高清PDF原创
www.gqpdf.com

炸药化学与制造

黄文尧　颜事龙　编著

北　京
冶 金 工 业 出 版 社
2009

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了炸药的基本知识，包括常用单质炸药的主要合成化学反应、爆炸性能特征，以及军用混合炸药和民用混合炸药的基本概念、基本组分、配方设计、工艺设计、产品性能分析等内容，反映了当代炸药发展的技术水平。书中内容较系统地展示了炸药广阔的发展与应用前景，全书概念清晰，针对性和适用性较强。

本书可作为工科院校相关专业的教材或教学参考书，也可供采矿工程、应用化学等相关领域的工程技术人员和科研人员参考。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

图书在版编目(CIP)数据

炸药化学与制造/黄文尧，颜事龙编著. —北京：冶金工业出版社，2009.3

ISBN 978-7-5024-4805-9

Ⅰ.炸… Ⅱ.①黄… ②颜… Ⅲ.①炸药—合成化学 ②炸药—制造 Ⅳ.TQ560

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 019864 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
责任编辑 杨秋奎 美术编辑 张媛媛 版式设计 葛新霞
责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波
ISBN 978-7-5024-4805-9
北京兴华印刷厂印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销
2009 年 3 月第 1 版，2009 年 3 月第 1 次印刷
787mm×1092mm 1/16；21.75 印张；528 千字；335 页；1-4000 册
59.00 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)

前　言

炸药的发明起源于我国古代劳动人民四大发明之一的火药。经过2000多年的发展，尤其是近百年来，人们认识到炸药蕴藏着巨大的势能。当受到一定的外界能量作用时，炸药会发生剧烈的化学反应，并释放出大量的气体和能量，对周围的介质及物体产生强烈的破坏作用与效应。炸药已经成为现代工程爆破技术中广泛使用的特种能源，因此常被誉为“能源工业的能源、基础工业的基础”。随着军事、工程技术、采矿工业和化学工业等科学技术领域的发展，炸药的品种逐渐增加，各种物理和化学性能不断改善，业已形成军用炸药和民用炸药两大发展方向。

为了使从事弹药工程与爆炸技术专业人员更加全面系统地掌握炸药的组成、结构、性能、化学反应原理、配方设计、生产工艺和产品性能特征，本书介绍了国内外炸药新理论、新技术，涵盖了军用炸药和民用炸药的化学与制造的最新进展，对从事炸药和爆破工程研究、教学、设计和生产的技术人员而言是一本有价值的参考书，也可作为工科院校相关专业的教材或教学参考书。

全书共分12章。第1章全面介绍了军用炸药和民用炸药的历史和现状，并提出了我国工业炸药的发展方向；第2~3章简要讨论了常用单质炸药的合成化学反应过程与制造原理；第4章阐述了主要军用混合炸药的组分及其特性；第5章介绍了工业混合炸药爆炸参数的经验计算与配方设计方法；第6章分析了煤矿许用炸药设计的基本原理；第7~9章分别讨论了硝铵炸药、乳化炸药、水胶炸药的组分、配方与工艺、性能及其影响因素等内容；第10章为炸药的生产和爆破“一条龙服务”提供炸药现场混装技术；第11章简要介绍了低爆速炸药的配方设计与工艺；第12章介绍了工业炸药组分及其半成品的分析检测方法，为炸药产品质量监控提供技术保障。

本书第1、5、6、9章由颜事龙编写，第2、3、4、7、8、11、12章由黄文尧编写，第10章由王尹军编写。

编写本书时曾参考有关专著和资料，编者特别感谢这些被引用文献的作者们。编者还要衷心地感谢杨祖一教授级高级工程师对本书提出的宝贵意见和建议，感谢硕士研究生王晓光协助收录、整理了大量文献资料。

由于编者水平所限，书中有不妥之处，恳请专家和读者指正。

编　者

2009 年 2 月

高清PDF原创
www.gqpdf.com

1 概　论

炸药蕴藏着巨大的势能，当受到一定的外界能量作用时，会发生剧烈的化学反应，并释放出大量的能量，对周围的介质及物体产生强烈的破坏作用与效应，是现代工程爆破技术中广泛使用的特种能源。炸药的发明起源于我国古代劳动人民四大发明之一的火药，并随着军事、工程技术、采矿和化学工业等领域的科学技术发展，炸药的品种逐渐增加，各种物理和化学性能不断改善，形成了军用炸药和民用炸药两大发展方向。

炸药发生化学爆炸时极为迅速，并放出大量的热量和气体，由于爆炸时的化学反应进行得极快，可近似为定容绝热过程，所以爆炸产物的温度和压力都很高。当高温高压爆炸气体产物急剧膨胀时，就对周围介质做功。在爆炸的化学反应中，无论是单质炸药还是工业混合炸药，炸药反应的最佳结果都是原来的分子被破坏了，生成了新的分子，其本质是还原剂与氧化剂之间的氧化-还原反应。

炸药的用途广泛，在军事上，用来装填炮弹或直接用于摧毁各种军事目标。在生产建设方面，它广泛应用于农业、水利、交通、采矿等多种基础建设领域，对经济建设和社会进步起到了非常重要的推动作用，被誉为“能源工业的能源、基础工业的基础”。

1.1 炸药的分类与要求

高清PDF原创
www.gqpdf.com

1.1.1 炸药的分类

炸药的品种很多，根据其组成、物理化学性质和爆炸性质的不同，有不同的分类方法。但人们最关心的是按用途来分类。

炸药按用途的不同，可以分为初级炸药或起爆药（primary explosives）、猛炸药（high explosives 或 secondary explosives）、火药（powder）或发射药（propellant）、烟火剂（pyrotechnic composition）四大类。

1.1.1.1 起爆药

起爆药是在较弱外部激发能（如机械、热、电、光）的作用下，即可发生燃烧，并能迅速转变成爆轰的敏感炸药。起爆药感度高，爆轰成长期短，一般不单独使用。爆轰所产生的爆轰波，用以引爆猛炸药，所以也称初发炸药。按照组成，可分为单质起爆药、混合起爆药及复盐起爆药三类；按激发方式可分为针刺药、击发药、摩擦药及导电药等。用于装填各种起爆装置和作为爆炸装置的始发装药。

军品上常用的起爆药有雷汞、叠氮化铅、史蒂酚酸铅、特屈拉辛，以及这些药为主所组成的共沉淀药剂。民品上常用作雷管的起爆药是二硝基重氮酚。

1.1.1.2 猛炸药

猛炸药是以爆轰的形式对外界做功的一类炸药，属高能炸药。通常需要借助较强的外界作用或起爆药的作用，才能引起爆炸，故又称为次发炸药。根据其组分可分为单质炸药

和混合炸药两类。猛炸药的感度较低，爆轰成长期较长，实用时要以起爆器材引爆。但猛炸药的爆炸能量大、爆速高、爆破效应好。因此，它是爆破的主要能源。在军事上用来装填各种弹药，摧毁敌方的坚固工事和杀伤敌方的有生力量，也可用于军事工程爆破。在作民用爆破时，通常称为工业炸药（或民用炸药）。在冶金、采矿、采油、地质、土木建筑、水利、电力、交通、农林等部门都大量地使用。它是发展国民经济的重要物质之一。

对猛炸药的要求是：（1）对撞击、热、摩擦、火焰、静电放电以及各种辐射等的感度低，以利于生产、加工、运输和使用中的安全。（2）对冲击波和爆轰波作用的感度要求高，以保证易于起爆。（3）发生稳定爆轰的最小装药直径（即临界直径）要小，传爆性能要好，以保证爆轰完全、爆破效应强烈。4）装药加工性能好，适于用压装、铸装等方法装入弹体。成形后的药柱应有足够的机械强度，能承受发射时的应力，不至于产生早爆或膛炸。工业炸药中的粉状炸药，则要求流散性好，便于装入药卷中或进行机械化装药。含水炸药则要求有一定的流动性，有的要求能以泵送的形式直接装入炮孔中。（5）具有良好的爆炸做功性能，通常以威力和猛度衡量。威力是指炸药的做功能力，决定于炸药的爆热、爆容、爆速和密度等参数。猛度是指粉碎与炸药相接触介质的能力，决定于炸药的爆速、爆轰压以及装药密度等参数。（6）具有良好的物理、化学安定性和与其他物质的相容性，以保证炸药储存的稳定性与安全性。（7）原料来源广泛、制造工艺简单、价格低廉、“三废”少。

实际使用中，能满足上述要求的单质猛炸药的品种并不多，通常要与其他物质混合后才能较好地满足上述要求。所以混合炸药在实用中占有重要地位。今后，猛炸药的发展除继续探索新型单质猛炸药的合成外，还要探索适应各种新的需求发展的混合炸药。

1.1.1.3　火药

火药的主要作用是利用其燃烧时产生的气体作抛掷功，将战斗部输送到目的地。火药典型的爆炸变化形式是燃烧，常用作枪或炮弹的发射药，亦广泛应用于火工品中。常用的火药有黑火药（一般是硝酸钾 75%、木炭 15% 和硫黄 10% 的粉状混合物）、单基药（以硝化棉为主体的火药）以及双基药（以硝化甘油和硝化棉为主体的火药）。

1.1.1.4　烟火剂

烟火剂是燃烧时产生光、声、烟、色、热和气体等烟火效应的混合物，也称为烟火药。常由氧化剂、可燃剂、黏合剂及其他附加剂组成。多属于爆炸能力很低的炸药，但在实际使用时是利用其燃烧效应，种类繁多，按产生的能量分为动能、光能、热能、声能等类型。属于动能的有燃气发生剂、烟火推进剂；属于热能的有点火药、燃烧剂；属于光能的有摄影闪光剂、照明剂、曳光剂、发光信号剂、红外诱饵剂；属于声能的有模拟剂、哨音剂。还有利用燃烧产物效应的发烟剂，利用燃烧速度效应的延期药。烟火药最重要的示性数是燃速，它与装药密度及很多其他因素有关。军事上用于装填特种弹药和器材，利用不同的烟火效应以实现不同的目的。

本书重点研究猛炸药。从化学观点出发，猛炸药可以分为单质炸药和混合炸药。单质炸药是单一的爆炸化合物；而混合炸药是由两种或两种以上物质构成的爆炸混合物。猛炸药分别用于军事和生产建设之中，用于军事方面的猛炸药称为军用炸药，用于生产建设方面的猛炸药称为工业炸药。军用炸药主要包括单质炸药（如梯恩梯、奥克托今、黑索今等）及其混合物（如 A 炸药、B 炸药、C 炸药等）。工业炸药分类方法很多，如按用途分

为岩石炸药、煤矿许用炸药、露天炸药；按炸药的状态分为粉状炸药、胶状炸药、乳状炸药、塑性炸药等。以后各章节将针对具体的炸药作专门的分类介绍。

1.1.2　对炸药的要求

作为一种具有推广应用价值的炸药，一般应满足以下基本要求：（1）高能量密度物质；（2）亚稳定物质；（3）自身活化物质；（4）自供氧物质；（5）具有一定的物理和化学相容性。

1.1.2.1　对军用炸药的要求

对军用炸药来说，要求具有高密度、高能量、高稳定性。为了战备上的需要，军用炸药的储存期要求较长，一般为 20 年。军用炸药的特殊要求如下。

A　保持炸药具有良好的化学安定性

但对其化学安定性的要求各国无统一标准。例如，对于普通军用炸药，英国规定在真空安定度实验中，120℃加热 40h，每克试样放出的气体量（折合为标准状态，下同）应不超过 1mL，但规定黑索今的试验温度为 150℃，太安的试验时间为 25h。美国规定在 100℃加热 48h（从开始加热后 2h 至第 49h）每克试样放出的气体量应不超过 2mL；战斗机上空对空导弹使用的炸药在 150℃试验；耐热炸药在 260℃进行试验，放出的气体量从加热后第 20min 算起，至第 140min 为止的 120min 内，应不超过 2mL/（g·h）。所以，根据不同的用途，对炸药的安定性的要求是不同的。

B　具有良好的相容性

炸药在使用时要与包装材料接触，制造混合炸药还要与其他组分相接触，所以应对炸药的相容性进行研究。例如，三硝基甲苯（TNT）具有良好的热安定性和化学安定性，也不与重金属及其氧化物反应，但与某些高分子材料，特别是与含有甲醛的树脂和橡胶不相容，与这些高分子物质长期接触，TNT 会变质，同时使橡胶失去弹性。

C　利于装药

炸药应具有良好的加工和装药性能，能采取压装、铸装和螺旋装等方法装入弹体，且成形后的药柱应具有优良的力学性能。

D　满足不同使用条件的要求

（1）在深水中使用的炸药应具有良好的抗水性。

（2）在高温下使用的炸药应当具有良好的理化稳定性（如不发生相变等）。

（3）在高真空条件下使用的炸药应当是挥发性很低的。

（4）在低温下使用的炸药应当具有良好的低温稳定性（不发生相变、脆裂等）及良好的爆轰敏感性和传爆稳定性。

1.1.2.2　对工业炸药的要求

对工业炸药来说，由于大量用于采矿和工程爆破，应满足钝感性、可加工性、现场混装性以及经济性。随着使用目的和工作场所的不同，对炸药提出了各种要求。例如：用于坚硬岩破碎的炸药要求有很高的爆速；矿井用的炸药，特别是煤矿许用炸药，对其瓦斯安全性以及有毒气体含量要加以适当的限制；爆炸加工、焊接以及光面爆破等特殊场合使用的炸药要求低密度、低爆速，以免破坏接触面。

当军用炸药用于民用场合时，也应满足它的特殊要求，如工业雷管用的黑索今、油气

井用作爆破器材的炸药等。

显然，对于工程爆破中所使用的炸药，单质炸药难以满足可加工性、钝感性和经济性的要求，但是，由于单质炸药具有较好的起爆感度，可作为工业炸药的敏化剂，用来调节和提高炸药的爆轰感度和爆炸性能。

总的来说，对炸药的要求是原料来源广泛，生产工艺成熟、可靠、本质安全程度高，生产过程中不产生或仅产生少量“三废”，且易于实现达标排放，不增加对环境的污染，有利于生态和环境的保护，具有良好的物化稳定性，在爆炸性能方面能符合使用要求。

1.2　炸药的发展历程

1.2.1　单质炸药的发展历程

单质炸药的发展距今已有 300 多年的历史，其共同特点是在有机化合物中引入具有活性的基团，增加了化合物的活性，从而具有爆炸性。按时间顺序，单质炸药的重要发现和发明如下。

1771 年，英国 P. 沃尔夫用浓硫酸、浓硝酸处理苯酚，制得三硝基苯酚，由于其状态呈黏稠的黄色液体，酸性很强，又有浓烈的苦味，所以被命名为苦味酸。

1779 年，英国化学家霍华德（Howard）合成了雷酸汞。雷酸汞是一种起爆药，主要用于配制火帽击发药和针刺药，最早用于装填起爆管，雷管因此而得名。

1838 年，T. J. 佩卢兹首先发现棉花浸于硝酸后可爆炸，发明硝化棉炸药。

1846 年，瑞士化学家 C. F. 舍恩拜因（Schoenbein）将棉花浸于硝酸和硫酸混合液中，洗掉多余的酸液，发明出硝化纤维（nitrocellulose），代号为 NC。硝化纤维很不安定，曾多次发生火药库爆炸事故。

1846 年，意大利化学家索贝雷罗（Sobrlro）把半份甘油滴入一份硝酸和两份浓硫酸混合液中，首次制得硝化甘油（nitroglycerin），代号为 NG。

1859～1862 年，瑞典的 A. B. 诺贝尔（Nobel）和他的父亲及弟弟用“温热法”制造硝化甘油，克服了以往经常发生燃烧和爆炸事故的现象，使之能够比较安全地成批生产。

1863 年，德国化学家威尔布拉德（Wilbrand）用甲苯、硫酸、硝酸首先制得了黄色的针状固体，命名为梯恩梯（trinitrotoluene），代号为 TNT，化学名称为三硝基甲苯。梯恩梯化学稳定性很好，感度比较低，用木槌敲击，不发生爆炸，但是，如果用雷汞来引爆，梯恩梯发生爆炸放出巨大的能量，其威力逊于苦味酸，军事上广泛用于战斗部装药。

1877 年，K. H. 默滕斯首先合成了特屈儿，1906 年用作炸药。第一次世界大战期间即用来装填雷管和用作炮弹的传爆药柱。第二次世界大战中，干燥的粗制特屈儿用丙酮、苯或二氯乙烷等溶剂进行重结晶后，还作为军用混合炸药的组分。由于特屈儿的毒性较大，现已逐渐为太安、黑索今等炸药所取代。

1891 年梯恩梯实现了它的工业化生产。1902 年用它代替苦味酸装填炮弹，并成为第一次及第二次世界大战中的主要军用炸药。第一次世界大战前主要使用以苦味酸为主的易熔混合炸药，20 世纪初，苦味酸被以梯恩梯为主的混合炸药取代。在第二次世界大战中，含梯恩梯的多种混合炸药是装填各类弹药的主要炸药。与此同时，各国相继使用了特屈儿、太安、黑索今为原料的混合炸药，发展了特屈托儿、喷托莱特等熔铸混合炸药几个系

列。此外，以上述几种猛炸药为主的含铝炸药也在二战中得到应用，以黑索今为主要成分的塑性炸药及钝感黑索今在此期间均为美国军事炸药，并一直沿用至今。

1894 年，当硝化甘油炸药开始大规模生产后，人们发现，吸入其蒸气可以引起头痛，经过研究，这种物质具有强烈的扩张心脑血管的作用，用于治疗心绞痛效果明显。研究表明，硝酸酯类有机物都具有治疗心绞痛的作用，其中比较长效的是四硝酸季戊四醇酯，其俄语音译为太安，代号为 PETN，分子式为 $C(CH_2ONO_2)_4$，军方科学家产生了这样的想法，既然硝酸酯类炸药具有扩张血管的作用，那么扩张血管的药物很多都是硝酸酯，是否反过来想，这种物质是否可用来作为炸药呢？经过试验，太安炸药研制成功，该炸药威力大于黑索今，但安定性较差，需加入钝化剂即可用于装填炮弹。

1899 年，英国药物学家 G. F. 亨宁用福尔马林和氨水作用，制得了一种弱碱性的白色固体，命名为乌洛托品，分子式为 $(CH_2)_6N_4$。随后他使用各种酸处理，研究其盐的物理化学性质。当用硝酸处理时，得到水溶性较差的六元环状硝酰胺类的白色粉状晶体化合物，其分子呈六边形，所以命名为 hexogen、cyclonite，中文音译为黑索今，代号为 RDX。黑索今是当代最重要的炸药之一，它的爆炸性能仅次于奥克托今，在含能材料的发展过程中，19 世纪末期的苦味酸，20 世纪初期的梯恩梯和黑索今是三个具有里程碑意义的单质炸药。

1941 年，生产黑索今的一家化工厂发现，在黑索今中的一种杂质的含量可以决定黑索今的爆炸效果。如果这批产品中含杂质越多，产品的爆炸性能越好。经过提纯，发现产品中的杂质为含八环的黑索今的同系物，被命名为 octogen（八边形），音译为奥克托今，代号为 HMX。

可消PDF原创 www.gqpdf.com

20 世纪 50 年代奥克托今进入实用阶段。在 20 世纪 60～70 年代，国内外先后合成了耐热钝感炸药六硝基芪和耐热炸药塔柯特，还合成了一系列高能炸药，它们的爆速均超过 9.0km/s，密度达 1.95～2.0g/cm^3，现广泛用于石油射孔弹装药。

第二次世界大战后期发展的 A、B、C 三大系列炸药，在 20 世纪 50 年代后均得以系列化及标准化。在此期间，还发展了以奥克托今为主要组成的奥克托儿熔铸炸药。20 世纪 60 年代，高威力炸药体系得到完善。20 世纪 70 年代初，开始使用燃料-空气炸药，这一时期重点研制的另一类军用混合炸药是高聚物黏结炸药，并在 20 世纪 60～70 年代形成系列。70 年代后期，出现了低易损性炸药及分子间炸药。

1.2.2　工业炸药的发展历程

黑火药的发明至今已有 2000 多年的历史，而现代工业炸药的发明和大量应用不过才 100 多年，且最近 40 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。按时间顺序，工业炸药的重要发现和发明如下。

1.2.2.1　黑火药

黑火药是我国古代四大发明之一。黑火药的发明开创了人类利用炸药的新纪元。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。1627 年，奥地利首次把黑火药用于采矿。与原来的火烧法破裂矿岩比较，黑火药爆破矿岩的效果大为提高。因此，黑火药在采矿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。

1.2.2.2　代拿买特（dynamite）

硝化甘油发明以后，1865年瑞典诺贝尔（Alfred Nobel）在一次偶然的机会把硝化甘油溅到包装用的硅藻土里，发现硅藻土能吸收大约3倍于自身质量的硝化甘油，于是他将75%硝化甘油和25%硅藻土混合物作为爆炸剂投放市场。1875年，诺贝尔用活性吸附剂硝化棉取代硅藻土制得爆胶，并掺入硝酸铵等氧化剂及其他添加剂，发展成为一直沿用至今的胶质炸药。由于代拿买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。代拿买特的长期使用充分体现了对现代工业炸药发展中所建立的卓越功勋。

100多年来，代拿买特在工程爆破中发挥了巨大的作用。但代拿买特中的主要成分硝化甘油生产过程中敏感度高，有毒易引发头痛，而且成本也较高，因此需要研究降低硝化甘油敏感度的技术途径，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 Co.）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代拿买特的优点，且安全性能大为改善。例如，代拿买特的摩擦和撞击感度比该产品高4倍。

1.2.2.3　硝酸铵混合炸药

硝酸铵早在1658年就被发现，但是它的爆炸性质却在1843年才被揭示，实验发现将硝酸铵和煤的混合物加热至170℃时就可以发生强烈爆炸。但没有引起人们的重视。直到1847年前后，法国布雷斯和美国得克萨斯用船装运的硝酸铵肥料，在港口发生两起灾难性大爆炸事故，使人们认识到硝酸铵的爆炸潜能，因此，炸药工作者开始将炸药的研究注意力集中到硝酸铵炸药方面来。1867年，奥尔森（Olsson）和诺宾（Norrbein）发明了用硝酸铵和各种燃料制成的混合炸药，最终奠定了硝铵类炸药和硝甘类炸药相互竞争发展的基础。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了代拿买特炸药。

1934年美国杜邦公司在1992216号和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，并在1934～1955年间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，前苏联也使用过一种名为狄那蒙的硝铵炸药，其主要成分是硝酸铵和木粉或其他可燃物。

我国在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。

1943年底加拿大的康索利德台多矿山冶炼公司（Consolidated Mining & Smelting Co.）研究生产了普里尔（Prill）的多孔粒状硝酸铵，并在生产过程中添加少量的硅藻土作为包覆层以防止多孔粒状硝酸铵硬化结块，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3.5L柴油和36kg多孔粒状硝酸铵的配比第一次试验成功的，但直到1955年才将它作为一类炸药大规模地用于矿山爆破中。1955年美国克利夫兰-克里夫矿山公司（Consolidated 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。铵油炸药根据硝酸铵颗粒的形状不同，有粒状铵油炸药和粉状铵油炸药。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年美国在此基础上发展铵油炸药现场混装技术。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、安全等一系列优点，受到各国的普遍重视，发展极为迅速，成为大型矿山爆破中使用的主要炸药，其使用比例大致占70%左右。

1.2.2.4　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）发明含梯恩梯、铝粉的浆状炸药（美国专利2930685号）和现场混装浆状炸药（美国专利3303738号和380333号），克服了铵油炸药的抗水性差和体积威力低的缺点。浆状炸药极好的抗水性是通过以水抗水的独特思想实现的，即将水添加到含有水溶性高分子铵油炸药混合物中，水与水溶性高分子发生溶胀，交联形成凝胶体，以防止水的侵入和氧化剂的离析，而且密度较高，易沉入有水的炮孔底部。无疑，浆状炸药的精华在于打破了“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，是继代拿买特之后，工业炸药发展史上又一次重大革命。

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，称为水胶炸药。20世纪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使用。我国从1959年开始研制浆状炸药，60年代中期在矿山爆破中获得应用，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，更好地满足了露天矿山爆破作业的需要。由于乳化炸药的出现，浆状炸药在矿山中很少使用。目前，仅在高瓦斯煤矿爆破中用水胶炸药品种。

1.2.2.5　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，工艺简单，生产与使用安全性好，生产成本低，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，而受到各国工业炸药研究者的重视，并加强其理论与技术研究。

1977年，罗勃特B. 克莱（Robert B. Claly）将粒状铵油炸药与乳胶基质混合，从而发明了乳化粒状铵油炸药（又称为重铵油炸药）。

1993年，我国又成功研制出粉状乳化炸药，它兼备了粉状硝铵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。

1.3　国外工业炸药公司简介

1.3.1　挪威太诺·诺贝尔（Dyno Nobel）炸药集团公司

Nitro Nobel 公司属于挪威 Dyno Nobel 炸药集团公司在瑞典的子公司，其主要产品有代拿买特、铵油炸药、铵油炸药混装设备和乳化炸药等。

1.3.1.1　铵油炸药混装设备

A　803H 型铵油炸药混装车

803H 型铵油炸药混装车是一个完整的铵油炸药混合与装药设置，为了移动方便，它可安装在一台标准的卡车或拖车上。为保证铵油炸药混合均匀性，在混合螺旋的进口处装有一台预破碎器用来粉碎块状硝酸铵，它与燃油配料系统一起保证制得高度准确配比的铵油混合物。混制成的铵油炸药通过装药平台即有两个 Anol 型装药器装填炮孔，803H 型铵油炸药混装车的混装能力为 50kg/min，还可生产袋装铵油炸药。

B　SDA 型铵油炸药散装装药车

SDA 型铵油炸药散装装药车设计用于采石场和露天矿山。在使用现场它直接将硝酸铵和柴油混合、输送到炮孔中，标准散装装药车的运输能力为 5t、7t 或 10t 硝铵。为了公路运输安全和能在车上装不同质量的硝铵，车体分成数个分隔间，其混装能力为50 ~ 400kg/min。

C　Rocmec 2000 型遥控操作机械化井下装药车

Rocmec 2000 型遥控操作机械化井下装药车是 Nitro Nobel AB 的专家根据炸药和设备制造者及现场采矿人员的经验开发出来的。半自动的 Rocmec 2000 型装药车是一流的井下装药成套装置，尤其适用于平巷掘进装药。操作人员可在不离开司机室座位的情况下能敏捷地操纵吊杆向炮孔中装药，保证每个炮孔装药至预先确定的装药量。当装药车处于装药位置时，电-液压电源组无声地为所有机器部件运行供应动力。该车装备有铵油炸药装药器、半自动的起爆药和雷管供应系统，适应于 Nobel 非电雷管，有利于提高安全和确保每排炮孔简单、快速的连接。在防护良好的司机室，操作者每班能装 2 ~ 3 排面积为 $30m^2$ 的炮孔组。在矿山最大转弯半径内，车速高达 32km/h。

D　Anol 铵油炸药风动装药器

Anol 铵油炸药风动装药器由不锈钢制成，用压缩空气将铵油炸药装入炮孔中。它可装药的炮孔直径在 25 ~ 150mm 之间，能从各个方向将晶状铵油炸药或 50/50 的晶状和粒状铵油炸药装入炮孔中，对上向孔来说，可装药炮孔直径达 51mm，且能将粒状铵油炸药装入倾角达 30°的炮孔中。Anol 装药器的容积为 100L、150L、300L、500L 和 750L，其装药能力达 100kg/min。该装药器装备有一根清洗炮孔的排气管和一个双排料连接机构，可同时往两个炮孔装药。此外，操作者还可遥控装药。

E　Jet-Anol 铵油炸药风动装药器

Jet-Anol 铵油炸药风动装药器也由不锈钢制成，是一个兼有喷射器和压缩空气的装药器，用来装粒状铵油炸药，装药炮孔直径为 32 ~ 51mm。它能将铵油炸药装入垂直上向孔中，喷射器使得炸药颗粒高速运动，在装药炮孔中使之被击碎，牢固地留在炮孔中。Jet-Anol 装药器的容积为 100L、150L、300L、500L 和 750L。

F　Styranol 型风动装药器

在粒状铵油炸药和 Styropor 光面爆破炸药装药技术中引入 Styranol 型风动装药器是一个重大的技术进步。Styranol 型风动装药器由一个内装铵油炸药和 Styropor 光面爆破药的夹套式 Anol 压缩空气容器组成。Styranol 型风动装药器的控制装置可以均匀地混合铵油和 Styropor 光面爆破炸药。该控制装置使得 Styranol 型装药器能单独装填铵油炸药或 Styropor 光面爆破炸药，也能用来清洗炮孔。

1.3.1.2　乳化炸药现场混装系统

A　SMS 乳化炸药现场混装车

SMS 乳化炸药现场混装车包括地面站和混装车，它将来自地面站的硝铵溶液、油相材料、干硝铵、铝粉和微量组分在装药现场混制成所需配方的炸药并直接装入炮孔中。SMS 乳化炸药现场混装车可事先对 4 种不同的炸药配方进行编程，现场可改变配方。炮孔装药由 30m 长、内径为 50.8mm 的导静电的软管实现。现场混装装药时，控制盘自动调整和改变炸药的配方，并可根据需要预先设定装药量，达到后自动停止装药，并累加计数器记录当日装药量。

B　乳化炸药泵送车

乳化炸药泵送车主要装填地面站加工后的可再泵送的乳化炸药。乳化炸药泵送车包括地面站（含输送车）和装药车，它将来自地面站的可再泵送乳胶、粒状硝铵和微量组分在装药现场混制成所需配方的炸药，由泵送车将炸药直接装入炮孔。它也装备有一根 30m 长的内径为 38mm 或 50.8mm 的装药软管，再采用液压橡胶转子泵将乳胶从车上储罐通过装药软管输送至炮孔中，装药速度最高达 90.8kg/min。

C　Iremex 铵油或重铵油炸药装药车

Iremex 铵油或重铵油炸药装药车包括地面站和装药车，它将来自地面站的乳胶、燃料油、干硝铵在装药现场混制成所需配方的炸药并直接装入炮孔中。可预先对三种不同的炸药配方编程，现场可改变配方。不锈钢螺旋输送器的装药车的装药能力达 681kg/min。

1.3.2　美国奥斯汀（Austin）国际公司

Austin 国际公司的前身是 Austin 火药公司，它由 Austin 五兄弟于 1833 年创建，是美国历史最悠久的工业炸药公司之一，也是美国最大和品种最全的工业炸药公司，在美国有 24 个分厂、124 个仓库，公司总部位于美国俄亥俄州克利夫兰市。

美国 Austin 国际公司生产各种各样的炸药，包括红钻石商标有代拿买特、硝酸铵代拿买特、正牌胶质炸药、硝铵胶质炸药、半胶质炸药、许用代拿买特胶质炸药、Slurmite 和 Slurmex 浆状炸药、Coalmex 许用浆状炸药、HEF 和 Hydromite 乳化炸药、散装乳化炸药及乳化炸药和铵油炸药混装。它也是最大的铸装助爆药和导爆索生产商，还生产 Arc. star 电子起爆系统等。

红钻石 700 系列许用炸药包括三种不含硝化甘油的煤矿许用炸药配方，经美国矿业局批准用于地下煤矿爆破，其主要性能见表 1-1。

Hydromite 3000 系列乳化炸药为散装可泵送乳化炸药，密度大、抗水性好，其性能见表 1-2。

表 1-1　红钻石 700 系列许用炸药性能

商　标	密度 /g·cm⁻³	爆速 /m·s⁻¹	能　量		抗水性	爆烟等级
			/J·g⁻¹	/J·cm⁻³		
红钻石 740	1.20	3002	2748.64	3297.53	中等	1
红钻石 760	0.99	2905	2631.32	2601.99	中等	1
红钻石 770	1.22	3596	3108.98	3791.95	好	1

表 1-2　Hydromite 3000 系列乳化炸药性能

商　标	最小直径 /mm	密度 /g·cm⁻³	爆速 /m·s⁻¹	能　量		抗水性	爆烟等级
				/J·g⁻¹	/J·cm⁻³		
Hydromite 3200	89	1.28	4267	3226.30	4127.15	极好	1
Hydromite 3400	89	1.27	4542	3037.75	3858.99	极好	1
Hydromite 3600	89	1.26	4816	2958.14	3729.10	极好	1
Hydromite 3800	89	1.25	5090	2874.34	3595.02	极好	1

