在所有的乳化炸药组分中, 都含有像柴油之类的易挥发性组分和某些受热干燥易分解的组分。一般地说, 用红外线或电热恒温箱直接加热干燥减量方法来测定乳化炸药的水分含量是不适宜的。根据乳化炸药油包水的结构特点和已有的实践, 著者推荐共沸蒸馏法(丁字塔水分测定仪法)和气相色谱法。下面拟介绍这两种方法。

11.2.4.1 共沸蒸馏法

A 原理

本方法的基本原理在于, 以溶剂甲苯或苯溶解乳化炸药中的一些可溶性组分, 它们与硝酸铵水溶液形成混合物。在加热的情况下, 这些混合物在测定仪的烧瓶中发生共沸, 经由蒸发、冷凝、分离等过程, 然后在水分接受器中利用比重的不同测量出水分的含量。试验装置如图 11-2 所示。

B 仪器和试剂

本法所用的仪器和试剂:

水分定量测定器	SYB3110-59
烧瓶	容积 500mL
甲苯	GB684-65, 分析纯, 一般以无水氯化钙使甲苯脱水、过滤后使用

C 测定步骤

准确称取乳化炸药试样 15 ~ 25g (称准至 0.01g), 装入水分测定器烧瓶中, 加入 250 ~ 300mL 甲苯 (先经脱水过滤), 连接水分接受器和蛇形冷凝管, 接通冷凝管的冷却水, 在油浴中或可调温控制的电炉上加热至沸腾。持续这种加热沸腾过程, 使甲苯不断回流, 直到水分接受器中水的体积不再增加, 溶剂上层变为透明时停止加热。等待水分接受器冷却至室温时, 仔细读取接受器中下部水的体积 (读准至 0.02mL)。然后按下式计算出水的含量 x :

$$x = \frac{\rho V}{m} \times 100\% \quad (11-12)$$

式中 ρ ——水的密度, g/cm³;

V ——分离后测得的水分体积 (即为水的质量数, g), mL;

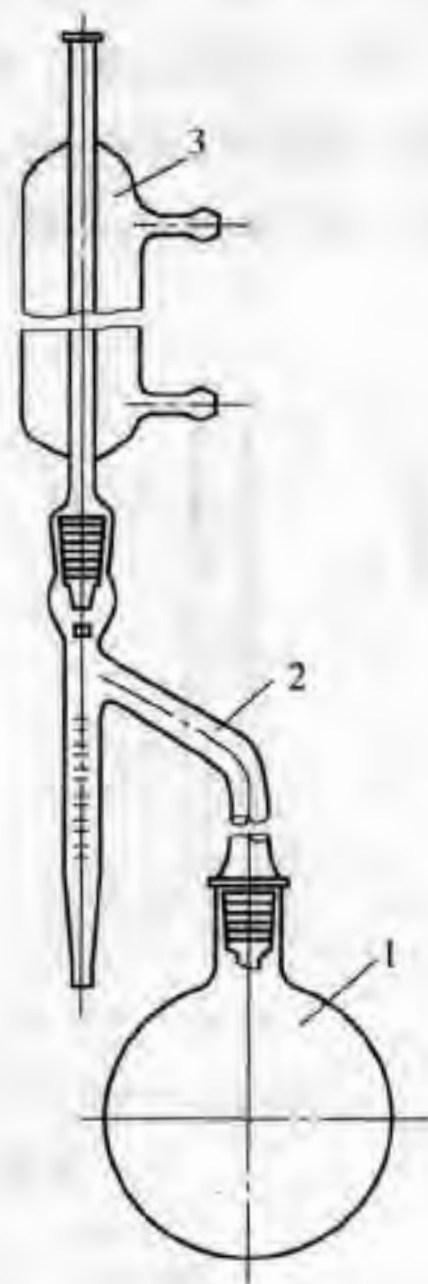


图 11-2 水分测定装置

1—圆底烧瓶; 2—水分接受器;
3—直型式冷凝管

m ——乳化炸药试样质量, g。

每个试样平行测定两次, 当平行测定误差不超过 0.1% 时, 取其两次测定的平均值, 精确至 0.01%。超过误差时, 应重新补测。

11.2.4.2 气相色谱法

A 原理

该法的基本原理是, 将一定量的乳化炸药试样溶解在苯及异丙醇中, 然后用气相色谱法测定有机相中水分的含量, 即为乳化炸药中水分的含量。

B 所用的试剂、仪器及色谱条件

试剂: 苯, 分析纯; 异丙醇, 分析纯; 水标准溶液, 称取纯水 0.1220g 置于干燥的 50mL 容量瓶中, 加 30mL 异丙醇, 再用苯稀释至刻度。摇匀放置 1~2d 后使用。此溶液每微升含 $2.44\mu\text{g}$ 水。其他水柱也照此配制。

仪器: SP-2304A 型气相色谱仪, 配 10mV 记录仪 (北京分析仪器厂产)。也可使用其他型号的气相色谱仪。

色谱条件、色谱柱: 不锈钢柱内径 $\phi 3 \times 0.5\text{m}$, 内装 0.147~0.121mm (100~120 目) 的 GDX-105。载气: 氩气, 压力 1kg, 载气流量两边均 30mL/min。恒温箱: 155℃。桥电流 120mA。汽化 2 档。

C 标准曲线的绘制及实际测定

a 定性、定量分析

在上述色谱条件下, 分别取一定量的纯水、异丙醇、苯注入色谱仪, 分别测定其出峰时间, 水 16s、异丙醇 57s、苯 230s, 绘制色谱定性图如图 11-3 所示。

将一定量的水、异丙醇与苯混合, 取一定量的混合溶液注入气相色谱中, 水、异丙醇和苯三者都有很好的分离效果。出峰时间和单独测定相同, 即水 16s、异丙醇 57s、苯 230s, 在 5min 内出峰完毕, 其混合色谱图如图 11-4 所示。

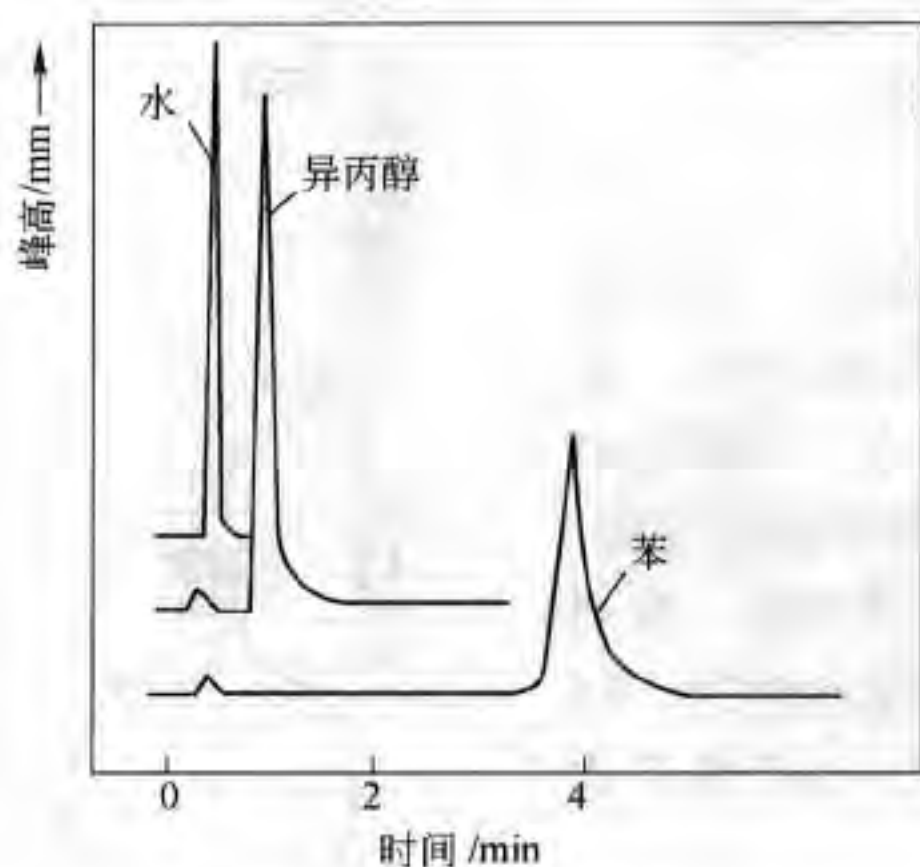


图 11-3 色谱定性图

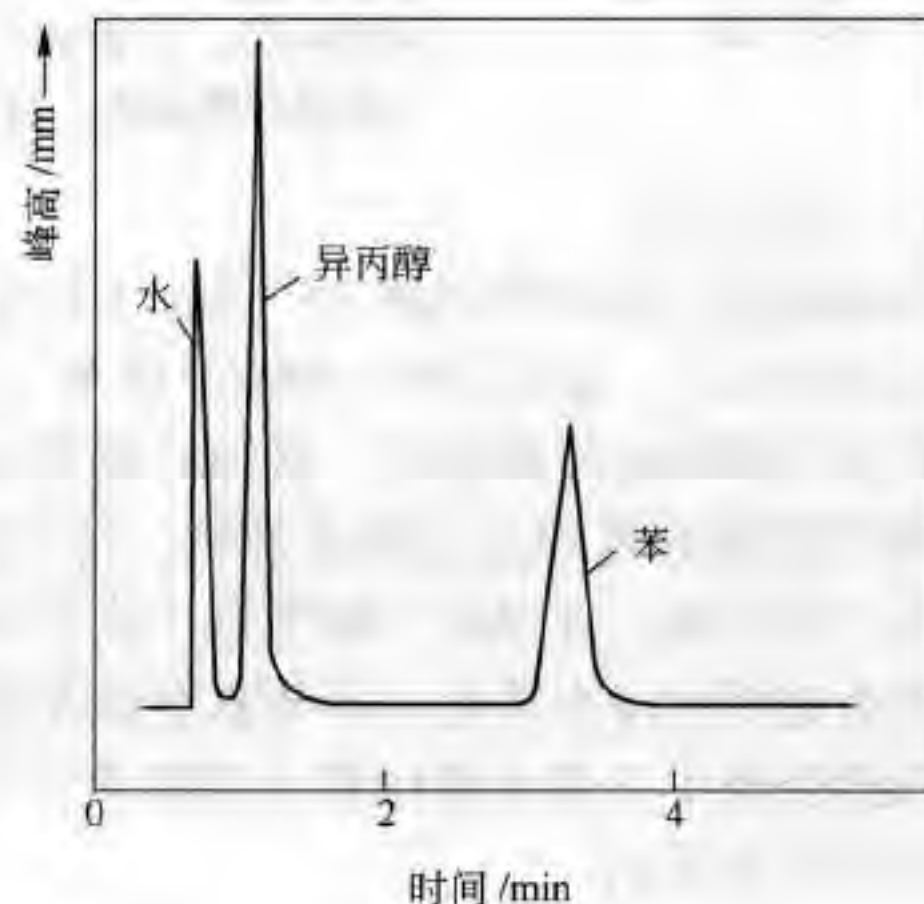


图 11-4 混合色谱图

根据图 11-4 提供的色谱曲线, 可以绘制标准曲线。称取不同量的水分若干份, 分别置于干燥的 50mL 容量瓶中, 接着用异丙醇和苯 (3:2) 的混合溶液将各容量瓶均稀释至

刻度,摇匀并静置备用。然后在前述的色谱条件下,分别从每一个容量瓶中各取一定量溶液注入色谱仪中,可以得到与不同水含量相对应的峰高,以峰高对水含量作标准曲线,如图11-5所示。为简化起见,也可使用一只容量瓶配制某一浓度的混合溶液,然后分别取其不同体积注入色谱仪,同样可以求得峰高对水含量的标准曲线,其结果与前者是一致的。水分含量从 $1\mu\text{g}$ 到 $15\mu\text{g}$ 区间,标准曲线为直线。

b 实际测定步骤

称取规定量(小直径药卷品为 0.2000g ,泵送散装品为 $0.1000\sim 0.1500\text{g}$)的乳化炸药试样,置于干燥的比色管中,用移液管准确加入异丙醇和苯(3:2)的混合液 10mL ,盖上塞子,用力振摇使乳化炸药全部溶解。待无机盐下沉后,取上层清液 $2\mu\text{L}$ 注入色谱仪,然后测其水分的峰高,在标准曲线上查得对应水分的质量。根据称取试样的质量,计算乳化炸药中水分的含量。

D 样品分析的精确度及重现性

近30年来,我国北京矿冶研究总院等单位利用这一方法对EL系列乳化炸药中水分含量进行了测定,其重现性是很好的,对样品分析的精确度多用标准偏差和变动系数表示,并且规定以分析11次的结果来计算。统计结果表明,该方法测定乳化炸药中水分含量的标准偏差和变动系数如表11-2所示。

表 11-2 水分测定的标准偏差和变动系数

序号	峰高/mm	绝对偏差	计 算	序号	峰高/mm	绝对偏差	计 算
1	107	-2	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}} = 1.14$ $\sigma\% = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100\% = 1.05\%$	7	109	0	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}} = 1.14$ $\sigma\% = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100\% = 1.05\%$
2	109	0		8	109	0	
3	108	-1		9	110	+1	
4	109	0		10	108	-1	
5	110	+1		11	108	-1	
6	107	-2					

E 溶剂与色谱条件的选择

a 溶剂

乳化炸药试样充分溶解与否对气相色谱测定的影响是十分重要的。实践表明,乳化炸药虽然能溶解在苯中,但由于水不能与苯互混,水常常被吸附在硝酸钠等无机盐上,使取样无法进行。加入一定量的异丙醇后,水、异丙醇和苯三者就形成了一个互溶的混合体系。加异丙醇还能加快溶解乳化炸药的速度,取样作水分分析时重现性好。在保证乳化炸药溶解的条件下,异丙醇的比例越大,三组分互溶越好,水分分布就越均匀,其测定结果也就越准确。实验确定异丙醇与苯的比例以3:2为宜,此时溶解度和稳定性均较好。

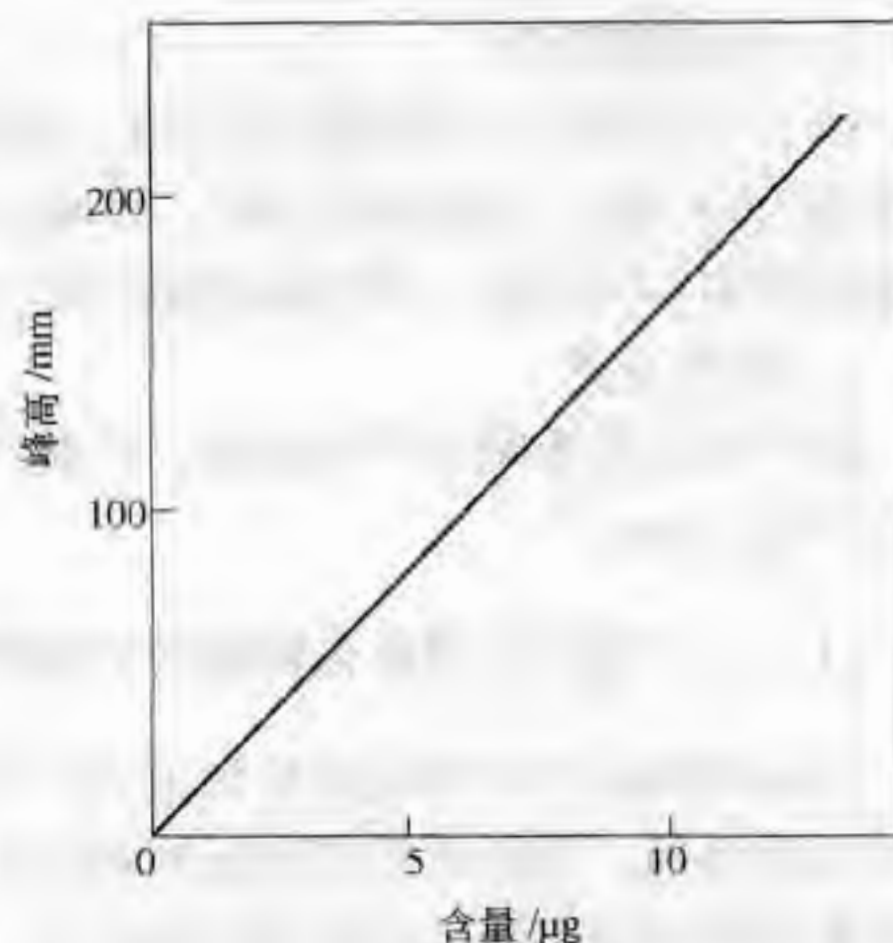


图 11-5 标准曲线

b 恒温箱温度

由于 GDX-105 对苯吸附力较强,柱温对苯出峰时间影响较大。柱温 155℃ 时,苯出峰时间为 3min 50s;柱温 130℃ 时,25min 后才出峰,拖尾也很长,故柱温不宜过低。综合考虑仪器和 GDX-105,将恒温箱温度选择为 155℃。

c 载气流速

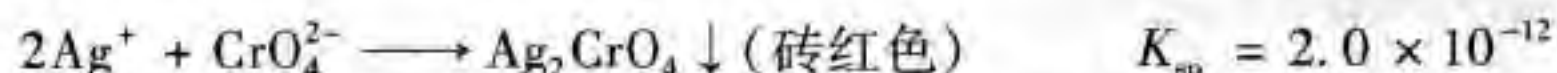
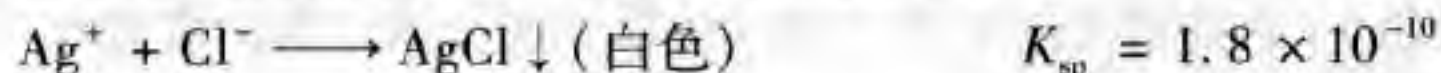
载气流速的影响不十分显著,但载气流速大,灵敏度有所降低。经实验确定,载气流速为 30mL/min。

11.2.5 煤矿许用乳化炸药中消焰剂的测定

为提高煤矿许用型乳化炸药的沼气安全性,通常在其配方中加入 NaCl 或 KCl 等惰性盐作为消焰剂,以降低爆热和阻断爆炸反应产物的自由基反应。但是消焰剂的加入会明显降低乳化炸药的爆轰性能和储存稳定性。因此,根据安全等级的不同,消焰剂的含量有着严格的要求。消焰剂的测定方法就显得非常重要,尤其是简便、快速、安全、准确的测定方法,对于煤矿许用型乳化炸药的研制和应用有着实际意义。本节介绍北京矿冶研究总院王肇中等人报道的消焰剂的测定方法。该方法完成一次分析所需时间仅需 1h,能及时反映产品配比,便于指导和监督产品质量,相对标准偏差为 0.18% ~ 1.31%。

11.2.5.1 测定原理

取一定量的乳化炸药,用有机溶剂稀释,加热、煮沸,使油膜破裂,再经水洗,油、水相分层,消焰剂进入到水相中。水相经处理,在中性或弱酸性条件下,以铬酸钾为指示剂,用硝酸银标准溶液滴定溶液中的 Cl^- ,其反应式如下:



由于 AgCl 的溶解度比 Ag_2CrO_4 小,根据分步沉淀的原理, AgCl 沉淀首先析出,随着滴定的进行, AgCl 沉淀不断析出, Cl^- 浓度相应地越来越小,当到达化学计量点附近时, Ag^+ 浓度迅速增大,稍过量 1 滴的硝酸银与铬酸钾生成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀,即为滴定终点。根据试样量、 AgNO_3 标准溶液的浓度和所消耗的体积,计算试样中消焰剂的含量。

11.2.5.2 分析步骤

称取煤矿许用乳化炸药试样 0.1 ~ 0.5g (称准至 0.0002g) 于 150mL 三角烧瓶中,加入 50 ~ 80mL 20% 乙醇溶液,水浴上加热至沸腾,并不停地搅拌 10min,使其破乳。待乙醇蒸发后,取下三角烧瓶,再加入适量水溶解其中的无机盐,冷却待用。配制溶液及实验用水均为蒸馏水。

将上述待用试样的 pH 值调节在 6.0 ~ 7.2 之间,加入 3 ~ 4 滴 5% K_2CrO_4 溶液作指示剂,在充分搅拌下,用 0.1mol/L 的 AgNO_3 标准溶液滴定至溶液呈砖红色。同时做空白试验。消焰剂的计算公式如下:

$$\text{消焰剂} = \frac{CVM}{1000G} \times 100\% \quad (11-13)$$

式中 C——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;

V——滴定消耗硝酸银标准溶液的体积, mL;

M ——炸药中消焰剂的摩尔质量, g/mol;

G ——炸药试样的质量, g。

11.2.5.3 试验条件的确定

A 溶剂的选择

煤矿许用乳化炸药在甲苯、石油醚、乙醇等有机溶剂作用下都可以破乳, 达到油相、水相分离的目的。但甲苯和石油醚均对人体健康有害, 而乙醇不仅无害, 而且易溶于水, 且与水形成低沸点的共溶物, 所以选择乙醇溶液作溶剂较好。

B 酸度的确定

由于 H_2CrO_4 的溶度积常数 (K_{sp}) 为 3.1×10^{-7} , 在酸性溶液中, CrO_4^{2-} 的浓度随酸度增大而减小, 滴定误差相应增大。鉴于此, 滴定不能在较强的酸性溶液中进行; 但是, 如果溶液中的碱性太强, Ag^+ 形成 $AgOH$ 沉淀后, 又立即转化成 Ag_2O 沉淀, 并且由于炸药水相中含有铵盐, 当 pH 值较高时, 有 NH_3 释出, 易形成 $Ag(NH_3)^+$ 及 $Ag(NH_3)_2^+$, 使 $AgCl$ 及 Ag_2CrO_4 的溶解度增大, 影响滴定结果。实验表明, pH 值在 6.0 ~ 7.2 为宜。

11.2.5.4 测试结果举例

按照上述实验方法, 对已知配方的三种煤矿许用乳化炸药进行测定。结果表明, 消焰剂的测定平均值和配方中消焰剂加入量是一致的。为了验证测定方法的重现性, 对其中的两种试样进行了 6 次重复测定, 统计计算出相对标准偏差, 结果见表 11-3。

表 11-3 样品分析精密度

样 品	1						2					
测定值/%	8.9	9.0	9.1	9.0	8.9	9.2	11.2	11.1	10.9	10.8	11.0	11.0
平均值/%	9.0						11.0					
相对标准偏差/%	1.31						0.18					

注: 两样品的配方值分别为 9.0% 和 11.0%。

11.2.6 乳化炸药组分的测试结果举例

11.2.6.1 LRZ 型乳化炸药组分的测定结果

LRZ 系列乳化炸药由复合油相和氧化剂水溶液乳化而成, 其中复合油相由 T-152、Span-80 乳化剂和复合蜡组成。LRZ-1 型乳化炸药配方为硝酸铵 (80.0 ± 1.0)%、水 (14.0 ± 0.5)%、复合油相 (6.0 ± 0.5)%, 各组分均为质量分数。各组分的测定结果列于表 11-4。从表 11-4 中数据可知, 硝酸铵、水和复合油相测得的平均结果与配方值相一致。

表 11-4 实验室研制的 LRZ-1 型乳化炸药测定结果 (质量分数)

序 号	硝酸铵/%	水/%	复合油相/%	序 号	硝酸铵/%	水/%	复合油相/%
1	80.28	14.22	5.47	6	79.96	14.42	5.60
2	80.16	14.42	5.54	7	80.27	14.42	5.51
3	80.45	14.33	5.50	8	79.99	14.46	5.56
4	80.32	14.40	5.45	平 均	80.23	14.36	5.52
5	80.40	14.22	5.56				

同时,对同一试样进行了8次重复测定,对各组分测得的平均值、标准偏差和相对标准偏差进行了统计分析,结果见表11-5。由表11-5可见,三种组分的精密度均较高,说明测试方法的重现性较好。

表 11-5 测定结果的偏差

组 分	平均值 (质量分数)/%	标准偏差 /%	相对标准偏差 /%	组 分	平均值 (质量分数)/%	标准偏差 /%	相对标准偏差 /%
硝酸铵	80.23	0.18	0.22	复合油相	5.52	0.05	0.90
水	14.36	0.09	0.66				

11.2.6.2 MRB 型乳化炸药组分的测定结果

MRB 型乳化炸药也由复合油相和氧化剂水相组成,其中复合油相有 T-152 乳化剂和复合蜡两个组成部分。试验发现,先用无水乙醇破乳,再用石油醚洗涤样品,最后再水洗,能够较好地分离水相和油相,从而提高测量的准确性。用该方法分析一些厂家生产的 MRB 型乳化炸药,得到了较好的效果。

MRB 型乳化炸药的配方为:硝酸铵 $(82.0 \pm 2.5)\%$ 、水 $(11.5 \pm 2.0)\%$ 、复合油相 $(6.5 \pm 1.0)\%$ 。用上述方法测定的结果列于表11-6。由表11-6中数据可见,测定结果与标准值配方非常接近。对同一试样进行6次重复测定,对各组分测得的平均值、标准偏差、相对标准偏差以及置信度为95%时的平均值的置信区间(表11-7)进行了分析。由表11-7可见,测得的三种组分的精密度均较好,质量法测定硝酸铵的精密度略优于容量法。

表 11-6 MRB 型乳化炸药的测定 (质量分数)

序 号	硝酸铵/%		水/%	复合油相/%
	容量法	质量法		
1	82.86	82.56	11.2	6.34
2	82.87	82.34	11.2	6.17
3	82.32	82.19	11.4	6.28
4	82.43	82.29	11.4	6.30
5	82.53	82.41	11.2	6.37
6	82.50	82.37	11.2	6.39

表 11-7 测量结果的偏差

组 分	分析法	平均值(质量分数)/%	标准偏差/%	相对标准偏差/%	置信区间/%
硝酸铵	容量法	82.58	0.23	0.28	82.58 ± 0.26
	质量法	82.36	0.12	0.15	82.36 ± 0.14
水		11.30	0.11	0.97	11.3 ± 0.13
复合油相		6.31	0.08	1.20	6.31 ± 0.09

分别采用容量法和质量法测定硝酸铵的结果,均准确可靠,两者各有其优点。质量法比较经济且结果略优于容量法,但耗时较长;容量法分析时间较短,但需配制多种溶液和标定标准溶液。对生产厂家来说,质量法可能更经济。

11.2.6.3 基础配方乳化炸药的组分测定结果

该实例对典型的基础配方的乳化炸药的组分进行定量分析,进一步对水相中的硝酸钠和乳化剂进行了测定,分析数据(质量分数)列于表11-8中。由于乳化炸药各组分的配方值不能代表其真实值,因此乳化炸药各组分的测定结果还不能确定误差大小。为了对分析结果的准确度进行评价,对硝酸铵和硝酸钠的测定做了回收实验,见表11-9。由此可以评定分析方法中硝酸铵和硝酸钠含量测定的可靠性和分析结果的准确度。

表 11-8 乳化炸药组分分析数据 (%)

序 号	硝酸铵	硝酸钠	水 分	乳化剂	油相及其他
1	67.66	11.83	13.44		
2	67.38	11.93	13.42		
3	67.41	11.98	13.42		
4	67.58	12.08	13.04		
5	67.34	11.92	13.10		
6	67.52	12.06	13.10	1.82	5.50
7	67.42	12.17	13.11	1.63	5.67
8	67.22	12.12	13.11	1.74	5.81
9	67.28	12.06	13.11	1.86	5.69
10	67.56	11.95	13.11	1.80	5.58
11	67.28	12.08	13.53	1.66	5.45
12	67.32	12.04	13.10	1.83	5.71
平均值	67.41	12.02	13.21	1.76	5.63
标准偏差	0.151	0.097	0.205	0.089	0.126
变异系数	0.22	0.81	1.55	5.06	2.24
置信区间	67.41 ± 0.10	12.02 ± 0.06	13.21 ± 0.19	1.76 ± 0.08	5.63 ± 0.12
配方值	68.75	12	11	1.5	5.05

注:置信区间取 $\alpha = 0.05$ 。

表 11-9 硝酸铵和硝酸钠回收实验情况 (%)

样 品	分析物质	空白试验值 (质量分数)	质量回收百分率			
			1	2	3	4
1 号	硝酸铵	67.32	99.39	99.19	99.35	99.20
1 号	硝酸钠	12.06	99.46	99.51		99.50
2 号	硝酸铵	67.83	99.36	99.69	99.38	99.35
2 号	硝酸钠	12.17	99.58	99.69	99.64	100.38

乳化炸药各组分分析结果的精密度分别以绝对偏差和相对偏差表示,其中,硝酸铵的相对偏差为0.18%,硝酸钠为0.67%,水分为1.28%,Span-80为3.98%,油相及其他为1.78%。

11.2.6.4 岩石粉状乳化炸药的组分测定

粉状乳化炸药组分的测定方法与膏状乳化炸药相同。由于粉状乳化炸药在工业生产过程中，是由乳胶基质通过喷雾干燥形成的，在此过程中水分有损失，因此产品组分的测定结果与配方有差别，且受工艺的影响，相同的配方其水含量也不尽相同。以两个厂家生产的岩石粉状乳化炸药为例，投料配方均为水：硝酸铵：复合油相 = 4：91：6，经测定水分分别为 2.10%、2.60%。硝酸铵和复合油相的测定结果列于表 11-10。通过对测定结果的误差分析和硝酸铵的回收率测定，表明所用的组分分析方法具有较高的精密度和准确度，而且具有简便、快速的优点。

表 11-10 岩石粉状乳化炸药的组分（质量分数）分析数据 （%）

项 目	1 号样(鉴定检验样品)		2 号样(试生产样品)		项 目	1 号样(鉴定检验样品)		2 号样(试生产样品)	
	硝酸铵	复合油相	硝酸铵	复合油相		硝酸铵	复合油相	硝酸铵	复合油相
配方值	91.84	6.06	91.37	6.02	测定值	91.81	6.09	90.94	6.46
测定值	91.76	6.14	90.97	6.43	平均值	91.77	6.13	90.95	6.45
	91.81	6.09	90.90	6.50	标准偏差	0.056	0.053	0.079	0.079
	91.83	6.07	90.92	6.48	平均值置信 区间（置信 度为 95%）	91.77 ± 0.06	6.13 ± 0.08	90.95 ± 0.08	6.45 ± 0.08
	91.69	6.21	91.09	6.31					
	91.74	6.16	90.86	6.54					

注：由于工业化生产的岩石粉状乳化炸药受投料的准确性及原材料硝酸铵的纯度等因素影响，组分的配方值与真实值不一定相同，且经过喷雾干燥后水分含量已经发生变化，因此表中配方值为通过测定的水分含量计算得出的。

测定硝酸铵时，样品质量很小，仅为 0.25 ~ 0.30g，目的是要保证试样溶液破乳后油、水分离效果好，而且不必稀释就可以直接测定，以减小误差，此时消耗滴定剂氢氧化钠标准溶液体积控制在 30mL 左右，可以使测量体积的相对误差小于 0.1%。由于岩石粉状乳化炸药同样具有油包水型微观结构，具有高度的均一性，因此即使样品质量很小也不会影响其代表性。

11.3 密度的测定

所谓乳化炸药的密度通常有三种不同的表示方法，即散装成品的密度、小直径乳化炸药药卷的炸药密度和炮孔装药密度。这三种炸药密度对炸药生产和矿岩爆破作业都有着实际意义。因此，乳化炸药密度的测定方法也就有下列三种。

11.3.1 散装成品乳化炸药密度的测定

11.3.1.1 基本原理

由于乳化炸药是油包水型乳胶体，不溶解于水，称取一定质量的乳化炸药成品，放入一定体积的水中，根据乳化炸药浸水前后水的体积之变化，就可以确定被测炸药的密度。

11.3.1.2 仪器与材料

托盘天平一台, 500mL 玻璃量筒一只 (分度值为 5mL), 塑料薄膜若干, 薄型小刀一把。

11.3.1.3 操作步骤

将 250 ~ 300mL 干净水倒入 500mL 量筒中, 然后称取欲测乳化炸药 $50 \pm 0.5\text{g}$, 缓慢地将称取的炸药放入量筒的水中 (注意: 筒壁上不允许粘有炸药, 允许用塑料薄膜作衬垫, 一起放入水中), 轻轻振动量筒, 使炸药表面吸附的气泡排出, 待水面上升平稳后读取刻度, 准确至 2.5mL, 此体积增加数即为被测乳化炸药的体积, 从而可按式 (11-14) 计算出炸药的密度。

$$\rho = W / (V_2 - V_1) \quad (11-14)$$

式中 ρ ——乳化炸药的密度, g/cm^3 ;

W ——所称取的乳化炸药质量, g;

V_1 ——未放入炸药时水的体积, cm^3 ;

V_2 ——放入炸药后水的体积, cm^3 。

应该指出, 由于乳化炸药的外观呈脂膏状, 对木、陶瓷、矿岩等有相当强的附着力和易发生形变等特点, 因此在乳化炸药的密度测定中, 使用的刀具要尽可能地薄, 动作要仔细, 以避免药体受压变形和附着损失。

上述方法被称作量筒法, 也可以用于塑料薄膜包装的乳化炸药, 并作为塑料薄膜包装药卷的仲裁法。如果乳化炸药的黏稠度较小, 换言之流变性较大, 也可以采用密度杯法。其原理为, 在已知容积的密度杯内装满炸药, 用天平称量, 炸药质量除以密度杯容积所得的值, 即为炸药的密度。具体操作为, 用天平称量空密度杯, 精确至 0.5g, 在称量后的密度杯中装满乳化炸药, 刮平, 称其质量, 精确至 0.5g。结果按式 (11-15) 表述:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (11-15)$$

式中 ρ ——炸药密度, g/cm^3 ;

m_2 ——装满炸药后密度杯的质量, g;

m_1 ——空密度杯的质量, g;

V ——密度杯容积, cm^3 。

所得结果应保留两位小数, 进行两次平行测定, 取其算术平均值。

11.3.2 药卷装成品乳化炸药密度的测定

11.3.2.1 基本原理

小直径药卷品乳化炸药的密度通常是指炸药药卷的密度, 因此称量被测药卷的质量, 然后再测得炸药药卷的体积, 二者之比即为药卷的密度。

11.3.2.2 仪器

工业天平一台 (感度为 0.5g), 钢板尺一把 (分度值为 0.1cm)。

11.3.2.3 操作步骤

用工业天平称取药卷的质量，并用钢板尺测量药卷的平均直径和长度（长度从药卷一端的凹处至另一端的凹处计算），精确至 0.1cm。

药卷密度可按下式计算：

$$\rho = \frac{4W}{\pi D^2 L} \quad (11-16)$$

式中 ρ ——药卷密度，g/cm³；

W ——药卷质量，g；

D ——药卷直径，cm；

L ——药卷长度，cm。

也可以沿药卷中心轴线方向将药卷皮剖开，取出炸药，用直尺测包装皮中段的周长，结合药卷的长度，进而计算出药卷的密度。

一般地说，按式（11-16）计算密度比较费事，对于某一具体规格（如 $\phi 32\text{mm}$ ）的药卷来说，有人提出可用如下公式进行简易计算：

$$\rho = 1 - \frac{L - W - K}{2} \times 0.01 \quad (11-17)$$

式中 W ——药卷质量，g；

L ——药卷长度，mm；

K ——常数。对于直径 32mm，药量 150g 的药卷来说， K 等于 37。

式（11-17）是从实践中总结提出的，对指导工厂生产、保证产品质量有积极作用。从表 11-11、表 11-12 和表 11-13 中的数据，可以看出简易计算式（11-17）的由来和使用可靠性。

表 11-11 炸药密度为 1g/cm³ 时的药卷长度与质量的差值^①

药卷长度 L/mm	药卷质量 W/g	$L-W$	药卷长度 L/mm	药卷质量 W/g	$L-W$
192	154.4	37.6	189	152.0	37.0
191	153.6	37.4			

①药卷直径 32mm。

表 11-12 药卷长度和质量的差值与炸药密度的关系^①

药卷长度 L/mm	药卷质量 W/g	$L-W$	$L-W-37$	密度 $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (按式 (11-17) 计算得出)	药卷长度 L/mm	药卷质量 W/g	$L-W$	$L-W-37$	密度 $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (按式 (11-17) 计算得出)
193	150	43	6	0.970	184	149	35	-2	1.010
190	149	41	4	0.980	186	152	34	-3	1.015
191	152	39	2	0.990	187	152	35	-2	1.010
192	153	39	2	0.990	183	152	33	-4	1.020

①药卷直径 32mm。

表 11-13 两种计算结果的比较

药卷长度 L/mm	药卷质量 W/g	密度 $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		误差	药卷长度 L/mm	药卷质量 W/g	密度 $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		误差
		$\frac{4W}{\pi D^2 L} \times 1000$	$1 - \frac{L - W - K}{2} \times 0.01$				$\frac{4W}{\pi D^2 L} \times 1000$	$1 - \frac{L - W - K}{2} \times 0.01$	
174	148	1.057	1.055	-0.002	187	152	1.010	1.010	0
175	151	1.072	1.070	-0.002	183	150	1.019	1.020	+0.001
177	148	1.039	1.040	+0.001	189	152	1.000	1.000	0
179	151	1.048	1.045	-0.003	191	154	1.002	1.000	-0.002
180	152	1.050	1.045	-0.005	194	151	0.967	0.970	+0.003
184	149	1.006	1.010	+0.004	198	153	0.960	0.960	0
186	152	1.016	1.015	-0.001	200	152	0.945	0.945	0

11.3.3 炮孔装药密度的确定

在爆破作业中,炮孔的实际直径一般是难以确定的,因此所谓炮孔装药密度通常是指每单位标称炮孔体积的装药质量,以 kg/dm^3 表示。不言而喻,只要知道被测炮孔的连续装药的总量,再测出炮孔中的装药高度,就不难计算出被测炮孔的装药密度。由于名义上的炮孔体积要比真实体积小,所以用这种方法确定的炮孔装药密度比炮孔内实际装药密度大一些,对于露天大直径深孔一般大 6% 左右,水平炮孔通常大 2% 左右。对于确定的矿岩和钻头来说,炮孔的直径是一定的,这样就可以很方便地用线装药密度,即每米炮孔装药量来表示炮孔装药密度。

实践表明,影响炮孔装药密度的主要因素是:炸药的形态与包装,炸药的装填方式。一般地说,乳化炸药具有良好的流变特性,当以散装品应用时,能较好地密实充填炮孔,获得较高的炮孔装药密度,特别是使用机械化装药时尤其如此,其炮孔装药密度可达 $1.3 \sim 1.5 \text{g}/\text{cm}^3$ 。当以药卷品使用时,炮孔装药密度就相应变小。用手工炮棍装填时,其装药密度一般为 $0.9 \sim 1.2 \text{g}/\text{cm}^3$ 。用药卷装药器装药时,其装药密度也可达到 $1.4 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

尚应指出,为了有效地克服抵抗线和获得较好的破碎块度,炮孔底部的每米装药量应比柱部大 2.0 ~ 2.7 倍,因此在台阶爆破中炮孔柱部经常过量装药。鉴于此,在台阶爆破中采用高体积威力的散装乳化炸药或使用装药车装药来提高炮孔底部的装药密度是十分重要的,而柱部装药则可采用低密度低威力的乳胶铵油炸药掺和产品,以使有限的炮孔空间获得更好的利用。

11.4 黏度和流变性的测定

黏度是评价乳化炸药稳定性的重要参数之一,通过黏度的测定还可以研究确定乳化炸药的流变特性。一般地说,乳化液的黏度是由内相粒子的分散大小和外相的黏度所决定的。从实用的观点看,当我们需要得到不同黏稠度的乳化炸药时,就需要通过选用不同的油相材料及其搭配。当外相材料已经确定的情况下,影响乳化炸药黏度的因素主要是分散相粒子的大小。分散相的粒子越小,则乳化炸药的黏度也会增大。

11.4.1 黏度测定方法的分类

P. 比彻在《乳化液理论与实践》一书中指出,测定液体或塑性流体的黏度有三种基

本方法和设备：

- (1) 使液体或塑性流体自一毛细管或小孔流过。毛细管黏度计、恩氏黏度计等均属此类；
- (2) 旋转法。各种型号的旋转黏度计均在此列；
- (3) 堕球、堕针、升泡法等。属于前者的有落球黏度计、滚球黏度计和针入度黏度计等。

在工业中所用的各种黏度测定方法不外乎这三种基本方式的变形，应该说只要选用合适，每一种方法都是非常有效的。就乳化炸药来说，根据已有的实践，著者以为选用旋转法和堕球法比较合适。对于那种不粘手的弹塑性的乳化炸药可采用堕针法，以下两节分别介绍旋转法和堕球法。

11.4.2 旋转法

11.4.2.1 基本原理

本项测定选用我国成都仪器厂生产的 NXS-11 型旋转黏度计或者其他型号的旋转黏度计。被测乳化炸药充满在两同心圆筒间隙中。当内筒旋转时，内筒表面受到乳化炸药胶体内分子摩擦阻力，在内筒转轴上产生一扭力矩，转轴夹持在上方测量头连接头上。测量头由度盘指针、同步电机、扭力弹簧游丝、变速齿轮等部件组成。当电机旋转时，通过变速齿轮带动转轴及内转筒旋转。由于电机定子与测量扭矩的弹簧游丝同轴，定子也可转动，因此当内转筒受到乳化炸药的摩擦阻力时，电机转子所受扭力负荷必然反映到定子上面使弹簧游丝转动一定的转角，至力矩平衡。用度盘和指针表示转角大小即可算出黏度值。测量结果一般用厘泊（cP）或泊（P）表示。

11.4.2.2 仪器

布鲁克菲尔德（Brookfield）型同步黏度计（见图 11-6）、NXS-11 型旋转黏度计（见图 11-7）。前者的特点之一是被测的对象（如乳化炸药）不需要特制的盛器，测量结果准确可

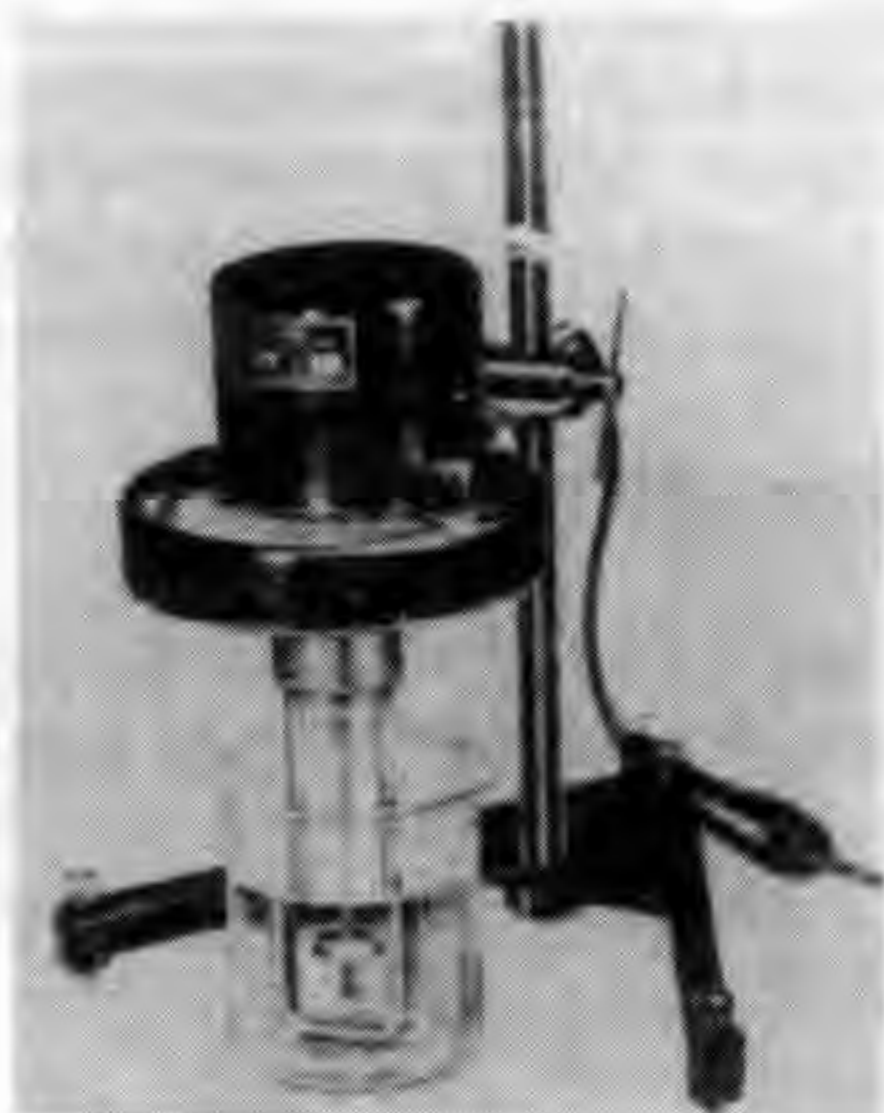


图 11-6 布鲁克菲尔德型同步黏度计



图 11-7 NXS-11 型旋转黏度计

靠。后者的测量范围更宽，在 $5 \sim 1.78 \times 10^7 \text{ cP}$ 范围 ($1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)，其测量精度为 $\pm 1\%$ 。

11.4.2.3 测定步骤

现以使用 NXS-11 型旋转黏度计为例说明，其测定步骤是：(1) 选定测量系统；(2) 调节底座水平度；(3) 按规定用量将试样置于外筒中。最好是在温度稍高时，将试样置于外筒中，也可使用玻璃棒将药体压实；(4) 安装内筒及测量系统，内转筒一定要完全浸没于药体中；(5) 把测量头的旋钮由“制动”反时针旋向“工作”，使测量头内部机构恢复活动状态，准备测量；(6) 为使物料温度与测量系统一致，一般需将仪器和乳化炸药试样同时预热 30min；(7) 开启电源，按动电源开关，调整零点，接着选定转速，即可进行测量读数。根据仪器常数表，并按下式计算被测乳化炸药的黏度值：

$$\eta = ka \quad (11-18)$$

式中 η ——被测体系的黏度；
 k ——仪器常数；
 a ——刻度读数。

11.4.3 堕球法

堕球法的基本依据是斯托克斯 (Stokes) 定律，即

$$\eta = 2r^2g(d_1 - d_2)/gv \quad (11-19)$$

式中 η ——与式 (11-18) 同；
 r ——球的半径；
 d_1 ——球的密度；
 v ——球的下落速度；
 d_2 ——被测体系的密度；
 g ——重力加速度。

由式 (11-19) 可知，对于给定的仪器而言，测得球体在被测流体（如液体、乳化液）中的下落速度，就可以求算出被测流体的黏度。

在实施该方法时，可以选用如图 11-8 所示的霍泼莱 (Hoeppler) 黏度计或其他型号的黏度计，比较准确地测得乳化炸药的黏度。但是乳化炸药日常检验中，也可根据已定的乳化炸药配方和生产工艺，选择质量合适的钢球，然后在相同的条件下，比较测试钢球在标准试样和被测试样中的下落速度，就可以相对知晓被测乳化炸药的黏度。实践表明，用这种测试方法指导乳化炸药的生产是可行的。

11.4.4 流变性的测试

乳化炸药流变学基础研究和流变参数的测

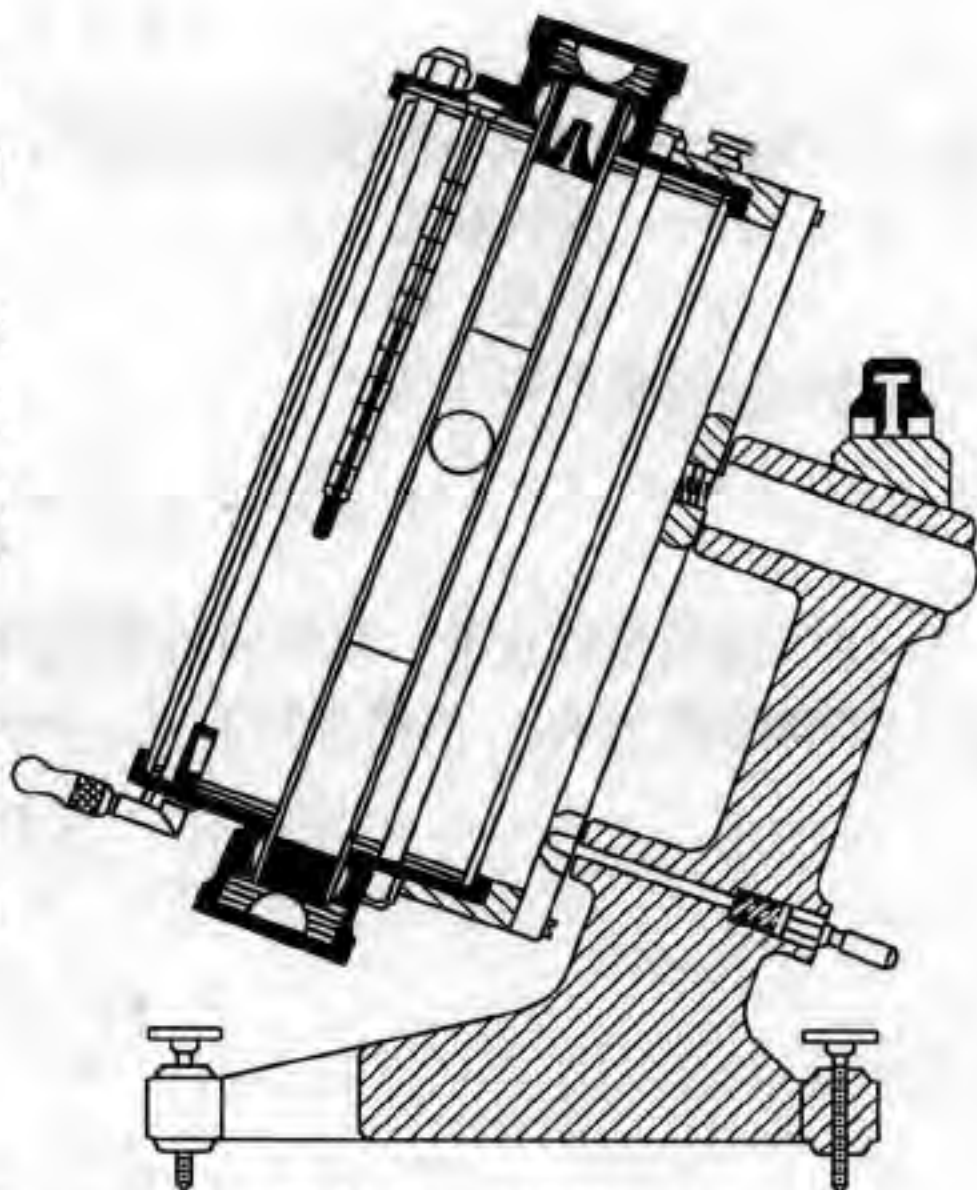


图 11-8 滚球黏度计

定,关系着乳化工艺的剪切、泵送及液压装药等设备的设计和制造,也影响着乳化炸药的应用。例如,在设计乳化器的搅拌桨和冷却机、敏化机时,由功率 $N = k_N \rho n^3 d^5 = f(Re)$ 和 $Re = \rho n d^2 / \eta_R$ 可知,在其他条件确定的情况下,依据乳胶基质的塑性黏度 η_R ,便可进行设备电机功率的设计;关于装药机、泵送系统的设计,泵送压力是由物料在泵的下行管路中流动时产生的阻力所决定的,剪切应力与管路的几何参数和压降的关系为 $\tau = r \Delta p / 2L$,确定剪切应力就可以进行泵送系统的设计。

乳化炸药的流变特性属于非牛顿型流体范畴,而绝大部分测量仪器仅能测定牛顿型流体的黏度。普通黏度计测试的黏度数值为表观黏度 η_a ,它不能反映出乳化炸药基质的流变特性,而塑性黏度 η_R 值恰好表现其流变特性。周向群等人利用 L-90 流变仪对乳化炸药流变特性进行了测试,在此对该测试方法作一介绍。

11.4.4.1 测试原理

流变仪测试原理如图 11-9 所示。

假设离转动轴线 r 处的流体线速度为 v ,角速度为 ω ,速度梯度为 D ,则

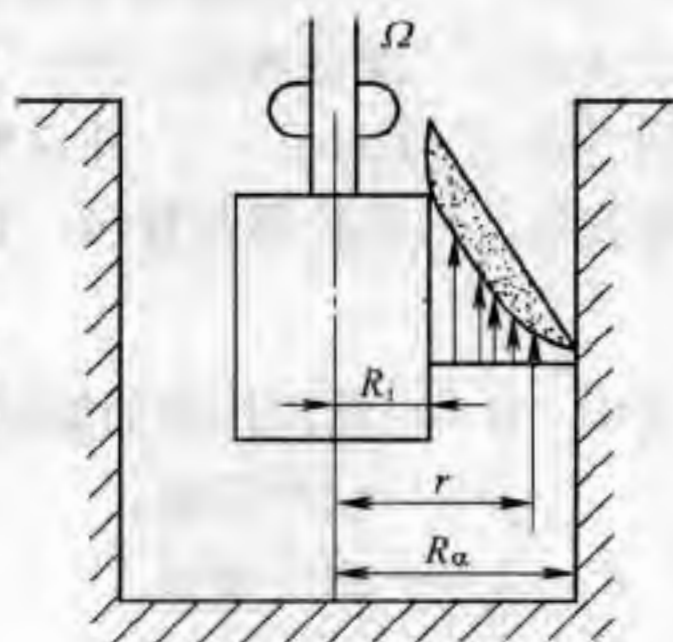


图 11-9 测试原理图

$$D = \frac{dv}{dr} = \frac{d(r\omega)}{dr} = \frac{\omega dr}{dr} + \frac{r d\omega}{dr} = \omega + r \frac{d\omega}{dr} \quad (11-20)$$

由式 (11-20) 可知,半径方向上的速度梯度由两项组成,第 1 项表示以同一角速度 ω 转动的流体,由于 r 不同而产生的速度梯度不同。该项不会使流层之间有相对滑动,因而对黏滞效应无贡献,即不产生任何黏性阻力;对黏滞效应起作用的是第 2 项,半径 r 处流体的黏滞力 f 为:

$$f = \eta \cdot r \cdot \frac{d\omega}{dr} \cdot 2\pi r h \quad (11-21)$$

式中 $2\pi r h$ ——起剪切作用的有效面积;

h ——转筒长度;

η ——黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

此时黏滞阻力矩 T 为

$$T = f \cdot r = \eta \cdot r \frac{d\omega}{dr} \cdot 2\pi r h \cdot r = 2\pi h \eta r^3 \frac{d\omega}{dr} \quad (11-22)$$

由于外筒是静止的,且外筒内壁的液体与筒壁无滑动,故角速度 $\omega = 0$ 。内筒是转动的,其角速度为 Ω_1 ,内筒半径为 R_i ,外筒半径为 R_a ,将式 (11-22) 分离变量并积分得:

$$\begin{aligned} \frac{T dr}{r^3} &= 2\pi h \eta d\omega \\ T \int_{R_i}^{R_a} \frac{dr}{r^3} &= 2\pi h \eta \int_{\Omega_1}^0 d\omega \\ T \left(\frac{1}{R_i^2} - \frac{1}{R_a^2} \right) &= 4\pi h \eta \Omega_1 \end{aligned} \quad (11-23)$$

当圆筒内的液体随转筒一起转动, 达到稳定状态时, 黏滞阻力矩与电机壳体上的游丝扭矩 M 平衡, 即 $T = M$, 则

$$\eta = \frac{M}{4\pi h\Omega} \left(\frac{1}{R_i^2} - \frac{1}{R_a^2} \right) \quad (11-24)$$

式中, $\Omega = \Omega_1$ 。

整理式 (11-24) 得:

$$\frac{M}{2\pi h R_i^2} = \eta \frac{2\Omega}{1 - \frac{R_i^2}{R_a^2}}$$

则剪切应力

$$\tau = \frac{M}{2\pi h R_i^2} \quad (11-25)$$

剪切速率

$$D = \frac{2\Omega}{1 - \frac{R_i^2}{R_a^2}} \quad (11-26)$$

式 (11-25) 和式 (11-26) 中, 只有 M , Ω 是不定值, M 是电机壳体上的游丝扭矩, 与刻度盘读数相对应通过变换角速度 (与转速对应), 同时由刻度盘读出相应数值 M , 就可以连续地测定剪切速率 D 和剪切应力 τ , 以此反映非牛顿型流体的流变特性。

11.4.4.2 测试步骤和结果举例

A 测试步骤

安装控温装置; 把被测乳胶基质放入测试容器中, 并放在仪器托架上准备测试; 选择、安装转筒和减速器, 转筒浸入流体直到完全浸没; 启动电机, 转筒从开始晃动直到对准中心为止, 当指针稳定后即可读数。如果读数小于 10 格时, 则应提高一档剪切速率或调换转筒。

B 试验数据及结果分析

试验数据见表 11-14。

表 11-14 剪切速率和剪切应力的试验数据

流变参数	温度/℃	试 验 数 据									
刻度值 A /格	100	14	15	15	16	16	16	17	17	18	19
	85	17	18	20	22	23	25	26	27	29	31
	60	28	30	32	34	36	38	40	42	45	47
剪切速率 D/s^{-1}		0.18	0.35	0.53	0.70	0.88	1.06	1.23	1.40	1.60	1.80
剪切应力 τ /Pa	100	24.6	26.4	26.4	28.2	28.2	28.2	29.9	29.9	31.7	33.4
	85	29.9	31.7	35.2	39.8	40.5	44.0	45.8	47.5	51.0	54.6
	60	49.3	52.8	56.3	59.8	63.4	66.9	70.4	73.9	79.2	82.7

注: A 为根据游丝扭矩而设计的刻度分值, 范围为 1~100 格。

业已知道, 乳胶基质属于非牛顿型流体中的塑性流体 (宾汉姆流体), 如图 11-10 所示。

式 (11-27) 表示乳胶基质的流动曲线:

$$\eta_{\alpha} = \frac{\eta_R}{1 - (f_y/\tau)} = \frac{(\tau - f_y)/D}{1 - (f_y/\tau)} \quad (11-27)$$

式中 η_{α} ——表观黏度 (非牛顿性黏度);
 η_R ——塑性黏度;
 f_y ——屈服值。

不同温度下, 上述受试乳胶基质的流变学参数见表 11-15。可由表 11-14、图 11-10 计算求出 $\eta_R = (0.02 \sim 0.80) \eta_{\alpha}$ 。

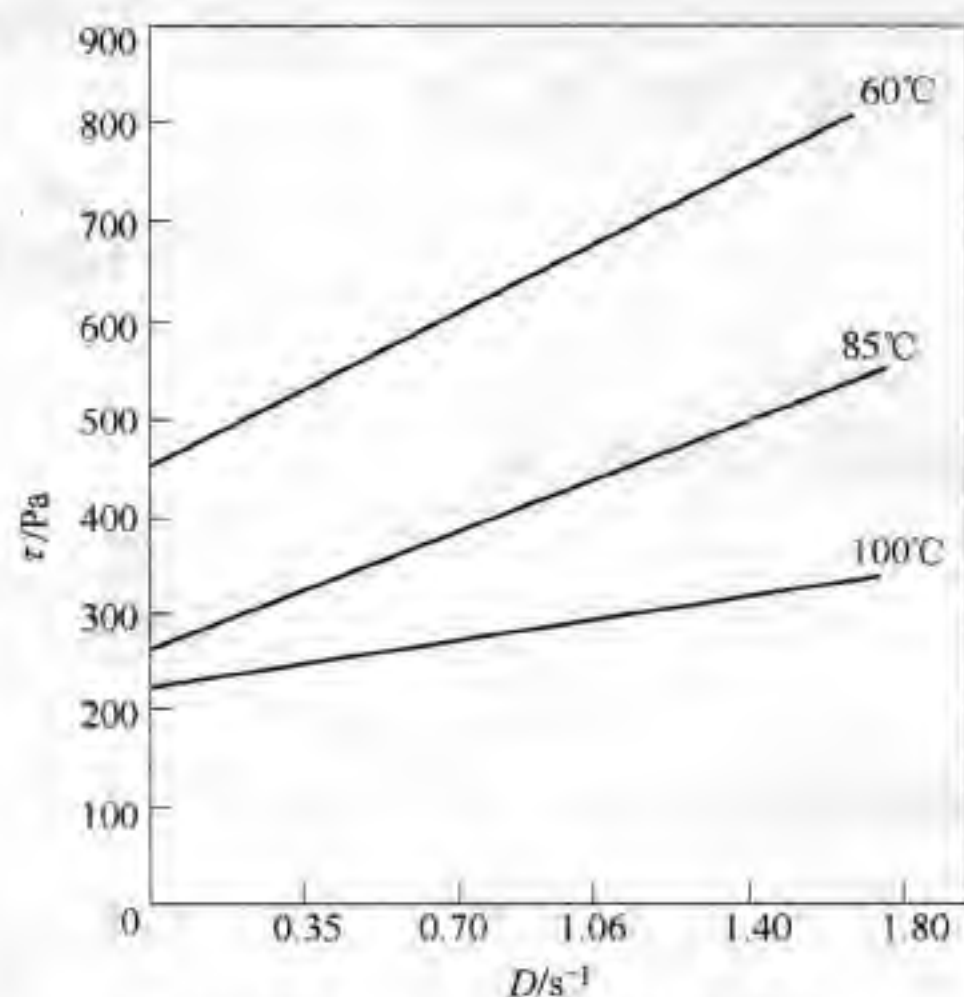


图 11-10 乳化炸药基质的流动曲线

表 11-15 乳化炸药基质的流变学参数

温度/℃	100	85	60	温度/℃	100	85	60
屈服值 f_y /Pa	24.0	27.0	46.0	塑性黏度 η_R /Pa·s	50.0	152.8	301.1