1.3.3　美国浆状炸药公司（SEC）

美国浆状炸药公司位于美国俄克拉荷马州俄克拉荷马市，其主要产品有：

（1）有雷管感度的炸药：

1）Detagel 连续预裂爆破产品是一种连续的有雷管感度的水胶炸药，设计用于预裂爆破和边坡控制，药卷直径为 22～76mm。Detagel 连续预裂爆破产品内部贯穿一根连续的导爆索，确保预裂爆破炸药爆速稳定。按美国矿业局分类爆烟等级属爆烟 1 级。

2）Slurran 915/916 是一种有雷管感度的水胶炸药，其药卷直径为 51～102mm，配方中铝粉含量较高，抗水性能优越，爆炸产生优越的岩石破碎效果和膨胀效应。

（2）对助爆药敏感的产品：

1）Slurran 806/805 可能是目前最有效地对助爆药敏感的炸药，其药卷直径为 57～89mm。有水炮孔中，它容易下沉，与炮孔耦合好，爆破效果好，岩石破碎程度适中。Slurran 806 是一种防水的不含硝化甘油的水胶炸药，适合各种特殊用途。

2）800 SLX 是一种不含铝粉的对助爆药敏感的水胶炸药，其药卷直径为 76mm 或更大，是一种经济适用而不降低感度的炸药。它爆炸产生的冲击波和气体体积要比铵油炸药大，因配方中含有较多的块状硝铵，故其性能价格比优越。

1.3.4　杜邦（Du Pont）公司

杜邦公司是美国历史最悠久的工业炸药公司，创建于 1804 年，2001 年已退出工业炸药市场。该公司原位于美国特拉华州威尔明顿市。

杜邦公司 1804 年开始生产黑火药，1857 年 Lammot Du Pont 在黑火药中用智利硝酸钠取代硝酸钾制得“B”爆破剂黑火药，1873 年退出黑火药的生产。杜邦公司 1880 年在新泽西州组建 Repauno 化学公司生产代拿买特，1942 年在新泽州东方试验室开始研究水胶炸

药。1957 年水胶炸药商业化，杜邦公司 1958 年开始生产大直径 Tovex 水胶炸药，1964 年在明尼苏达州 Mesabi 铁矿开始用其散装水胶炸药装药车装药，1970 年开始研发小直径 Tovex 水胶炸药，1974 年宣布逐步淘汰代拿买特，支持新品种水胶炸药 Tovex。此外，杜邦公司还生产导爆索、雷管、乳化炸药等产品，其水胶炸药性能见表 1-3。

表 1-3　杜邦公司水胶炸药

商　标	直径/mm	密　度 /g·cm^{-3}	爆　速 /m·s^{-1}	抗水性①	爆烟等级	雷管感度②
Tovex 90	25.4～38.1	0.90	4300	好	1	有
Tovex 100	25.4～44.5	1.10	4500	极好	1	有
Tovex 200	25.4～44.5	1.10	4800	极好	1	有
Tovex 300	25.4～38.1	1.02	3400③	好	3	有
Tovex 500	44.5～102	1.23	4300	极好	1	无
Tovex 650	44.5～102	1.35	4500	极好	1	无
Tovex 700	44.5～102	1.20	4800	极好	1	有
Tovex 800	44.5～102	1.20	4800	极好	1	有
Tovex T-1	25.4	—	6700	好	3	有
Tovex P	51～102	1.10	4800	极好	1	有
Tovex S	57.2 和 63.5	1.38	4800	极好	—	SSS 雷管
Tovex C	袋　装	—	—	极好	1	有
Tovex extra	102～204	1.33	5700	极好	—	无
Pourvex extra	89 和灌装	1.33	4900	极好	—	无
Drivex	38.1 和泵送	1.25	5300	极好	1	无

①抗水性随水压而变；②雷管感度随温度而变；③无约束，所有其他的有约束。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

1.3.5　美国阿特拉斯（Atlas）火药公司

美国阿特拉斯火药公司位于美国得克萨斯州达拉斯市。1969 年 6 月，该公司的 H. F. 布卢姆在美国专利 3447978 号中首次公布油包水型乳化炸药配方，1979 年 2 月该公司的 Robert S. Olney 等人在美国专利 4138281 号中公布了乳化炸药连续乳化生产工艺。此外，该公司还生产 Power AN 散装装药车，用于装填乳化炸药、铵油炸药或重铵油炸药。

1.3.6　英国 ICI 炸药集团公司

英国 ICI 炸药集团公司总部位于英国伦敦，在美国、加拿大、墨西哥、巴西、智利、澳大利亚、菲律宾、印度等国设有分公司。该公司生产的产品几乎涵盖了各种工业炸药和起爆器材，包括铵油炸药、乳化炸药、重铵油炸药、乳化炸药装药车、非电导爆管、导爆索、电雷管等。英国 ICI 炸药集团公司的 Raymond Oliver 等人 1990 年 3 月在美国专利

高清PDF原创 www.gqpdf.com

4911770 号中公布了一种乳化炸药连续乳化生产工艺，其乳化器直径为 153mm，乳化工艺技术条件见表 1-4。

表 1-4　英国 ICI 炸药集团公司连续乳化工艺技术条件

项 目 名 称	1	2	3	4	5	6
水相流量/L·min^{-1}	20	38	110	127	134	153
喷嘴型号	H25	H4	H16	H16	H16	H16
喷嘴入口直径/mm	13	19	38	38	38	38
喷嘴出口直径/mm	4.6	6.4	12.7	12.7	12.7	12.7
喷嘴锥角/(°)	61～67	63～70	67～74	67～74	67～74	67～74
水相线速度/m·s^{-1}	20	20	14.4	16.5	17.5	20
喷嘴压力/kPa	520	520	210	340	450	520
成乳最小油相量/%	2.9	3.4	4.7	4.7	4.7	4.7
微滴的平均尺寸/μm	3	3	12	9	7	5

此外，总部设在加拿大安大略省北约克市的 ICI 炸药集团公司加拿大分公司还生产 Handi-Bulk 乳化炸药装药车。该车装药量为 10t，可装直径达 100mm 的炮孔。

1.3.7　俄罗斯克里斯塔尔国家研究所

根据俄罗斯克里斯塔尔国家研究所介绍，俄罗斯工业炸药品种的特点是含梯炸药占很大比例，为 62.1%，不含梯的炸药只占 37.9%。在使用地点生产的炸药只占其炸药总量的 43.5%，其中 19.4% 为无梯粒状炸药，14.6% 为含水炸药，9.5% 为乳化炸药；而工厂生产的炸药占 56.5%，其中 14.5% 为含 TNT 粒状抗水炸药，28.2% 为含 TNT 不抗水粒状炸药，10.3% 为粉状炸药，0.8% 为安全炸药，2.7% 为无 TNT 粒状炸药。其乳化炸药性能见表 1-5。

表 1-5　非药卷装浇注乳化炸药的性能

炸药名称	炸药标记	爆热/J·g^{-1}	装药密度/g·cm^{-3}	爆速/m·s^{-1}	有毒气体量/L·kg^{-1}
格拉努洛托尔		4106.20	1.0	5000～5200	275
伊格达尼特		3854.80	0.9	2200～2700	45
波雷米特	ИМ-Н	2886.91	1.25	4900～5200	12.2
乳化炸药	ИМ-К	2903.67	1.25	4900～5200	12.4
	МТ-Н	2970.71	1.25	4900～5200	11.8
格拉内米特	30/70	3352.00	1.35	4300～5200	38
重铵油炸药	50/50	3498.65	1.40	4800～5200	36
	70/30	3645.30	1.30	3500～4000	34

此外，位于美国弗吉尼亚州的 Tread 公司，位于加拿大魁北克省蒙特利尔市的加拿大

工业有限公司（CIL）、日本油脂有限公司、西班牙的 ERT（Explosives Rio Tinto）等炸药公司也生产各种现代工业炸药产品和装药车。

1.4　国内工业炸药品种与发展趋势

高清PDF原创 www.cnki.com.cn

1.4.1　国内工业炸药的品种

2008 年我国各种工业炸药的总产量接近 300 万 t，表 1-6 给出了我国 2006～2008 年工业炸药生产总量构成。其中，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。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，我国工业炸药新产品、新技术、新工艺、新装备不断涌现，取得了世人瞩目的成就。

表 1-6　2006～2008 年我国各种工业炸药的总产量

产品名称		硝化甘油	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	2006 年	2219	743168	727462	34185	1092961	6589	2606584
	2007 年	2320	243110	1047434	39185	1632067	9583	2973699
	2008 年	1083	5649	1286998	42393	1560667	12149	2908939

1.4.2　国内工业炸药的发展趋势

随着国民经济建设的不断发展，科学技术的日新月异，对安全生产和环境保护要求的提高，以及有限资源的持续利用，对工业炸药的品种、性能、生产工艺和成本等方面提出更高的要求。下面简要介绍国内工业炸药总的发展趋势。

1.4.2.1　工业炸药生产本质安全化

（1）采取无毒无害的原材料，彻底革除对人体有害和对环境有污染的组分（如梯恩梯、硫黄等），发展无梯粉状工业硝铵炸药，淘汰铵梯（油）炸药和铵黄炸药，且原材料的成本较低，来源丰富；氧化剂一般以硝酸铵为主，可燃剂大多为复合油相材料。粉状硝铵炸药中可适量加入木粉或其他性能稳定的可燃组分。

（2）炸药的组成简单，配方设计合理。

（3）炸药的生产工艺向连续自动化方向发展，实现人机隔离操作，减少在线人数。长期以来工业炸药生产工艺十分落后，多为间断生产方式，体力劳动强度大，生产条件恶劣、生产效率不高，产品质量不稳定。近年来，我国工业炸药行业在这方面有了长足的发展，与国外发达国家的水平大大缩短，如改性铵油炸药连续制药生产线和乳化炸药连续化、自动化生产线已经普遍得到推广应用。

（4）工业炸药生产工艺向着本质安全方向发展。由于新型工业炸药生产线均为连续生产装置，生产过程中任一环节出现燃爆事故，其后果将是十分危险的，因而研究炸药生产

工艺与设备的本质安全问题尤为重要（我国工业炸药生产设备见附录）。所谓本质安全是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生产工艺和设备。本质安全的生产工艺应该是无敏感物质存在，物料之间无敏感性反应，工艺温度较低、敞口操作，工序间物料不应大量堆积、不应发生传爆、殉爆。本质安全的设备应该是自动化操作，运动部件无强烈摩擦、撞击，与物料无敏感性反应，转速低，无摩擦生热现象，具有安全连锁保护装置，应急情况有应急处置措施等。

（5）工业炸药生产过程向着可视化、电子监控方向发展。

（6）工业炸药向着大直径、低感度方向发展。

1.4.2.2　工业炸药品种系列化

工业炸药品种比较齐全，有硝化甘油炸药、铵油炸药、含水炸药及其他炸药。其物理状态有粉状、含水、粉状与含水炸药的混合物，能量水平上配套，可以满足不同场合、不同岩石、不同地质条件工程爆破的需要，已经形成系列化产品。如膨化硝铵炸药就有如下系列产品：岩石膨化硝铵炸药、岩石膨化铵油炸药、2 号煤矿许用抗水（非抗水）膨化硝铵炸药、3 号煤矿许用抗水（非抗水）膨化硝铵炸药、不同爆速的膨化硝铵震源药柱、高威力膨化硝铵炸药、低爆速膨化硝铵炸药和抗水岩石膨化硝铵炸药等。

1.4.2.3　现场混装炸药现代化

（1）现场混装炸药将氧化剂和可燃剂一边混合，一边装填炮孔，大大简化了生产和使用过程，提高了工作效率，简化了炸药危险品的储存和运输环节，大幅度节约了包装费和运输成本，降低了爆破成本，特别是乳胶远程配送系统与重铵油炸药现场机械化装药的优越性尤为突出。

（2）在用户的场地范围内只需存放非爆炸性原材料或半成品，而无需储存炸药，以减少储存费用和降低危险性。

（3）与包装产品不同，散装产品的炮孔装填流畅均匀，不会发生像手工装药出现卡孔现象。

（4）装药效率高（大直径炮孔为 200 ~ 300kg/min，地下中小直径炮孔为 15 ~ 160kg/min），因而炮孔装药填塞时间短，可提高爆破作业的效率。在台阶爆破作业中还可实行预装药，减少爆破次数，增加钻孔、铲装机械的作业时间，提高其安全性。

（5）与包装产品相比，散装产品与炮孔有很好的耦合性，提高了炸药的能量利用率，能扩大爆破孔网参数，从而降低钻孔费用。

（6）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要求，故在技术上具有灵活性。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

2 合成单质炸药的主要反应与硝化工艺

合成单质炸药及其他含能化合物常用硝化反应、缩合反应、叠氮化反应、间接硝化反应等有机反应，而应用最为广泛的是硝化反应。

2.1 硝化反应

硝化反应是指向有机化合物分子内引入硝基的反应，根据有机化合物被硝化的基团不同，可分为C—硝化、N—硝化及O—硝化，分别形成三类单质炸药，即硝基化合物、硝胺及硝酸酯，三类硝化反应的通式可用反应式（2-1）~反应式（2-3）表示。

$$\begin{array}{c} | \\ -\mathrm{CH}- \\ | \end{array} + \mathrm{HNO_3} \longrightarrow \begin{array}{c} | \\ -\mathrm{C}- \\ | \end{array}\mathrm{NO_2} + \mathrm{H_2O} \tag{2-1}$$

$$\begin{array}{c} \\ >\mathrm{NH} \\ \\ \end{array} + \mathrm{HNO_3} \longrightarrow \begin{array}{c} \\ >\mathrm{N}- \\ \\ \end{array}\mathrm{NO_2} + \mathrm{H_2O} \tag{2-2}$$

$$\begin{array}{c} | \\ -\mathrm{C}- \\ | \end{array}\mathrm{OH} + \mathrm{HNO_3} \longrightarrow \begin{array}{c} | \\ -\mathrm{C}- \\ | \end{array}\mathrm{ONO_2} + \mathrm{H_2O} \tag{2-3}$$

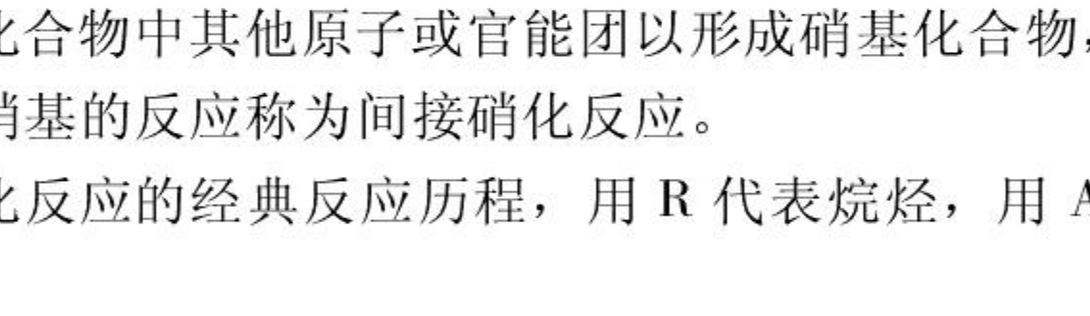
硝化反应分为直接硝化和间接硝化，以硝基取代化合物中氢原子的硝化反应称为直接硝化，当用硝基置换化合物中其他原子或官能团以形成硝基化合物，或通过氧化、加成等反应向化合物中引入硝基的反应称为间接硝化反应。

下面介绍三种硝化反应的经典反应历程，用R代表烷烃，用Ar代表芳烃，用RX代表卤化烷烃。

2.1.1 C—硝化

C—硝化，特别是芳烃的C—硝化，是单质炸药合成和生产中最重要的有机反应之一。直接C—硝化系以硝基取代碳上的氢原子，有离子型和自由基型两类。绝大多数芳烃的C—硝化为正离子反应历程。以硝硫混酸为硝化剂时，其历程可用反应式（2-4）表示。烷烃、环烷烃及烯烃的C—硝化则多为自由基反应历程，以硝酸为硝化剂的烷烃C—硝化历程见反应式（2-5）。

$$\mathrm{HNO_3} + 2\mathrm{H_2SO_4} \rightleftharpoons \mathrm{NO_2^+} + \mathrm{H_3O^+} + 2\mathrm{HSO_4^-}$$



（2-4）

$$\mathrm{HNO_3} \longrightarrow \bullet\mathrm{OH} + \bullet\mathrm{NO_2}$$

$$3\mathrm{RH} + \mathrm{HNO_3} \longrightarrow 3\mathrm{R}\bullet + 2\mathrm{H_2O} + \mathrm{NO}$$

$$RH + \cdot OH \longrightarrow R\cdot + 2H_2O$$

$$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow RNO_2$$

$$R\cdot + HNO_3 \longrightarrow RNO_2 + \cdot OH \qquad (2\text{-}5)$$

高清PDF原创 www.gqpdf.com

芳烃的C—硝化系双分子芳香族亲电取代反应，为两步过程。第一步是硝化试剂（NO_2^+）进攻基质芳环，形成极活泼的芳烃正离子（也称δ配合物或Wheland中间体），第二步是正离子脱除离去基团（如质子）而形成稳定的C—硝基化合物。

2.1.2　N—硝化

N—硝化是用于合成和制造硝胺炸药的有机反应。直接N—硝化是以硝基取代氮上氢原子，系硝化试剂对氮的亲电进攻，多为离子型反应历程。当以硝酸为硝化剂时，可用反应式（2-6）表示。

$$HNO_3 + H^+ \rightleftharpoons H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O$$

$$RNHR' + NO_2^+ \rightleftharpoons \begin{matrix} \cdots \\ RNR' \\ \cdots \\ \ddot{A}\cdot \end{matrix}\begin{matrix} NO_2 \\ + \\ | \\ H \end{matrix}\begin{matrix} \ddot{Y} \\ // \\ \in \end{matrix} \xrightarrow{B} RN(NO_2)R' + BH \qquad (2\text{-}6)$$

N—硝化还有一种亚硝酸催化反应历程（也属于离子型），此历程是先亚硝化而后氧化硝化，见反应式（2-7）。

$$ArH + NO^+ \rightleftharpoons \begin{matrix} \cdots \\ Ar \\ \ddot{A}\cdot \end{matrix}\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ NO \end{matrix}\begin{matrix} \ddot{Y}^+ \\ // \\ \in \end{matrix} \xrightarrow{-H^+} ArNO \xrightarrow{HNO_3} ArNO_2 + HNO_2 \qquad (2\text{-}7)$$

在合成和生产一些很重要的硝胺类炸药（如黑索今、奥克托今、六硝基六氮杂异伍兹烷等）时，虽然也是形成N—NO_2，但并不是以NO_2^+直接取代基质中的氢，即不是发生N—H键的断裂，而是发生C—N键的断裂形成N—NO_2的，这种N—硝化常称为硝解。在炸药合成中最初定义的硝解，是指R_2NCH_2R（叔胺）型化合物与硝化剂作用，在C—N键断裂和形成硝胺的同时，还生成醇，后者又被酯化为相应的硝酸酯的这一类反应，见反应式（2-8）。

$$R_2NCH_2R' + HONO_2 \longrightarrow R_2NNO_2 + HOCH_2R' \xrightarrow{NO_2^+} O_2NOCH_2R' \qquad (2\text{-}8)$$

但上述反应有时也不生成醇，而由NO_3^-作用于游离的烷基正离子生成硝酸酯，见反应式（2-9）。

$$R_2NCH_2R' + HONO_2 \longrightarrow R_2NNO_2 + {}^+CH_2R' \xrightarrow{NO_3^-} O_2NOCH_2R' \qquad (2\text{-}9)$$

由乌洛托品制造黑索今和奥克托今时，都遵循上述硝解历程。

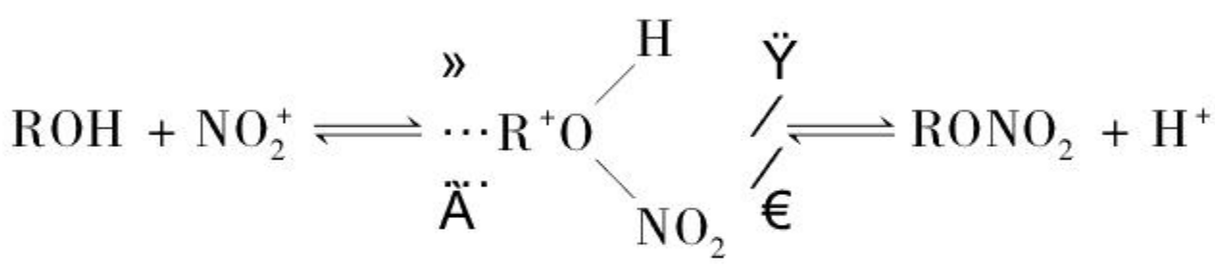
后来，硝解反应的范围又得到进一步扩展，即凡不是通过N—H键断裂发生N—硝化

而形成硝胺的反应，即使不生成副产物硝酸酯，也均称为硝解。例如由 $RNCl_2$ 发生 N—Cl 键断裂而生成硝胺 $RNHNO_2$，由 R_2NCOR' 发生 C—N 键断裂而生成 R_2NNO_2 及 $R'CO_2H$ 等都是硝解反应。上述第二种硝解的典型例子有：由 1,3,5,7-四乙酰基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷或由 1,5-二乙酰基-3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷合成奥克托今，由六乙酰基六氮杂异伍兹烷（HAIW）合成六硝基六氮杂异伍兹烷等。

N—硝化与芳烃的 C—硝化都是两步离子型反应历程，但与芳烃的 C—硝化不同，N—硝化的第二步（脱质子）为慢步（速控步），所以胺类的硝化反应不宜在酸度过高的介质中进行。

2.1.3　O—硝化

O—硝化是取代醇羟基中的氢原子形成硝酸酯的有机反应，即酯化反应。O—硝化是硝化试剂对醇中羟基氧的亲电进攻，也多是离子型历程。当以硝酸为硝化剂时，历程如反应式（2-10）。

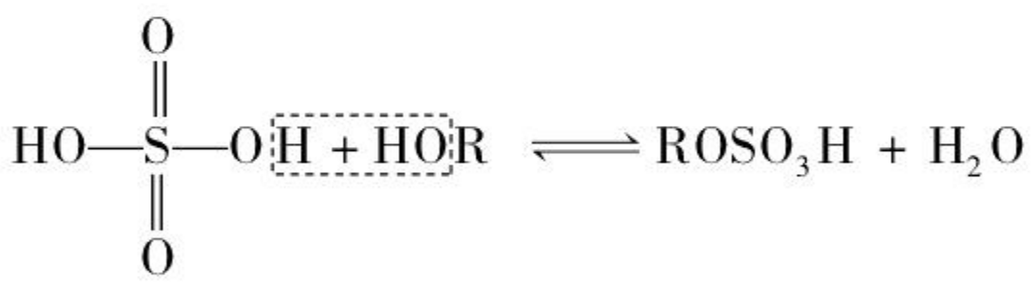


$$ROH + NO_2^+ \rightleftharpoons \cdots R^+O(H)(NO_2) \rightleftharpoons RONO_2 + H^+ \qquad (2\text{-}10)$$

高清PDF原创 www.gqpdf.com

上述反应历程是酰氧键断裂而不是烷氧键断裂，即醇羟基中的氢被硝酰基（NO_2）取代，而不是醇中的羟基被硝酰氧基（ONO_2）所取代，是用含 ^{18}O 的醇进行 O—硝化证明的。至于 O—硝化的离子型历程，则已为反应的动力学结果所支持。

如果合成硝酸酯时，先将醇溶于硫酸中，随后再用硝酸或硝硫混酸硝化，则其反应历程是先生成硫酸酯，后者再在硝化时发生酯交换反应生成硝酸酯，而硫酸对醇的酯化则是烷氧键断裂历程，见反应式（2-11）。



$$HO{-}S(=O)_2{-}O{-}H + HOR \rightleftharpoons ROSO_3H + H_2O$$

$$ROSO_3H + HNO_3 \rightleftharpoons RONO_2 + H_2SO_4 \qquad (2\text{-}11)$$

当醇的 O—硝化在硝酸或硝硫混酸中进行时，NO_2^+ 对伯醇的进攻速度极快，为零级反应（如用 65% 的硝酸硝化甲醇）；对仲醇的进攻速度较低，为一级反应；而用 98% 硝酸硝化季戊四醇则为二级反应。

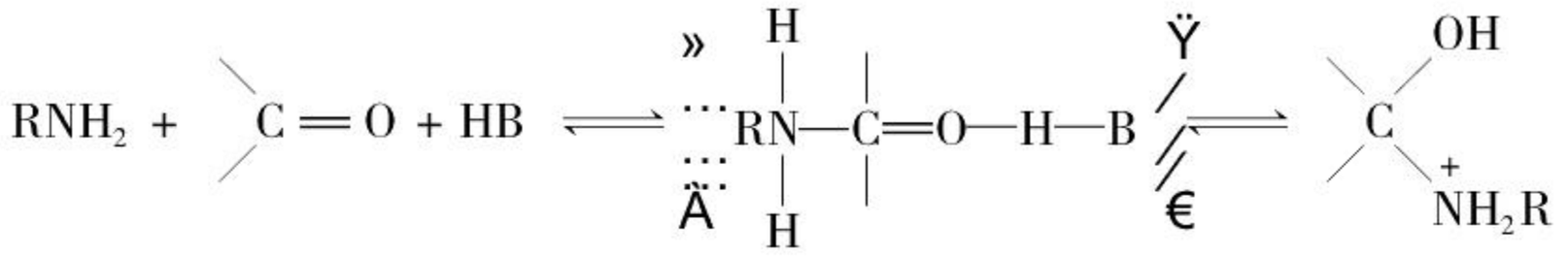
醇的 O—硝化是可逆的，伴随有水解的逆反应，且硫酸能加速硝酸酯的水解。但在大多数情况下，酯的水解速度比醇的酯化速度低得多。O—硝化通常以发烟硝酸（如季戊四醇）或硝硫混酸（如丙三醇）为硝化试剂。由于 O—硝化常伴随有氧化反应，所以应尽量降低硝化酸中的二氧化氮浓度。当以硝硫混酸硝化醇类时，要选择合理的混酸组成。

2.2　醛胺缩合反应

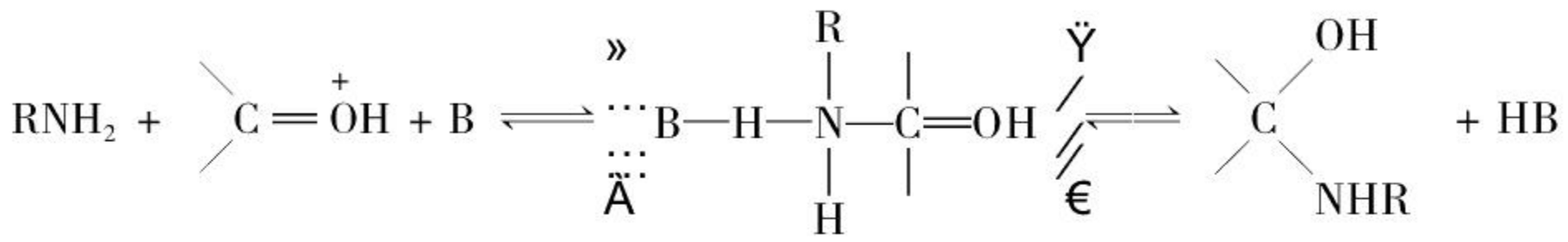
醛胺缩合反应是用于构成 C—N 键和合成含能化合物非爆炸性母体的一类非常重要的反应，如制造黑索今和奥克托今的六亚甲基四胺（乌洛托品）就是氨与甲醛的缩合产物，

六硝基六氮杂异伍兹烷的母体六苄基六氮杂异伍兹烷则是由苄胺与乙二醛缩合而成的。

醛胺缩合通常是一个两步反应，第一步是胺作为亲核试剂对醛中碳基的亲核加成，第二步是脱水。加成反应是在酸或碱催化作用下进行的，且为可逆反应，生成物是甲醇胺，可分别用反应式（2-12）（酸催化）或反应式（2-13）（碱催化）表示。

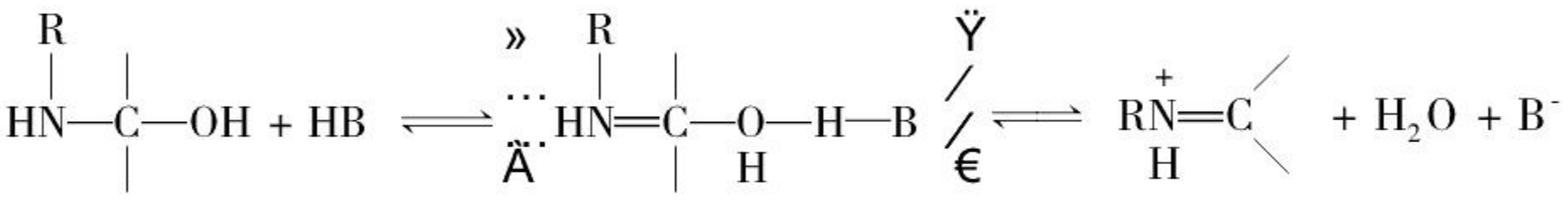


（2-12）

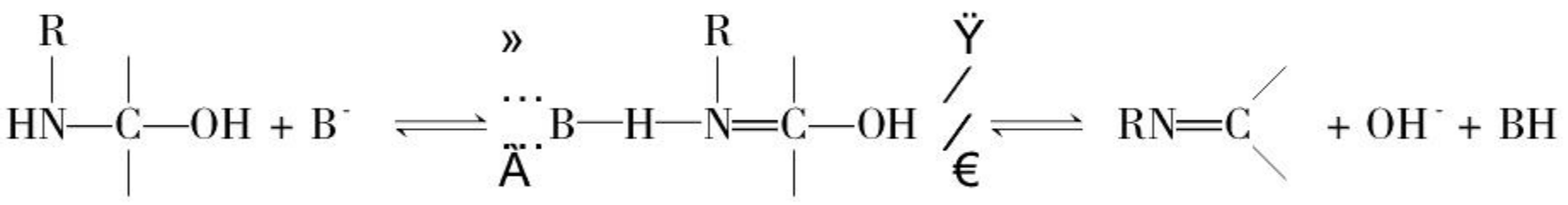


（2-13）

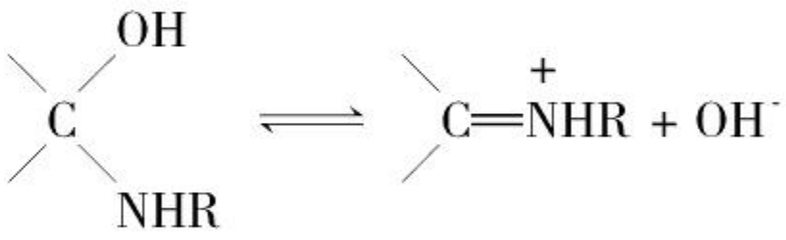
甲醇胺的脱水可在酸或碱催化下，也可在无催化剂作用下进行，可分别用反应式（2-14）（酸催化）、反应式（2-15）（碱催化）或反应式（2-16）（无催化）表示。



（2-14）



（2-15）



（2-16）

影响醛胺缩合反应的主要因素有醛和胺的结构、溶剂、立体化学等。醛与伯胺进行可逆缩合时，得到含 C ═N 键的 Schiff 碱，而与仲胺及叔胺反应，通常得不到 Schiff 碱形式的化合物。具有 α-碳原子的羰基化合物与仲胺反应时，有时可得到烯胺。氨水与甲醛或乙二醛反应时，得到乌洛托品和联二环化合物。脂肪族伯胺与甲醛缩合脱水，可生成三嗪类化合物，而乙二胺与甲醛或乙二醛在无外来酸、碱作用下的反应产物是多环化合物。

2.3　间接硝化反应

除了上述硝基取代有机化合物中的 H 原子的直接硝化外，有时也用 NO_2^+ 置换化合物中其他原子或官能团以形成硝基化合物，或通过氧化、加成等反应向化合物中引入硝基，这种方法称为间接硝化反应。

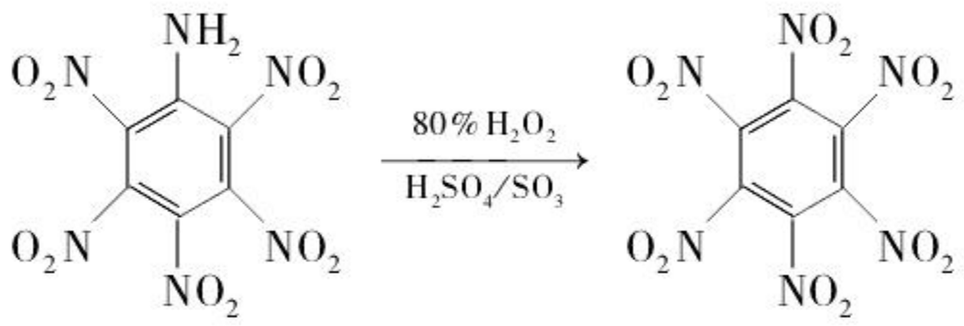
2.3.1　氧化反应

采用适当的氧化剂可将芳香胺、脂肪胺、亚硝基化合物、亚硝胺等氧化为相应的硝基

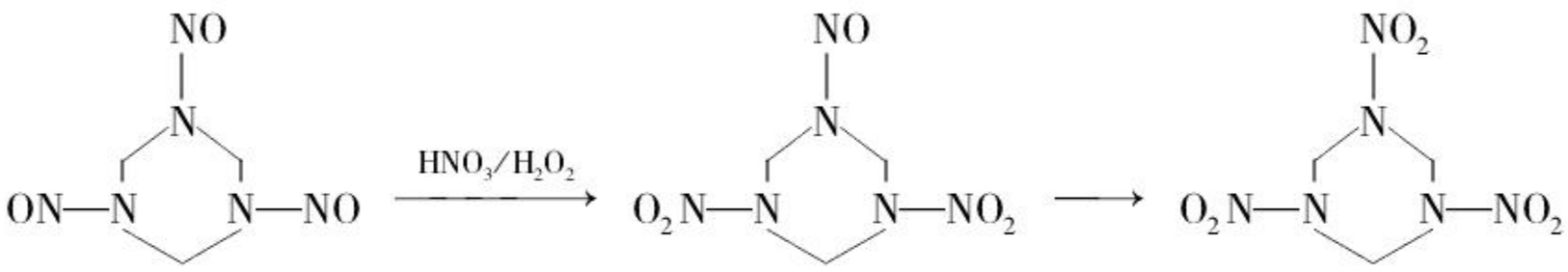
化合物，以合成一些较难合成的多硝基化合物。

常用的氧化剂有过氧化氢、高锰酸钾、重铬酸、次氯酸盐、臭氧、硝酸和三氧化铬，以及它们的混合物等。

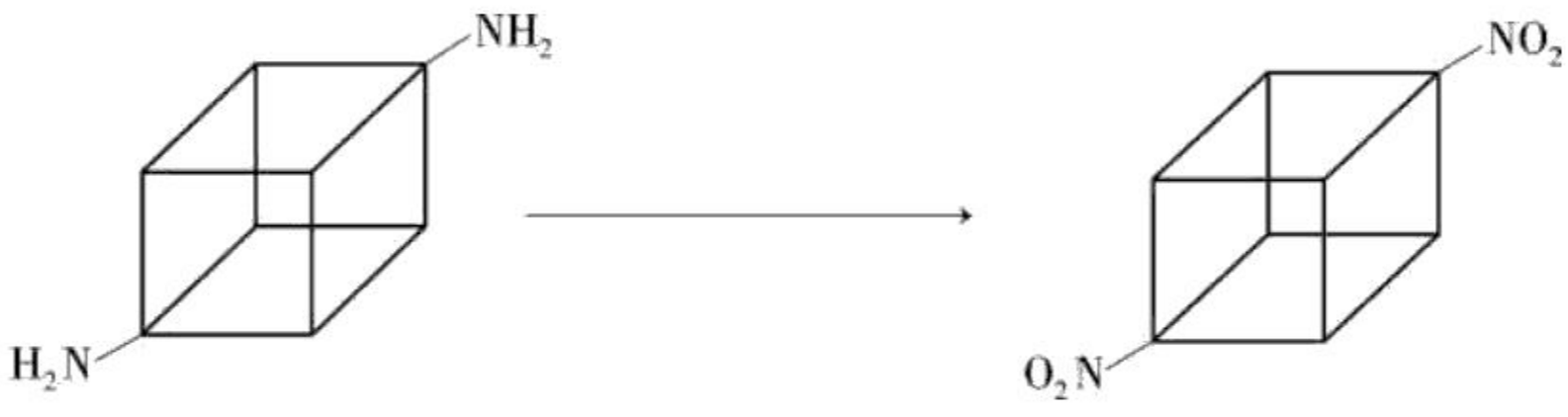
氧化反应在炸药合成上的实例颇多。具代表性的有：以80%的过氧化氢和发烟硫酸氧化五硝基苯胺合成六硝基苯［反应式（2-17）］；用硝酸和过氧化氢氧化1,3,5-三亚硝基-1,3,5三氮杂环己烷为黑索今［反应式（2-18）］；用间氯过苯甲酸将二氨基立方烷氧化为二硝基立方烷［反应式（2-19）］等。



（2-17）



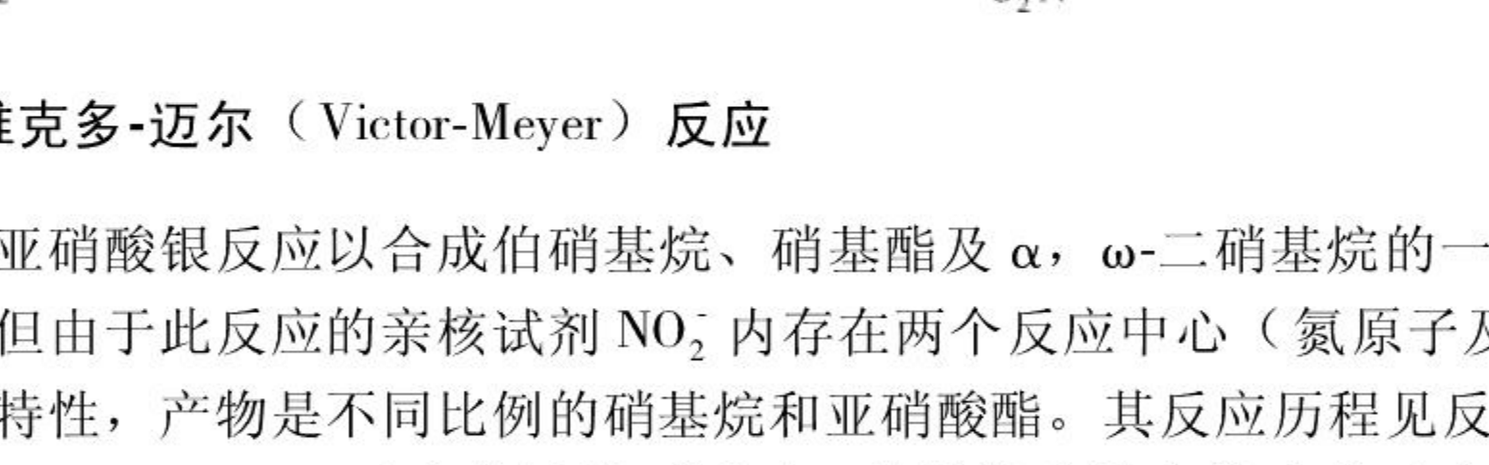
（2-18）



（2-19）

2.3.2　维克多-迈尔（Victor-Meyer）反应

卤代烷与亚硝酸银反应以合成伯硝基烷、硝基酯及α，ω-二硝基烷的一个方法，为亲核取代反应。但由于此反应的亲核试剂 NO_2^- 内存在两个反应中心（氮原子及氧原子），故具有双位反应特性，产物是不同比例的硝基烷和亚硝酸酯。其反应历程见反应式（2-20）。该反应式表明，Victor-Meyer反应的历程不同于一般的脂肪族亲核取代反应，而是经过既具有单分子亲核取代反应（SN1）特征，又具有双分子亲核取代反应（SN2）特征的过渡态。



（2-20）

以溴代烷或碘代烷为基质，通过Victor-Meyer反应已合成出一些芳香族和脂肪族伯硝基化合物（如 $CH_3C_6H_4CH_2NO_2$、$O_2NC_6H_4NO_2$、$C_8H_{17}NO_2$），硝基酯（如 $CH_3CH(NO_2)CO_2C_2H_5$），α，ω-二硝基烷（如 $O_2N(CH_2)_nNO_2$）。但Victor-Meyer反应不宜用于合成仲及叔硝基烷。

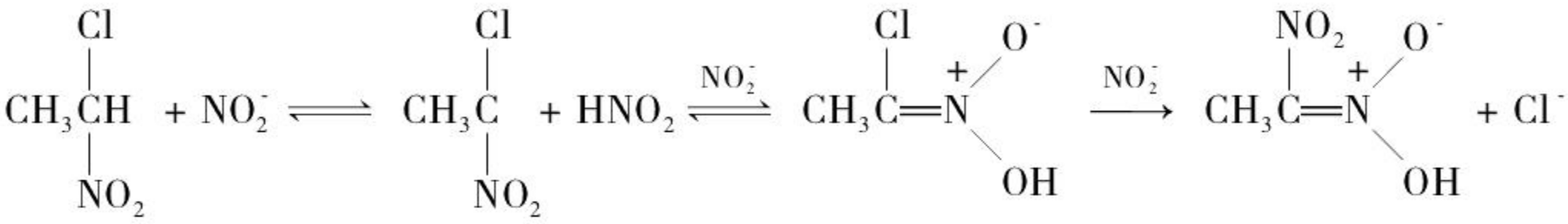
后来，Victor-Meyer 反应被改进，采用亚硝酸钠代替亚硝酸银，并采用偶极非质子溶剂为反应介质，令烷基取代优先发生在氮原子上，因而减少了生成亚硝酸酯的副反应，使产物中硝基化合物的得率大为提高。

2.3.3　特米尔（Ter-Meer）反应

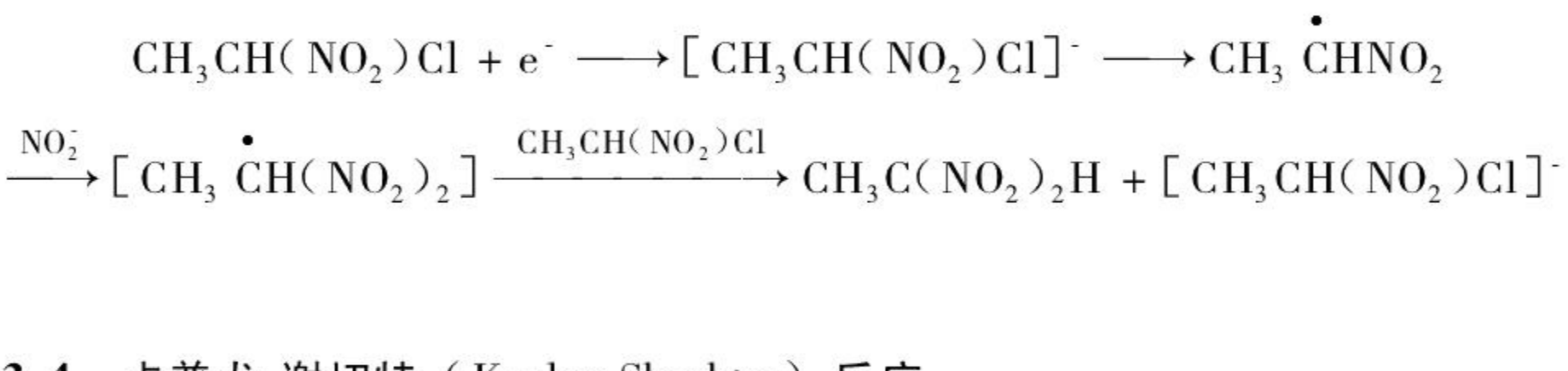
在碱性介质中，用 NO_2^- 取代 1-硝基-1-卤代烷中的卤素以合成偕二硝基化合物的一个方法，也为亲核取代反应，其历程见反应式（2-21）。

上述历程说明，卤代硝基烷在其中的卤素被置换前，先异构化为酸式，再发生 NO_2^- 取代卤素的反应。而要使反应顺利进行，系统中应有氮羰酸（—NOOH）存在。

后来，有人对 Ter-Meer 反应提出了一个如反应式（2-22）所表示的自由基阴离子历程。



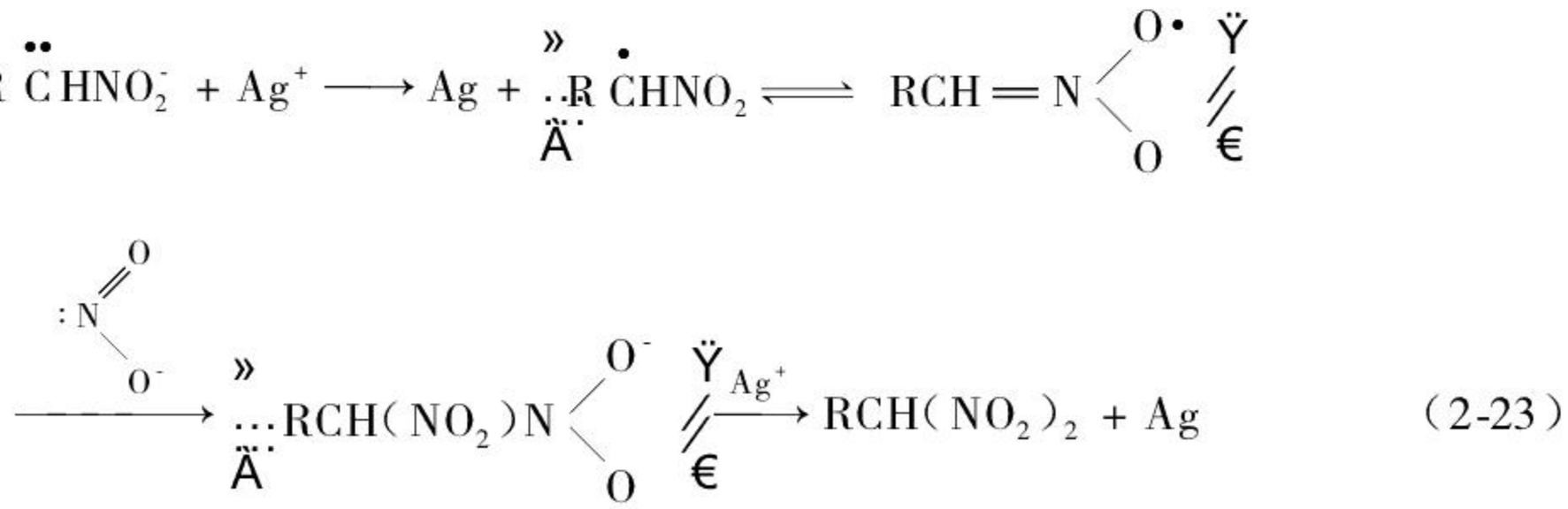
（2-21）



（2-22）

2.3.4　卡普龙-谢切特（Kaplan-Shechter）反应

在碱性或中性介质中，伯或仲硝基化合物的盐与硝酸银、亚硝酸钠反应以制备偕二硝基化合物的一个方法，特别适用于由有位阻的化合物合成仲偕二硝基化合物。此反应由氧化-还原过程组成，与电解反应类似，遵循自由基反应历程［反应式（2-23）］。



（2-23）

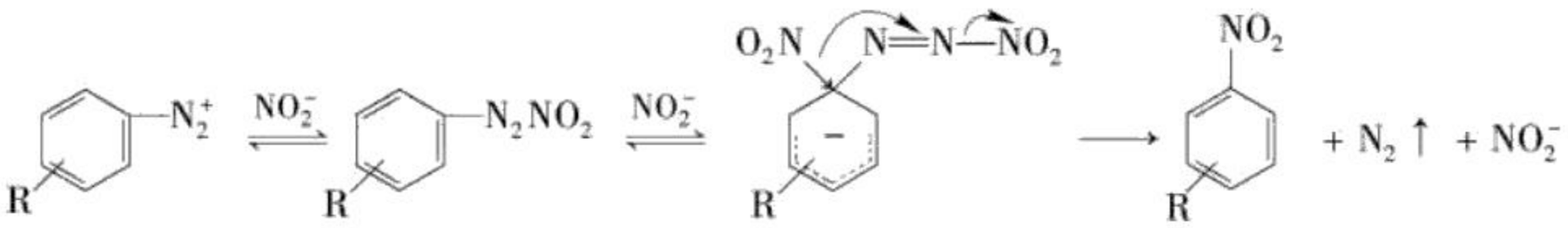
式中　R——烷基或苯基。

Kaplan-Shechter 已用于合成很多偕二硝基化合物，得率可达 60% ~90% 。

2.3.5　桑德迈尔（Sandmeyer）反应

桑德迈尔反应是将芳香族伯胺转化为重氮盐，后者再与亚硝酸钠进行脱氮反应以生成

硝基化合物的方法。在无催化剂存在下，苯系重氮盐与亚硝酸钠的反应历程见反应式（2-24）。



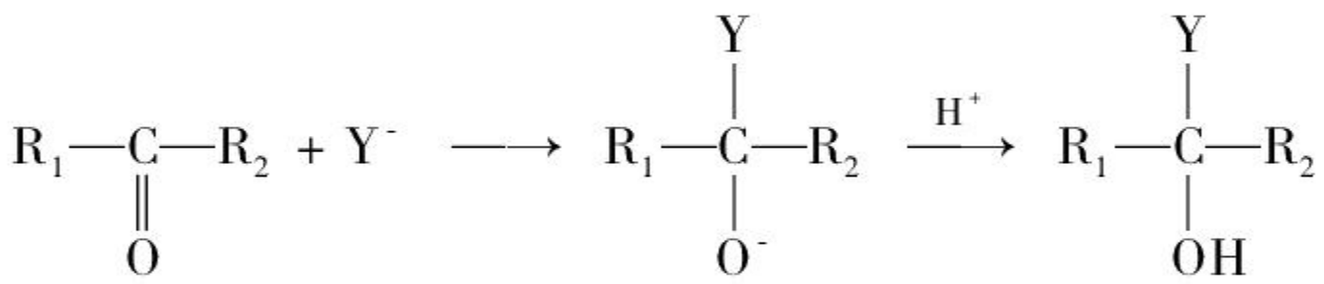
（2-24）

这是一个两步过程。首先是重氮盐与 NO_2^- 形成不稳定的中间化合物——重氮亚硝酸酯，后者继续与第二个 NO_2^- 作用，发生芳香环上的双分子亲核取代而生成硝基化合物。

Sandmeyer 反应已用于由邻硝基苯胺合成邻二硝基苯，由 3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑合成 1-烷基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑，由 1,4-二氨基萘合成 1,4-二硝基萘等，最高得率可达 90%。

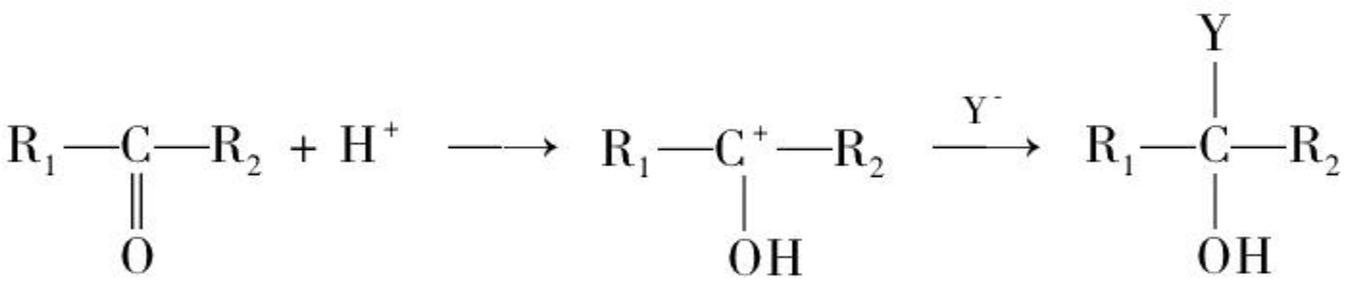
2.3.6　亨利（Henry）反应

亨利反应是硝基烷与醛或酮反应制备硝基醇的方法。它属于亲核试剂（硝基烷）对羰基加成反应，在碱性介质和酸性介质的反应历程分别见反应式（2-25）及式（2-26）。



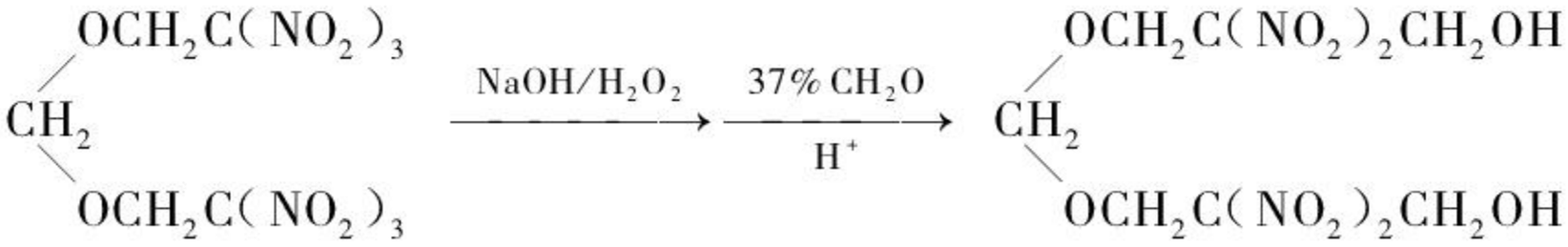
（2-25）

式中的 Y^- 代表亲核试剂。



（2-26）

由双（2,2,2-三硝基乙基）缩甲醛制备 2,2,8,8-四硝基-4,6-二氧-1,9-壬二醇，即 Henry反应的一个实例［反应式（2-27）］。



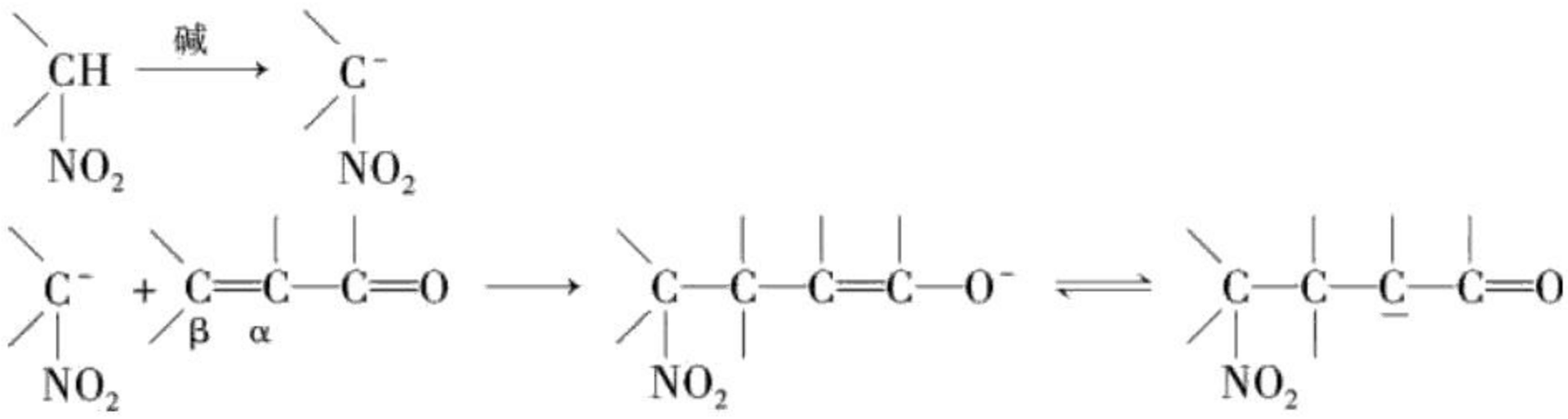
（2-27）

2.3.7　迈克尔（Michael）反应

含活泼氢化合物（亲核试剂）与含活泼双键的共轭体系（不饱和化合物）的加成反应，也称为共轭加成反应。使硝基烷与 α，β-不饱和酮（醛、酯、腈）、不饱和砜、不饱和酰胺或硝基烯烃反应，通过 Michael 反应已合成了一系列多硝基化合物。

Michael 反应在碱催化作用下进行，碱试剂从含活泼氢化合物中夺取质子而形成碳阴离子，后者则作为亲核试剂加成至不饱和化合物双键的 β 碳原子上，生成烯醇式阴离子，烯醇再互变异构。其历程可用反应式（2-28）表示。

高清PDF获取 www.gapdf.com



（2-28）

2.4　硝化剂

硝化剂的通式为 $NO_2—X$，它可产生有效的硝化试剂 NO_2^+。根据 X 离去的难易程度，各硝化剂的硝化活性次序为 $NO_2^+ > NO_2—OH_2^+ > NO_2—Cl > NO_2—NO_3 > NO_2—OCOCH_3 > NO_2—OH > NO_2—OCH_3$。现在硝化剂的范围已大大扩展。

在炸药生产中，真正的硝化剂主要是硝酸。实际采用的常常是硝酸和各种质子酸（如硫酸、发烟硫酸、氢氟酸、氟硫酸等）、有机酸（及其酸酐）以及各种刘易斯酸的混合物。

2.4.1　硝酸

在炸药制备中，硝酸用于硝化高活性的芳香族化合物（如芳胺、酚类）、脂肪烃（如烷烃、炔烃）、胺（如六亚甲基四胺）、醇（如季戊四醇）等。工业上较少用硝酸硝化一般的芳香族化合物，这是因为硝酸的硝化能力较弱，硝化生成的水易将硝酸稀释，需使用大大过量的硝酸；另外，硝酸的强氧化性及腐蚀性也是它作为硝化剂的缺点。然而硝酸硝化工艺简单，酸度较低，不易使被硝化物质子化，故特别适用于碱性化合物的硝化。

在高浓度硝酸中存在着硝鎓离子 NO_2^+，在无水硝酸中，约有 3% 的硝酸将按反应式（2-29）解离。

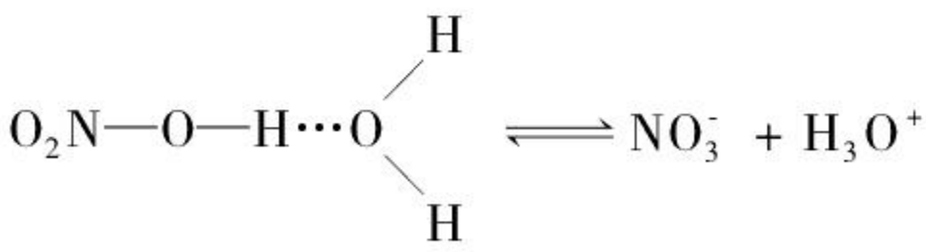
$$HNO_3 + HNO_3 \overset{\text{快}}{\rightleftharpoons} H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

$$H_2NO_3^+ + HNO_3 \overset{\text{慢}}{\rightleftharpoons} NO_2^+ + H_3O^+ + NO_3^-$$

总反应式

$$3HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2NO_3^- \qquad (2\text{-}29)$$

在硝酸水溶液中，非电离的硝酸氢键水缔合物和 NO_3^- 间存在着反应式（2-30）所示的平衡。



（2-30）

所以，高浓度硝酸中的硝化试剂应当是 NO_2^+ 或其载体。且同位素技术证明，即使硝酸浓度低于 70%，其中尚含有 NO_2^+。甚至还有人认为，在相当稀的硝酸中，也仍有可能存在 NO_2^+ 或其载体，但稀硝酸生成 NO_2^+ 的方式可能与高浓度硝酸不同。不过，在浓度 25% 以下的硝酸水溶液中硝化某些高活性的被硝化物（如苯酚及苯胺），可能遵循亚硝化-氧化

高清PDF原创 www.gqpdf.com

机理［反应式（2-31）］。

$$ArH + HNO_2 \longrightarrow ArNO + H_2O$$

$$ArNO + HNO_3 \longrightarrow ArNO_2 + HNO_2 \qquad (2\text{-}31)$$

硝酸中常存在亚硝鎓离子（NO^+），它也是一种亲电试剂。另外，硝酸易分解形成氮氧化物，其中的二氧化氮可引起自由基硝化反应。

硝酸既是硝化剂，也是强氧化剂，酸的浓度越高，硝化能力越强，而氧化能力则相对减弱，反之亦然。提高硝化温度，硝化速度增高，但氧化副反应也加剧。

2.4.2 硝酸与硫酸的混合物

硝硫混酸是实验室及工业上应用最广泛、最重要的硝化剂，用于硝化多种基质。硝硫混酸作为硝化剂具有如下优点：（1）硝化能力强；（2）硫酸能与氮氧化物作用生成亚硝基硫酸，故可减少氮氧化物引起的副反应；（3）硫酸比热容较大，不致引起反应温度剧升；（4）可减少硝酸的用量，提高硝酸的利用率；（5）对设备的腐蚀性比硝酸低；（6）价廉。但硝硫混酸不适于胺类等碱性化合物的硝化。此外，没有一个简单的方法可将稀硫酸中的水全部除去。

在硝酸中加入硫酸，硝化试剂 NO_2^+ 的浓度显著提高，因而可大大提高硝化能力。

在硝硫混酸中，按反应式（2-32）的反应形成 NO_2^+。

$$H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2NO_3^+$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons H_2O + NO_2^+$$

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

总反应式

$$2H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \qquad (2\text{-}32)$$

高清PDF原创 www.gqpdf.com

当无水混酸中的硝酸浓度在 12% 以下时，其中的硝酸几乎全部解离为 NO_2^+。如果混酸中硝酸浓度再增高，硝酸解离为 NO_2^+ 的比例下降。当混酸中硝酸与硫酸的物质的量比一定时，酸中 NO_2^+ 的浓度随水含量的增高而降低。如混酸中水含量大于 50%，则不论硝酸与硫酸的比例如何，光谱技术已检测不出酸中 NO_2^+ 的存在。但动力学方法证明，用含水高达 60% 的硝硫混酸硝化苯甲醚时，硝化试剂仍可能是 NO_2^+。

在硝硫混酸中，有时也采用一部分发烟硫酸，这种硝化剂含有游离的三氧化硫，即为硫酸-三氧化硫-硝酸体系，是负水混酸，它们的硝化能力高于含水或无水混酸，而且可防止某些硝化产物在含水混酸中分解。

在发烟硫酸中存在反应式（2-33）所示的平衡：

$$H_2SO_4 + SO_3 \rightleftharpoons H_2S_2O_7 \qquad (2\text{-}33)$$

而硝酸则与焦硫酸按反应式（2-34）生成 NO_2^+：

$$HNO_3 + 2H_2S_2O_7 \rightleftharpoons NO_2^+ + HS_2O_7^- + 2H_2SO_4$$

$$HNO_3 + HS_2O_7^- \rightleftharpoons NO_2^+ + 2HSO_4^- \qquad (2\text{-}34)$$

硝化反应生成的水又与三氧化硫按反应式（2-35）结合生成硫酸，使反应体系处于无水状态：

$$SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 \qquad (2\text{-}35)$$

2.4.3　硝酸与乙酸或乙酸酐的混合物

硝酸与乙酸的混合物可使硝化反应在均相条件下进行，便于研究硝化历程。硝酸与乙酸可按反应式（2-36）反应：

$$HNO_3 + CH_3COOH \rightleftharpoons NO_3^- + CH_3COOH_2^+$$

$$CH_3COOH_2^+ \rightleftharpoons CH_3CO^+ + H_2O \qquad (2\text{-}36)$$

因此，向硝酸中加入乙酸会降低体系中 NO_2^+ 的浓度，减弱体系的硝化能力，但却能硝化芳烃支链。例如，用硝酸与乙酸的混合物硝化甲苯，在适当条件下可生成相当量的苯基硝基甲烷。

硝酸与乙酸酐的混合物是一种具有较大实用意义的硝化剂，用于硝化芳香族化合物时可提高邻位产物比例，且特别适用于硝化胺类以制备硝胺（如黑索今及奥克托今）。硝酸与乙酸酐的反应为：

当硝酸浓度小于 50% 时：

$$HNO_3 + (CH_3CO)_2O \rightleftharpoons CH_3COONO_2 + CH_3COOH$$

当硝酸浓度为 50% ~82.5% 时：

$$HNO_3 + CH_3COONO_2 \rightleftharpoons CH_3COOH + N_2O_5$$

当硝酸浓度大于 82.5% 时：

$$2CH_3COONO_2 \rightleftharpoons N_2O_5 + (CH_3CO)_2O$$

$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2^+ — NO_3^- \qquad (2\text{-}37)$$

另据分析，在硝酸与乙酸酐的混合物中存在乙酰硝酸酯、质子化的乙酰硝酸酯、共轭硝酐分子和硝鎓离子及硝酸，其硝化进攻试剂应视具体情况而论，如硝酸酐与硝酸之间的比例、被硝化物的性质、反应的条件等。