测试结果表明, 乳化炸药基质的黏塑特性表现为: 随着温度降低, 屈服值升高, 塑性黏度值增大; 同一温度下, 受不同剪力作用其塑性黏度值表现一致。当剪切应力 τ 小于屈服值时, 乳化炸药基质不能流动, 表现出塑性; 当剪切应力 τ 大于其屈服值时, 乳化炸药基质可以流动, 表现出流动性。

11.5 粒子大小及其分布的观测

在乳化液的发展过程中, 人们对其分散相的粒子与分布进行了相当多的研究, 提出了许多观测方法。概括起来大致有: 显微镜下直接观察或显微照相法、沉降法、光散射法、透射法和仪器计数法等。这些观测方法对乳化炸药基质粒子大小及其分布的观测基本上是适用的, 只是由于乳化炸药在常温下是一种油包水型的脂膏体, 应该根据其稠厚的具体特点, 对试样进行必要的稀释准备, 以符合定量观测粒子的需要。这里首先叙述的是著者和同事们观测 EL 系列乳化炸药的实践, 也同时介绍了国内外有关学者的观测技术。

11.5.1 试样的制备

将标准载物片和盖玻片用自来水冲洗干净, 放入广口瓶中, 加满 3% ~ 5% 稀盐酸酒精溶液, 浸泡去污大约 1h, 随后取出放入另一广口瓶内, 并加满无水酒精 (或工业酒精) 浸泡, 使玻璃片彻底脱脂后取出, 用蒸馏水冲洗和擦干, 在酒精灯上烘干, 并在空气中摇动几次使玻璃片温度降至常温。取少量乳化炸药基质放在干净载物片上, 然后用毛细滴管滴入 1 ~ 2 滴高黏度的白油 (稀释倍数大约 10 ~ 20 倍), 随后用小玻璃棒轻轻搅动, 盖上

盖玻片放到显微镜下进行观测。

另一种准备试样的方法是，取少量乳化炸药基质放在已处理好的干净载物片一端上，然后用厚盖玻片以 60° 角度迅速而均匀地拉推乳胶，使乳胶直接涂在载物片上，涂得越薄越好。这种准备试样的方法比较简单，获得的涂覆玻片也能看清乳胶粒子形态和原有的排列组合。但是由于乳胶体未经稀释，粒子重叠现象严重，测量粒子大小和分布比较困难。一般地说，如此准备的试样玻片在试验调配中观测乳胶粒子的形态还是可行的。

11.5.2 显微镜观测法

该法用光学显微镜透射法观测乳化炸药基质粒子大小，借助测微尺判断基本粒子的大小及分布，通过自动照相系统获得透光照片，是比较简便的一种方法，具有很强的实用性。通常采用 Nu 型光学显微镜 ($400\times$, $800\times$) 或 XPG-1 型光学显微镜 ($450\times$, $800\times$, $1000\times$) 都能清楚地观测到乳胶粒子大小及其分布情况。

先把制备好的试样制片（用稀释法制备）放入显微镜下，调节聚光圈和焦距，移动载物片，找好视域，就可以看到分散好的乳胶粒子形态。同时也可以利用显微测微尺测量粒子大小，以及用计数器来计数粒子大小分级。该法能够观测大约十个视域（计数为 500 个粒子以上），并统计出分布和分级百分数。因 Nu 型光学显微镜自带照相机，也可以直接拍摄不同放大倍数的粒子形态和分布。一般地说，用稀释制片法观测乳胶粒子形态，结构清晰完整，分散度均匀，测量粒子大小与确定粒子分级比较方便。但是，由于该法测微尺比较大，难以准确测量极微小粒子，大多数靠人工目估，所以只能得到近似结果。总的来说，该方法最大的不可靠性在于观测视域的选择及计数和测量上人为的经验误差。

例如，舒清利用该方法观测了连续改变乳化剂的用量制成的乳胶体的粒子特征，包括乳化剂用量不足乳化不完全和乳胶体破乳后的析晶状态。实验中，固定水相和油相，改变乳化剂的浓度，制成不同的乳化液进行分析。

徐国财利用西德 leitz 生产的 ORThPLAN 型多用显微镜对乳化炸药的基本粒子进行了显微观察。其具体的做法是，将一定质量的乳化炸药分散于有机溶剂中，滴一滴在洁净的载物片上，盖上盖玻片，压实，置于载物台上观察；在显微镜下选择出典型的乳化炸药的基本粒子视域，划出几个不同粒径区间的粒级，记录每一粒级中的粒子个数；利用 135 型相机进行单偏光拍照，获得乳化炸药基本粒子的放大 400×0.32 倍的底片，最后得到放大 400 倍的基本粒子照片。分别测试了环己烷、液体石蜡、苯等几种有机溶剂为分散剂的乳化炸药基本粒子的大小及分布。结果表明（见表 8-12），环己烷的分散效果比较好。这是由于同一种乳化炸药在环己烷和液体石蜡中，前者基本粒子比较小，后者稍大；而且乳化炸药在环己烷中分散，粒子大小与分散时间几乎没有关系。这可能与分散剂和乳化炸药的油相材料的相互作用有关，通过红外光谱分析分散介质的组成证实了这点。

如果研究开发出针对乳胶体这种特殊结构的分析软件，将在金相分析领域中广泛应用的图像分析系统，移植到乳化炸药基本粒子的观察实验中，将能提高观测结果的准确度和精确度。

11.5.3 TAS 自动图像分析仪测量法

将已经制备好的试样放入显微镜下，调节光圈和焦距，并找好视域，然后用 TAS 自动图像分析仪进行处理。

TAS 自动图像分析仪的功能是将显微镜（400×，800×）观测到的透射和反射信号送到电视摄像机上，然后经过图像分析系统，把图像显示在监视器和工作荧光屏上，并由电子计算机根据指令（软件）控制图像分析系统选择所需要的相和区域，而进行各种信息的分析和处理，并控制样品台自动移动，最后把所得的各种信息（粒子形态、粒子大小、粒子分级等）显示在荧光屏上，同时在打印机上打出乳胶粒子的粒度分级百分数。

TAS 自动图像分析仪是把二维图像上观察到的几何形态进行定量测量，用电子计算机控制的相鉴别系统来识别粒子大小和粒度分级的。为了提高其鉴别能力必须把试样稀释成非常均匀的分散状态。实践证明，图像分析仪测量结果的可靠性在很大程度上取决于试样制片技术的好坏，以及显微镜系统和相鉴别系统的调整。

与普通光学显微镜相比，该仪器测量精确，速度快，重现性好，能准确地提供所需数据。

11.5.4 离心浊度计测量法

该方法的基本原理是通过重力或离心力使乳胶粒子分离沉降，然后用光透过法测定透过光的强度，从而计算出乳胶粒子的大小及其分布。测量使用的仪器是 SA-CP2 型离心沉降式粒度分布测定仪或其他型号测定仪。该仪器的测量范围大致为 0.1 ~ 150μm，其结构如图 11-11 所示。

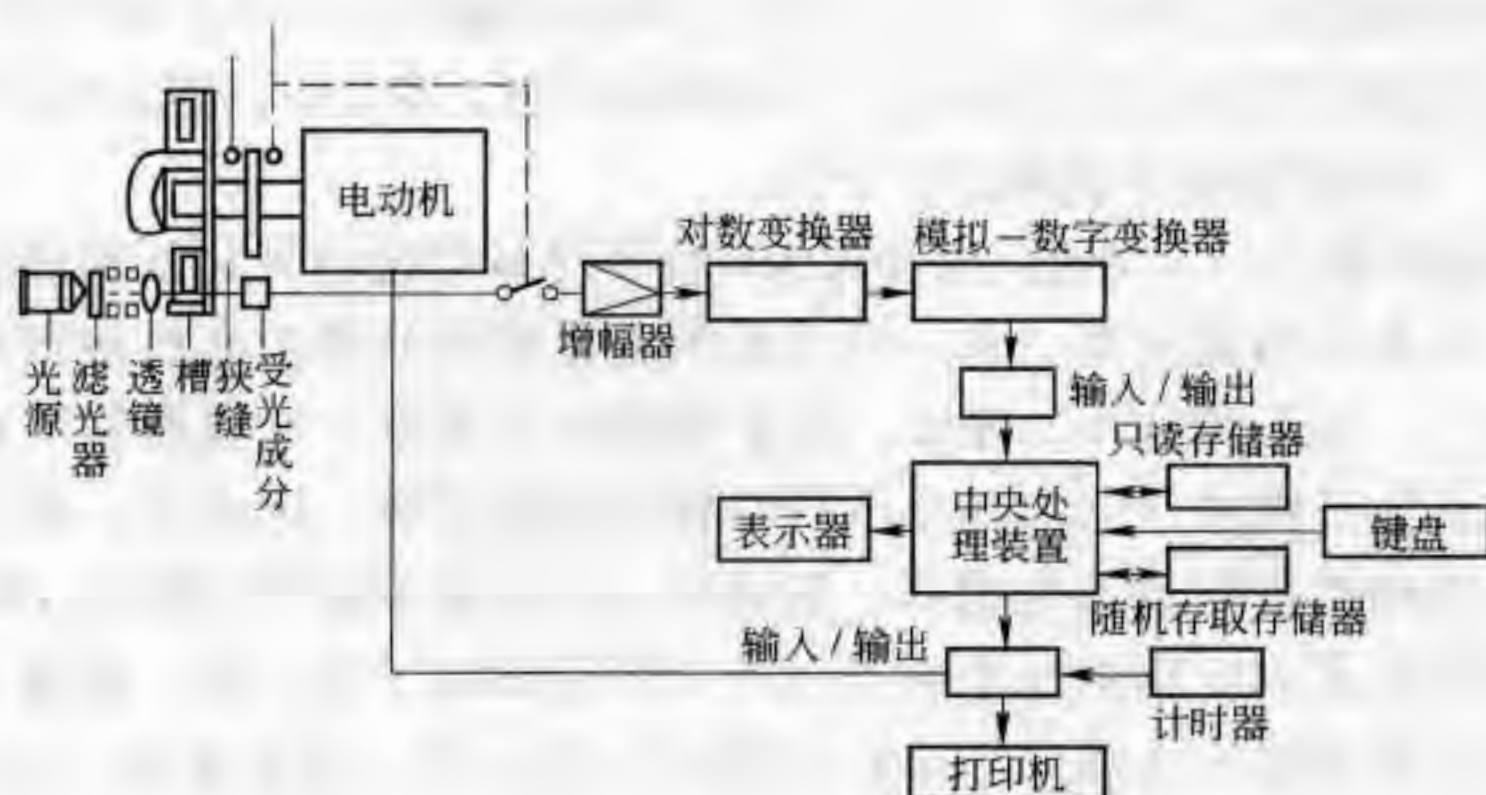


图 11-11 带有微型计算机的离心粒子分析仪原理图

首先将被测的乳化炸药基质用适当的溶剂进行稀释，稀释后的试样装入测试槽中，给予一定的旋转离心力，测定吸光度。测定值通过用斯托克斯公式进行数据处理，即可得到粒子大小及分布。用该方法测定时，要使乳胶粒子分散在溶剂中，测定过程中可能会引起乳胶粒子的凝集、合并、分解等，所以要保持每个乳胶粒子原来的大小，有必要进行适当

的再分散操作,其操作条件列于表 11-16 和表 11-17。不同试样测定结果的标准偏差列于表 11-18。要获得粒子大小的分布情况就要在对数概率纸上将乳胶的测定值作图,图 11-12 是利用该方法测定结果的作图举例。

表 11-16 乳胶的再分散条件

溶 剂	条 件
表面活性剂	非离子表面 活性剂 0.1% (质量)
乳胶浓度	0.2% (质量)
搅拌时间	30min
搅拌条件	150r/min

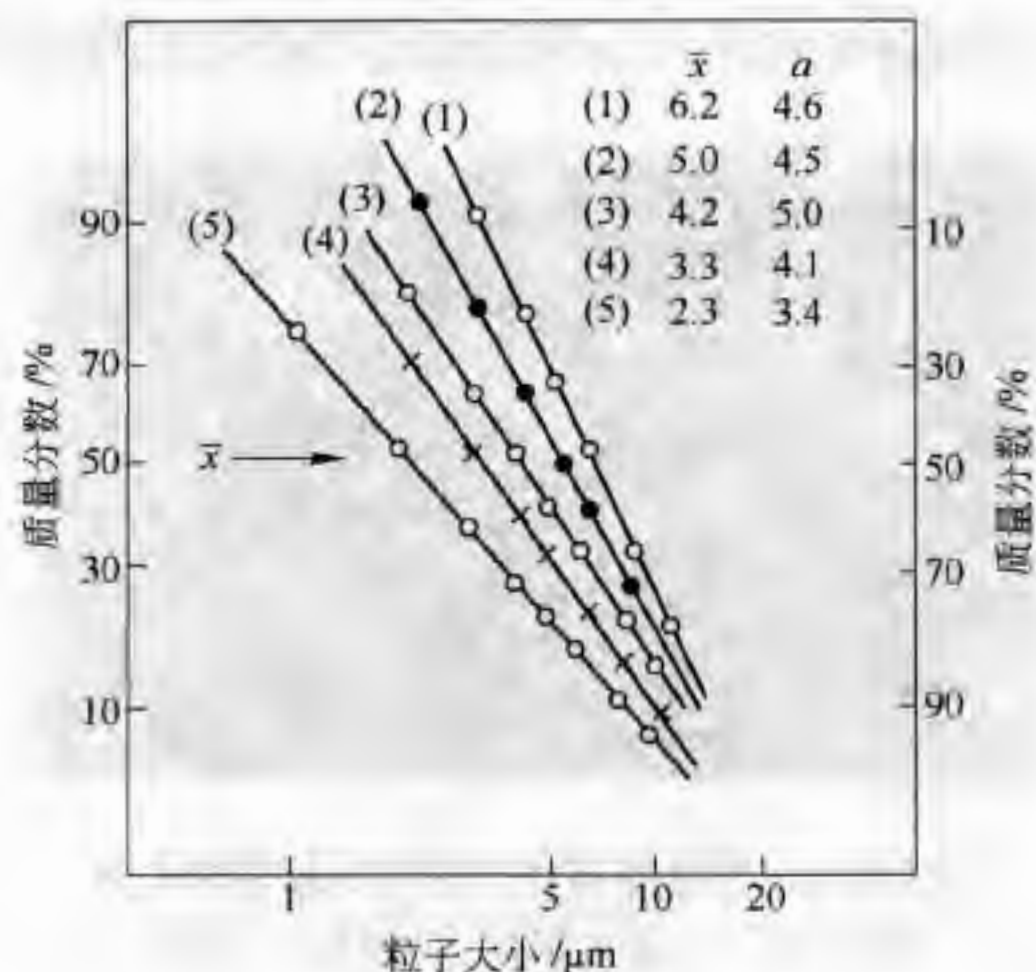


图 11-12 乳胶粒子大小分布作图示例

表 11-17 乳胶的再分散条件与粒子大小

再分散条件 ^①		乳胶粒子大小/ μm			再分散条件 ^①		乳胶粒子大小/ μm		
搅拌速度 的影响	150r/min	4.1	4.1	4.3	搅拌时间 的影响	60min	4.1	4.1	4.3
	300r/min	4.2	4.1	4.2		120min	4.2	4.1	4.3
	400r/min	4.3	4.2	4.1	温度的影响	15 ~ 20℃	4.1	4.2	4.1
	800r/min	4.2	4.1	4.2		25 ~ 30℃	4.1	4.3	4.1
搅拌时间 的影响	15min	4.2	4.1	4.2		35 ~ 40℃	4.1	4.2	4.4
	30min	4.3	4.1	4.1					

①搅拌使用直径 38mm 的螺旋搅拌翅。

表 11-18 用离心沉降粒子测定仪测得的乳胶粒子大小及标准偏差举例

试样编号	观测的粒子大小/ μm										$\bar{x}/\mu\text{m}$	$\sigma/\mu\text{m}$
1	5.0	5.3	5.2	5.2	5.2	5.1	5.2	5.2	5.3	5.2	5.19	0.083
2	4.1	4.2	4.2	4.3	4.2	4.1	4.2	4.1	4.2	4.1	4.17	0.064
3	3.4	3.4	3.4	3.3	3.4	3.4	3.4	3.4	3.5	3.4	3.40	0.045
4	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6	2.7	2.6	2.6	2.22	0.040

11.5.5 扫描电子显微镜测量法

使用带有冻结保存装置的扫描电子显微镜来测定乳胶粒子大小是可行的。所使用的仪器是 JSM-25S-Ⅲ型扫描电子显微镜,附属的冷冻装置是为了防止乳胶中的水分及油相组分的蒸发,通过液体氮使试料冻结。摄影的方法是:取数毫克乳化炸药试料置于铜制的试料台上,浸入液体氮中,使其瞬间冻结。然后将冻结了的试料迅速地放置于冻结装置内的试料台上,在真空下进行扫描,边观察边照相。图 11-13 和图 11-14 是用该方法获得的照相实例,其摄影放大倍数为 4800 $\times$ 。系统的对比实验观察得出,用扫描电子显微镜测得的乳

化炸药的粒子大小为用离心沉降粒度测定仪测得的大小的 0.41 倍。

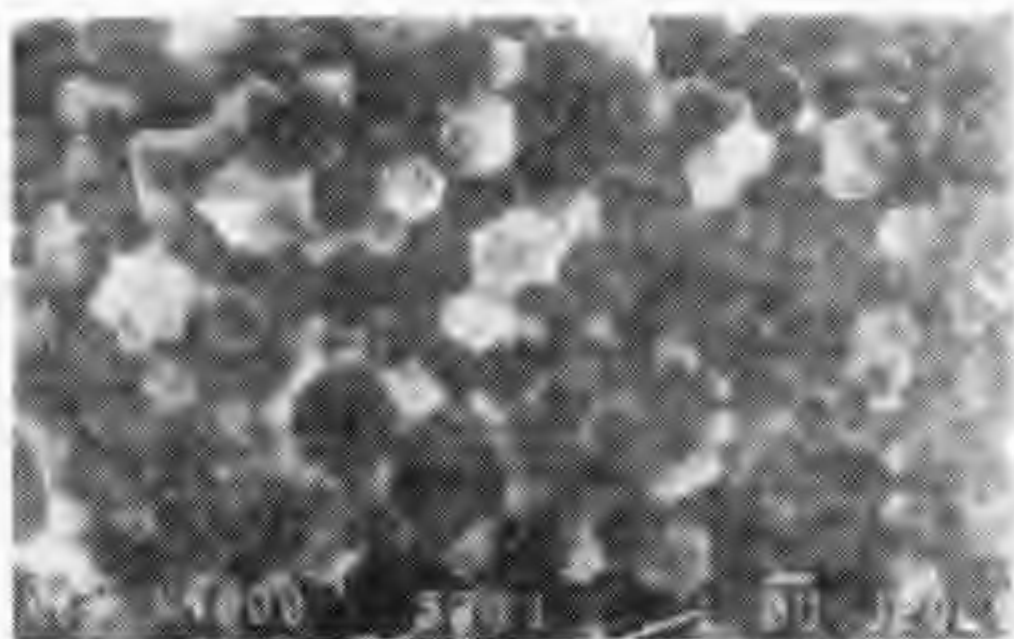


图 11-13 乳化炸药在扫描电子显微镜上的照片之一（放大倍数：4800×，平均粒径 2.1 μm，标准偏差 0.998）

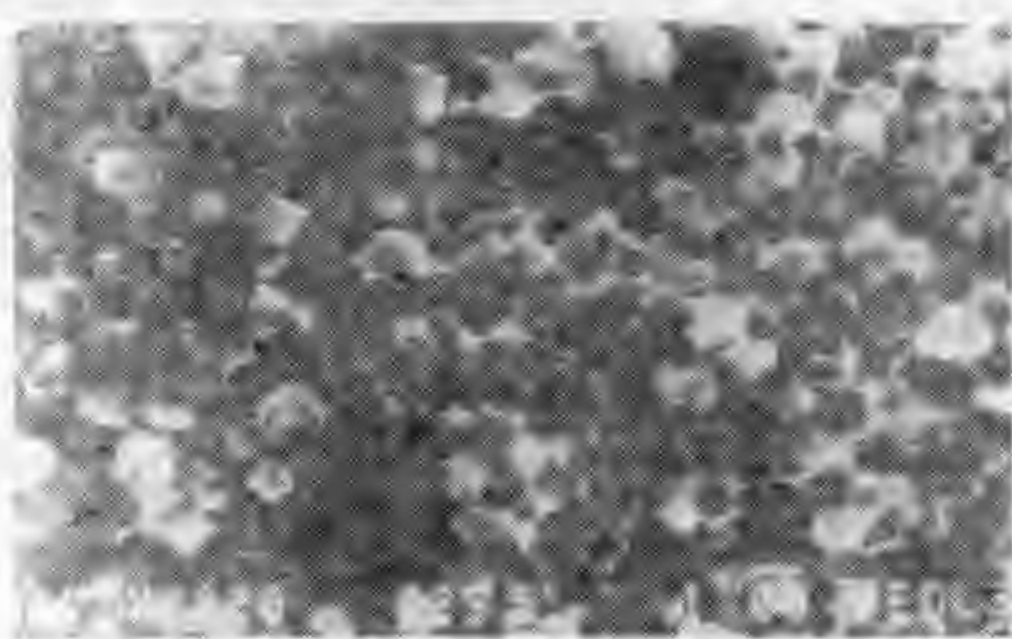


图 11-14 乳化炸药在扫描电子显微镜上的照片之二（放大倍数：4800×，平均粒径 1.3 μm，标准偏差 0.71）

11.6 乳化炸药稳定性的观测

乳化炸药的稳定性无疑是其最重要的特性指标之一，它决定着炸药的应用价值。正因如此，在乳化炸药发展过程中，人们一方面努力寻求提高乳化炸药稳定性的技术途径（详见本书第 9 章），另一方面不断探索评价乳化炸药稳定性的观测方法。最客观、最直接的方法是自然储存法，但它存在时间滞后性，无法预测乳化炸药的有效储存时间。为了既简便快捷又准确可靠地评价乳化炸药的储存稳定性，人们尝试了导电法、显微观察法、高低温循环法和离心沉降法等几种表征乳化炸药稳定性的方法。但这些方法仅能定性地说明乳化炸药稳定性，而不能得到定量预测结果。这是由于这些方法不能直接反映乳胶粒子的油膜强度和油膜均匀度，因此不是很有有效的乳化炸药稳定性的表征方法。

具有潜在应用价值的表征方法是水溶值法，即取一定量水在一定温度、压力和时间条件下，浸泡一定量乳胶基质或乳化炸药，测定析出的硝酸盐的含量。利用水作为强化条件来考查乳胶基质界面膜的致密性和强度，找出乳化炸药水溶值与储存稳定性之间的对应规律。有人认为该法仅能衡量乳化效果，不能用来准确估价乳化炸药的储存稳定性。实际上，该法是静态性的，由于与水接触的试样比表面积很小，只有炸药的外表受水的强化作用，而试样内部不受水的作用，所以静态水溶值法不能全面反映乳化炸药的变化状态和油膜强度。如果采用动态单滴法则有望为评价和预测乳化炸药稳定性提供可靠的快速检测的表征方法。

评价乳化炸药稳定性的各种常用方法都是从某一侧面反映乳化炸药的稳定性，难以准确地预测乳化炸药的稳定性。例如，显微观察法可直观地从结构变化反映炸药的稳定性；电导率法间接地反映了乳化炸药的整体稳定性；高低温循环法反映了温度变化对炸药稳定性的影响；水溶法可反映乳化炸药的乳化质量。乳化炸药稳定性主要应该从油水界面膜、连续相油膜的强度及对敏化气泡的保持能力等方面来考虑。

另外，也有采用包括电子显微镜、X 射线衍射和核磁共振等精密仪器在内的方法，来研究乳胶基质的界面膜的性质。例如，F. Villamagna 等人用 ^{14}N NMR（核磁共振）在

21.66MHz 频率下测试了乳化炸药的离子强度,结果表明离子强度与乳化炸药内相的析晶程度有直接的关系,从而反映出乳化炸药的稳定性。李清等人通过测量液膜溶胀从另一侧面反映了液膜的强度及稳定性。以下介绍几种有代表性的乳化炸药稳定性的观察方法。

11.6.1 动态平衡法

所谓的动态平衡法就是使乳化炸药试样在相当大的离心力作用下,观察其发生分层析晶的情况,从而比较和评价乳化炸药的稳定性。

离心作用可使乳化液的分层加速。在这种情况下,斯托克斯定律可写成如下形式:

$$v = \frac{2\omega^2 R r^2 (d_1 - d_2)}{9\eta} \quad (11-28)$$

式中 v ——分层速度;

ω ——离心机的角速度;

R ——试样与转动轴的距离;

r ——粒子半径;

d_1 ——内相粒子密度;

d_2 ——外相的密度;

η ——乳化液的黏度。

很显然,在式(11-28)中重力常数 g 为 $\omega^2 R$ 所取代,在离心机上我们可使 $\omega^2 R$ 比 g 大许多倍。也就是说,可以在高速乃至超高速离心机上制造比地心吸力大得多的离心力,使乳化液或乳化炸药在强制力作用下进行分层。如果假定普通的分层速度与重力成正比,则在离心力场中的速度可以预知。例如,对于一般的乳化液而言,在一个半径为 10cm 的离心机中以 3750r/min 的转速旋转 5h 就等于在地心重力场中一年内形成离心分离的结果。很可惜,这种相互关系对于乳化炸药是不适用的。但是乳化炸药在电动离心机经过一定时间的离心分离后,可以定性或半定量地观察出质量的好坏。我国通常在直径 160mm 的离心机上作 4000~10000r/min 的离心分离试验,其操作时间为 15min 至数小时不等。例如,我国南岭化工厂用乳胶基质在直径 160mm 的电动离心沉淀器上作 4000r/min 离心试验 15min。结果显示,凡是经过这样离心处理后,乳胶基质透明而稍有白点的,其乳化质量良好,用这种乳胶制备的乳化炸药储存期较长(半年以上);凡是经过这样离心处理后有絮凝现象,或有析晶发白现象的,一般均不太好,其相应的乳化炸药储存期约 3~5 个月;凡经离心后乳胶基质大部分变白,有较多析晶或见水珠的,则乳化质量不好,一般数天内,多则 1~2 个月就会硬化变质。再如,EL 系列乳化炸药基质在离心机上作 10000r/min 离心试验数小时均观察不出有任何变化。

实施这种方法所用的仪器有:LG10-2.4 型离心机或其他型号的离心机及其附件、计时器、托盘天平和牛角勺等。

操作步骤:将乳胶基质用小牛角勺逐渐送入试管内,用天平称量并保持每一对对称试管质量(包括乳胶基质)的相对偏差不超过 2g,接着将试管对称地放入离心机中。启动离心机,使其由低速逐渐调高至额定的转数(如,4000r/min、8000r/min、10000r/min),离心一定的时间(如 15min、30min、1h)后停机,取出被测的试管,观察并记录试管内乳胶基质外观是否均匀,离心后有否白色物质,是否絮凝或分层,然后比较评定质量的好

坏。

这种方法的一个变形方案是,用合适的溶剂(如高黏度白油)将乳胶基质进行适当地稀释。取稀释后的试样置于试管中,再放入离心机中作 4000r/min 离心分离 10 ~ 20min,然后用浊度计、比重计测定稀释后试样的分离程度,借以评价乳化炸药基质质量的好坏,预示乳化炸药成品的稳定性。

11.6.2 高低温循环试验法

高低温循环试验法是指利用仪器设备人为地制造高低温环境,使乳化炸药连续经受这种高低温度变化,既可以观测乳化炸药在高低温下的性能,又可以考察其稳定性。具体地讲,就是将被测乳化炸药试样在较高温度下放置一定时间后,再于低温下冷冻一定时间,一热一冷作为一个温度变化循环,以乳胶体不被破坏所能经受的循环次数多少来判断其稳定性的好坏。试样破坏的主要标志是,开始导电或表面开始析出硝酸盐结晶或离析。受试乳化炸药在破坏前,经受冷热循环的次数愈多,其高低温稳定性就愈好。高低温下,乳化炸药性能差别越小,其质量就越好。

该方法的基本原理:乳化炸药基质是一种油包水型乳化液,是一种不稳定的热力学体系,环境温度的变化,必然会给体系的物理状态带来影响,最后使乳胶体破坏,导致结晶析出,爆炸性能恶化。人为地制造高温、低温环境,并使被测的乳化炸药经受反复的冷热储存试验,加速乳化炸药的老化,以便能在较短的时间内预测乳化炸药的储存稳定性,也可以比较不同配方和工艺的优劣。

所用的仪器有恒温调湿箱一台;LD30-120 型或其他型号低温冰箱一台;欧姆表或万用表一只;低倍显微镜一台。

实验操作与条件根据我国的具体情况,高温应为 40 ~ 50℃,低温应为 -10 ~ -15℃。其操作步骤为,称取被测乳化炸药 100 ~ 200g 置于玻璃烧杯或其他容器,加盖,或者取受试药卷作为试样,将之置于 50℃ 恒温调湿箱内保存 8h,然后再在 -15℃ 的低温箱存放 16h,作为一个温度变化循环。每个循环的高温、低温后均要用显微镜观察硝酸盐是否结晶析出,用万用电表测量其电导。如此重复操作直至乳化炸药油包水型结构被破坏,记录循环次数。乳胶体被破坏的标志是析出硝酸铵(钠)结晶颗粒或油、水分离,也可根据电导来判断乳胶是否被破坏。无疑,经受循环次数越多的药体,其稳定性愈好。一般地说,制备良好的乳化炸药至少能经受 10 次以上的高低温循环,其储存稳定性可达 6 个月以上。

利用高低温循环实验加速乳化炸药的老化,能够在较短的时间内评价炸药的储存稳定性,操作起来比较方便,但由于乳化炸药稳定性的破坏不仅仅是由环境温度的变化所致,因此其实验结果具有一定的局限性和相对性。

11.6.3 常温储存试验法

所谓常温储存试验法是指将成品乳化炸药存放在普通的库房内,按乳化炸药的日常储存条件,在一年四季的常温下任其存放,经受气候自然变化的考验,然后每隔一定时间(如 15d 或 30d)观测油、水是否分离或测其电导,同时测试其爆炸性能(如殉爆距离、爆速等)。根据乳化炸药失去雷管敏感度或乳胶已破坏,确认其储存稳定期已告终结。不同的乳化炸药经过如此常温储存试验,可以比较评价其实用价值,显示其优劣,能够真实

反映炸药质量的好坏。

与高低温循环实验相比,由于常温储存实验方法操作简单,且要经历一年四季气候的变化,因此数据比较可靠,是目前鉴别乳化炸药储存稳定性的最基础、最直接、最客观可靠的方法。

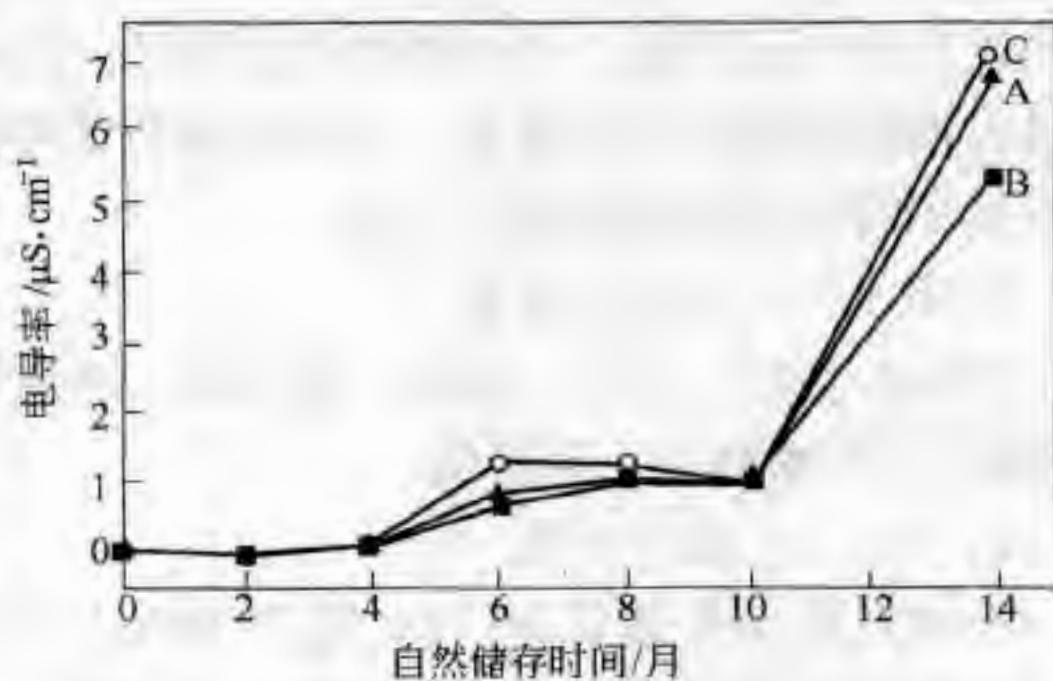
但该方法的不足之处在于,试验周期长,受自然气候变化的影响较大。

11.6.4 电导和电泳测定

11.6.4.1 电导法

电导法是指将待测乳化炸药置于一定面积和长度的平行极板之间,然后加上一定的电压,通过测量乳化炸药电导率的大小来预测乳化炸药稳定性的试验方法。所用仪器,如 DDS-11A 型电导率仪(附 DJS-1 光亮电极)。

一般情况下,电导率愈小,乳化炸药的稳定性愈好。随着乳化炸药自然储存时间的延长,电导率逐渐增大,在一定的時候存在一个突变点。研究表明,这一突变点与乳化炸药的初始破乳相对应。电导法比较简单,也容易在不同的场地实现,但其只是间接地反映乳化炸药的稳定性,不能对乳化炸药的稳定性进行直观表示。图 11-15 为三种煤矿许用炸药自然储存时间与其电导率的关系,其中炸药 A 和 C 在储存 14 个月后拒爆。



11.6.4.2 电泳测定法

电泳是胶粒带电的直观表现,在宏观上表现为体系的电导性质,这是由于带电胶粒在电场中定向运动,产生一可测的微电流经过乳化炸药胶体。显微电泳法是指在高倍显微镜下,通过电学转换装置,直接测定单个乳胶粒子在外电场中移动的方向和速度。该方法能够测定乳化炸药胶粒的电泳速度、电泳淌度、 ζ 电位等胶体特征物理量。采用仪器有 DXD 型电视屏幕式显微电泳仪和 XSS-2 型光学显微镜(放大倍数 1000 倍)。

实验表明,随着储存时间的延长,乳胶粒子在外电场中电泳速度、电泳淌度和电动电位不断下降。说明了乳胶表面电学性质与胶粒的稳定性有着内在的联系,它们将影响和决定着体系的稳定程度。

实验步骤主要有:

- (1) 通过酸洗、碱洗、醇洗及净化等步骤制备标准载样片;
- (2) 选取液体石蜡、白油、低黏度机油等(均系医药级、化妆品级试剂)作为分散剂,配制不同浓度的乳胶溶液;
- (3) 调节显微镜至水平,把摄像机与监视器用视频线接好,显微镜光源、电泳池及监视器电源插头分别接入控制器。接通仪器电源,开启光源,调节亮度,变换光路,调节至屏幕上网格图像清晰、稳定。然后按仪器使用说明,进行深度调节,确定电泳池的静止层;

(4) 将预先配制的乳化炸药样品装入电泳池, 施加外电场, 待电压稳定后接通电泳池电源。控制电压值, 选择粒子通过一格时最适宜的时间, 确定最佳的外加工作电场强度。操纵计时计数器, 通过微电泳仪电视屏幕, 跟踪乳胶粒子, 即可测出粒子移动一定距离所需的时间, 从而测定出胶粒在外电场作用下的电泳速度。

11.6.5 水溶性测试

11.6.5.1 基本原理

众所周知, 在乳化炸药体系中, 油为连续相, 水为分散相。水相中充满着大量的各种无机盐, 其中占据首位的是硝酸铵。在生产中, 如果乳化得不好, 在乳化液体系中, 就会出现整个或半个无机盐(如硝酸铵)粒子不被表面活性剂所包覆, 只暂时存于油相中, 这些极性很强的硝酸铵粒子一旦被水浸泡, 就会很快地游离到水中呈离子状态; 有些包覆不好的盐的极细液滴, 也会因水的浸泡而冲破脆弱的油膜, 离析出来。所以, 用水做介质浸泡乳胶体, 再用甲醛和氢氧化钠定量地测定出游离硝酸铵的数量(甲醛法), 就可直接反映出乳化炸药的质量, 从而评价其稳定性。换句话说, 就是利用水作为强化条件来考核乳胶体界面膜的致密性和强度, 以便比较和预测乳化炸药的储存稳定性。游离硝酸铵的测定原理同甲醛法测定硝酸铵的含量。

11.6.5.2 仪器与试剂

300mL 烧杯、天平、量筒、锥形瓶、滴定管以及 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液、1:1 甲醛溶液、1% 酚酞指示剂溶液。

11.6.5.3 操作步骤

称取乳化炸药基质 20.00g 置于 300mL 烧杯中, 加入 180mL 水, 于室温下静置浸泡 24h, 后将浸泡液倒入另一个洗净的干燥的小烧杯中, 用移液管移取 25mL 置于锥形瓶中, 加入中性甲醛溶液 10mL, 酚酞指示剂 2 滴, 以 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至微红色, 30s 内不消失为终点。按下式计算 NH_4NO_3 的含量:

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 = \frac{VN \times 0.08004 \times 180}{25} \quad (11-29)$$

式中 V ——滴定所消耗的 NaOH 标准溶液毫升数, mL;

N ——NaOH 标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

0.08004——每毫克当量 NH_4NO_3 的克数, g/mg。

NH_4NO_3 溶于外界的量, 即溶失率 ε , 也可以用下式来计算:

$$\varepsilon = \frac{(0.08004VN \times 30)/5}{C_{\text{kio}}m_{\text{kio}}} \times 100 = \frac{0.48024VN}{C_{\text{kio}}m_{\text{kio}}} \times 100 \quad (11-30)$$

式中 C_{kio} ——内相 NH_4NO_3 的质量浓度, %;

m_{kio} ——所取乳胶基质的质量数, g。

应该指出, 在采用水溶法时, 硝酸铵的析出量与药体的浸泡时间、温度以及面积有关。由图 11-16、图 11-17 和图 11-18 可以看出, 浸泡时间越长, 温度越高, 接触面积越大, 其硝酸铵析出量越多, 其中以温度的影响最大。因此, 为了使测定数据准确, 有可靠的相对比较性, 操作时应控制一定的浸泡时间和接触面积, 浸泡温度以控制在 20℃ 左右为宜。

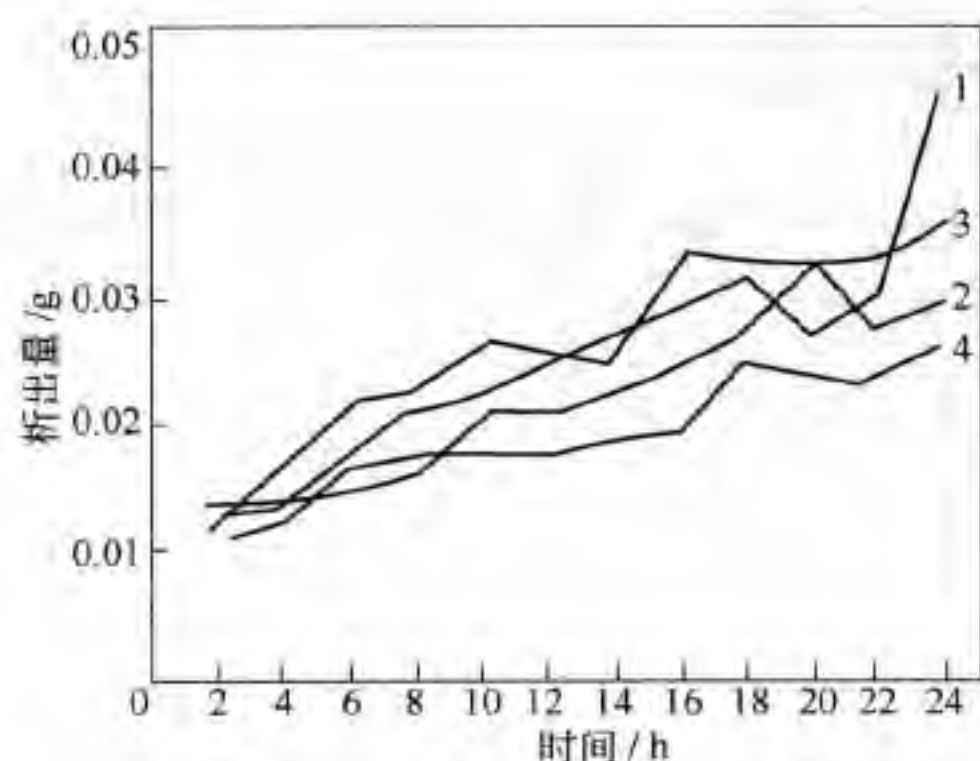


图 11-16 浸泡时间对硝酸铵析出量的影响
(1, 2, 3, 4—试验时取样编号)

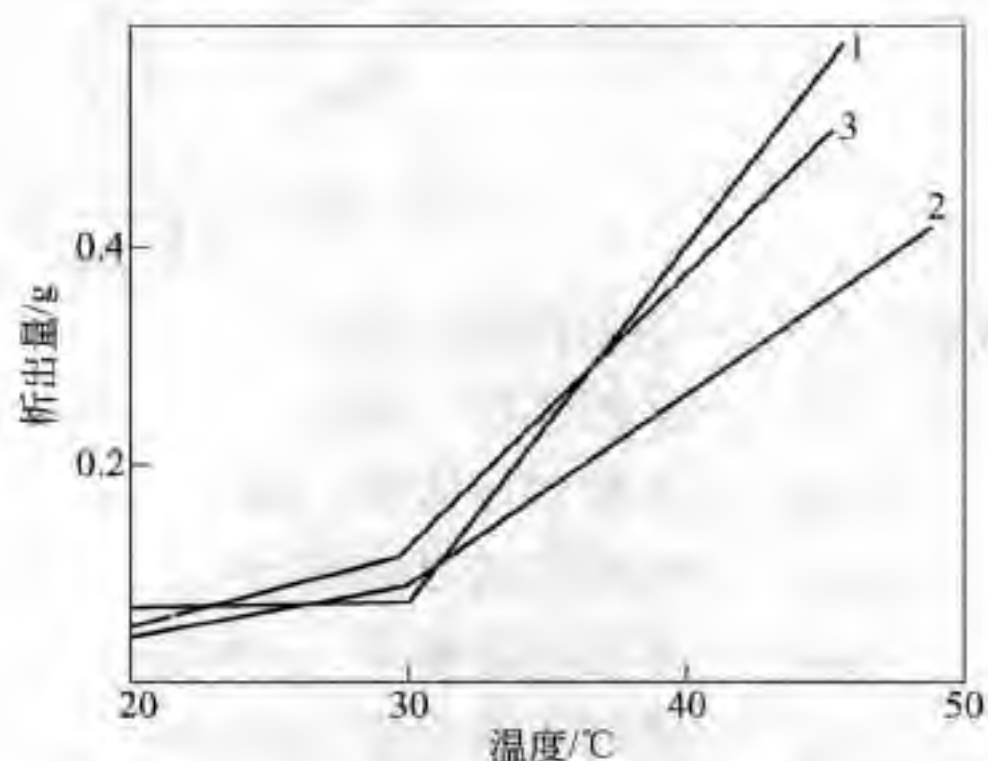


图 11-17 浸泡温度对硝酸铵析出量的影响
(1, 2, 3—试验时取样编号)

但单纯的水溶法只能测试出乳化液的乳化质量，难以准确评价其稳定性，该方法一般与其他方法结合起来效果更好。

11.6.6 显微观察法

该方法利用高倍显微镜或自动图像分析仪对乳化炸药基质粒子的大小和分布进行测试，来评价乳化炸药的稳定性。这是由于乳化炸药基本粒子的大小和分布是表征乳化炸药胶体结构的特征数据，是乳化炸药稳定性的重要标志。即乳胶粒子愈小、愈均匀，乳化炸药的稳定性就愈好。这种方法操作较为简单，容易掌握，试验也具有一定的精度，但相关设备的价格较昂贵，广泛推广应用存在一定困难。近年来用电镜扫描来观察乳胶粒子的颗粒大小与分布状况多有报道，但由于电镜扫描区域的温度较高，容易破坏乳胶粒子的结构，最好进行适当的预处理，如用液氮冷冻等。有关乳化炸药内相粒子的显微观察，已于第 8.1.3 节“内相粒子的大小与分布”中详细介绍，这里不再赘述。

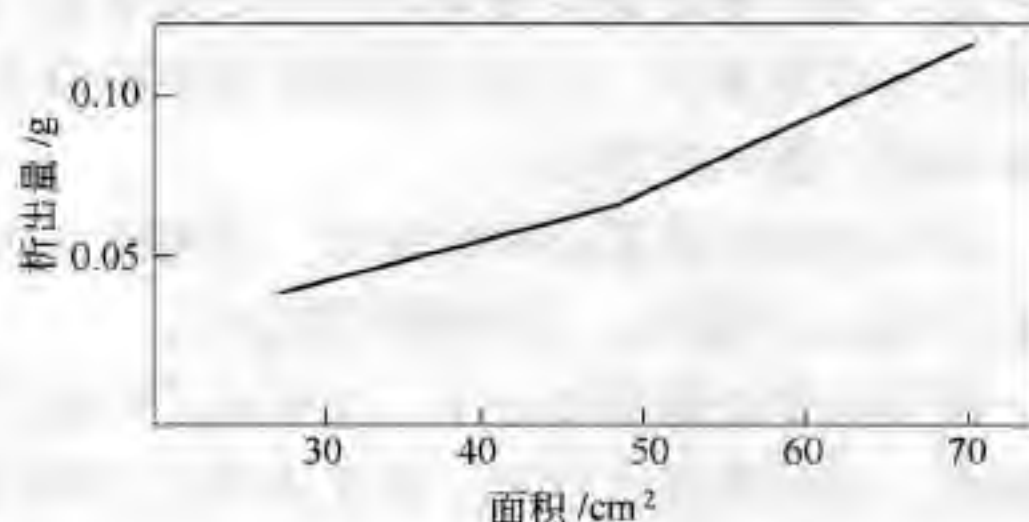


图 11-18 与水接触面积对硝酸铵析出量的影响

在高倍显微镜下观察粒径的大小和分布，配合电导测定，经反复观察对比，结果表明医用白油作为分散剂效果比较好。这可能是由于白油系非极性物质，与乳化炸药油相介电常数接近，和油相材料相容性较好，而且其电导率极低（一般为 $1 \times 10^{-9} \text{ s/m}$ ），对乳胶粒子的电性质几乎没有干扰，所以对乳胶粒子分散效果较好，在高倍显微镜下能清晰地观察粒子的均匀分布，故选用医用级白油为分散剂较宜。

11.6.7 溶胀率测定

溶胀率定义为水相体积的变化与最初水相体积的比值的百分率。

计算公式如下：

$$\begin{aligned}\eta(\%) &= \frac{V_w - V_{w0}}{V_{w0}} = \frac{V_w}{V_{w0}} - 1 = \frac{V_m / (1 - \varphi_w)}{V_m / (1 - \varphi_{w0})} - 1 \\ &= (1 - \varphi_{w0}) \left/ \left[\frac{1 - \rho - \rho_m}{\rho_w - \rho_m} \right] \right. - 1 = (1 - \varphi_{w0}) \frac{\rho_w - \rho_m}{\rho_w - \rho} - 1\end{aligned}\quad (11-31)$$

式中 V_m ——油相体积, mL;
 V_w ——水相体积, mL;
 V_{w0} ——水相初始体积, mL;
 φ_{w0} ——水相初始百分率, %;
 ρ_w ——水相溶液密度, g/mL;
 ρ_m ——膜相溶液密度, g/mL;
 ρ ——乳化液密度, g/mL。

目前对溶胀率的测定有黏度法、粒径法和自动测水仪。由于乳化炸药黏度变化受多种因素的影响,再加上具有触变流变特性,因而很难用黏度来准确地反映乳胶基质内相水量的变化。通过显微观察发现乳胶基质浸水前后粒径变化不明显,粒径法也难以反映乳化炸药的吸水率的多少。采用自动测水仪来检测内相的变化,是较好的方法,但乳化炸药的含水量不高,操作不容易。

针对乳化炸药形态的特殊性,采用密度法来测定溶胀率。由乳化液密度变化来得到水相百分率 φ_w 的变化,从而得到溶胀率。

采用密度瓶精确测定水、油相和乳胶基质的密度。密度瓶可装 20mL 样品,用硬质玻璃制成,并用双蒸水标定。由于质量测定精度达到 0.1mg,密度瓶容积精确标定,故这种密度测定法的精度较高。

令 W_1 、 W_2 、 W_3 分别为空瓶称量、装入双蒸水称量、装入样品称量所得的质量数据; W_s 为装入瓶中样品质量; ρ_s 、 ρ_w 分别为样品和双蒸水的密度,则

$$\rho_s = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \cdot \rho_w \quad (11-32)$$

由式 (11-32) 及三次称量的数据得到样品密度 ρ_s , 代入式 (11-31) 可求得乳胶基质溶胀率 η 。

11.7 抗水性的测定

所谓乳化炸药的抗水性,实质上就是防止或最大限度地减少炸药组分中可溶性组分(如硝酸铵等无机氧化剂盐)溶解于水,同时防止外部水分渗入炸药内部,以保证其爆炸性能不致恶化。抗水性能的测定方法大致可以分为实验室测定法和现场实测法。

11.7.1 实验室测定法

11.7.1.1 浅水试验法

于一敞口容器中(直径不得小于 50cm)加水到深度为 1.3m,再将小直径(如 $\phi 20\text{mm}$ 、 $\phi 32\text{mm}$ 、 $\phi 35\text{mm}$ 、 $\phi 40\text{mm}$)乳化炸药纸药卷一端敞口,分别水平或垂直放于容器的底部,一般浸泡 24h 后取出,测试其雷管敏感度和爆速。通常,乳化炸药在此条件下浸

水 150h, 其爆速没有明显的变化。这种方法主要适用于小直径药卷品。

11.7.1.2 深水实验法

将标准的 $\phi 32\text{mm}$ 乳化炸药纸药卷或散装品分别水平或垂直地浸入 14m 深水中或放入抗水器（见图 11-19）中，使其经受 14m 水柱（1mm 水柱 = 9.80665Pa）的压力。通常在此条件下浸泡 16 ~ 24h 后取出，测试其爆轰敏感度和爆速。

如图 11-19 所示，抗水试验器一般是直径为 150 ~ 170mm、高度约 2m 的大型加压容器。试验药卷品时，系将药卷一端敞口放入容器的底部；试验散装品时，系称取 5 ~ 10kg 乳化炸药产品散装于容器底部，然后在封闭状态下与自来水源接通，造成额定的水柱静压力（一般抗水试验时取相当于 14m 或更高的水柱压力，测临界水深，取相当于 40m、60m、100m 水柱压力），使药体在压力下经 16 ~ 24h 或更长时间的浸泡。

试样经过上述入水浸泡以后，一般从硝酸铵（钠）溶解损失率和爆炸性能的变化两个方面来比较和评价不同乳化炸药的抗水性能的优劣。例如，瑞典尼特罗·诺贝尔公司将一定量的乳化炸药、水胶炸药、铵油炸药等不同品种的炸药在流水中浸泡一定时间后，分别测定其溶解损失率，从而确定出乳化炸药的抗水性能是最优的。我国比较评定乳化炸药、浆状炸药等含水炸药的抗水性能时，主要依据其炸药成品入水浸泡后爆炸性能的衰减情况，一般将溶解损失率作为辅助手段。

11.7.2 现场实测法

这种方法是在含水炮孔中或是需要爆破的深水中进行实际装药，浸泡一定时间（以现场可能发生的最长浸泡时间为准，如 8h 等）后，再进行引爆爆破，以拒爆与否和爆破效果好坏来相对评价乳化炸药的抗水性。一般地说，这种测定方法与实际爆破作业的条件保持一致，测试结果比较符合客观实际情况。但操作比较麻烦，万一发生拒爆后，其盲孔处理不易。

11.8 冲击波感度的测试

11.8.1 简述

工业炸药是一个多相物质的混合物，其爆轰均属于非理想爆轰，即工业炸药的爆轰及其传播机理，不仅与冲击压缩状态下的爆轰反应区内的化学组成直接相关，而且与其混合组分的物理状态紧密相关。由于这类炸药的非理想性，其爆轰传播过程受颗粒粒度及其混

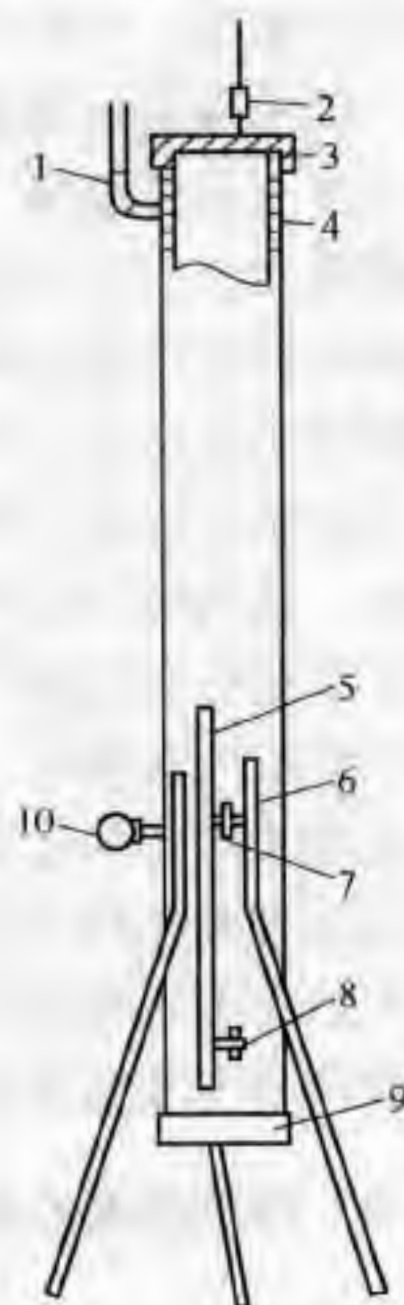


图 11-19 抗水试验器结构示意图

- 1—进水管；2—排气阀；3—筒盖；
- 4—筒体；5—有机玻璃观察窗；
- 6—支撑架；7—上排水阀；
- 8—下排水阀；9—筒底；
- 10—水压表

合均匀程度的影响。大量实验表明,颗粒越大,混合越不均匀,越不利于这类炸药化学反应的进行,因而爆轰传播速度下降。而炸药密度过大,阻碍了反应产物的扩散,也将导致反应速度下降,甚至熄爆。乳化炸药中的氧化剂与可燃物呈准分子水平混合,因此,借助于各种敏化技术,它具有良好的起爆和传爆性能,爆速较高。

测定炸药冲击波感度的试验方法主要有隔板试验、楔形试验及殉爆试验等。Yoshikazu 等人将射弹冲击法用于乳化炸药爆轰感度的研究。最早用于评价冲击波安全性的方法是隔板试验,得到临界隔板厚度或相应的压力,以后发展了改进隔板试验法,可得到反应和爆轰两个阈值,这两种方法都在标准条件下进行,试验条件对结果有显著影响。近年来新发展的应用于军用炸药的拉氏量计和拉氏分析技术,可以建立同时进行多个截面质点速度、压力变化历史的测量系统,并进一步计算其他物理量的变化历史,其结果可清楚的描述爆炸物在冲击波作用下的化学反应过程。北京矿冶研究总院的花宝玲等人将拉氏量计和拉氏分析技术应用到乳化炸药的冲击起爆过程研究中,其实验方法和结果已于第 8.4.1 节“乳化炸药冲击起爆的实验测试结果”小节中给出,这里不再赘述。以下依次简述几种比较典型的乳化炸药冲击波感度的测定方法。

11.8.2 殉爆距离的测定

殉爆距离的大小反映了炸药在冲击波作用下发生爆轰的难易程度。炸药殉爆能力的测定对于炸药的生产、储存及使用具有重要意义,是生产厂家日常检测的项目之一。通常认为,主要有三个方面的因素影响炸药的殉爆情况,分别为:主发装药爆轰产物对被发装药的冲击;主发装药爆轰时抛射出的物体对被发装药的冲击;主发装药爆轰时在惰性介质中形成的冲击波对被发装药的作用。因而,不难理解,影响殉爆距离大小的因素主要有:主发装药的药量、爆热和爆速;主发装药的约束条件;主发装药与被发装药间的连接方式,以及被发装药的爆轰感度及装药间介质的性质等。

11.8.2.1 常用的殉爆距离测试方法

工业炸药殉爆距离测定的原理为,将一定质量和规定直径的药卷制成主爆药卷和被发药卷,主爆药卷爆轰后,通过空气介质引起被发药卷的爆轰,以两药卷端面之间的最大距离作为炸药殉爆距离的测定值。

现行的测试方法为,取两只 $\phi 32\text{mm}$ 或 $\phi 35\text{mm}$ 的药卷试样,分别作主爆药卷和被发药卷,前者的长度约为 150mm ,后者的长度不小于 150mm 。在至少 50cm 厚的沙子上,用与药卷直径相同的圆棒在沙面上压一半圆槽,长度应不小于试验用两药卷的长度和欲测殉爆距离之和。按图 11-20 的方式进行安装,设定两药卷相对端面的距离,精确至 1mm ,药卷

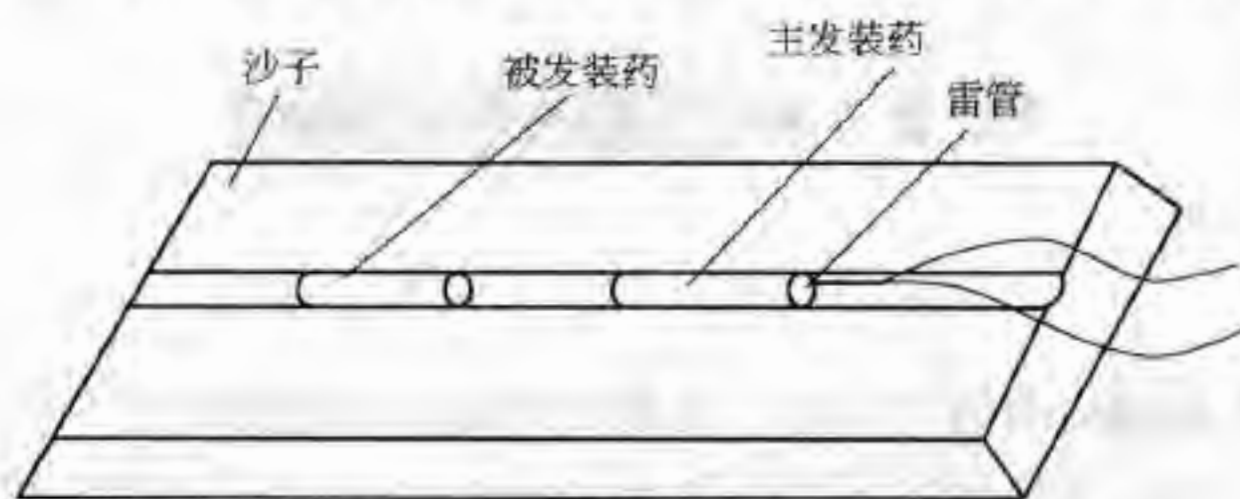


图 11-20 工业炸药殉爆距离测试方法示意图

间不得有杂物。在主爆药卷一端插入一发 8 号雷管,插入深度为雷管长度的 $2/3$,然后进行起爆。观察爆炸后被发药卷是否有剩余药头或残药来判断是否完全殉爆,若现场没有残药且放置被发药卷的地方产生爆坑,则判断为殉爆。其中雷管插在主发装药的手捏端,被发装药的手捏端与主发装药的机压端相对。如果是大直径的药卷或散装炸药应按规定的密度制成 $\phi 32\text{mm}$ 或 $\phi 35\text{mm}$ 的药卷进行测试。这样的测试方法固定了某些影响殉爆距离的因素,如药卷的外壳、药量及药卷间的介质等。