光谱分析证明，硝酸与乙酸酐混合物中硝酸质量分数达 0.579 时开始产生 NO_2^+，达到 0.876 时 NO_2^+ 浓度达最大值。

2.4.4　硝鎓盐

硝鎓盐的通式是 $NO_2^+A^-$（A^- 为 BF_4^-，PF_6^-，ClO_4^- 等）。最重要的硝鎓盐是四氟硼酸硝鎓盐（$NO_2^+BF_4^-$），它是将无水氢氟酸加到溶于硝基甲烷或二氯乙烷等溶剂的硝酸中，然后用三氟化硼将溶液饱和制得的，见反应式（2-38）。

$$HNO_3 + HF + BF_3 \longrightarrow NO_2^+BF_4^- + BF_3 \cdot H_2O \qquad (2\text{-}38)$$

$NO_2^+BF_4^-$ 是无色晶体，极易吸潮，相当稳定，高于 170℃ 才分解。在高温下可长期储存。

硝鎓盐作为硝化剂时进攻试剂仍为 NO_2^+ 或其离子对。硝鎓盐具有很强的硝化能力，反应通常在无水溶剂（如环丁砜、乙腈、硝基甲烷等）中进行，可用于硝化芳香族化合物和

脂肪族化合物，也能与醇反应生成硝酸酯，但用于硝化带碱性基团的芳香族化合物时效果不佳，硝化芳胺时只生成硝胺。

硝鎓盐本身不易发生复杂的化学反应，因此适宜用于研究硝化历程，这也是目前硝鎓盐的主要应用领域，它大大加深了人们对芳香族化合物亲电硝化历程的认识。近年来，硝鎓盐的用途正在稳步增长，有人认为它将成为一种广泛使用的硝化剂。

2.4.4.1 用于硝化芳烃

$NO_2^+BF_4^-$ 特别适用于硝化含有易水解基团的芳香族化合物，例如腈、酰卤和酯。以 $NO_2^+BF_4^-$ 为硝化剂时，常以环丁砜为溶剂，也可用硝基甲烷为溶剂。硝化活性芳烃时，温度为 -20℃至室温，反应时间为 5～10min。硝化不活泼的芳烃时，需较高的温度和较长的时间，且宜在强酸性溶液（如 CF_3SO_3H、FSO_3H、HF、H_2SO_4）中进行，此时硝化得率甚高。如基质过量，二硝化产物很少。

$NO_2^+BF_4^-$ 在很多溶剂中的溶解度很有限，这大大限制了它的作用。但 $NO_2^+PF_6^-$ 的溶解度比 $NO_2^+BF_4^-$ 大得多，然而其原料 PF_5 不易得到。

$NO_2^+CF_3SO_3^-$ 用于选择性非均相硝化甲苯（一硝化及二硝化），得率可达 98%。如硝化温度为 -110～60℃，间硝基甲苯生成量仅为 0.2%～0.5%。

如在强酸（FSO_3H）中进行硝化，硝鎓盐的硝化能力可进一步提高，甚至可将苯硝化为均三硝基苯，且得率甚高。例如，用 $NO_2^+BF_4^-$ 在 FSO_3H 中硝化间二硝基苯，在 150℃下反应 3h，可制得纯的 1，3，5-三硝基苯，得率达 50%。

硝鎓盐也广泛用于硝化杂环芳香族化合物。

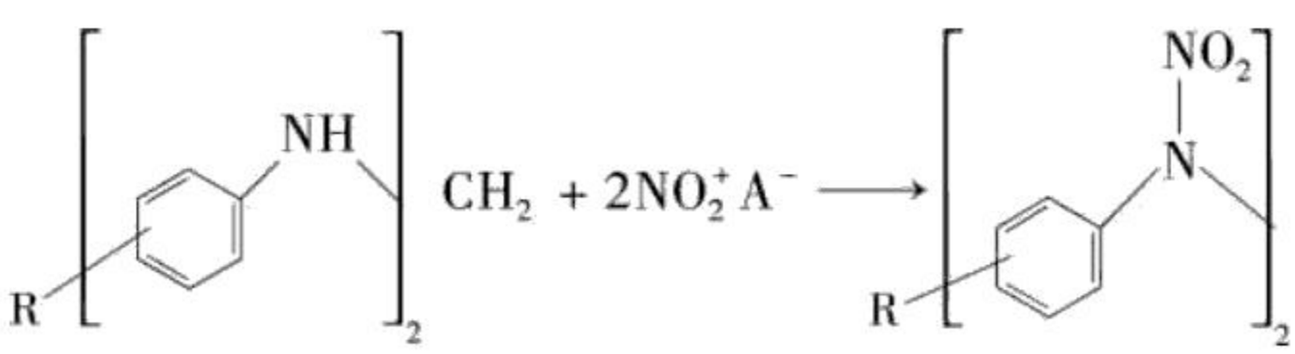
2.4.4.2 用于 N—硝化

在环丁砜或二氧化硫溶液中用 $NO_2^+BF_4^-$ 硝化伯胺及仲胺，可生成硝胺，见反应式（2-39）。

$$2R_2NH + NO_2^+BF_4^- \longrightarrow R_2{-}NO_2 + R_2NH \cdot HBF_4 \qquad (2\text{-}39)$$

中等至低碱度的胺，可在乙腈和乙酸乙酯中被 $NO_2^+BF_4^-$ 硝化为相应的 N—硝胺，得率为 87%～98%。高碱度的胺，被 $NO_2^+BF_4^-$ 硝化时，$NO_2^+BF_4^-$ 被还原为 $NO^+BF_4^-$，同时生成亚硝胺。脂肪-芳香胺也可用硝鎓盐顺利硝化，且采用低酸度的介质可避免 N—硝基重排为 C—硝基。

芳香族的亚甲基二胺能被硝鎓盐硝化为 N，N-二芳基亚甲基二硝胺，且得率甚高，见反应式（2-40）。



(2-40)

伯硝胺（或它们的盐）与 $NO_2^+BF_4^-$ 其他硝鎓盐反应可方便地生成 N，N-二硝胺，见反应式（2-41）。

$$RN(NO_2)X + NO_2^+A^- \longrightarrow RN(NO_2)_2 + X^+A^- \qquad (2\text{-}41)$$

用硝鎓盐硝化二烷基酰胺可制得相应的硝胺，反应可在 20℃下于乙腈中进行，得率达

90%，见反应式（2-42）。

$$R_2NCOR' + NO_2^+BF_4^- \longrightarrow R_2N{-}NO_2 + R'CO^+BF_4^- \qquad (2\text{-}42)$$

由 N—烷基硝酰胺与 $NO_2^+BF_4^-$ 反应可高得率地制得烷基-N，N-二硝胺，见反应式（2-43）。

$$RN(NO_2)COR' + NO_2^+BF_4^- \longrightarrow RN(NO_2)_2 + R'CO^+BF_4^- \qquad (2\text{-}43)$$

2.4.5　其他硝化剂

可用的其他硝化剂分别有：

（1）以其他质子酸为催化剂的硝酸硝化剂，如硝酸-氟化氢-三氟化硼，硝酸-三氟甲基磺酸，硝酸-氟磺酸，硝酸-固体酸等。

（2）以刘易斯（Lewis）酸为催化剂的硝化剂，如硝酰卤-Lewis 酸，氮氧化物-Lewis 酸，烷基硝酸酯-Lewis 酸等。

（3）氮的氧化物，如 NO_2 和 N_2O_4，N_2O_3，N_2O_5。

（4）含金属催化剂的硝化剂。

这些硝化剂大多尚未获得工业应用，但由于各有特点而适用于一些特殊的硝化场合。

高清PDF原创 www.pdf.com

2.5　硝化工艺

硝化工艺按操作方式可分为间断法及连续法，按物料的物态可分为气相硝化、气-液相硝化及液相硝化，液相硝化按物料间的互溶性又可分为均相硝化及非均相硝化。在炸药生产中，连续液相硝化工艺是最常见的。

2.5.1　液相硝化工艺

很多芳香族化合物的工业硝化都属于液相硝化，且多为两相反应，其中一相是无机相（酸相），另一相是有机相（油相）。前者是有机物（被硝化物和硝化产物）在酸中的饱和溶液，后者是酸（硝酸、硫酸）在有机相中的饱和溶液。在两相硝化系统中，大部分硝基化合物存在于有机相中，而水存在于酸相中，硝化主要在两相界面或靠近两相界面的酸相中进行，因此被硝化物及硝化产物都要发生相转移，所以硝化速度不仅受化学反应动力学控制，而且受两相间的传质过程控制。

2.5.1.1　芳烃间断液相硝化工艺

间断硝化时，通常是先往硝化器中加入全部被硝化物（或硝化剂），再缓慢加入硝化剂（或被硝化物），通过调节加料速度和通入的冷却水量维持硝化温度。加料后，都需提高硝化温度并保温一定时间以便硝化完全，随后将硝化物与硝化剂分离，硝化物经洗涤并精制为成品，硝化剂经处理后循环使用。

间断硝化时，反应物和产物浓度及反应速度均随时间而变化，但在理想混合条件下，整个反应器内各处物料的浓度在同一时间是相同的，反应速度也一样。此外，间断硝化通常是分段进行的，各段只完成部分硝化，然后分离出中间产品，再用硝化能力更强的硝化剂进行下一步硝化。

间断硝化停工、开工方便，但操作麻烦，生产能力低，操作费用高，副反应多，产品

质量不够均匀，又不易实现自动和集中控制，且生产安全性差。间断硝化目前只用于小规模的生产中。

2.5.1.2 芳烃连续液相硝化工艺

随着自动化技术的发展，连续硝化工艺在很多炸药生产中得到了广泛的应用。与间断硝化工艺相比，连续硝化工艺的反应器容积小，操作安全，操作费用低，硝化条件能较好地控制。

连续硝化常以多个立罐式硝化器串联，硝化物料的流动方式有并流式、逆流式、混合式三种。并流时，原料连续加入第一个硝化器（也可在后面的硝化器中补加原料），溢流物料依次通过以后的硝化器，产品由最后一个硝化器流入分离装置，再分离为产品及废酸。这种流动方式适于硝化速度适中的均相硝化。逆流时，两种互溶性不大的原料分别自反应系统的两端加入反应器，物料在分离器中分离为两相后相向逆流，产品自最后一个分离器分出，废酸则自第一个分离器分出，见图 2-1。逆流时，未硝化物与较稀的酸接触，而已部分硝化的化合物与较浓的酸接触，这是合理的。这种流动方式适于反应速度较低且能形成两相的非均相反应系统。

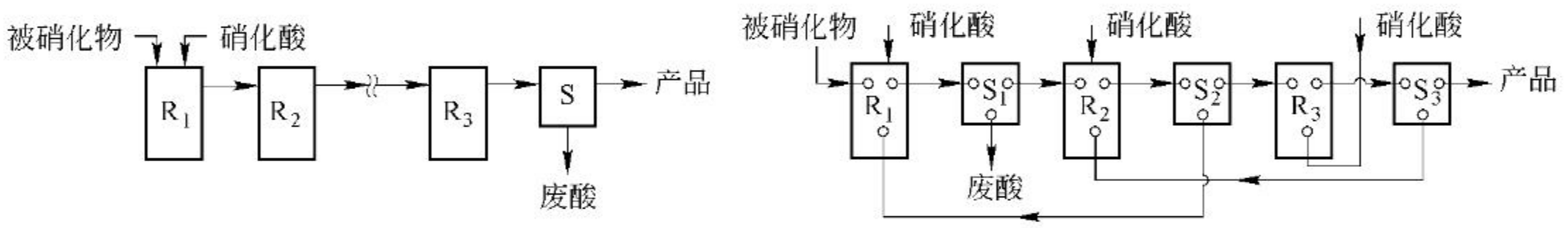


图 2-1 连续立罐式硝化系统

a—并流式；*b*—逆流式

R—反应器；S—分离器

采用管式反应器连续硝化时，原料混合后用泵从管的一端送入，以保证物料在管内呈现湍流，在管内完成反应后，产品由管的另一端流出后进入分离器分离。在稳态操作和管内物料呈活塞流时，管内各点物料组成是物料流经管长的函数，而与时间无关。对非均相反应，管内物料应保持高度湍流，以保持良好的乳化状态。乳化液流出管式反应器后分离为酸相及有机相，一部分酸可用泵通过热交换器再循环使用，但有机相是很少循环反应的。

高清PDF原创 www.gapdf.com

管式硝化器也可串联使用，使硝化器串联装置可用于制备三硝基甲苯，方法是在第一个硝化器中于 10s 内完成全部一硝化及大部分二硝化，而在第二个硝化器中于 2～6min 内完成三硝化。管式连续硝化也已用于生产硝化甘油。

采用单个的管式硝化器或串联的管式硝化器以连续法制备一硝基苯及一硝基甲苯时，被硝化物只微过量，硝化在绝热下于 80～120℃和稍高于大气压的压力（防止物料蒸发）条件下进行，酸相中的硝酸几乎全部用于反应，而反应后的硫酸采用真空蒸发器回收后循环使用。物料在硝化器中的停留时间仅 0.1～1.2min，产物含副产物极微。

2.5.1.3 链烷烃液相硝化工艺

液态链烷烃可采用液相硝化，反应主要按自由基历程进行。对于非极性的链烷烃，高度离子化的混酸不是有效的硝化剂，常用的硝化剂是单一的硝酸（60%～70%）和二氧化

氮。

硝酸硝化时，硝化试剂是具有自由基性质的二氧化氮，适宜的硝化温度为 100 ~ 200℃。由于温度较低，所以被硝化物的碳链很少断裂。硝化压力为 0.4 ~ 20MPa，以使原料和产物处于液态，并使硝化副产物溶于液相。以硝酸为硝化剂的液相硝化存在两液相，因此搅拌是非常重要的。如硝化压力过低，则可能同时存在液相及气相。

采用二氧化氮为硝化剂时，反应过程中生成硝酸，硝酸也起部分硝化作用。若反应系统中存在脱水剂（如无水硫酸铜），则可防止硝酸生成。常压下以二氧化氮硝化烷烃时反应时间长，转化率低，因此常令反应在加压下进行，并适当提高反应温度，以缩短反应时间，提高转化率。

对大多数链烷烃的液相硝化，如采用管式硝化器，物料停留时间为 1 ~ 4min，通过一次反应只有 10% ~ 20% 的硝化剂转化为硝基烷。

2.5.2　气相硝化工艺

气相硝化（以硝酸蒸气或二氧化氮为硝化剂）是目前工艺上用于制造碳原子数不超过 3 个的一硝基烷烃的方法。气相硝化也可用于制造多碳链一硝基烷烃，但此时碳链发生断裂，使产品成分过于复杂，分离困难。气相硝化通常在高温及适当压力下进行，以使被硝化物、硝化剂及产物的混合物处于气态。气相硝化得率和每次反应的转化率都不高，为了提高原料利用率，通常是将反应后的气体冷却后循环使用。

以 50% ~ 60% 硝酸为硝化剂时，硝化温度多为 350 ~ 450℃，压力为 0.7 ~ 1.5MPa，硝化时间仅 0.1 ~ 0.5s，但转化率只有 20% ~ 40%（丁烷硝化）。硝化时还生成醛（特别是甲醛）、一氧化碳、二氧化碳、水、低级烷烃、烯烃和少量的醇和酮。一般来说，被硝化烷烃的相对分子质量增大，转化率提高。

以二氧化氮为硝化剂时，硝化温度为 200 ~ 450℃，压力为 0.7 ~ 1.5MPa，反应时间为 0.5 ~ 240s。转化率低于以硝酸为硝化剂的气相硝化，如硝化丙烷时仅 27%。

2.5.3　绿色硝化工艺

绿色硝化工艺是指对环境无害或能防止环境污染的硝化工艺，这种工艺能降低或消除传统硝化工艺中有害物质的使用和产生，它能通过减少硝化过程内在的危害而使硝化工艺具有可持续的发展性。

现在工业上采用的硝化工艺主要是硝硫混酸硝化工艺，硝化用酸需经处理再循环使用，这一处理过程的复杂性丝毫不亚于硝化本身，更重要的是处理过程中对环境造成很大的污染，特别是对大气的酸雾污染。改进酸的处理工艺，虽然可使污染减轻，但仍然是不可避免的。

以 N_2O_5 为硝化剂的硝化新工艺，与常规的硝硫混酸硝化工艺相比，具有选择性高、氧化副反应少、硝化温度低、硝化速率快、产品质量好、对环境污染轻等优点，被称为“绿色硝化工艺”，它有望用于硝化棉、硝化甘油、梯恩梯、黑索今及奥克托今的制造中。这种硝化技术的关键是工业制备 N_2O_5 及 N_2O_4，并降低其成本。

N_2O_5 可用化学法或电解法制备，属于化学法的有 N_2O_4 臭氧氧化法和硝酸与五氧化二磷脱水法，属于电解法的有 N_2O_4 硝酸溶液电解法和硝酸电解脱水法。其中硝酸电解脱水

法工艺较简单，过程易于控制，电流效率高，产品质量好，是国外最新的工业制备 N_2O_5 的方法。

俄罗斯已采用 N_2O_5-HNO_3 为硝化剂制备了含氮量接近最高值（14.0% ~14.1%）的硝化棉，工艺过程在常压和适中的温度下进行，设备配置简单，产品的物理力学性能也得到改善。后处理只需水洗和水煮洗几次。且废酸成分单一，可以回收利用。

国内有关单位用 N_2O_5-HNO_3 对精制棉分别进行了气相硝化和液相硝化的试验研究，可制得各种含氮量的硝化棉，最高含氮量在 13.8% 以上。气相硝化的废酸处理十分简单，产品后处理极为简便。

采用 N_2O_5-HNO_3 作硝化剂来改造目前的硝化棉生产工艺，可实现生产过程自动控制，硝化剂组分在线检测，全面提高硝化棉的质量和生产安全性，降低生产成本。

我国以 N_2O_5-HNO_3 为硝化剂，硝解乌洛托品与脲，成功地制得了 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己酮-2（RDX 酮）。硝化剂为 20% 的 N_2O_5-HNO_3 溶液，乌洛托品与 N_2O_5 的物质的量比为 1∶1.5，反应温度为 5 ~20℃，反应时间为 40min，产品熔点 183 ~184℃（文献值为 184℃），产品得率 120%（以 1mol 乌洛托品生成 1mol RDX 酮为基计算）。该工艺不仅极大地提高了过程的安全程度，且产品得率高，质量好，废酸的主要成分是稀硝酸，通过蒸馏浓缩得到的发烟硝酸可重新使用，对环境基本无污染。

2.6　影响芳烃液相硝化反应的主要因素

2.6.1　温度

温度升高，硝化反应速度增高（氧化副反应也加剧），硝化产物在酸相中的溶解度加大（这有利于在邻近两相界面的酸相中的硝化反应），物料黏度下降，扩散系数增高（这有利于传质）。另外，温度还影响两相界面的表面张力，因而改变两相相面面积，进而改变两相间的传质阻力。还有，因为生成 NO_2^+ 的可逆反应基本上是平衡反应，所以酸相中 NO_2^+ 及其他离子的浓度也与温度有关。

最清晰PDF原创 www.gqpdf.com

尽管温度对硝基进入芳香核中位置的影响比磺化小得多，但从安全和产品纯度考虑，维持硝化温度稳定仍是十分重要的。而且，温度宜尽可能低。特别是在基质尚未被硝化，或只有一小部分被硝化的反应初期。

因为硝化反应都是放热反应，而炸药生产中的硝化混合物及硝化产物大多具有爆炸性或燃烧性，当硝化温度失控时，硝化反应速度和副反应速度增加，释放热量增多，从而又促使温度和反应速度增高，其结果可能会导致燃烧甚至爆炸。

温度的安全极限取决于被硝化物的化学结构，例如将二硝基甲苯硝化成三硝基甲苯，将酚硝化成苦味酸时，温度接近或超过 120℃ 是危险的；将二甲基苯胺硝化成特屈儿时，温度不宜超过 80℃；间醇类的 O—硝化则应在接近或低于室温下进行。

稳定操作的连续硝化机，单位时间内的传热量是恒定的。但对间歇操作的硝化机，即使某段时间内的加料量不变，其传热量也不是固定的，因为硝化机内物料的组成会随时间变化。所以，为了保持硝化机物料温度比较恒定，应当调节加料速度。例如，在硝化反应的初期，酸的浓度高，硝化速度较快，稀释热也较大，故此时加料速度宜稍慢，随后则可适当加快，至反应末期又应放慢，因为此时酸的硝化能力已较低。

2.6.2　搅拌速度

硝化反应时，搅拌具有如下作用：

（1）搅拌不仅使两相间的界面增大，还可以使所形成的新界面间被硝化物的浓度梯度增大，有利于传质的进行，即被硝化物传递至混酸相的速度增加，以增大两相硝化的反应速度。

（2）硝化作用具有高度的放热性，而两相硝化是在界面附近和混酸相中进行的反应，因此，硝化的热效应也就高度集中，在这些地方易引起局部过热而温度剧升，以致副反应剧烈，搅拌可以加速热的分散和传递，以使产品较纯和得率提高。

（3）搅拌还可以提高传热系数，利于散热，使反应能平稳地进行。

前已述及，生产炸药的液相硝化过程，多为两相反应。两相反应的物理过程是加入的反应物被溶解，在相内或边界层内反应后，产物被转移出来，新的反应物又被溶解进去，如此不断循环，直到反应结束。以混酸硝化二硝基甲苯制造三硝基甲苯为例，二硝基甲苯与混酸接触以后，一部分二硝基甲苯溶入混酸中，一部分混酸（其成分与酸相的成分不同）溶入有机相中，构成两相。二硝基甲苯在酸相中被硝化成三硝苯甲苯，酸相中三硝基甲苯量超过溶解度以后，就转入有机相。由于发生了反应，酸相中二硝基甲苯的浓度降低，有机相中的二硝基甲苯再转移到酸相中去。有机相中的情况与此相似，只是反应产物不同，因为有机相中进行的主要是氧化副反应。

在两相液相硝化中，为了促进两相间的平衡，有利于两相的混合及两相间的物理传递过程，减少传质阻力，加速物料在分散相与连续相间的传质过程，对立罐式硝化机必须采用适当形式和相当强度的搅拌，才能保证必需的硝化速度。

另外，大多数硝化主要在酸相中进行，酸相中的反应速度比有机相中高很多，强烈的搅拌可使硝化器内的物料乳化，使物料能通过很大的两相界面进行扩散，使两相均达到饱和，从而提高反应速度。而不良的搅拌使界面减小，容易导致硝化速度过低和硝化过程不均匀，形成所谓的死角。未硝化的或没有充分硝化的物料积聚也是导致事故的一个原因。

搅拌强度还影响传热速度。因为在槽式反应器中，反应混合物的给热系数与其雷诺准数有关，增强搅拌能增大给热系数。而且，硝化初期的搅拌应该特别加强，此时反应最剧烈，放出的热量最多。反应初期两个液相的密度差大，两相的混合比硝化后期困难。

两相硝化的硝化速度受化学因素及物理因素影响，对同一硝化基质前者主要取决于硝化温度及硝化物料组成，后者则主要取决于两相间的传质情况。对于化学反应速度很低的硝化体系，硝化速度常为化学反应控制；对于化学反应速度很高的硝化体系，硝化速度常为传质过程控制或同时为化学反应与传质过程两者控制。有时，加快搅拌速度或采取其他加速传质过程的措施，可使硝化由传质控制转化为化学反应控制。例如，用硝硫混酸硝化甲苯时，在一定条件下增强搅拌，硝化速度增加，但当搅拌强度超过一定限度后，改变搅拌速度对硝化速度不再有明显影响，因为此时的硝化速度系为化学反应控制。

2.6.3　硝化酸组成及相比

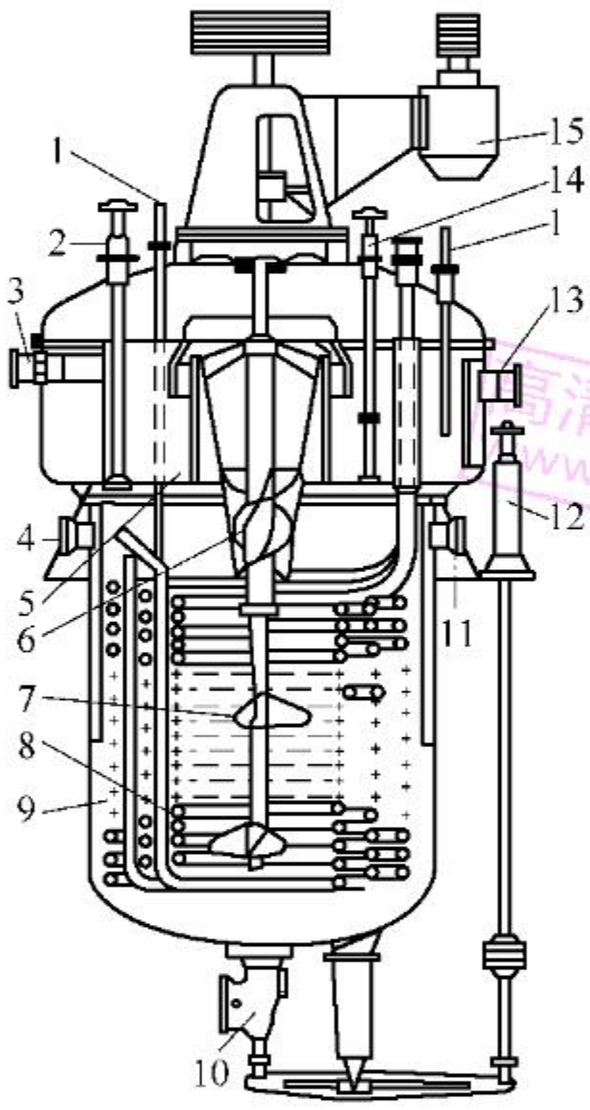
酸相和有机相组成影响反应物在各相的浓度、两相相互溶解度、物料黏度、扩散

系数及两相间的表面张力，进而影响反应系统的传质和传热情况，改变硝化反应速度。当然，组成不同的酸相硝化能力不同。另外，酸相与有机相的体积比（相比，俗称模数）与乳化液的类型关系很大，在大多数工业硝化中由搅拌引起的剪切力在较大程度上被扩展至连续相（很可能是酸相）而不是分散相中，所以相比也显著影响硝化过程。

2.7 硝化器

2.7.1 立罐式硝化器

立罐式硝化器属于混流式反应器，是目前普遍应用的硝化器，在连续硝化工艺中常串联使用。这类硝化器由机体、传热装置、搅拌装置、提升器、分离器等主要部件构成，是一个完成硝化反应、传热、提升、分离等过程的组合体，其具体构造见图 2-2。



高清PDF原创 www.gqpdf.com

图 2-2 立罐式硝化器

1—温度计；2—废酸回流阀；3—硝化物出料口；4，11—进料口；5—重力分离器；6—提升器；7—搅拌器；8—蛇形管；9—硝化机体；10—安全阀；12—手轮；13—废酸出料口；14—硝化物回流阀；15—电机

有些立罐式硝化器的分离器是单独的设备，分为静态和动态两种。

立罐式硝化器的设计与物料流动模式有关。一种是内循环式硝化器，它装有引流管，反应乳化液通过引流管可内循环很多次，但并非系统中所有的硝化器均需采用内循环技术，不过各硝化器的乳化液必须分离成酸相和有机相。串联立罐式内循环连续硝化系统常用于甲苯的三硝化，即制造梯恩梯。还有一种环路硝化器，它是在内循环硝化器的基础上改进而成的，即通过这一环路使物料循环。此环路包括一个用来混合和搅拌物料的泵、一个用来进行大部分硝化反应及传递硝化热的热交换器以及一个用来使大部分乳化液循环的回路。环路硝化器已用于甲苯和苯的一硝化。

2.7.2　管式硝化器

管式硝化器是一种连续操作的硝化器，有直管式、螺管式和列管式等几种，列管式的构造见图 2-3。

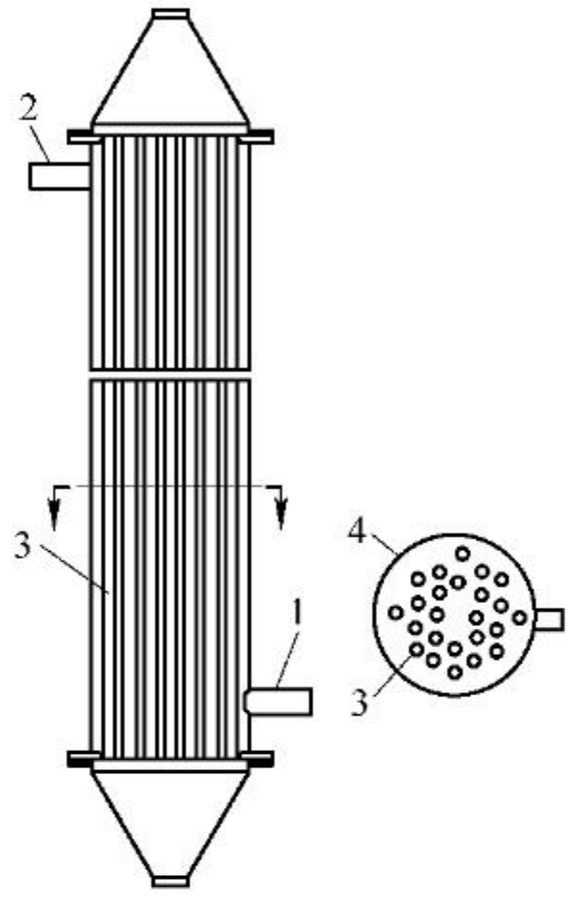


图 2-3　列管式硝化器

1—冷却剂进口；2—冷却剂出口；3—列管；4—花板

为了保证反应物混合均匀、物料在进入管式反应器前宜先混合，可采用喷射器、三通管及离心泵来作为混合装置。管式硝化器装配有传热性能极佳的热交换器，管中物料应有足够高的流速。

与立罐式反应器相比，管式反应器生产能力大，单位容积所具有的传热面积大，生产本质安全程度高，且易于实现自动化和集中控制，但不适于反应速度低的非均相硝化。另外，管式硝化器内反应物的平均浓度比混流反应器高，反应速度较大，物料在管内停留时间较均匀。

3　常用单质炸药

通常，化合物的分子结构决定了单质炸药的爆炸性质，按照范德荷甫的意见，当分子中含有表 3-1 中所列的键或基团时，就有可能具有爆炸性。

表 3-1　具有爆炸性的基团

O—O	N═N	C≡C	O—Cl
H—Sb	H—As	O—N	
N—Cl	N—S	N—Se	
C—S	C—N	C—Ag	

除了表 3-1 中所列的键或基团以外，实际上另外一些基团也有可能使化合物具有爆炸性，如—NX、—OX、$—N_3$、$—O_3$等。其中比较常见的有：

（1）带有$—NO_2$、$—ONO_2$的无机或有机化合物，如亚硝酸盐、硝酸盐、硝基化合物、有机硝酸酯以及带有—NO 的亚硝基化合物。当前使用的猛炸药基本上都属于此类，如：

硝酸铵　　NH_4NO_3

硝酸甲胺　　$CH_3NH_3NO_3$

三硝基甲苯　　$C_7H_5(NO_2)_3$

硝化甘油　　$C_3H_5(ONO_2)_3$

环四甲撑基四硝胺　　$\left[\ —\overset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{N}}—CH_2—\ \right]_4$

（2）无机卤酸盐和高卤酸盐以及有机卤酸酯。其中，主要使用氯酸和高氯酸的衍生物，特别是高氯酸铵。

（3）含有 N═C 基团的雷酸盐及氧化物，如起爆药中使用的 $Hg(ONC)_2$。

（4）无机或有机化合物中的—O—O—和—O—O—O—，即过氧化合物和臭氧化合物。

（5）带有—N═N—的偶氮（或重氮）化合物，以及带有—N═N═N—的叠氮化合物。如叠氮化铅[$Pb(N_3)_2$]是一种常用的起爆药。

（6）乙炔和乙炔金属化合物中的 —C≡C— 基团，如乙炔银（Ag—C≡C—Ag）。

（7）某些有机金属化合物中金属与碳的键—M—C—，如草酸的金属盐，例如，草酸银（$Ag_2C_2O_4$）。

（8）带有$—NX_2$基团的有机及无机化合物，对于有机化合物，主要是研究带$—NX_2$（如二氟氨基）化合物的爆炸性能。

上面所列的基团可能使化合物具有爆炸性，但并非所有含上述基团的化合物都具有爆炸性。一种化合物是否具有爆炸性是由整个分子的结构状况决定的，而不是由某个基团决定的。例如一硝基芳烃都没有爆炸性，多碳烃的一硝基衍生物以及高级脂肪醇的一硝基酯