通常,按上述方法进行测试,以三次平行试验都能够殉爆的最大距离作为炸药的殉爆距离。

试验结果用 $[L]A/B$ 形式表示,其中 L 为殉爆距离,单位 cm , A 为被发药卷的殉爆次数, B 为试验次数。

11.8.2.2 常用殉爆距离测试方法的不足

上述测试条件不能准确地反映炸药的殉爆能力。这是因为该方法没有严格规定支承装药的物质的性质,也就是没有严格规定沙子的性质,如堆积密度、干湿度和沙层下平面的性质等。这样,各单位的测试条件差异很大。有的在钢板上进行测试,有的在水泥地上进行测试,也有的在不同的土地上进行测试,使用的沙子也各式各样。而这些条件的变化势必对殉爆距离的测试带来影响。这是由于:首先,沙层的密实程度不同,压成的半圆槽对爆轰产物及主发装药外壳破片飞散方向的约束程度就不同。事实上,沙层越密实,爆轰产物和破片就能较集中地沿半圆槽的方向运动,从而增强主发装药的起爆能力。其次,沙层及沙层下平面材料的物理性质,如密度、声速影响入射冲击波在界面上产生的反射冲击波的强度。表 11-19 为倪欧琪等人计算的入射冲击波强度为 20.272GPa 时,在各种材料上的反射冲击波的强度。

表 11-19 同样的入射冲击波在不同材料界面上产生的反射冲击波的压力

材料名称	材料声速/ $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	λ	材料密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	反射冲击波压力/ GPa
大理石	3.50	1.95	2.70	24.53
铁	3.07	1.92	7.86	33.45
砂 子	1.30	1.35	1.65	16.01
不锈钢	4.57	1.49	7.90	34.46
花岗石	2.10	1.63	2.63	22.30
有机玻璃	2.57	1.52	1.18	16.01

注:炸药的爆轰参数取密度 $\rho_1 = 2.13\text{g/cm}^3$,爆轰波速度 $c_1 = 5.25\text{km/s}$,质点速度 $u_1 = 1.81\text{km/s}$,等熵指数 $\gamma = 3$ 。

另外,表中 λ 为常数。

从表 11-19 中数据可以看出,由于材料不同,同样的入射冲击波在其界面上产生的反射冲击波的强度差别很大。这样,当主发装药产生的冲击波经过被发装药而未能引爆被发装药时,反射冲击波的强度变化将直接影响炸药的殉爆距离。

11.8.2.3 殉爆距离测试方法的改进

由以上分析可以看出,现行的殉爆距离测试方法对支承介质的规定不够严密,因此试验得到的殉爆距离,误差可能较大。但是,若对沙层及沙层下的介质进行严格的规定,则实行起来又非常困难。操作人员很难保证每次测试时沙层及沙层下介质的性质一致。

实际上，国际炸药测试方法标准化委员会（EX-TEST）制定的殉爆距离测试方法标准，采用的是悬吊法，其装置如图 11-21 所示。

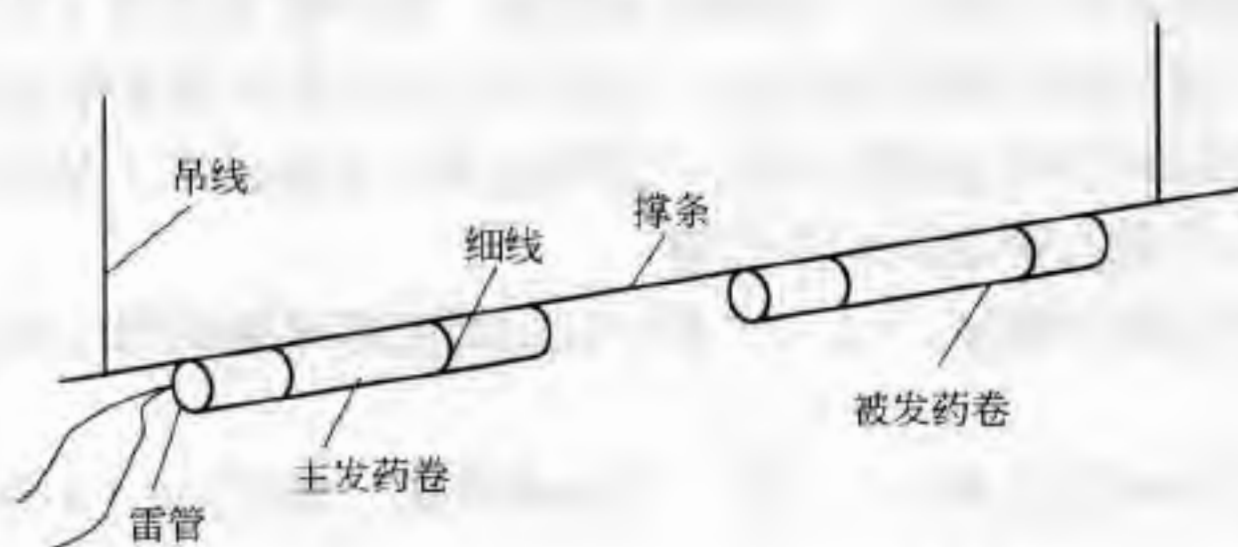


图 11-21 悬吊法测定殉爆距离的装置示意图

由于硬杆材料性能的控制是很容易实现的，这就从根本上消除了现行方法的不足。当然，该装置也有值得改进的地方，因为它有可能产生两个装药不在同一轴线上的情况，所以倪欧琪等人建议采用半圆槽代替硬杆。装置如图 11-22 所示。

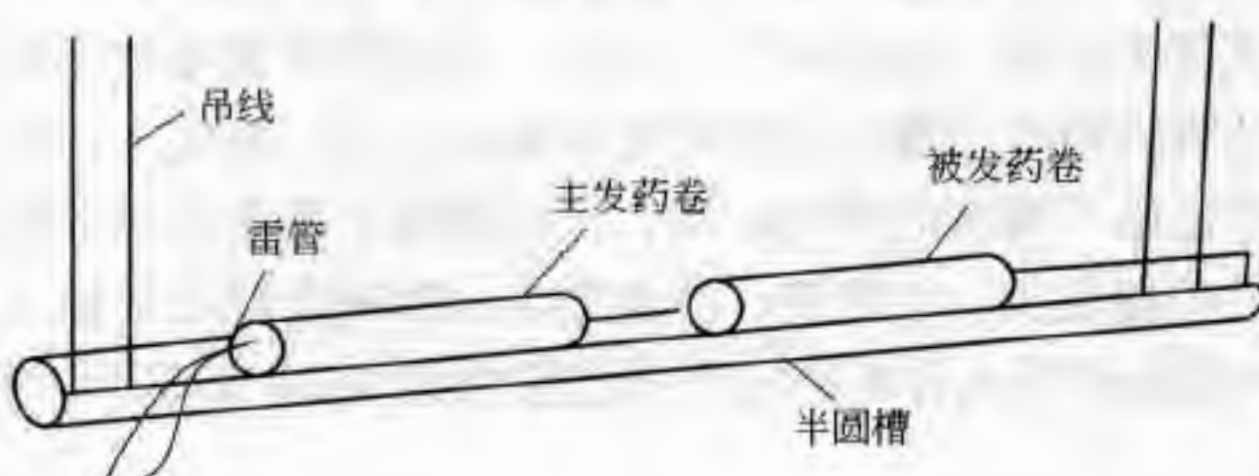


图 11-22 改进的悬吊法测定殉爆距离装置

这样只要将装药往半圆槽中一放，它们势必在同一轴心上。这种方法不仅能克服现行殉爆测试方法的缺点，也能比较准确地对炸药的殉爆能力进行相对比较。

11.8.3 隔板试验法

11.8.3.1 试验装置

隔板试验的原理就是由作为冲击波源的主发药柱产生的冲击波经惰性材料隔板衰减后作用于被发药柱端面，通过测定被发药柱产生 50% 爆发率时的隔板厚度，来表征试样的冲击波感度。国内外应用于感度试验隔板的惰性材料主要有金属板、有机玻璃板、塑料片等。作为一个例子，以下介绍有机玻璃板作隔板的试验装置。

隔板试验装置如图 11-23 所示，首先对冲击波在隔板中的衰减程度进行标定。为保证冲击波源的稳定，必须严格控制主发装药的密度、药量及尺寸。试验隔板从 $\phi 50\text{mm}$ 的有机玻璃棒上截取，再在车床上加工，使其达到所需的精确厚度，这样就消除了粘贴隔板的烦琐工序，同时又可避免粘贴隔板之间存在的间隙对试验结果的影响。根据见证板上是否留有印痕来判断试样是否爆轰。在试验过程中，如果被发药柱爆轰，则在找到的见证板上留有明显的印痕，如果被发药柱没爆轰，见证板上不会有印痕，还能在爆炸地点找到残药。

11.8.3.2 试验方法和数据处理

炸药的感度试验就是对具有临界刺激量的炸药试验样品,通过观察刺激-响应(爆轰),获得刺激量-响应数据,据此对感度分布作出推断的过程。对测试数据的处理,可以采用兰利法(Langlie),合理运用该方法可以节约试验经费和工作量。即兰利法能在试验样本不大的情况下,较为准确地测定乳化炸药样品的临界隔板厚度和临界起爆压力。临界隔板厚度可表示乳化炸药样品之间相对感度的大小。

感度数据一般整理成如下形式:

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 & \cdots & x_k \\ N_1 & N_2 & \cdots & N_k \\ n_1 & n_2 & \cdots & n_k \end{bmatrix} \quad (11-33)$$

式中, k 表示试验所用的刺激量的个数; x_i 为试验刺激量, $i = 1, 2, \cdots, k$; N_i 表示 x_i 试验的样品个数; n_i 为对应的响应个数。

制定一个兰利法试验方案,首先需要确定三个试验初始参数:全响应刺激量上限 x_U 、全不响应刺激量下限 x_L 和试验数量 N 。 x_U 、 x_L 称为试验上、下门限, $x_U - x_L$ 称为门宽。兰利法所有的试验刺激量都处在这两个门限之间,因此,门限是影响试验刺激量取值的重要因素。试验停止规则为完成预计试验样本量 N 时停止试验,而 N 一般是根据试验样品的费用和参数估计的精度要求来确定的,同时要求感度数据必须含有混合结果区,这是试验成功的标志之一, N 的取值是否含有混合区的保证。混合结果区的含义如下:

设敏感性数据为式(11-33)的形式, $m_i = N_i - n_i$ 。1 代表响应结果,0 代表不响应结果。若

$$x_{L0} = \max \{x_i | m_i > 0\} \quad (11-34)$$

$$x_{L1} = \min \{x_i | n_i > 0\} \quad (11-35)$$

如果 $x_{L1} < x_{L0}$, 则称区间 (x_{L1}, x_{L0}) 为数据的混合结果区。

因此,出现混合结果区的试验数量也是选择试验方案应考虑的影响因素,用 $N_{\min}$ 表示,要求 $N > N_{\min}$ 。

11.8.3.3 兰利法数据处理实例

在此以宋锦泉等人的测试结果为例介绍兰利法的运用。试验所用的3种乳化炸药样品——1号样品、2号样品和3号样品,密度分别为 1.23g/cm^3 、 1.15g/cm^3 和 1.03g/cm^3 。主发药包为压装的8701,药柱密度为 1.62g/cm^3 。根据冲击波压力随有机玻璃隔板厚度的衰减情况,结合乳化炸药的有关试验结果,对所测3种乳化炸药样品的试验门限分别取 $x_{L1} = 50\text{mm}$, $x_{U1} = 0\text{mm}$; $x_{L2} = 60\text{mm}$, $x_{U2} = 10\text{mm}$; $x_{L3} = 60\text{mm}$, $x_{U3} = 10\text{mm}$ 。

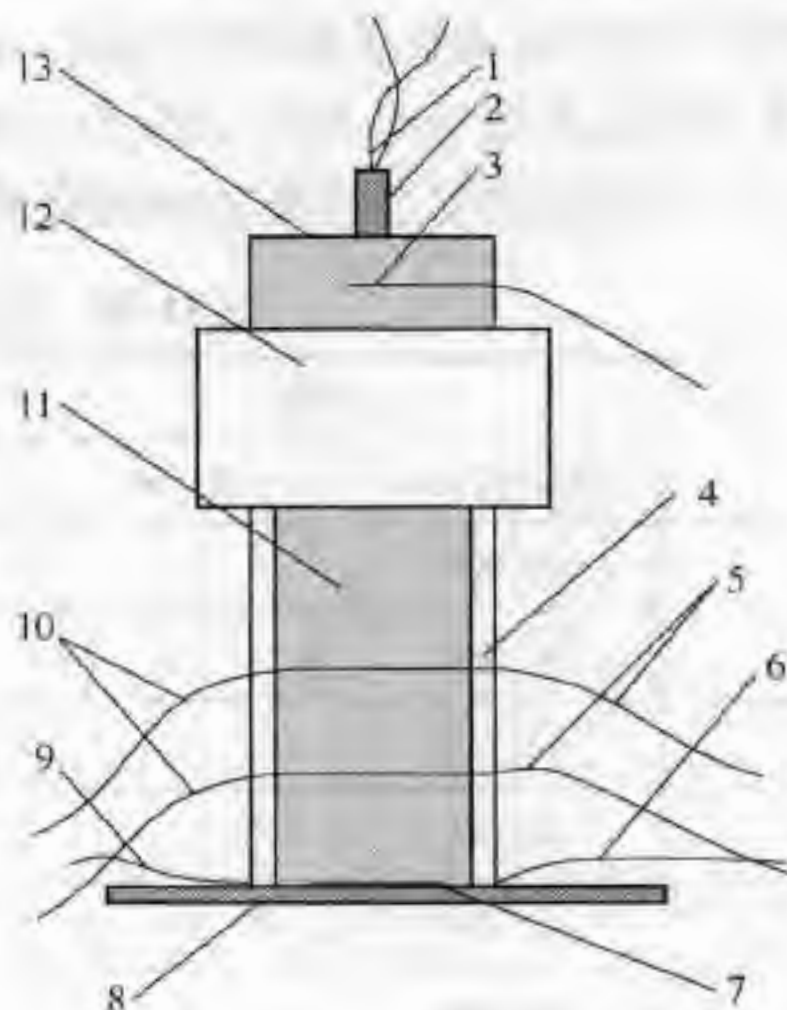


图 11-23 隔板试验装置示意图

- 1—雷管引线; 2—8号工业电雷管; 3—触发探针(接恒流源); 4—有机玻璃管; 5、10—测样品爆速的探针(接爆速仪); 6—压阻计引线(接示波器); 7—一个别装置中布置的用于测爆压的压阻计; 8—见证板; 9—压阻计引线(接恒流源); 11—被发乳化炸药样品; 12—有机玻璃隔板; 13—主发药柱

根据兰利法的试验规则进行试验，试验结果列于表 11-20。由表 11-20 可以得出 1 号、2 号和 3 号样品的混合结果区分别为 (46.699, 43.750)、(44.765, 44.269)、(42.810, 40.641)，各样品的混合结果区中拥有的样本数分别为 3 个、1 个和 4 个。

表 11-20 乳化炸药样品隔板试验结果

序 号	1 号样品		2 号样品		3 号样品	
	隔板厚/mm	结 果	隔板厚/mm	结 果	隔板厚/mm	结 果
1	25.000	1	35.000	1	35.000	1
2	37.500	1	47.500	0	47.500	0
3	43.750	0	41.250	1	41.250	1
4	40.625	1	44.375	1	44.375	0
5	42.190	1	52.190	0	42.810	1
6	46.094	1	48.281	0	43.593	0
7	48.047	0	44.765	1	43.201	0
8	47.071	0	46.523	0	26.601	1
9	44.631	0	45.644	0	39.901	1
10	42.628	1	27.822	1	39.247	1
11	43.630	1	36.733	1	49.623	0
12	45.351	1	41.628	1	44.435	0
13	46.699	1	46.909	0	39.668	1
14	48.350	0	44.269	0	42.052	1
15			40.500	1	45.837	0
16					43.945	0
17					41.807	1
18					42.876	0
19					42.342	0
20					34.472	1
21					38.407	1
22					40.641	0

注：结果一栏中，1 代表样品爆发，0 代表样品未爆发。

感度试验常用于估计不能被测量的潜在连续型变量的参数，在测试火炸药的冲击波感度时，假定每个样品只有一个临界刺激水平，比这个强的外界脉冲总能使样品爆发，而低于这个水平的脉冲则不会导致样品爆发。任何样品都不能进行重复试验，即使是没有爆发的样品，在外界脉冲的作用下微观上业已发生了物理和化学变化。为了确定某火炸药样品的感度分布参数，必须首先根据其同类物质这方面性能的分布形态，对这个样品的感度分布进行假定，然后根据假定来确定各参数。假定乳化炸药的冲击波感度的分布模型为对数正态分布，对用兰利法获得的乳化炸药冲击波感度数据进行分析处理，可获得上述各乳化

炸药样品的冲击波感度值, 结果列于表 11-21。

表 11-21 乳化炸药样品感度数据

样 品	隔板厚度/mm			样 品	隔板厚度/mm		
	50% 爆发率	99% 爆发率	1% 爆发率		50% 爆发率	99% 爆发率	1% 爆发率
1 号	45.27	36.14	51.33	3 号	42.32	38.03	45.90
2 号	44.79	41.63	47.50				

11.8.4 激励器和轻气炮法

11.8.4.1 试验装置

试验装置有:

(1) 激励器。激励器是用来模拟小型后坐冲击的实验装置, 如图 11-24 所示, 主要应用于炮弹早炸模拟的实验研究, 试验“底隙”和“气泡”对起爆的作用。

但激励器装置的压力有限 (小于 0.2 GPa), 冲击作用时间较长, 只能进行低压下的冲击挤压实验。

(2) 轻气炮。轻气炮因其压力可调、弹速可控 (50 ~ 1000 m/s), 且弹丸和飞片可以采用不同形状和不同材料以调节冲击波作用时间, 很适合于模拟炸药冲击起爆实验, 实验装置见图 11-25。

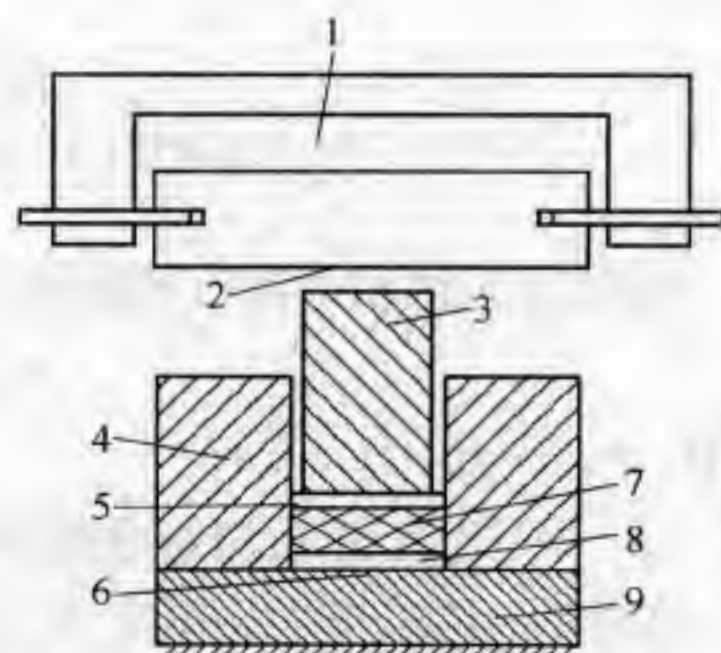
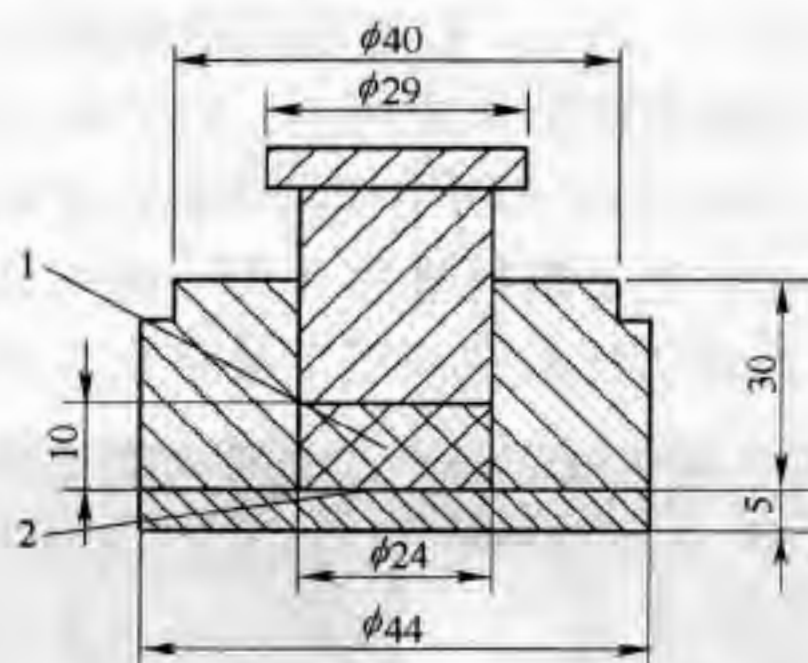
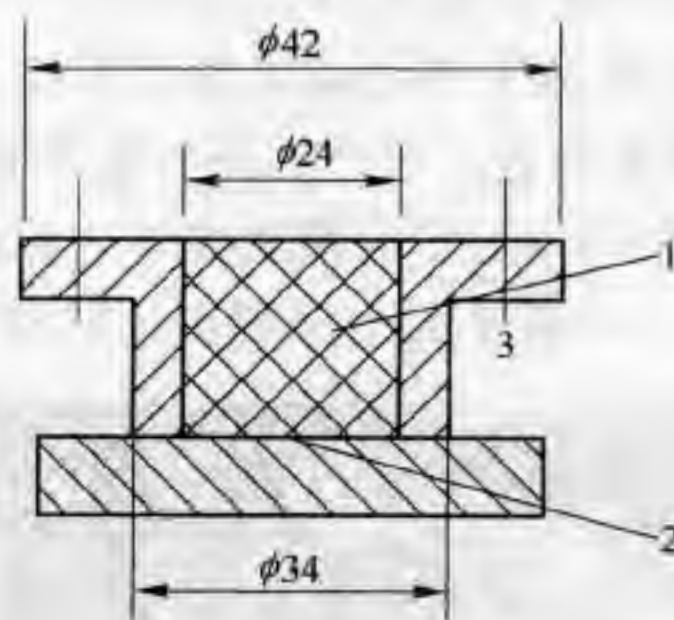


图 11-24 激励器实验装置示意图

1—气室; 2—自由程; 3—驱动活塞;
4—约束套; 5—塑料垫片;
6—锰铜传感器; 7—试验
样品; 8—钢垫片; 9—底座



装置 I



装置 II

图 11-25 轻气炮冲击起爆实验装置示意图

1—试验样品; 2—压力传感器; 3—测速探针

φ37mm 一级轻气炮试验装置的炮管长 4.2m, 碰撞平面度通常不大于 0.5 毫弧度。测量系统原理示意图如图 11-26 所示。采用“H”形锰铜压阻计, 其有效部分为 1mm × 0.5mm, 箔厚为 15μm, 阻抗为 0.2Ω。由于试样在冲击波作用下发生反应时, 其产物具有导电性, 因此压阻计采用 0.09mm 的聚四氟乙烯塑料薄膜包敷绝缘。

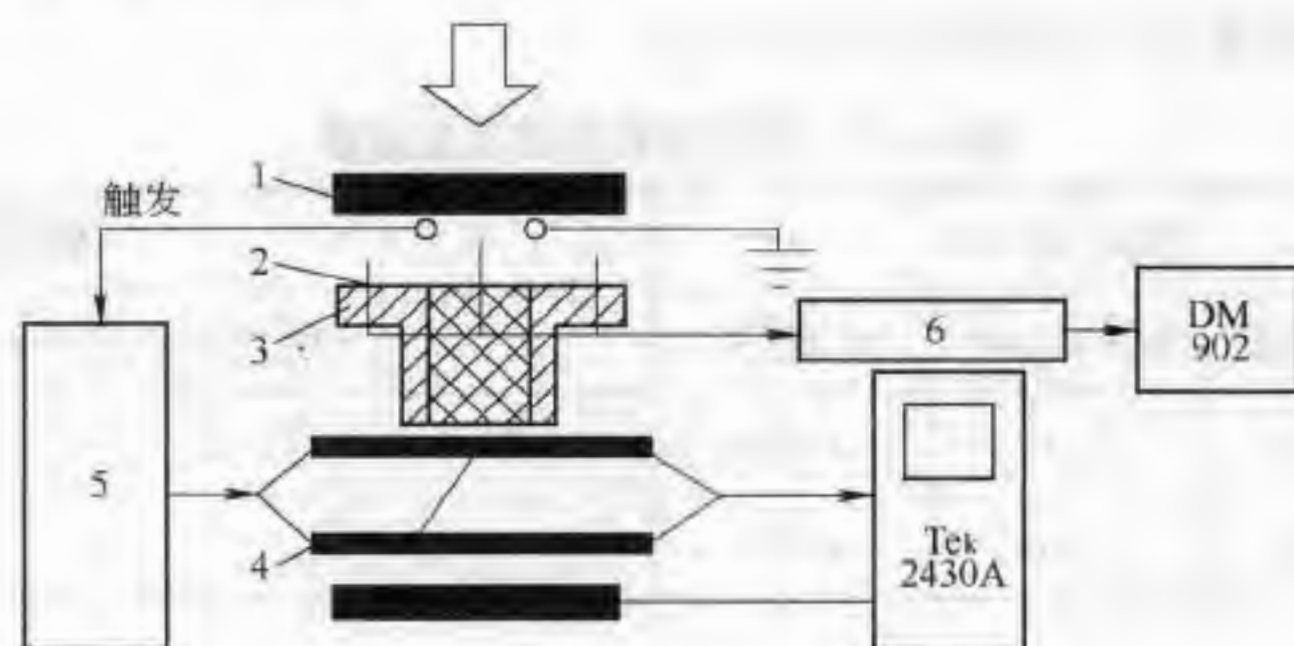


图 11-26 轻气炮测压原理示意图

1—飞片；2—测速探针；3—试样装置；4—锰铜传感器；5—脉冲恒流源；6—脉冲形成网路

压阻计的锰铜片具有压阻效应，其电阻变化量与压力变化之间的关系为：

$$p = a + b(\Delta R/R_0) + c(\Delta R/R_0)^2 \quad (11-36)$$

式中 p ——压力，GPa；

R_0 ——压阻计的初始电阻值， Ω ；

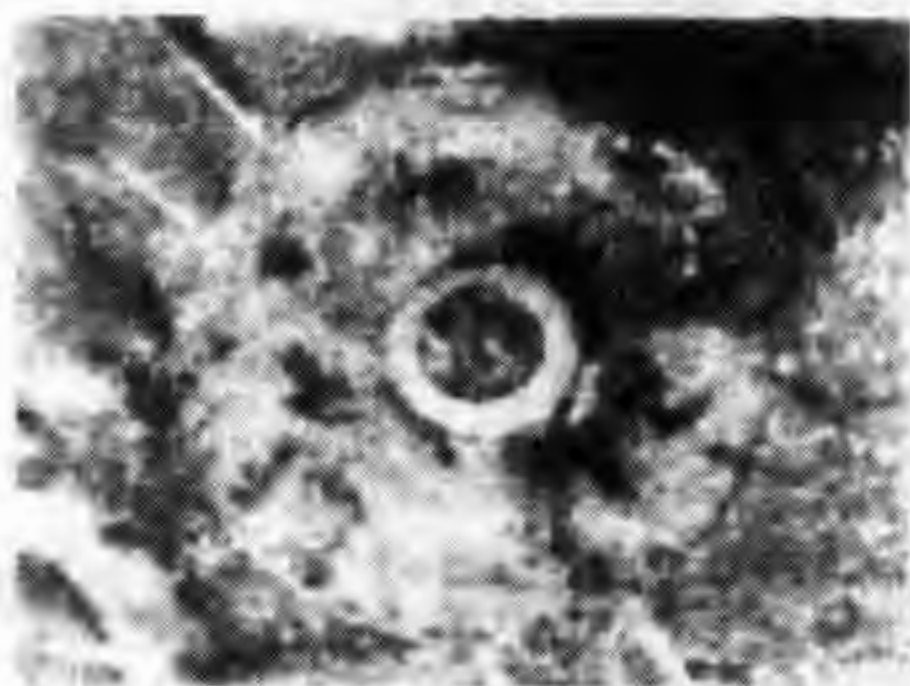
ΔR ——相对于初始电阻 R_0 的变化量；

a 、 b 、 c ——压阻计的实验标定常数，本实例中分别为 0.27、34.4、1.07。

由于采用恒流源，故有 $\Delta R/R_0 = \Delta V/V_0$ ，式中 ΔV 与 V_0 均可直接由示波器读出。这样，把示波器测得的电压代入式 (11-36)，即可求出压力的变化。

11.8.4.2 激励器实验装置测试举例

图 11-27 为试验样品在激励器实验装置上实验的实物照片。结果表明，在激励器的最大自由程和最大压力下，只有由气泡敏化的乳化炸药被起爆（图 11-27b），而乳胶基质和由玻璃微球敏化的乳化炸药均未能起爆（图 11-27a），但有强烈的硝酸铵分解气味。从图 11-27b 中可以清楚地看出，模具因样品爆轰而被炸成两半，炸开断面凹凸不平，有烧黑痕迹，在靠近模具底部的断裂面上分布着水分（图中模具断裂面下端的深色部分）。图 11-27a 中的模具完好，只是金属活塞柱挤穿了塑料垫片（图中的白色环形带状部分），在底平面上呈现出径向放射线条纹，这表明样品在高压下被挤出并向四周高



a



b

图 11-27 激励器实验样品照片

速流动喷射出来。

图 11-28 为激励器实验的压力波形。图 11-28a 中的波形尽管完整, 但发生变形, 图 11-28b 中的波形表明因为发生爆轰而剪断了压阻计。表 11-22 列出了所测各样品的激励器实验结果。

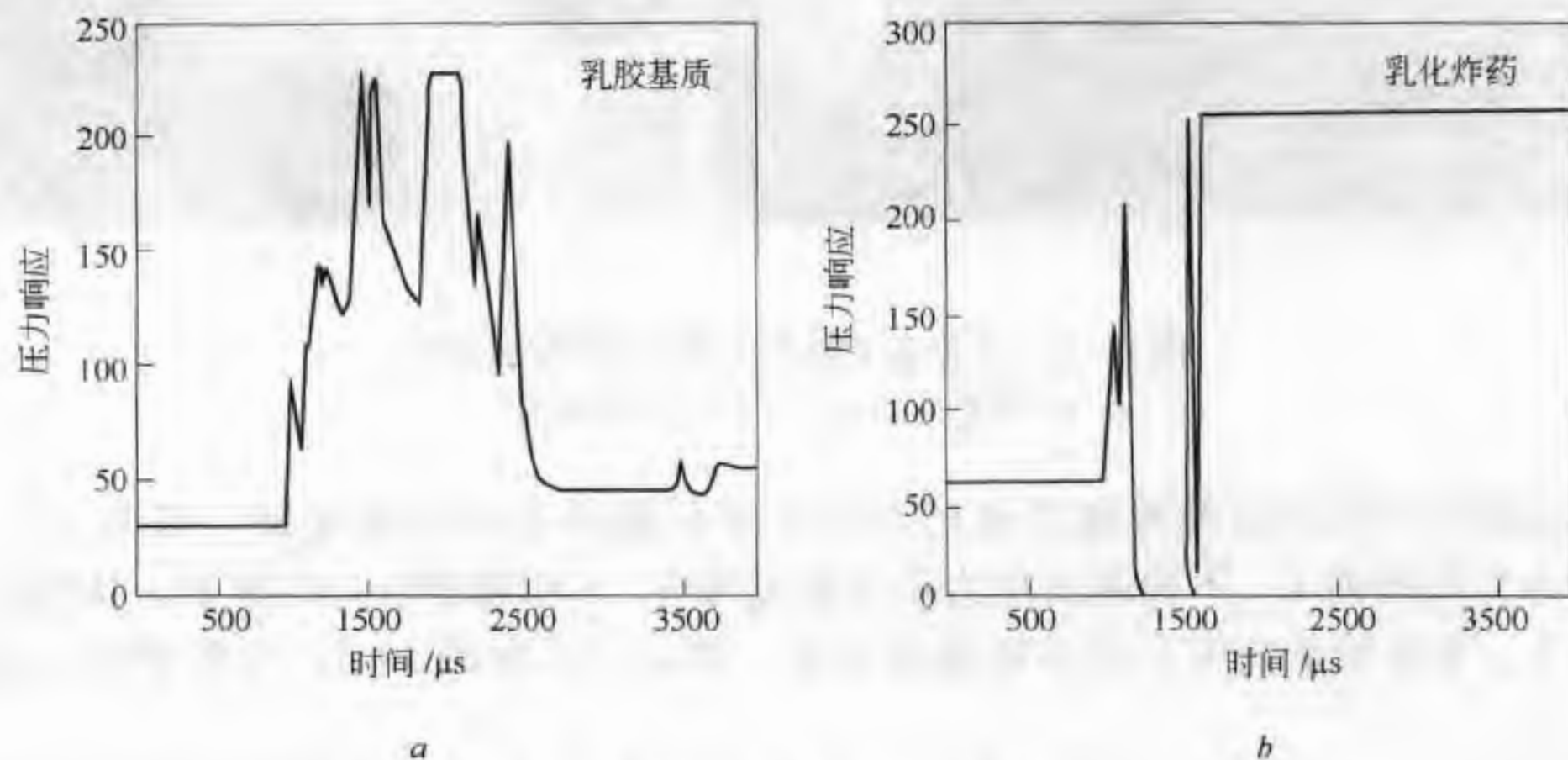


图 11-28 激励器实验的压力波形

表 11-22 激励器实验结果

样 品	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	质量/g	样品尺寸/ $\text{mm} \times \text{mm}$	爆轰状况
气泡敏化的乳化炸药	1.0229	2.0	$\phi 15 \times 11.07$	爆轰
玻璃微球敏化的乳化炸药	1.1959	3.5	$\phi 15 \times 16.57$	未爆轰
乳胶基质	1.3657	3.5	$\phi 15 \times 14.51$	未爆轰

11.8.4.3 轻气炮实验装置测试举例

轻气炮实验装置在实验前后的照片如图 11-29 和图 11-30 所示。由于轻气炮在实验时系统的真空度要低到 3Pa, 由气泡敏化的乳化炸药中的气泡会被部分地抽出, 从而改变了样品的密度, 影响实验结果, 因而对于气泡敏化的乳化炸药采用全封闭的装置 I 实验, 而对于乳胶基质和由玻璃微球敏化的乳化炸药则用较简单的 II 型样品装置。

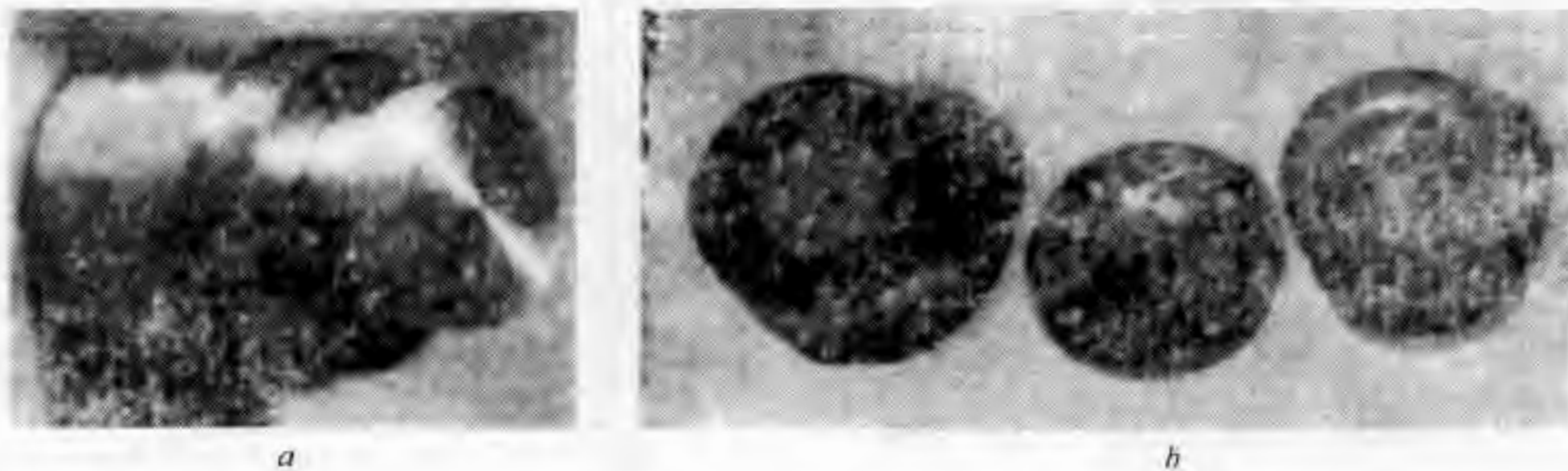


图 11-29 装置 I 实验前后照片

a—实验前; b—实验后

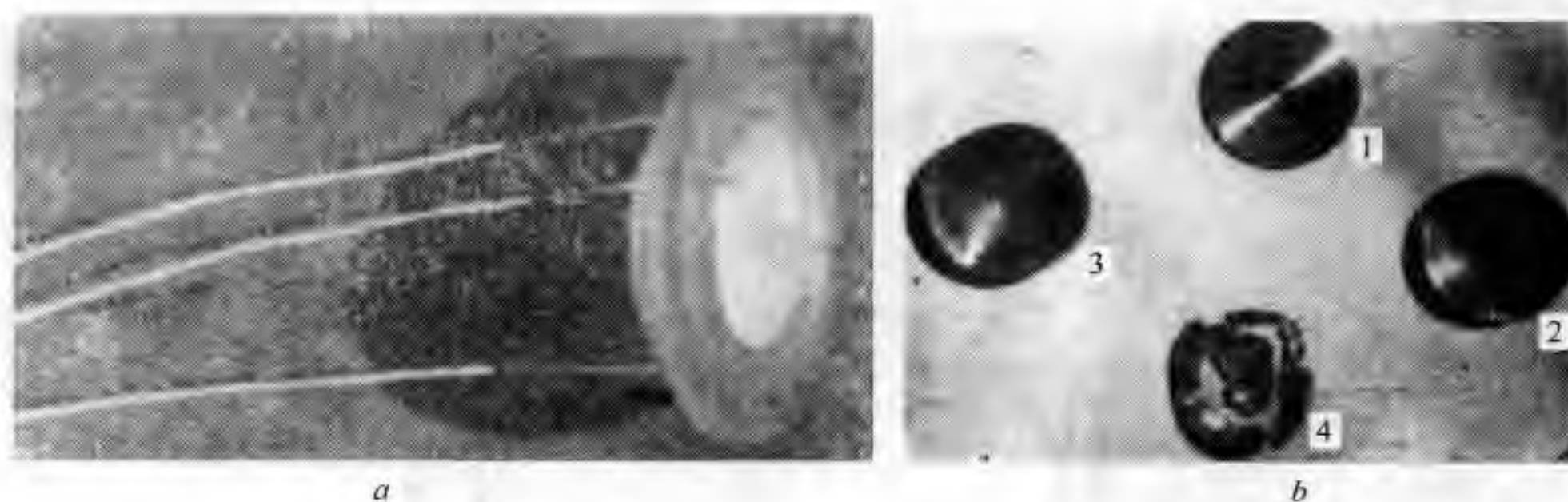


图 11-30 装置Ⅱ实验前和飞片实验前后照片

a—装置Ⅱ实验前；*b*—飞片实验前后

由实验前后的样品装置和实验记录波形来判断样品是否被起爆。图 11-30*b* 中的飞片照片为实验前 1、不同冲击压力但未被起爆 2、3 和起爆后 4 的情形。特别值得注意的是 4，飞片被来自中心处的爆轰波炸裂。图 11-31 和图 11-32 为典型的实验压力波形。

图 11-31*a* 中的两个压力峰，第一个为飞片撞击产生的冲击波峰，第二个则为炸药在冲击波作用下被起爆后所产生的爆轰波峰。当冲击波压力较低或作用时间很短时，冲击波将不能起爆样品，此时只有一个压力波峰（图 11-31*b*）。实验中测得的最高爆轰波峰值压力为 16.68 GPa，这与理论计算的 19 GPa 的爆轰压力很接近。冲击波峰与爆轰波峰间的时间大约为 2.2 ~ 2.5 μs ，这与其他实验所得到的乳化炸药爆轰波发展时间 2 μs 也很相近。

表 11-23 列出了轻气炮的实验结果，图 11-33 为根据实验数据作出的 $p \sim \tau$ 图，其中，实线为实验拟合结果，虚线则对应不同的临界起爆能量。从图中可以看出，乳化炸药的冲击起爆临界能量值并不完全

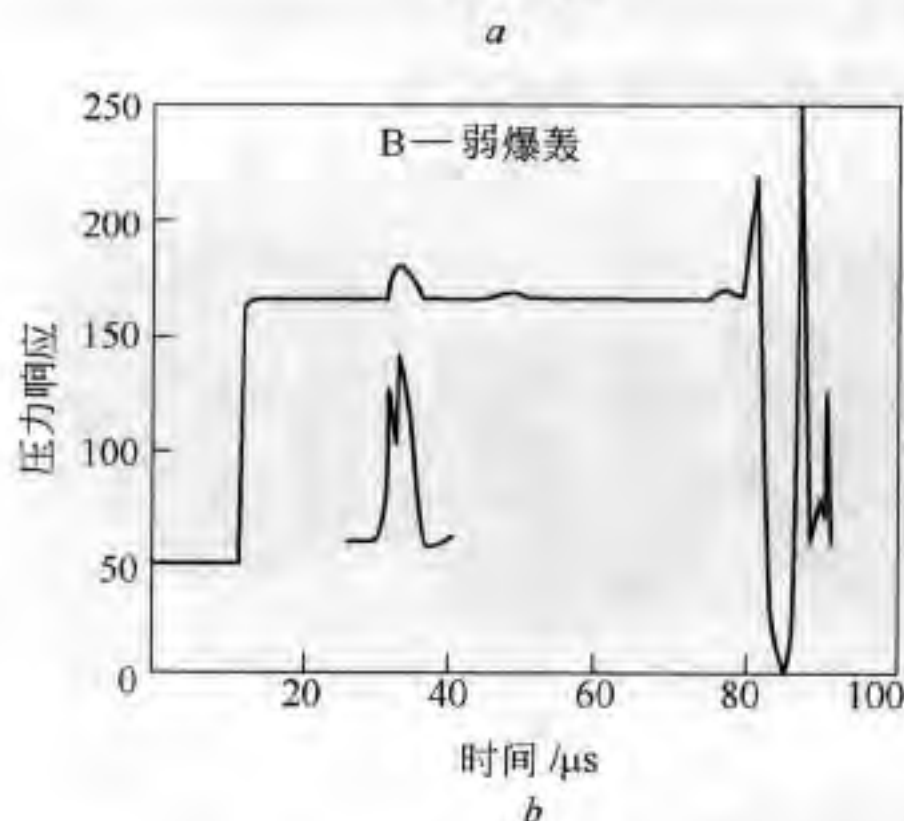
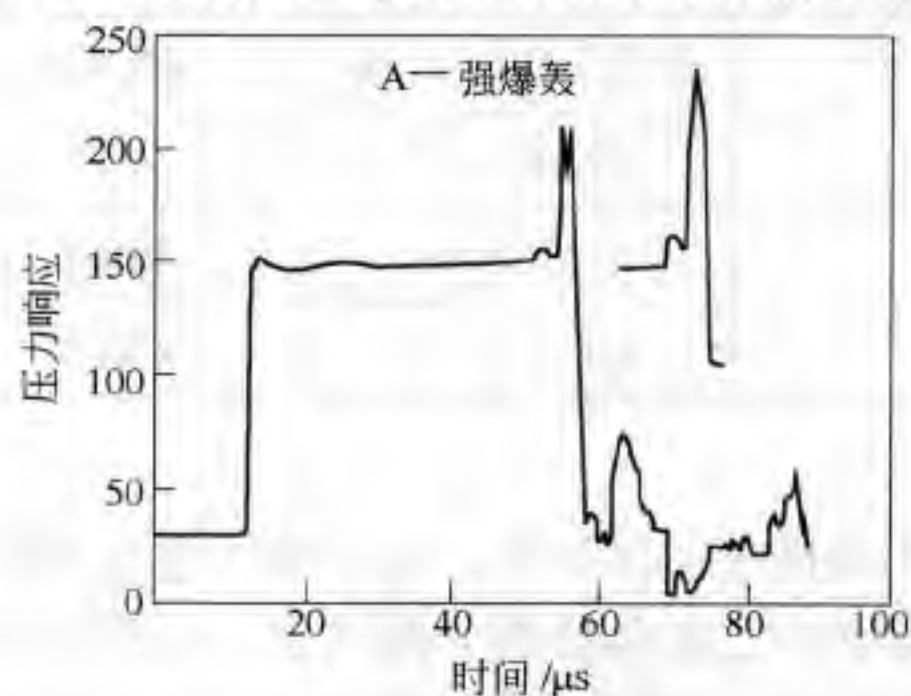


图 11-31 样品爆轰时的典型压力波形

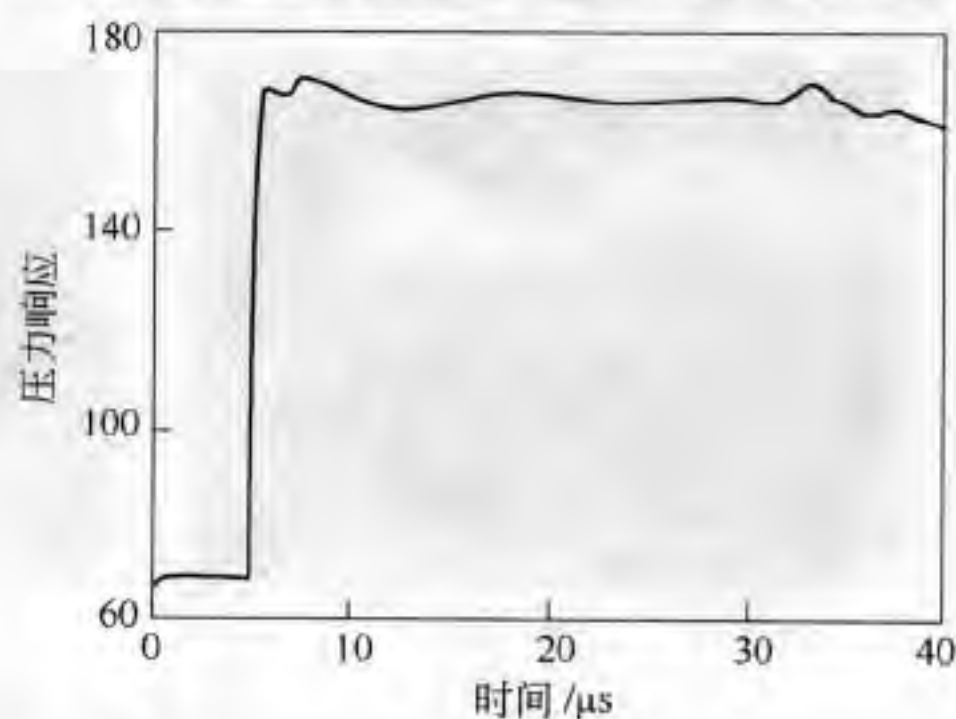


图 11-32 样品未爆轰时的典型压力波形

符合非均相炸药的冲击起爆临界判据 $p^2 \tau = \text{常数}$ 。这可能与乳化炸药复杂的组分和特有的微观结构有关,同时也表明乳化炸药的冲击起爆机理很复杂,单一机理难以解释,还需要做许多更深入的研究工作。

实验结果为,气泡敏化的乳化炸药的临界冲击起爆能量高于一般非均相高能炸药 TNT、PETN 和 RDX;而由玻璃微球敏化的乳化炸药的临界起爆能量更大,如图 11-33 中的曲线 2 所示;乳胶基质则是一发未起爆。

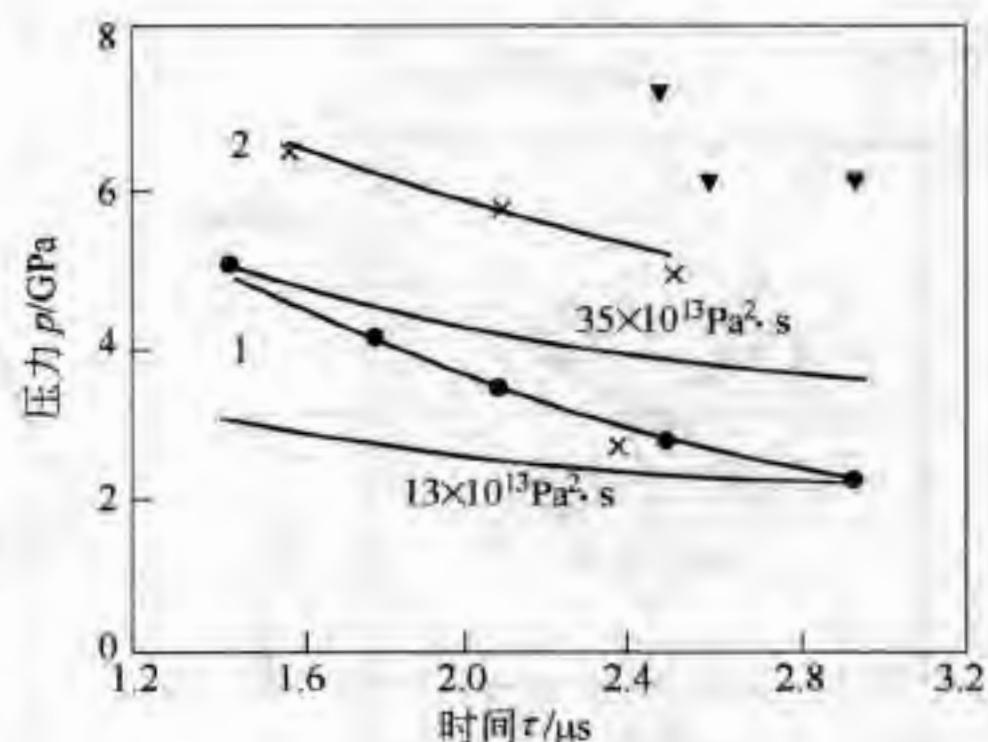


图 11-33 样品的实验 $p \sim \tau$ 曲线

表 11-23 轻气炮的实验结果

样 品	压力峰值/GPa	时间/ μs	是否起爆	样 品	压力峰值/GPa	时间/ μs	是否起爆
气泡敏化的 乳化炸药	5.06	1.44	是	玻璃微球敏化 的乳化炸药	6.50	1.59	否
	3.90	1.80	否		6.02	2.61	是
	3.40	2.10	是		5.84	2.12	是
	2.67	2.40	否		4.90	2.53	否
	2.63	2.52	是	乳胶基质	6.05	2.50	否
	2.09	2.94	否		1.81	2.80	否

注:药柱尺寸为 $\phi 24\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。

11.9 安全性测定

11.9.1 热感度测定

1988 年,机电委工程设计院研制成功 KG-88 型乳化炸药热感度测试仪(铁板试验法),并提出了试验评价方法。其工作原理是将一定质量的炸药在一定温度下恒温一定的时间,观察炸药是否有燃烧或爆炸现象。根据这个方法测试的 Span-80 类乳化炸药 RJ-2A 型乳化炸药的热感度情况是:“200℃ 开始冒烟,20min 后(保持 200℃),剩余物不燃烧、不爆炸。”以下分别介绍测试热感度的铁板实验和铝板实验。

11.9.1.1 铁板实验

GB 18095—2000 规定,铁板实验的仪器和设备主要有天平(感量 0.1g)、控温仪(控温范围 0~300℃,准确度 $\pm 1^\circ\text{C}$)、电炉、计时仪(精度 1s)、铁板(厚度 20mm)等。铁板平面示意如图 11-34 所示。

试验操作步骤为:(1) 将各设备元件按照图 11-35 进行装配,感温元件与孔底接触,剩余空间用石英砂填满;(2) 加热铁板至 $200 \pm 5^\circ\text{C}$,并恒温;(3) 称取炸药试样 1g,平均分为 4 份,分别置于铁板的四个试样孔内,并开始计时,观察 20min 内是否发生燃烧或爆炸现象;(4) 平行试验三次,三次都不出现燃烧或爆炸为合格。

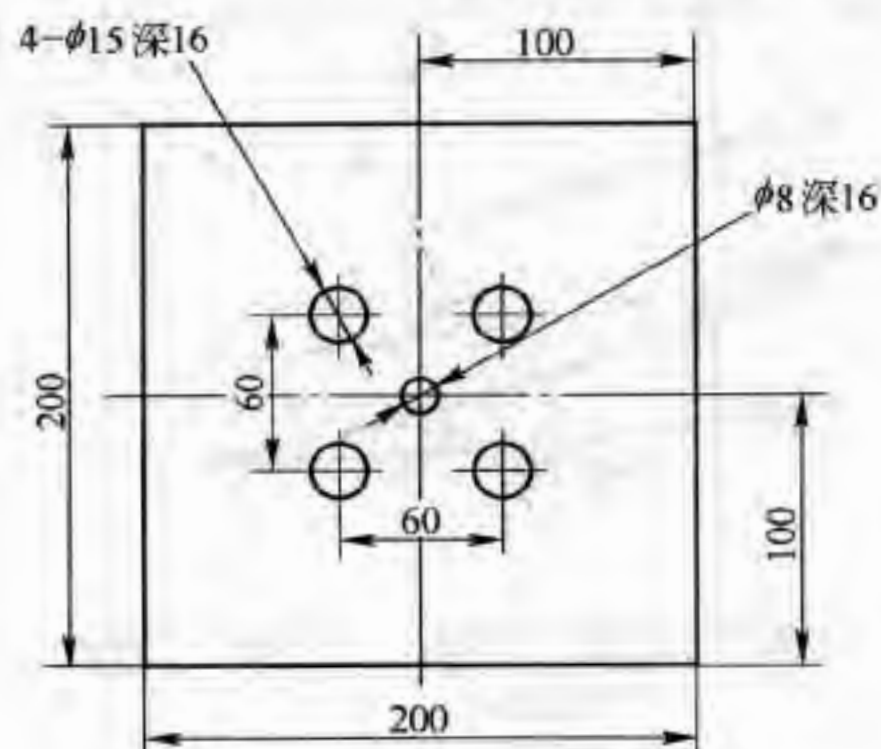


图 11-34 铁板平面图

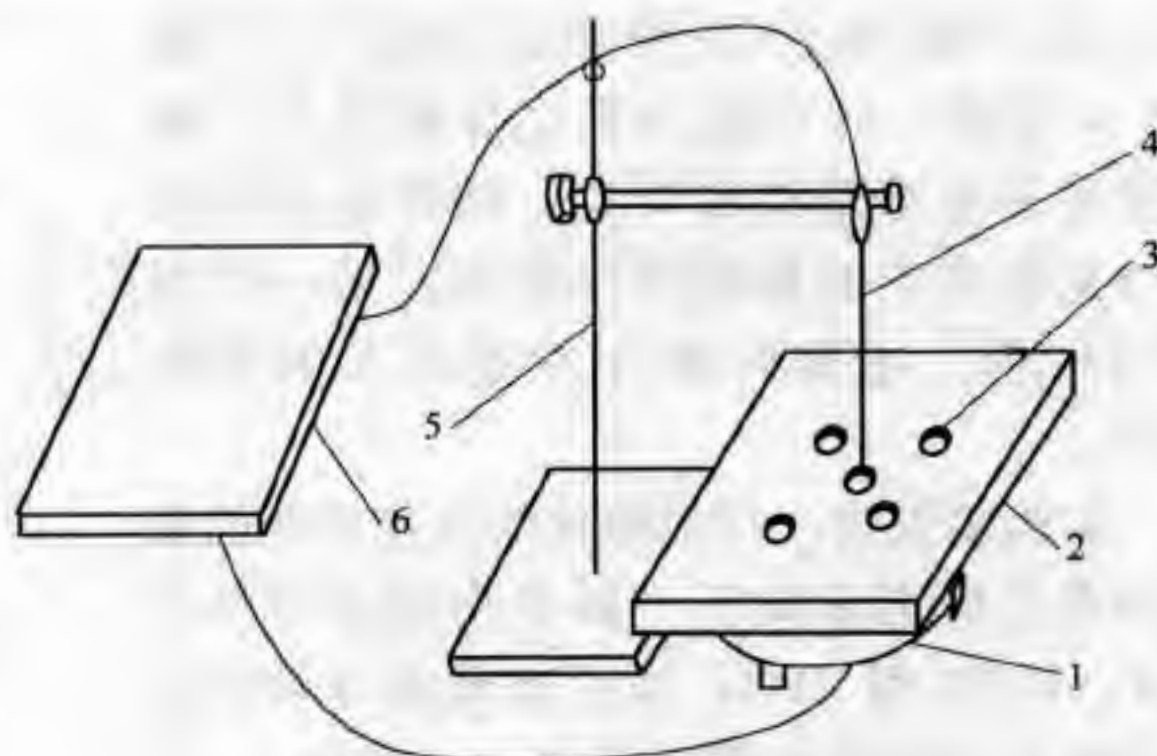


图 11-35 热感度测定装置示意图

1—电炉；2—加热铁板；3—试样孔；4—感温元件；
5—感温元件固定架；6—控温仪

11.9.1.2 铝板实验

该实验将加热板设计成铝质材料（其厚度为 10mm，直径为 20mm）。进行乳化炸药的热感度实验，实验装置如图 11-36 所示。实验装置的核心部分是控温单元，例如上海自动化仪表六厂生产的 DWT-702 型精密温度自动控制器。主要由毫伏定值仪、温度补偿器、PID 调节器、可控硅触发器和炉丝电压反馈电路等部分组成。除此之外，将可控硅执行器与控温仪配套使用，以实现对热板温度的自动连续调节、控制。

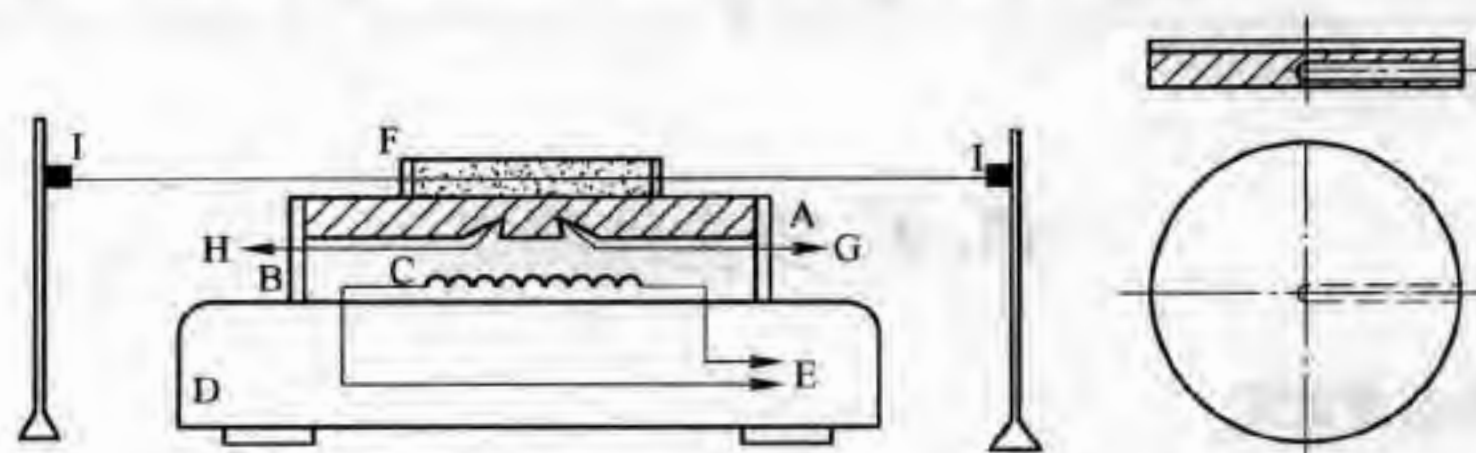


图 11-36 热板实验装置示意图

A—热板；B—保温套；C—电炉丝；D—底座；E—经温控单元接电源；F—试样；
G—控温温度传感器；H—热板测温传感器；I—试样测温传感器

热板中心附近下表面开两小孔，直通到距上表面 1mm 处，供热电偶测温使用。例如， $\phi 3\text{mm}$ 的 WRNT-301 铠装镍铬镍硅热电偶，在所测温度范围内具有良好的线性特性。实验用加热电炉最大功率为 2kW，整套装置控温精度可达 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ，温度范围为 $40 \sim 550^\circ\text{C}$ ，保温层为双层结构，内层为厚 5mm 石棉板、外层为厚约 1mm 的铁皮。试样内温度记录采用数字电子温度计。