都没有爆炸性，金属叠氮化物和草酸盐具有爆炸性，但碱金属的草酸盐就没有爆炸性。

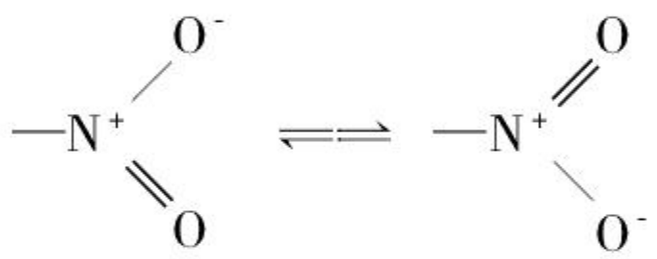
目前实际应用的单质炸药有：梯恩梯、黑索今、奥克托今、太安、硝化甘油、硝酸甲胺等。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

3.1　梯恩梯

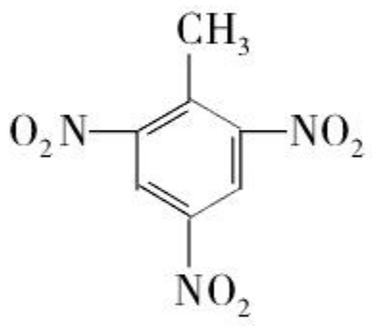
目前用作炸药的硝基化合物主要是芳香族多硝基化合物，它们属于叔硝基化合物，根据芳香母体的结构可分为碳环（单环、多环及稠环）与杂环两大类，最常用的是单碳环多硝基化合物，其典型代表是梯恩梯。硝基化合物炸药的爆炸能量和机械感度均低于硝酸酯类和硝胺类炸药，但是其安定性较好，制造工艺成熟、大多数原料来源充足和价格较低，故应用广泛。

芳香族硝基化合物是指硝基直接与芳环相连，即芳环母体中的氢被硝基取代后生成的一类化合物，可分为一硝基、二硝基及多硝基几种，但只有二硝基及多硝基化合物能用作炸药。为方便起见，硝基的结构可用下述共振式表示：



芳香族硝基化合物的热安定性优于硝胺及硝酸酯，在室温下储存是很稳定的，只有在高温（高于 150℃）下才发生分解，且热分解具有很长的诱导期。

梯恩梯（TNT）是目前使用量最大和最广泛应用的一种炸药，学名是 2,4,6-三硝基甲苯，分子式 $C_7H_5N_3O_6$，相对分子质量 227.13，氧平衡 - 73.96%，结构式如下：



3.1.1　梯恩梯的性质

3.1.1.1　物理性质

纯梯恩梯为无色针状结晶，有两种晶型，分属于单斜晶系及长方晶系，晶体密度 1.654g/cm^3，表观密度为 0.9g/cm^3，熔融装药密度 2.17g/cm^3，固态装药密度与装药压力的关系见表 3-2。

表 3-2　梯恩梯装药密度与装药压力的关系

装药压力/MPa	27.5	68.5	137.5	200	275	343	413
装药密度/g·cm^{-3}	1.320	1.456	1.558	1.584	1.599	1.602	1.610

梯恩梯难溶于水，微溶于乙醇、四氯化碳及二硫化碳，极易溶于吡啶、丙酮、甲苯、苯及氯仿，在硝酸、硫酸及硝硫混酸中也有一定溶解度。

梯恩梯能与很多其他硝基化合物、硝胺及硝酸酯混溶，并形成二元低共熔物，其中很多具有实用价值。α-梯恩梯还能形成多种三元低共熔物，如 α-TNT/2，4-DNT（二硝基甲

苯)/p-MNT(一硝基甲苯)(熔点 16.7℃),α-TNT/p-MNT/o-MNT(熔点 19.5℃),α-TNT f/β-TNT/γ-TNT(熔点 44.4℃),α-TNT/2,4-DNT/m-DNB(二硝基苯)(熔点 29℃)等。

纯梯恩梯熔点为 80.6~80.85℃、军品梯恩梯熔点为 80.2~80.4℃,压力为 300Pa 时沸点为 190℃,80℃及 100℃下的蒸气压分别为 5.6Pa 及 14.0Pa,-100~+78℃范围内的线膨胀系数约 6.0×10^{-5}/K(铸装药),热导率约 0.50W/(m·K)(密度 1.60g/cm³时),梯恩梯实际上不吸湿,在高温下饱和湿度的空气中,其最小吸湿量为 0.03%~0.05%。

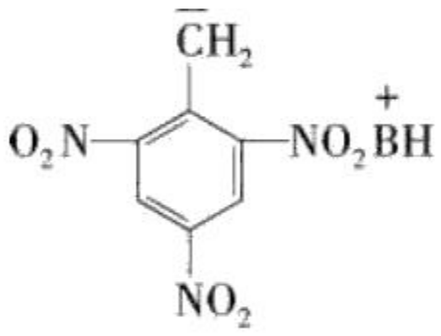
3.1.1.2 化学性质

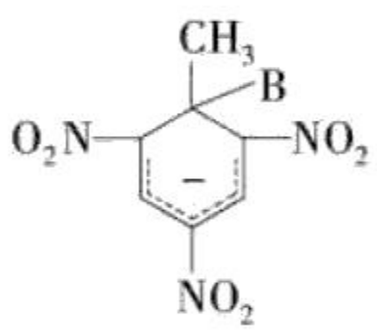
A 与酸的作用

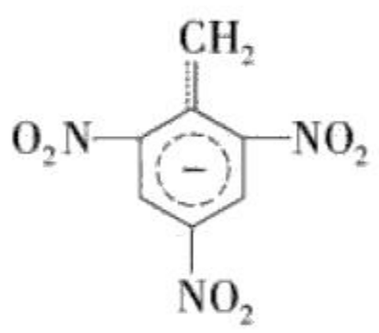
梯恩梯是弱中性碱,不腐蚀金属,与重金属氧化物无明显的反应。即使在 100% 的硫酸中基本上也不电离。在不太高的温度下,梯恩梯溶于酸是物理过程,不发生化学反应,但在高温下则不同,例如在高于 110℃且足够浓的硝酸溶液中,梯恩梯的甲基可被氧化成羧基,浓硫酸与梯恩梯在 145℃条件下加热 6h 就开始分解。在金属(如铝、铁)存在下,将梯恩梯与稀酸共热时,除了发生硝基的还原反应外,还伴随其他反应。例如将梯恩梯和铁屑各 20g、发烟硝酸 10mL 和水 100mL,在 90~95℃条件下加热 2h 后,得到 2~3g 棕色物质,后者加热时就可能发生爆燃,遇到发烟硝酸或 49/49 的硝硫混酸就可能发火。生产过程中含酸梯恩梯与金属设备接触,有可能形成梯恩梯与金属反应的敏感产物。

B 与碱的作用

梯恩梯对碱敏感,它与碱的反应产物大多对外界刺激(如热、机械作用)很敏感,容易发火或爆炸。梯恩梯与碱的反应非常复杂,根据碱的类型和反应条件(如有无溶剂、溶剂性质、溶液浓度、反应时间和温度等)可以发生多种反应,产物也极不相同。一般而言,梯恩梯稀溶液与碱反应的初级产物是离子对配合物、σ-配合物或三硝基苄基负离子。


离子对配合物


σ-配合物


三硝基苄基负离子

上述配合物中梯恩梯与碱的物质的量比可为 1∶1、1∶2 或 1∶3,它们的爆发点比梯恩梯低,撞击感度高。例如,梯恩梯与氢氧化钾水溶液的反应产物,根据碱量的不同,爆发点为 104~157℃,而撞击感度比叠氮化铅还高。

梯恩梯与碱生成的初级产物在低温下具有相对稳定性,如果形成的时间不长,在低温下用酸酸化仍可析出梯恩梯;但如时间过长或温度过高,它们会继续变化而生成复杂的次级产物。

在无溶剂存在下,粉状梯恩梯与氨气或氢氧化铵作用时,梯恩梯质量增加,颜色变深,最后变成黑色树脂状物质,用硫酸处理后者则放出硝烟。氨气与梯恩梯反应产物的爆发点为 250~290℃,最后生成的黑色树脂状物不发生爆炸,但中间产物的机械感度较大。在液氨中,梯恩梯与氨的初级反应产物是两者物质的量比为 1∶1 和 1∶2 的 σ-配合物。

往 160℃的梯恩梯中加入氢氧化钾立即发生爆炸。往 100℃的梯恩梯中加入氢氧化钾,形成表面膜,但如加入酒精,使膜溶解,混合物就立即发火。将梯恩梯与氢氧化钾的粉状

高清PDF原创
www.gqpdf.com

混合物加热至80℃也能发火。梯恩梯与氢氧化钠的混合物与此相似，但反应较为缓和，迅速加热至80℃就可能发火。但缓慢加热至200℃也可能不爆炸，而是逐渐分解。

鉴于上述，要严格防止梯恩梯与碱（特别是强碱）接触，以保证生产安全和产品质量。而销毁梯恩梯用硫化钠或亚硫酸钠溶液。

C　氧化反应

除了在高温下高浓度硝酸可将梯恩梯中的甲基氧化成羧基外，其他一些氧化剂，（如93%硫酸中的硝酸）在相当高的温度及较长的反应时间内也可将甲基氧化成羧基。在浓硫酸中用重铬酸钠在40～45℃下氧化梯恩梯也可得到三硝基苯甲酸，用水稀释就可析出产物，再在水中煮沸就失去羧基成为三硝基苯。将梯恩梯中的甲基氧化，中间体是三硝基苯甲醛，但反应不易停留于此阶段，故只能得到三硝基苯甲酸。

D　还原反应

在酸性或碱性条件下，用过量还原剂还原梯恩梯，三个硝基都可被还原成氨基，而生成三氨基甲苯。梯恩梯的部分还原通常在中性或碱性介质中进行，例如，在加有浓氨水的二癸烷溶液中用硫化氢还原梯恩梯，可生成2,6-二硝基-4-氨基甲苯和3,3,5,5-四硝基-3,3-二甲基氧化偶氮苯；在氯化铁水溶液中用锌粉还原，可生成4,6-二硝基-2-羟胺基甲苯；在丁二酸酯脱氢酶制剂或心脏、肝脏组织浸取液作用下，被还原成2,6-二硝基-4-氨基甲苯；在黄质氧化酶制剂的作用下，则被还原成2,6-二硝基-4-羧胺基甲苯。这些反应对于梯恩梯在动物体内的代谢过程具有十分重要的意义。

E　与光的作用

梯恩梯受日光照射后颜色变深，性质变化。凝固点80.0℃的梯恩梯受日光照射2周和5个月后，凝固点分别降至于79.5℃和74℃。但如将梯恩梯置于真空中曝晒，则其颜色和凝固点不易改变。从受日光照射的梯恩梯中已分离出了2-亚硝基-4,6-二硝基苯甲醇，这是分子内氧化-还原反应的一种中间产物。梯恩梯的水溶液受日光照射后显粉红色，但此光化学反应速率与溶液酸度有关，其反应产物十分复杂，从中已分离出近20种化合物，包括含3个或2个硝基的酚、芳醛、酰胺、醛、肟、羧酸及偶氮衍生物等，它们大多是由梯恩梯中甲基的氧化反应产生的。由于3个硝基的影响，甲基上氢原子的活性大大增强。受光照射时，梯恩梯首先异构化成酸式，再进一步解离成三硝基苄基负离子，后者再发生一系列反应。

3.1.1.3　热安定性

梯恩梯的热安定性非常高。100℃以下可长时间不变化。100℃时第一个48h和第二个48h均失重0.1%～0.2%。在150℃加热4h基本上不发生分解。在145～150℃储存177h，熔点由80.75℃降低至79.9℃。160℃开始明显放出气体产物。在200℃加热16h，有10%～25%的梯恩梯发生分解，还分离出13%的聚合物和一些未知结构的产物，前者不溶于苯，熔点高于300℃，可燃烧，但在分解产物中未检测到三硝基苯。

梯恩梯真空热安定性试验结果见表3-3。

表3-3　梯恩梯的真空热安定性

t/℃	100	120	135	150
放出气体量/mL·（5g·40h）$^{-1}$	0.10	0.23	0.44	0.65

梯恩梯在210℃加热14～16h（或更短的时间）可发生自燃，240℃加热可检测出自由基。因此，有人认为熔融TNT在高温（不小于150℃）下是不稳定的。

3.1.1.4 爆炸性质

梯恩梯爆发点475℃（5s）或295℃（5min）。密度为1.60g/cm^{3}时的爆热为4.56kJ/kg（液态水），密度为1.64g/cm^{3}时的爆速为6.92km/s（爆速与密度的关系见表3-4），密度为1.63g/cm^{3}时的爆压为19.1GPa，密度为1.618g/cm^{3}时的爆温约为3500K，密度为1.50g/cm^{3}时的全爆容为750L/kg，做功能力285cm^3（铅锑扩孔值），猛度16mm（铅柱压缩值）或3.9mm（铜柱压缩值），撞击感度4%～8%，摩擦感度4%～6%，起爆感度0.27g（叠氮化铅）。

表3-4 梯恩梯爆速与装药密度的关系

装药密度/g·cm^{-3}	1.34	1.45	1.50	1.60
爆速/km·s^{-1}	5.94	6.40	6.59	6.68

3.1.1.5 毒性和生理作用

梯恩梯可通过呼吸系统、消化系统及皮肤进入人体，引起肝、血液和眼中毒，导致皮肤炎、胃炎、紫绀、中毒性黄疸、再生障碍性贫血等病症，其中中毒性肝炎及再生障碍性贫血可造成死亡。有关这方面的详细情况可见程景才编著的《炸药毒性与防护》（1994年兵器工业出版社出版）一书。所有从事长期接触梯恩梯的人员应定期进行医学检查。车间空气中梯恩梯的浓度应小于1mg/m^3。

3.1.2 梯恩梯的用途

由于梯恩梯具有一系列突出的优点，如安定性和安全性好，也有一定的能量水平，且生产工艺成熟，价格低廉，原料来源丰富，所以在军用炸药及民用炸药中获得了极为广泛的应用。在弹药中，梯恩梯可单独使用，也可与炸药或非炸药制成多个系列的混合炸药，特别是以梯恩梯为基的熔铸炸药（如B炸药等）在装弹中普遍使用。梯恩梯及以其为基的混合炸药，既可压装，也可铸装。在工业炸药中，梯恩梯更是适用的含能材料，是为数极多的混合炸药最重要的组分之一。

尽管梯恩梯的能量水平不如黑索今及奥克托今，但它在今后相当长时期内，仍将是最主要的军用炸药之一。

3.1.3 梯恩梯制造工艺

梯恩梯于1863年由J. 威尔布兰德（Willbrand）首先制得，1891年德国开始工业化生产。目前，梯恩梯由甲苯经硝硫混酸连续硝化，再经亚硫酸钠精制（或其他方法精制）而得。其制备过程主要包括硝化及精制两部分。

3.1.3.1 硝化

A 硝化过程

即往甲苯中逐步（分三段）引入3个硝基的化学反应过程，第一段主要生成一硝基甲苯，第二段主要生成二硝基甲苯，第三段主要生成梯恩梯，见反应式（3-1）。

$$C_6H_5CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_4CH_3NO_2 + H_2O$$

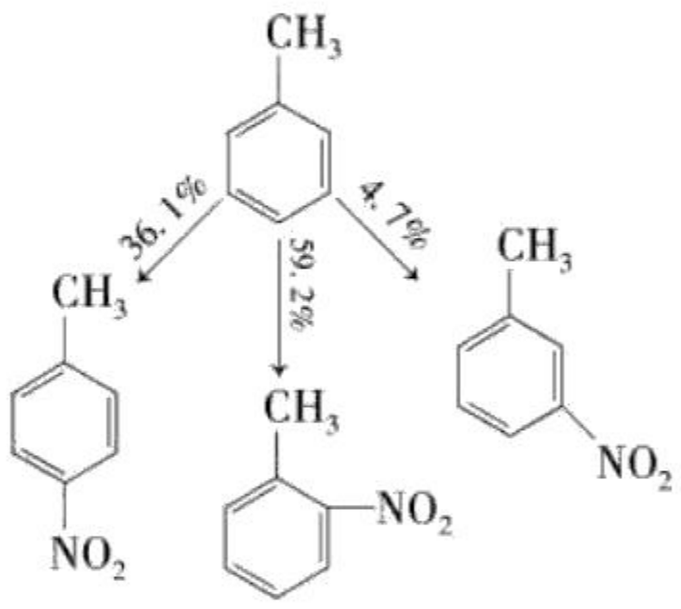
$$C_6H_4CH_3NO_2 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_3CH_3(NO_2)_2 + H_2O$$

$$C_6H_3CH_3(NO_2)_2 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + H_2O \quad (3\text{-}1)$$

现多采用三（多）段连续硝化法制造梯恩梯。一段采用 2 ~ 3 台并联的硝化机及 1 台稀释机，二段采用 2 台机（并联或并串联），三段则以 8 ~ 9 台机串联。一段各机加入甲苯、稀硝酸（浓度 45% ~ 55%）及二段废酸，二段各机加入一硝基甲苯、浓硝酸及三段 1 号机的废酸。二硝基甲苯进入三段 1 号机，随后经分离器分离所得硝化物逐台后移。三段各机加入浓硝酸，浓硫酸或发烟硫酸则加入三段 8 号机（采用 9 台机时），随后酸相经分离器流出，再经澄清塔送往脱硝。硝化物送往洗涤及精制。硝化温度一段为 20 ~ 50℃，二段为 60 ~ 80℃，三段为 70 ~ 120℃。

B　甲苯的一硝化

甲苯一硝化时生成三种异构体［式（3-2）］，其中间硝基甲苯在进一步硝化时生成不对称梯恩梯而在精制时被除去。



（3-2）

甲苯一硝化为两相反应，且主要在两相界面或接近界面的酸相中进行。在一定范围内，提高硝化酸中硫酸浓度，可降低一硝基甲苯中间位异构体的含量和邻/对比，并适度提高硝化速度和抑制氧化副反应。降低温度也可减少间位异构体的生成和氧化副反应，但增加冷却负荷和降低硝化速度。搅拌转速增加时，由于加大两相界面而显著提高硝化速度，但搅拌增强至一定程度后，对硝化速度的影响就很小了，因为这时反应已不属于传质控制。

除了氧化副反应外，甲苯一硝化时还发生所谓“树脂化反应”，此时形成一种使硝化液颜色加深的复合物，后者是当硝硫混酸硝化能力不足而又含有较多亚硝酸时生成的，应及时将其破坏并使其转化为一硝基甲苯。

制造作为梯恩梯中间体的一硝基甲苯时，控制的工艺参数如下：硝酸过用量 3% ~ 5%，硝化温度 34 ~ 55℃。

C　一硝基甲苯异构体的分离

作为有机中间体，需要纯的一硝基甲苯异构体，所以常将粗制一硝基甲苯分离纯制。为此，系将粗制的一硝基甲苯依次用水、稀碱液、水洗涤，以除去其中的废酸和氧化产物（主要是甲酚的硝基衍生物），再加热除去水分和甲苯，然后再送往分离。工业上采用的分

离方法主要有连续蒸馏法和蒸馏-结晶法。

a 连续蒸馏法

用蒸馏法分离一硝基甲苯的三种异构体，可采用多个理论塔板数适当的串联进行。经洗涤及加热处理后的粗一硝基甲苯先送入第一塔，在此蒸出沸点为221℃的邻硝基甲苯，釜液则送入第二塔，该塔顶馏出物则送入第四塔。与此同时，第二塔釜液经水蒸气处理并除去残渣后送入第三塔，第三塔的釜液也送入第四塔。第二塔及第三塔的作用是除去第一塔釜液中的焦油状物，而第四塔釜底流出物为沸点238℃的对硝基甲苯，塔顶馏出物则进入第五塔。第五、六两塔顶馏出物也分别进入第六塔及第七塔，而五、六、七三塔的釜底流出物则分别送入前一塔继续蒸馏。最后由第七塔顶馏出的是间硝基甲苯。这种连续蒸馏法分离出的邻及对硝基甲苯的纯度不低于99.7%，间硝基甲苯的纯度不低于99.5%。

b 蒸馏-结晶法

采用单蒸馏塔分离粗制硝基甲苯时，系将经处理后的粗制一硝基甲苯由塔下部第二节或第三节连续加入，维持塔内真空度96kPa以上，塔顶温度105~110℃，即蒸出邻硝基甲苯。反应釜液送入管式结晶机，缓冷至20℃，卸除液体，再升温至48℃，再卸除液体，而附于结晶机管壁上的固体即对硝基甲苯，将其加热熔化后放出。结晶后母液可再行蒸馏，可蒸出邻硝基甲苯与间硝基甲苯的混合物，后者再蒸馏后可分出纯间硝基甲苯，由釜底流出物可得粗制的对硝基甲苯，可再重结晶纯化。

D 甲苯的二硝化

二硝化可生成六种二硝基甲苯异构体，其中四种在进一步硝化时生成不对称梯恩梯。工业上制得的用于制造梯恩梯的二硝基甲苯的组成如下：2,4-二硝基甲苯75.6%~76.1%，2,6-二硝基甲苯19.7%~19.8%，3,4-二硝基甲苯2.25%~2.57%，2,3-二硝基甲苯1.23%~1.44%，2,5-二硝基甲苯0.54%~0.61%，3,5-二硝基甲苯0.04%~0.08%。

由于硝基的致钝作用，甲苯二硝化的速度比一硝化低6个数量级，所以要采用较高的硝化温度（60~80℃）。一硝基甲苯的硝化也是两相反应，在硫酸质量分数分别为80%和90%的硝化酸中，50℃时一硝基甲苯的溶解度分别为2.09%和33.9%（高于甲苯在一硝化酸中的溶解度）。在一定范围内提高硝化温度和搅拌转速，均可加快一硝基甲苯的硝化速度。另外，提高硝化温度可增大邻硝基甲苯的相对活性；提高硝化酸的硫酸浓度可增大邻硝基甲苯中4位的选择性；降低硝化温度或在硝化酸中加入磷酸，均可提高产物中2,4-二硝基甲苯的含量。

E 甲苯的三硝化

用于甲苯三硝化的是二硝基甲苯六种异构体的混合物，生成的是三硝基甲苯的六种异构体——α-梯恩梯及五种不对称梯恩梯。

甲苯的三硝化也是两相反应，硝化系在酸相中进行。二硝基甲苯在酸中溶解度较大，硝化温度高（75~115℃），所以硝化酸中有机物浓度较高。由于两个硝基的致钝作用，甲苯三硝化的速度颇低。尽管是两相硝化，但硝化速度受化学反应速度的控制（动力学控制），所以搅拌强度对三硝化速度的影响不甚明显，这与甲苯的一硝化和二硝化是不同的。为了保证三硝化的完成，三硝化一般采用多台（如9台）硝化

机。

甲苯三硝化时的副反应有氧化（甲基被氧化和苯环破裂等）、酚类的硝化及偶合等，形成的主要副产品有硝基苯甲酸、硝基甲酚、四硝基甲烷、偶氮化合物等。

工业二硝基甲苯硝化为三硝基甲苯的主要工艺条件（物料逆流，发烟硫酸工艺）如下：废酸中硝酸质量分数 2% ~4%，硝酸过用量 80% ~100%，相比 2 ~5，各机（9 台机时）硝化温度见表 3-5。

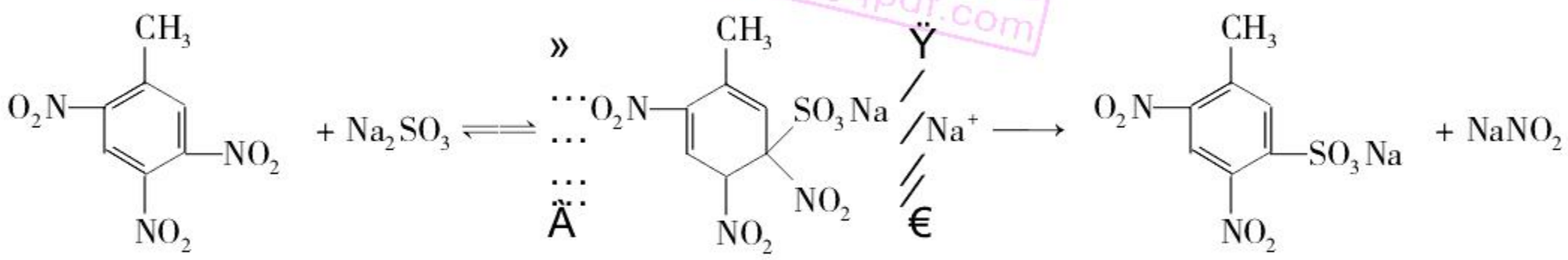
表 3-5　甲苯三硝基化合物各机硝化温度

机　号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硝化温度/℃	75 ~85	80 ~90	85 ~90	90 ~100	90 ~100	95 ~105	95 ~105	100 ~110	100 ~115

3.1.3.2　精制

目前工业生产中多用亚硫酸钠处理粗制梯恩梯以除去其中所含不对称梯恩梯等杂质。粗制梯恩梯中的不对称梯恩梯、2,4-和 2,6-二硝基甲苯以外的二硝基甲苯异构体、四硝基甲烷、多硝基苯甲酸及偶合物等均可与亚硫酸钠反应生成溶于水的钠盐被水洗除去，见反应式（3-3）。

高清PDF原创 www.gqpdf.com



$$C(NO_2)_4 + Na_2SO_4 \longrightarrow (NO_2)_3CSO_3Na + NaNO_2 \qquad (3\text{-}3)$$

三硝基苯与亚硫酸钠反应较慢，2,4-和 2,6-二硝基甲苯、三硝基间二甲苯、三硝基苯甲醇、三硝基苯甲醛等不能被亚硫酸钠除去。

按操作方式，精制可分为间断法和连续法，按处理过程中梯恩梯的物态分为熔融法和结晶法。工业上常采用连续熔融态精制法。此法采用 4 个精制机、1 个洗涤机与 1 个酸化机。粗制梯恩梯、水和亚硫酸钠溶液连续加入 1 号精制机，再逐个溢流至后面的精制机，经最后一个精制机分离出的梯恩梯进入洗涤机洗去残存的母液，再在酸化机中除去残碱溶液，再进入接受槽。为了减少洗涤水用量和废水量，接受槽中分离出来的水可加到 1 号精制机中。整个系统保持在 80 ~85℃。由于温度高，一部分 α-梯恩梯损失掉了，精制得率为 91% 左右，亚硫酸钠用量为粗制梯恩梯的 4% 左右。

亚硫酸钠精制法工艺和设备简单，操作安全，产品质量能满足使用要求，但是对粗制梯恩梯的质量要求较高，精制率较低，精制中又生成了新的杂质，还产生大量亚硫酸钠废液，其中有机物的浓度高，毒性大，处理比较麻烦，所以人们研究了用其他亚硫酸盐精制梯恩梯的方法。

3.2　黑索今和奥克托今

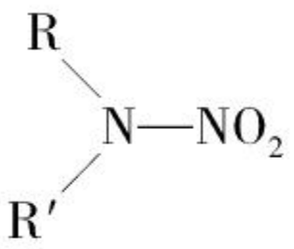
硝胺炸药是在第二次世界大战期间才崛起的一类炸药，其主要代表是黑索今和奥克托今，其他还有特屈儿、硝基胍、乙烯二硝胺、吉纳（二乙醇-N-硝胺二硝酸酯）等。它们

均广泛用于弹药装药，或作为发射药和火箭推进剂的重要组分。20 世纪后期，硝胺炸药已成为最引人注目的一类高能猛炸药。

硝胺炸药的爆炸气态产物生成量较高，具有较高的做功能力和能量密度，但其感度高于硝基化合物炸药而低于硝酸酯炸药，不过其安全性仍能满足军用要求。

制造硝胺炸药的原料多为基本有机合成工业的大宗产品，故这类炸药的制造成本将随有机合成工业的发展和炸药制造工艺的进步而大幅度下降，其前景很好。

硝胺可视为胺分子中氨基氮上的硝基取代物，其通式为

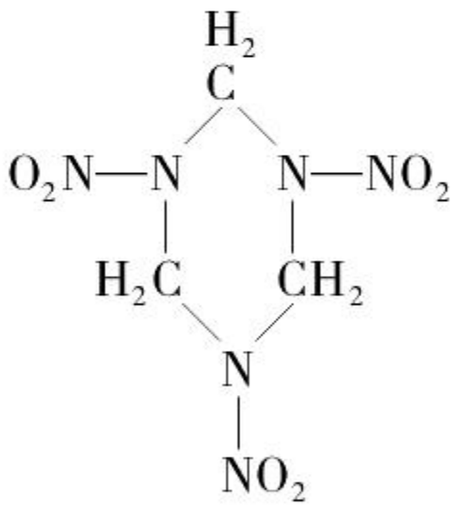


R 及 R′为羟基、酰基和氢。

硝胺炸药一般是伯硝胺、仲硝胺和环硝胺（包括笼形多环硝胺）。环硝胺在硝胺炸药中占有重要地位，如黑索今和奥克托今都是环硝胺。

3.2.1　黑索今

黑索今是当代最重要的炸药之一，它的爆炸能量高于其他现用单质炸药，仅次于奥克托今。RDX（Research Department Explosive）的学名为 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷，也称环三亚甲基三硝胺，分子式 $C_3H_6N_6O_6$，相对分子质量 222.12，氧平衡 -21.61%。结构式如下：



高清PDF原创
www.gqpdf.com

3.2.1.1　黑索今的性质

A　物理性质

黑索今是无色、无味、无臭的晶体，属斜方晶系。晶体密度为 1.82g/cm³，工业品的自由堆积密度为 0.8 ~ 0.9g/cm³，压药密度为 1.52g/cm³（35MPa）、1.60g/cm³（70MPa）、1.68g/cm³（140MPa）及 1.70g/cm³（200MPa）。

黑索今实际上不吸湿（25℃及饱和湿度时的吸湿量为 0.02%），室温下不挥发，不溶于水及四氯化碳等，微溶于乙醇、乙醚、苯、甲苯、氯仿、二硫化碳和乙酸乙酯等，易溶于丙酮、二甲基甲酰胺、环己酮、环戊酮及浓硝酸。

纯品黑索今熔点为 204 ~ 205℃。军品黑索今熔点随制造方法而异，直接硝解法生产则为 202 ~ 204℃；醋酐法生产则因其中含有少量奥克托今，熔点为 192 ~ 193℃。

B　热化学性质

黑索今的质量定压热容为 1.25J/(g·K)，温度变化时可按 $c_p = [0.232 + 7.5 \times 10^{-7}$

（T - 273.16）]×4.1868J/（g·K）计算。黑索今的标准生成焓为320kJ/kg（70kJ/mol），溶解于22%～55%硝酸中的溶解焓为150kJ/kg（33kJ/mol），燃烧焓 - 9.6MJ/kg（ - 2.1MJ/mol）。

C　化学性质

a　与酸的作用

浓硫酸能溶解黑索今，并按反应式（3-4）使其分解。但如硫酸中不含水，则黑索今分解缓慢。

$$(CH_2NNO_2)_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 3HCHO + 2O_2S\begin{matrix}OH\\ \diagup\\ \diagdown\\ ONO\end{matrix} + 2N_2 + H_2O \qquad (3\text{-}4)$$

黑索今分解释出的硝酰离子可硝化芳香族化合物，如95%硫酸的黑索今溶液与乙酰苯胺作用，可生成对硝基乙酰苯胺，得率达45%。

硫酸中的水能加速黑索今的分解，特别是当酸中含水量在1%～15%范围时，这种加速作用更为显著。

黑索今与稀硫酸共煮沸时，按反应式（3-5）水解。

$$(CH_2NNO_2)_3 + 6H_2O \longrightarrow 3HNO_3 + 3NH_3 + 3CH_2O \qquad (3\text{-}5)$$

低温时，黑索今溶于浓硝酸中而不分解，加水稀释溶液，黑索今又重新析出。冷或热浓盐酸对黑索今的作用很小。

b　与碱的作用

碱可使黑索今有不同程度的分解。黑索今和等量的$Ca(OH)_2$在60℃条件下加热4h后可完全分解；与0.1mol/L的NaOH水溶液在60℃条件下加热5h有缓慢分解；而与1mol/L的NaOH水溶液共热时则可快速分解。黑索今在碱性溶液中的分解产物有氮、氨、硝酸盐（或酯）、亚硝酸盐（或酯）、甲醛、乌洛托品和甲酸等有机酸。

c　水解

黑索今在常压下煮洗不发生分解，但在高压下煮洗，若温度高于150℃，则会水解生成甲醛、氨和硝酸。

d　光降解

紫外光照射能促使黑索今降解，降解的主要中间产物是1-亚硝基-3,5-二硝基-1,3,5-三氮杂环己烷。

e　形成分子加合物

黑索今可与环丁砜、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮-1-氧、2,6-二甲基氧化吡啶、四氢噻吩-1-氧、1,4-丁烷磺内酯及六甲基磷酰三胺形成分子加合物，但只有前两个化合物能有选择性地与黑索今形成分子加合物，后四个化合物与黑索今和奥克托今都能形成分子加合物。

D　热安定性

纯黑索今的热安定性很好，优于特屈儿和太安，在50℃下长期储存不分解，65～85℃储存1年未变化，100℃加热100h不爆炸。热失重及真空安定性放气量见表3-6。黑索今在132℃下加热时，热分解产物引起的pH值变化见表3-7。

高清PDF原创 www.gaopdf.com

表 3-6　黑索今的热安定性

100℃热失重/%	第一个 48h	0.03
	第二个 48h	0
真空安定性试验 （5g 样品加热 40h 释放出气体量）/mL	100℃	0.7
	120℃	0.9
	150℃	2.5

表 3-7　黑索今在 132℃加热时分解产物引起的 pH 值变化

加热时间/h	pH 值	加热时间/h	pH 值
0	6.53	5	5.73
2	5.81	8	5.68

黑索今与重金属（如铁或铜）氧化物混合时，形成的不稳定物质易受热分解，甚至在 100℃时就能因分解剧烈而导致着火。

E　爆炸性质

黑索今密度为 1.70g/cm^{3}时的爆热为 6.32MJ/kg（液态水），密度为 1.767g/cm^{3}时的爆速为 8.64km/s（不同密度下的爆速可按 $D = 2.66 + 3.40\rho$ 计算），爆压为 33.8GPa，密度为 1.80g/cm^{3}时的爆温约为 3700K，密度为 1.50g/cm^{3}时的全爆容为 890L/kg，做功能力 475cm^3（铅锑扩孔值），猛度 24.9mm（铅柱压缩值），撞击感度 80%，摩擦感度（76 ±8）%，爆发点 260℃（5s），起爆 0.4g 黑索今所需最小起爆药量为 0.05g 叠氮化铅，在 0.0003mF 下，使黑索今局部着火的最小电压为 15kV。

F　毒性和生理作用

黑索今是具有一定毒性的物质，长期吸入微量黑索今粉尘，可慢性中毒，如头痛、消化障碍、尿频等，妇女可能发生闭经现象。大多数患者会贫血，红血球、血红蛋白及网状红血球的数目大为降低，淋巴球及单核球数目则增多。如短期由呼吸道或消化道吸入大量黑索今，则可急性中毒，如头痛、晕眩、恶心、干渴等，可延续几分钟至十几小时。

黑索今在空气中的允许质量浓度应低于 1.5mg/m^3。

3.2.1.2　黑索今的用途

黑索今的机械感度和熔点均较高，纯黑索今只用于制造雷管、传爆药柱及导爆索，但钝化黑索今（以钝感剂包覆的黑索今）及黑索今组成的混合炸药大量用于装填炮弹、导弹战斗部、鱼雷、水雷等。另外，黑索今是高性能硝胺发射药及高能固体推进剂的主要高能组分。

黑索今是 A、B、C 三大系列混合炸药的基本组分。A 炸药用做炮弹及航弹的弹体装药。B 炸药是用途最广的熔铸炸药，也是常规兵器最重要的炸药装药，常用于装填杀伤弹、爆破弹、导弹战斗部、航弹、水中兵器等。C 炸药用于水下爆炸装药和某些火箭弹战斗部装药，也用作爆破药块。

除了 A、B、C 三大系列混合炸药外，还有其他很多黑索今混合炸药，包括一系列的高聚物黏结炸药，它们也都是用途广泛的军用炸药。

3.2.1.3　黑索今制造方法

制造黑索今的方法很多，包括直接硝解法、醋酐法、K 法、E 法、W 法、R 盐氧化法等，工业上最常采用的是直接硝解法和醋酐法。

A　直接硝解法

用浓硝酸硝解乌洛托品制造黑索今的方法，是最早采用的，而且现在仍是广泛采用的重要生产工艺，也简称直接法、SH 法或硝酸法，其化学原理可用反应式（3-6）近似表示。

$$(CH_2)_6N_4 + 6HNO_3 \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 6H_2O + 3CO_2 + 2N_2 \qquad (3\text{-}6)$$

直接硝解法采用立式硝化机、成熟机、结晶机及冷却机串联运行。浓硝酸与乌洛托品按质量比 11∶1 连续加入硝化机，在 14～18℃反应，平均停留 20～40min。硝解液溢流至成熟机，在 20℃左右停留 15～30min 以使反应完全。成熟机内硝化液溢流至结晶机，加水稀释至硝酸浓度达 40%～55%，温度升至约 75℃，以使硝化液中不安定副产物氧化分解，黑索今析晶。黑索今在废酸中的悬浮液溢流至冷却机，降温至约 30℃，随后过滤。结晶机反应激烈，放热量很大（1kg 黑索今 8.0MJ），需很好控制反应温度，且应采用足够的冷却面及有效的搅拌装置。直接法工艺简单，生产平稳、安全，原材料品种少，产品质量好，但得率低，原材料利用不理想，浓硝酸用量及废酸处理量大。

B　K 法（硝酸-硝酸铵法）

直接硝解法中，乌洛托品的亚甲基利用率不可能超过 50%，乌洛托品中的氨基氮，也有 25% 以上未能利用。如果补充一部分硝酸铵，则有可能生成更多的黑索今，从而提高甲醛和氨基氮的利用率。K 法的主要反应为：

$$(CH_2)_6N_4 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 \longrightarrow 2(CH_2NNO_2)_3 + 6H_2O \qquad (3\text{-}7)$$

K 法采用乌洛托品、硝酸和硝酸铵三种物料，三种物料的物质的量比是 1∶4∶2。按反应式计算，1mol 的乌洛托品可以得 2mol 黑索今，实际得率可达理论得率的 60%～70%。

K 法提高了甲醛利用率，但废酸处理量仍然很大，处理方法则由于其中含有大量硝酸铵而更加复杂。总体而言，此法的经济效益并不优于直接硝解法。

C　E 法（甲醛-硝酸铵法）

由 K 法的反应可知，甲醛与硝酸铵是可以缩合或通过其他反应途径生成黑索今一类的环硝胺的，故人们研究出了用甲醛和硝酸铵直接合成黑索今的方法，常称为 E 法。该法的反应可用大概表示为反应式（3-8）。

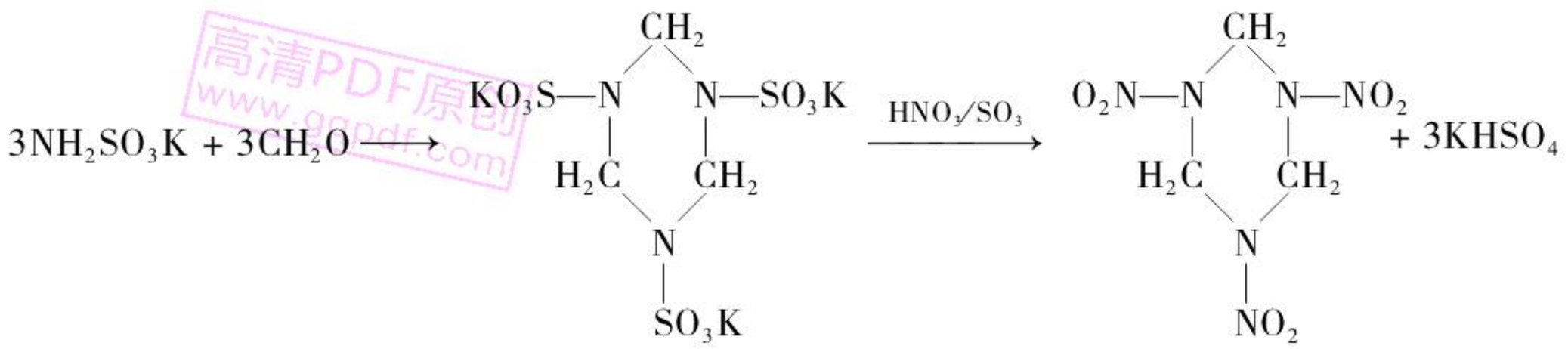
$$3CH_2O + 3NH_4NO_3 + 6(CH_3CO)_2O \longrightarrow (CH_2NNO_2)_3 + 12CH_3COOH \qquad (3\text{-}8)$$

尽管 E 法的甲醛利用率比直接法高得多，且不用硝酸，但要用大量的醋酸酐，所以没有得到发展。后来人们发明了醋酐法（巴克曼法），醋酸酐用量减少很多，从而取代了此法。但巴克曼法并未完全继承 E 法的优点。

D　W 法（取代六氢化均三嗪法）

W 法的主要反应可用式（3-9）表示。

高清PDF原创 www.ggpdf.com



（3-9）

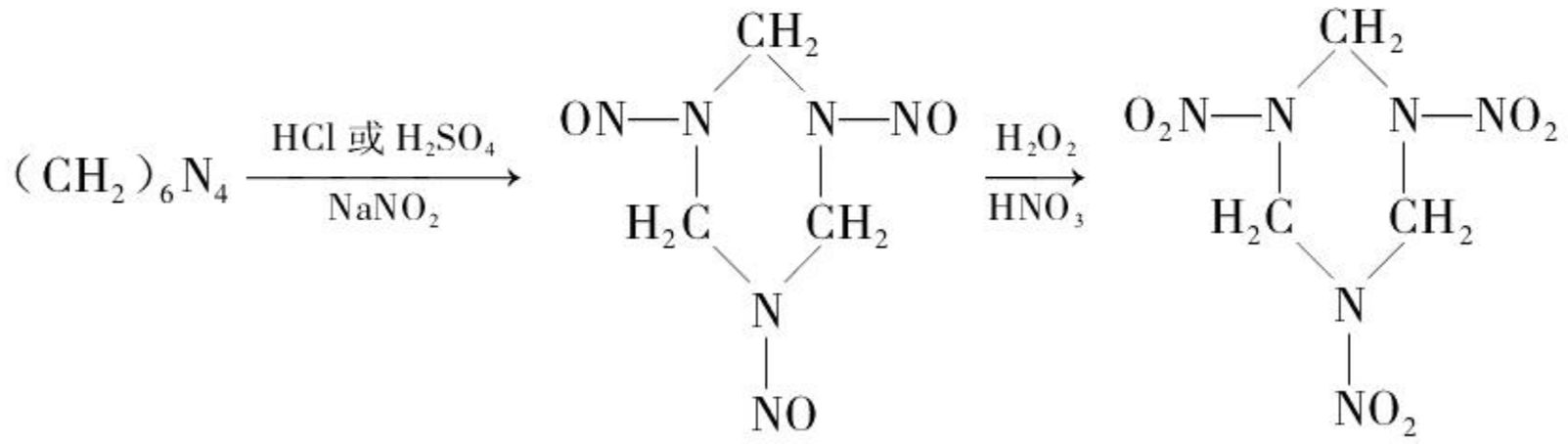
由氨、三氧化硫和钾盐经过一系列反应得到氨基磺酸钾，后者再与甲醛缩合得到1,3,5-三磺酸钾六氢化均三嗪，即所谓的“白盐”，白盐再经硝解得到黑索今。此法的甲醛利用率可达80%。

另外，以酰基取代白盐中 SO_3K 所形成的六氢化-1,3,5-三酰基-1,3,5-均三嗪也可用于合成RDX。当酰基为乙酰基、丙酰基、正丁酰基、正己酰基及异丁酰基时，采用 HNO_3-P_2O_5、HNO_3 或 HNO_3-$(F_3CCO)_2O$ 为硝解剂，均可得到得率不等的RDX，高者可达98%。

合成酰基取代的六氢化均三嗪，然后再用硝基取代酰基以制造黑索今，一直是人们感兴趣的课题。此法与巴克曼（Bachmann）法相比，操作费用略高，但固定投资较低，可能还是一个有希望的方法。

E　R盐氧化法

R盐即环三亚甲基三亚硝胺，可由乌洛托品经亚硝解制得，它也是一种炸药。将R盐上的N—亚硝基氧化成N—硝基［反应式（3-10）］，即得到黑索今。但N—亚硝基化合物的稳定性较差，在氧化时往往容易分解。此法目前只用于制备小量纯黑索今，并没有工业化。



（3-10）

3.2.1.4　直接硝解法制造黑索今的工艺

尽管乌洛托品在硝酸中的硝解反应是很复杂的，但直接硝解法制备黑索今的工艺过程却比较简单，它可以是间断的、半连续的或连续的。该工艺自20世纪30年代以来，虽然有所改进，但至今无本质变化。

A　硝化

硝酸硝解乌洛托品的反应进行很快，如用釜式连续反应器，一般1台主硝化机及1台成熟机足以完成硝解，且硝解基本上是在主硝化机中进行，然后溢流到成熟机以完成反应。

硝酸和乌洛托品均以定速连续加入硝化机中，加料质量比是乌洛托品：硝酸为1:（10.5 ~ 12），硝化物料温度应为10 ~ 20℃。硝酸硝解乌洛托品反应热很大（约2300kJ/kg），而反应温度应低于常温，所以一般要用冷冻盐水冷却。硝化液的硝酸质量分

数一般不应低于 72%，但如仅以硝酸和水计，硝酸质量分数仍在 90% 以上。硝化液在主硝化机内平均仅停留 20 ~ 40min，然后流入成熟机，在此使生成黑索今的反应趋于完全。成熟机物料温度与主硝化机相同，硝化液中的硝酸质量分数稍低于主硝化机。反应液在成熟机内的平均停留时间为 15 ~ 30min。成熟机的硝化液流入进行氧化结晶的结晶机。

乌洛托品和浓硝酸反应时如发生局部过热，有时可能引起着火，因此反应时必须强烈搅拌，且勿使浓硝酸与乌洛托品在硝化液外接触。

在硝化工序，只要控制好加料比、加料速度、反比温度及排烟负压，并保持机内搅拌正常，反应可以安全平稳地进行。为了应对偶然事故，在硝化机和成熟机下均设有安全水槽，当反应釜内物料温度超过规定值时，可自动快速将机内物料放入安全水槽中。

B　氧化结晶

乌洛托品经硝化后，除了生成黑索今外，还生成许多非环硝胺（如三硝基二氨基二甲胺、三硝基三氨基三甲胺、二羟甲基硝胺等）、羟甲基硝酸酯化合物（如甲二醇二硝酸酯）以及一些小分子碎片（如甲醛）等物质，它们中很多都是不稳定的，在常温下即能缓慢分解，由于分解反应放热和自催化作用，会导致废酸突然爆发性分解，造成事故。实验证明，硝化液在室温下存放几小时即有明显分解现象，当温度升高时，分解反应急剧加快。

氧化结晶是将硝化液在适当高温下，用水或稀酸水稀释，以便在可控条件下将硝化液中的不安定物质以适当的速度分解，而避免大量副产物集中瞬时分解，这样就保证了废酸在储存和回收时的安全。

硝化液的氧化结晶过程是这样进行的：在硝化液流入结晶机的同时，向结晶机内加入定量的水或稀酸水，将硝化液稀释到硝酸浓度达 50% 左右。氧化结晶开始时，要小心地将硝化液和水混合（必要时要加温），以通过稀释升温，激发氧化反应，产生一定量的氧化氮。因为氧化氮的催化作用，可使氧化结晶正常地连续进行。如激发氧化失败，则应再次进行。结晶机内切忌大量积存未氧化的反应液。

C　煮洗

初步水洗后的黑索今，在晶体表面和晶体间仍含有一定量的残酸和一些未分解净的不溶于水的副产物（如三硝基二氨基二甲胺等），因此要将黑索今煮洗。即将黑索今用水冲至积聚槽，然后用蒸汽喷射输送至煮洗机。在输送过程中，黑索今粒度减小，同时兼具洗涤作用。

煮洗机内物料温度为 90 ~ 98℃，煮洗到产品酸值低于 0.05% 为合格。经煮洗的物料，降温后经湿筛送入中性过滤器过滤，并用冷水补充洗涤。过滤后的黑索今中水的质量分数最好不大于 10%。

如经初步水洗和蒸汽喷射后，产品酸度已经合格，也可不煮洗。

当对黑索今酸度要求更严格时，可采用加压（稍高于常压）煮洗，这样可使黑索今酸度达 0.02% 以下。

D　钝化

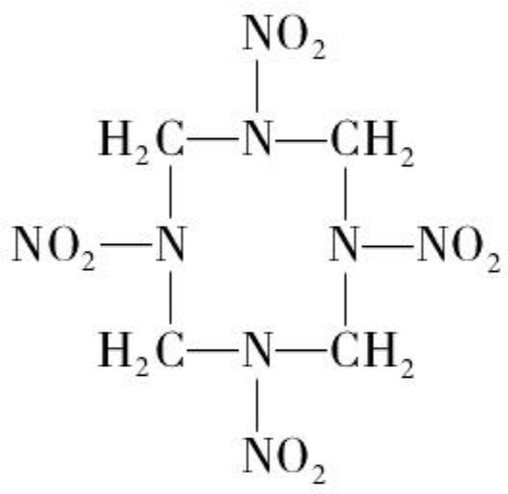
黑索今是机械感度较高的炸药，用于大量装药往往要经过钝化处理，即在颗粒表面包覆一层塑性薄膜，以降低其机械感度。

钝化处理过程如下：首先将地蜡与硬脂酸加入熔化机内，待全部熔化后（温度

95～125℃），再加入油溶黄，搅拌均匀后即成为可用的钝感剂。钝化在煮洗机内进行，当黑索今煮洗合格后，向机内加入浓度25%的NaOH溶液，中和煮洗水中残留的酸。在90～100℃下加入质量为黑索今5.3%～6.4%的钝感剂，再加入相应量的NaOH溶液使硬脂酸皂化。通过皂化和搅拌，形成乳浊液，使黑索今充分悬浮其中，以利于钝感剂包覆。30～40min后，加入适量浓度为50%的硝酸，再搅拌10～15min，以破坏乳化状态，并使皂化生成的硬脂酸钠又恢复成硬脂酸。最后，降温至50℃以下，出料过滤。

3.2.2　奥克托今

奥克托今是当前已使用的能量水平最高、综合性能最好的单质猛炸药。奥克托今学名为1，3，5，7-四硝基-1，3，5，7-四氮杂环辛烷，也称环四亚甲基四硝胺，分子式$C_4H_8N_8O_8$，相对分子质量296.16，氧平衡-21.61%。结构式如下：



3.2.2.1　奥克托今性质

A　物理性质

奥克托今为白色结晶，在室温至熔点这一温度区间内，存在有α、β、γ及δ四种晶型，它们在一定温度下可互相转化（α→δ，193～201℃；β→δ，167～183℃；γ→δ，175～182℃；α→β，116℃），且有不同的稳定温度范围，其物理常数也各异。β型为稳定晶型，且密度最大，机械感度最低，一般所列性能参数均系指该型者，炸药工业上生产和使用的也是β-HMX。

β-HMX属单斜晶系，为六角短棒状宝石棱状结晶；α-HMX属斜方晶系，为针状结晶；γ-HMX属单斜晶系，为三角形片状结晶；δ-HMX属六方晶系，为细针状结晶。它们的外观如图3-1所示。

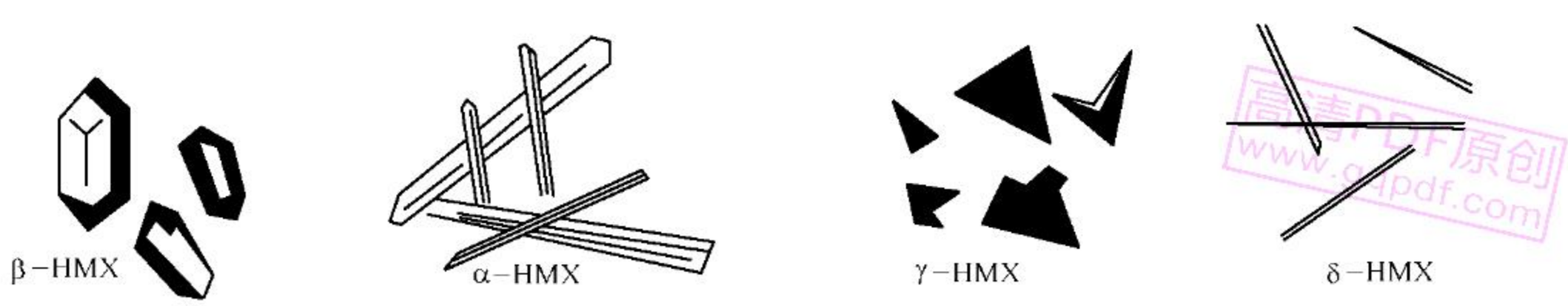


图3-1　四种晶型奥克托今结晶外观

纯奥克托今的熔点为280～281℃，军品应大于277℃。

β-HMX所有碳原子共平面，两个氨基氮原子在此平面之上，另两个氨基氮原子在此平面之下。α-HMX所有碳原子也共平面，而所有的氨基氮则位于另一平面。γ-HMX所有

碳原子和两个氨基氮原子处于同一平面，另两个氨基氮原子在此平面之上。这三种构型所占空间大小的顺序显然是 β < α < γ。所以奥克托今的晶体密度随晶型而异，见表 3-8。

表 3-8　奥克托今晶体密度　（g/cm^3）

数据来源	α-HMX	β-HMX	γ-HMX	δ-HMX
W. Mcrone①	1.87	1.96	1.82	1.78
T. R. Gibbs②	1.84	1.91	1.76	1.80

①Analysis. Chem.，1950，22：1225；

②LAST Explosive Property Data. Califolnia：University of Califolnia Press，1980，163。

奥克托今不吸湿（30℃及 95% 相对湿度下的吸湿量为 0），几乎不溶于水、二硫化碳、甲醇及异丙醇等，难溶于苯、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷及醋酸等，略溶于乙腈、丙酮及环己酮（室温下溶解度约 2%），易溶丁二甲基亚砜、γ-丁内酯及二甲基甲酰胺，并能与后者生成 1：1（物质的量比）的分子配合物。

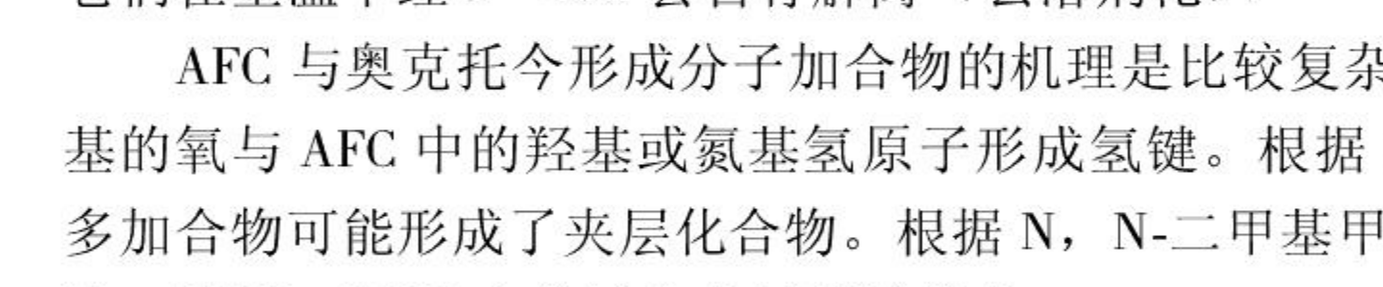
奥克托今溶于某些溶剂，当再从这些溶剂析晶时，已不是纯奥克托今，而是奥克托今与溶剂形成的分子加合物。能与奥克托今形成加合物的溶剂称为加合物形成剂，简称为 AFC。很多 AFC 含有氧原子，且其中不少含有羰基；AFC 中还有许多是芳胺及其衍生物。最早发现的 AFC 是 N,N-二甲基甲酰胺（DMF），它能与奥克托今形成 1：1（物质的量比）具有较好的稳定性的加合物 HMX · DMF。根据 AFC 的极性，可预测一系列含羰基 AFC 和奥克托今形成的加合物的稳定性，即 N，N-二甲基甲酚胺 > N,N-二甲基乙酰胺 > N-甲基-α-吡咯烷酮 > 4-羟基丁酸内酯 > 环戊酮。

现在已发现了近 50 个能与奥克托今形成加合物的 AFC，加合物中 HMX 与 AFC 的物质的量比大多数是 1：1（只有与苯胺衍生物形成的例外），约有 1/5 的加合物是不稳定的，它们在室温下经 3 ~ 48d 会自行解离（去溶剂化）。

AFC 与奥克托今形成分子加合物的机理是比较复杂的，可能涉及奥克托今分子中硝胺基的氧与 AFC 中的羟基或氮基氢原子形成氢键。根据 X 射线衍射及红外光谱的研究，很多加合物可能形成了夹层化合物。根据 N，N-二甲基甲酰胺和奥克托今加合物的解离能估计，HMX · DMF 中的结合力是范德华力。

B　化学性质

奥克托今是化学性质比较稳定的硝胺炸药，对酸、碱的耐受能力比黑索今强。在酸性水溶液中（如 2% 的硝酸或硫酸）煮沸 6h 也不发生可以觉察的分解，在 70% 硝酸中于 75℃加热 1h 的损失量不大于 1%。浓硫酸可以使奥克托今分解，但其分解速度较黑索今低。奥克托今在硫酸中酸性水解时，硫酸从奥克托今中释出硝酰离子，同时产生环四亚甲基四胺的硫酸盐，后者可进一步水解为甲醛及铵的硫酸盐，见反应式（3-11）。在硫酸作用下，奥克托今也可开环分解，并放出甲醛和氧化亚氮，见反应式（3-12）。



$$-CH_2-\underset{|}{N}-NO_2 \rightleftharpoons -CH_2-\underset{|}{NH_2^+}HSO_4^- + NO_2^+$$

$$H_2C{=}NH_2^+HSO_4^- \xrightarrow{H_2O} CH_2O + NH_4^+ + HSO_4^- \qquad (3\text{-}11)$$

$$-CH_2-\underset{|}{N}-NO_2 \longrightarrow N_2O + CH_2O \qquad (3\text{-}12)$$

浓硫酸与奥克托今反应可释出稍多于理论量1/3的硝酸，而与黑索今作用则可释出稍多于理论量2/3的硝酸，这说明奥克托今更趋向于自身分解产生N_2O的反应。

奥克托今较易进行碱性水解，在1%碱溶液中长时间煮沸可完全分解。黑索今和奥克托今的水解活化能分别为58.6kJ/mol及104.6kJ/mol，这说明奥克托今的碱性水解速度远低于黑索今，有可能利用水解速度的差别来进行黑索今、奥克托今混合物的组分分析。

奥克托今也可与二苯胺硫酸溶液反应产生显色反应，但其反应灵敏度比硝酸酯、黑索今和一般硝胺化合物低，不过仍可用于鉴别奥克托今，但须5min或更长时间才能显色。用二苯基联苯胺代替二苯胺，会取得更好效果。

在奥克托今中加入过量二甲基甲酰胺，溶解后蒸发其多余量，并与盐酸共热生成氯化二甲铵，再依次加入硫酸钙、氢氧化铵、二硫化碳和苯，苯液中的二甲基二硫代氨基甲酸铜显棕色。

氯化亚铬可以使奥克托今的硝基还原，该反应可用于奥克托今的定量分析。

C　热安定性

奥克托今的热安定性比黑索今高，5g奥克托今100℃、120℃及150℃真空加热40h释出气体量分别为0.37mL、0.45mL及0.62mL。100℃下第一个48h失重0.05%，不同温度下的热失重曲线如图3-2所示。由图3-2计算得到的奥克托今热分解的表观活化能为210kJ/mol，指前因子为1.6×10^{19}/s。

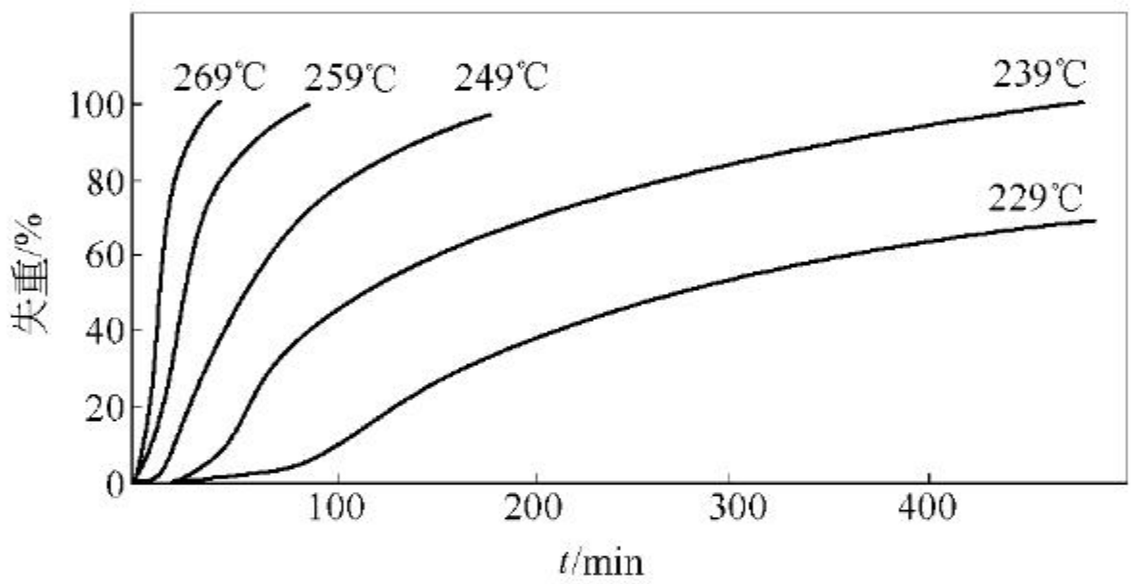
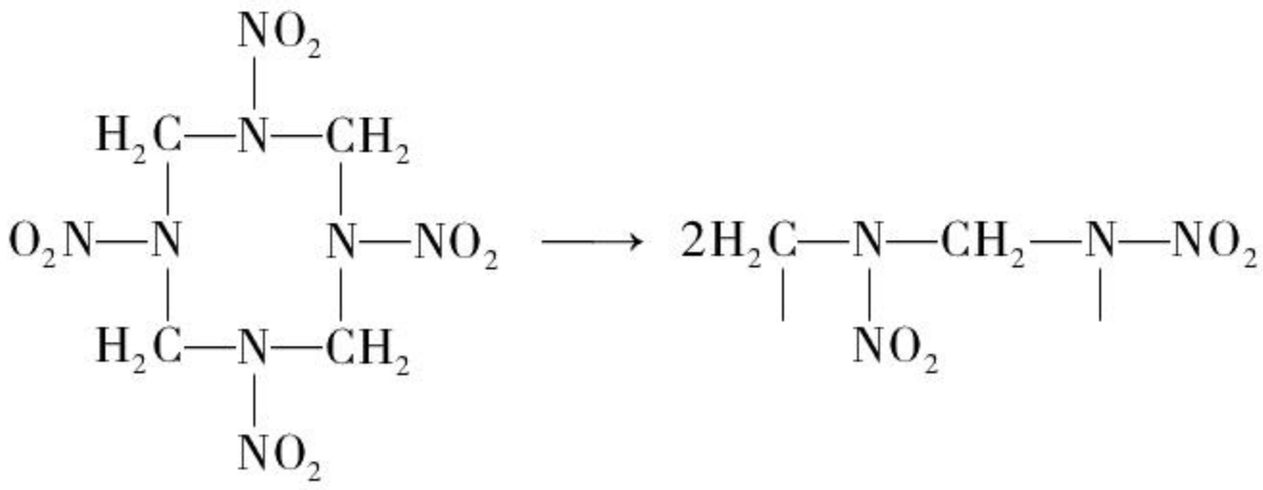