实验时首先将热板控制在设定值，待温度稳定后，将试样均匀地摊平在铁皮制的保持环内，如图 11-36 所示，金属丝热电偶安装在试样中心处，以记录试样内温度随时间的变化关系，并注意观察记录过程中所发生的现象，直到点火或自加热，或试样内温度下降肯定不会点火为止。改变热板设定温度，用新鲜试样重新进行实验，找到两个相差不超过 10°C 的热板温度，要求较低温度时不点火而较高温度时点火，取这两个温度的平均值作为

该试样在该尺寸下热表面临界点火温度。改变试样厚度,重复上述过程,这样便可测出不同厚度试样的热表面临界点火温度。

11.9.2 热安定性测量

早在 20 世纪 50~60 年代,差热分析(DTA)和差示扫描量热分析(DSC)就已经用于研究炸药的热安定性。这些方法所用样品量少,分析时间短,初次考察具有爆炸性的未知物或混合物是适合的,而要进行更深入细致的研究则显得不够充分。放热反应的起始点(即开始偏离基准线的点)与加热速率有关,加热速率越低,其放热反应的起始温度也越低。DSC 和 DTA 属于动力学方法,均采用程序升温的方式加热样品,其灵敏度随着加热速率的降低而下降,反之随着加热速率的增大,整个峰(包括起始温度和峰值)都向较高的温度偏移(其原因涉及反应动力学),而这些分析方法中最慢的加热速率也比实际生产时反应器中的加热速率快得多。因此,这两种方法对于物质热分解起始温度的判定具有一定的任意性,用于评估生产工艺的安全性并不总是可靠的。采用加速度量热法(ARC)评价工业炸药的热安全性,克服了前述方法的不足,能在精确控制的绝热条件下模拟实际的热失控反应,无需经过复杂的动力学计算即可得到最大放热速率和反应延迟时间等实验数据,测试结果详细地描绘了样品热分解过程中温度、压力和速率的变化,尤其是给出了 DTA、DSC 等测试手段所不能表征的物质在放热分解初期温度和压力的缓慢变化过程以及整个反应过程中压力的变化。通过对速率-温度曲线的分析,还能得到活化能和指前因子等动力学参数,为全面评价乳化炸药的热安定性提供了依据。以下介绍 ARC 法。

11.9.2.1 试验原理

ARC 试验将研究物质能量变化的热力学与研究能量释放速率的动力学结合起来,保证样品在绝热的条件下,从物质的放热反应得到时间-温度-压力关系数据,然后建立数学模型,进而确定放热反应的各种动力学参数。根据这些参数,就可以对反应对象的危险性进行预测。ARC 装置配有预先编制好的数据分析系统用于研究自加热反应。该仪器自动化程度高,在整个运行过程中几乎无需人工操作,其标准设计使得数据具有良好的再现性,保证绝对数值的精度和不同 ARC 设备之间数据的可比性,预先编制的数据分析程序使得数据可以直接用于危险性评估。一次 ARC 试验即可得到反应在绝热条件下的下列数据:

- (1) 温度-时间关系曲线;
- (2) 温度上升速率与时间和温度的关系曲线;
- (3) 压力上升速率与时间和温度的关系曲线。

这些数据对评价工业炸药生产工艺和使用环境的安全性是非常有用的。

ARC 的中心部分由具有良好绝热性能的镀镍铜壳体 and 球形样品池构成,如图 11-37 所示。球

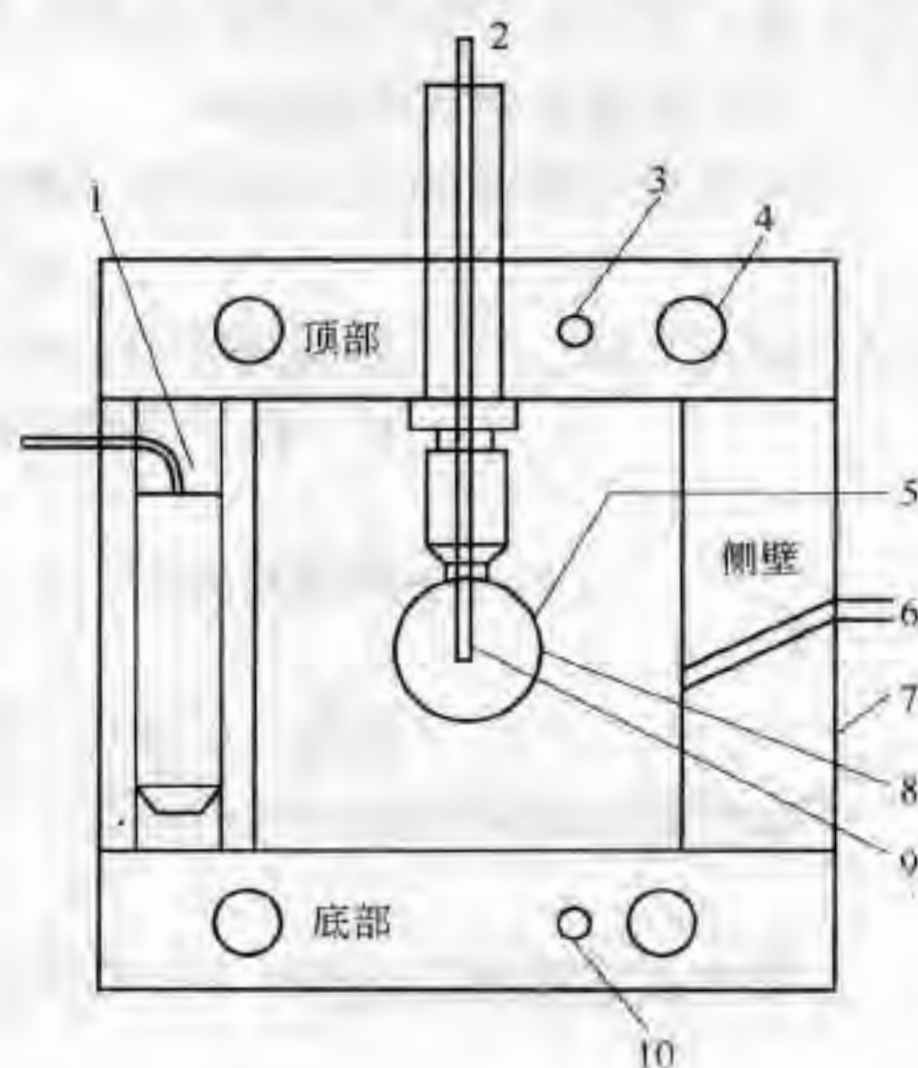


图 11-37 ARC 的结构示意图

- 1—加热器; 2—接压力传感器; 3—顶部热电偶;
4—加热器; 5—小球热电偶; 6、7—壳体热电偶;
8—球形样品池; 9—试样热电偶; 10—底部热电偶

形样品池内径为 24.5mm, 最多可装 10g 样品。量热仪壳体中有 3 个测温热电偶和 8 个加热器, 它们可以使壳体和试样的温度差在整个运行过程中保持很小的值。第四个热电偶连接在样品池外壁上, 用来测量样品温度。膜片式压力传感器通过一个细管和样品池直接相连, 探测反应过程中的压力变化。量热仪中还安置了一个辐射加热器, 它和绝热系统是独立的, 只用于升高试样的温度, 直到探测到反应的升温速率。仪器温度操作范围为 0 ~ 500℃, 压力范围为 0 ~ 17MPa。

全部操作均由微机控制。实验开始时, 将样品装载到样品室中, 设置量热仪的测试起始温度和自热速率测试灵敏度 (℃/min)。在预先编制的搜寻和跟踪放热反应的程序控制下, 当样品反应系统 (包括样品和样品室) 温度达到设定的起始测试温度后, 量热仪开始加热-等待-搜寻的循环过程, 直到样品球热电偶检测到样品反应系统的温升速率超过了自热速率测试灵敏度, 则反应系统将仅依靠反应放热加热自身, 量热仪数据采集系统记录整个反应过程的温度和压力变化。

一旦检测到放热反应, 仪器就会自动记录时间、温度、压力和加热速率等数据, 直至反应结束。图 11-38 为搜寻与跟踪放热失控反应的典型历程图。

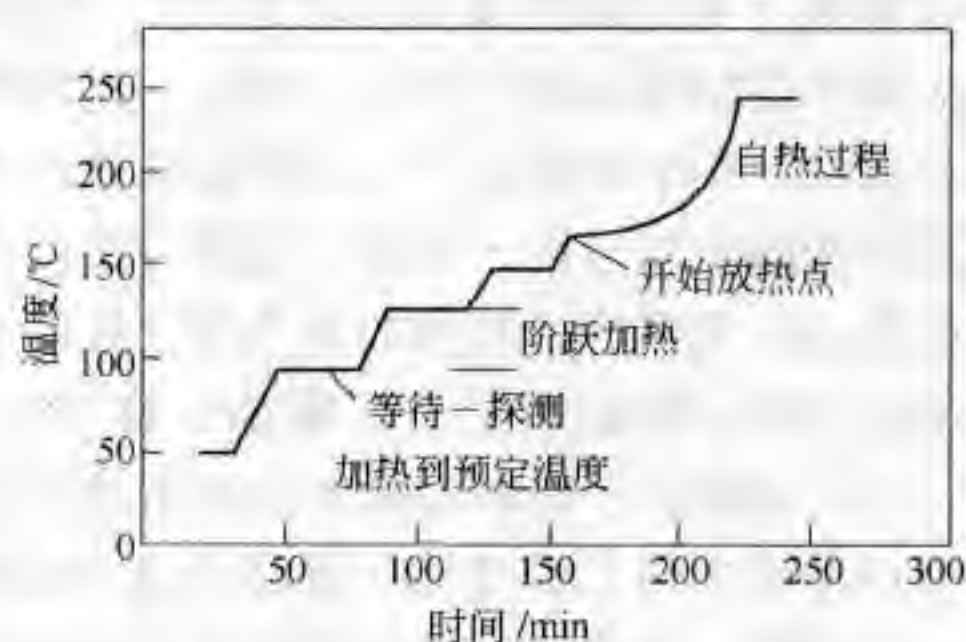


图 11-38 搜寻与跟踪放热失控反应的典型历程图

11.9.2.2 测试数据的校正与动力学参数的计算

由于样品反应产生的热量不仅要用于加热自身, 而且还要加热盛装样品的样品室, 所以样品在绝热条件下的实际温升要比测量值大, 实际升温速率比测量值高。

ARC 实验中样品的自加热温度与测量值之间的关系为:

$$\Delta T_{ad} = \phi \Delta T_{ad,s} \quad (11-37)$$

式中 ΔT_{ad} 、 $\Delta T_{ad,s}$ ——分别为样品和样品与样品室组成的反应系统的绝热温升, $\Delta T_{ad} = T_f - T_0$, 下标 s 表示样品与样品室组成的反应系统;

$$\phi \text{——热惰性因子, } \phi = \frac{M \overline{C_v} + M_b \overline{C_{v,b}}}{M \overline{C_v}}, M \text{ 和 } M_b \text{ 分别为样品和样品球的质量, } \overline{C_v} \text{ 和 } \overline{C_{v,b}} \text{ 分别为样品和样品球的热容。}$$

样品的最高温度可通过下式计算, 即

$$T_f = T_0 + \phi \Delta T_{ad,s} \quad (11-38)$$

在零级或准零级反应条件下 (在初始温度 T_0 附近), 样品的初始温升速率为

$$m_0 = \phi m_{0,s} \quad (11-39)$$

根据绝热加速量热仪的温升速率方程:

$$m_T = \frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} k \left[\frac{T_f - T}{T_f - T_0} \right]^n \quad (11-40)$$

可知

$$k = \frac{m_T}{\Delta T_{ad} \left[\frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}} \right]^n} \quad (11-41)$$

由 Arrhenius 方程 $k = Ae^{-E_a/RT}$ 可得:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} \right] \quad (11-42)$$

当反应级数 n 选取合适时, $\ln k \sim 1/T$ 为直线, 由直线的斜率和截距可求活化能 E_a 和指前因子 A 。

11.9.2.3 测试结果举例

测试样品为现场混装车采用的炸药配方, 1 号样品为 1116 型乳化炸药, 2 号样品为 1116 型乳胶与德兴铜矿 5 号硫化矿样的混合物 (质量比例为 1:1), 3 号样品为 BDS 型乳化炸药, 4 号样品为 BDS 型乳胶与德兴铜矿 5 号硫化矿样的混合物 (质量比例也为 1:1)。

绝热环境下各样品反应的温度与时间的关系曲线分别如图 11-39 所示, 反应过程中压

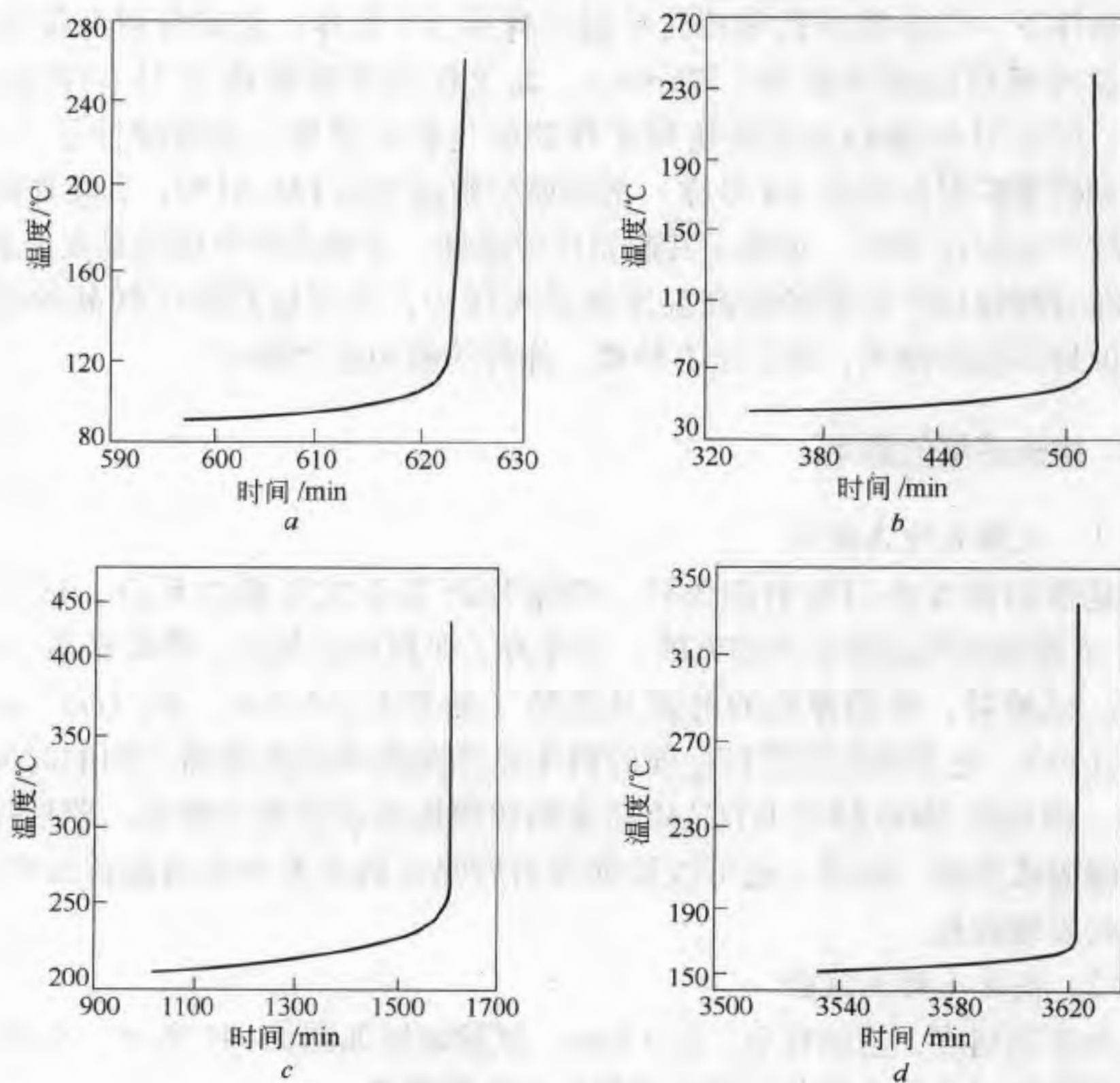


图 11-39 反应过程中温度随时间的变化关系

a—1 号样; b—2 号样; c—3 号样; d—4 号样

力与时间的变化关系类似，这里不再给出。表 11-24 中列出了一些重要的实验数据。

表 11-24 1116 和 BDS 炸药与硫化矿混合物的 ARC 试验结果

样品号	试样质量 /g	T_0 /°C	P_0 /kPa	m_0 /°C · min ⁻¹	T_m /°C	P_m /kPa	m_{max} /°C · min ⁻¹	τ_m /min	T_f /°C	R_f /kPa
1	1.1699	90.94	177.2	0.071	233.62	6014.3	290.0	27.69	262.7	5937.8
2	1.6640	45.84	146.9	0.026	229.33	5226.9	603.5	176.18	237.78	4972.5
3	1.2844	210.82	593.6	0.015	409.74	9674.7	544.0	607.34	423.71	9505.8
4	1.2302	158.41	422.6	0.023	235.84	3605.9	908.0	90.58	335.75	3548.7

表 11-24 中， T_0 表示反应的起始温度， P_0 反应开始时的压力， m_0 反应开始时的加热速率， T_m 反应中加热速率最大时的温度， P_m 反应中的最大压力。 m_{max} 反应过程中达到的最大加热速率， τ_m 反应开始到反应加热速率最大的时间， T_f 反应结束时的温度， P_f 反应结束时的压力。

对比 1 号样和 3 号样，由表 11-24 中的数据可知，1 号样的起始分解温度 90.94℃，远低于 3 号样的 210.82℃，说明 1116 型乳化炸药的热稳定性较 BDS 型差。

在绝热条件下，1116 型炸药和硫化矿混合样品（2 号样）起始分解温度为 45.84℃，此温度下的反应延迟时间不到 3h（176min），乳化炸药现场装药在 3h 后的药温才降至 50℃。因此，如果 1116 炸药在试验所用矿样的硫化矿中使用，其危险性是不可避免的。BDS 型炸药和硫化矿混合样品（4 号样）的起始分解温度是 158.41℃，乳化炸药实际应用时的温度最高不会超过 80℃，远低于其起始反应温度，在硫化矿中应用是安全的。

从试样在分解过程中达到的最高温度和最大压力，还可以判断出样品的做功能力大小，一般来说最高温度越大，最大压力越高，炸药的做功能力越大。

11.9.3 撞击感度的测定

11.9.3.1 大弹丸冲击试验

该试验是将铝弹丸由臼炮射向炸药，观察炸药是否发生爆炸反应，试验装置如图 11-40 所示。试验的炸药通常是不约束的，有时为了评判约束效应，将炸药装入 40 号钢管中进行试验。试验时，变动弹丸的射速及直径（通常有 $\phi 2.5\text{cm}$ 、 $\phi 5.1\text{cm}$ 、 $\phi 10.2\text{cm}$ 和 $\phi 15.2\text{cm}$ 等几种）。记录弹丸穿过目标前的两个已知距离的光传感器之间的时间，计算出弹丸的速度。由每秒 3000 帧的 HYCAM 高速帧幅摄影机观察撞击情况，即根据胶片来判断炸药是否爆轰或拒爆。同时，也可以根据撞击后弹丸的变形情况或遗留的炸药来判断，若爆轰则不会发现残药。

11.9.3.2 高速小弹丸试验

小弹丸由黄铜制成，呈圆柱形，长 13mm，试验装置如图 11-41 所示。小弹丸速度快，足以起爆大多数的工业乳化炸药，弹丸速度由光电管测定。

小弹丸的直径很重要。这主要是由于直径较小时，侧向稀疏波作用的影响变的更明显。预计，在弹丸直径较小，撞击速度较高时，瞬间即可起爆。然而，若速度不足够高，

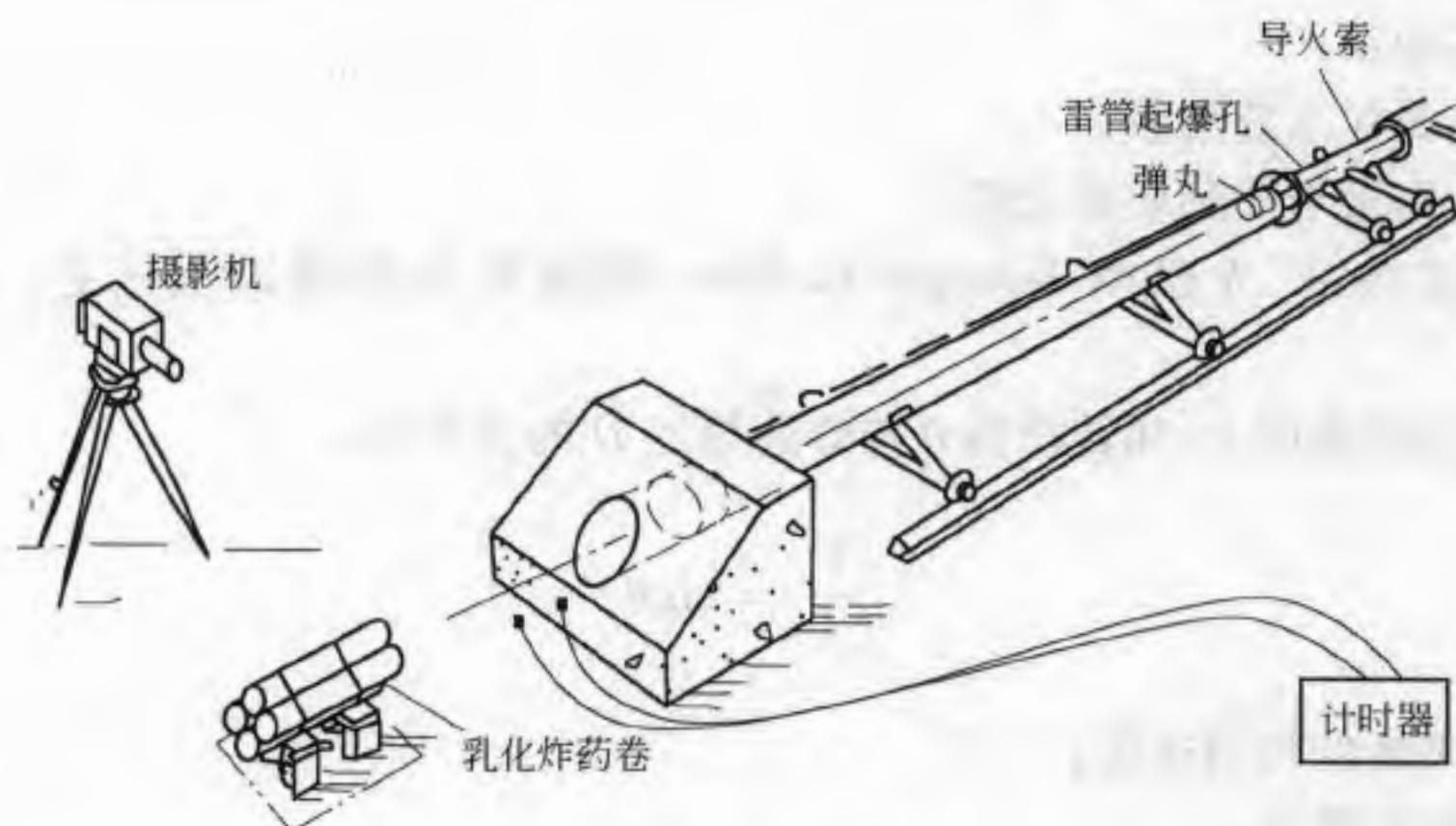


图 11-40 大弹丸冲击试验装置示意图

爆轰不能传播，在紧随的侧稀疏波作用下便熄爆。

11.9.3.3 飞板撞击试验

试验装置如图 11-42 所示，铝制飞板由爆轰波以正切角推动。



图 11-41 高速小弹丸撞击试验装置

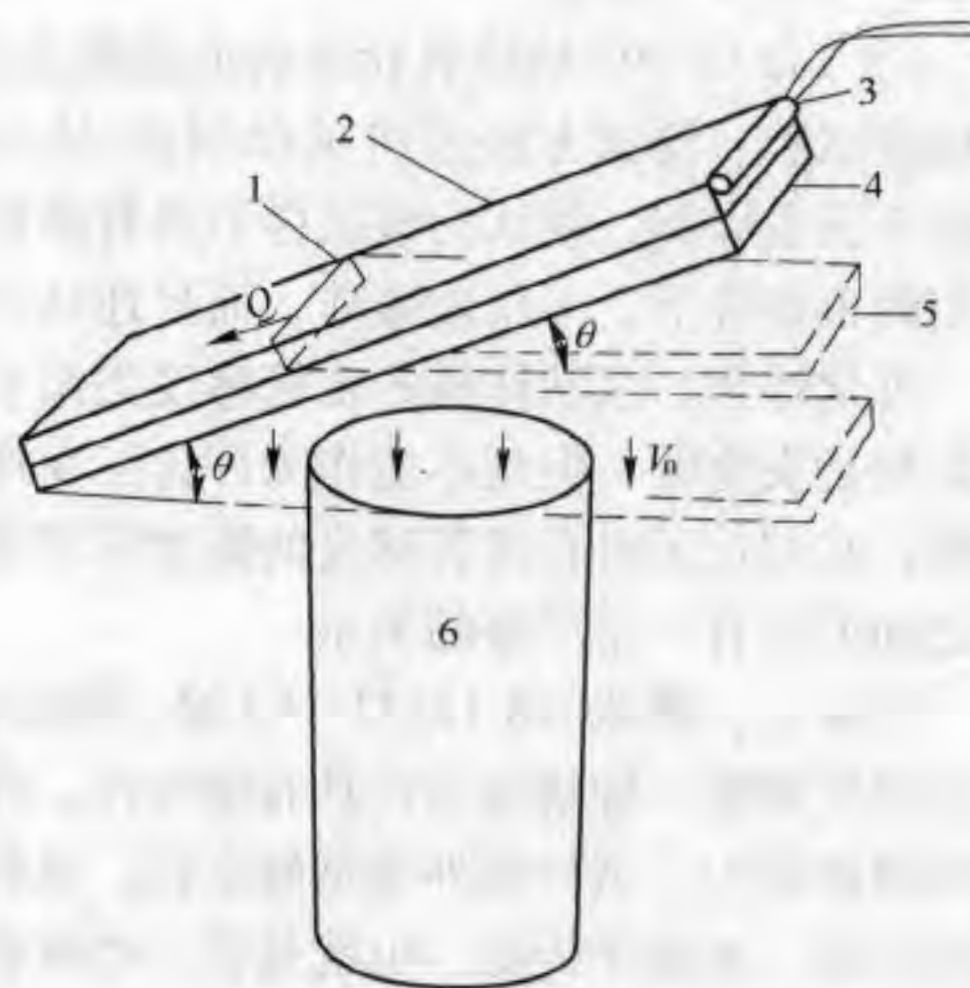


图 11-42 飞板试验设计方案

1—爆轰前沿；2—DETASHEETC 塑料炸药；3—雷管；
4—铝质飞板；5—起爆后飞板的位置；6—试验炸药

飞板速度由 Richter 方程计算，即

$$\frac{1}{\theta} = a + b(M_p/M_e) \quad (11-43)$$

式中 θ ——转动角；

a 、 b ——金属板系统常数；

M_p/M_e ——金属板与炸药质量比值。

上述方程常数 a 、 b 已由 Belangtr 和 Matte 用闪光 X 射线方法确定，分别是 1.42 和 3.79。

飞板的转动线速度 V_n 和转动角 θ 与炸药爆速 D 的关系为：

$$\frac{V_n}{D} = \sin\theta \quad (11-44)$$

式中 V_n ——飞板的切向速度；

D ——炸药爆速。

飞板试验适用于不具雷管感度的乳化炸药，飞板比金属弹丸更为有效。其原因如下：

(1) 飞板可以获得较高的终速。因此可以在试验炸药内产生较大幅度的冲击脉冲。按照炸药冲击起爆的 P^2t 判据，冲击脉冲的幅度比作用时间更重要。

(2) 飞板在撞击炸药时，只产生基本的一维脉冲，降低了侧向稀疏波的熄爆影响。

11.9.4 乳胶基质的雷管感度测定

11.9.4.1 概述

GB 14372—93 确定乳化炸药或基质是否具有爆炸性时，通常在无约束条件下做其雷管感度试验。测试方法是将试样制成 $\phi 80\text{mm} \times 160\text{mm}$ 的药卷，用雷管引爆，试验 3 次，如都不发生爆炸，就认为该试样不具有爆炸性。但是，试验证明不具有雷管感度的乳胶基质在约束条件下，不仅能爆炸，而且还具有相当大的爆炸威力。

乳化炸药、浆状炸药的雷管感度类似于它们的高速撞击安全度。尽管落锤试验表明乳化炸药是安全的，但这不能作为评价工业炸药撞击感度的唯一判据。工业炸药的试验结果表明，它们比不具有雷管感度的铸型军用炸药如 TNT、B 炸药敏感。在雷管感度和撞击感度之间似乎有一个严格的关系。

实际上，按照 GB 14372—93 第一组规定做隔板试验，作用于试样的冲击波强度更大，更有利于判断一种物质是否具有爆炸性。再则，在隔板试验中，试样置于钢管内，而在雷管感度试验中，试样的外壳是硬纸板。显然，爆轰波在钢管中由于侧向稀疏波较少侵入爆轰波阵面，更易于传播。也就是说，经雷管感度试验不具有雷管感度的试样，在隔板试验中可能具有爆炸性。

11.9.4.2 测定结果举例

以下表 11-25 ~ 表 11-27 是一组乳胶基质的雷管起爆感度测试数据，分别由生产厂家提供。分析表中数据可知，乳胶基质的起爆感度除与温度和装药直径有关之外，还与配方、乳化机转速，尤其是成胶后的均化转速有关。含有高氯酸盐的乳胶基质比不含有高氯酸盐的乳胶基质的雷管起爆感度高。

表 11-25 RJ-2 乳胶基质的雷管起爆感度测试结果之一

药温/℃	装药直径/mm	乳胶质量/g	测试结果	备 注
28	32	202	拒爆	数据由浙江某厂测定： 配方中不含高氯酸盐和单 质炸药；乳化机搅拌转速 为 2650r/min，高速乳化， 高速均化
	50	495	拒爆	
	100	1980	完全爆轰	
	130	3345	完全爆轰	
80	32	202	拒爆	
	50	495	不完全爆炸	
	100	1980	完全爆轰	
	130	3345	完全爆轰	
95	32	202	拒爆	
	50	495	不完全爆炸	
	100	1980	完全爆轰	
	130	3345	完全爆轰	

表 11-26 RJ-2 乳胶基质的雷管起爆感度测试结果之二

药温/℃	装药直径/mm	乳胶质量/g	测试结果	备 注
75	140	9450	拒爆	数据由湖南某厂测定： 配方中不含高氯酸盐和单 质炸药；乳化机搅拌转速 为 2650r/min，均化转速为 1325r/min
75	150	11430	拒爆	
76	130	8640	拒爆	
80	100	5200	拒爆	
80	150	11450	完全爆轰	
82	140	9500	完全爆轰	
86	90	3850	拒爆	
88	130	8650	拒爆	
90	100	5200	拒爆	
92	80	3250	拒爆	
94	90	3850	拒爆	
103	80	3250	拒爆	
103	100	5250	完全爆轰	
110	80	3250	拒爆	

表 11-27 RJ-3 乳胶基质的雷管起爆感度测试结果

药温/℃	装药直径/mm	乳胶质量/g	测试结果	备 注
20	50	478.4	拒爆	数据由湖南某厂测定；配方中含高氯 酸盐，不含单质炸药；乳化机搅拌转速 为 2650r/min，均化转速为 1325r/min
66	40	285	不完全爆炸	
85	50	525.8	完全爆轰	

11.9.5 有毒气体产物的测定

炸药爆炸后，产物中的一氧化碳、氮氧化物等有毒气体将直接影响工作人员的身体健
康，尤其是在一些通风不良的场合，如坑道、矿井等进行爆破作业时，其危害更大。同时
一氧化碳及氮氧化物对井下的瓦斯、煤尘的爆炸反应起催化作用，影响到煤矿井下的安全
生产。因此，在矿井中使用的工业炸药，各国对其生成的有毒气体总量都有着较为严格的

限定,正如第8.5.6节“有毒气体”中所述。随着人们环保意识的提高,即使在露天条件下实施工程爆破,也应该对炸药爆炸产物中的有毒气体含量进行控制。因此,爆炸产物中有毒气体含量就成为炸药的一项重要安全性指标,对它的测定就具有特别重要的意义。

目前,针对工业炸药有毒气体的测量已进行了大量的研究工作,工业炸药是多组分混合物,炸药爆炸产物实质是这些组分化学反应后的综合结果,所以产物中的有毒气体含量与各个组分以及它们的质量分数,即工业炸药的配方密切相关,尤其是氧平衡。一般地讲,负氧平衡的情况下,一氧化碳生成量大;正氧平衡时,容易生成氮氧化物。除氧平衡之外,影响有毒气体生成量的因素还有爆破介质、药卷的包装材料和装药的密度和粒度,以及爆炸反应程度等。

11.9.5.1 气体试样的制备

取一定量的乳化炸药在已知容积的皮尔弹内爆炸,制得爆炸气体产物。10min后,从皮尔弹内采集到气体样。气体试样制备装置示意图如图11-43所示。其中,爆炸弹筒为外径600mm、内径350mm、内部深度550mm的钢制圆筒;钢炮为外径240mm、高300mm的圆柱体,其中心孔直径为45mm、深度为200mm;真空表为1.5级;U形水银压差计的分度值为0.133kPa,测量精度为0.04kPa。

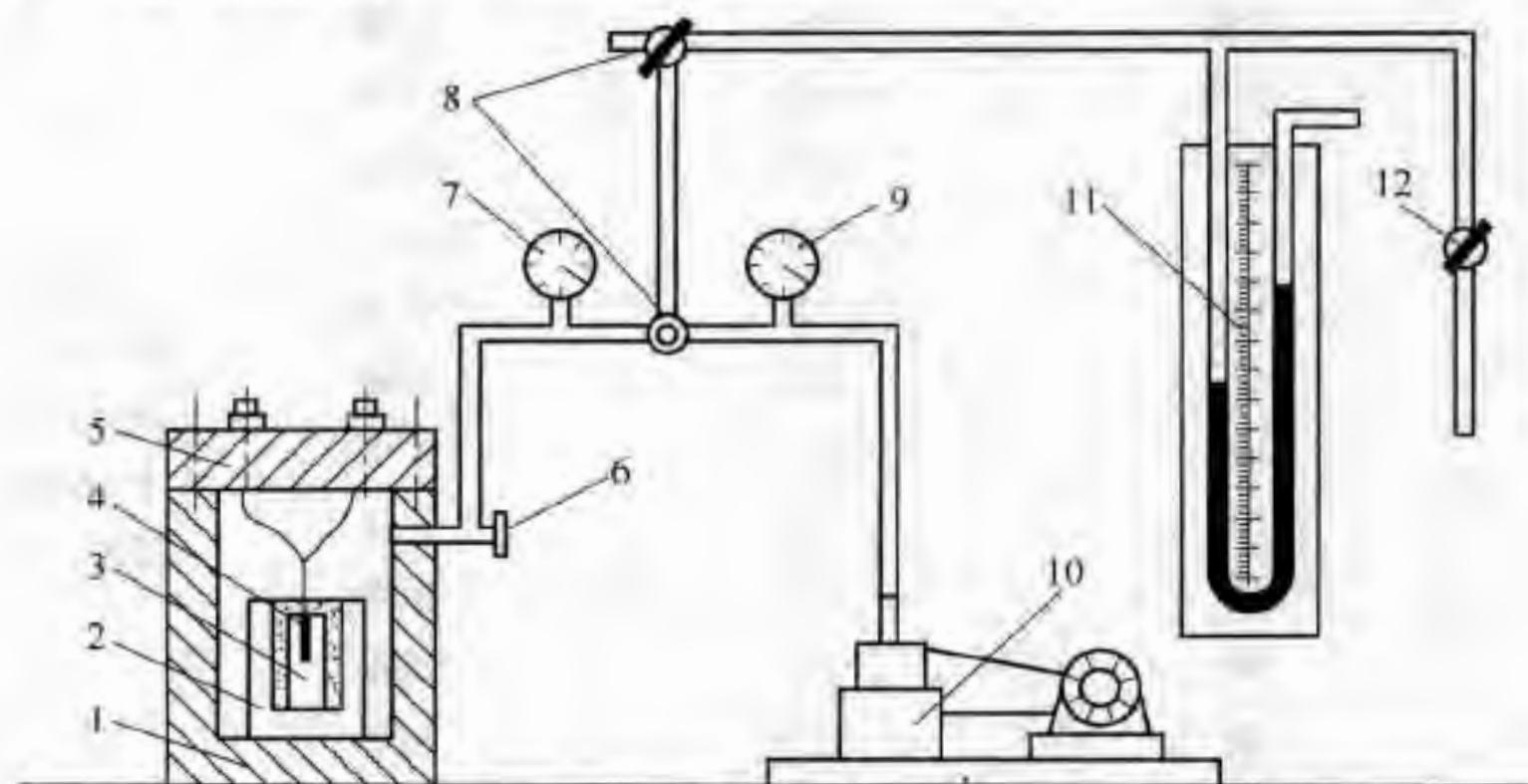


图 11-43 气体试样制备装置示意图

1—爆炸弹筒;2—钢炮;3—药卷;4—雷管;5—爆炸弹筒盖;6—总阀;7—压力表;
8—三通阀;9—真空表;10—真空泵;11—U形水银压差计;12—采样阀

操作步骤为:(1)检查装置,爆炸弹筒内壁应洁净,接线柱上应无灰尘和锈垢,各阀门应通畅;(2)称取 (110.0 ± 0.5) g 原装药卷(直径大于35mm的药卷,应改装成直径为35mm),将8号金属壳瞬发电雷管插入药卷中央,插入深度为雷管全长的 $2/3$,然后装入钢炮内孔中;(3)再称取 (300.0 ± 0.5) g 石英砂(二氧化硅含量不低于90%,粒度为0.40~0.63mm),自然充填在药卷周围与上部,雷管脚线分别接在两个接线柱上;(4)盖紧爆炸弹筒盖,启动真空泵抽气,至爆炸弹筒内剩余压力不大于4.0kPa时,停止抽气;(5)起爆炸药,待爆炸弹筒内气体冷却到室温后,读取大气压力、室温和U形水银压差计压差值(大气压力应进行温度和纬度修正);(6)用采样器采集气体试样。

随着放炮次数的增加,由于炸药爆炸产物的膨胀与冲击,钢炮炮孔的容积不断扩大,当炮孔容积扩大到一定程度时,标准规定的石英砂用量已经不能使被测试炸药全部围砂,而

部分暴露在石英砂之外,炸药与钢炮孔壁间可能产生“间隙效应”,使爆轰反应不完全,导致药卷外壳燃烧而产生大量的一氧化碳,从而使有毒气体含量测定结果产生较大的偏差。

徐龙等人依据标准规定的实验方法,分别测定了 $\phi 27\text{mm}$ 二级煤矿许用乳化炸药,在新钢炮中和扩孔后的旧钢炮中炸药样品爆炸后有毒气体含量;在扩孔后的钢炮中增加了石英砂量,改善小直径炸药的围砂状况,分别测定炸药爆炸后有毒气体含量变化情况;以不同药卷规格的实验样品,在扩孔后的旧钢炮中分别测定炸药爆炸后有毒气体含量生成情况。实验结果表明,扩孔后的旧钢炮中,炸药爆炸后产生的一氧化碳产物含量偏大,导致炸药有毒气体含量测定结果产生较大的误差,对小直径炸药有毒气体含量测定结果的准确性和可比性产生严重的影响。通过增加石英砂量,改善小直径炸药的围砂状况后,所测得爆炸产物中一氧化碳含量相应减少。

石英砂是惰性物质,不参与炸药爆炸反应,作为爆破介质起“冷却剂”作用。当增加的石英砂量足以使小直径炸药全部围砂后,炸药在强约束状态下爆轰,消除了因钢炮扩孔而产生的“间隙效应”影响,测试结果能较准确地反映小直径炸药爆炸后有毒气体实际生成情况,保证了测试结果的准确性和可比性,还可以因减少更换钢炮次数而节约试验成本。

11.9.5.2 有毒气体含量的测定

先分别测得一氧化碳和氮氧化物的含量,再换算成有毒气体的总含量。

A 一氧化碳含量的测定

一氧化碳含量的测定方法有化学吸收法、红外线气体分析器法和气相色谱法。以下分别予以介绍。

a 化学吸收法

该测定方法的原理为气体试样中的二氧化碳、氧气和一氧化碳分别用氢氧化钾溶液、焦性没食子酸溶液和氯化亚铜氨溶液吸收,测定其前后的体积变化即可计算出一氧化碳的体积分数。气体分析仪示意图如图 11-44 所示。

操作步骤为:(1)在吸收瓶 1 中注满氢氧化钾溶液,吸收瓶 2 中注满焦性没食子酸钾溶液,吸收瓶 3 中注满氯化亚铜氨溶液,吸收瓶 4 中注满硫酸溶液,并在各吸收瓶液面上放入液体石蜡。在水准瓶中注入封闭液,双臂量气管的水套中注入蒸馏水;(2)检查系统是否漏气;(3)向双臂量气管中通入 $100.0 \pm 0.1\text{mL}$ 气体试样;(4)将双臂量气管中的气体试样依次压入吸收瓶 1 和吸收瓶 2 中,分别进行反复吸收,直至将二氧化碳和氧气吸收完全后,再压入吸收瓶 3 中吸收一氧化碳,压入吸收瓶 4 中除去氨

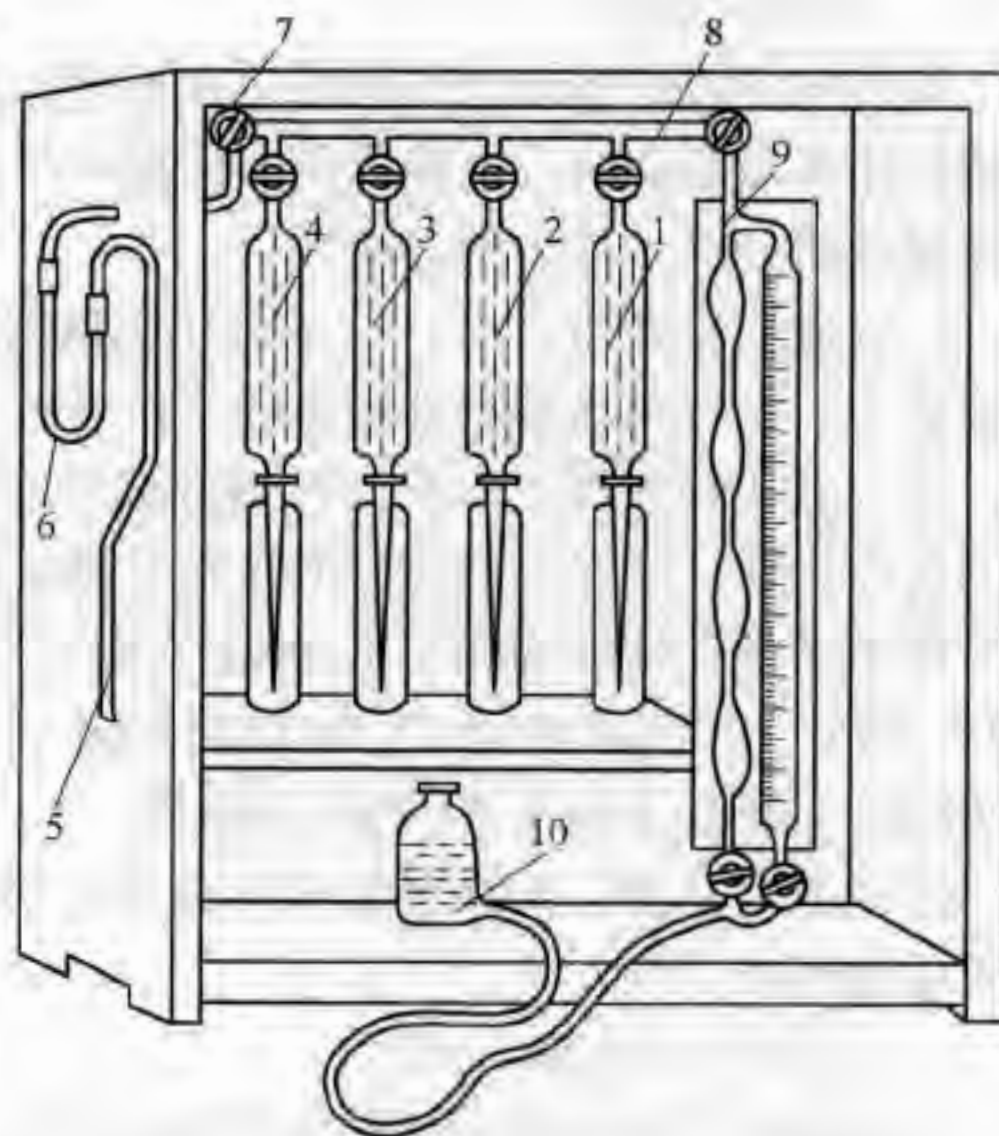


图 11-44 气体分析仪示意图

1、2、3、4—吸收瓶;5—气体导入管;6—过滤管;
7—三通阀;8—梳形管;9—双臂量气管;10—水准瓶

气, 测量吸收后剩余气体的体积。

气体试样中一氧化碳含量按式 (11-45) 计算:

$$\varphi_1 = \frac{V_1 - V_2}{V'_0} \times 100 \quad (11-45)$$

式中 φ_1 ——气体试样中一氧化碳的体积分数, %;

V_1 ——通过吸收瓶 3 前的气体体积, mL;

V_2 ——通过吸收瓶 4 后的气体体积, mL;

V'_0 ——气体试样的体积, mL。

平行测定两次, 允许误差应不大于 0.5%, 取算术平均值作为结果, 结果精确至 0.1%。

b 红外线气体分析法

该测定方法的原理为 CO 对一定波长红外光有特征吸收, 且 CO 体积分数与能量损失符合比耳定律, 用 CO 标准气校正红外线气体分析器, 将气体试样按一定流量通入红外线气体分析器可直接测得 CO 的体积分数, 再根据储气瓶的容积可获知 CO 的绝对量 V_{CO} 。一氧化碳标准气中一氧化碳的含量应与被测组分中的一氧化碳含量接近。所用的红外线气体分析器的精度应不低于 0.1%。

操作步骤为: (1) 启动红外气体分析器, 待其稳定后, 校正零点, 通入一氧化碳标准气校正满度; (2) 向红外线气体分析器中通入一定量的气体试样, 测出一氧化碳的体积分数。

平行测定二次, 允许误差应不大于 0.5%, 取算术平均值作为结果, 结果精确至 0.2%。

c 气相色谱法

该测定方法的原理为不同物质在不同的两相 (气、固或液) 中具有不同的分配系数, 当两相作相对运动时, 这些物质在两相中反复进行多次分配, 从而使那些分配系数只有微小差异的组分产生很大的分离效果。

试验操作步骤为: (1) 开动气相色谱仪, 按色谱条件把气相色谱仪调到可用状态, 基线稳定后, 设置色谱数据处理机的工作参数; (2) 向气相色谱仪中通入一氧化碳标准气三次, 求一氧化碳的校正因子 (色谱数据处理机自动计算); (3) 向气相色谱仪中通入一定量的气体试样, 测出一氧化碳的含量及测定误差。

色谱条件: 柱温 50℃, 检测器 (热导) 温度 100℃, 载气流量 20 ~ 40 mL/min, 柱前压 0.1 MPa。色谱柱的尺寸为内径 3 mm, 长 2 m, 装填 13X 分子筛 (孔径为 0.15 ~ 0.20 mm)。载气为纯度 99.99% 的氩气。

平行测定三次, 允许误差应不大于 0.5%, 取三次平行测定的算术平均值作为结果, 结果精确至 0.1%。

B 氮氧化物含量的测定

炸药爆炸气体中所含的氮氧化物主要为一氧化氮和二氧化氮组成, 其中 NO 不稳定, 易转化成 NO_2 。由于 NO_x 的毒性比 CO 大得多, 因此准确测量 NO_x 生成量尤为重要。其测定方法在标准 GB 18098—2000《工业炸药爆炸后有毒气体含量的测定》中规定有两种, 即容量分析法和分光光度法。前者需要气体试样量较大, 后者试样量需求较小, 以下分别

予以介绍。

a 容量分析法

该方法的原理是用过氧化氢将其中的一氧化氮氧化成二氧化氮，二氧化氮被水吸收形成酸，用标准碱溶液滴定，根据碱溶液消耗量，可计算出产物中氮氧化物的含量。

试验操作步骤为：（1）在采样瓶中装入 100mL 过氧化氢溶液（质量分数为 3%）和 2mL 十二烷基苯磺酸钠溶液（质量分数为 1%），将采样瓶抽真空至剩余压力不大于 4.0kPa，充入 1000 ~ 3000mL 气体试样，剧烈摇动 10min，静置 5 ~ 10min；（2）将采样瓶中的吸收液移到 500mL 锥形瓶中，用水冲洗采样瓶三次，加热煮沸，冷却到室温，加入 2 ~ 3 滴混合指示剂（由溴甲酚绿乙酸溶液和甲基红乙醇溶液按体积比 3 : 1 混合，质量分数分别为 0.1% 和 0.2%），用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至绿色为终点。

气体试样中氮氧化物的含量按式（11-46）计算：

$$\varphi_2 = \frac{22.4 \times c_1 \times V_3}{V_0''} \times 100 \quad (11-46)$$

式中 φ_2 ——氮氧化物体积分数，%；

c_1 ——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_3 ——滴定消耗的氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

V_0'' ——标准状况下气体试样的体积，mL。

平行测定两次，允许误差应不大于 0.2%，取算术平均值作为结果，结果精确至 0.01%。

b 分光光度法

该测定方法的原理为 NO 在空气中被氧化成 NO_2 ， NO_2 被氢氧化钠乙醇溶液吸收生成硝酸盐（ NO_3^- ）和亚硝酸盐（ NO_2^- ），加入显色剂显现出玫瑰红色，根据显色程度与 NO_2 浓度成正比，用分光光度计测得 NO_2 的量，进而获得氮氧化物的绝对量 V_{NO_x} 。化学反应方程式如下：



试验操作步骤为：（1）用刻度吸管分别吸取 NaNO_2 标准溶液（ NaNO_2 的含量为 0.0015mg/mL，相当于 0.002mg/mL 的 NO_2 ）0mL、0.5mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL、2.5mL、3.0mL、4.0mL、6.0mL、7.0mL 于比色管中（其对应的二氧化氮质量分别为 0mg、0.001mg、0.002mg、0.003mg、0.004mg、0.005mg、0.006mg、0.008mg、0.010mg、

0.012mg、0.014mg), 分别加入吸收液 (0.1mol/L 的氢氧化钠溶液与无水乙醇按 1:2 体积比配制) 至 15mL 刻度; (2) 用移液管分别吸取 5mL 显色剂溶液 (显色剂由化学纯的萘基盐酸二氨基乙烯: 对氨基磺酰胺: 酒石酸 = 1:4:95 质量比混合成, 溶液由 30g 显色剂溶于 100mL 的质量分数为 4% 的磷酸溶液配制成) 加入比色管中, 再将比色管置于 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中, 保温约 30min, 使其完全显色; (3) 在分光光度计上, 用 1cm 比色皿, 以零标准溶液作参比, 于波长 545nm 处测定每一标准溶液的吸光度; (4) 以二氧化氮的质量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线; (5) 分别取 40mL 气体试样, 注入装有 15mL 二氧化氮吸收液的两个真空采样瓶中, 放入空气, 使瓶内压力与外部压力平衡, 放置 24h, 试样被氧化和吸收后, 用于测定; (6) 准确吸取 5mL 显色剂溶液于采样瓶中, 重复步骤 (1) 至步骤 (4), 以试剂空白溶液作参比测定吸光度, 根据吸光度在工作曲线上查得该试样所对应的二氧化氮的质量, 然后换算成二氧化氮体积分数。

分光光度法的工作曲线范围最大只能测出 0.014mg 的 NO_2 。以通常情况 1kg 炸药爆炸后产生的气体的体积为 350L 计算, 有毒气体氮氧化物的最大检出量为 0.08L。在大量的检测中发现, 80% 以上的试样显色后, 吸光度值不但要超出工作曲线范围, 而且超出仪器测量范围。因此, 必须经过适当倍数的稀释才能进行测量, 通常要稀释 20~50 倍。但稀释倍数越大, 误差也以同样倍数放大, 因此, 要选择一定的稀释剂和稀释条件。唐淑娟等人分别用蒸馏水、 $\text{pH} \leq 2$ 的磷酸、盐酸、酒石酸溶液及吸收液 + 显色剂 (15mL + 5mL) 作为稀释剂, 稀释不同浓度的显色试液, 测定吸光度, 确定了用水作稀释剂的测定方法, 可测定超过仪器量程范围的 NO_x 的含量, 其试验内容如下。

首先, 分别取 NaNO_2 含量为 $0.015\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的试液 A 和 NaNO_2 含量为 $0.0015\text{mg}/\text{mL}$ 试液 B 各 5mL、10mL、20mL 置于 25mL 的容量瓶中, 加吸收液至约 20mL, 再加显色剂 5mL, 用吸收液调至要求刻度并摇匀, 放入 25°C 的水浴中, 恒温 30min 后, 试液 A 组用不同的稀释剂稀释 10 倍后测定其吸光度, 与试液 B 组的直接测量值比较, 结果见表 11-28。

表 11-28 不同稀释剂对吸光度的影响

溶 液	稀 释 剂	稀释倍数	吸 光 度		
			5mL	10mL	20mL
试液 B	蒸馏水 (pH 值 6.5)	1	0.094	0.193	0.393
		10	0.136	0.279	0.566
	磷酸 (0.2%, pH 值 1.64)	10	0.155	0.309	0.610
试液 A	盐酸 (pH 值 1.69)	10	0.152	0.305	0.608
	酒石酸 (pH 值 1.62)	10	0.147	0.298	0.590
	吸收液 + 显色剂	10	0.108	0.201	0.296

由表 11-28 可见, 不同的稀释剂对测定结果均有影响, 其中 3 种酸作为稀释剂时, 吸光度值是试液 B 的 1.50~1.65 倍; 水作为稀释剂时, 吸光度是试液 B 的 1.44~1.45 倍; 吸收液 + 显色剂为稀释剂时, 其吸光度值与试液 B 的比值差异较大。说明酸对显色影响较敏感 (显色液在 pH 值为 2.0 以下最稳定), 显色剂为稀释剂作用不稳定。

其次, 比较了用蒸馏水和 0.2% 的磷酸作用于相同体积的 (3 个不同浓度) 显色液,

稀释 10 倍后溶液的吸光度随时间的变化。结果表明,对于同一溶液用磷酸溶液稀释比用蒸馏水稀释测得的吸光度大。但是,随着时间的推移,各自吸光度逐渐减小,而且减小的绝对值基本相同(用相同时间内两种稀释液作用于同一浓度溶液的吸光度值变化大小基本相同)。原因是稀释后溶液的 pH 值变化不大,而溶液的温度逐渐升高所致。

另外,测试结果还表明,随着稀释液温度的降低,吸光度值逐渐增大,因此在测试样品的同时,稀释液的温度要与显色温度相同;光照使吸光度减小,在避光条件下吸光度基本不变。

通过回收率的测定看出,采用蒸馏水作稀释剂,选择合适的稀释倍数可以准确测出 NO_2 的含量。但是一定要找出各稀释倍数条件下吸光度的放大系数,以便消除系统误差。否则直接按稀释倍数推算结果,将会给测定结果带来较大的影响。

C 有毒气体总含量

(1) 标准状况下,每千克炸药爆炸后气体的总体积按下式计算:

$$V_0 = \frac{V_r \times (p_4 + p_1 - p_2 - p_3) \times 273 \times 1000}{101.3 \times (273 + t) \times m} \quad (11-47)$$

式中 V_0 ——标准状况下每千克炸药爆炸后产生的气体体积, L/kg;

V_r ——爆压弹筒实际容积, L;

p_4 ——U 形水银压差计压差值, kPa;

p_1 ——测定时的大气压力, kPa;

p_2 ——抽真空后弹筒内余压, kPa;

p_3 ——测定时室温 $t(^{\circ}\text{C})$ 下空气饱和水蒸气压, kPa;

m ——被测药柱的质量, g。

(2) 每千克炸药爆炸后,生成的一氧化碳和氮氧化物的体积分别按式 (11-48) 和式 (11-49) 计算:

$$V' = V_0 \times \varphi_1 \quad (11-48)$$

$$V'' = V_0 \times \varphi_2 \quad (11-49)$$

式中 V' ——每千克炸药爆炸后生成的一氧化碳含量, L/kg;

V'' ——每千克炸药爆炸后生成的氮氧化物含量, L/kg。

(3) 每千克炸药爆炸后生成的有毒气体总量。 NO_x 的毒性相当于 CO 的 6.5 倍,按标准状况下折算成一氧化碳计,则可按照式 (11-50) 计算:

$$V = V' + 6.5V'' \quad (11-50)$$

式中 V ——每千克炸药爆炸后生成的有毒气体总量, L/kg。

允许误差应不超过 10L/kg,取较大值作为最终结果,并修约到个数位。

11.9.6 煤矿许用炸药的安全度测定

瓦斯和煤尘爆炸是危及矿井生产最严重的灾害之一。由于我国的矿井几乎都是瓦斯、煤尘爆炸危险的矿井,80% 的煤尘具有爆炸性,因而对用于井下爆破作业场所的工业炸药必须是安全的,不能成为诱发瓦斯和煤尘爆炸的因素。煤矿许用炸药的安全度测定,主要包括可燃气体安全度测定、煤尘安全度测定和抗爆燃能力测定三个方面。其中,瓦斯煤尘

安全性检验,一般是在人工试验巷道中模拟井下爆破作业中可能出现的各种危险条件,借助于各种专门设计的装置及相应的检验方法进行。

目前国内外主要有以下几种试验方法:(1)发射臼炮法——模拟井下爆破时产生空炮(打筒)现象,此方法应用历史最久,适用于安全度较低的炸药检验,我国目前以此法为主;(2)悬吊法——模拟井下裸露爆破而建立的方法;(3)角臼炮法——模拟井下爆破炮孔局部被切开形成有角度的裸露爆破,其试验装置是将臼炮中心切开一个角度,一般为 90° ,臼炮置于爆炸室内,角度可以调整方向,朝向侧面或上部,侧面引爆试验时还可以装置反射板,如图11-45所示;(4)切断试验——模拟井下炮孔切断条件下的试验,它类似于发射臼炮炮孔长度较短情况下引爆瓦斯试验;(5)裂隙臼炮试验——模拟井下毫秒延时爆破中产生裂隙的3种最危险的情况,以在钢结构裂隙中引爆炸药试验来检验是否具有引爆瓦斯的可能性,药卷处于全部或局部裸露状态,分3种类型,即裂隙与炮孔垂直(裂隙面位于炮孔装药底部,装药量 1.02kg ,5炮不引爆为合格)、裂隙与炮孔平行(炮孔一半被切开,药卷裸露于纵向裂隙中,炸药于 6.3% 丙烷介质中,装药量 230g ,引爆率不得大于 50%)、裂隙与炮孔成直角正交(炮孔装药在裂隙部分呈裸露状态,装药长度为 0.3m ,5炮不引爆为合格)。

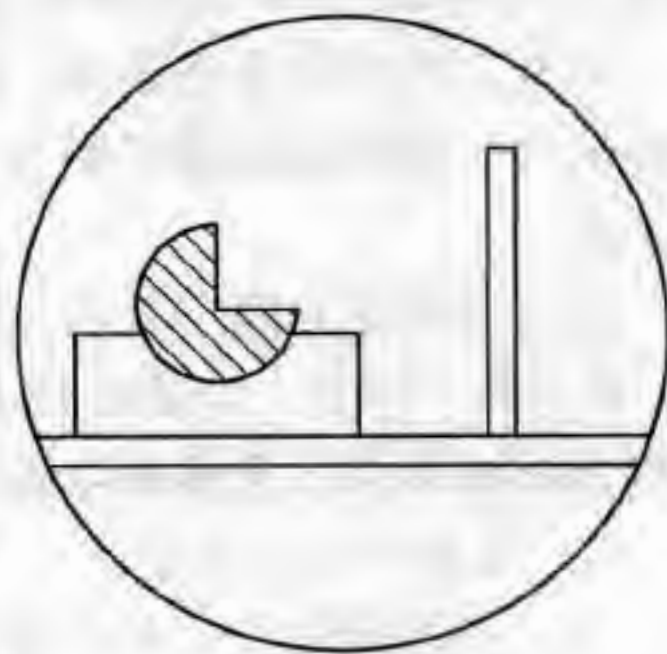


图 11-45 角臼炮法

一个好的试验方案必须体现出:试验结果具有良好的重现性和较好的鉴别能力;较少试验能够获得较多信息,且得出明确结论。世界各国的巷道试验方案有以下3种类型:(1)试验 n 次,不允许有一次引火,即引火频数为 $0/n$,如我国现行标准;(2)试验 n 次,允许有 k 次引火,即引火频数 $\leq k/n$,如英国裂隙臼炮合格标准 $13/26$;(3)试验 n 次,恰好 $n/2$ 次引火,用此装药量(W50)表述。美国、波兰、苏联和捷克从20世纪60年代后期开始就采用(2)和(3)两种试验方案进行巷道试验,而我国至今仍采用方案(1)。

11.9.6.1 煤矿许用炸药可燃气体安全度测定的发射臼炮法

煤矿许用炸药可燃气体安全度是指其在有可燃气体或煤尘爆炸危险的煤矿井下使用的安全程度。

A 基本概念

半数引火量是指在规定条件下,引火概率为 50% 的炸药质量,用 M_{50} 表示,单位 g ;半数引火量标准值,用 m_{50} 表示,单位 g ;样本的大小,用 n 表示;梯距是指相邻两试验水平之差的绝对值,用 d 表示,单位 g 。

B 试验方法和装置

在规定条件下,采用小样本升降法(即样本量不大于6,求单因素随机变量平均值的试验方法),将受试炸药置于发射臼炮炮孔内引爆。根据试验巷道内可燃气体-空气混合气体引火结果,计算半数引火量,以此判定炸药的可燃气体安全度。

国家标准 GB 18097—2000 规定:样本大小 $n=6$;梯距 $d=50\text{g}$;初始试验水平 $M_0 = m_{50} + d$ 。升降规则为,试验在 M_i 水平引火,下一次试验水平减少一个梯距 d ;否则增加一个梯距 d ,不许跳过梯距或保持试验水平不变。 M_0 和 M_i 单位均为 g ,其中 i 为试验水平顺

序号。

试验装置, 主要由试验巷道、气体混合管路、发射臼炮、混合通风机、排烟通风机及控制系统组成, 参见图 11-46。试验巷道的主体为一个内径 1.8m、壁厚 18mm、长 20m 的钢制圆筒, 分爆炸室和延长室两部分, 水平放置, 爆炸室长度为 5m, 容积为 12.7m^3 。爆炸室内的封闭端中心开有圆口, 敞口端设有封闭装置。延长室长度为 15m, 与爆炸室敞口端相衔接。气体混合管路由进气管、回气管及阀门等组成。进气管由靠近爆炸室封闭端上部引入, 回气管由靠近爆炸室敞口端下部引出。在进气管路和回气管路上应分别装有阀门。混合通风机和排烟通风机应为防爆型。

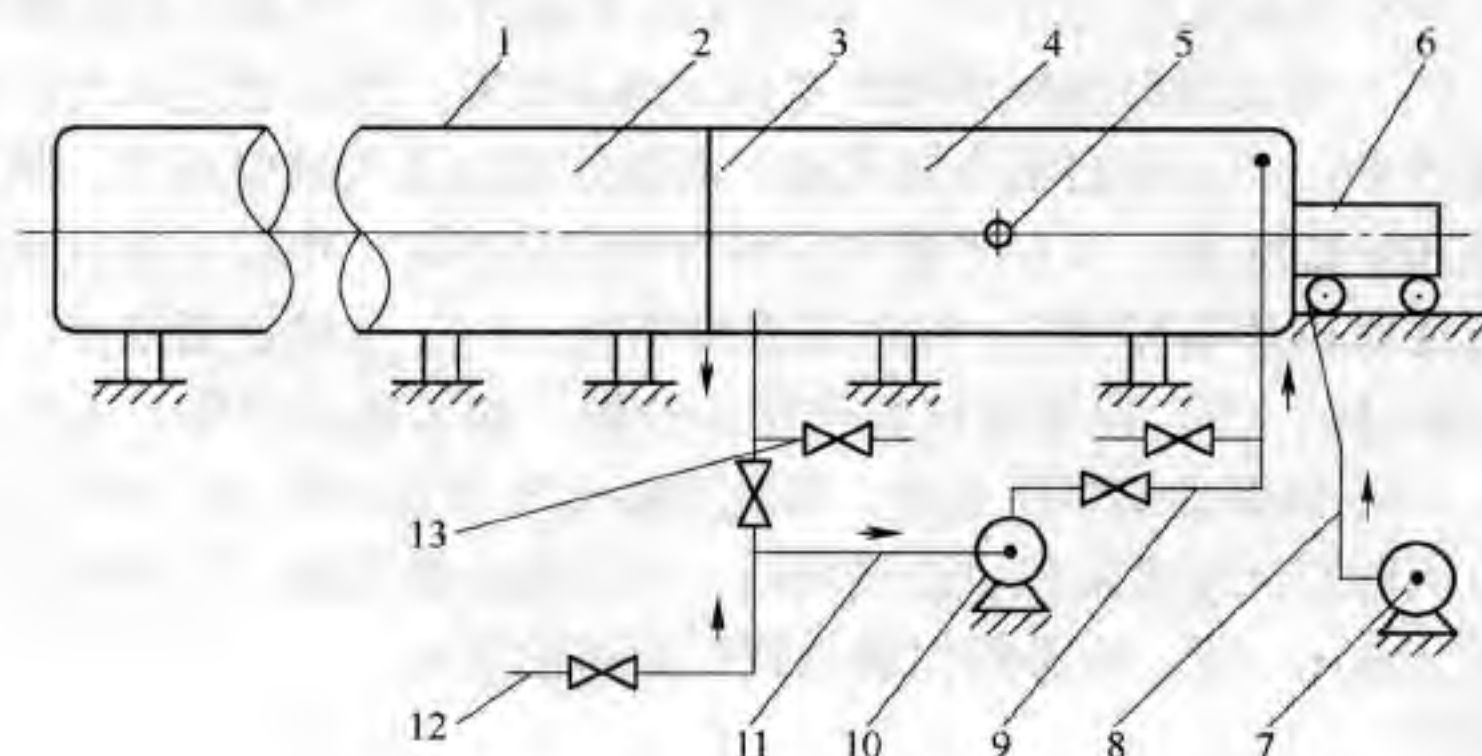


图 11-46 可燃气体安全度试验装置示意图

1—试验巷道；2—延长室；3—封闭装置；4—爆炸室；5—测量孔；6—发射臼炮；7—排烟通风机；
8—排烟管；9—进气管；10—混合通风机；11—回气管；12—进可燃气管；13—阀门

发射臼炮为一个放在铁轨小车上的厚壁钢炮, 长 1.2m, 直径 0.55m, 由内筒和外套构成, 其内筒凸出, 套有密封胶垫, 中心轴向开有炮孔, 直径为 55mm, 深为 900mm, 见图 11-47。

C 试验条件和操作步骤

试验所用的甲烷气, 其体积分数应不小于 90%, 其他可燃气体积分数的总和应不大于

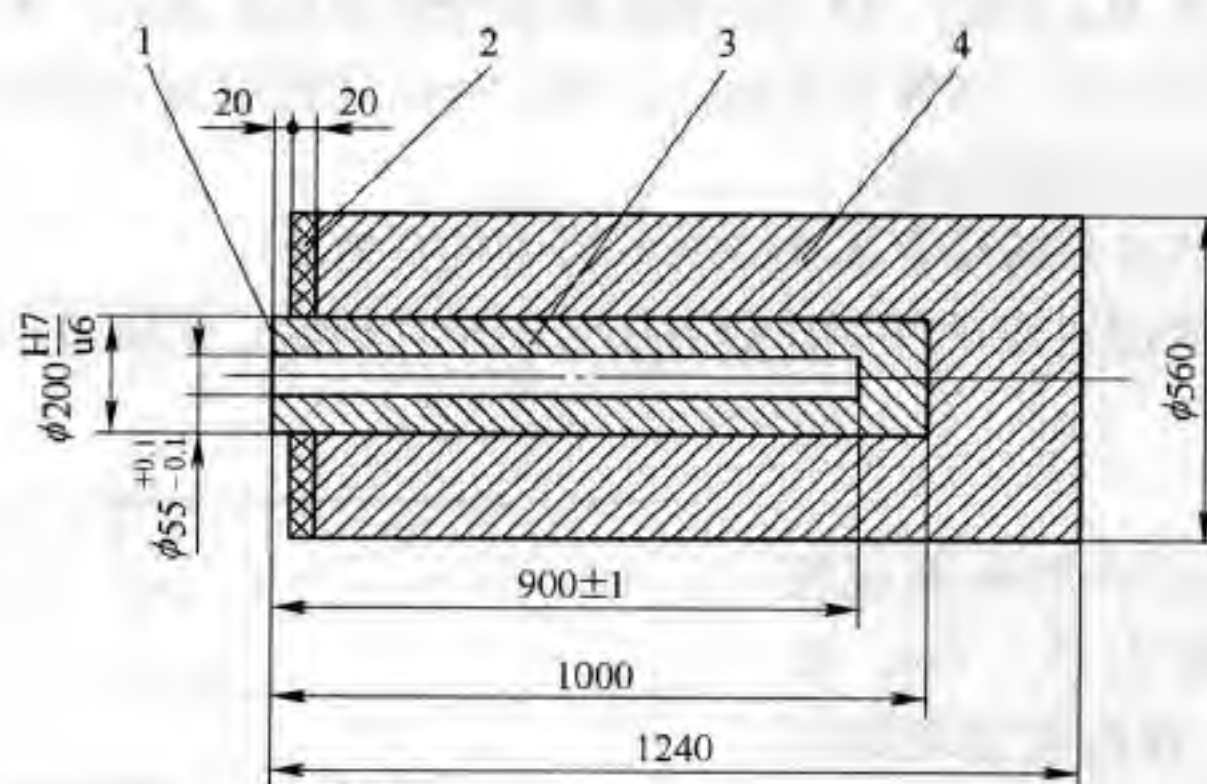


图 11-47 发射臼炮结构图

1—凸台；2—密封胶垫；3—内筒；4—外套

1%；雷管为符合 GB/T 8031 的煤矿许用瞬发电雷管；试验所用仪器有甲烷测定器（分度值应不大于 0.02%）、温度计、湿度计、天平等。

试验条件为：炸药试样的药温应为 5~35℃；爆炸室内混合气体中，甲烷体积分数应为 9.0% ± 0.3%，温度也为 5~35℃，相对湿度应不大于 80%；发射白炮扩孔率应不超过 25%。

试验步骤如下：

(1) 每次试验前，应检查甲烷测定器的气密性并校准零点；(2) 用牛皮纸或塑料薄膜封闭爆炸室的敞口端；(3) 称取试样，质量包括外包装质量；(4) 将雷管插入试样一端，插入深度应不小于雷管长度的 2/3，采用反向起爆方式，用木质炮棍将试样装入发射白炮炮孔底部；(5) 将发射白炮推至爆炸室封闭端并压紧，使凸台进入封闭端圆口，其端面与封闭端内壁齐平；(6) 开启混合通风机，向爆炸室内充入试验用气，测量混合气体的温度、相对湿度和甲烷浓度；(7) 当爆炸室内气体混合均匀，甲烷含量达到要求时，停止充气，关闭混合通风机及相关阀门，同时打开卸压阀；(8) 连接起爆线路，在关闭混合通风机后的 2min 内起爆；(9) 检查受试炸药是否全爆，如未爆或半爆，本次试验作废，重做该水平试验；(10) 如果受试炸药全爆，则观测混合气体是否引火，并作记录；(11) 开启排烟通风机，同时打开混合通风机进气阀门，开启混合通风机，排除巷道内的炮烟，排烟时间应不少于 3min；(12) 将各阀门复位到试验初始状态。

D 数据处理

取试验序列中自试验结果相反开始的连续 6 次试验结果，并虚拟第 7 次试验结果，即第 6 次试验若“引火”，则降一个梯距，反之升一个梯距。按式 (11-51) 计算半数引火量，并将最终结果修约到个数位。

$$M_{50} = \sum k_i M_i / 7 \quad (11-51)$$

式中 k_i —— M_i 试验水平下的试验次数。

试验结果的判定如下：

若 $M_{50} \geq m_{50}$ ，判定该试样安全度合格；若 $m_{50} - M_{50} > 40g$ ，判定该试样安全度不合格。否则，根据第 6 次试验结果，继续做 6 次试验，再虚拟第 13 次试验结果，计算 13 次试验水平的半数引火量。若 $M_{50} \geq m_{50}$ ，仍判定该试样安全度合格；反之，判为不合格。若试验水平升至 $m_{50} + 3d$ 仍未引火，则停止试验，以 $M_{50} > m_{50}$ （相应安全等级半数引火量）作为试验结果，判定该试样安全度合格。

11.9.6.2 煤矿许用炸药煤尘安全度测定的发射白炮法

由于各种原因，我国对煤矿许用炸药的煤尘安全性检验，仅做过一些探索性的研究。

A 测试原理

a 测试装置

试验巷道与瓦斯安全性的测试相同（见图 11-48），即内径 1.8m，长 15m，爆炸室长 5m，爆炸室顶端焊有吊钩，用于悬吊煤尘和炸药试样。

b 煤尘的分散方式



图 11-48 试验装置示意图

1—试验巷道；2—发射白炮；3—炸药试样；
4—煤尘包；5—牛皮隔离纸

煤尘在巷道中的分散方式有两种：其一是堆积煤尘法，即把一定量的煤尘自然撒播在巷道爆炸室底部和侧面的搁板上，爆炸室内充有一定浓度的瓦斯，炸药试样装在发射臼炮的炮孔内向巷道内发射，判断其引爆瓦斯及煤尘的情况，此种方法的特点是煤尘用量大，臼炮的装药量大，试验条件对试验结果影响较大；其二是浮游煤尘法，即在一定量的煤尘中包裹少量炸药（扩散药）悬吊于巷道的爆炸室内，试验开始前先使煤尘包内的扩散药爆炸，使煤尘以游浮方式扩散于巷道爆炸室内，然后引爆炸药试样，观察炸药诱发煤尘爆炸的能力，此种方法的特点是炸药试样裸露于煤尘云中，爆炸室内不充瓦斯，炸药和煤尘的用量少，试验条件易于控制，简便易行，比较直观，更能反映出被测炸药的煤尘安全性。

洪学民采用第二种煤尘分散方式，煤尘包内包含 20g 扩散药，两煤尘包相距 2m，在室外用高速摄像机对无约束条件下煤尘云的形成过程进行了跟踪摄像。结果发现，在煤尘包扩散药爆炸后 0.5s 时形成的煤尘云，横向扩散距离为 5m，纵向扩散距离为 3m 左右，因试验巷道爆炸室长为 5m，如果将 0.5s 时煤尘云状态假设在巷道的约束条件下，那么这时的浮游煤尘将充满整个爆炸室，是较理想的煤尘云试验条件。因此，可以认为煤尘在巷道内扩散成游浮状态的煤尘需要 0.5s 的时间，这和国外的试验结果是一致的。

c 煤尘最易爆炸浓度

洪学民利用煤尘爆炸压力测定装置（见图 11-49），测试了煤尘云的最易爆炸浓度，所用煤尘的主要技术指标见表 11-29，测定结果见表 11-30。

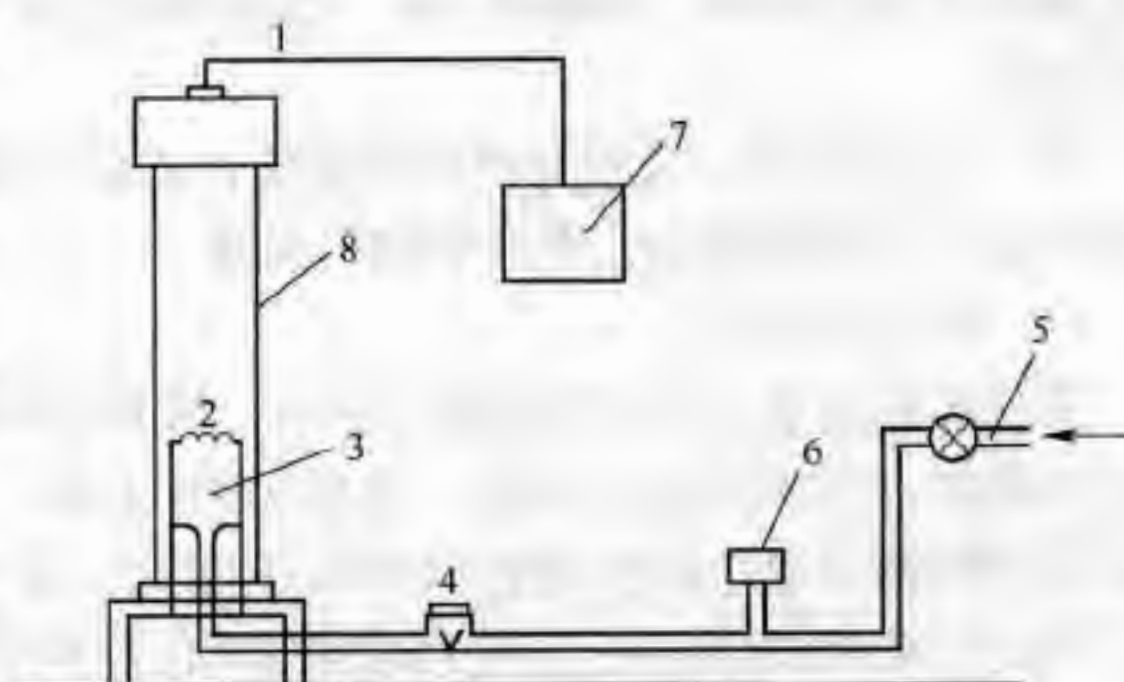


图 11-49 煤尘爆炸压力测定装置示意图

1—压力变换器；2—镍铬丝；3—漏斗；4—试样皿；5—通压气机；6—电磁阀；7—爆压记录仪；8—爆炸容器

表 11-29 试验用煤尘的主要技术指标

组 分	挥发分	灰 分	水 分	固定炭	粒 度
含量（质量分数）/%	38	19	2	38	80% 以上通过 200 目筛

表 11-30 试验煤尘不同浓度下的爆炸压力

煤尘浓度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	200	400	600	800	1000	1200	1400
最高爆炸压力/Pa	19.60	59.78	21.56	16.66	16.66	14.70	12.74

注：测试时的温度为 20~25℃，相对湿度为 50%~70%。

从表 11-30 可以看出，当浮游煤尘达到一定浓度时即可参与爆炸，随着煤尘浓度的上升，爆炸压力升至最高峰，而后下降。这说明浮游煤尘存在着一个最易爆炸浓度，在该浓度时最易爆炸、反应最完全、爆炸性最强。

B 测试步骤

根据洪学民报道的测定方法，其测试过程主要有样品准备、安全度测试和结果记录三个步骤。

(1) 样品准备。样品的准备是指煤尘的收集和制备。煤尘的主要成分是挥发分、灰分、水分及固定炭。资料表明,挥发分大于10%时,煤尘具有爆炸性,挥发分越高,其爆炸的危险性越大,当挥发分大于28%时,煤尘的爆炸性最强;灰分系不燃物质,起着吸热冷却的作用,能削弱煤尘的爆炸性,一般含量低于20%时,对煤尘爆炸性影响不大,当含量为30%~40%时,能显著地抑制煤尘的爆炸作用。除此以外,煤尘的粒度也是影响煤尘爆炸的重要指标,粒径小于1mm时,煤尘即可参与爆炸。浓度一定时,粒径越小其表面与氧的接触面越大,煤尘的爆炸性也越强。测试用的煤尘粒度,要求80%以上小于0.074mm(即通过200目)。

(2) 安全度测试。煤尘样品制备好之后,采用图11-48所示装置,确定一个煤尘分散方式,进行安全度测试。如果采用浮游煤尘方式进行测试,要在煤尘充分扩散在巷道内,且处于最易爆炸浓度下进行测试为最佳。炸药试样悬吊于爆炸室中部(见图11-48),煤尘包悬吊于炸药两侧,相距各1m。先引爆煤尘扩散药,使煤尘充满整个爆炸室,再引爆炸药试样。

(3) 结果记录。采用小样板升降法,根据经验选择各种炸药试样的起始水平和梯距,最后计算出炸药在煤尘云中的半数引火量。

C 测试结果举例

洪学民利用表11-29所述煤尘样品,取其最易爆炸浓度 $400\text{g}/\text{m}^3$,在上述试验条件下,用几种煤矿许用炸药进行试验,结果见表11-31。从表11-31可以看出,不同安全等级的煤矿许用炸药对煤尘的安全性反映是不同的,安全等级高的炸药对煤尘的安全性相对较好。乳化炸药对煤尘的安全性比同级的其他炸药好,而水胶炸药的煤尘安全性不高。

表 11-31 煤矿许用炸药煤尘安全性试验结果

炸药名称	起始水平/g	半数引火量/g	炸药名称	起始水平/g	半数引火量/g
AM II-3	250	211	RM II	200	233
PT473	300	225	RM III	300	333

注:表中AM II-3为二级煤矿许用粉状铵梯炸药;RM II为二级煤矿许用乳化炸药;PT473为三级煤矿许用水胶炸药;RM III为三级煤矿许用乳化炸药。

11.9.6.3 煤矿许用炸药的抗爆燃能力测定

工业炸药在使用过程中,有时会受到约束条件或爆破参数等因素的影响,而出现爆燃现象。爆燃是指在炸药中自行传播的伴有发热、发光的剧烈化学反应,是不同于爆轰的一种化学反应形式,其实质是炸药未能形成稳定的爆轰或不能保持稳定的爆轰,冲击波衰减,爆速降到声速以下,以每秒几厘米至数百米的速度传播的一种燃烧。统计表明,爆燃是引起瓦斯、煤尘爆炸的一个重要原因。为了避免这类事故的发生,人们在研制煤矿许用炸药时尽可能地提高其抗爆燃能力,研究表明煤矿许用乳化炸药的抗爆燃能力优于煤矿铵梯炸药。而在研究煤矿炸药抗爆燃能力的过程中就必须有一种可靠的测定方法,以下将这一测定方法给读者作一个简单介绍。

A 国外的测试方法简介

国外在20世纪60年代就卓有成效地开展了炸药爆燃倾向的实验评价方法研究,一些国家现已建立了标准的测试方法。尽管各种测试装置的尺寸、结构不尽相同,但其测试原理是一样的。几乎所有方法都是将被测炸药置于有一定抗压强度的试验管中,用点燃黑火

药（燃烧法）或引爆炸药（爆炸法）等方法在试验管中形成高温、高压环境，然后观察被测炸药的爆燃倾向。有些测试方法还考虑了实际煤矿爆破中煤尘的影响。

从国外测试装置的气密程度看，有些完全密闭，无泄压装置，而有些则有泄压装置。测试结果的判别依据大致有：（1）点燃药剂的质量和泄压膜片是否破裂；（2）燃烧几率和燃烧残渣或再辅以装置内压力变化测试；（3）泄压口（喷嘴）的大小。根据 W. L. Murray 等人的工作，爆炸法非密闭测试装置不能对所有许用炸药，尤其是爆燃倾向小的炸药进行判别，同时测试结果本身也缺乏良好的重现性。

B 我国抗爆燃能力的煤炭行业标准测试方法

我国自 20 世纪 80 年代中后期开始研究煤矿许用炸药的爆燃测试问题。根据我国煤矿许用炸药的现状，现已建立了“煤矿许用炸药抗爆燃性测定方法和判定规则”的煤炭行业标准。图 11-50 是这一标准所采用的试验装置，该装置既符合煤矿爆破作业的实际条件和煤矿许用炸药的现状，试验结果具有良好的重现性，又能分辨出不同炸药的不同爆燃倾向。该装置为臼炮形式，试验时高度密闭，不允许有可觉察到的漏气现象，对粉状硝铵炸药，用 15g 2 号煤矿抗水铵梯炸药作为主爆药包，爆炸形成高温、高压环境，以连续 10 次试验被测药包不发生一次全燃（除惰性盐外，全部燃尽）为合格标准；对含水炸药，用 35g 黑火药燃烧形成高温、高压环境，合格标准判定同粉状硝铵炸药。

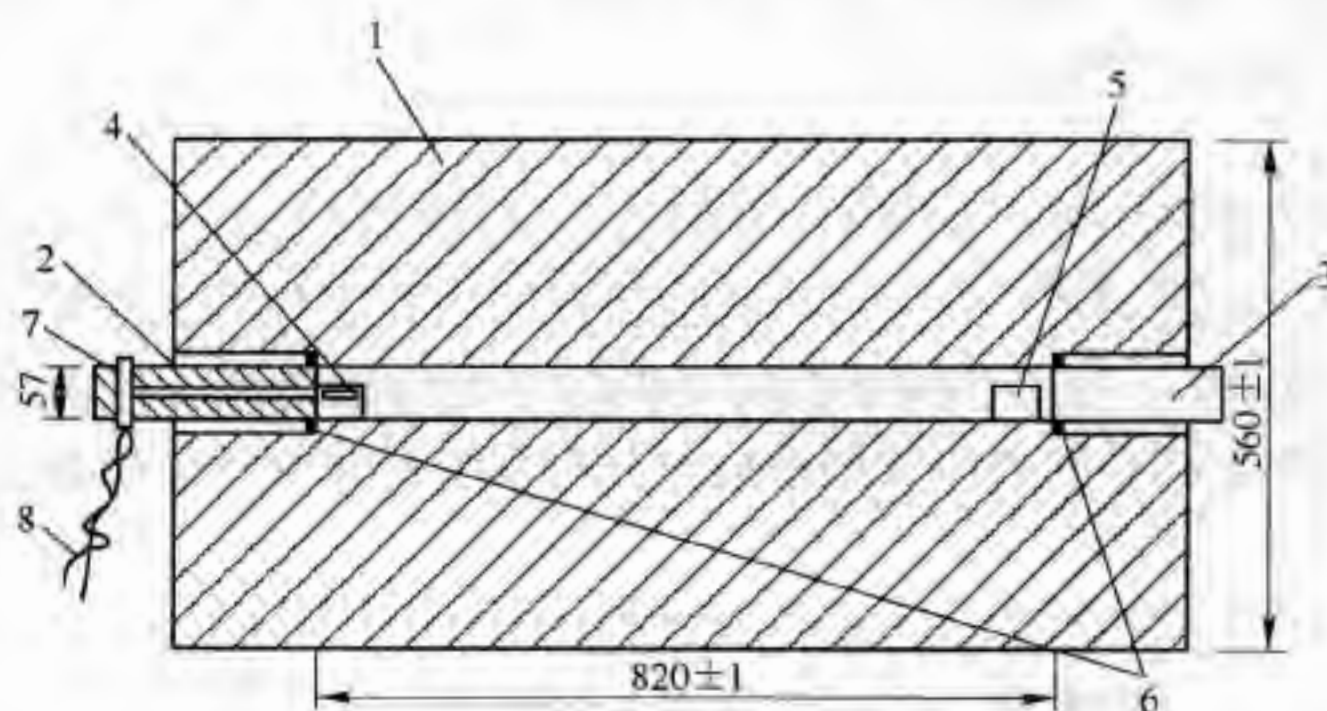


图 11-50 煤矿许用炸药爆燃评价的煤炭行业标准试验装置

1—臼炮体；2—前端密封塞；3—后端密封塞；4—主爆药卷；

5—被测药卷；6—密封圈；7—盖板；8—脚线

张春雨等人认为在上述测试方法中，主爆药的种类和药量不同使得衡量的标尺不一致，不利于该测试方法的科学性和规范性。同时随着工业炸药的发展，铵梯炸药将逐渐退出市场，在这种情况下，主爆药统一采用黑火药将有利于该测试方法的开展。因而，进行了将 2 号抗水煤矿铵梯炸药替换为黑火药的可行性研究，对 15g 2 号煤矿抗水铵梯炸药在臼炮内爆炸时，受试药处的超压和波阵面上的温度进行了理论计算，认为主爆药的冲击波对受试药处造成的温度和压力的升高，同爆轰产物造成的温度和压力的升高相比很小，基本可以忽略不计，在抗爆燃性试验中，可以用黑火药代替 2 号抗水煤矿铵梯炸药。即在抗爆燃臼炮内，主爆药起爆后，产生高温高压爆轰气体产物，如果温度和压力足够高并达到了受试炸药的爆发点，经过一定延滞期后，受试炸药就会发生爆燃，高温高压爆轰气体产

物是引起爆燃发生的主要因素。并分别取 2 号抗水铵梯炸药和黑火药作主爆药进行对比试验，试验结果见表 11-32。

表 11-32 主爆药对受试炸药抗爆燃性能的影响

主爆药		30g 受试药的残余药量/g										平均值/g
种 类	克数/g	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
2 号抗水铵梯	15	23.4	24.8	23.6	28.3	20.3	26.1	25.0	24.2	22.6	23.5	24.18
黑火药	16	28.6	27.5	28.8	28.6	27.0	27.8	28.0	27.3	26.9	27.7	27.28
黑火药	18	27.2	21.4	26.8	27.0	24.3	24.8	25.2	26.1	24.4	25.0	25.22
黑火药	20	25.4	23.6	19.9	26.0	24.7	21.5	20.1	25.8	26.2	22.3	23.55
黑火药	22	20.4	6.7	18.3	21.2	17.1	19.8	20.5	19.0	18.8	23.0	18.48

注：受试炸药为某企业 2 号铵梯炸药。

从表 11-32 中对铵梯炸药的考查数据看出，当黑火药取 20g 时，试验的残余药量最接近于 15g 2 号抗水铵梯炸药时的残余药量，略微偏小。当黑火药取 22g 时，虽然并未出现一次全燃，但爆燃倾向已经很大。对粉状乳化炸药的考查数据存在相同情形，但对应的残余药量比铵梯炸药偏高，也说明了粉状乳化炸药的抗爆燃性要好于铵梯炸药。因此，主爆药取 20g 黑火药代替 15g 2 号抗水铵梯炸药比较适宜。

C 抗爆燃能力测试方法的改进

a 试验装置

安徽理工大学的郭子如等人在图 11-50 所示的试验装置上配备了动态测压装置用以判定炸药的爆燃倾向，如图 11-51 所示，其试验装置的内孔直径和长度略小于图 11-50 的尺寸，整个空腔体积小 8%。压力传感器获得的电信号经传输电缆、电荷放大器输送到能够进行信号记录、处理和储存的高速数据采集与分析系统，并由打印机或显示器输出测试波形和波形参数。

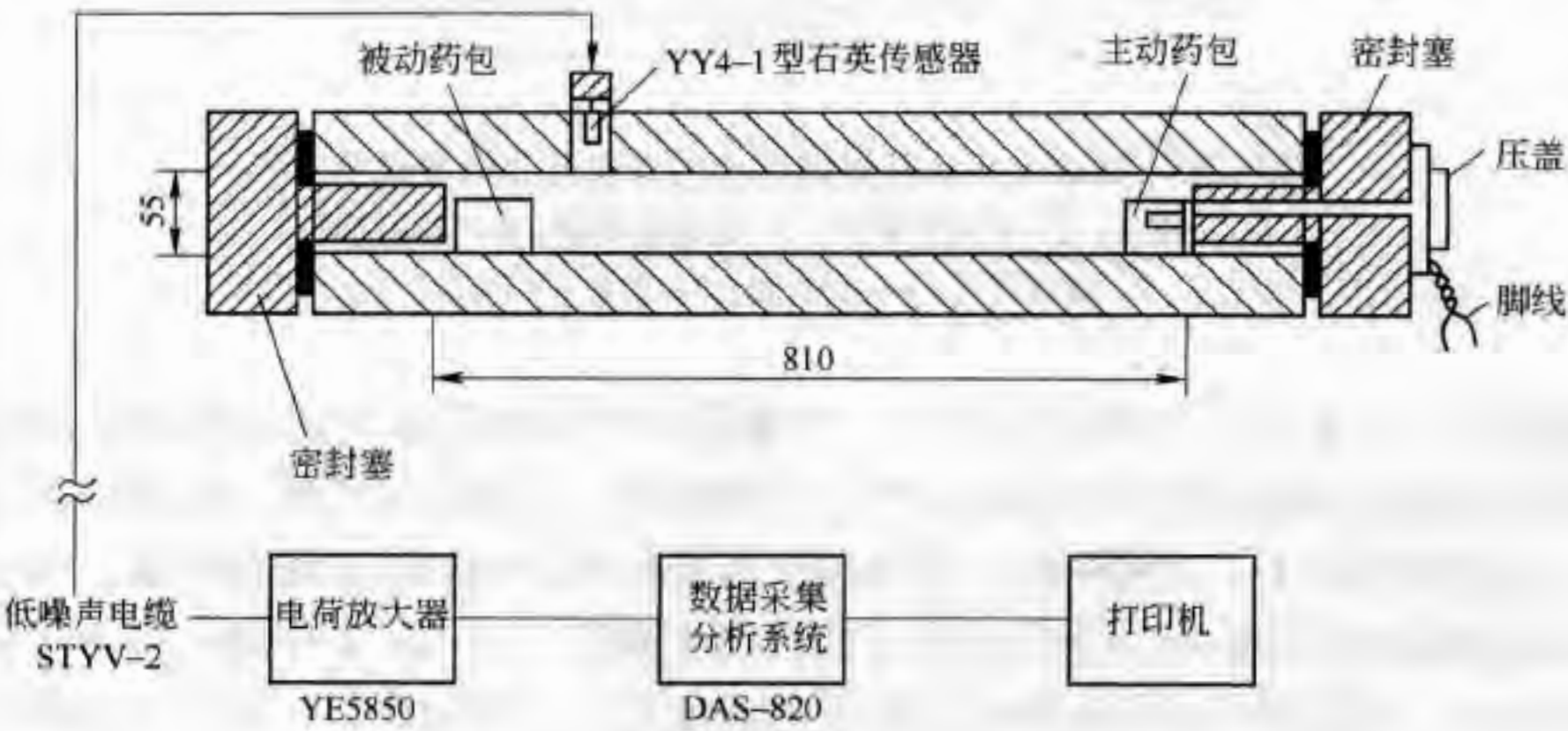


图 11-51 工业炸药爆燃试验装置及压力测试系统

测试装置为壁厚为 37mm 的双层复合结构，采用内螺栓密封塞和金属密封垫片，既满足了耐压、抗爆的要求，又起到了很好的密封作用，以避免由于密封不好而造成的试验结

果的重现性差。同时,能够满足测试的耐压要求,即在密闭条件下能承受 30g 2 号煤矿铵梯炸药爆炸后的冲击载荷和承受 60g 该炸药爆炸后的准静态压力。和白炮形式的测试装置相比,该测试装置质量轻,移动搬运方便,建造费用低。

b 爆燃管内的压力测试

利用图 11-51 所示装置进行压力测试得到的典型压力波形如图 11-52 所示。

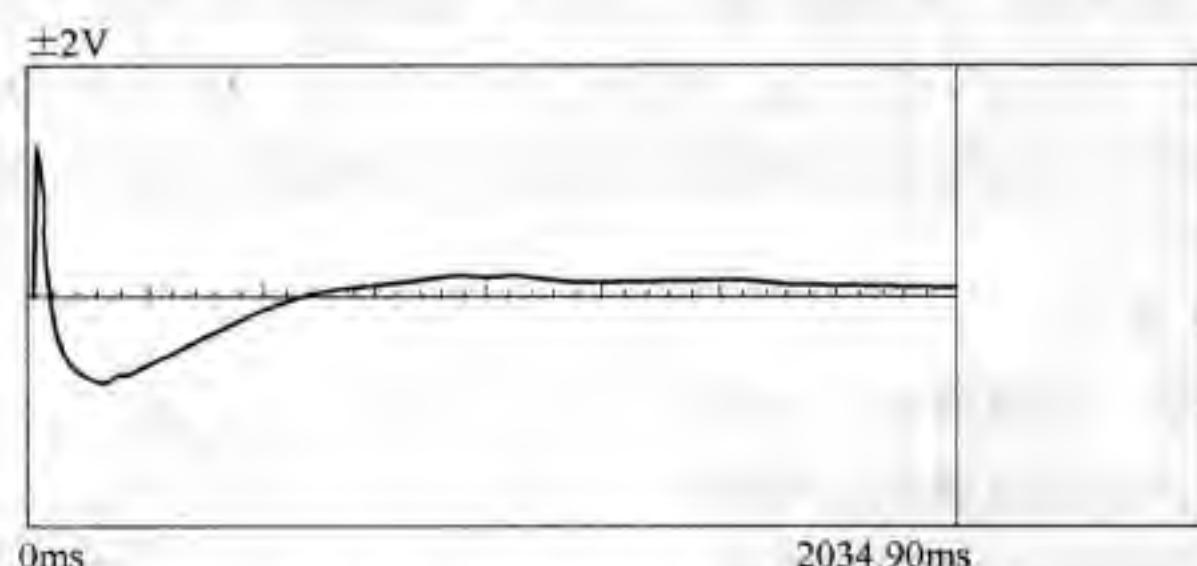


图 11-52 爆燃压力测试波形

对于爆燃倾向有显著区别的抗爆燃炸药和 3 号煤矿炸药而言,图 11-52 所示的压力波形中,第一个正脉冲的持续时间有明显区别。由于主动药包的炸药种类和质量及其他条件均相同,郭子如等人认为这种区别是由于被测炸药燃烧所致。在同样测试条件下将爆燃的 3 号煤矿炸药的药量由 30g 增加到 50g,测得的波形中第一个正脉冲的持续时间明显增加,测试数据见表 11-33。这说明,第一个正脉冲的持续时间与被测炸药燃烧药量的多少有着密切联系。因此,所测试的压力-时间波形可作为判断被测炸药燃烧情况的参考依据。

表 11-33 正脉冲作用时间与爆燃情况

被测炸药	爆燃情况	正压作用时间/ms	被测炸药	爆燃情况	正压作用时间/ms
30g 抗爆燃炸药	不爆燃	22.8	50g 3 号煤矿铵梯炸药	爆 燃	45.8
30g 3 号煤矿铵梯炸药	爆 燃	31.0			

11.10 爆轰性能的测定

11.10.1 爆速的测定

爆速是工业炸药非常重要的爆炸性能指标,准确测定爆速对于指导炸药的科学研究、生产和使用均有十分重要的意义。爆速的测试方法主要有——道特里什 (Dautriche) 法 (即导爆索法)、测时仪法 (电测法)、高速摄影法、连续示波器法和埋入式压力探针法。其中以导爆索法最为简单和常用;高速摄影法和示波器法具有较高的精度,但由于试验系统及试验工序较为复杂,受测试条件及测试场所的限制,不为常用。

受试炸药的试样具有雷管感度且产品标准中有药卷包装形式的炸药均采用原包装药卷进行测试。药卷的直径一般为 $\phi 32\text{mm}$ 或 $\phi 35\text{mm}$,外壳材料和包装质量应符合产品标准的

规定,药卷密度的差值不得大于 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。允许将两支药卷对接,相对药卷的药卷密度应相同或接近。对接前先将对接端切口,除去包装外壳并确保余下部分的装药状况不改变。对接后应确保对接端面直接接触,并使对接的各药卷在同一直线上,对接处用胶布或胶带固定好。

如果是无雷管感度的乳化炸药,则按如下条件进行试验测试:

装药筒采用PVC塑料管,内径为 $150 \pm 3\text{mm}$,厚度为 $4 \pm 1\text{mm}$,药筒内应连续装药;起爆药柱用压装TNT,质量为 $450 \pm 2\text{g}$,直径为 $60 \pm 3\text{mm}$,长度为 $103 \pm 5\text{mm}$,也可以用其他能量相当的起爆药柱;起爆药柱安装在药筒开口端的轴心部位,完全埋入炸药中,雷管插入起爆药柱中心孔内。

11.10.1.1 导爆索法

导爆索法操作简便,计算简单,容易掌握,设备投资少,是炸药爆速测定中的常用方法。但由于其操作过程的非规范化,致使测出的数据准确性较差。

A 导爆索法简介

本方法是利用已知爆速的导爆索测定炸药的爆速,试验装置如图11-53所示。

当炸药由雷管引爆后,爆轰波传至图11-53所示的A点,引爆了导爆索的一端,同时继续沿药卷传播,当到达B点时,导爆索的另一端也被引爆。在其一时刻,导爆索中沿两个方向传播的爆轰波相遇于N点,用铝板或铅板记录爆轰波相遇时碰撞的痕迹。铝板或铅板的规格为,长 $250 \sim 300\text{mm}$,宽 $40 \sim 60\text{mm}$,厚 $3 \sim 5\text{mm}$ 。炸药试样的爆速,按照如下公式计算:

$$D = \frac{L_{AB} D_c}{2L} \times 10^3 \quad (11-52)$$

式中 D_c ——已知导爆索爆速;

L_{AB} ——药卷上的测距,即图11-53中炸药试样上AB段的长度,为操作和计算方便,基本都将它定为 100mm ;

L ——导爆索中点M与爆轰波相遇点N之间的距离。

由式(11-52)可知, D_c 取值越大, D 的计算值越大,因此 D_c 的取值对炸药爆速 D 的测试结果有影响。对于铵梯炸药而言,一般 D_c 取值每偏高 100m/s , D 值就高于炸药实际值 50m/s 左右,反之亦然。这就要求我们在利用该方法进行爆速测量时,首先应该确定导爆索的爆速 D_c ,测试所用导爆索应为同一批,各爆速之间上下误差最好不要超过 100m/s 。

B 测试步骤

测试的基本步骤如下:

第一步,按照图11-53中所示,在试样上选取AB段作为被测药段;

第二步,在铝(铅)板的一端M处刻上横向深痕;

第三步,截取长度不小于 1500mm 的导爆索,在其中点处做上记号;

第四步,按图11-53所示将导爆索的中点对准铝(铅)板上M处的刻痕,用胶布或胶

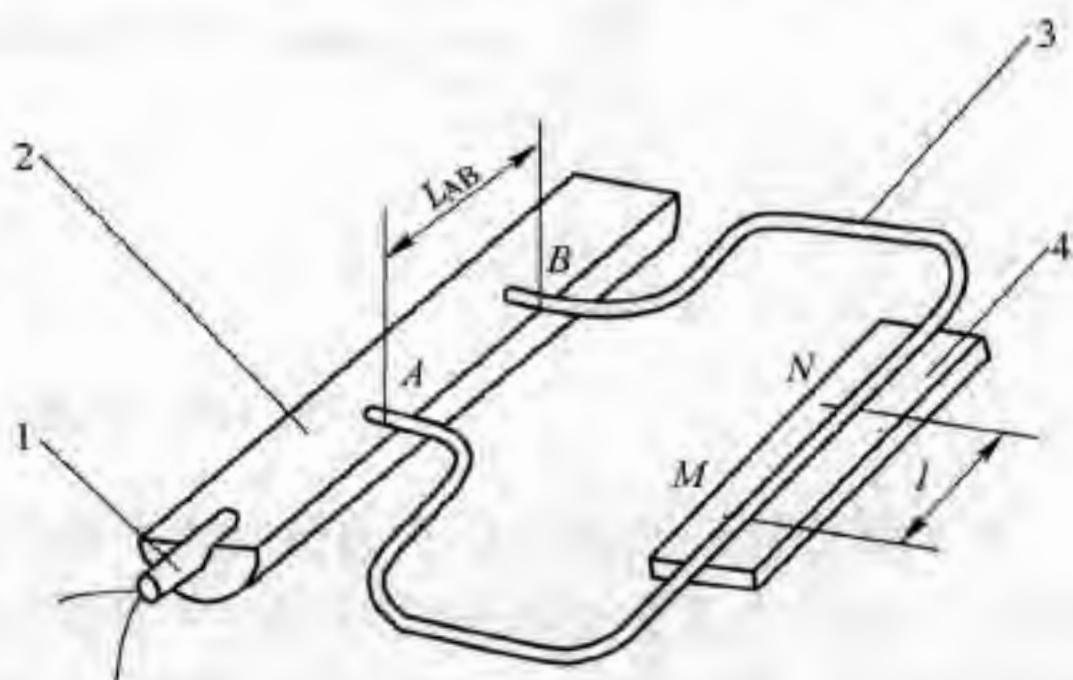


图 11-53 导爆索测炸药爆速的装置示意图
1—雷管; 2—试样; 3—导爆索; 4—铝板或铅板

带纸将导爆索固定好,并使导爆索与铝(铅)板之间有2~3mm的间隙。

第五步,在试样上以A和B为孔心分别钻上直径等于导爆索外径的孔,孔深约等于药卷半径。

第六步,按爆破作业规程插入雷管、引爆。雷管插入深度为15mm。

第七步,测量铝(铅)板上M刻痕处和导爆索中沿相反方向传播的两个爆轰波相遇时碰撞在板上的痕迹N之间的距离。

第八步,一次测定做两发试验,求其平均值和绝对差值(即两单发试验结果差值的绝对值),绝对差值的允许范围为不大于本次试验所得的平均值的10%。

C 几点注意事项

注意事项有:

(1) 测试样品的规格。根据GB/T 13228—91的规定:工业炸药爆速测试样的规格为 $\phi 35\text{mm}$ 或 $\phi 32\text{mm}$;导爆索法测定炸药爆速,测距应不小于100mm,尾部测点(即导爆索插入点)距药卷末端应不小于20mm,头部测点距雷管底部应不小于2倍试样直径,雷管插入深度为15mm。这样,药卷总长最好不要低于205mm(100+20+70+15)。对于需要加起爆药卷(柱)和(或)强约束条件起爆的试样,A点距插入试样中的雷管底部或起爆药卷(柱)的相接面应不小于3倍装药直径。

(2) 导爆索两端插入药卷的方法。用导爆索测试炸药爆速过程中,其两端插入药卷时主要注意两点,即导爆索两端必须与药卷垂直且相互平行,两端的插入深度必须相等。但实际操作时,因插入深度约等于药卷半径,这样药体的疏松性或强可塑性(乳化炸药)就造成导爆索插入端向四周晃动,而使其难以和药卷垂直且不易相互平行;同时其插入深度往往凭手感也很难保证一致,最后导致测得的炸药爆速值与真实值相去甚远。解决的办法可采用爆速测孔专用锥,先保证测距准确,再保证导爆索沿测试孔垂直插于药卷对面,使其两插入端平行,插入深度也都等于药卷直径。也可先将画好中点的导爆索两端用同一长度作上记号,插入时让药卷同一侧面触到记号,再将两端处理平行并垂直于药卷就可以了。

(3) 导爆索中点的记号。在导爆索截取过程中,若中点量定有误,记号偏左或偏右,则测试后所量取的导爆索中点距爆轰波相遇点L就会偏大或减小。记号偏右1mm,则L增大1mm;若记号偏左2mm,则L缩小2mm,这样就导致所测爆速值的偏大或偏小(表11-34)。因此,截导爆索时,一定要认好中点、准确记号,记号线最好在0.5mm以下,并在测试时与铝(或铅)板上所作的痕迹对准。

表 11-34 铝板痕迹L与爆速值D的对照

L/mm	$D_c/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$				L/mm	$D_c/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$			
	6000	6500	6700	7000		6000	6500	6700	7000
71	4225	4577	4718	4930	107	2803	3037	3131	3271
72	4167	4514	4652	4861	128	2344	2539	2617	2734
73	4110	4452	4589	4795	129	2326	2519	2597	2713
105	2857	3095	3190	3333	130	2308	2500	2577	2692
106	2830	3066	3160	3302					

11.10.1.2 测时仪法

该方法的原理是当炸药被引爆后，爆轰波到达传感元件安装位置时，传感元件在爆轰波阵面的高温、高压、电离、发光等效应的作用下，感知爆轰波到达的信息，并通过信号路转变成电信号。用电子测时仪测出安装在一定长度的炸药药段上的一对传感元件给出的信号之间的时间间隔，便可求得在该药段中的平均爆速。基本的操作步骤为：准备测试试样；安装传感器；连接传感元件和测时系统；起爆试样；记录数据。

对传感元件的基本要求是，能可靠地获取爆轰波阵面到达时刻的信号，并能满足对精度的要求；对试样爆轰过程的影响很小以致可以忽略；性能一致性好。一般采用断-通式丝式探针，由直径在 0.10 ~ 0.15mm 之间的铜芯漆包线制作。允许在同一发试样上安装两个以上传感元件，但测距必须相同。传感器的安装方法应根据传感元件的类型确定，但必须安装正确、牢固、一致，安装前后应检查是否完好。断-通式丝式探针应沿试样径向穿过并保持平行，插入炸药内的部分均应绞合并拉直。探针的末端应折向试样尾端并用胶布或胶带固定在试样上。安装好后，两引出线在电性能上应彼此保持断开。

测时精度（包括信号形成电路和信号传输线在内）不低于 0.1 μ s，可使用爆速仪、数字式测时仪、带照相或存储功能的示波器和瞬态波形记录仪中任何一种。根据传感元件和仪器结构及性能选定信号形成电路，应能满足有效、可靠地配合传感元件将爆轰到达信号转变为控制测时仪计时的电信号，并能保证系统测时精度符合要求。在使用爆速仪的场合，应根据实际使用情况，按仪器说明书选用相应的配套电路或装置；若爆速仪内部已配有信号形成电路，则无需另加。信号传输线的选定要根据传感元件和仪器完成，应能满足有效、可靠地传输信号和保证测时精度的要求。作为一个例子，以下具体介绍北京矿冶研究总院研制的 BB-1 型智能式爆速测定仪测试爆速的过程。

其基本的工作原理是利用炸药爆轰时爆轰波波阵面的电离导电特性，测定爆轰波依次通过药柱内（外）已知距离所需要的时间而求得平均爆速值。这种方法的优点是操作简单方便、受试药柱不需很长、测定的数据可以用数字显示。另外，还增加了储存测试值和打印等功能。BB-1 型智能式爆速测定仪测试工作原理如图 11-54 所示。

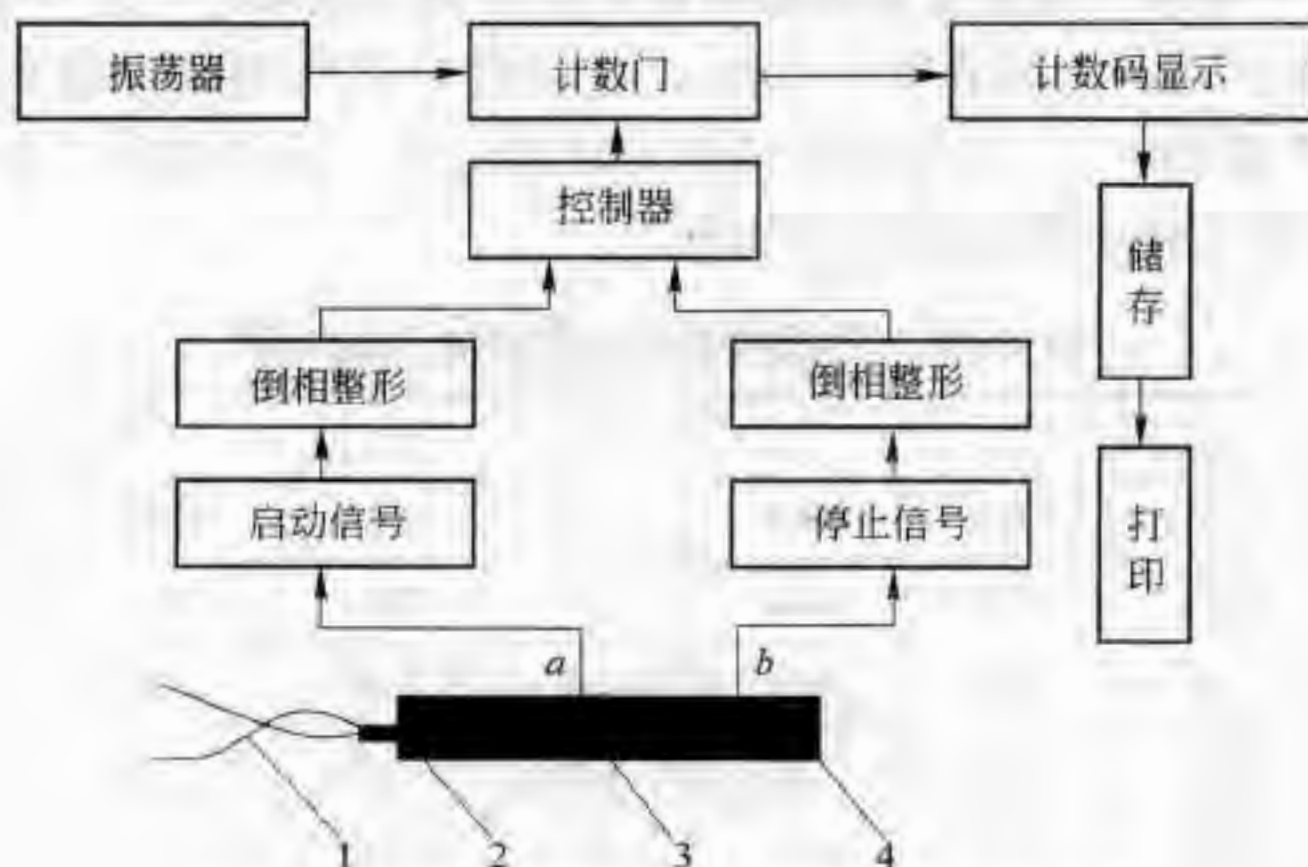


图 11-54 BB-1 型智能式爆速测定仪工作原理

在被测药柱上的 a 、 b 两点各插一对电离探针，乳化炸药的爆轰产物由于高温高压而发生电离作用，在爆轰波经过 a 点时，导通第一对探针并形成启动信号，信号经倒相整形后使控制器翻转而输出高电位，开启计数门，于是晶体振荡器的振荡信号便进入计数器，并开始计时。当爆轰波传到 b 点时，同样使第二对探针导通，形成停止信号，信号经导相整形后，使控制器再翻转过来而输出低电位，将计数门关闭，于是振荡器的振荡信号不再进入计数器，计时停止，在计数器上显示出的数字即为爆轰波传经药卷长度的时间，经换算即可显示受试炸药的爆速值。测试时，用导线接通各探针，将爆速仪设定在预置位置即可进行爆速测试。

测量之前，先将探针安装在炸药药卷中。安装探针时，各对探针在药柱的位置应一致，以保证弯曲的爆轰波波阵面能在相同的位置接通探针。在利用爆速测定仪测量炸药的爆速时，以下几方面的问题应该引起注意：

(1) 探针位置的确定。一般认为，工业炸药的不稳定爆轰区为药径的 2~3 倍。而所测定的爆速应为爆轰波的传播已达到稳定爆轰时的传播速度。因此，对于直径为 32mm 或 35mm、长度为 160~200mm 的炸药药卷，为了保证爆速测定结果的准确，测量的靶距（测量区）必须在稳定爆轰区内。考虑到药卷机捏端装药不均匀性，建议最后一个探针的位置距机捏端 20~25mm 为宜（视空穴深度而定）。并以此点向起爆端量取定长靶距逐点确定其他探针位置，并保证距起爆端最近的那个探针与起爆端的距离不小于 2~3 倍的药径。对于不加起爆药的药卷，起爆端从所插入的雷管底部计算，而对于需加起爆药的 2 号铵油炸药、3 号铵油炸药、多孔粒状铵油炸药等不具备雷管起爆感度的炸药，起爆端则应从起爆药与被测炸药的分界面算起。

在插探针的过程中，要把握好穿孔的位置，孔径不易过大，尽可能垂直药卷中心轴线，使探针之间相对平行。探针不易过粗，粗了探针较硬，易改变探针安装的位置，最好选用 $\phi 0.1 \sim 0.2\text{mm}$ 高强度铜芯漆包线，该漆包线柔软性和强度都好。安装探针时造成的测距误差在 1mm 以内是可以保证的，此时测距相对误差小于 1/50 即 2%。在安装探针时用锥子穿孔的方式不可取，建议采用 0.8mm 的钢针带漆包线垂直穿过药卷中心轴线的方式安装探针。

(2) 靶距（两只探针在药卷走向上的间距）的确定。根据 GB/T 13228—91 标准的规定，靶距应按仪器精度和被测炸药的爆速而定，使测距相对误差不大于 2%，且由测时系统引起的测时相对误差不大于 1%。为此，靶距一般取 50mm，这是因为一般工业炸药的爆速值为 2300~4500m/s。设被测炸药的爆速值为 4000m/s，则两探针间爆轰波传播时间 $t = 50 \times 10^{-3} / 4000 = 12.5 \times 10^{-6}\text{s} = 12.5\mu\text{s}$ ，而爆速仪的测时精度一般不低于 $0.1\mu\text{s}$ ，则测时相对误差为 $(0.1/12.5)$ 小于 1%。如果靶距过小，则测时相对误差加大；靶距过大，就有可能使部分测试在不稳定爆轰区。实践证明，选取靶距 50mm，既能保证测时误差要求，又能获得较稳定的爆速数据。

(3) 采用“断-通”靶方式。爆速仪在工作方式上有两种选择，即“通-断”方式和“断-通”方式。两种工作方式要求安装探针的方法不同，两种方式获得爆轰信号的原理也不一样。“通-断”工作方式在爆轰波未传播到探针位置之前，探针处于“通”状态，当爆轰波传播到探针位置时，探针一旦处于“断”状态的瞬间，爆速仪获得触发信号。探针以“通”状态变化到“断”状态的整个过程，需要约 $5\mu\text{s}$ ，并且触发脉冲前沿没有规律性。

也就是说,采用“通-断”靶方式测炸药爆速,每一段测时误差都可能有 $5\mu\text{s}$,甚至大于 $5\mu\text{s}$ 。而“断-通”工作方式在爆轰波未传播到探针位置之前,探针处于“断”状态,在爆轰波传播到探针位置的瞬间,由于高温、高压的作用,爆轰产物被电离而使探针处于“通”状态,爆速仪获得触发信号。采用“断-通”靶方式,触发脉冲前沿约 $0.3\mu\text{s}$,且前沿一致性好。显而易见,采用“断-通”工作方式比“通-断”工作方式测爆速更合理,爆速值比较稳定。

采用“断-通”工作方式应特别注意探针的两引出线之间在测试前确保“断开”。一般要求其电阻值大于 $500\text{k}\Omega$ 。若电阻值过小,则表示探针的漆包线的外绝缘层已遭破损,两引出线之间为“导通”状态,应重新安装探针。为了获得较好的触发信号,应将穿入炸药内的探针(两根漆包线)拧成麻花状,要求紧密、均匀。

(4) 测试数据处理。采用该方法测定爆速,一般要测试5次,然后求平均值。并按下式计算标准偏差 S :

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2} \quad (11-53)$$

式中 S ——标准偏差, m/s ;

D_i ——第 i 段(或次)爆速值, m/s ;