图3-2　奥克托今的热分解失重曲线

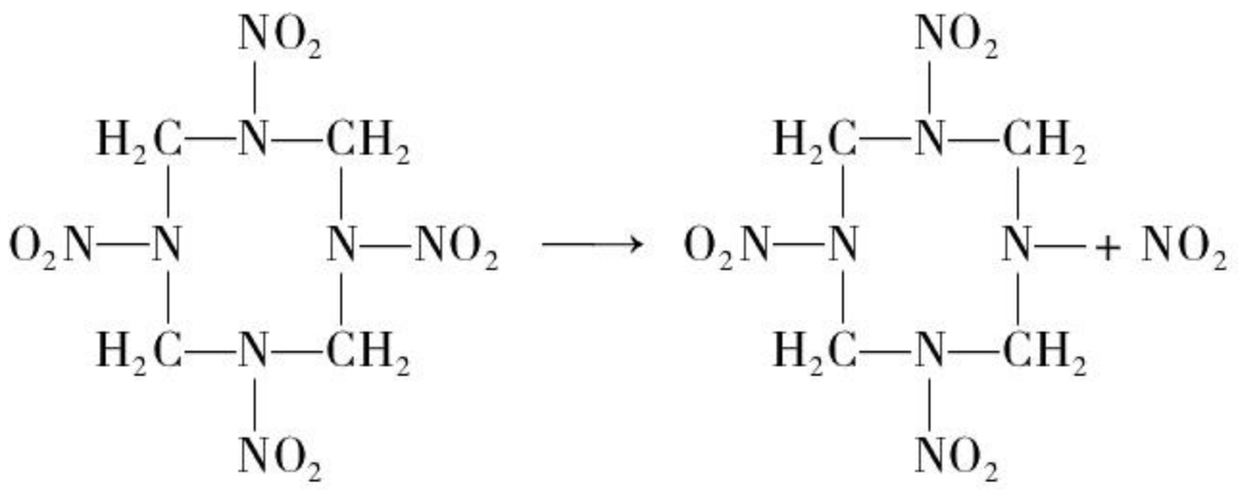
奥克托今的热分解通常包括诱导期、升华期、一级固相反应期和高放热液相反应期。100～200℃时，主要是β-HMX的分解，产物有HC≡N及N_2O；随着温度升高，CH_2O和N_2O的释出量增加，此时是δ-HMX的分解。因为当温度保持在200℃时，β-HMX转变成为较不稳定的δ型。所以，在密闭容器中于200℃下加热β-HMX，30min即有可能产生自爆。

固态奥克托今热分解时有可能首先是C—N键的断裂而不是N—N键断裂，见反应式（3-13）。随后再逐步脱除NO_2，并继续分解。



（3-13）

奥克托今液相热分解时，有可能是首先脱去NO_2，再经过一系列的再分解生成$CH_2(OH)NHCHO$、CH_2O、N_2O等，见反应式（3-14）。



（3-14）

D　爆炸性质

奥克托今密度为 1.80g/cm³ 时爆热 6.19MJ/kg（液态水），密度为 1.88g/cm³ 时的爆速为 9.01km/s，密度为 1.90g/cm³ 时的爆压为 39.3GPa，密度为 1.76g/cm³ 时爆温约 3800K，全爆容为 927L/kg，做功能力 486cm³（铅锑扩孔值）或 150%（TNT 当量，弹道臼炮法），猛度为 25mm（铅柱压缩值），撞击感度 100%（四种晶型相对钝感性为：α 60，β 325，γ 45，δ 75），摩擦感度 100%，爆发点约 300℃（5s），不同延滞期爆发点见表 3-9，爆燃点 287℃，最小起爆药量 0.30g（叠氮化铅）。

表 3-9　奥克托今不同延滞期的爆发点

延滞期/s	1.7	1.9	2.2	3.3	4.2	5.3	10.0	12.3
爆发点/℃	350	342	333	314	308	300	280	275

奥克托今溶剂加合物的撞击感度比单一奥克托今要低得多，而与蜂蜡钝感奥克托今相近，参见表 3-10。

表 3-10　奥克托今溶剂加合物的撞击感度

HMX 或加合物①	2.5kg 落锤 50% 爆炸率的特性落高 h_{50}/cm		HMX 或加合物①	2.5kg 落锤 50% 爆炸率的特性落高 h_{50}/cm	
	垫砂纸	不垫砂纸		垫砂纸	不垫砂纸
HMX	27	37	HMX/BL	208	309
HMX/DMF	136	127	HMX/NMP	311	320cm22 次中爆炸 3 次
HMX/DMA	137	371	HMX/CP	264	320cm 下无爆炸

①DMF—二甲基甲酰胺；DMA—二甲基乙酰胺；BL—γ-丁内酯；NMP—N-甲基-吡咯烷酮；CP—环戊酮。

E　毒性和生理作用

由于奥克托今的溶解度比黑索今小，较难被人或其他哺乳动物吸收，故毒性一般比黑索今低。奥克托今对大鼠的口服 LD_{50} 大于 5000mg/kg，这说明奥克托今微毒。当小鼠口服量较大时，临床观察发现有“动作增强”，对声音刺激敏感性增加及痉挛等症状，同时血红素轻微下降，白血细胞和淋巴细胞增加，糖、丙氨酸转氨酶下降。对大鼠和小鼠喂药（5000mg/（kg·d），4d）检查，绝大部分奥克托今从尿、粪及呼吸气（以 CO_2 形式）排出，体内存留量仅 0.7%，这说明奥克托今能较快从摄入的生物体内排出或代谢。

长期大量接触奥克托今仍有中毒可能，且由于环硝胺经紫外线照射可能光解形成亚硝胺，其潜在毒性不应忽视。

美国国家工业卫生会议规定空气中奥克托今的最大允许量为 1.5mg/m³。

3.2.2.2　奥克托今的用途

奥克托今的密度、爆速、爆压和热安定性均优于黑索今，以其为基的混合炸药用于导

弹、核武器和反坦克弹的战斗部装药，或作为耐热炸药用于深井射孔弹，也用作高性能固体推进剂和枪炮发射药的组分。目前成本较高，限制了它在军事上的广泛应用。

3.2.2.3　奥克托今制造工艺

奥克托今的合成有两类主要方法：一是硝解乌洛托品，使碳氮键解离，生成六元或八元氮杂环的氮硝基化合物；二是用小分子硝胺或酰胺与甲醛缩合成四氮杂八元环化合物或其前体四氮杂双环壬烷。

以乌洛托品合成奥克托今很方便，长期以来，人们对这一方法进行了充分的研究，现在工业上生产奥克托今用的就是这种方法，即醋酐法或 Bachmann 法。醋酐法是以醋酐、硝酸为硝解剂，在有硝酸铵参与的条件下，硝解乌洛托品是制造奥克托今的一种方法。该法是分两步完成的，即先由乌洛托品制得二硝基五亚甲基四胺（DPT），再由 DPT 制得奥克托今。早期，这两步是分开进行的，即先用醋酐和硝酸硝解乌洛托品制得 DPT，将 DPT 分出，再用醋酸酐、硝酸、硝酸铵硝解 DPT 以制得奥克托今。这种方法得率比较低，按 1mol 乌洛托品制得 1mol 奥克托今计算，得率只有 28% 左右。后来，在反应中不分出 DPT，而是一次制备出奥克托今，则得率最高可以达 70%（间断作业）或 60%（连续作业）。这种“一步法”成为以后工业生产普遍采用的方法。再后来，在反应中加入少量聚甲醛作为稳定剂，环硝胺的得率又可提高 10% 左右。如在反应中再加入三氟化硼，奥克托今得率可达 72% ~82%。例如，日本采用聚甲醛作稳定剂，三氟化硼醋酸络盐作催化剂，奥克托今的得率为 70%。

现在工业上采用的典型方法是一步两段法，分为间断法和连续法两种，但间断法得率稍高，且组织生产时比较灵活机动；而连续法则较适合于大规模的稳定性生产。下面重点叙述连续法工艺。

A　硝解

硝解物料为三种液料，即乌洛托品醋酸溶液（HA-AcOH 液，乌洛托品溶于冰醋酸配成），硝酸铵硝酸溶液（AN-NA，硝酸铵溶解于 98% 以上的发烟硝酸配成）及醋酸酐（Ac_2O）。第一段反应主要是生成 DPT，反应时加入全部的 HA-AcOH 液、部分 AN-NA 液（约为总量的 35% ~40%）和部分醋酐（约为总量的 40% ~45%）。第二段的反应产物是奥克托今，加入的物料是余下的 AN-NA 液和醋酐。

硝解投料物质的量比一般是：HA：HNO_3：NH_4NO_3：Ac_2O：AcOH = 1：（5 ~ 5.5）：（3.7 ~ 4.5）：（11 ~ 12）：（16 ~ 23），HA-AcOH 溶液中 HA 质量分数为 10% ~30%；ANNA溶液中 NH_4NO_3 与 HNO_3 的质量比为（0.9 ~ 1.0）：1.0。

投料前，在 1、2、3、4 号机内加入冰醋酸底液及冰醋酸量 4% 左右的醋酸酐，使能覆盖下层搅拌浆液。硝解时，先将上述三种液料加入一段硝化机，溢流至一段成熟机，再溢流至二段硝化机。在二段硝化机补加 AN-NA 溶液和 Ac_2O，进一步硝解后溢流入二段成熟机，再依次进入 5、6 号热解机，在 5 号机内加水升温至 100 ~110℃ 以热解副产物。热解后的反应物溢流入冷却机冷却至 40℃ 以下然后过滤、洗涤，得粗制奥克托今，熔点为 265 ~270℃。

B　精制

精制可得到纯度较高，具有不同粒度和粒度分布的 β-HMX。

a　提纯

粗制奥克托今中的直链硝胺在热解时已被基本除去，余下的杂质主要是黑索今（约10%）。提纯就是分离或除去这些黑索今“杂质”，可采用两种方法：其一是将黑索今破坏，此法只有当黑索今含量较小时才宜采用；其二是将黑索今分离，回收利用。后一种方法又分以下几种：

（1）二甲基亚砜（DMSO）分离法。DMSO 是分离奥克托今和黑索今的比较适合的溶剂。将奥克托今与黑索今混合物于 70 ~ 90℃ 溶于 2 ~ 4 倍量的 DMSO 中，再加水稀释，使溶液达到浊点，再在搅拌下迅速冷却到室温，此时析出较纯的 β-奥克托今晶体。将滤液加热，再缓慢加水达浊点，可沉淀出第二批、第三批奥克托今。第一批奥克托今的黑索今含量小于 5%，以后各批中黑索今含量逐渐增高。

（2）二甲基甲酰胺（DMF）配合分离法。DMF 与奥克托今易于形成物质的量比为 1∶1 的加合物，后者与水、丙酮、甲醇等共热后能分解出奥克托今。例如，将含量为 75% 的奥克托今与 25% 的黑索今的混合物 20g 溶于 30 ~ 40mL DMF 中，加热使其完全溶解，然后冷却至室温，将 DMF · HMX 配合物滤出，黑索今则留在 DMF 母液中。用少量 DMF 冲洗滤饼，然后将其与 35mL 水共同煮沸，趁热过滤，可得到纯度 99% 以上的奥克托今。滤液中的黑索今，可加水稀释析出。这种分离操作简单易行，分离效率高，产物纯度及流散性好，溶剂可回收使用。

（3）环戊酮络合分离法。环戊酮也能与奥克托今形成加合物，且可用于分离奥克托今中的黑索今。将水与环戊酮混合，得到水-环戊酮共沸混合物（约含 20% 的水），再将粗制奥克托今加入此混合液中，在 90 ~ 100℃ 加热溶解，将溶液快速（不超过 30min）冷却到室温，此时黑索今析出，而环戊酮-奥克托今加合物则留在溶液中。快速滤出黑索今，滤液再放置约 1h，即析出由加合物中解离出的奥克托今。将奥克托今滤出后，含有少量的黑索今和奥克托今的水-环戊酮共沸物可以循环使用。由于环戊酮与奥克托今形成的加合物稳定性不好，此法不易操作，且所得奥克托今纯度不高。

高清PDF版 www.gpdf.com

（4）废酸结晶分离法。黑索今与奥克托今的混合物在大量废酸中结晶时，两者形成大小不同的晶体，可用机械方法将两者分开。此法主要用于黑索今含量比奥克托今含量大的混合物。例如，醋酐法制得的黑索今往往含有一定量的奥克托今，就可采用此分离法回收奥克托今。该法的操作如下：将粗制黑索今连同原废酸加入至 3 倍量的另外的废酸中，加热到 100℃，保温 25 ~ 60min，再逐步冷却到 80℃、60℃、30℃，冷却到每一段后仍需保温一定时间。通过这样的逐段冷却，使黑索今晶体长大，而奥克托今则仍保持较细的晶粒，即增大黑索今和奥克托今的粒径差，然后再用机械方法将两者分开。

b　转晶

转晶是 α-HMX 或 γ-HMX 转变为 β-HMX，因为 β 晶型最能满足应用要求。

（1）丙酮转晶。在丙酮溶剂中，将 α-HMX 转变成 β-HMX，并能在转晶时加入晶种以控制晶粒的粒度。下面是这类转晶的一个实例。将 227kg α-HMX 在 55℃ 下溶解于 6269kg 68% 的丙酮-水溶液中，冷却到 25℃。加入 11.3kg β-HMX 晶种（98% 通过 325 号筛）和 6056kg 水。将混合物加热（最高到 99℃）15min 以除去丙酮，再冷却到 30 ~ 40℃，即得 β-HMX。产品熔点 280℃，94.3% 通过 325 号筛，转晶得率为 99.3%。

用丙酮转晶时，粗产物中的胶状杂质可附着在晶体表面，这使奥克托今晶体外观发暗。如果改用丙酮-乙酸乙酯二元混合物，或丙酮-乙酸乙酯-水三元混合物作为转晶溶剂，

可避免此问题。因为这类胶状杂质在这两种混合溶剂中处于悬浮状态，可以吸除掉。三元混合溶剂中丙酮、乙酸乙酯和水三者的体积比大致为4：3：3，用量为奥克托今的5～10倍。

（2）硝酸转晶。α-HMX可在70%或98%的硝酸中，于70～80℃下转晶。转晶的硝酸用量，70%硝酸是奥克托今的10～20倍，98%硝酸为5～8倍。硝酸转晶产物含酸量可以控制在0.02%以下，并可得到不同粒度分布的β-HMX，但转晶得率较低，为76%。

（3）二甲基亚砜转晶。二甲基亚砜既可使α-HMX转变为β-HMX，又能控制产品的粒度。二甲基亚砜对奥克托今的溶解度比丙酮等其他溶剂大得多，从其中重结晶出来的奥克托今外观很好。转晶时，将粗制奥克托今与回收的二甲基亚砜混合成浆状物，再加入适量的二甲基亚砜，经蒸发除水，即得奥克托今二甲基亚砜溶液，该溶液可采取两种方法析出β-HMX晶体，其一是有控制地冷却结晶，其二是加水析出，均可得到不同粒度分布的β-HMX。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

（4）废酸转晶。将一份未经稀释的硝解液（其中含奥克托今5%～6%）加入到为其5～6倍量的废酸（含AcOH 80%～82%）中，加温到100℃，在此温度下搅拌数分钟后，将物料冷却到30～50℃，再加入一份未稀释的硝解液和适量水，以保持总酸度在78%～82%。重复上述升温和冷却过程3～5次，最后一次应在98～100℃保持30min，以使副产物全部热解。每次加热后，物料中溶解性较好的α-HMX优先溶于废酸，再冷却时，β-HMX则结晶析出，且作为晶种留在物料中。如此反复溶解-结晶，最后析出的基本上是β-HMX，其晶体粗短，且粒径增大（平均直径约为15μm），故易于过滤。此外，由于所用废酸量大，如产物只含少量黑索今，则黑索今可溶于大量废酸而被分离。

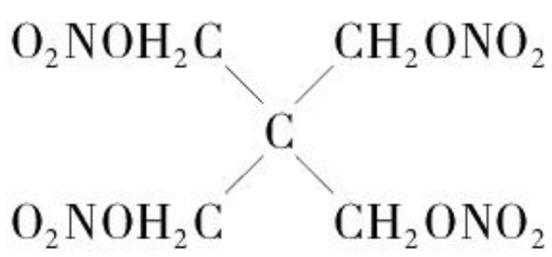
我国用1份α-HMX粗品加入9份78%废醋酸，升温溶解，氧化剩余的副产物后，缓慢降温析出晶核，保温一定时间后，再行降温至45℃，经过滤、洗涤，干燥，可得到酸度低于0.02%的β-HMX。滤液在搅拌下冷却，得到含少量HMX的RDX副产物。精制后的废酸浓度变化很小，可循环利用一部分或送浓缩工序处理。

3.3　太安和硝化甘油

硝酸酯也称为O—硝基化合物，是一类诞生很早的炸药。1833年即已制得的硝化淀粉，是近代有机爆炸物的先驱。1845年制得的硝化棉及1859年进入实际应用的硝化甘油，在火炸药发展史上更是具有突出的地位，且至今仍是不可缺少的火药组分。1891年合成的太安，是一个多功能炸药，用途广泛，但现在除少数例外，已不再用作军用炸药。硝酸酯除了作为猛炸药外，更是发射药及推进剂的基本原料。与芳香族硝基化合物炸药和硝胺炸药相比，硝酸酯炸药的热安定性及水解安定性均较差，机械感度也较高，氧平衡较佳，燃烧及爆炸性能良好。有重要实际使用价值的硝酸酯炸药是太安、硝化甘油及其同系物和硝化棉，还有一些用作含能增塑剂的硝酸酯也日益为人重视。

3.3.1　太安

太安（PETN）的化学名称是季戊四醇四硝酸酯，系统命名应为2，2-（双硝酰氧基甲基）-1，3-丙二醇二硝酸酯。太安分子式为$C_5H_8N_4O_{12}$，相对分子质量为316.15，氧平衡-10.12%，结构式如下：



3.3.1.1　太安的性质

A　物理性质

太安为白色结晶，有两种晶型，即Ⅰ(α)型和Ⅱ(β)型(PETNⅠ及PETNⅡ)。前者为正方晶系，后者为斜方晶系。最常见的稳定晶型是PETNⅠ。130℃时，PETNⅠ转变为PETNⅡ。随结晶溶剂不同，重结晶析出的太安可为针状、斜方或立方晶体，但通常易形成针状结晶。如在乙酸乙酯中重结晶，则可生成立方晶体。

太安的结晶密度(Ⅰ型)为1.778g/cm^3，最大压药密度可达1.74g/cm^3(压药压力280MPa)。

太安几乎不溶于水，在100g水中，在50℃及100℃时能溶解的太安量分别仅为0.01g及0.035g。

太安在乙醇、乙醚、苯等中的溶解度也不大，但易溶于丙酮、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺中。

太安也溶于液态或熔融芳香族硝基化合物及硝酸酯中，并形成低共熔物。

与其他硝酸酯不同，太安不能与纤维素硝酸酯形成胶体溶液。

纯太安熔点142.9℃，不吸湿，不挥发，100℃下蒸气压为0.12Pa，由蒸气压外推所得沸点为200℃(常压)或180℃(69kPa)，热导率为0.25W/(m·K)，20～90℃范围内的线膨胀系数为1.1×10^{-6}m/K(密度为1.60g/cm^{3}时)。

B　化学性质

a　水解

水解是酯化逆反应。太安在碱性或中性介质中，可通过取代反应而水解为季戊四醇及硝酸，也可通过消去反应而生成烯烃和硝酸(盐)或亚硝酸(盐)，见反应式(3-15)。

$$RCH_2CH_2ONO_2 + OH^- \longrightarrow RCH_2CH_2OH + NO_3^-\text{(取代)}$$

$$RCH_2CH_2ONO_2 + OH^- \longrightarrow RCH_2CH_2O^- + HNO_3\text{(取代)}$$

$$RCH_2CH_2ONO_2 + OH^- \longrightarrow RCH{=}CH_2 + NO_3^- + H_2O\text{(消去)}$$

$$RCH_2CH_2ONO_2 + OH^- \longrightarrow RCH_2CHO + NO_2 + H_2O\text{(消去)} \qquad (3\text{-}15)$$

在酸性介质中，太安可按单分子或双分子反应水解，见反应式(3-16)、(3-17)。

单分子反应

$$RONO_2 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RONO_2^+H \longrightarrow R^+ + HNO_3 \qquad (3\text{-}16)$$

$$R^+ + H_2O \longrightarrow ROH + H^+$$

双分子反应

$$RONO_2 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RONO_2^+H \xrightarrow{H_2O} ROH + HNO_3 \qquad (3\text{-}17)$$

高清PDF阅览
www.94pdf.com

由于太安分子中的4个CH_2ONO_2均匀地分布于中心碳原子的周围而使它具有对称结构，故其化学安定性比其他硝酸酯优，并被认为是现有的最稳定和反应活性最低的硝酸酯炸药。太安在纯水或稀硝酸中水解时，如温度低于100℃且加热时间不很长，太安只部分

分解，产物为季戊四醇二硝酸酯和三硝酸酯。但太安在一定温度的稀碱水溶液中能完全水解生成季戊四醇。

b　酯交换

酯交换是指与醇、酸与其他酯作用而生成新酯的反应。例如太安中的 ONO_2 能被 SO_3 基团取代而生成硫酸酯。见反应式（3-18）。

$$RONO_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons ROSO_3H + HNO_3 \tag{3-18}$$

c　还原

太安能被很多还原剂（H_2、$LiAlH_4$、$FeSO_4$、$FeCl_2$等）还原为醇及其他产物（NH_3及NO等），其中有些反应是定量测定太安氮含量的基础，见反应式（3-19）。

$$RONO_2 + 4H_2 \longrightarrow ROH + NH_3 + 2H_2O$$

$$RONO_2 + 3Fe^{2+} + 3H^+ \longrightarrow RH + NO + 3Fe^{3+} + H_2O \tag{3-19}$$

太安与硫化钠在50℃共热时，不易被分解；而在同样条件下，大多数硝酸酯则被破坏。太安不与费林试剂作用，也不与芳香族硝基化合物生成加成物。

C　热安定性

太安的热安定性甚佳，精制后的产品在常温下放置时是安全的。太安在80℃下可耐热数小时而无可觉察的分解；超过熔点（141℃）时，分解速度明显增加，并放出氮氧化物；175℃时，分解冒出黄烟；190℃时，激烈分解；202～205℃时，发生猛烈爆炸。

对太安进行真空热安定性试验，100℃ 48h 时的放气量为0.2～0.5mL/g。将太安在不同温度下加热时（氦气氛），其失重量如图3-3所示。

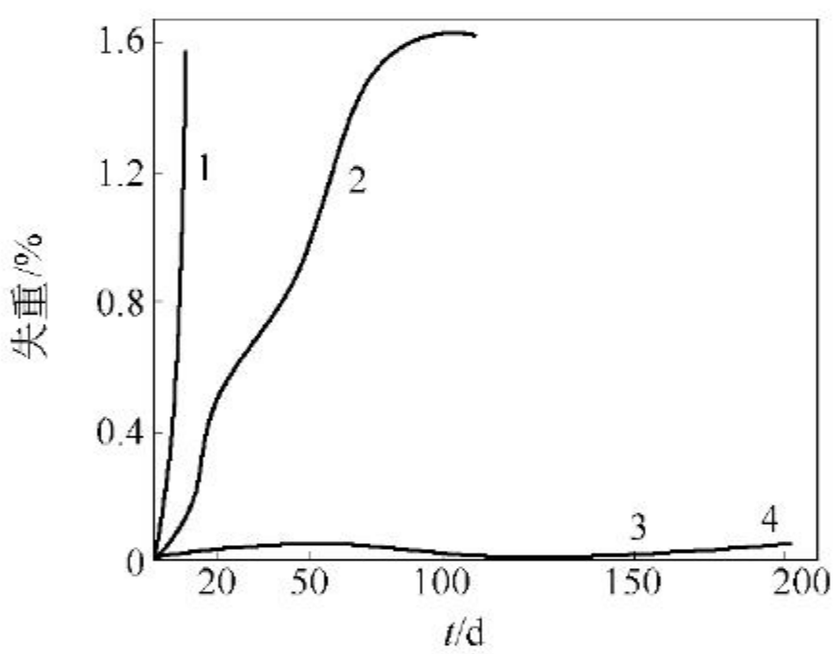


图3-3　太安在不同温度下的失重

1—383K；2—373K；3—353K；4—333K

D　爆炸性质

太安装药的爆速可达8.6km/s（装药密度1.77g/cm³时）。不同装药密度ρ_1（g/cm³）的太安爆速可用 $D = 3.19 + 3.7(\rho_1 - 0.37)$（km/s）计算。

装药密度为1.76g/cm³时，太安的爆压可达34GPa。太安的爆压可根据威尔金（Wilkin）状态方程或BKW状态方程计算，此类计算值与实测值十分相符。

对装药密度为1.74g/cm³的约束装药及未约束装药，以量热弹测得的太安爆热（水为液态）分别为6.238MJ/kg及6.28MJ/kg，这与根据爆轰产物组成计算得到的爆热相当接近。以光谱法测得的爆温，单晶太安为4200K，密度为1.67g/cm³的太安聚集体为（3400±400）K，但这些测定值不十分准确。

太安的做功能力，用弹道摆法测得的为梯恩梯的145%，用铅锑法测得的铅锑扩孔值为500cm³，为梯恩梯的173%或硝化甘油的93%。

装药密度为1.5g/cm³时，太安的猛度为梯恩梯的129%。药量25g的太安铅柱压缩值为14～16mm。太安爆容为758L/kg。

太安是一种有效的水下炸药，其水下冲击波能量为喷托莱特（Pentolite）的1.15倍。密度1.62g/cm³及0.7g/cm³的太安，水下冲击波能量与爆热之比，分别为0.77及0.47。

就撞击感度而言，太安也许是现有固体炸药中最敏感的猛炸药。以 1.96J/cm^2 的撞击能作用于太安时，爆炸概率为 50%（特屈儿所需能量为 9.3J/cm^2）。10kg 落锤及 25cm 落高时，太安的爆炸概率为 100%。12 型仪测得的特性落高 h_{50} 为 12cm，12B 型仪测得的为 37cm。将太安作为弹药的主装药时，必须先行钝感。

太安的摩擦感度为 92%，太安 5s 延滞期爆发点为 222 ~ 228℃。

对于单晶太安（均相系统），11.2GPa 的冲击可使其在 0.3μs 内产生爆轰，压制太安药的冲击波引爆过程，当其压药密度甚高（如达晶体密度的 90% 或更高）时，与单晶太安近似。

采用铝、金、铜、铂制成的桥丝，以充电至 2kV 的 1μF 电容器使桥丝发火，即可引爆太安。

E　毒性和生理作用

太安对人体的作用，与其他硝酸酯类似，但其毒性较硝化甘油低。由于太安在常温下的蒸气压极低，在水中溶解度也极小，故不致因吸入太安蒸气而中毒。吸入少量太安粉尘，也不致危及人体安全。

长期以来，太安被广泛用作血管舒张药，只有少数病例在长期使用后出现皮肤过敏反应。太安在人体及其他动物体内的新陈代谢结果，曾为很多学者所研究，但发现太安对生物体的唯一剧烈作用是血管扩张及其后遗症。

3.3.1.2　太安的用途

太安是现在最安定的硝酸酯炸药，也是最猛烈的炸药之一，其做功能力和猛度均略大于黑索今，特别是在水中爆炸时，其能量释出很高。

自从黑索今在很多军用方面取代了太安以后，太安的用途不仅限于制造雷管、导爆索及传爆药，后来出现了多种含太安的特种炸药，如薄片炸药（用于金属成型、包覆及硬化）、低密度炸药、泡沫炸药、低爆压炸药、可模塑炸药、挠性炸药、浆状炸药、浇铸复合炸药等。此外，太安还用于以火花引爆的无起爆药雷管。由于感度上的原因，除少数例外，现在太安已不再作为军用炸药。

太安除单独使用外，还与梯恩梯、特屈儿、二硝基甲苯、硝酸铵及铝粉等制成各种混合炸药，其中最重要的是太安与梯恩梯的混合物——喷托莱特。

3.3.1.3　太安的制造方法

制造太安的化学反应如反应式（3-20）所示的硝酸与季戊四醇的酯化反应。

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_2OH} \\ | \\ \mathrm{HOCH_2{-}C{-}CH_2OH} \\ | \\ \mathrm{CH_2OH} \end{array} + 4\mathrm{HNO_3} \longrightarrow \begin{array}{l} \mathrm{CH_2ONO_2} \\ | \\ \mathrm{O_2NOCH_2{-}C{-}CH_2ONO_2} \\ | \\ \mathrm{CH_2ONO_2} \end{array} + 4\mathrm{H_2O} \qquad (3\text{-}20)$$

由季戊四醇制太安有下述四种方法。

A　硝酸-硫酸法

将季戊四醇缓慢加至发烟硝酸中，在 25 ~ 30℃下反应。反应终了时，部分硝化物即从废酸中析出，此时向反应物中加入浓硫酸并冷却，产物即全部析出。静置 1h 后，先用 50% 稀硫酸过滤，再用水过滤，最后再用稀碱液洗涤产物以去除残留的酸。将所得的粗制

高清PDF原创 www.gqpdf.com

太安溶于少量热丙酮中，加少量碳酸铵，趁热过滤，滤液倾入2倍量的90%乙醇，即析出针状纯太安晶体。此法粗制得率85%～90%，精制得率90%，产品最终得率只有76%～80%。

B　硝硫混酸法

用硝硫混酸硝化醇以制取硝酸酯本来是一种通用的方法，但用硝硫混酸硝化季戊四醇时，与用发烟硝酸硝化的反应机理可能不同，制得的太安不易纯制，安定性不好，所以对太安很少采用。

C　硫酸-硝酸法

此法是分两段制备太安，第一段是将季戊四醇溶于硫酸以生成季戊四醇硫酸酯，第二段是使此硫酸酯能在55～60℃与浓硝酸进行酯交换反应以生成太安。其反应见反应式（3-21），工艺流程图如图3-4所示。

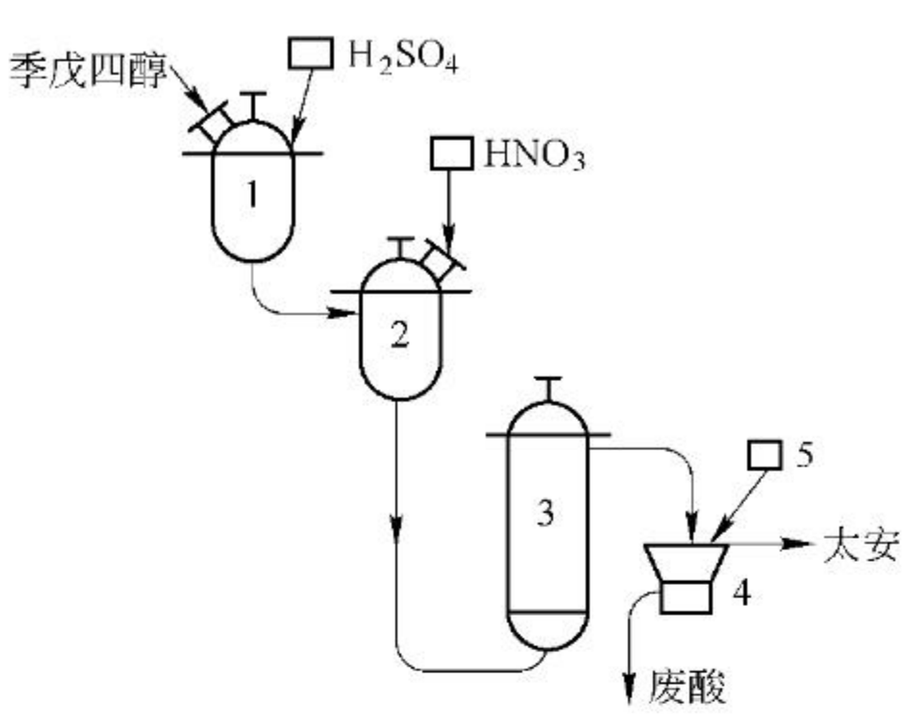


图3-4　硫酸-硝酸法制备太安流程

1—硫酸溶解机；2—预混机；3—主反应器；4—过滤器；5—水槽

$$C(CH_2OH)_4 + xH_2SO_4 \rightleftharpoons C(CH_2OH)_{4-x}(CH_2OSO_3H)_x \xrightarrow{4HNO_3} C(CH_2ONO_2)_4 \quad (x = 2,3,4) \tag{3-21}$$

硫酸-硝酸法制备太安易于生成安定性不佳的季戊四醇硝硫酸混合酯，给太安的精制带来困难。

D　硝酸法

此法工艺简便、成熟，产品得率及质量均佳，目前工业上广泛采用。

3.3.1.4　硝酸法（直接硝化法）制造太安

A　季戊四醇的硝化

直接硝化法制造太安有间断工艺和连续工艺，现在多采用连续法。图3-5及图3-6所示为连续硝化法生产太安的两种工艺流程，两者大同小异。

采用如图3-5所示的流程（Ⅰ）时，首先向1号硝化机中加入一定量的98%～99%的浓硝酸，再加入硝酸量1/5的季戊四醇，加料时间约40min，加料温度为15～20℃。随后