$\bar{D}$ ——爆速平均值, m/s ;

n ——测试数据个数, $n=5$ 。

S 的允许范围为,粉状炸药不大于 150m/s ,含水炸药不大于 200m/s 。

假如在单次测定中,明显偏离其余测试值的个别数值,如有充分的技术上的理由说明是由于试验条件和试验方法的偶然因素所致,或产生于观测、计算、记录中的失误者,可作为异常值剔除。并补充必要的测试数据,以满足 $n=5$ 。

(5) 安全问题。在炸药的爆炸性能测试中,雷管与炸药的结合时间应尽可能短暂。所以,在爆速测定实验中,应该把探针与信号传输线连接好并且整个测试系统检查无误之后,才可将雷管插入炸药,然后起爆。凡是过早地往被测试样中插入雷管的做法,都应严格禁止。

另外,在爆速测定中,装药条件也应引起注意,应严格按照有关标准的规定执行。

11.10.2 爆轰压力的测量和计算

11.10.2.1 概述

炸药的爆轰是一个高温、高压、高速的过程,具有强烈的破坏作用。在炸药的爆轰参数中,除了仅有的爆速能够直接测量以外,其他爆轰参数的测量相对难度较大,主要由经验公式估算得到。尤其是炸药的爆轰压力(简称爆压)的测量,在技术上难度极大。因此,最常用的测定爆轰压力的方法是间接法,即测量与炸药相接触的惰性材料如水、金属、二碘甲烷或空气中的冲击波初始参数,间接获得有关的信息,然后按照相应的公式计算出炸药的爆压。

密实介质冲击波参数测量技术的发展,为爆轰波波阵面C-J压力的实验测定奠定了技术基础。1955年R. E. Duff和E. Houston发表了测定炸药爆轰波C-J压力的第一篇研究报

告,介绍了用测定与炸药末端相接触的金属板自由表面速度方法反推爆轰波 C-J 压力的原理和实验技术,称为“自由表面速度法”。20 世纪 60 年代初, A. H. Dremin 等提出了直接测量爆轰波 C-J 面处产物质点速度来推算 C-J 压力的所谓“电磁法”。1960 年 M. A. Cook 提出了用测量水中爆炸冲击波初始速度反推 C-J 压力的“水箱法”。同年, W. E. Deal 提出了直接测量空气中爆炸冲击波初始速度反推 C-J 压力,称为“空气法”。1970 年 W. C. Davis 用脉冲 X 光照相方法记录到产物中稀疏波的位置,从而确定爆轰产物中的质点速度,进而计算爆压,这是 X 光的一种新应用,同年 W. C. Rivard 等在药柱中嵌入多层金属箔,用 X 光照相法测量金属箔的运动,从而得出爆轰产物密度再计算爆轰压力,此为“黑度法”。1972 年 Kennedy 利用 VISAR 激光干涉仪研究了炸药的爆轰特性; H. S. Yodav 和 P. H. kamath 在 20 世纪 80 年代中期利用硫黄示波技术 (spot) 测量水中冲击波速度,从而得到爆轰压力。目前,用石英晶体做成的压电传感器,用锰铜丝做成的压阻传感器直接测出与炸药接触的金属板的压力反推 C-J 压力,或者直接测量 C-J 压力等方法也进行了研究。我国学者除采用上述方法测量爆轰压力外,还提出了一些新的方法,如阻抗匹配法、二碘甲烷法、板痕实验法和水箱金属帽电探针法等。

近年来有人研究基于状态方程编写的程序计算工业炸药的爆轰参数,如高大元等人用 VLWR 爆轰程序对两种工业炸药的爆轰参数及 C-J 产物的平衡组成进行了计算,其实验数据采用有机玻璃法获得。据报道,该方法具有测试技术简便、用药量少、成本低等优点。作为例子,以下分别介绍水箱电探针法和有机玻璃法。

11.10.2.2 水箱电探针法

A 基本原理

炸药爆炸时的爆轰波垂直入射到介质时,在介质中必然产生爆炸冲击波,同时在爆轰产物中产生反射冲击波,或者产生反射稀疏波,这种反射波的性质取决于炸药及介质的物理特性:如果炸药的冲击阻抗比介质的冲击阻抗小,反射时界面上的压力高于爆轰波的 C-J 面上压力,则产物中的反射波为冲击波;反之,如果炸药的冲击阻抗大于介质的冲击阻抗,界面上压力将低于爆轰波的 C-J 面上压力,则传入产物中的反射波为稀疏波;如果两者的冲击阻抗相等,则界面处不发生反射现象,入射波强度不变地传入介质中去。由于工业炸药的冲击阻抗与水的冲击阻抗接近,可利用水的 Hugoniot 关系和“阻抗匹配方程”计算出爆压,其计算式如下:

$$U_w = 0.372D_w + 0.0283D_w^2 - 0.607 \quad (11-54)$$

$$p_w = \rho_{w0} \cdot D_w \cdot U_w \times 10 \quad (11-55)$$

$$p_2 = p_w(\rho_0 D + \rho_{w0} D_w) / (2\rho_{w0} D_w) \quad (11-56)$$

式中 U_w ——水中冲击波波阵面上的质点速度, mm/ μ s;

D_w ——水中冲击波速度, mm/ μ s;

D ——炸药的爆轰速度, mm/ μ s;

ρ_{w0} ——水的初始密度, g/cm³;

ρ_0 ——炸药装药的初始密度, g/cm³;

p_w ——水中冲击波压力, kPa;

p_2 ——爆轰压力, kPa;

10——由单位换算得来的。

根据流体动力学理论, 可以获得爆轰压力理论估算值, 计算公式为:

$$P_{r-j} = 10\rho_0 D^2 / (r + 1) \quad (11-57)$$

式中 P_{r-j} ——理论爆压值, kPa;

ρ_0 ——装药密度, g/cm³;

D ——炸药爆速, mm/ μ s;

r ——绝热指数, $r = k + r_0 (1 - e^{-0.5459\rho_0})$;

k ——爆轰产物理想气体时的比热比, $k = 1.25$;

r_{0i} ——为产物中第 i 成分的绝热指数, $r_0 = \sum n_i / \sum (n_i / r_{0i})$;

n_i ——第 i 种产物的摩尔数。

B 试验装置

水箱电探针法测试系统, 如图 11-55 所示。分别将盖帽电探针和双丝离子电探针与两台精密测时仪相连, 当爆轰波和水中冲击波先后相继到达盖帽电探针和双丝离子电探针后, 分别产生两个电脉冲输入到精密测时仪, 根据事先测得的探针间的距离, 可同时测得水中冲击波速度和装药的爆速, 进而由上述式 (11-54)、式 (11-55)、式 (11-56) 得到爆轰压力。装药一端浸入水中, 另一端为起爆端, 浸入水的一端用涤纶膜 (厚 0.03mm) 封闭, 测量冲击波速度的两靶防水电探针对称布置在装药轴线两侧, 并固定好, 确保两探针端面相对距离不变。该方法具有简便易行、试验周期短、消耗费用低等特点, 且试验结果可靠, 能够满足工业炸药性能测试要求。影响该测量系统精度的主要因素是水中冲击波速度的测量误差, 且系统要求所测炸药的爆速大于 3000m/s, 并且装药密度要接近于 1, 这样测得的爆压误差才能不大于 5%。

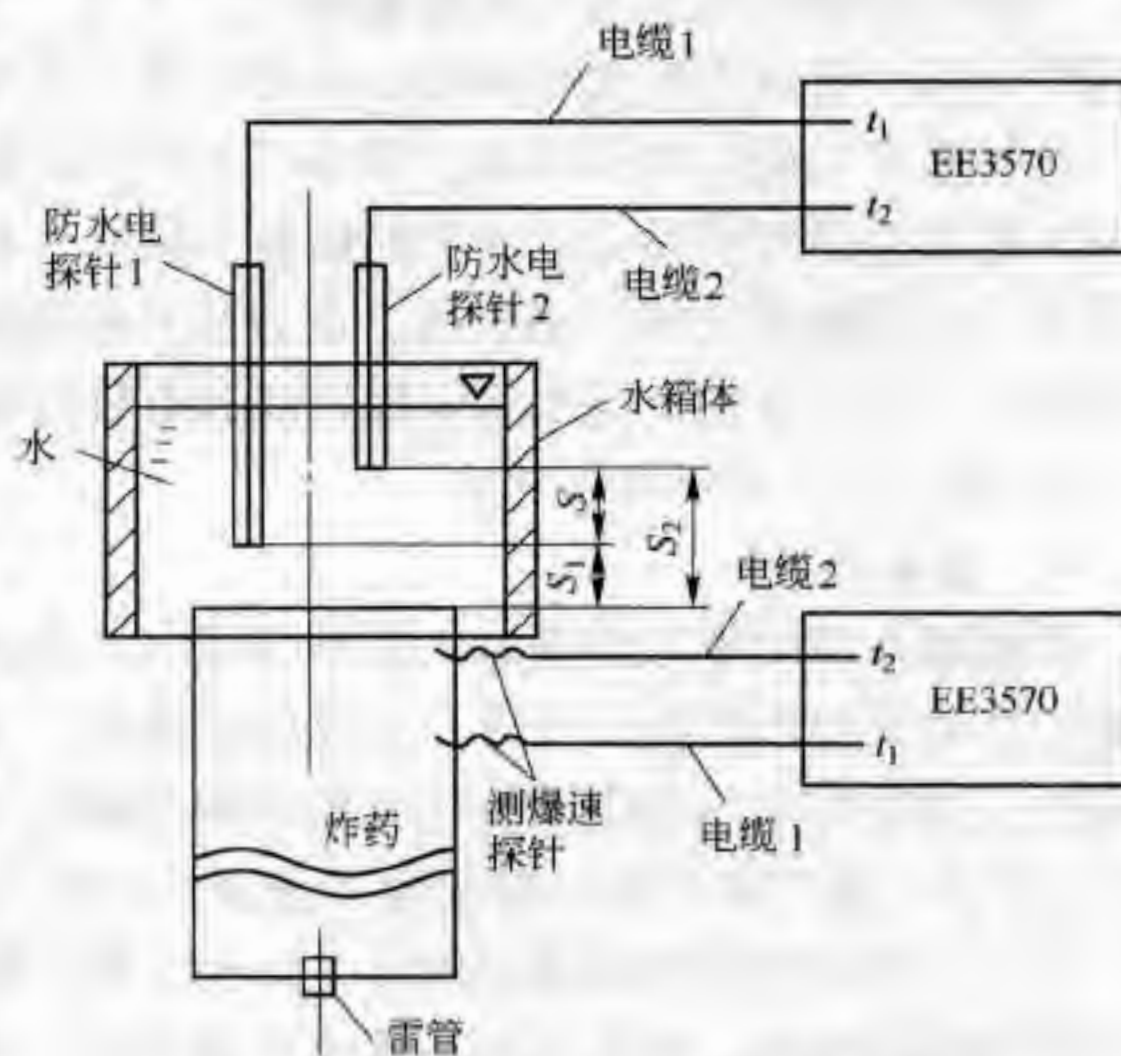


图 11-55 水箱电探针法测试系统框图

S_1 、 S_2 —防水电探针端面与装药端面距离;

S —两防水电探针端面距离

本测量系统的要点是, 要保证装药的爆炸冲击波在探针测试范围内为平面波。主要涉及两个方面, 即装药的尺寸和探针的布置。装药尺寸的设计, 主要考虑入射爆轰波阵面的平面度, 和侧向稀疏波的影响。增大装药直径对于提高装药轴线附近的平面度是有利的, 为保证稳态爆轰, 装药长度与直径关系推荐为 $L/D = 3.5$ 。探针的布置, 主要根据装药尺寸来确定。

C 测量结果举例

利用本试验装置分别测量岩石乳化炸药、煤矿Ⅱ级和Ⅲ级乳化炸药的爆轰压力, 结果列入表 11-35。

表 11-35 几种乳化炸药的爆轰压力实测数据

乳化炸药品种	炸药密度 /g·cm ⁻³	爆速 /mm·μs ⁻¹	爆压/GPa	乳化炸药品种	炸药密度 /g·cm ⁻³	爆速 /mm·μs ⁻¹	爆压/GPa
RY	1.2	3.53	3.47	RM III	1.2	3.11	3.29
RM II	1.2	3.33	3.59				

注：乳化炸药系生产单位送检样品，储存时间较长，因此爆速较低。

表 11-35 中乳化炸药爆轰压力的实际测量结果符合实际使用情况，测量误差在 10% 以内。

11.10.2.3 有机玻璃法

A 实验原理

将圆柱形炸药样品，置于有机玻璃块上方引爆。讯号网路采用 RC 电路，通过空气隙铜箔探针用数字示波器记录爆轰波通过被测炸药内已知距离所需时间间隔获得爆速；同时用高速转镜式扫描相机和单狭缝技术记录冲击波阵面沿炸药的轴向位置随时间的变化，根据底片所记录的冲击波阵面位置 x 随时间 t 变化的轨迹，计算有机玻璃中冲击波速度随着药柱表面距离 x 的变化关系，将所得到的关系式外推，得到 $x = 0$ 处的冲击波速度和质点速度，利用 Goranson 方程即可求出爆压。

B 实验装置

试验装置如图 11-56 所示。被测炸药为 $\phi 40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 药柱。采用氩气弹背景光源，可获得清晰的试验底片。

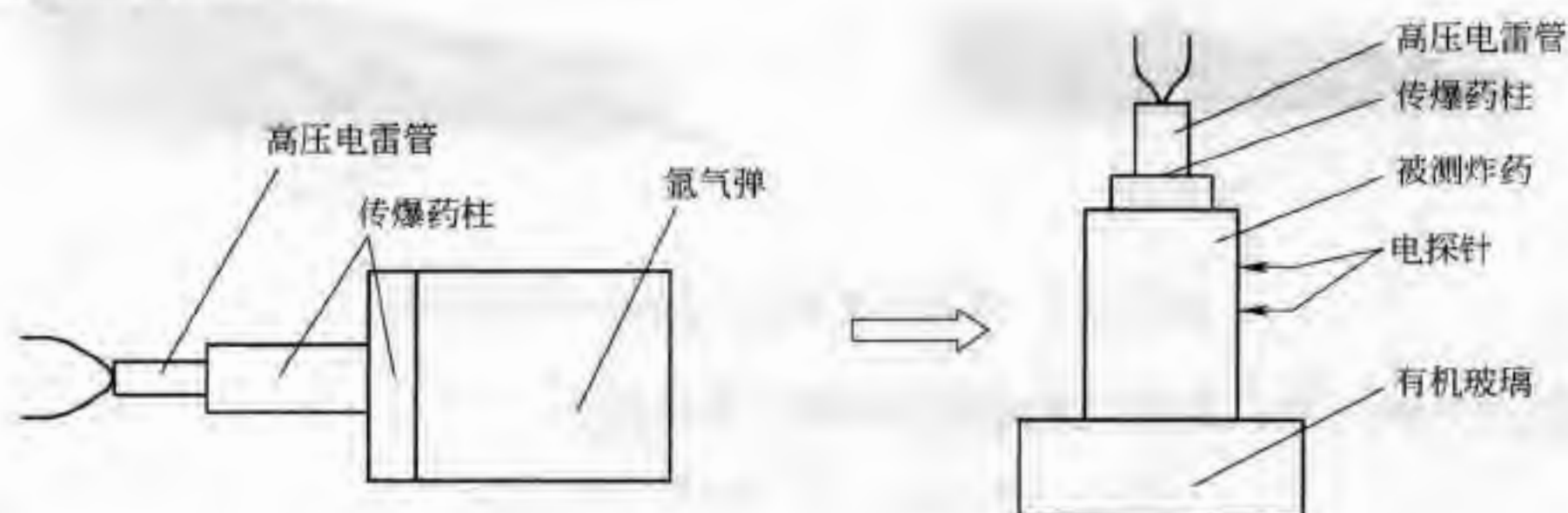


图 11-56 实验装置示意图

C 实验结果和数据处理

利用上述装置测定并计算的爆速数据见表 11-36。高速扫描相机 GSJ 的扫描速度为 3.0km/s ，时间分辨率为 $0.04\mu\text{s}$ ，选用单狭缝，狭缝宽度 0.04mm 。底片判读仪的测量范围大于 50mm 分辨值 0.02mm 。ML8100 数字分析仪的分辨率优于 8bit，采样速度不低于 10^8s^{-1} ，记录时间大于 $10\mu\text{s}$ 。

表 11-36 工业炸药的爆速测定结果

炸药名称	密度 /g·cm ⁻³	长度 /mm	时间 /μs	爆速 /mm·μs ⁻¹	炸药名称	密度 /g·cm ⁻³	长度 /mm	时间 /μs	爆速 /mm·μs ⁻¹
岩石膨化炸药	0.997	40	11.249	3.556	铵梯炸药	1.067	40	12.516	3.196
煤矿膨化炸药	0.987	40	12.706	3.148	乳化（珍珠岩敏化）炸药	1.026	40	8.288	4.826

由表 11-36 可知, 4 种工业炸药具有比较低的爆速。对于固体工业炸药来说, 因其中含有大量空气隙易于受到冲击压缩而形成热点, 因此, 它们对冲击波是比较敏感的。一般低速爆轰的传播速度大致在 $2.0 \sim 5.0 \text{ mm}/\mu\text{s}$, 在这样的冲击波作用下, 炸药的均匀加热和反应都不明显。但对于含有气泡的炸药由于气泡变形和绝热压缩, 这样强度的冲击波也足以引起气泡绝热压缩而产生相当高的温度。在总体积中有一部分工业炸药由于这种加热而在 C-J 面发生爆轰反应, 使低速爆轰稳定地传播下去。

高速扫描相机记录的上述 4 种工业炸药在有机玻璃中的冲击波曲线见图 11-57, 反映了冲击波在有机玻璃中的传播随时间变化情况, 其关系式为:

$$t = A(e^{kx} - 1) \quad (11-58)$$

式中 t ——冲击波在有机玻璃中的传播时间, s;
 x ——冲击波在有机玻璃中的传播距离, mm;
 k 、 A ——待定系数。



图 11-57 高速扫描相机记录的冲击波曲线图

在式 (11-58) 中, 距离对时间微分得冲击波速度为

$$U_s = dx/dt = 1/(Ak)e^{-kx} = U_{s0}e^{-kx} \quad (11-59)$$

式中 U_s ——冲击波在有机玻璃中的传播速度, $\text{mm}/\mu\text{s}$;

U_{s0} ——有机玻璃中冲击波初始速度, $\text{mm}/\mu\text{s}$ 。

根据声学近似公式 $U_{p0} = (U_{s0} - C_0)/\lambda$ 可计算有机玻璃中初始冲击波后质点速度 U_{p0} , 其中 $C_0 = 2.75 \text{ mm}/\mu\text{s}$, $\lambda = 1.48$ 。利用 Goranson 方程式 (11-60) 即可求出工业炸药的爆压。

$$P = \frac{1}{2}U_{p0}(\rho_{0M}U_{s0} + \rho_0 D) \quad (11-60)$$

式中 U_{p0} ——有机玻璃中初始冲击波后的质点速度, $\text{mm}/\mu\text{s}$;

D ——试样的爆速, $\text{mm}/\mu\text{s}$;

ρ_{0M} ——有机玻璃的初始密度, g/cm^3 ;

ρ_0 ——试样的装药密度, g/cm^3 。

设炸药与有机玻璃的界面处 $x=0$, $t=0$ 。用底片判读仪读取扫描迹线上的 n 个 ($n \geq 30$) 数据, 经放大倍数和扫描速度换算成 n 个坐标 $p_1(x_1, t_1)$, $p_2(x_2, t_2) \cdots p_n(x_n, t_n)$ 代入

式(11-59)中,用最小二乘法对 n 个数据进行处理,可得 $\Delta_{\min} = \sum_{i=1}^n [A(e^{kx_i} - 1) - t_i]^2$, $\Delta_{\min}$ 对待定系数 k 、 A 求偏导数有 $\partial\Delta_{\min}/\partial A = 0$, $\partial\Delta_{\min}/\partial k = 0$ 。据此可确定 A 、 k 值。4种工业炸药在有机玻璃中的冲击波扫描轨迹曲线处理结果见表11-37。

表 11-37 工业炸药的爆压测定结果

炸药名称	A	k	$U_{80}/\text{mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$	$U_{\text{H0}}/\text{mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$	P/GPa
岩石膨化炸药	-4.750×10^{-11}	-4.485×10^9	4.694	1.314	5.968
煤矿膨化炸药	-4.750×10^{-11}	-4.510×10^9	4.668	1.296	5.583
铵梯炸药	-4.750×10^{-11}	-4.331×10^9	4.861	1.426	6.521
乳化炸药(珍珠岩敏化)	-4.750×10^{-11}	-3.797×10^9	5.545	1.889	10.857

11.10.3 爆温的测定

炸药爆轰时,爆轰区内化学反应放出的热量,将爆轰产物加热到的最高温度被称作炸药的爆温。爆温是评价炸药性能的一个重要指示性数据,是炸药爆轰理论及爆轰产物状态方程的热化学计算中的一个重要参数,在实际爆破作业中,对爆温的数值也有一定的要求。在炸药的爆轰过程中,温度变化极快,达到最大值后在极短的时间内迅速下降,伴随着爆轰的破坏效应,使得炸药爆温的实验测定是一件十分困难的工作。为了得到炸药爆温的数值,一般采用理论计算方法,而不是实测值。

本节介绍周新利等人报道的光谱测温法,该法能够对炸药的爆轰瞬态温度进行连续实时测量。该方法是根据原子发射双谱线测温法设计的,获得炸药的瞬态爆轰温度(T)-时间(t)分布曲线。测温系统通过一进二出光学纤维,将同一时刻的两条特征谱线同时记录下来,所测得的两个变量无人为取值的影响,测试结果比较客观。主要的优点有三点,即测试过程中所用的物理量均为实测值,结果比较精确;引入光纤和多通道瞬态数据采集器,并有较高的时间分辨率,数据的采集几乎和爆轰的传播是同步进行的,对爆轰全过程温度随时间的变化进行实时瞬态测量,并给出温度随时间变化的分布曲线,可广泛适用于各种瞬态高温体系的温度测量;采用望远镜收集炸药爆轰时的发射光,避免了光纤的损坏,且不影响光纤的物理和光学特性,全部测量过程是自动、远距离完成,安全性高。

11.10.3.1 测温系统构成

炸药爆轰瞬态温度的光谱测温系统如图11-58所示。该系统利用石英光导纤维,将炸药爆轰时的瞬时光谱信号传输到分光器,形成两条谱线,由两个光电倍增管(R300)将光谱信号放大并转换成电信号,经高速响应电路传输到多通道瞬态数据采集器(JV5200)和计算机,进行实时数据采集和光谱信号处理。为使光纤和整个测试系统不受炸药爆轰的破坏和影响,在远距离处用望远镜收集炸药爆轰时的发射光谱信号,并传至光纤的另一端。

测试时,先将炸药悬吊起来并保持水平,根据炸药的悬吊高度,利用白炽灯泡调整距炸药一定距离的望远镜和石英光纤入口的高度和位置,使炸药、望远镜和石英光纤的入口在同一直线上,并将望远镜和石英光纤固定在导轨上。调整好测温系统后,起爆炸药,多

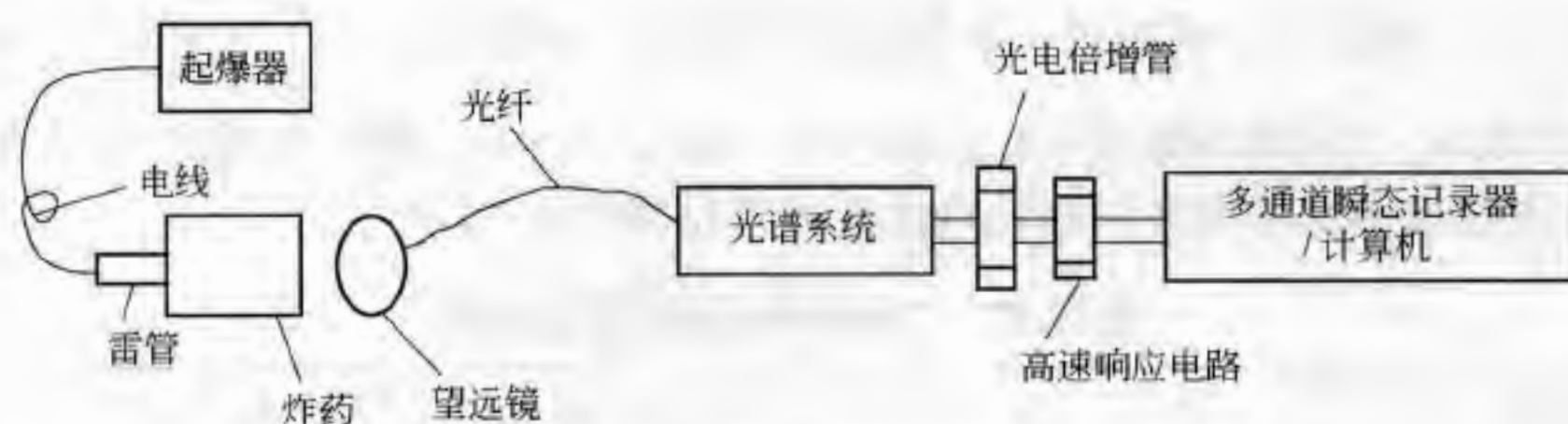


图 11-58 测温系统的结构示意图

通道瞬态数据采集器记录下两条谱线的相对辐射率随时间的变化，据此可计算炸药爆轰过程中不同时刻下的爆温和爆温随时间的变化曲线。

11.10.3.2 测温原理

用上述光谱测温系统测得了一系列两条 Cu 谱线的辐射强度 (I) 随时间 (t) 的变化曲线，利用公式 (11-61) 处理所测得的 $I-t$ 曲线，做出炸药爆温 (T) 随时间 (t) 的变化曲线。

$$T = -\frac{1}{k} \cdot \frac{E_2 - E_1}{\ln R - A} = \frac{B}{\ln R - A} \quad (11-61)$$

式中 E_1 、 E_2 ——分别为两条谱线的激发电位；

k ——Boltzmann 常数；

T ——激发温度；

R 由测得的两条谱线的谱线强度 $I_{\lambda 1}$ 和 $I_{\lambda 2}$ 计算得到，即

$$R = \frac{I_{\lambda 1}}{I_{\lambda 2}} \quad (11-62)$$

A 和 B 均为常数，分别由式 (11-63) 和式 (11-64) 计算得出，即

$$A = \ln \left(\frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \right) \quad (11-63)$$

$$B = -\frac{E_2 - E_1}{k} \quad (11-64)$$

式中 $I_{\lambda 1}$ 、 $I_{\lambda 2}$ ——两条波长分别是 λ_1 和 λ_2 的光谱线强度；

A_1 、 A_2 ——分别为两条谱线的跃迁几率；

g_1 、 g_2 ——分别为两条谱线激发态的统计权重。

对于已知的两条谱线， λ_1 、 λ_2 、 A_1 、 A_2 、 g_1 、 g_2 、 E_1 、 E_2 和 k 均为常数，所以只要测得两条谱线的谱线强度 $I_{\lambda 1}$ 和 $I_{\lambda 2}$ ，即可求得温度 T 。

11.10.3.3 测试结果举例

选择的两条特征谱线的波长 λ_1 和 λ_2 分别为 Cu I 510.5nm 和 Cu I 521.8nm，由于两条 Cu 谱线的波长非常相近，仅差 11.3nm，所以它们的辐射率 ε 几乎是相等的，这样在测温时就可以不考虑辐射率对测温的影响。时间分辨率最高可达 0.1μs。用单缝型预混燃烧器标准空气-乙炔火焰系统进行标定，测得 $A=1.880$ ， $B=-3191$ ，故爆轰温度的表达式可写成：

$$T = \frac{3191}{1.880 - \ln R} \quad (11-65)$$

以下分别为岩石型的粉状和胶状乳化炸药的测试结果：

(1) 岩石粉状乳化炸药爆温测试结果。岩石粉状乳化炸药的 $I-t$ 曲线和 $T-t$ 曲线见图 11-59，从图 11-59 可知，装药密度为 0.90g/cm^3 时，岩石粉状乳化炸药（某厂工业化产品，规格 $\phi 32\text{mm} \times 150\text{g}$ ，爆速为 4160m/s ）的爆温在 $2050 \sim 2350\text{K}$ 之间变化。根据其爆速值和炸药装药规格，可以估算出爆轰传播的时间在 $50\mu\text{s}$ 左右，因此做出 $55\mu\text{s}$ 内的爆温随时间的变化曲线即可。

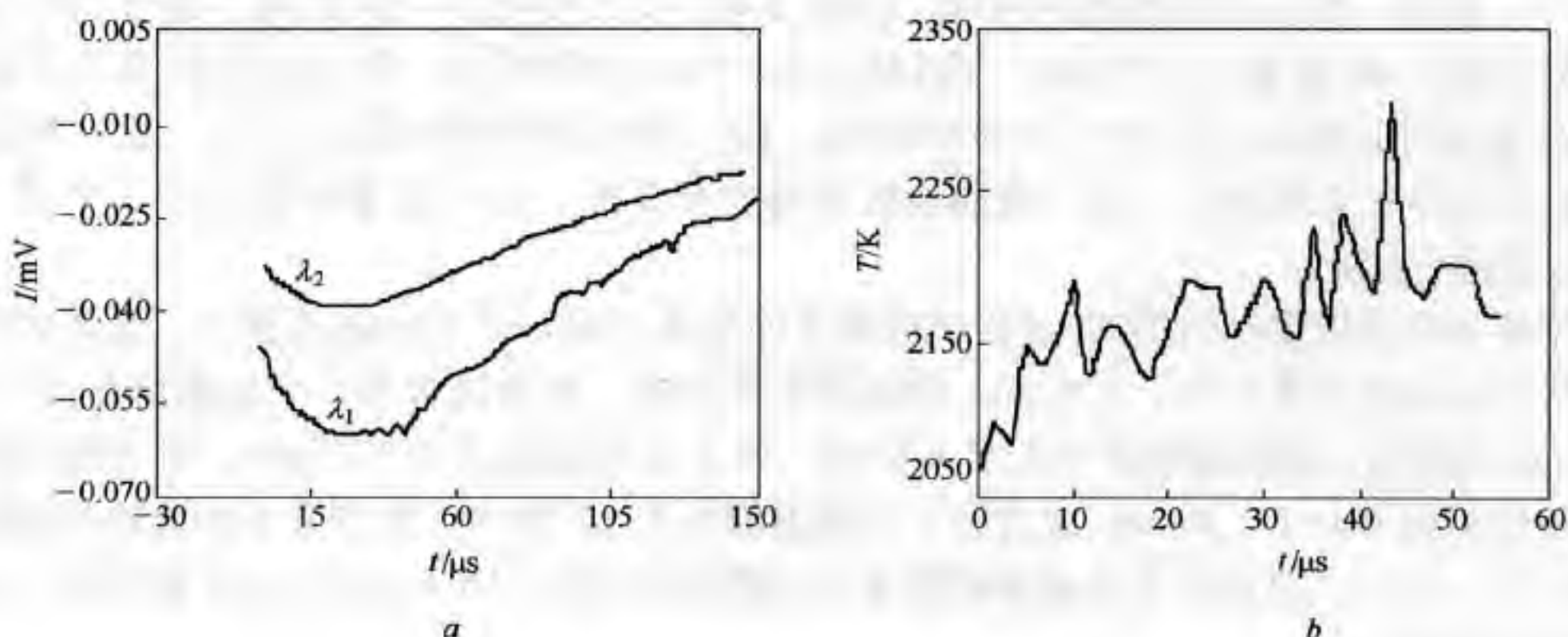


图 11-59 2 号岩石粉状乳化炸药的 $I-t$ 曲线和 $T-t$ 曲线

(2) 胶状岩石乳化炸药爆温测试结果。胶状岩石乳化炸药的 $I-t$ 曲线和 $T-t$ 曲线见图 11-60，从图 11-60 可知，装药密度为 1.04g/cm^3 时，2 号岩石乳化炸药（某厂工业化产品， $\phi 32\text{mm} \times 150\text{g}$ ，爆速为 4300m/s ）的爆温在 $1900 \sim 2000\text{K}$ 之间变化。根据其爆速值和炸药装药规格，估算出爆轰传播的时间为 $45\mu\text{s}$ 左右，因此做出 $55\mu\text{s}$ 内的爆温随时间的变化曲线也同样满足要求。

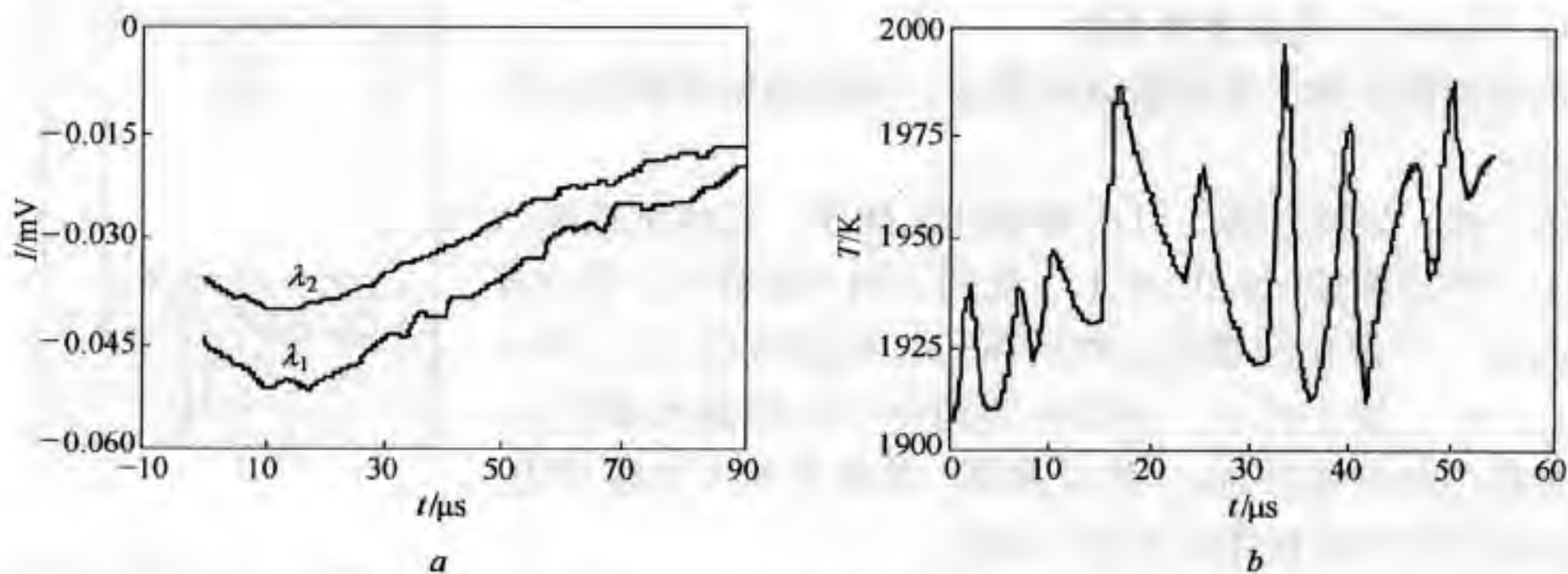


图 11-60 2 号岩石乳化炸药的 $I-t$ 曲线和 $T-t$ 曲线

结果表明，粉状乳化炸药的爆温大于胶状乳化炸药的爆温。这是由于胶状乳化炸药一般含有 10% 左右的水，而粉状乳化炸药的水含量低于 5%，在爆轰反应过程中，水不仅不

参加爆炸反应,反而要吸收汽化热。因此,膏状乳化炸药的爆热、爆温和做功能力要低于粉状乳化炸药。上述测试结果与理论分析具有很好的一致性。

11.10.4 猛度的测定

工业炸药猛度的测定用铅柱压缩法,其原理为在规定的质量、密度和几何尺寸等参量的条件下,炸药装药爆炸时对铅柱进行压缩,以压缩值来衡量炸药的猛度。

11.10.4.1 试验装置

试验装置主要包括铅柱、钢片、压模、钢底座,以及游标卡尺和天平等部分。

(1) 铅柱。铅柱的制作是将铅在 $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$ 下熔化后一次铸成,经过 24h 自然冷却后再加工成 $\phi(40 \pm 0.3)\text{mm}$ 、高 $(60 \pm 0.3)\text{mm}$ 的圆柱体。用过的铅柱允许重熔使用,在重熔时必须加入不少于 10% 的新铅。同一炉熔化铸成的铅柱组成一批。每批铅柱中任意抽 2% 进行标定,但一批抽检数不得少于 3 个。若一批抽检数多于 3 个时,取 3 的倍数进行标定。

铅柱的标定用规定的 TNT,3 次试验的压缩值在 $(16.5 \pm 1.0)\text{mm}$ 范围内,且最大压缩值与最小压缩值之差不大于 1.0mm,则该批铅柱合格。如果试验有 2 个压缩值在 $(16.5 \pm 1.0)\text{mm}$ 范围内,其数值相差不大于 1.0mm,另 1 个压缩值大于 17.5mm,且与最大的合格压缩值相差不大于 1.0mm;或者另 1 个压缩值小于 15.5mm,且与最小的合格压缩值相差不大于 1.0mm,且此 3 个压缩值的算术平均值还必须在 $(16.5 \pm 1.0)\text{mm}$ 范围内,则该批铅柱也合格。

(2) 钢片和钢底座。钢片由优质碳素结构钢制成,硬度为 HB150~200,尺寸规格为 $\phi(41 \pm 0.2)\text{mm}$ 、高 $(10 \pm 0.1)\text{mm}$ 。

钢底座为一中碳钢板,厚度不小于 20mm,最短边长度(或直径)不小于 200mm,粗糙度为 $6.3\mu\text{m}$,硬度为 HB 150~200。

(3) 压模。压模一般由黄铜制成,冲子也可以使用硬木,其结构如图 11-61 所示。允许采用其他形式的压模,但应保证装药的几何尺寸和装药密度的精度范围。

11.10.4.2 试验操作步骤

试验操作步骤主要包括试样准备、铅柱测量和爆炸试验三部分。

第一步,试样准备。对于粉状乳化炸药,先将纸筒放入压模中,然后称量 $(50.0 \pm 0.1)\text{g}$ 炸药,倒入纸筒中。再在炸药上面放一个带孔圆纸板,然后压药,控制密度为 $(1.00 \pm 0.03)\text{g}/\text{cm}^3$ 。拨去冲子,在炸药装药中心孔内插入雷管壳,插入装药中的深度 15mm,然后退模。再将纸筒上边缘摺边。也允许粉状炸药按使用密度进行试验。

对于胶状乳化炸药,先称量纸筒,再在纸筒中称量 $50.0 \pm 0.1\text{g}$ 炸药,然后在炸药上面放一个带孔圆纸板,用手轻压,使装药直径达到 40mm,并在装药中心处插入雷管壳,插入装药中的深度也为 15mm。测量装药高度,计算装药密度。

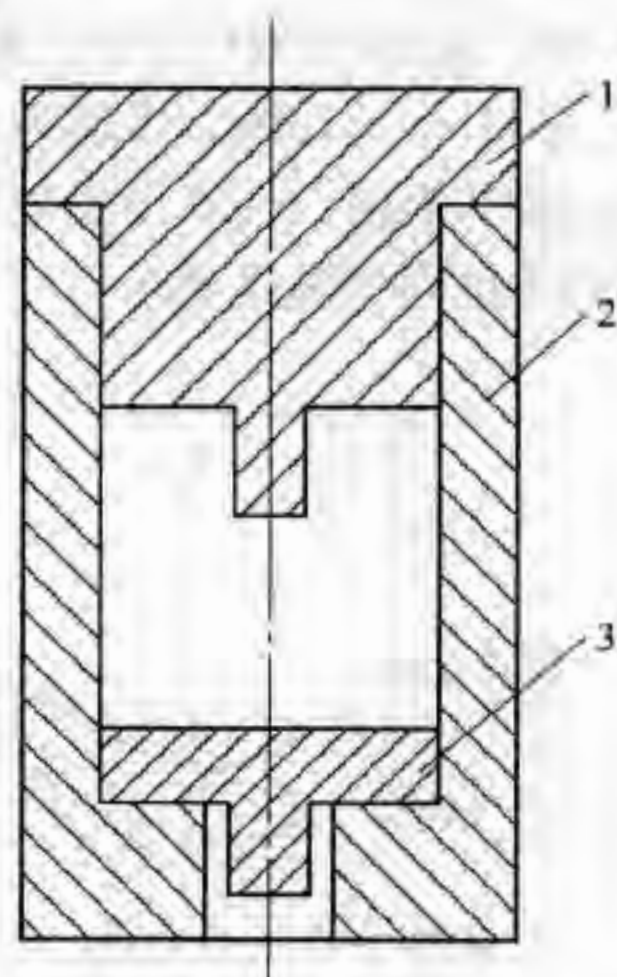


图 11-61 压模示意图
1—冲子; 2—模筒; 3—模底座

第二步, 测量铅柱。在铅柱的一横端面处, 经过圆心用铅笔轻轻画十字线, 并注明序号, 如图 11-62a 所示。在十字线上距交点 10mm 处再轻轻画上交叉短线, 用游标卡尺沿十字线依次测量, 测量时游标卡尺端部应伸到交叉短线处, 取四个测量值的算术平均值作为试验前铅柱高度的平均值, 用 h_0 表示。

第三步, 爆炸试验。按照图 11-63 所示安放试验装置, 钢底座放置在坚硬的基础 (混凝土厚度不小于 100mm) 上, 依次放置铅柱 (画线端面朝下)、钢片、炸药装药, 使系统在同一轴线上, 用绳将装置系统固定在钢底座上。取出炸药装药中心孔内的雷管壳, 换成 8 号雷管, 然后进行起爆。

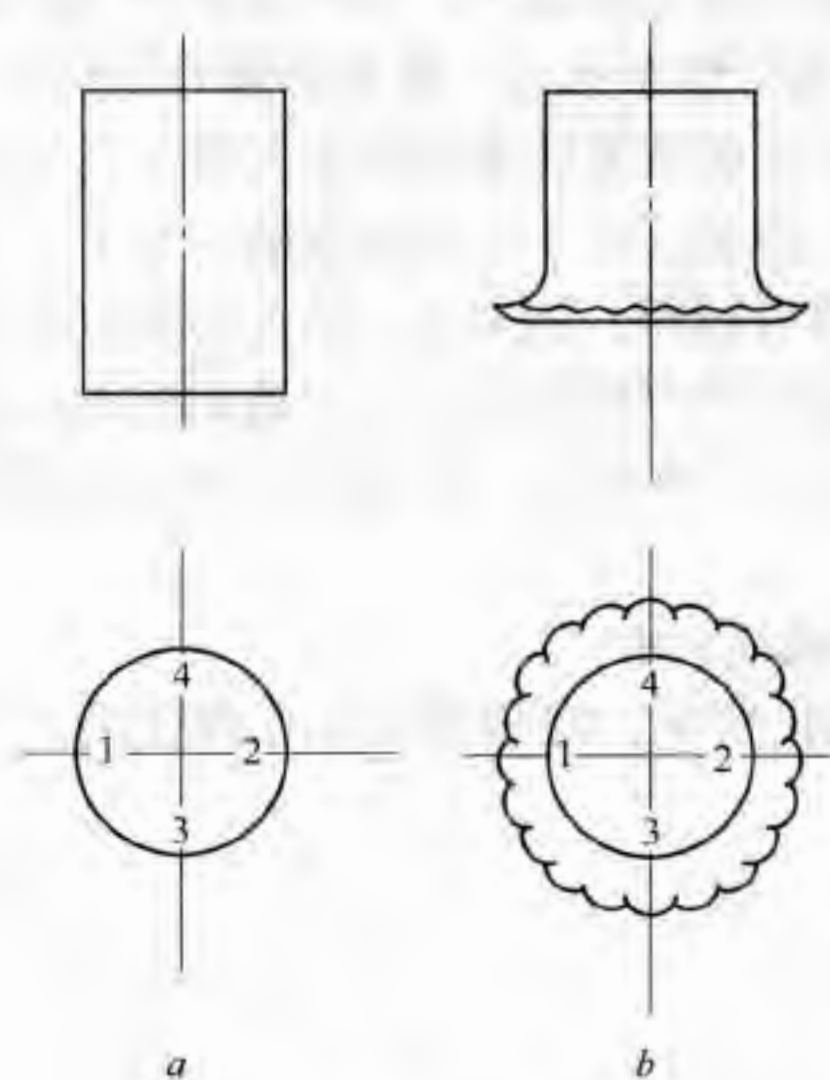


图 11-62 铅柱压缩前后的示意图
a—未压缩的铅柱; b—压缩后的铅柱

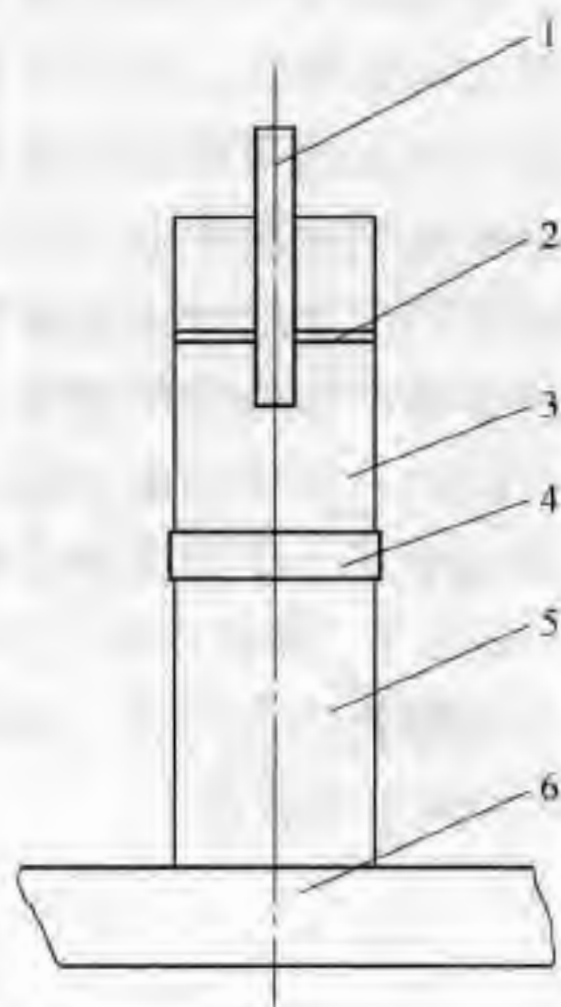


图 11-63 试验装置图

1—雷管; 2—带孔圆纸板; 3—炸药;
4—钢片; 5—铅柱; 6—钢底座

擦拭试验后铅柱上的脏物, 用游标卡尺重新测量第二步中四个测量点的高度, 如图 11-62b 所示, 取算术平均值作为试验后铅柱高度的平均值, 用 h_1 表示。

如果铅柱压缩值大于 25mm, 应采用减半装药量试验, 即 (25.0 ± 0.1) g, 雷管插入装药中的深度变为 5mm。或者装药量仍为 (50.0 ± 0.1) g, 采用双钢片进行试验。对于需要加钢管约束的某些炸药装药试验时, 所用钢管必须符合 GB 12440—90 标准规定, 即外径 $\phi 48$ mm、高度 60mm、壁厚 3.5mm 的焊接钢管。

11.10.4.3 试验结果的计算和评定

铅柱压缩值按下式计算:

$$\Delta h = h_0 - h_1 \quad (11-66)$$

式中 Δh ——铅柱压缩值, mm;

h_0 ——试验前铅柱高度的平均值, mm;

h_1 ——试验后铅柱高度的平均值, mm。

每个试样做 2 个平行试验, 对单质炸药和粉状混合炸药, 其平行试验的压缩值相差不

得大于1.0mm；其他物理状态的混合炸药，其平行试验的压缩值相差不得大于2.0mm。然后再取平行试验的算术平均值，精确至0.1mm，该值即为试样的铅柱压缩值。

若平行试验超差，应该再做2个平行试验，进行复试。

11.10.5 压力减敏的测定

11.10.5.1 概述

研究含水炸药的壓力減敏的靜壓試驗易于實行，而動壓實驗相當困難。每一種實驗裝置，都要經過精心巧妙的设计。

为了形成对炸药试样的预先压缩，国内外许多学者采用了黑火药，即设计某种实验装置，将黑火药和炸药试样同时装入装置中。试验时，先引爆黑火药，接着引爆炸药试样，由于在前后相差的短时间内炸药试样受到黑火药爆燃产生的压力波作用而预先受压，从而模拟了毫秒延时爆破作业中容易出现的压力减敏现象。但是，由于在实际爆破作业中，先被引爆的装药产生的冲击波强度远比黑火药大，且作用时间短，换言之，黑火药被引爆后不像炸药那样产生较强的爆轰压，而仅仅是爆燃，因此其产生的压力波对炸药试样的压缩作用是有限的，且作用时间较长，不能算是真正意义上的冲击波，本书将之划归为准动压，其作用形式介于静压和动压之间。

11.10.5.2 静压作用下乳化炸药发生压力减敏的试验方法

为了观测乳化炸药在一定的水压下爆轰性能的变化情况，刘学强和解立峰使用了图11-64所示的实验装置。

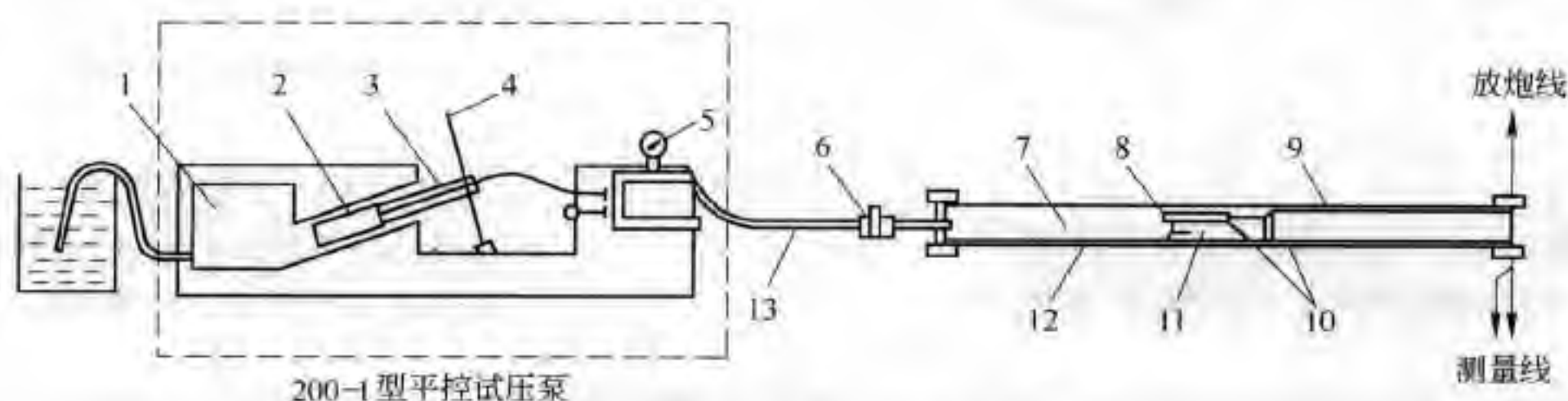


图 11-64 水压爆破装置示意图

- 1—储水腔；2—低压阀；3—高压阀；4—摇把；5—压力表；6—闸阀；7—压力水；
8—雷管；9—爆破管（ $\phi 53\text{mm} \times 800\text{mm}$ ）；10—电离探针（ $\phi 0.3\text{mm}$ ）；
11—炸药卷（ $\phi 35\text{mm} \times 170\text{mm}$ ）；12—钢筋（ $\phi 10\text{mm}$ ）；13—胶管

装置中的爆破管为普通钢管，内径 $\phi 53\text{mm}$ ，壁厚3mm，长800mm。两端用法兰、胶垫、钢板封堵，以保证其密封性，全套装置能够承受的最大压力为1.5MPa。

试验时，取炸药试样150~200g，插入离子电探针，放置于实验管正中部，固定在一根 $\phi 6\text{mm}$ 、长780mm的钢筋上。引出雷管脚线和离子探针线的一端用两层胶垫将导线夹在中间并压紧，保证密封，以稳定管内压力。充水（水温10~20℃）后，用手摇试压泵对实验管进行静水加压。压力表指示实际压力值，量程为0~1.6MPa。达到预定压力后，停止增压，关闭闸阀。过5~10min后，取下爆破管，将实验管水平悬挂于爆炸碉堡内，起爆并测定爆速。根据爆速值和实验管的破裂、熔蚀程度以及是否遗留残药粉等来区分是爆

轰、半爆或拒爆。

试验结果表明,在加压下起爆时,乳化炸药的爆速随着压力增加而降低直至爆轰中断或拒爆,并且随着储存期的延长耐压性能急剧降低。

11.10.5.3 乳化炸药压力减敏的准动压实验方法

A M. S. Wieland 的“喷管装置”

美国矿山局匹兹堡研究中心的 M. S. Wieland 利用火箭发动机的设计思路、反应速度机理和冲击波衰减特性等原理,设计加工了一种“喷管装置”的动压测试装置(如图 11-65 所示)。喷管装置在结构上作了若干综合考虑,以形成所要求的应力脉冲,减少冲击波传播和反应气体的波动。主要包括一个受压药室(装受试炸药)、一个连接喷管、一个给压药室(用来装驱动药包)、一个排气喷管。装置的尺寸影响到应力脉冲的上升时间、峰值和下降时间。另一方面,主动药量会影响脉冲大小甚至影响特征时间常数,推荐采用 40g/ft 塑料包裹的导爆索,导爆索的长度在常规工作极限和重负荷极限下分别用 55cm 和 117cm。

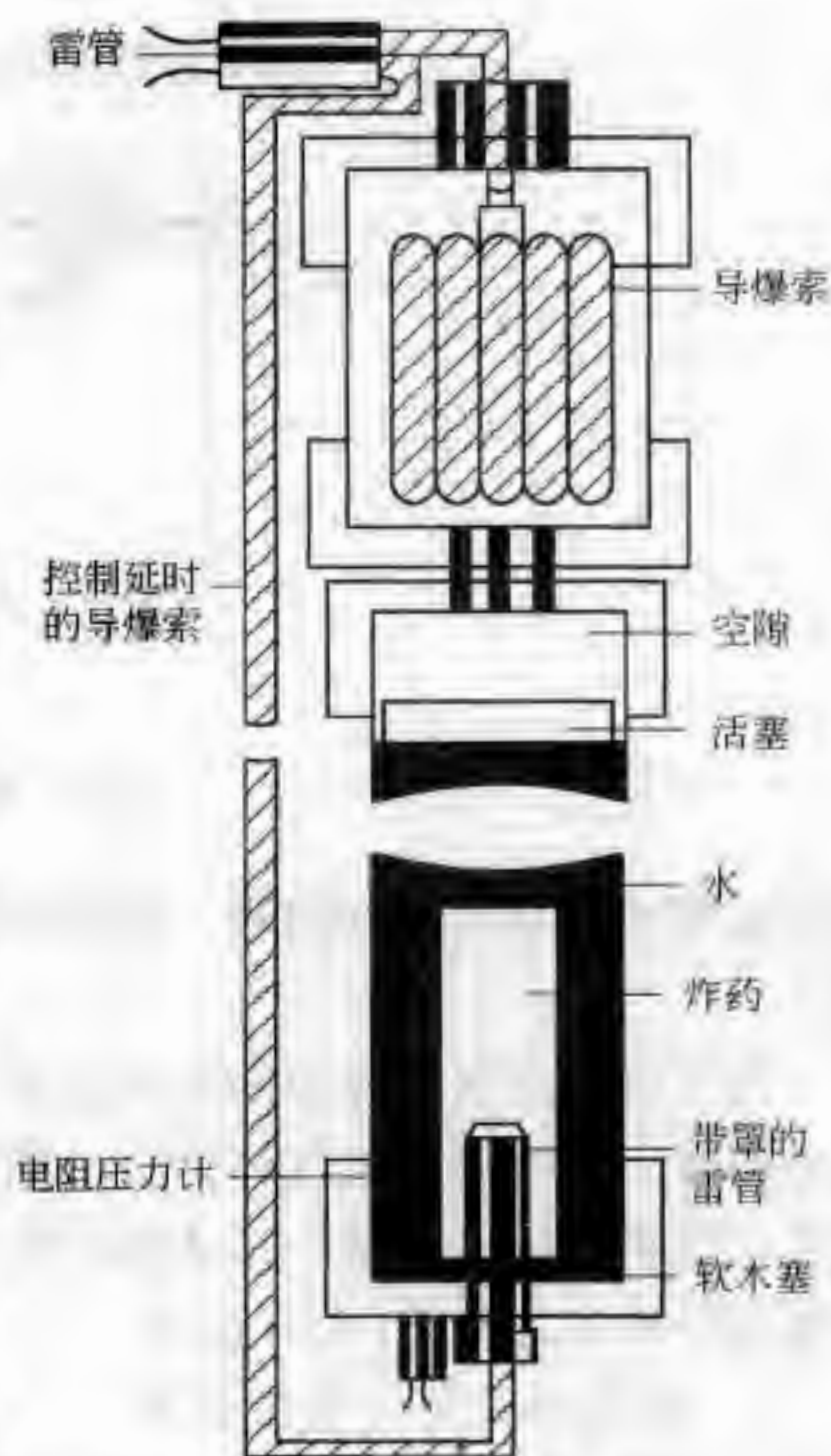


图 11-65 喷管装置示意图

喷管装置上方给压室内缠绕着导爆索以产生激发气体,下方受压药室内的受试炸药浸在水里,外部的延迟导爆索控制着受试炸药内带罩的雷管的起爆时间(延迟时间)。给压药室内采用导爆索,是因为它的冲击波相对比较松散,有利于保证药室的完整。另一方面,缠绕的导爆索交叉爆炸速度很快以致气体产生的波动难以影响受压药室内应力脉冲的发展。在喷管连接处流体收缩,而在再膨胀区(受压药室的空隙处)流体稀疏,这实际上阻止了冲击波的传播。在底盖上的软木垫和热塑软木进一步减弱了冲击波的传播。活塞也阻止了 Taylor 不稳定的发展。否则,反应气体将在水和装药之间形成一个穿透的空穴。水减弱了反应气体所作的流体功,而且(与空气比较)也减弱了装药所受到的瞬间应力梯度。水区还抵消了(减轻或掩盖)不同类型炸药的机械性的反作用。因此,这个贮水区有助于保持激发脉冲的重现性,而与受试炸药无关。

利用该装置对水胶炸药、半胶质炸药、粉状炸药和乳化炸药进行了压力减敏实验,结果认为“喷管装置”对于现场的模拟达到了较为理想的状态。

B 米悉尔的动压缩实验装置

米悉尔等人设计的动压缩实验装置如图 11-66 所示,将炸药试样放置于爆破管的相应位置,紧接这个试样,在距管端约 5cm 处,固定一个含有 1g 黑火药的点火器。点火器和雷管的两根脚线在塞子上通过严格密封被连接到双线路放炮器上。将一个灵敏的水银压力继电器通过穿过塞子中间的小铜管与爆破管中盛的水接触,并连接到一个脉冲发生器上。借助于水银压力继电器和脉冲发生器,可以确定几个时间间隔,即:从点火器电流启动到爆破管内出现压力的时间段;点火器到雷管电流启动的时间差;进而可以推断出受试药卷

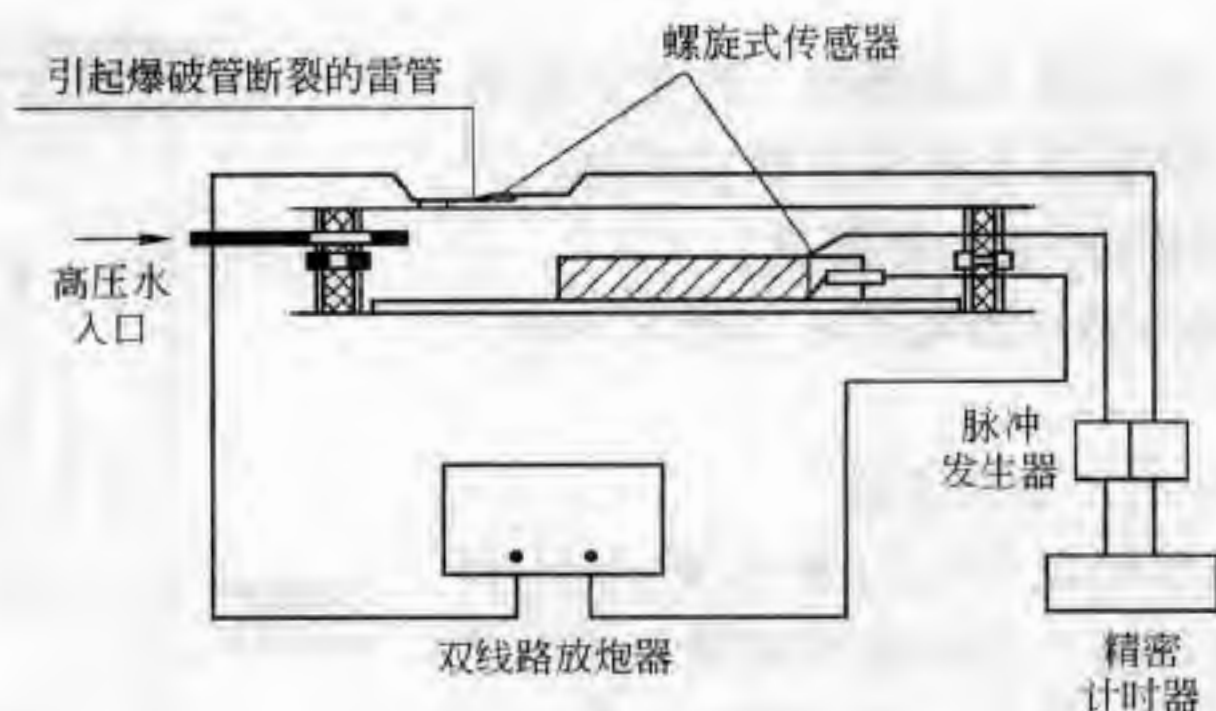


图 11-66 动压缩实验装置示意图

从被压缩到起爆的时间间隔。雷管中电流的启动和产生作用之间的时间差 ($10\mu\text{s}$) 可以忽略。

为了确定点火器释放的压力进程，在爆破管一端装压力传感器，测试装空炸药卷时的压力曲线。为减弱爆生气体产生的振荡和各种反射作用造成的压力附峰，在爆破管上与放置点火器相对的一端凿一个 $\phi 8\text{mm}$ 的小孔。多次测试结果记录下的最大压力为 5MPa 左右，半高信号宽度在 $0.5 \sim 1\text{ms}$ 之间。

C 聂树林设计的实验装置

该装置如图 11-67 所示，其中钢管内径为 52mm ，壁厚 4mm ，长约 1.5m 。实验之前，将压力计、黑火药和起爆药包依次安装。实验时，先将黑火药引爆，通过黏土缓冲垫向炸药预先施加一个压力，然后经过雷管的延期时间之后炸药被引爆，炸药的爆轰性能可通过观察钢管的爆裂情况和现场有没有残药来确定。如果炸药被压死，通常可以回收得到长约 1m 的钢管和散落在四周的炸药，否则钢管和炸药都找不到。

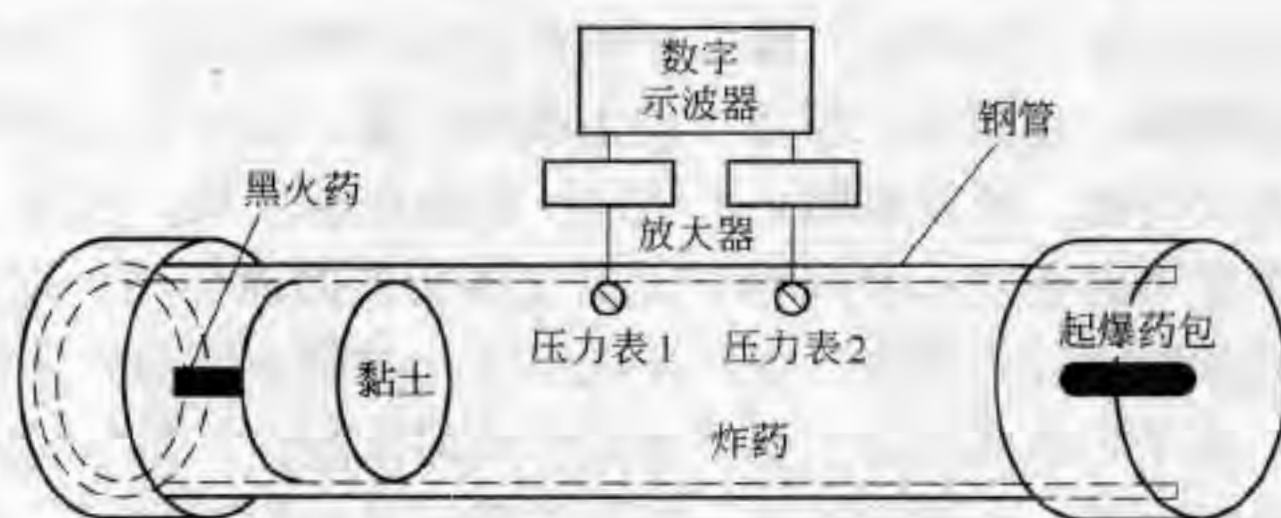


图 11-67 动态预压下乳化炸药爆轰性能的实验方法示意图

11.10.5.4 乳化炸药压力减敏的动压实验方法

以水作为传压介质，分别用易于爆轰且爆炸性能稳定的单质猛炸药和炸药试样作为主、次发药包，先起爆的猛炸药在水中形成爆炸冲击波，当其瞬间传播至次发药包并对之产生冲击压缩之后，引爆次发药包，进而观测次发药包的减敏情况。尽管经过水的衰减作用，但由于猛炸药产生的冲击波较黑火药强度大、作用时间短，是真正意义上的动压，因此更符合在毫秒延时爆破作业中后引爆的装药受先引爆装药的冲击波作用情况。

A 水袋法

近几年颜事龙等人采用的实验方法,是将一定量的 RDX(黑索今)和含水炸药同时置入水袋内,分别用瞬发和延期电雷管串联起来引爆,含水炸药受到主发药包爆炸冲击波作用后的压力减敏情况,用铝板来检测,如图 11-68 所示。

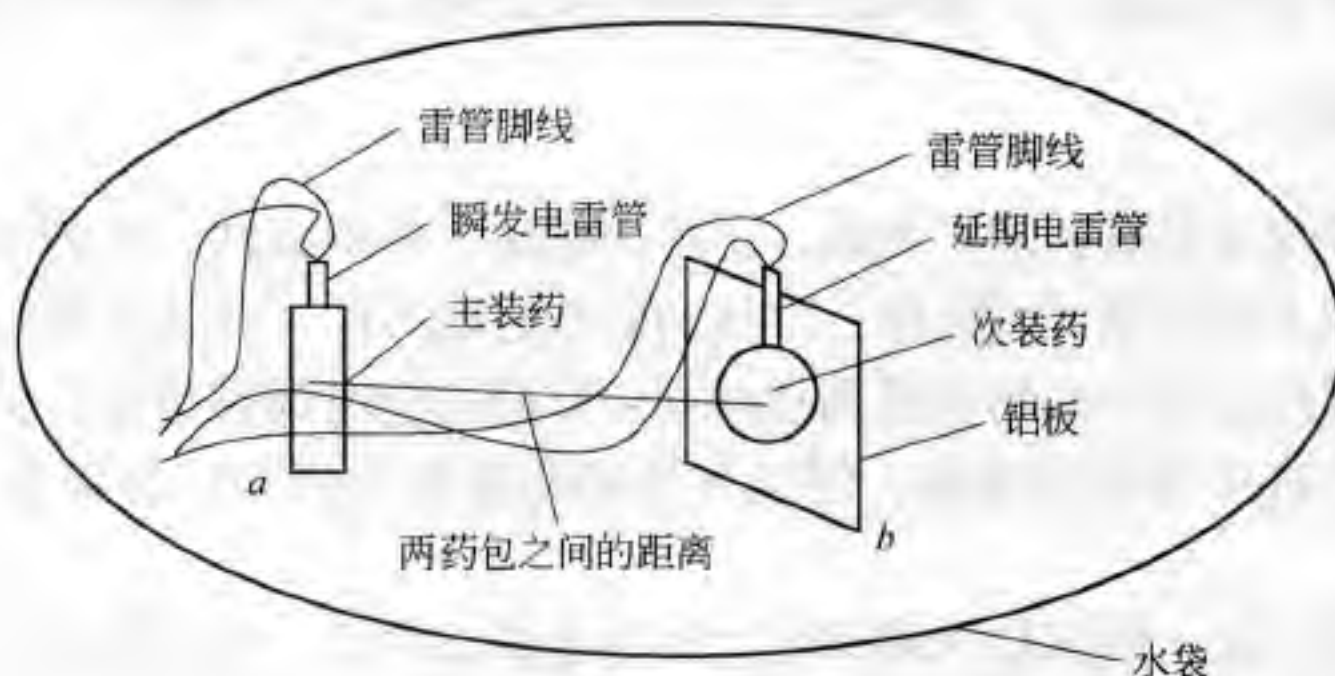


图 11-68 水袋内动压实验示意图

B 爆炸水池法

王尹军利用水下爆炸测试技术,在爆炸水池中测试乳化炸药受到冲击压缩前后的爆炸冲击波参数,来研究乳化炸药的减敏。

分别用 5g 或 3g RDX(黑索今)作主发药包,10g 乳化炸药作次发药包,相隔一已知距离,同时放入水池中。先引爆主发药包,等待一段时间后,再将受到冲击压缩后的次发药包在水池内单独引爆,并测量次发药包的爆炸冲击波参数,药包的安装如图 11-69 所示。通过调整主、次发药包之间的距离,来控制次发药包所受的冲击波强度。

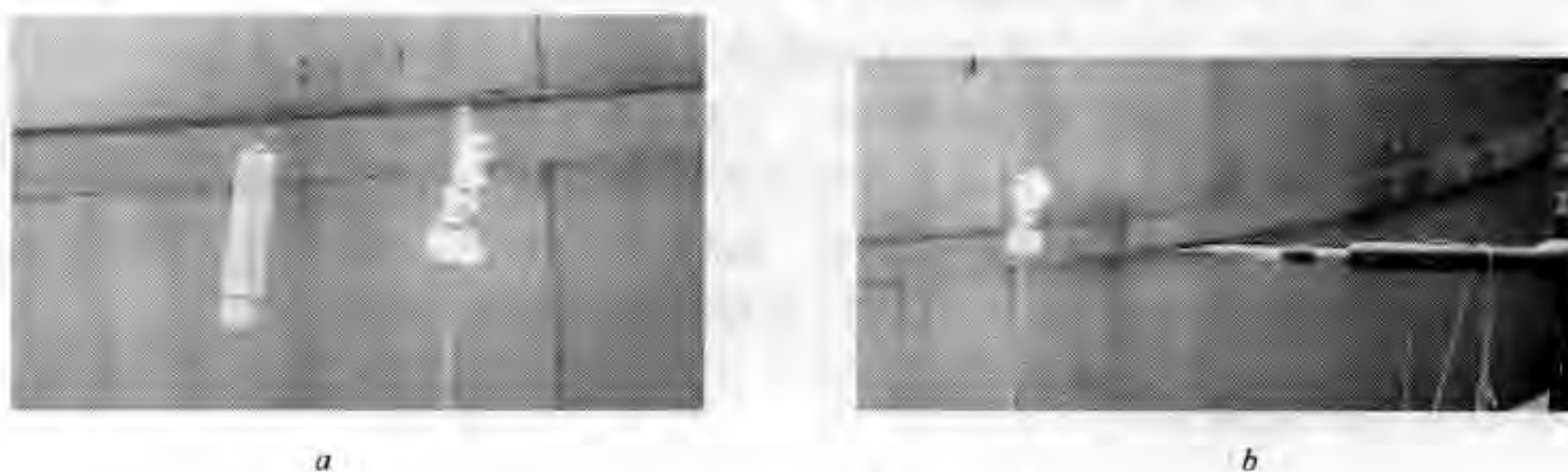


图 11-69 药包安装图

为了便于比较,包括药包在水中的位置、装药量和测点距离等测试条件在内必须是相同的,即在同一组测试中次发药包与压力传感器之间的距离应该是固定不变的,以保证捕捉到的冲击波只会随着药包本身的爆炸性能的变化而变化。从而,通过冲击波压力信号的强弱,就可以比较药包的爆炸威力和反应程度。

在测量受压药包的冲击波之前,先在同样的测试条件下,分别测量未受压的次发药包和单独一发 8 号工业电雷管的冲击波,分别对应于次发药包全爆和被冲击波压死的情况。

11.11 做功能力的测定

工业炸药的做功能力表征炸药爆炸所产生的冲击波和爆轰气体产物作用于介质,对其产生压缩、破碎和抛移的能力,是炸药性能的重要参数之一,俗称炸药的爆炸威力。

11.11.1 简述

做功能力的评价方法有铅铸扩孔法、弹道臼炮法、弹道摆法、爆破漏斗法,以及水下爆炸法等。由于在不同的测试过程中,气体的膨胀过程不同,并且有些过程还完全不同于岩石爆破过程,因此这些方法均不能满意地预告炸药的现场爆破情况。检验炸药性能的最实际的方法是进行直接的现场试验,但是石块的质量要相当大,起码在 1t 以上,这样的实验不易进行。

长期以来,炸药威力测试技术停留在比较古老的方法上,尤其是在当今工业炸药的生产工艺和技术有了较大改进和提高的情况下。随着工业炸药的产品开发和研究的深入,对其做功能力或威力的测试技术提出了更高的要求。

常用的铅铸扩孔法以一定量的炸药在铅铸中爆炸时,爆炸气体产物膨胀所引起的铅铸扩孔容积大小来判断和比较炸药的做功能力,但人力、财力、物力的浪费较大,而且属于间接测量,所以一般只在新产品定型、国家质量抽检时测定该项目。

成新法进行的砂坑爆破漏斗试验,采用 $\phi 30\text{mm}$ 纸筒 50g 装药。结果发现,曲线完全符合利文斯顿 (Livingston) 的 V-L 曲线形状,但每一种炸药所得曲线的具体形状有明显的区别,表现出各种炸药的抛掷能力不同。试验中发现,最大漏斗体积的值虽大小不同,但都发生在炸药埋置深度为 0.2m 处;且最大漏斗体积与特性威力存在线性关系。因此,最大漏斗体积直观地反映了炸药的相对威力大小。

水下爆炸试验是通过测定炸药的冲击波能和气泡能而得到做功能力数据的。这种方法能适用于大药量试验,较接近实际使用情况,且数据重复性较好,与通常评价工业炸药威力的爆力值呈良好的线性关系,已逐步成为评价炸药做功能力的重要手段。一些发达国家在已经获得大量水下爆破实验数据的基础上,编制了专门的计算程序用以估算炸药的做功能力,准确度高达 95% 以上。并且可以进一步预测炸药破碎岩石的能力。

11.11.2 铅铸扩孔法

该法是一种比较古老的测试方法,为澳大利亚人特劳茨 (Trauz) 首先提出,又称特劳茨试验,经 1903 年第五次应用化学国际会议讨论作为测定炸药做功能力的国际标准方法。因其具有方法简单、测试结果准确等优点,至今仍是国内外最常用的炸药做功能力的测试方法,在我国也已把它作为国家标准方法。

11.11.2.1 工作原理

该测试方法是在圆柱形的铅铸中心孔内放置一定量炸药试样,用雷管引爆后,高温高压的爆炸气体产物体积急剧膨胀做功,使铅铸孔容积扩大,测量并通过爆炸前后铅铸孔的容积增量来衡量炸药做功能力的大小。炸药爆炸时,冲击波和气体产物的膨胀对铅铸壁剧烈压缩,使铅铸发生变形,将内孔扩张为梨形,炸药的能量主要消耗在铅铸的塑性变形

上,对周围介质空气的做功可以忽略不计。这样,就可用爆炸膛孔容积的增值来衡量炸药相对做功能力。

铅铸为一个直径 200mm、高 200mm 圆柱体,中心孔直径 25mm、深 125mm,从一端伸向铅铸的中部。测试时,将 10g 炸药试样压成密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的带雷管孔的药柱,装好雷管后放入膛孔中,上面盖上颗粒尺寸 $0.20 \sim 0.35\text{mm}$ 的石英砂,引爆后测量扩孔值。需用精制的 TNT 进行标定。试验装置如图 11-70 所示。

具体的操作步骤为:(1)称取炸药(10.00 ± 0.01)g 装入纸筒中再放上带孔圆纸板;(2)将纸筒放在内径为(24.5 ± 0.1)mm 的专用铜冲子(冲子中心有直径 7.5mm、高 12mm 的突起部)将炸药压成中心有孔,装药密度为(1.0 ± 0.03) g/cm^3 (计算值)的药柱;(3)拔出冲子后,在中心孔

内插入雷管壳,试验时再换上电雷管(如果是胶状乳化炸药,将药装入纸筒中称量,直接插入雷管,允许按乳化炸药的使用密度进行试验,但报结果时要说明装药密度);(4)以水作介质用容量瓶或滴定管测量铅铸孔的容积,擦干,备用;(5)测量铅铸孔温度,然后将装配好的药柱放入铅铸孔内,并小心地用木棒将它送到孔的底部,铅铸孔内剩余的空间用石英砂填满(自由倒入,不准振动或捣固),刮平,起爆;(6)爆炸后,用毛刷等清除孔内的残留物,按步骤(4)的方法测量铅铸孔的容积。

炸药的做功能力按下式计算:

$$X = (V_2 - V_1)(1 + K) - 22 \quad (11-67)$$

式中 X ——炸药做功能力(以铅铸孔扩大值表示), mL;

V_2 ——爆炸后铅铸孔的容积, mL;

V_1 ——爆炸前铅铸孔的容积, mL;

K ——温度修正系数(见表 11-38);

22——铜壳电雷管 15°C 时的做功能力, mL。

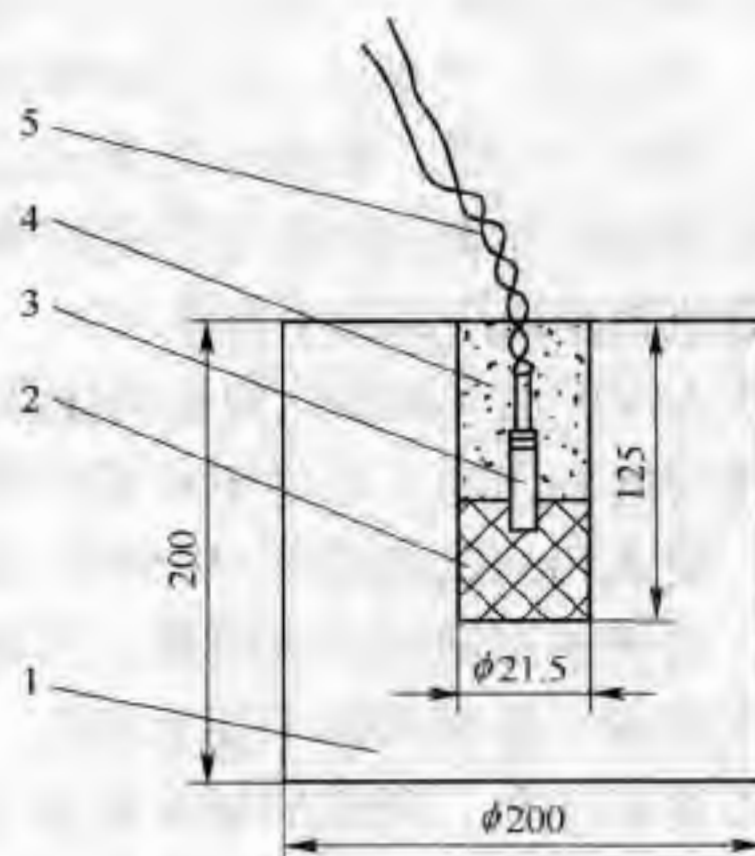


图 11-70 铅铸试验装置剖面示意图

1—铅铸圆柱体; 2—被测炸药; 3—雷管;
4—石英砂; 5—雷管脚线

表 11-38 温度修正系数表

铅铸温度/ $^\circ\text{C}$	修正系数/%	铅铸温度/ $^\circ\text{C}$	修正系数/%
-30	+18	+5	+3.5
-25	+16	+8	+2.5
-20	+14	+10	+2.0
-15	+12	+15	0.0
-10	+10	+20	-2.0
-5	+7	+25	-4.0
0	+5	+30	-6.0

在标准中规定：“每份试样平均值精确至 1mL，平行测定误差不超过 20mL，如超过 20mL，则补做一个试验，若其结果同前两个结果平行相差均没超过 20mL，则可取相差较小的二者作平均值。若有的结果超过 20mL，取其不超差的数值求其平均值”。实际测试中，如果遇到补测的数据与先前的两个数据相差均超过 20mL 时，建议再补做一个试验，以取数值相差最小的两个值作平均。应严格控制试样的密度，尤其对含水炸药更为重要。雷管插入深度也直接影响到受试样品的最终结果。

铅埭的制作加工过程中对铅的质量要求严格，因为材料和加工质量直接影响铅埭的塑性，要求铅埭的纯度在 99.99% 以上，铅埭的再熔化次数不得超过 3~4 次，熔化次数多时，铅埭的可塑性大大降低，需要重新精炼后才能使用。通常铅埭应在 $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$ 下一次铸成，铅埭内部不能有缩孔，表面应完整无剥落，不应有明显分层现象；中央圆孔内不得有气孔，铸成后应在室温下放置 48h 后方能使用；一次熔化铸成的铅埭组成一批，每批需至少抽出两个铅埭用精制的梯恩梯标定，其扩孔值应在 $(285 \pm 7)\text{mL}$ 范围内方为合格。

石英砂应严格按 GB 12436 规定选取，否则对检验结果有较大影响。具体地讲，石英砂经风干，用规格为 $\phi 200 \times 50/0.71$ -方孔的上筛及 $\phi 200 \times 50/0.40$ -方孔的下筛进行筛选，留在下层筛上的石英砂即符合要求，其堆积密度为 $1.35 \sim 1.37\text{g}/\text{cm}^3$ 。表 11-39 为采用不同粒度和不同堆积密度的石英砂，铅埭扩孔容积的对比试验数据。从表 11-39 可以看出，非标准石英砂与标准石英砂相比，试验结果提高了 10% 以上。

表 11-39 标准石英砂与非标准石英砂铅埭标定结果对比

石英砂粒度/mm	堆积密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	TNT	温度/ $^\circ\text{C}$	做功能力/mL	石英砂粒度/mm	堆积密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	TNT	温度/ $^\circ\text{C}$	做功能力/mL
>0.71	1.60	精制	0	319.9	<0.40	1.62	精制	23	320.2
>0.71	1.60	精制	13	318.7	0.40~0.71	1.39	精制	0	282.7
>0.71	1.60	精制	13	318.9	0.40~0.71	1.39	精制	19	284.2
<0.40	1.62	精制	23	315.8	0.40~0.71	1.39	精制	19	295.5

11.11.2.2 存在的局限性

尽管铅埭法简便易行，使用较普遍，但铅埭扩孔值的大小与炸药的威力不呈比例关系，只能作相对比较。铅埭法不仅不能真实反映工业炸药的 actual 做功能力，而且对于一些非雷管感度的炸药更是“束手无策”。

铅埭法的局限性主要有：铅埭质量大，通常为 71kg 左右，不便于搬运；费用高，每个铅埭成本近千元，且不能重复使用；非定量，尽管该法的测试结果同炸药理论最大有效能量非常一致，但绝热膨胀时它本身不容易提供与弹道臼炮法那样精确的定量分析。所测得的做功能力不是功的单位，而是一定条件下的铅埭扩孔体积。

非定量还表现在，不能根据实验所得到的扩孔值对不同炸药的做功能力作定量比较。举例来说，假如某一炸药的扩孔值为 260mL，而另一炸药的扩孔值为 520mL，不能认为后者的做功能力比前者大一倍，特别是扩孔值较大时，孔壁的厚度减少，对扩孔的阻力减小而易于扩孔。扩孔值的大小决定于铅埭的塑性变形，与炸药实际使用时对弹体或对岩石破

坏的工作条件不同，加之实验用药量少，因此不能真实反映其实际做功能力。

另外，试验规定在 15℃ 下进行，如果试验在其他温度下进行，则应将测定结果进行修正，这样带来的实验误差较大。例如，从一些试验结果看，铅铸温度在 -10℃ 以下或 20℃ 以上时，其修正结果不理想（见表 11-40）。从表 11-40 中数据可看出，在两个温度下标定铅铸均合格（280 ~ 300mL），但温度高时其标定值在上限，温度低时其标定值在下限，两者相差 10mL 左右。从近几年送检样品的做功能力不合格统计结果看，冬季送检的做功能力不合格率远远高于夏季，这与表 11-40 的试验结果相吻合。

表 11-40 铅铸温度对试验结果的影响

温度/℃	做功能力/mL	TNT	石英砂	温度/℃	做功能力/mL	TNT	石英砂
23	305.6	标准	标准	-16	282.7	标准	标准
23	294.5	标准	标准	-16	286.8	标准	标准

11.11.2.3 铅铸法的改进

为了解决浇铸铅铸时产生有毒蒸汽及操作笨重等缺点，联邦德国矿山研究所提出用铝铸代替铅铸进行试验。铝铸由纯度 99.5% 的冷轧铝棒切割而成，直径 80mm，高 180mm，膛孔的直径 35mm，深 135mm。其操作过程和标定方法均与铅铸试验相同。试验结果表明，这种方法测定梯恩梯比较理想，但对太安和黑索今来说，扩孔值都偏高；美国提出的特劳茨试验的改进方法，被作为推荐方法收录在《关于危险货物运输的建议书——试验和标准手册》中，其原理与特劳茨试验相同。所用铅铸柱用浇铸或挤压铅铸棒加工做成，直径 (50 ± 1) mm、高 70mm，膛孔尺寸为直径 25.4mm、深 57.2mm；我国的张克武等人对铅铸法的改进方法，是将铅铸圆柱外形尺寸变为直径 100mm、高 100mm。中心孔尺寸变为直径 16mm、深 50mm。炸药量变为 2.7g。实验结果表明，利用该改进后的铅铸法检测炸药做功能力，具有节约材料，制造加工、搬运、使用方便等优点，用它测出的做功能力值与原铅铸标准法所测的做功能力值具有一定的可比性。

11.11.3 水下爆炸法

11.11.3.1 简述

水下爆炸测试技术始于第二次世界大战之后，开始仅用于军事上。只是在 20 世纪 70 年代末 80 年代初，国内外学者才着眼于它在民用工业炸药性能测试中的应用。目前，炸药水下能量测试方法已经广泛地应用于工业炸药的威力测试，其优越性在于能够给出炸药做功的绝对值，其数值通常很接近用爆热弹测量炸药爆轰所释放出的化学能（爆热），且精度高，重现性好，可以用于比较各种炸药的做功能力。

在爆破工程中，根据爆破介质特性选择工业炸药应遵循的基本原则是对于较硬的介质选用冲击作用较强的炸药，对于较软的介质选用爆炸气体膨胀作用较强的炸药，而对于中等硬度的介质爆破应选用冲击作用与爆炸气体膨胀作用较均衡的炸药。统计与整理近几年工业炸药的爆炸性能参数检测结果，列入表 11-41。

对比乳化炸药与粉状铵梯炸药可以看到，岩石乳化炸药的爆速高于岩石粉状铵梯炸药，因此乳化炸药的猛度值直观地表现为较高，但是铅铸扩孔值和比容却明显低于粉状铵梯炸药。对比煤矿许用乳化炸药与 2 号煤矿许用铵梯炸药也具有同样的效果。

表 11-41 工业炸药爆炸性能检测数据值

炸药名称	爆速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	铅铸扩孔值/mL	猛度/mm	比容 $Q/\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$
岩石粉状铵梯炸药	3441	353	14.3	444.5
岩石乳化炸药	4410	281	16.1	433.3
2号煤矿铵梯炸药	2994	287	12.7	386.0
二级煤矿乳化炸药	4007	261	14.6	379.7
三级煤矿乳化炸药	4011	231	12.8	347.7

从铅铸扩孔值、比容值偏低可看出,乳化炸药的爆炸气体膨胀作用要比粉状铵梯炸药偏小,而爆速、猛度值较大,这表明乳化炸药的冲击波作用强于粉状铵梯炸药。但是,这与在较硬介质中实施工程爆破选用乳化炸药作为爆破能源并不能取得很好的爆破效果相矛盾。这表明,常规的炸药性能检验很难体现乳化炸药与粉状铵梯炸药的爆炸威力特性,也说明炸药的常规性能检验只能相对反映炸药的威力,不能准确地为爆破工程根据爆破介质的特性来选择合适的工业炸药提供一个客观的理论依据。

只有从炸药的能量角度出发,充分考虑炸药爆炸时对周围介质破坏的能量分布情况,才能为爆破工程选用合理的工业炸药提供科学的理论依据。炸药爆炸威力本质上分为两种形式,即冲击波和气体膨胀作用。炸药在水中自由场爆炸时,其周围介质直接受到高温、高压、高速的爆轰作用,强烈地压缩相邻的水介质,使其压力、密度、温度突跃升高,形成初始冲击波;而炸药的爆轰产物以气泡的形式在水中产生过膨胀和过压缩的脉动过程。这样就将炸药爆炸能量在水介质中分成冲击波能和气泡能两个部分。前者表征了炸药爆炸的冲击作用,后者表征了炸药爆炸的气体膨胀作用。因此,炸药水下爆炸能量法从能量的角度可有效地区别粉状炸药与乳化炸药的爆炸威力特性,为工程爆破选择工业炸药提供科学的理论依据,以达到炸药能量与爆破介质特性相匹配,提高爆破工程质量。

Kato Yukio 等人研究了乳化炸药的爆轰性能与其水下爆炸参数的关系,通过密度调整剂空心微球的粒径和含量改变乳化炸药的爆速和爆炸威力,测试了具有相同的弹道臼炮值而有不同的爆速和具有相同的爆速而有不同的弹道臼炮值两个系列乳化炸药样品的水下爆炸冲击波能和气泡能。结果表明,乳化炸药气泡能随着爆速(2520 ~ 5360m/s 范围内)的增长而减少,而测得的冲击波能保持不变;冲击波能和气泡能均随着弹道臼炮值的增加而增加。Kurokawa Koichi 等人研究了乳化炸药的冲击波能、气泡能和爆速等参数与岩石的破碎程度之间的联系。所用乳化炸药试样有两类,第一类添加了铝粉,其爆炸性能参数除气泡能在 1.95 ~ 4.38MJ/kg 之间变化之外,其他参数均保持不变;第二类添加不同粒径的空心微球调节乳化炸药的爆速在 1630 ~ 5100m/s 之间,其他爆炸性能参数保持不变。岩石的破碎试验是以 1m³ 的水泥块模拟进行的,装药量为 30g。结果表明,水泥块的破碎程度与乳化炸药的气泡能和爆速密切相关,即当炸药的气泡能或爆速增加时,破碎程度增大,而炸药的冲击波能与破碎程度关系不大。而且,分析表明,气泡能对破碎程度的影响作用比爆速大约 3 倍。

在水下能量测试中,对炸药爆炸总能量计算涉及到炸药-水交界面上初始冲击波能量值的确定。处理方法大多是采用 G. Bjarnholt 给出的公式,计算冲击波损失系数,然后用

测点处冲击波能量乘损失系数确定初始冲击波能量。但是 G. Bjarnholt 公式中冲击波损失系数仅仅是爆轰压的函数。实际在爆炸近区, 损失系数应为炸药爆轰压和距离的函数。只有知道初始冲击波能量, 才能根据测点处测得的冲击波能量值计算冲击波损失系数, 因此初始冲击波能量的确定对炸药水下爆炸能量的测试是至关重要的。

用小型爆炸水池测量工业炸药爆炸初始冲击波能 E_s 、气泡能 E_b 的技术, 克服了在海湾、湖泊和大容积水域里进行爆炸测试所带来的爆炸地震波对渔业资源危害大、投资大、测试结果受气候影响大等缺点。近二十几年来许多国家的学者在从事这方面的研究。例如: G. Bjarnholt 以及 P. Wollert-Johansen 在一个 $2\text{m} \times 2\text{m} \times 2\text{m}$ 的钢制小水池里用小药量进行了大量的研究, 并指出这种试验的可行性。英国的 R. A. Barnes 等也利用 $1.8\text{m} \times 1\text{m} \times 1\text{m}$ 的钢制小水池对球形黑火药进行了爆炸测试, 得到了冲击波和气泡脉动波波形并导出了计算爆压的经验公式。但小型爆炸水池不可避免地存在着边界效应的影响作用, 因此如何消除小水池边界效应, 尤其是刚性壁面对冲击波测量结果的影响就成为一个重要的研究课题。从 1988 年开始的几年里, 国内安徽理工大学在 $2\text{m} \times 1.75\text{m}$ 的钢制小水池内, 研究利用橡胶板、聚苯乙烯泡沫板和气泡帷幕等材料来消除边界效应。结果为, 橡胶板价格较贵; 聚乙烯薄膜包覆空气泡板和聚苯乙烯泡沫板能很好地吸收冲击波能, 但这两种材料极易被炸坏; 在筒壁附近设置气泡帷幕, 能有效地削减冲击波对筒壁的作用, 削减的效果与喷气管 (气泡帷幕发生器) 的结构和安装的位置有关。日本学者 S. Nitsui 和 N. Susaki 曾在钢制的 $2\text{m} \times 1.8\text{m}$ 的小水池做过用 $0.4\text{m} \times 0.4\text{m}$ 聚乙烯薄膜 (Polyethylene Film) 包覆空气泡板, 消除边界效应的试验, 证实对 5g 装药在 0.7m 处可消除反射冲击波 90% 以上。但此种材料仍然存在强度不够, 不能多次使用的问题。

11.11.3.2 测试技术

A 测量系统

测量系统主要包括爆炸试验水池、数据采集系统和爆炸源三个部分。

a 爆炸试验水池

爆炸水池的设计主要考虑几何尺寸、钢板强度和厚度等几方面。尺寸较小时, 测量结果易受边界效应的影响, 但尺寸太大又给水池的加工、搬运和实验场地等提出更高要求, 且投资较大。以安徽理工大学的爆炸试验水池为例, 其外形如图 11-71 所示, 水池底部固定在减震设施上。

爆炸试验水池的钢桶结构为直径 $\phi 5.5\text{m}$, 深 3.62m, 壁厚 8mm, 为了加强钢板壁面的抗压强度, 分别在其上、中、下三个部位箍了一层条形钢板。水池的正上方设一横梁, 一个小型起重设备在电动机的带动下, 沿着栋梁可以到达水池轴心部位。为了固定药包和压力传感器, 并严格控制两者的相对位置, 专门焊制一个铁制测试架。

该水池的设计药量为 10g TNT, 因此无法进行较大药量的测试。西安近代化学研究所使用的爆炸水池为圆台形, 由 16mm 厚的钢板



图 11-71 爆炸试验水池

焊接而成,水池上径 10.5m,下径 10m,深 7.5m,最大药量可达 1kg TNT 当量。

b 数据采集系统

(1) 压力传感器。近年来,电气石晶片通常被用来作为压力传感器的敏感元件,它的侧向效应小,机械强度高,适于水下工作。如果将敏感元件套在一个坚硬的不锈钢外壳之内,并做成笔杆型,本身自带微型放大器,就可以使之能够承受和测量很高的冲击压力,并且携带、安装方便。例如:北京理工大学生产的型号 HZP2 传感器,其全称为“笔杆形自由场压电压力计”,适用于水中爆炸压力场的测量,特别适合于测量对比距离 0.5~50m/kg 之间的冲击波及其波后扰动压力的测量。该传感器的外形如图 11-72 所示。



图 11-72 自由场压电压力计的外形结构图

测量时,压力传感器的轴心要正对着药包中心,这样当爆炸冲击波到达导流杆尖端时,其顶部的锥体外形使得冲击波波阵面在不发生变形的情况下,到达测压孔,同时也避免了冲击波刚体反射造成的压力加强现象。测压孔内装有压电敏感组件,将压力信号转化为电信号,传输给测量系统。

(2) 放大器。前置放大器,旨在将传感器高阻抗转换成低阻抗输出,以克服电缆干扰信号。其输入与输出阻抗的设计,分别要与传感器输出阻抗和电缆波阻抗相匹配,前放电源由终端提供,要求电源线与信号线共用一根单芯电缆。

(3) 示波器。将示波器与单片机集成,操作起来就像操作一台微机一样方便。例如:美国 Agilent 公司生产的,型号为 54845A 示波器,一次最多可接 4 个通道。它具有强大的触发和分析能力,易于捕获和分析波形。

B 测定方法

依次连接好压力传感器、放大器和示波器,将被测炸药试样与压力传感器固定在测试架上,再将其悬吊在水池中轴线的一定深度处,如图 11-73 所示,也可以在同一深度处放置多支自由场传感器。调整好示波器的采样频率、触发电平和预置时间之后,将其设置为等待触发状态,然后起爆炸药试样,就会捕捉到压力波。

由于传感器的测压线性范围有一定的离散性,且对水温变化比较敏感,因此在进行正式测量之前,要根据所要测试的压力范围进行传感器的动态标定。其操作过程如上所述,只是炸药试样采用标准炸药。一般选用 TNT 作标准药包。

C 炸药试样的入水深度

冲击波能和气泡能的计算公式是基于无限水域导出的,而在有限水域的试验中,由于存在池壁、水面和池底的影响,因此,必须选择一个合适的实验条件,尤其是合理的入水深度,以消除边界效应的影响,使实验结果接近或等于无限水域所得到的数值。

(1) 边界条件对比冲能的影响。炸药在水中爆炸时,瞬间产生高温、高压的爆轰产物,爆轰产物迅速膨胀,压缩周围的水产生冲击波,冲击波以球面波的形式向四周传播。当冲击波传播到池壁、水面和池底时,会发生反射。如果反射冲击波传播到测点的时间小

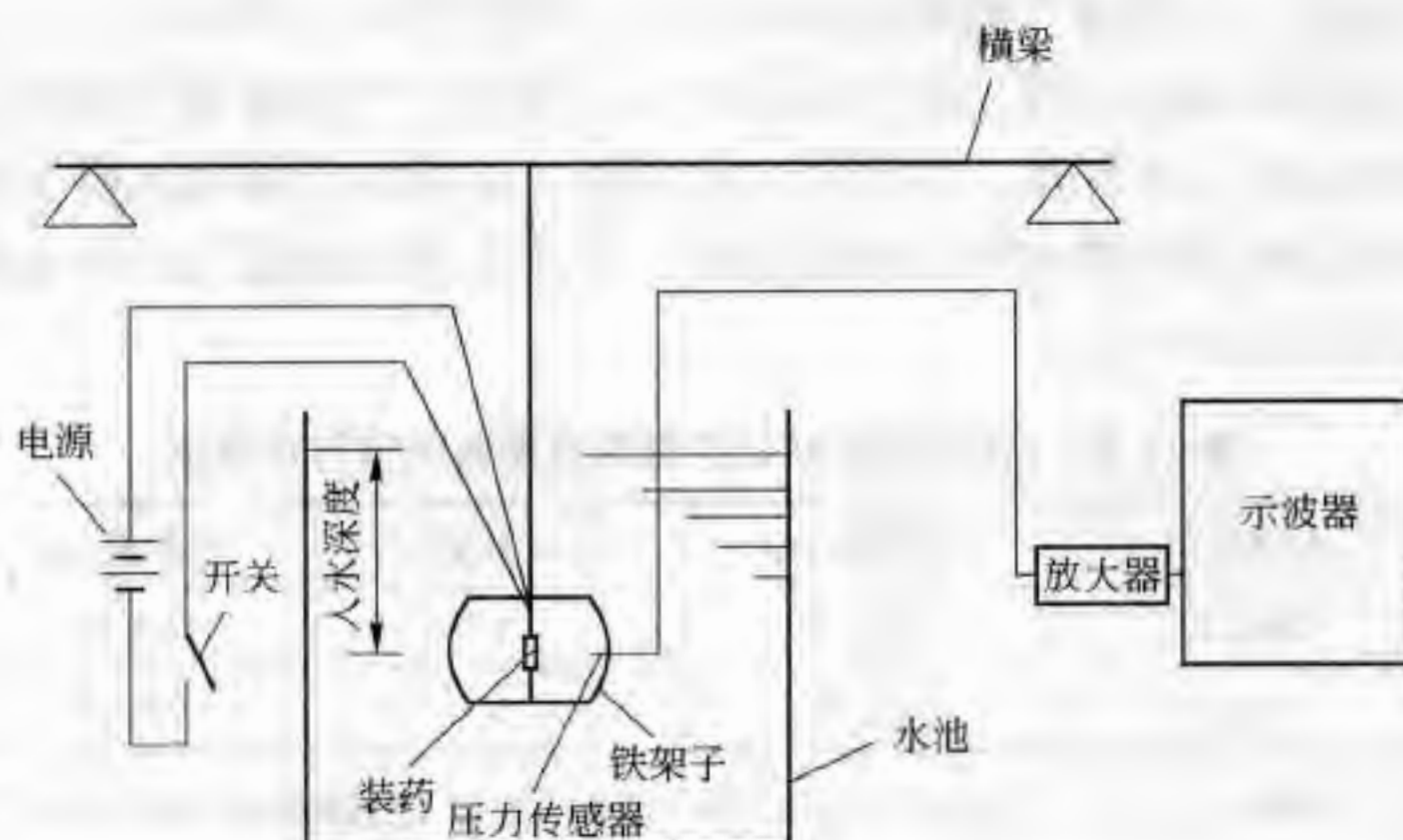


图 11-73 爆炸水池测量系统示意图

于 6.7θ 时，就会对测点的比冲击波能产生影响。表 11-42 给出王建灵等人测试的炸药试样的人水深度与冲击波超压和比冲能的对应数据。从表 11-42 中数据可以看出，当炸药入水深度为 $2 \sim 5\text{m}$ 时，比冲能在测试精度范围内基本保持不变。在该实验条件下，边界条件对比冲能基本没有影响。

表 11-42 炸药入水深度与冲击波超压和比冲能的关系

入水深度/m	冲击波超压/MPa	比冲能/ $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	入水深度/m	冲击波超压/MPa	比冲能/ $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
2	13.629	1.061	4	14.429	1.005
2	14.521	1.068	4	15.329	1.008
3	15.650	1.093	5	15.183	1.017
3	16.535	1.038	5	15.180	1.000

注：试验水池直径 10m ，深 7.5m ，池壁和池底用厚度为 13mm 的钢板焊接而成。试样为 $200 \sim 1000\text{g}$ 圆柱形压装 TNT，密度为 $1.56 \sim 1.58\text{g}/\text{cm}^3$ ，药柱的高度与直径比为 $1:1.2$ 。

(2) 边界条件对比气泡能的影响。关于来自水面和池底对气泡脉动周期的影响，库尔认为，在 280m 的深海中，当炸药试样在水面 6m 以下发生爆炸时，水面和池底对气泡脉动周期没有影响，气泡周期按下式计算：

$$T_b = km^{1/3} / (h + p_i / 760 \times 10.33)^{5/6} \quad (11-68)$$

式中 T_b ——气泡脉动周期，s；

k ——与炸药物理化学性质有关的常数， $\text{s} \cdot \text{m}^{5/6} / \text{kg}^{1/3}$ ；

m ——炸药的质量，kg；

h ——试样入水深度，m；

p_i ——实验时的大气压力，mmHg。

在总水深不大于 10m 的有限水域中爆炸时， k 值随试样入水深度的变化而变化，水面影响气泡脉动使 k 值减小，池底影响气泡脉动使 k 值增大。在池底为完全刚性的情况下，当试样入水深度为总水深 $2/3$ 时，来自水面和池底对气泡脉动的影响可以近似相互抵消。在实际操作中，完全刚性的池底是不存在的，可以通过试验得出合理的入水深度，方法是

对炸药试样不同深度与所测量气泡脉动周期作图，同时在同一坐标系上，根据当时的大气压，按照库尔气泡周期理论计算公式作出试样入水深度与气泡脉动周期的关系曲线。则两条曲线交点处所对应的入水深度，为最佳入水深度，这是由于炸药试样在此深度下自由表面和池底对气泡脉动周期的影响可以相互抵消，所产生的气泡能与无限水域所产生的气泡能相当。试验结果见表 11-43。

表 11-43 在不同水深处的气泡周期实测值与计算值

入水深度/m	实测值/ms	计算值/ms	入水深度/m	实测值/ms	计算值/ms
2	168.83	187.11	4	162.99	163.37
3	166.96	174.35	5	156.48	153.80

注：气泡周期计算公式中 k 取 2.11；实验时大气压力 $9.111 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，传感器距炸药中心的水平距离为 2m。

从表 11-43 中数据可以看出，在试样入水深度为 4m 时实测气泡周期与理论计算值相等，因此在该测试条件下炸药试样合理的入水深度为 4m。从气泡理论计算公式可知，除了与试样的入水深度有关之外，气泡脉动周期还与炸药试样的物理化学性质和质量，以及大气压等因素有关。

11.11.3.3 测量结果举例

表 11-44 为几种典型工业炸药水下爆炸能量的测试数据。

表 11-44 工业炸药水下爆炸能量测试值

炸 药 名 称	Q /MJ·kg ⁻¹	μ	E_s /MJ·kg ⁻¹	μE_s /MJ·kg ⁻¹	E_b /MJ·kg ⁻¹	$\mu E_s/Q$ /%	E_b/Q /%
2 号抗水岩石铵梯炸药	3.985	1.340	1.038	1.391	2.594	34.9	65.1
低威力岩石乳化炸药	3.402	1.288	0.762	0.981	2.421	28.8	71.2
2 号抗水煤矿许用铵梯炸药	3.345	1.291	0.984	1.270	2.121	38.0	63.0
3 号抗水煤矿许用铵梯炸药	3.144	1.295	0.911	1.180	1.978	37.5	62.9
二级煤矿许用乳化炸药	3.563	1.365	0.867	1.183	2.380	33.2	66.8
三级煤矿许用乳化炸药	3.310	1.343	0.743	0.998	2.310	30.2	69.3

注：1. 测试用的水池上口直径 45m，底径 12m，蓄水深度 9m，装药量为 1kg；
2. 表中 Q 为炸药爆热。

对比 2 号、3 号煤矿许用粉状铵梯炸药与二级煤矿许用乳化炸药的冲击波比冲能 μE_s 和 $\mu E_s/Q$ 可见，乳化炸药的冲击波比冲能 μE_s 和 $\mu E_s/Q$ 要明显小于粉状铵梯炸药，说明乳化炸药的冲击作用要比粉状铵梯炸药小，这与在常规检测中乳化炸药的猛度值较高的结论相反。产生这种高爆速、低比冲能现象的主要原因是由于乳化炸药组分中水的存在造成的。这表明，水下测试结果是与乳化炸药爆炸理论相符的。

而比较粉状铵梯炸药与乳化炸药的比气泡能 E_b 和 E_b/Q 可看到，乳化炸药的比气泡能 E_b 和 E_b/Q 要明显高于粉状铵梯炸药，说明乳化炸药的爆炸气体膨胀作用要强于粉状铵梯炸药。

可见，通过炸药水下能量测试，从能量的角度可直观地了解粉状铵梯炸药与乳化炸药爆炸威力的特性，即粉状铵梯炸药具有较强的冲击作用，而乳化炸药具有较强的爆炸气体膨胀作用。

11.11.4 圆筒膨胀试验

11.11.4.1 概述

圆筒试验首先由 Kury 等人提出和应用, 是专门用于详细记录炸药的爆炸过程, 测量炸药加速金属能力和评估炸药做功能力的标准化试验, 它可以很好地描述炸药爆炸时数十微秒内的能量输出特性。圆筒试验具有试验数据精确, 分辨能力强等优点, 而且便于理论分析。该试验方法在美国使用比较多。其原理是: 当装填于金属薄壁圆筒中的炸药爆炸时, 用超高速摄影机、分幅照相机或电子探针技术观察、记录圆筒壁向外膨胀 (圆筒破裂时爆炸反应产物使摄影图像模糊为终点) 的速度。然后, 计算出圆筒壁的动能和单位质量炸药所具有的能量。标准圆筒试验是在铜质圆筒中装填一定密度的被测炸药, 在炸药的一端起爆, 圆筒壁在炸药爆轰产物的压力的作用下发生膨胀, 用高速摄影机记录距起爆端 200mm 截面处的圆筒膨胀过程。

这种利用光学和电子技术测定炸药威力的方法还有很多, 例如适用于固体炸药做功能力的测定的平面飞片速度法, 其原理就是用炸药平面波发生器引爆一定尺寸的试样, 用高速扫描照相机及光探板测定飞片在爆轰产物驱动下飞经 43mm 到 47mm 距离所经历的时间间隔, 以飞片平均速度及比动能评价试样的做功能力。

乳化炸药爆轰反应时能量释放速率逐步降低, 导致其做功能力逐渐下降, 圆筒试验为乳化炸药爆轰性能的理论研究提供了很好的试验支持, 研究乳化炸药爆轰时加速圆筒的金属壁, 揭示其做功能力与其爆轰性能之间的关系有着重要意义。

11.11.4.2 标准圆筒试验装置

标准圆筒试验的装置如图 11-74 所示。试验装置和测试系统由高压电雷管、传爆药柱、乳化炸药、电探针、圆筒、背景光源、有狭缝的金属板和高速扫描相机等元件组成。以氩气弹的爆炸发光作圆筒的背景光源, 高速扫描相机通过金属板狭缝, 记录炸药稳定爆轰段圆筒膨胀距离。记录底片为圆筒径向膨胀半径 ($R - R_0$) 和对应时间

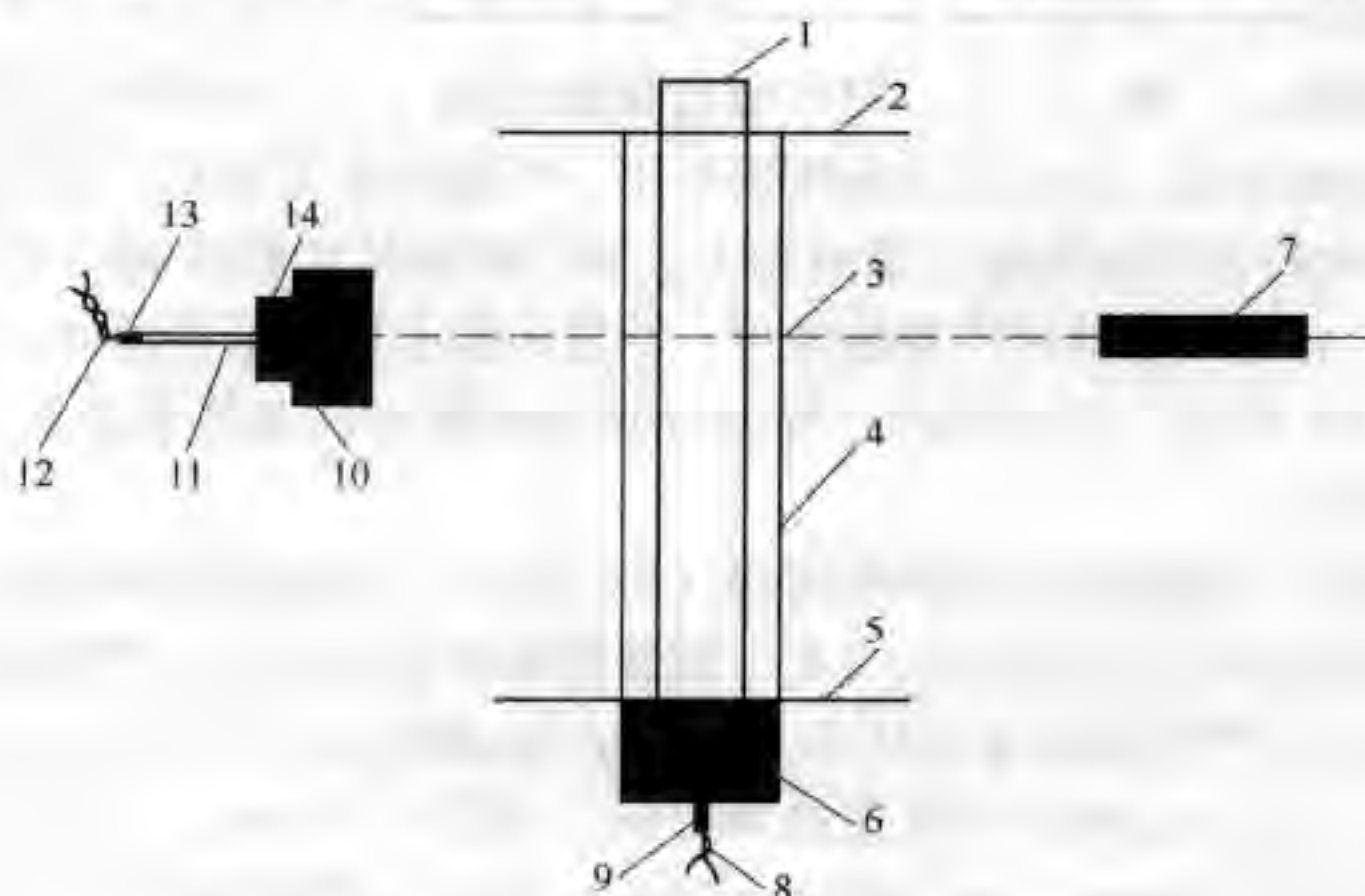


图 11-74 标准圆筒试验示意图

- 1—被测炸药（乳化炸药）；2，5—测速探针；3—狭缝位置；4—标准圆筒铜管；6，14—扩爆药柱（8701）；
7—高速摄影机；8，12—雷管脚线；9，13—高压电雷管；10—氩气弹或光源药柱；11—导爆索

(t) 的关系。标准圆筒的几何条件为：筒身長 300mm，圆筒内径 25.4mm，筒壁厚 2.54mm。还有其他尺寸的圆筒试验，如直径 50mm 的圆筒，不同标准圆筒的尺寸符合几何相似性。

11.11.4.3 圆筒试验举例

北京矿冶研究总院宋锦泉等人用 $\phi 25.4\text{mm}$ 的圆筒对乳化炸药进行了试验研究，测试了圆筒在乳化炸药爆轰产物驱动下的膨胀过程 $R(t)$ 关系。试验条件为：圆筒外径为 30.38mm，内径为 25.12mm，试验乳化炸药密度为 1.145g/cm^3 ，爆热为 2.551kJ/g ，在该圆筒中的爆速为 5141.4m/s 。高速摄影仪的扫描速度 v_0 为 $1.859\text{mm}/\mu\text{s}$ 。底片上得到的圆筒像的直径 l_1 为 4.4806mm 。

由于各圆筒的试验条件不能完全一致，为便于比较，将膨胀时间修正到标准圆筒（内径 25.4mm、壁厚 2.54mm）条件下的值。在相同条件下，对乳化炸药进行 3 发实验，取 3 发实验的平均值作为实验结果。进行非线性拟合，得两壁膨胀平均值与膨胀时间的关系曲线及其拟合曲线，见图 11-75。

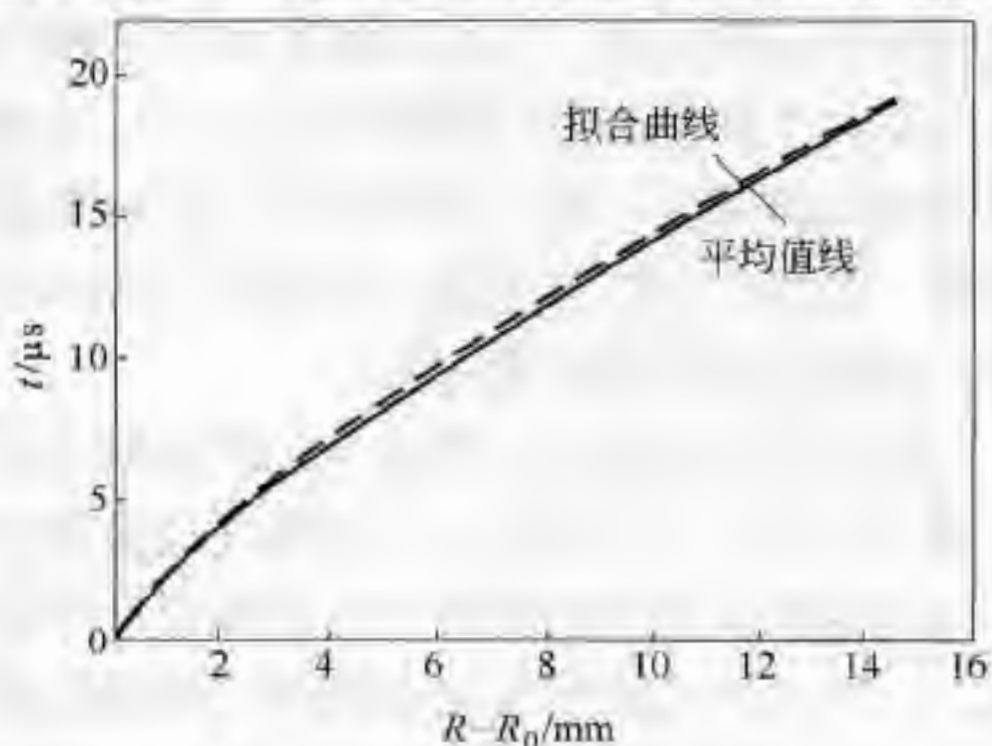


图 11-75 圆筒外壁膨胀半径与时间关系及其拟合曲线

拟合曲线的系数 (A 、 B 、 C 、 D) 及圆筒中乳化炸药的装填比如表 11-45 所示。

表 11-45 乳化炸药圆筒试验的拟合系数及炸药装填比

系数值		绝对误差	与所赋初值的相关系数	炸药实际装填比(β)	系数值		绝对误差	与所赋初值的相关系数	炸药实际装填比(β)
A	2.83241	0.17062	0.98401	0.2771	C	-2.92754	0.16853	0.82672	0.2771
B	1.17684	0.01482	0.96935		D	-0.483	0.05522	0.88105	

由拟合得到系数 A 、 B 、 C 、 D ，即可得到膨胀时间 (t) 与圆筒外壁膨胀各参数的关系。筒壁膨胀的初始阶段，由于压力的振荡作用，壁速的波动很大。当筒壁的膨胀半径小于 5mm 时，不易比较各炸药加速金属的能力。而当圆筒体积膨胀到一定值后，爆轰产物的膨胀速度减慢，已赶不上筒壁的膨胀速度，筒壁的膨胀速度不再增加。因此，上述拟合中取膨胀时间为 $5 \sim 35\mu\text{s}$ ，各指标的计算值分别与膨胀时间及筒壁膨胀半径的关系如图 11-76 ~ 图 11-79 所示。

实验结果表明，在圆筒的初始膨胀阶段 ($t < 15\mu\text{s}$)，圆筒筒壁膨胀得较为缓慢，此后筒壁膨胀半径与时间几乎呈直线增长关系。随着膨胀半径的增大，圆筒壁速有着显著的变化，在 $5 \sim 10\text{mm}$ 内，筒壁膨胀速度从 $0.77\text{mm}/\mu\text{s}$ 迅速增大到 $0.84\text{mm}/\mu\text{s}$ ， $R - R_0 = 5\text{mm}$ 时圆筒壁已获得 $R - R_0 = 24\text{mm}$ 时壁速的 90.3%。在 $10 \sim 24\text{mm}$ 内，膨胀速度还在增大，但增大速度明显变缓，24mm（对应时间为 $24\mu\text{s}$ ）以后，膨胀速度维持在 $0.85\text{mm}/\mu\text{s}$ 左右，几乎不再增大。这说明，此时的筒壁已不再受到炸药爆炸能量的作用。

径向膨胀半径 ($R - R_0$) 达到 24mm 以后，筒壁膨胀的加速度反映了爆炸能量释放和传递的快慢程度。由图 11-88 可知，在开始阶段 ($R - R_0 < 10\text{mm}$ ， $t < 15\mu\text{s}$)，随着膨胀半

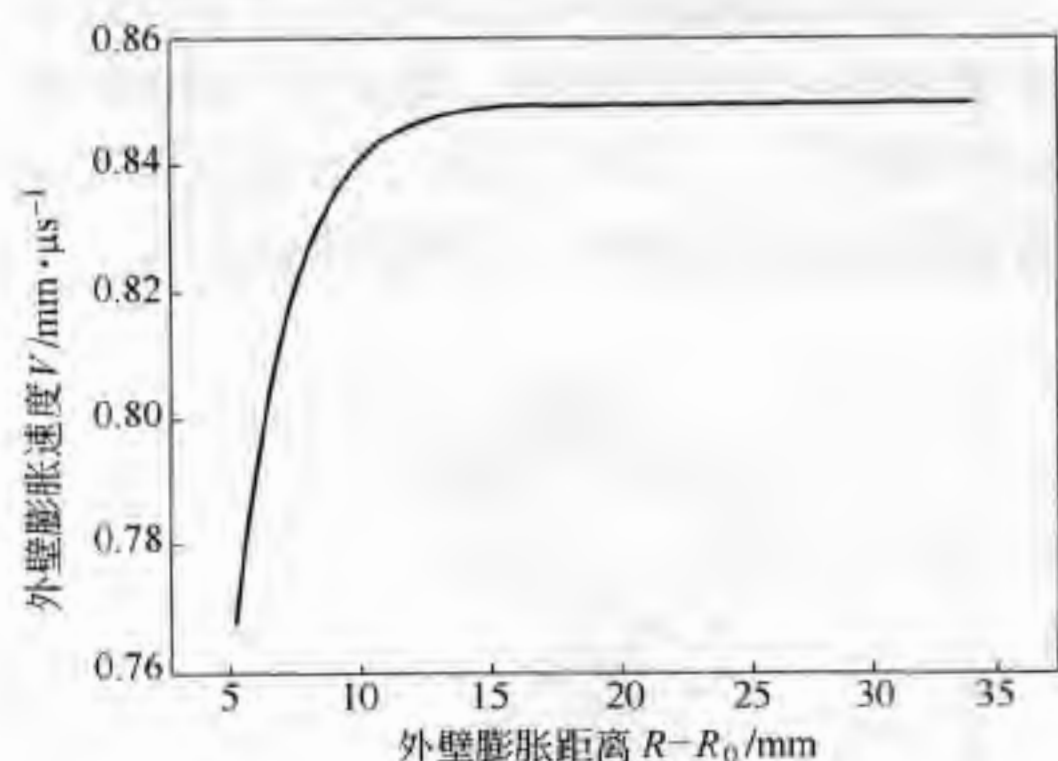


图 11-76 乳化炸药圆筒试验圆筒壁速与膨胀半径的关系

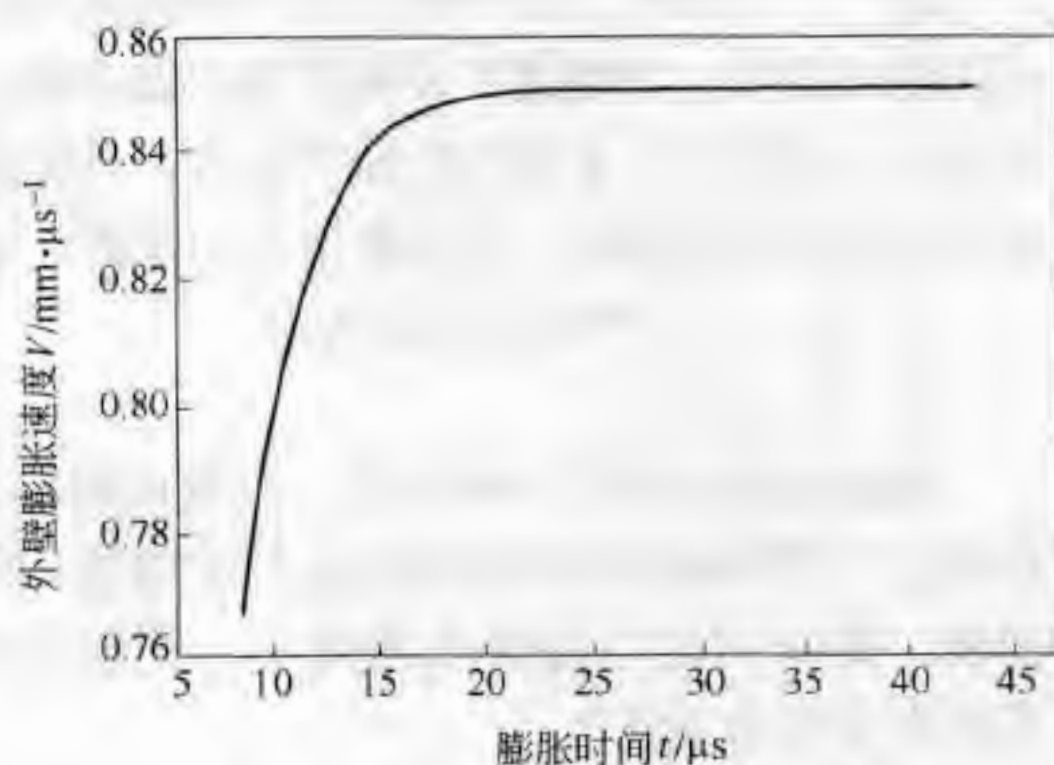


图 11-77 乳化炸药圆筒试验筒壁膨胀速度与膨胀时间的关系

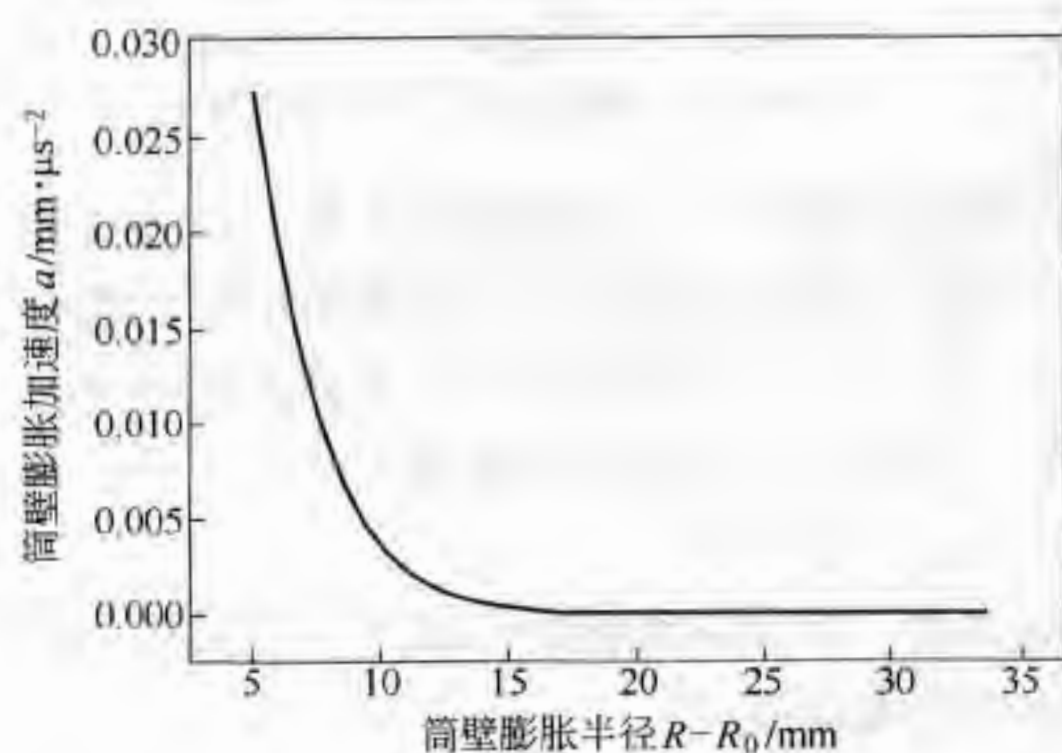


图 11-78 乳化炸药圆筒试验筒壁膨胀加速度与膨胀半径关系

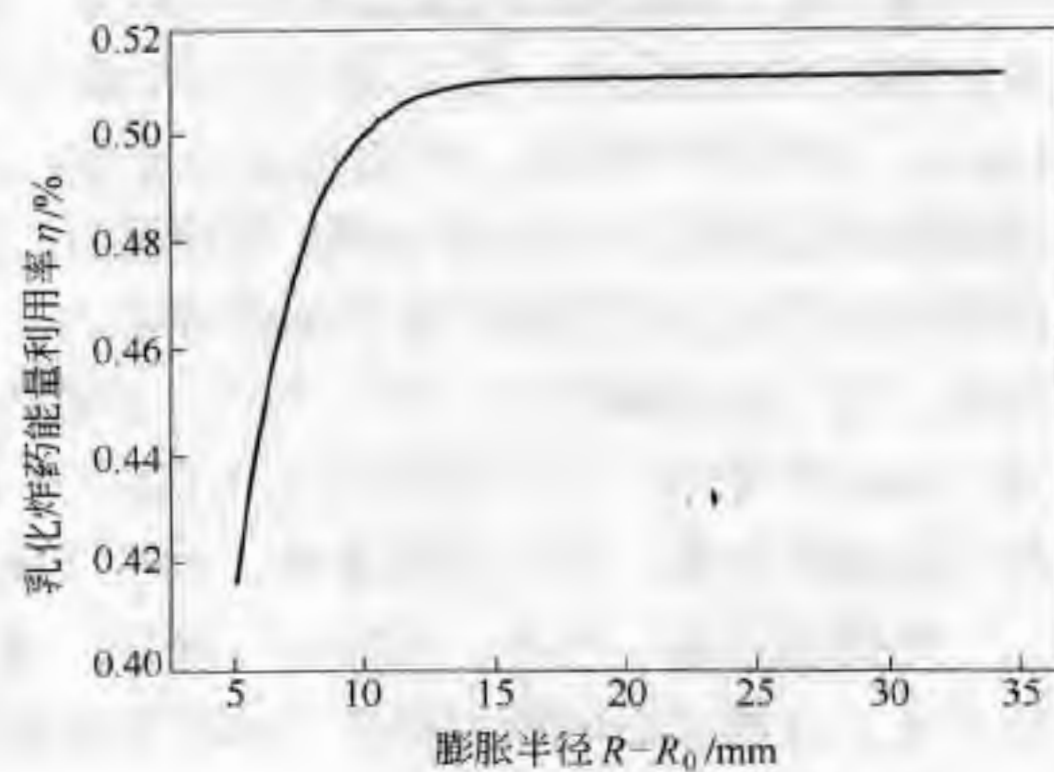


图 11-79 乳化炸药圆筒试验炸药能量利用率与膨胀半径关系

径的增大，筒壁的膨胀加速度急剧下降，乳化炸药爆炸能量的释放或传递速度急剧下降。此后到 $24\mu\text{s}$ ($R - R_0 < 19\text{mm}$)，筒壁加速度下降的趋势变缓，直到零。筒壁的比动能、炸药的能量利用率随膨胀半径及膨胀时间的变化趋势与速度随膨胀半径及膨胀时间的变化趋势基本一致，各变化阶段与速度的变化阶段完全相同。炸药能量利用率在膨胀半径为 19mm 时维持在约 51% 的最高值，剩余的 49% 的能量主要消耗在爆轰产物的动能和位能上。由此可见，圆筒试验中乳化炸药的很大一部分能量并没有用来加速圆筒，其能量利用率是不高的，低于军用炸药圆筒试验 $58\% \sim 70\%$ 的水平。筒壁的运动是由于爆炸反应的化学能的释放和爆轰产物与圆筒外的介质之间有压力差所造成的。因此，根据牛顿第二定律，只要能量释放未终止，或压力差还存在，就有加速的存在，并且它与作用在圆筒壁上的压力变化是一致的。

11.11.5 弹道抛掷法

11.11.5.1 概述

用弹道抛掷试验方法测量工业炸药的做功能力，是近年来在国防科工委的支持下，著者

与王肇中、夏斌等人合作研究的一种测试方法,已经在淮北爆破技术研究所建立了完整的试验场地和设备,并测量了多种炸药的做功能力,得到许多有价值的数。该方法用钢盖射程来评价一定质量工业炸药的做功能力,其优点是试样的药量大,适用范围广,比较符合工业炸药的实际爆炸情况,不需要复杂的仪器,也不需要特种炸药作标准,试验操作较简单。

11.11.5.2 测试装置和原理

A 测试装置

试验装置如图 11-80 所示,主要由炮筒、圆形钢盖、圆筒底座和钢筋混凝土基础等四部分构成,筒身固定在混凝土基座上,筒轴线与地平面夹角通常呈 45° 。

炮筒为一端封闭的钢制圆筒,容积为 135L,材质为合金钢,外设电保温夹套,它是被测试样的爆炸室,也是试验装置的核心部分。圆筒盖为螺钉形的圆盖,伸入圆筒中的部分厚为 15mm,直径为 500mm,材质也是合金钢。圆筒盖通常选用质量 200kg 和 330kg 两种规格。钢制圆筒底座固定在钢筋混凝土中,以支撑炸药爆炸瞬间对炮筒后座产生的强大冲击力。钢筋混凝土基础由地面以上和地面以下两部分构成,地上部分侧面为上底 1.54m、下底 3.0m、高 1.54m 的直角梯形,正面为长 3.0m、宽 1.54m 的矩形。地下部分为长 3.0m、宽 3.0m、高 2.0m 的立方体基础。此外,还有一些其他辅助设备,如电动起重机、天平(感量 0.1g)、卷尺等。

炮筒硬度高、耐磨、抗冲击(超压)载荷能力强,即使在红热的高温下,其硬度仍保持不变,这两方面的原因保证了试验装置相当长的使用寿命。

B 测试原理

将待测炸药试样在炮筒内引爆后,钢盖在爆炸气体推动作用,按照弹道轨迹抛出(如图 11-81 所示),根据钢盖被抛出的水平距离、抛射角和钢盖质量,根据能量守恒定律计算出一定质量炸药对钢盖所做的功。通常用钢盖的射程来表征炸药的做功能力,在钢盖质量一定时,射程与被测炸药质量呈良好的线性关系。

具体操作步骤为:根据炸药种类,称取 200~1000g 的试样 m ,按每种炸药的性质和特点装成不同密度的药卷;将药卷固定于炮筒中央,用一发 8 号工业雷管引爆;用卷尺测出钢盖落地点与钢盖初始重心的水平距离 L (单位为 m);一般做两次平行试验,计算其平均值作为炸药的做功能力值。平行测量误差应不超过 1.0m,如超过 1.0m 需补测一次,并求出与前两次测量结果相差较小者的平均值,精确到 0.01。

11.11.5.3 炸药做功能力的计算

炸药试样爆炸时产生的高压气体,使钢盖以 45° 的角度抛出。由于速度低(10~20m/s),钢盖在飞行过程中受到的空气阻力较小,钢盖的运动呈现出了一个抛物线运动轨迹。根据斜抛定律,盖子的能量 E 、初始

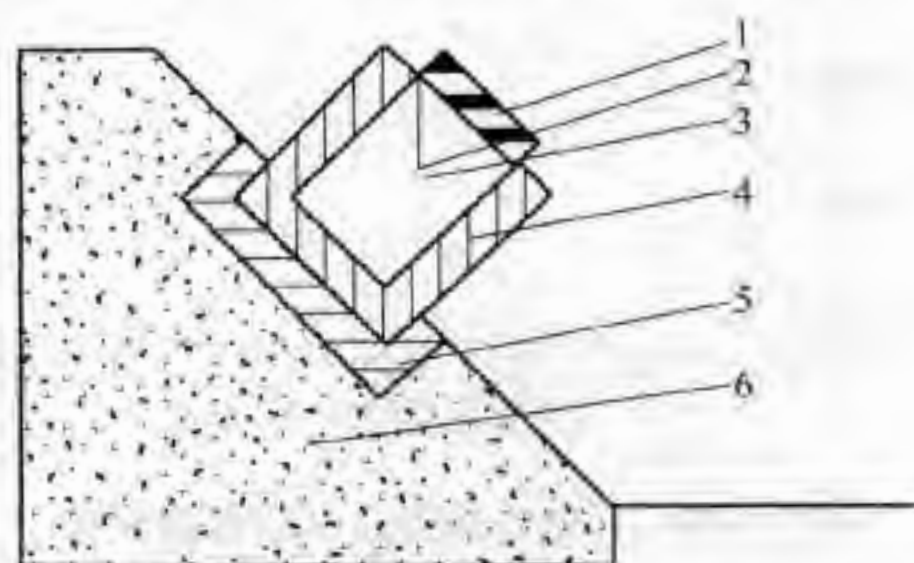


图 11-80 测试装置示意图

1—钢盖; 2—雷管引线; 3—炸药试样;
4—炮筒; 5—钢制底座; 6—钢筋混凝土

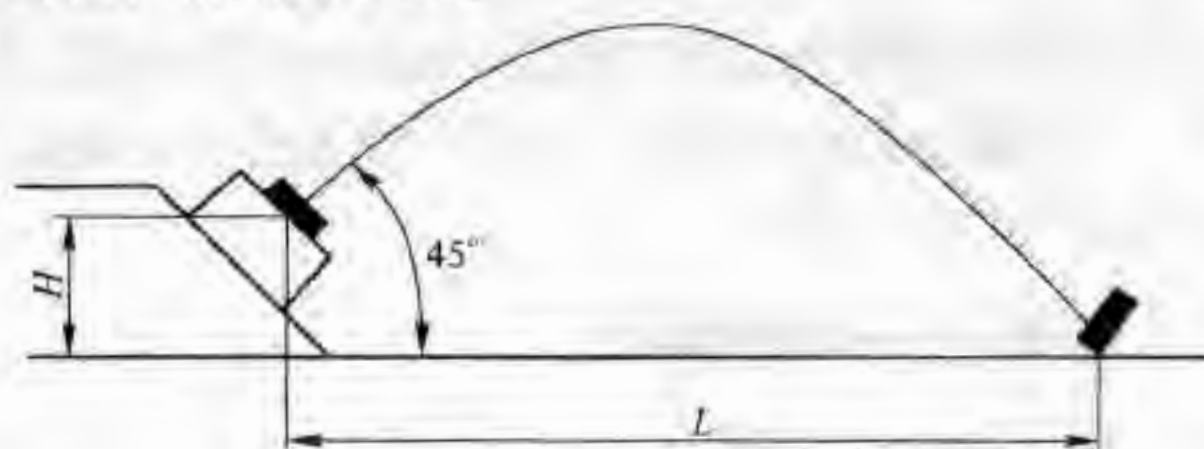


图 11-81 弹道轨迹示意图

速度 v_0 和射程 L 三者之间的关系如下式:

$$E = 1/2 \cdot mv_0^2 = 1/2 \cdot mgL \quad (11-69)$$

式中 m ——盖子的质量, kg;

g ——重力加速度 $g = 9.81 \text{ m/s}^2$;

L ——水平射程, m。

实际上, 图 11-81 所示的装置中抛射点要比落地点高出 1.0m (用 H 表示), 严格地讲, 射程应该在高出地面 1.0m 的平面上进行测量, 即理论射程 $L_{\text{理}}^*$ 。但是这给测定带来不便, 为了简化计算, 由能量守恒定律和抛体运动可以推导出抛射高度 H 、起始速度 v_0 和实际射程 $L_{\text{实}}$ 之间的相互关系式 (11-70)。结合式 (11-69), 由式 (11-70) 可以得到式 (11-71)。

$$v_0^2 = gL_{\text{实}}[1/(1 + H/L_{\text{实}})] \quad (11-70)$$

$$L_{\text{理}}^* = L_{\text{实}}[1/(1 + H/L_{\text{实}})] \quad (11-71)$$

据测量出的实际射程, 利用上述公式, 分别计算出理论射程, 钢盖初速度、动能以及测量误差, 结果如表 11-46 所示。由表 11-46 中数据可以看出, 如果实际射程大于 30m, 相对误差会降到 5% 以下 (这个误差可以忽略), 就可用实际射程代替理论射程。

表 11-46 钢盖的初速度、动能、理论射程和实际测量射程及其误差

$L_{\text{实}}/\text{m}$	$L_{\text{理}}^*/\text{m}$	$\Delta L/\text{m}$	$(\Delta L/L_{\text{理}}^*)/\%$	$v_0/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	E/kJ
2.0	1.14	0.86	43	3.3	1.12
5.0	3.85	1.15	23	6.2	3.78
10.0	8.70	1.30	13	9.2	8.54
15.0	13.64	1.36	9.1	11.6	13.4
20.0	18.60	1.40	7.0	13.5	18.2
25.0	23.58	1.42	5.7	15.2	23.1
30.0	28.57	1.43	4.8	16.7	28.0
40.0	38.55	1.45	3.6	19.5	37.8
50.0	48.54	1.46	2.9	21.8	47.0
70.0	68.53	1.47	2.1	25.9	67.2
100.0	98.52	1.48	1.5	31.1	96.7

11.11.5.4 弹道抛掷法试验数值与铅埭法试验数值的比较

为了检测弹道抛掷法与铅埭法之间的对应关系, 使用同一批炸药进行了两种方法的对比试验, 都取两次平行试验的平均值, 试验结果见表 11-47。

分析表 11-47 中的测量数据, 可以清楚地看出, 同一种相同批次的工业炸药的弹道抛掷法测试数值与铅埭法试验数值之间, 有很好的线性对应关系, 相关系数为 0.97。

表 11-47 弹道抛掷法试验和铅埭法试验结果

炸 药 品 种	弹道抛掷法 /m	铅埭法 /mL	炸 药 品 种	弹道抛掷法 /m	铅埭法 /mL
3 号煤矿许用铵梯炸药	24.22	250	二级煤矿许用膨化炸药	26.18	284
4 号岩石抗水铵梯炸药	36.24	387	TNT	30.40	301
岩石乳化炸药	31.62	303	二级煤矿许用粉状乳化炸药	31.20	337
二级煤矿许用膏状乳化炸药	26.82	250	三级煤矿许用粉状乳化炸药	29.95	307
三级煤矿许用膏状乳化炸药	22.90	202 *	岩石粉状乳化炸药	33.24	342
一级煤矿许用膨化炸药	27.80	299	三级煤矿许用水胶炸药	20.01	180

注: 表中 * 标识的测试数据小于国家标准规定的 210mL, 这是由于所测炸药的储存时间超过了标准规定的储存期, 但就两种测试方法的对照而言, 该数据依然是有效的。

11.11.5.5 弹道抛掷实况

图 11-82 为用高速摄影仪拍摄的利用上述装置测试炸药做功能力的实物照片, 其中从 *a* 到 *f* 依次为从炸药试样爆炸瞬间到钢盖获得能量脱离炮筒, 直到钢盖飞向空中的瞬间位置。图 11-83 为弹道抛掷测试装置的实物照片。

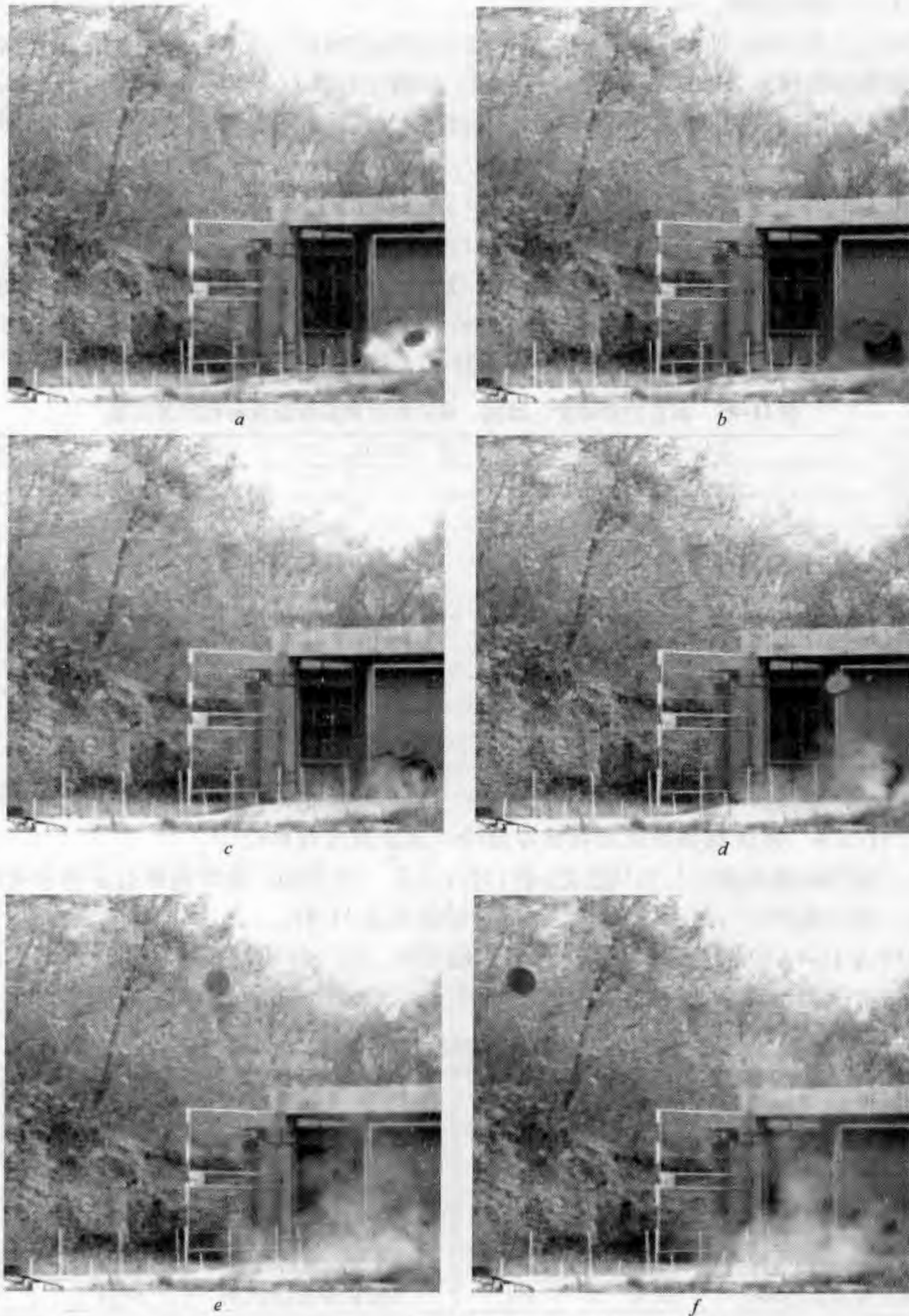


图 11-82 钢盖抛射过程



图 11-83 弹道抛掷装置

参考文献

- 1 汪旭光. 爆破器材. 1982, (1): 31 ~ 34
- 2 崔安娜, 等. 爆破器材. 1984, (1): 30 ~ 33
- 3 侯学诗. 爆破器材. 1984, (3): 26 ~ 27
- 4 杨开稳. 有色金属 (矿山部分). 1983, (4): 37 ~ 39
- 5 広崎義一, 等. 工業火薬. 1982, 43 (5): 323 ~ 328
- 6 小林五郎, 等. 工業火薬. 1984, 45 (3): 135 ~ 139
- 7 卢简游, 等. 爆破器材. 1983, (3): 21 ~ 24
- 8 汪旭光, 等. 浆状炸药的理论与实践. 北京: 冶金工业出版社, 1985, 467
- 9 高贫, 谭文菊, 唐淑娟, 等. MRB 型乳化炸药的组分分析. 爆破器材. 2000, 29 (2): 4 ~ 6
- 10 李莉. 乳化炸药组分快速分析法. 爆破器材. 1998, 27 (2): 9 ~ 11
- 11 田林祥. 乳化炸药油相分析. 乳化炸药油相分析. 2000, (1): 68 ~ 70
- 12 唐淑娟, 刘大斌. 膨化硝酸铵炸药组分分析方法的改进. 爆破器材. 2004, 33 (增刊): 104 ~ 107
- 13 Villamagna F, Whitehead M A. Determination of the ionic strength and degree of crystallization in nitrate salt based emulsions using ^{14}N NMR, Journal of Molecular Structure 1995, (356): 149 ~ 158
- 14 Akio Kira, Masahiro Fujita, Shigeru Itoh. Underwater explosion of spherical explosives, Journal of Materials Processing Technology 1999, (85): 64 ~ 68

- 15 Svatopluk Zeman, Petr Kohlčcek, Andrzej Maranda. A study of chemical micromechanism governing detonation initiation of condensed explosive mixtures by means of differential thermal analysis, *Thermochimica Acta*, 2003, (398): 185 ~ 194
- 16 Turcotte R, Lightfoot P D, Fouchard R, Jones D E G. Thermal hazard assessment of AN and AN-based explosives, *Journal of Hazardous Materials*. 2003, (A101): 1 ~ 27
- 17 Kenji Murata, Katsuhiko Takahashi, Yukio Kato. Precise measurements of underwater explosion phenomena by pressure sensor using fluoropolymer, *Journal of Materials Processing Technology*. 1999, 85: 39 ~ 42
- 18 王箴. 化工词典. 北京: 化学工业出版社, 1996, 151
- 19 王晓苏. LRZ 系列乳化炸药组分简便快速测定方法. 采矿技术. 2001, 1 (1): 42 ~ 43
- 20 唐淑娟, 倪欧琪, 章文义. 岩石粉状乳化炸药组分分析方法的改进. 2005, 34 (1): 1 ~ 3
- 21 《化学工程手册》编委会. 化学工程手册. 北京: 化学工业出版社. 1991: 9 ~ 118
- 22 张茂煜. 水相析晶点对乳化炸药稳定性的影响. 爆破器材. 2003, 32 (6): 14 ~ 17
- 23 GB 17583—1998. 多孔粒状铵油炸药. 中华人民共和国国家标准. 162 ~ 168
- 24 王肇中, 康廷璋, 宋锦泉, 等. 煤矿许用乳化炸药中消焰剂的测定. 矿冶. 2003, 12 (4): 87 ~ 88
- 25 崔勇, 姜国荣. 煤矿许用黏性粒状硝铵炸药的研制. 爆破器材. 2002, 31 (4): 20 ~ 22
- 26 成大先. 机械设计手册 (第三版). 北京: 化学工业出版社. 2000
- 27 GB 18095—2000. 乳化炸药. 中华人民共和国国家标准. 1 ~ 9
- 28 Langefors U, Kihlström B. 岩石爆破现代技术翻译组译. 岩石爆破现代技术. 北京: 冶金工业出版社, 1983, 28 ~ 29
- 29 Becher P. 北京大学化学系胶体化学教研室译. 乳化液理论与实践. 北京: 科学出版社, 1978: 387 ~ 395
- 30 周向群, 郑峰. 乳化炸药流变特性的测试. 测试技术学报. 1998, 12 (4): 24 ~ 27
- 31 舒清. 乳化剂结构与性能研究及其质量模型的建立. 爆破器材. 2002, 31 (6): 5 ~ 11
- 32 徐国财. 乳化炸药基本粒子的测试与表征. 爆破器材. 1996, 25 (5): 1 ~ 4
- 33 徐国财, 郑正春. 乳化炸药稳定性的讨论. 爆破器材. 1997, 26 (2): 11 ~ 13
- 34 张吉康. 乳化炸药水溶值与稳定性的关系. 爆破器材. 1989, 18 (3): 5
- 35 包玉刚. 水溶法对乳化炸药贮存稳定性估价的探讨. 爆破器材. 1989, 18 (6): 8
- 36 张河哲等. 动态单滴法研究乳化液液膜的稳定性. 物理化学学报. 1993, 9 (2): 233
- 37 宋锦泉, 汪旭光. 乳化炸药的稳定性探讨. 火炸药学报. 2002, (1): 36 ~ 40
- 38 李清, 杨仁树, 田运生, 等. 乳化炸药溶胀过程的稳定性研究. 中国矿业大学学报. 1997, 26 (3): 54 ~ 57
- 39 邵利, 陈志明. 乳化炸药稳定性系统测试方法研究. 爆破器材. 1990, (2): 7
- 40 Kato Yukio, Torii Akio, Ishida Toshio, Hattori Katsuhide. Correlation between detonation properties and underwater explosion performances of emulsion explosives. *International Jahrestagung-Fraunhofer-Institut fuer Treib-und Explosivstoffe. Fraunhofer-Inst fuer Treib-und Explosivstoffe*. 1991, 80: 1 ~ 11
- 41 Heathcote N L, Kennedy M, Thompson F. Testing and trials of emulsion explosives in UK coalmines. *Mining Engineer*. 1990, 149 (340): 263 ~ 268
- 42 Kurokawa Koichi, Hashimoto Kenji, Tabuchi Masaharu. Experimental study on the effect of performances of explosives on rock fracture. *Explosion and Explosives (English translation of Kogyo Kayaku)* 1992, 53 (5): 261 ~ 267
- 43 Rao V Mohan, Ghosh P K, Vijayaraghavan V, Chandrakumar N. Void size measurement in emulsion explosives: a noninvasive approach using NMR imaging. *Langmuir*. 2000, 16 (6): 2985 ~ 2986
- 44 赵剑宇. 乳化炸药胶粒微电泳的测定 (二). 煤矿爆破. 1994, (4): 2 ~ 5
- 45 赵剑宇. W/O 型乳胶粒子表面电性的研究. 云南化工. 1998, (2): 31 ~ 33
- 46 赵剑宇. 乳化炸药胶粒微电泳的测定 (一). 煤矿爆破. 1994, (3): 1 ~ 5

- 47 倪欧琪, 俞明熊. 粉状乳化炸药的研究与发展. 爆破器材. 2000, 29 (2): 12 ~ 15
- 48 Price D. Proceedings Fifth Symp. (Intern.) On Detonation, 1970, 207 ~ 208
- 49 Tasker D G. Proceeding, Seventh Symp. (Intern.) On Detonation. 1981, 285 ~ 288.
- 50 白春华, 丁傲. 用拉氏量计和拉氏分析技术研究固体推进剂冲击转爆轰和爆轰过程. 宇航学报, 1991, (1): 1 ~ 6
- 51 広崎義一, 石田俊男, 服部勝英, 酒井洋. 工業火薬. 1982, 43: 323 ~ 328
- 52 Yoshikazu Hiroki, et al. 13th Symp. on Explosives and Pyrotechnics, II-25 ~ II-30, 1986
- 53 花宝玲, 丁淳彤. 乳化炸药在冲击波作用下化学反应过程的研究. 矿冶. 1997, 6 (3): 16 ~ 20
- 54 倪欧琪, 丁云. 工业炸药实验室殉爆距离测试方法改进的建议. 爆炸与冲击. 1997, 17 (3): 272 ~ 275
- 55 宋锦泉, 熊代余, 汪扬. 乳化炸药密度对其冲击波感度的影响. 工程爆破. 2003, 9 (3): 62 ~ 65
- 56 刘宝光. 敏感性数据分析与可靠性评定. 北京: 国防工业出版社, 1995
- 57 李建军. 乳化炸药安全性能评估. 北京: 北京理工大学. 1995
- 58 GJB/Z377A—94: 感度试验用数理统计方法. 1995
- 59 宋锦泉, 汪旭光, 严楠. 玻璃微球对乳化炸药冲击波感度的影响. 有色金属. 2001, 53 (2): 1 ~ 6
- 60 李建军, 汪旭光, 欧育湘, 等. 乳化炸药冲击起爆的实验研究. 工程爆破. 1995, 1 (1): 14 ~ 19
- 61 Bayd C T, Stakenberg J, Ervin L H. An Experimental Investigation of Composition B Ignition Under Artillery Setback Conditions, AD-A095348, 1980
- 62 Starkenberg J. Air Compression Heating Ignition of High Explosives in the Launch Environment, AD-A164961, 1986
- 63 Sadik S. Final Report on a Study of Premature Explosions in Artillery Projectiles Filled with Composition B, LLNL, 1983
- 64 李建军, 汪旭光. 乳化炸药热点火的实验研究. 工程爆破. 1997, 3 (2): 23 ~ 28
- 65 楚士晋. 炸药热分析. 北京: 科学出版社, 1994: 4 ~ 7
- 66 王国利, 李建军, 汪旭光, 等. 采用加速度量热法评价工业炸药热安全性的研究. 爆破器材. 1997, 26 (6): 1 ~ 5
- 67 Smith David W, Morris C, Taylor, Robert Young and Thomas Stephens. Accelerating Rate Calorimetry. American Laboratory. June, 1980, 51 ~ 66
- 68 傅智敏, 冯宏图, 冯长根, 等. 用加速量热仪研究乳化炸药的热稳定性. 安全与环境学报. 2001, 1 (3): 21 ~ 25
- 69 杜华善. 工业浆状和乳化炸药的高速撞击感度. 煤矿爆破. 1994, (1): 40 ~ 44
- 70 马志钢, 洪学民, 王瑾. 乳化炸药几种常规感度的研究与评价. 爆破器材. 1998, 27 (3): 9 ~ 11
- 71 国家技术监督局. GB 14372—93, 危险货物运输爆炸品分级试验方法和判据. 1993
- 72 丁秀珍, 杨红红, 刘大斌. 梯恩梯爆炸后有毒气体生成量的测定. 爆破器材. 2005, 34 (3): 8 ~ 9
- 73 Kudzilo S, Kokhlichek P, Trzhchinskij V A, Zeman S. Working characteristics of emulsion explosives. Fizika Goreniyai Vzryva. 2002, 38 (4): 95 ~ 102
- 74 Cunningham, Claude. Defining detonation energy for practical blasting. Proceedings of the Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. I. International Society of Explosives Engineers. 2002, 445 ~ 452
- 75 Vartsky David, Engler G, Goldberg Moshe B, Krauss, Ronald A. Method for detection of explosives based on nuclear resonance absorption of gamma rays in ^{14}N . Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering. 1994, 2092: 307 ~ 316
- 76 Gao Pin, Tan Wenju, Tang Shujuan, Ni Ouqi. Component analysis of MRB emulsion explosive. Baopo Qicai/Explosive Materials. 2000, 29 (2): 4 ~ 7
- 77 Wei B. Calculation of standard formation enthalpy of petroleum distillation cuts in emulsion explosives. Kuan-ye Yanjiu Yu Kaifa/Mining Research and Development. 2001, 21 (2): 40 ~ 41

- 78 吴翠香. 炸药爆炸的有毒气体对人体的危害. 矿业快报, 2003, 8 (8): 42~43
- 79 沈祖康. 工业炸药性能及其测试方法 (第二版). 南京: 南京理工大学出版社, 1994, 116~118
- 80 GB 18098—2000, 工业炸药爆炸后有毒气体含量的测定. 中华人民共和国国家标准. 437~441
- 81 徐龙, 姚银梅, 赵晓莉. 钢炮扩孔对小直径炸药有毒气体含量测定结果的影响. 煤矿爆破. 2005 (4): 15~16
- 82 GB 18098—2000 工业炸药爆炸后有毒气体含量的测定. 北京: 中国标准出版社, 2000, 6~9
- 83 唐淑娟, 倪欧琪, 高贫, 等. 不同稀释液对有毒气体中氮氧化物测定的影响. 爆破器材. 2005, 34 (6): 10~12
- 84 唐淑娟, 刘大斌, 宋敬埔, 等. 塑料导爆管爆轰后有毒气体生成量的测定. 爆破器材. 2004, 33 (增刊): 107~109
- 85 中国预防医学中心卫生研究所. 大气污染监测法. 北京: 化学工业出版社, 1984, 719~728
- 86 曹忠良, 王珍云. 无机化学反应式手册. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1982, 49~53
- 87 董春海, 韩彬. 我国煤矿许用炸药现状及相关标准. 爆破器材. 1997, 26 (1): 14~17
- 88 GB 18097—2000, 煤矿许用炸药可燃气安全度试验方法及判定. 中华人民共和国国家标准. 432~436
- 89 洪学民. 煤矿许用炸药煤尘安全性试验方法初探. 煤. 1997, 6 (6): 30~32
- 90 郭子如, 张立, 胡企强, 等. 煤矿许用炸药爆燃倾向测试方法. 爆破器材. 1996, 25 (4): 1~5
- 91 Murray W L, et al. 采矿安全研究所在爆燃方面的近期工作. 瞿增禧译. 爆破器材. 1981, 10 (2)
- 92 邵利等. 煤矿许用炸药的爆燃及其评价. 爆破器材. 1992, 21 (6)
- 93 张春雨, 弓启祥. 煤矿许用炸药抗爆燃性测试条件的改进. 煤矿安全. 2006, (9): 7~9
- 94 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮. 炸药的性能及测试技术. 北京: 兵器工业出版社, 1990
- 95 杜明阳. 导爆索法测定工业炸药爆速准确性的讨论. 爆破器材. 1998, 27 (2): 7~9
- 96 沈祖康, 王志敏, 阎秀华. 工业炸药爆速测定中应注意的几个问题. 爆破器材. 1997, 26 (1): 3~5
- 97 GB/T 13228—91. 工业炸药爆速测定方法. 中华人民共和国国家标准. 576~581
- 98 Duff R E, Houston E J. J. Chem. phys. 1955, 23: 1268
- 99 Dremm A H, 8th Symp. on Combustion, 1962, 610
- 100 Занчсѣ В И. I AH. СССР. 1962. 32 (6): 1339
- 101 Cook M A, et al. Proc. 3rd ONR Symp. on Detonation. 1960, 357~385
- 102 Deal W E, Proc. 3rd ONR Symp. on Detonation. 1960, 386~395
- 103 Davis W C, Proc. 5th Symp. (Intern.) on Detonation. 1970, 13~27
- 104 Rivard W C, et al. Proc. 5th Symp. (Intern.) on Detonation. 1970, 3~12
- 105 Kennedy J E, et al. NM-87115. 1972
- 106 Yadav H S, Kamath P H. Propellant Explosives Pyrotechnics. 1986 (5): 150~154
- 107 Ding Jing, 7th Symp. on Detonation. 1981: 709
- 108 周复方. 我国爆轰学研究进展. 第二次全国爆轰学术讨论会论文集, 1981: 11
- 109 于德洋等. 爆炸与冲击. 1983, (3): 67
- 110 于德洋等. 爆炸与冲击. 1985, (2): 69
- 111 韩敦信等. 火炸药. 1981, (1): 9
- 112 陆守香, 张金城. 爆炸与冲击. 1993 (3): 280~289
- 113 周新利, 刘祖亮, 吕春绪, 等. 两种岩石乳化炸药爆温的光谱法测试结果. 火工品. 2005 (2): 46~49
- 114 刘大斌, 杨栋, 蒋荣光, 等. 导爆管起爆器瞬态电火花温度的光谱法测定. 光谱学与光谱分析. 2002, 22 (4): 670~672
- 115 周新利, 李燕, 刘祖亮, 等. 炸药爆轰瞬态温度的光谱法测定. 光谱学与光谱分析. 2003, 23 (5): 982~983

- 116 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮编著. 炸药的性能及测试技术. 北京: 兵器工业出版社, 1990
- 117 惠君明, 陈天云. 炸药爆炸理论. 南京: 江苏科学技术出版社, 1995, 1
- 118 周学铁, 李燕, 刘大斌, 等. 光谱法测量塑料导爆管爆轰瞬态温度. 爆破器材. 2003, 32 (6): 8~10
- 119 Reif J, Fassel V A, Kniseley R U. Spectrochim. Acta, 1973, 28B: 105
- 120 GB 12440—1990. 炸药猛度试验-铅柱压缩法. 中华人民共和国国家标准. 148~155
- 121 王尹军. 乳化炸药压力减敏的实验研究与机理分析. 博士学位论文. 北京科技大学. 2006: 15~20
- 122 刘学强. 乳化炸药静压下的爆轰和复原性研究. 全国工程爆破第五届学术会议论文选. 中国地质大学出版社. 1993: 319~321
- 123 解立峰. 乳化炸药受压钝化问题的探讨. 爆破器材. 1991, (2): 6~9
- 124 Wieland M S. The relative sensitivity of permissible explosives to dynamic pressure desensitization. Proc. 21st Intl. Conf. Safety in Mines Research Inst. Sydney, Australia, Oct. 21~25, 1985: 168~179
- 125 Wieland M S. The dynamic desensitization of coal mine explosives. The 13th symposium on explosives and pyrotechnics, Franklin Research Center, Philadelphia, PA, Dec. 2~4, 1986: 101~110
- 126 米悉尔等著. 由压缩引起的降敏作用. 段鲁珍译. 炸药与爆破. 1998, (1): 14~17
- 127 Nie S. Pressure desensitization of a gassed emulsion explosive in comparison with micro-balloon sensitized emulsion explosives. Proceedings of the thirteenth annual symposium on explosives and blasting research. Lasvegas, Nevada, U. S. A. Publ. by: International Society of Explosives Engineers. 1997: 161~172
- 128 王尹军, 汪旭光, 于亚伦, 等. 一种含水炸药动压下减敏作用的实验方法. 工程爆破. 2003, 9 (3): 66~68
- 129 倪欧琪. 炸药的性能及其在爆破中的作用. 爆破器材. 1997, 26 (2): 8~10
- 130 沈祖康编译. 一种评价工业炸药做功能力的新方法. 爆破器材. 1996, 25 (1): 35~38
- 131 董春海. 铅铸法测试工业炸药做功能力探讨. 爆破. 2003, 20 (增刊): 120~121
- 132 成新法. 乳化炸药爆速和抛掷威力的研究. 爆破器材. 1994, 23 (1): 1~4
- 133 云主惠. 水下爆炸法测定炸药的能量. 爆破器材. 1981 (2): 37~41
- 134 王肇中, 汪旭光. 工业炸药做功能力试验方法的探讨. 有色金属 (矿山部分). 2005, 57 (6): 35~36
- 135 GB 12436—1990. 炸药做功能力试验铅铸法. 北京: 中国标准出版社, 1991: 673~676
- 136 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮, 编著. 炸药的性能及测试技术. 北京: 兵器工业出版社, 1990
- 137 张克武, 王大海. 对改进铅铸扩孔法检测炸药爆力的试验研究. 第四届全国岩石破碎学术讨论会论文集. 1989, 442~447
- 138 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮. 炸药的性能及测试技术. 北京: 兵器工业出版社, 1990
- 139 汪大立, 张涛, 张立, 等. 球形装药水下爆炸初始冲击波能量计算. 淮南矿业学院学报. 1995, 15 (3): 47~51
- 140 刘永明, 董春海, 郑福良. 水下爆炸能量测试法评析工业炸药威力. 煤矿爆破. 2000 (3): 20~24
- 141 苏华, 陈网桦, 吴涛, 等. 炸药水下爆炸冲击波参数的修正. 火炸药学报. 2004, 27 (3): 46~49
- 142 张萌. 露天矿爆破工程. 徐州: 中国矿业学院出版社, 1986. 8
- 143 孙金华, 汪大立, 颜世龙, 等. 水下爆炸测试技术在爆破器材性能测试中的应用. 淮南矿业学院学报. 1994, 14 (2): 50~54
- 144 张立, 汪大立. 水下爆炸炸药能测量消除边界效应的研究. 爆破器材. 1995, 24 (2): 1~6
- 145 Bjarnholt G. Suggestions on Standards for Neasure-ments and Data Evaluation in the Underwater Explosion test. Propellants Explos 1980, (5): 67~74
- 146 Johasen P Wollert. Underwater Testing of seurg Explosives. Explos. 1980, (5): 54~58
- 147 Barnes R A, Hetherington J G, Smith P O. The Design and Instruentation of a simple system for underwater Explosive effects. Propettants. Explosives. Pyrotechnics 1988 (13): 13~16

- 148 Nitsui S, susaki N. some experiments on the shock wave pressure generated by underwater explosions. *Journal of the Industrial Explosive Society, Japan* 1972, 33 (99): 365 ~ 371
- 149 《爆炸及其作用》编写组. 爆炸及其作用. 北京: 国防工业出版社, 1979
- 150 熊长汉. 水下爆破冲击波压力测试技术. 爆破. 1994. 11 ~ 14
- 151 王建灵, 赵东奎, 郭炜, 等. 水下爆炸能量测试中炸药入水深度的确定. 火炸药学报. 2002 (2): 30 ~ 31
- 152 俞统昌, 王晓峰, 王建灵. 炸药的水下爆炸冲击波性能. 含能材料. 2003, 11 (4): 182 ~ 186
- 153 林大泽, 李泽华. 水下爆破载荷引起坞门振动响应试验研究. 火炸药学报, 2000, 23 (1): 43 ~ 46
- 154 赵琳, 李兵, 闫吉杰, 等. 炸药能量测试的水下爆炸方法. 声学技术. 2003, 22 (2): 72 ~ 76
- 155 Kury J W, et al. Metal Accelaration by Chemical Explosives. 4th Symp. on Detonation, 1965
- 156 Paul W, Cooper Stanley R, Kurowski. Introduction to the technology of explosives. New York: VCH, 1996
- 157 GJB 772A—97. 炸药试验方法. 国防科学技术工业委员会, 1997
- 158 宋锦泉, 汪旭光, 熊代余, 等. 乳化炸药圆筒试验研究. 中国爆破新技术. 张正宇主编. 北京: 冶金工业出版社. 2004: 42 ~ 47
- 159 王肇中, 汪旭光, 李国仲, 等. 测试工业炸药做功能力的方法——弹道抛掷法. 有色金属. 2006, 58 (4): 109 ~ 111
- 160 Martho A G Jr, Bastos Netto D. Study of the technique of fragmentation of cast iron blocks by confined explosive charges as a tool for the performance evaluation of commercial explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1999, 24 (5): 308 ~ 313
- 161 Cho P, Law C K, Mizomoto M. Effect of pressure on the micro-explosion of water/oil emulsion droplets over a hot plate. *Journal of Heat Transfer, Transactions ASME*. 1991, 113 (1): 272 ~ 274
- 162 Granhom, Richard H. Detonation pressure measurement using the manganin gauge. *Proceedings of the Conference on Explosives and Blasting Technique*. Publ by Soc of Explosives Engineers, Solon, OH, USA. Las Vegas, NV, USA. 1991, 35 ~ 46
- 163 Ishikawa Koki, Abe Takayuki, Kubota Shiro, Wakabayashi Kunihiro. Study on the shock sensitivity of an emulsion explosive by the sand gap test. *Science and Technology of Energetic Materials*. November/December, 2006, 67 (6): 199 ~ 204
- 164 Hamashima H, Kato Y, Itoh S. Determination of JWL parameters for non-ideal explosive. *AIP Conference Proceedings*, Publisher: AIP, USA. 2004, (706): 331 ~ 334
- 165 Finn Ouchterlony, Ulf Nyberg, Mats Olsson, Ingvar Bergqvist. Where does the explosive energy in rock blasting rounds go? . *Science and Technology of Energetic Materials*. 2004, 65 (2): 54 ~ 63
- 166 Johns M L, Hollingsworth K G. Characterisation of emulsion systems using NMR and MRI. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2007, 50 (2 ~ 3): 51 ~ 70
- 167 Korosec Romana Cerc, Kajic Petra, Bukovec P. Determination of water, ammonium nitrate and sodium nitrate content in 'water-in-oil' emulsions using TG and DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, 89 (2): 619 ~ 624
- 168 Turcotte Richard, Lightfoot Phillip D, Badeen Christopher M, Yachon Marie, Jones David E G. A pressurized vessel test to measure the minimum burning pressure of water-based explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2005, 30 (2): 118 ~ 126

附录

附表1 我国炸药生产工房或工序危险等级表

序 号	生产分类		危险等级	工房或工序名称	备 注
1	硝酸铵炸药		A ₂ A ₃ D	梯恩梯粉碎, 轮碾机热混 轮碾机冷混, 球磨机混药, 机械混药, 气流混药, 筛药, 凉药, 装药, 包装 硝酸铵粉碎, 干燥	
2	铵油炸药	(1) 铵油、铵松蜡、铵沥蜡炸药	A ₃ D	混药, 筛药, 凉药, 装药, 包装 硝酸铵粉碎, 干燥	
		(2) 多孔粒状铵油炸药	B	混药, 包装(大包)	该炸药不能用单发8号雷管直接起爆, 工房内最大存药量不应超过5t
3	水胶炸药		A ₃ D	硝酸甲胺的制造和浓缩, 混药, 凉药, 装药, 包装 硝酸铵、硝酸钠的粉碎和筛选	用硝酸甲胺为敏化剂
4	浆状炸药	(1) 含梯恩梯(或黑索今)的浆状炸药	A ₃ A ₂	熔药, 混药, 凉药, 包装 梯恩梯粉碎	
		(2) 不含梯恩梯(或黑索今)的浆状炸药	B D	熔药, 混药, 凉药, 包装 硝酸铵粉碎	该炸药不能用单发8号雷管直接起爆, 工序联建或单建时工房内最大存药量不超过5t
5	乳化炸药	黑梯药柱 (1) 含单质炸药组分的乳化炸药	A ₁ A ₃ D	熔药, 装药, 凉药 乳化, 凉药, 掺和(混拌), 装药, 包装 硝酸铵、硝酸钠粉碎及氧化剂溶液的制备	
		(2) 不含单质炸药组分的乳化炸药	B A ₃ D	乳化, 凉药, 掺和(混拌) 装药, 包装 硝酸铵、硝酸钠粉碎及氧化剂溶液的制备	工序联建或单建时工房内存药量不大于2t
6	铵梯黑炸药		A ₁ A ₂	三成分(黑索今、梯恩梯、硝酸铵) 混药, 筛分, 凉药, 装药, 包装 铵梯二成分轮碾机混合	
7	试验站		D	炸药试验场的准备间	
8	理化试验室		D	黑火药、炸药、起爆药理化试验室	

注: 表内B级工房内存药量应不大于200 kg, 但备注内存药量有规定者除外。

附表2 炸药仓库危险等级表

序 号	仓 库 名 称	生产区危险品 转手库	工厂危险品 总仓库
1	黑索今, 胶质炸药, 黑梯药柱, 铵梯黑炸药, 奥克托今, 干或湿的二硝基重氮酚	A_1	A_1
2	梯恩梯, 苦味酸, 雷管, 导管索, 非电导爆系统	A_2	A_2
3	硝铵炸药, 铵油, 铵松蜡, 铵沥蜡炸药, 水胶炸药 (以硝酸甲胺为敏化剂), 含梯恩梯 (或黑索今) 的浆状炸药, 含单质炸药组分的乳化炸药, 不含单质炸药组分的乳化炸药, 黑火药	A_3	A_3
4	多孔粒状铵油炸药 (单发8号雷管不能直接起爆), 不含梯恩梯 (或黑索今) 的浆状炸药 (单发8号雷管不能直接起爆)	B	A_3
5	延期药	B	
6	硝酸铵, 硝酸钾, 硝酸钠, 氯酸钾	D	

附表3 单个炸药转手库最大允许储存量

序 号	炸 药 名 称	单个炸药转手库中最大允许储存量/t
1	黑索今	3
2	铵梯黑炸药	3
3	二硝基重氮酚	0.5
4	奥克托今	0.5
5	梯恩梯	5
6	苦味酸	2
7	硝铵炸药, 铵油、铵松蜡、铵沥蜡炸药, 水胶炸药 (以硝酸甲胺为敏化剂), 含梯恩梯 (或黑索今) 的浆状炸药, 乳化炸药	20
8	多孔粒状铵油炸药, 不含梯恩梯 (或黑索今) 的浆状炸药	10

附表4 总仓库各类炸药单个仓库中最大允许储存量

序 号	炸 药 名 称	单个仓库中最大允许储存量/t
1	黑索今	50
2	铵梯黑炸药、黑梯药柱	50
3	胶质炸药	20
4	梯恩梯	150
5	苦味酸	50
6	硝铵炸药, 铵油、铵松蜡、铵沥蜡炸药, 水胶炸药, 乳化炸药, 浆状炸药	200

附表5 A_3 级总仓库之间最小允许距离表

项 目	仓库内存药量/t					
	> 150 ≤200	> 100 ≤150	> 50 ≤100	> 30 ≤50	> 10 ≤30	≤10
	距 离/m					
硝铵炸药、铵油炸药、多孔粒状铵油炸药、 铵松蜡炸药、铵沥蜡炸药、水胶炸药、 浆状炸药、乳化炸药、黑火药	50	45	40	30	25	20

附表6 各种危险品同库存放的规定

危险品名称	黑索今	梯恩梯	硝铵类炸药	胶质炸药	水胶炸药	浆状炸药	乳化炸药	苦味酸	黑火药	二硝基重氮酚	导爆索	电雷管	火雷管	导火索	非电导爆系统
黑索今	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-
梯恩梯	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-
硝铵类炸药	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	+	-	-	+	-
胶质炸药	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
水胶炸药	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	+	-	-	+	-
浆状炸药	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	+	-	-	+	-
乳化炸药	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
苦味酸	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-
黑火药	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-
二硝基重氮酚	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
导爆索	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-
电雷管	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-
火雷管	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+
导火索	+	+	+	-	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-
非电导爆系统	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+

注：1. “+”号表示危险品名称类内横行的某种危险品与竖列的某种危险品二者间可同库存放，“-”号则表示不可同库存放；

2. 当库房内存放两种以上危险品时，其中任何两种危险品均应能满足同库存放的要求；

3. 硝铵类炸药包括硝铵炸药、铵油炸药、铵松蜡炸药、铵沥蜡炸药、多孔粒状铵油炸药、铵梯黑炸药。

附表7 炸药生产工房或工序的卫生特征分级

序号	生产分类	工房或工序名称	卫生特征分类
1	硝铵炸药	梯恩梯粉碎、轮碾机热混、轮碾机冷混、球磨机混药、机械混药、气流混药、筛药、凉药、装药、包装	1
		硝酸铵粉碎、干燥	2
2	铵油炸药（包括铵松蜡炸药、铵沥蜡炸药和多孔粒状铵油炸药）	混药、筛药、凉药、装药、包装	2
		硝酸铵粉碎、干燥	2

续附表 7

序 号	生 产 分 类	工房或工序名称	卫生特征分类
3	水胶炸药	硝酸甲胺的制造和浓缩、混药、凉药、装药、包装	2
		硝酸铵、硝酸钠的粉碎和筛选	2
4	含梯恩梯的浆状炸药	梯恩梯粉碎、熔药、混药、凉药、装药、包装	1
		硝酸铵粉碎	2
	不含梯恩梯的浆状炸药	熔药、混药、凉药、包装	2
		硝酸铵粉碎	2
5	含单质炸药组分的乳化炸药	乳化、凉药、掺和、装药、包装	1
		硝酸铵、硝酸钠的粉碎	2
	不含单质炸药组分的乳化炸药	乳化、凉药、掺和、装药、包装	2
		硝酸铵、硝酸钠的粉碎	2
6	铵梯黑炸药	铵梯二成分轮碾机混合、三成分（黑索今、梯恩梯、硝酸铵）混药、筛分、凉药、装药、包装	1

附表 8 各炸药生产间（建筑物）危险场所和防雷类别

序 号	生 产 分 类	生产间（建筑物）名称	危险场所类别	防雷类别
1	铵梯炸药	梯恩梯粉碎 炸药轮碾机混药 球磨机混药，机械混药 气流混药 炸药筛药、凉药、装药、包装	Ⅱ	一
		运送炸药的敞开式或半敞开式廊道 硝酸铵粉碎	Ⅲ	二
		运送炸药的封闭式廊道	Ⅱ	一
2	铵油炸药（包括铵松蜡炸药、铵沥蜡炸药和多孔粒状铵油炸药）	炸药轮碾机混药，炸药筛选、凉药、装药、包装	Ⅱ	一
		硝酸铵粉碎、干燥	Ⅲ	二
3	水胶炸药	硝酸甲胺的制造和浓缩 炸药混药、装药、凉药、包装	Ⅲ	二
		硝酸铵、硝酸钠及各种粉体原料的粉碎、筛选	Ⅲ	二
4	浆状炸药（包括不含梯恩梯或黑索今和含梯恩梯或黑索今的浆状炸药）	熔药、混药、凉药、包装、梯恩梯粉碎	Ⅱ	一
		硝酸铵粉碎	Ⅲ	二

续附表 8

序 号	生 产 分 类	生产间（建筑物）名称	危险场所类别	防雷类别
5	乳化炸药（包括不含单质炸药和含单质炸药的乳化炸药）	乳化、凉药、掺和（混拌）、装药、包装	Ⅱ	一
		硝酸铵、硝酸钠粉碎	Ⅲ	二
6	铵梯黑炸药	铵、梯二成分轮碾机混合 铵、梯、黑三成分混合、筛分、凉药、装药、包装	Ⅱ	一
7	黑梯药柱	溶药、装药、凉药	Ⅱ	一
8	导火索	黑火药制造的三成分混合、干燥 凉药、筛选、包装 导火索制造的黑火药粉准备	I	一
		制索	Ⅲ	一
		黑火药制造的硫磺二成分混合、硝酸钾的干燥、粉碎 导火索盘索、烘干、包装、普检、秒量试验	Ⅲ	二

附表 9 在爆破现场一人一次运送的爆破器材最大允许量

序 号	运送的爆破器材名称	最大允许量	序 号	运送的爆破器材名称	最大允许量
1	混合搬运炸药和起爆器材	10kg	3	原包装背运炸药	1 箱（袋）
2	拆箱（袋）搬运炸药	20kg	4	原包装挑运炸药	2 箱（袋）