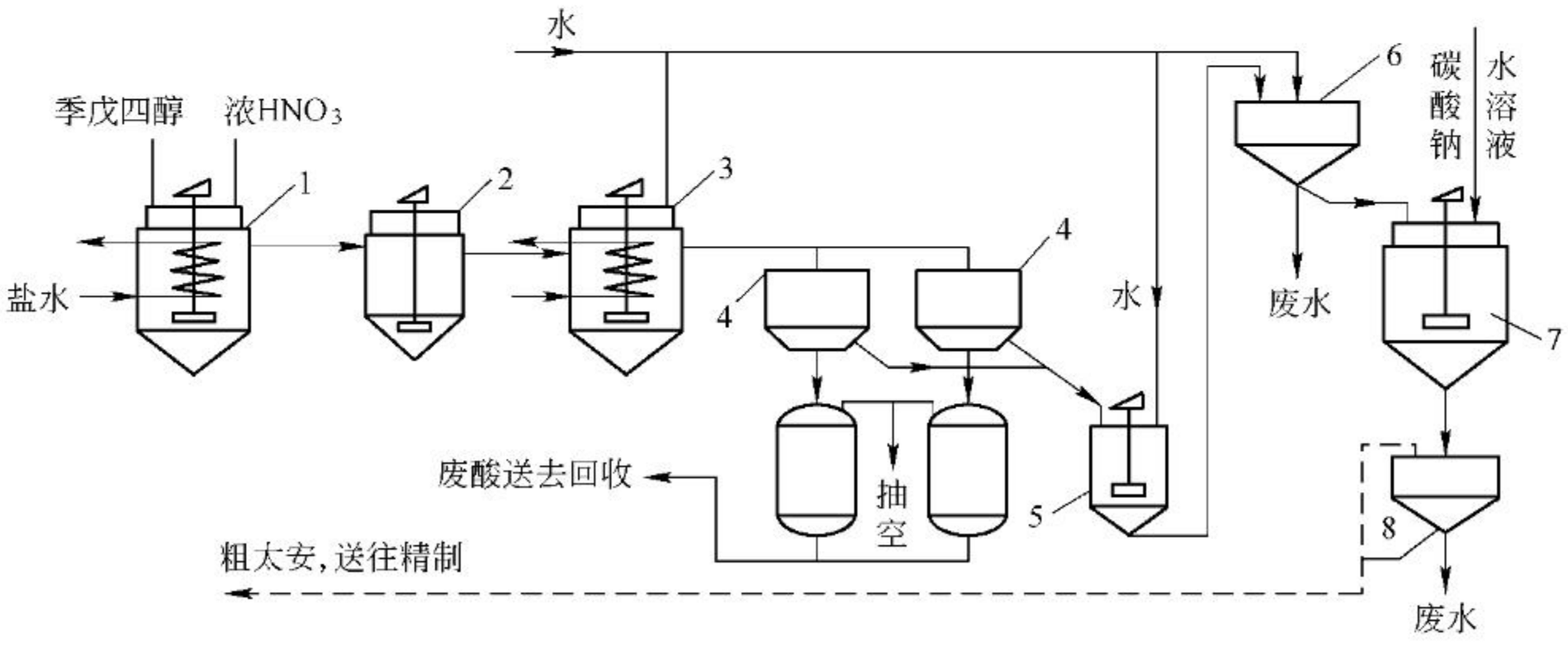


图3-5　硝酸法连续硝化季戊四醇工艺流程（Ⅰ）

1—1号硝化器；2—2号硝化器；3—稀释器；4—过滤器；5—洗涤器；6，8—过滤器；7—中和槽

开始连续硝化，即按比例往 1 号硝化机连续加入浓硝酸及季戊四醇，而硝化液则溢流至 2 号硝化机，并在此被冷却至 10℃。此时硝化液的硝酸浓度为 80%，其中悬浮有太安晶体。此硝化液继续流入稀释器，并加水使硝酸浓度降至约 30%，温度保持在 15 ~20℃。过滤所得含酸太安，先用水洗，再送入中和槽，用 60℃的碳酸钠溶液（0.08 ~0.15g/mL）洗涤。洗涤合格后，过滤（滤液呈碱性）。碱洗后的太安，用连续结晶法精制。

采用如图 3-6 所示的流程（Ⅱ）时，按比例向硝化机中同时连续加入浓硝酸和季戊四醇，形成的硝化液流入成熟机硝化完全后，再流入稀释机，在此将硝化液中硝酸浓度稀释至 48% ~56%，然后流入过滤器，经洗涤除酸后送往精制。

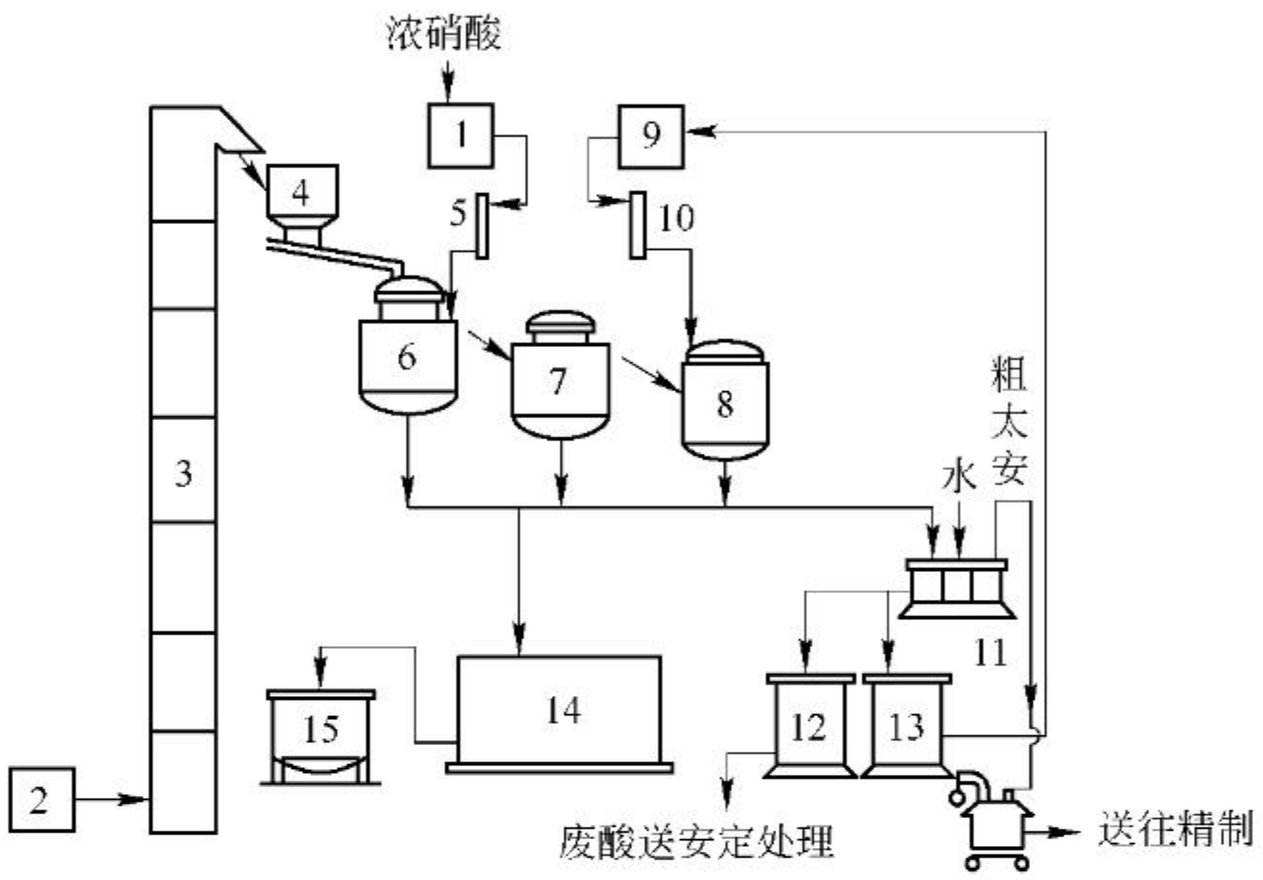


图 3-6　硝酸法连续硝化季戊四醇工艺流程（Ⅱ）

1—浓硝酸高位槽；2—季戊四醇储桶；3—提升机；4—加料器；5—浓硝酸流量计；6—硝化机；7—成熟机；8—稀释机；9—酸水高位槽；10—酸水流量计；11，15—过滤器；12—废酸接受槽；13—酸水接受槽；14—安全槽

硝化工艺条件主要有：

（1）硝酸浓度。硝酸浓度应高于 80%，硝化反应才能完全，且硝酸浓度越高越有利于提高硝化得率和产品质量。硝酸浓度为 60% ~80% 时，可导致剧烈的氧化分解反应；硝酸浓度低于 60% 时，不能生成太安。所以工业生产上系采用浓度为 98% 以上的硝酸，且控制废酸中硝酸浓度为 80% ~82%。

（2）硝酸与季戊四醇用量比。对浓度 95% ~98% 的硝酸，用量比大于 5 时，产品得率与质量均良好；降至 4.2 时，硝化反应仍稳定，但产品得率与熔点显著降低；如低于 4，太安得率小于 90%，产品显淡绿色。故生产中采用的投料比不低于 4.2，一般为 4.5 ~5，最常用者为 5。

（3）硝化温度。提高硝化温度可使硝化速度加快，但也加速氧化和水解副反应而使太安得率降低。在 10 ~20℃间硝化时，产品得率和质量均较佳；而在 0℃左右硝化时，产品得率最高，质量也较好，但此时需要采用较强的冷却。当季戊四醇的熔点达 250℃，硝酸浓度高于 97%，投料比为 6 时，如硝化温度为 18 ~20℃，太安得率为 97%，粗制太安熔点在 137℃以上。所以工业生产上一般选定硝化温度为 10 ~20℃，危险温度为 28℃，安全排料温度为 25℃。

（4）硝酸中的氮氧化物。氮氧化物不仅加剧硝化时的氧化副反应，还会增加硝化的危险性。此外，氮氧化物也可硝化季戊四醇，生成硝酸及亚硝酸的混合酯，而严重影响太安成品的质量。因此，硝酸中氮氧化物的质量分数必须低于0.3%。

（5）季戊四醇中二季戊四醇含量。二季戊四醇在硝酸作用下生成二季戊四醇六硝酸酯。它影响太安的热安定性及爆炸性能，也降低太安的得率及熔点。但季戊四醇中如含有少量（2% ~3%）二季戊四醇，则可改善太安晶体的粒度及流散性，且对爆炸性能影响不大，故工业上生产的太安允许含5%以下的二季戊四醇六硝酸酯，而所用原料季戊四醇的熔点控制在240℃以上即可。

综上所述，生产太安的最佳工艺条件是：季戊四醇的熔点大于240℃；硝酸浓度大于98%，氮氧化物质量分数不超过0.3%；硝酸与季戊四醇用量比为5∶1，硝化机内硝酸浓度为82% ~85%；硝化温度为10 ~20℃。在此条件下，硝化得率可达97%，粗太安熔点为137 ~140℃。

B　太安的精制

精制是为了除去太安中的残酸和杂质，提高太安纯度，并使结晶均匀和具有良好的流散性而便于装药。

太安精制有间断结晶工艺和连续结晶工艺两种，现在多采用连续法，其流程如图3-7所示。精制时，向溶解机连续加入粗制太安及浓度99%的丙酮，于55℃左右将太安溶解，并向溶解机中用空气或氮气带入氨气进行中和。所形成的中性太安丙酮溶液由溶解机流入3个串联的结晶机，同时，向结晶机中加入稀丙酮和水，使丙酮浓度降到30% ~50%，并缓慢降温使太安析出。第一结晶机的温度为68℃左右，加入总水量的40% ~50%；第二结晶机的温度为58℃左右，也加入总水量的40% ~50%；第三结晶机的温度为32℃左右，加入总水量的10% ~20%。精制后的太安则由最后一台结晶机送入过滤器，过滤出的太安用清水冲洗3次，抽干后，再送往干燥或钝感处理，或装入衬有塑料袋的桶中加水作为成品运输。过滤出的母液可回收并循环使用。精制产品内水的质量分数在15%以下，不含游离酸，熔点不低于139℃，粒度应通过5号~10号水筛。

溶解机和结晶机所排出的丙酮蒸气，经冷凝后回收丙酮，冷凝器尾气则与过滤器排出的丙酮蒸气一同送往吸收塔，用水吸收成稀丙酮，再回收供循环使用。

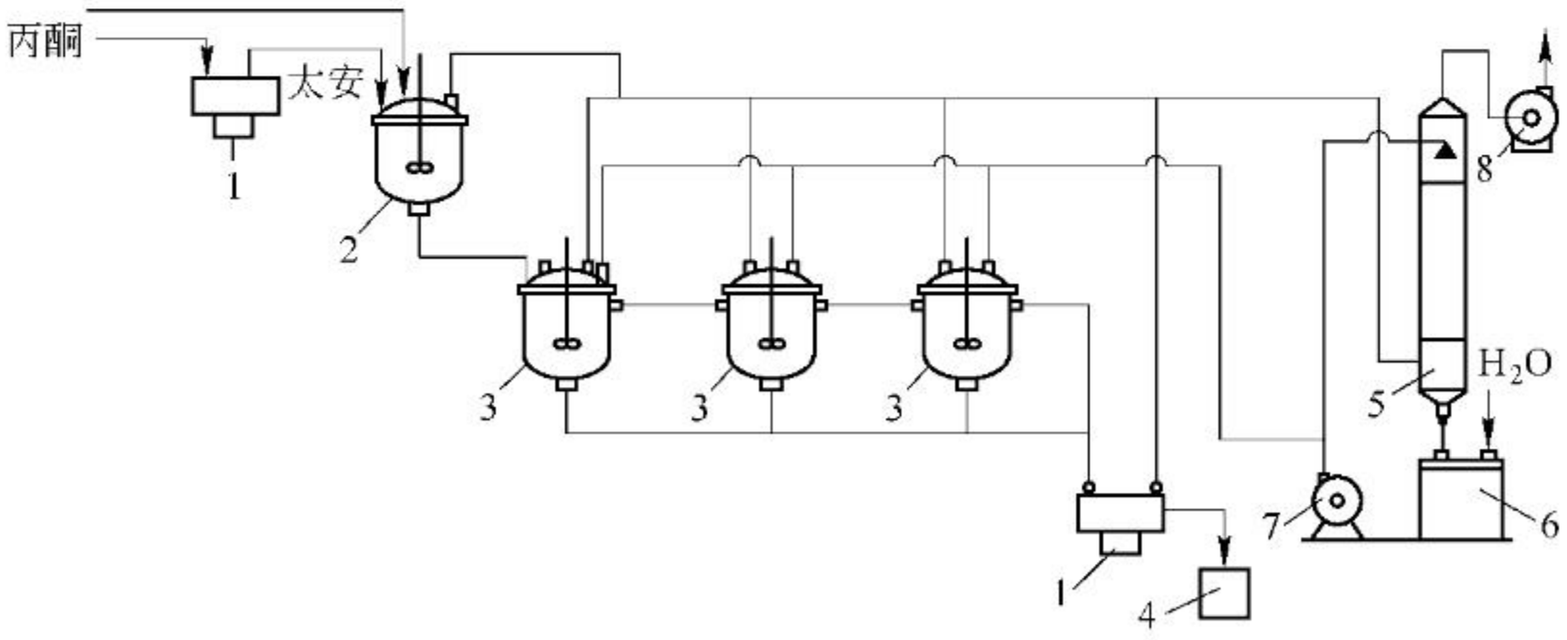


图3-7　连续精制太安流程

1—过滤器；2—溶解机；3—结晶机；4—太安包装桶；5—丙酮气体接受塔；6—稀丙酮槽；7—稀丙酮泵；8—排风机

C　太安的钝化

太安的钝化是在钝感机中间断进行的。钝化剂用量为钝化太安的4.5% ~6.0%，并应先加入熔蜡机中熔化。钝化时，按药水比为1：（5 ~ 9）向钝感机内加水，将水温升至75℃以上，加入粗制太安，再升温至93 ~95℃，然后按皂片：钝化太安 =（0.2 ~ 0.3）：100（质量比）加入皂片。这时钝感机内形成乳状液，太安得以充分悬浮在水中。将熔化好的钝感剂加入钝感机，钝感剂便高度分散在太安晶体表面上形成均匀的包覆层。钝感机的温度应控制在93 ~95℃，并保持20 ~60min，然后使钝化物料缓慢降温至40℃以下。将钝化好的太安水洗，抽干，使其中水的质量分数降至12%以下，再装袋，送往干燥。

如钝化太安的钝感剂含量低于或高于规定值，应向钝感机中补加钝感剂或补加精制太安。

3.3.2　硝化甘油

硝化甘油（NG）可用于制造猛炸药和火药。由于其机械感度过高，以它为基的炸药都是用在工程爆破上。但硝化甘油一直是发射药和推进剂不可缺少的重要组分。

硝化甘油是甘油的三硝酸酯，学名为1,2,3-丙三醇三硝酸酯，分子式为$C_3H_5N_3O_9$，相对分子质量227.10，氧平衡+3.52%，其化学结构式如下：

$$\begin{array}{l} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{array}$$

高清PDF原创 www.gapdf.com

3.3.2.1　硝化甘油的性质

A　物理性质

纯品为无色油状液体，工业品略带黄色，味甜并稍带辛辣，实际上不吸湿。15℃及25℃时的密度分别为1.60g/cm³及1.59g/cm³。凝固时，体积缩小10/121，固体硝化甘油的密度为1.735g/cm³。硝化甘油20℃、50℃及80℃的蒸气压分别为0.033Pa、0.96Pa及13.0Pa，6.7kPa下的沸点为180℃。

硝化甘油由液态转变为固态时，可形成两种晶型（Ⅰ和Ⅱ），Ⅰ为不稳定晶型，属斜方晶系；Ⅱ为稳定晶型，属三斜晶系。晶体只能由不稳定型转变为稳定型（Ⅰ→Ⅱ），而不能反转变，即所谓单向转变同素异形现象。两种晶型的凝固点和熔点为：

晶　型	凝固点/℃	熔点/℃
不稳定型（Ⅰ）	2.1	2.8
稳定型（Ⅱ）	13.2	13.5

形成过冷液体是硝化甘油的一个特点。少量硝化甘油即使长时间冷却也不易结晶；当用强冷却剂（温度达-60℃）冷却时，硝化甘油可凝固成玻璃状固体，而加温到其凝固点以下时，又恢复成黏稠液体。但大量硝化甘油比较容易结晶。

硝化甘油易溶于很多有机溶剂，且本身又能溶解许多有机物。它能与下述有机物以任何比例互溶：甲醇、丙酮、乙醚、乙酸乙酯、乙酸戊酯、冰乙酸、苯、甲苯、二甲苯、酚、吡啶、氯仿、氯乙烯、溴乙烯、二氯乙烯、四氯乙烷、甲基硝酸酯、乙基硝酸酯、硝

化乙二醇、二硝化甘油、1，3-丙二醇二硝酸酯、二硝基氯醇、乙酰基二硝基甘油、四硝基二甘油、硝基苯、硝基甲苯、液态二硝基甲苯。

但有些氯代烃对硝化甘油的溶解则有限，如 100 份三氯乙烯只能溶解 20 份硝化甘油；100mL 四氯化碳只能溶解 2mL 硝化甘油。

硝化甘油溶于浓硫酸时，可脱除一定的硝酰氧基而生成低级硝酸酯（一硝酸酯、二硝酸酯），甚至转变为硝硫混合酯或硫酸酯。溶解在硝酸中的硝化甘油是极不稳定的，短时间内会因氧化而发生急剧分解。当硝硫混酸中 H_2O：HNO_3 = 1：1，而硫酸质量分数为 60% 以下时，硝化甘油在其中易于发生不可控制的反应而造成危险。

冷的浓盐酸不能溶解硝化甘油，加热时能使硝化甘油分解而产生亚硝酰氯。

在冷的氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵等的水溶液中，硝化甘油几乎是不溶的，但加热后会逐渐溶解，并伴随皂化。

丙醇、异丙醇、戊醇等对硝化甘油的溶解特性与乙醇相类似。

硝化甘油能溶解某些有机物而形成胶化物质（如溶解一定量的硝基甲苯、胶棉制成胶质炸药）或形成低共熔物。

硝化甘油也可溶解某些无机酸。根据废酸中的硝酸含量，硝化甘油能溶解的硝酸质量分数约为 6% ~9%；而溶解的硫酸却仅约为 0.3%。

B　化学性质

a　与酸碱的作用

硝化甘油在浓硫酸中可进行酯交换反应生成混合酯及硫酸酯，见反应式（3-22）。

$$C_3H_5(ONO_2)_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_3H_5(ONO_2)_2(OSO_3H) + HNO_3$$

$$C_3H_5(ONO_2)_2(OSO_3H) + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_3H_5(ONO_2)(OSO_3H)_2 + HNO_3$$

$$C_3H_5(ONO_2)(OSO_3H)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_3H_5(OSO_3H)_3 + HNO_3 \quad (3\text{-}22)$$

氢碘酸可以将硝化甘油分解为甘油和氧化氮。

硝化甘油在氢氧化钾或氢氧化钠水或酒精溶液中加热时被破坏，发生水解、氧化还原和其他化学反应，生成有机酸盐、无机硝酸盐、亚硝酸盐，还有草酸和氨等。

硝化甘油在碱的水溶液中一般不能生成皂化产物甘油；但在苯硫醇存在下，氢氧化钠可皂化硝化甘油为甘油，而苯硫醇则转化成二苯硫醚。

b　还原性

在锡和盐酸作用下，硝化甘油可被还原为氨并释出甘油。在氯化亚铁和盐酸作用下，也可被还原并生成一氧化氮，见反应式（3-23）。

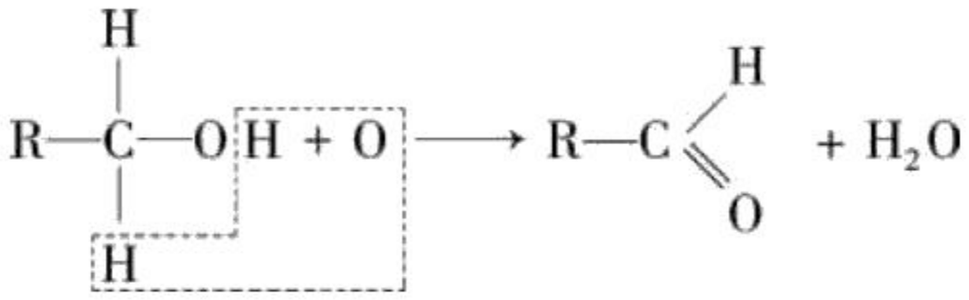
$$C_3H_5(ONO_2)_3 + 5FeCl_2 + 5HCl \longrightarrow CH_3COOH + HCOOH + 5FeCl_3 + 2H_2O + 3NO \quad (3\text{-}23)$$

C　热安定性

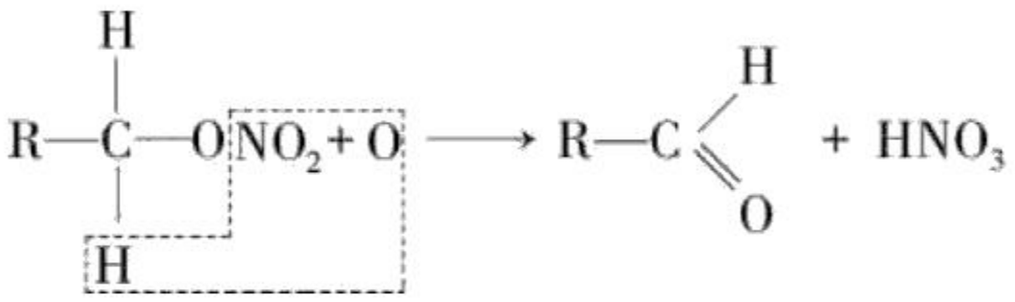
硝化甘油本身在常温下相当安定，存放几十年仍保持良好的性能，仍能作为炸药使用。硝化甘油的不安定性，主要是其中含有的杂质（特别是酸、水）所引起的。因为硝化甘油的高温热分解是自催化性质，少量水分和氮氧化物能促使分解加速，特别是水分的影响更大。不含水的硝化甘油在 100℃加热 40h 才开始有自催化分解现象，当水的质量分数

为 0.01% 时，自催化分解诱导时间缩短到 30h；当水的质量分数为 1.5% 时，诱导时间就缩短到 2h。工业硝化甘油 82.1℃的碘化钾试验变色时间为 10min，100℃下加热 6h 放出的气体量为 11mL/g。110℃加热 2.0g 硝化甘油，经 1h、2h 及 3h 后，其水萃取液的 pH 值分别为 3.05、2.77 及 2.57。硝化甘油在 135℃下被加热时，分解明显，165 ~ 180℃时分解猛烈，可导致发火爆炸。

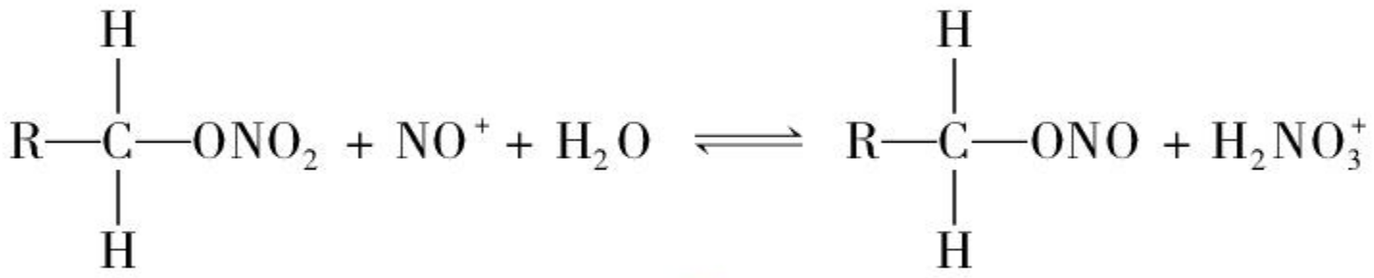
硝化甘油的热分解主要包括反应式（3-24）~反应式（3-26）所述 3 个基本反应。



（3-24）

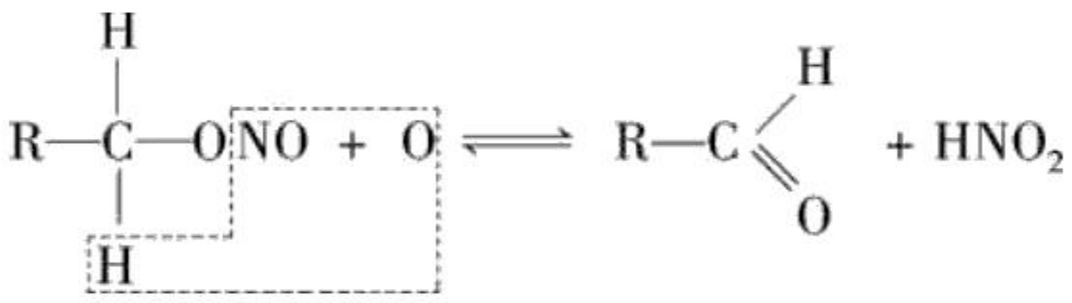


（3-25）



（3-26）

在常温下的酸性介质中反应式（3-24）是主要的；当温度较高时，O—NO_2 键易于断裂，此时反应式（3-25）是主要的；当系统中存在亚硝酰离子时，则有反应式（3-26）的平衡。此时如硝酸量增加，反应向左进行，硝化甘油的安定性提高；如亚硝酸量增加，则反应向右进行，硝化甘油安定性下降。因为反应式（3-26）右方的亚硝酸酯在酸中是很不稳定的，它会以很快的速度被氧化分解，见反应式（3-27）。



（3-27）

硝化甘油的废酸对硝化甘油的安定性有很大影响。当废酸中水与硫酸的物质的量比小于 1 时，硝化甘油不易局部水解；当此值大于 1 时，羟基可取代硝化甘油中的部分硝酰氧而生成二硝化甘油，见反应式（3-28）。

$$C_3H_5(ONO_2)_3 + H_2O \rightleftharpoons C_3H_5(ONO_2)_2OH + HNO_3 \qquad (3\text{-}28)$$

在酸性介质中，由于二硝化甘油带有羟基，易于按反应式（3-24）氧化分解。

在废酸这一酸性介质中，硝酸酯首先是水解，见反应式（3-29）。

$$RONO_2 + H^+ \rightleftharpoons RONO_2H^+$$

$$RONO_2H^+ \rightleftharpoons ROH + NO_2^+$$

$$NO_2^+ + 2H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + N_3O^+ \qquad (3\text{-}29)$$

水解产生的醇可被硝酸氧化成醛，同时生成亚硝酸，见反应式（3-30）。

$$RCH_2OH + HNO_3 \longrightarrow RCHO + H_2O + HNO_2 \tag{3-30}$$

亚硝酸一旦产生，就会引起下述一系列急剧分解反应，生成醛、羧酸、二氧化碳和氮氧化物等产物，见反应式（3-31）。

$$HNO_2 + HNO_3 \rightleftharpoons N_2O_4 + H_2O$$

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,\dot{N}O_2$$

$$RCH_2OH + \dot{N}O_2 \longrightarrow R\text{—}\dot{C}HOH + HNO_2$$

$$R\text{—}\dot{C}HOH + HNO_3 \longrightarrow RCHO + H_2O + \dot{N}O_2$$

$$RCHO \xrightarrow[HNO_2]{H^+} RCOOH \xrightarrow[HNO_2]{H^+} H_2O + CO_2 + N_2O \tag{3-31}$$

由上述急剧反应释出的大量气体和反应热，最终可能导致爆炸。抑制的方法是加入脲以中和亚硝酸，或增加废酸中硫酸浓度，使亚硝酸转化成亚硝酰硫酸。还可增大废酸中的硝酸浓度来提高废酸中硝酸酯的安定性，因为这可在一定程度上抑制水解反应。

在150～250℃范围内，硝化甘油分解的表观活化能为约60～200kJ/mol，指前因子约为10^{20}/s。

D　爆炸性能

硝化甘油的爆速随其物理状态及起爆强度不同而有很大波动。在弱起爆能力下，液态硝化甘油爆速为1.0～2.0km/s。大直径固态硝化甘油装药用强起爆力起爆时，爆速可达9.0km/s。装于直径3.2cm钢管内密度为1.60g/cm^{3}的液态硝化甘油，爆速为7.70km/s。硝化甘油的爆热为6.77MJ/kg（液态水）或6.31MJ/kg（气态水），爆容为715L/kg。做功能力为520cm^3（铅锑扩孔值）或140%（梯恩梯当量值），猛度13.0mm（铜柱压缩值），摩擦感度100%，爆发点220℃（5s）。硝化甘油的撞击感度极高，对液态硝化甘油，2kg落锤、10次试验中至少有1次爆炸的最小落高为15cm。值得指出的是，硝化甘油的机械感度与其物理状态有关，液态远高于固态，而稳定型晶体又稍高于不稳定型晶体。表3-11中列有不同状态硝化甘油的撞击感度。

表3-11　硝化甘油的撞击感度

硝化甘油状态	撞击能/kg·（m·cm^2）$^{-1}$		硝化甘油状态	撞击能/kg·（m·cm^2）$^{-1}$	
	10%爆炸	50%爆炸		10%爆炸	50%爆炸
液　态	0.08	0.11	不稳定态	0.63	0.78
稳定态	0.51	0.65			

必须注意，液态与固态硝化甘油混合物的撞击感度比单纯液态高，冻结硝化甘油开始溶化时（即半冻状态）的撞击感度更高，这可能是由于坚硬的晶体在十分敏感的液态硝化甘油中互相摩擦所致。

E　生理和毒性作用

硝化甘油的效应在于扩张血管和降低血压。对硝化甘油作用的敏感程度，在很大程度上因人而异。硝化甘油中毒的主要症状为严重头疼。对硝化甘油的适应性在工作几天后就

高清PDF下载 www.gdpdf.com

可以形成。硝化甘油并不产生慢性中毒症状。当偶然硝化甘油中毒时，观察到的症状有头疼、呕吐、皮肤发青、视觉错乱、四肢浮肿及瘫痪等，很少报道有致命的中毒。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

3.3.2.2　硝化甘油的用途

硝化甘油是粉状硝化甘油炸药、爆胶及胶质炸药的重要组分，这几类炸药仍用于工程爆破或采矿爆破中。为了防止炸药在低温结冻，常常在硝化甘油中加入硝化乙二醇、硝化二乙二醇、四硝化二甘油或某些硝基芳烃以降低硝化甘油凝固点，制成耐冻硝化甘油炸药。

硝化甘油的主要用途是在火药领域。它与硝化纤维素制成双基发射药，与硝化纤维素和硝基胍制成三基火药，更是各类近、中、远程导弹用固体推进剂不可缺少的组分。

3.3.2.3　硝化甘油的制造工艺

目前工业上采用硝硫混酸将甘油酯化以制得硝化甘油，见反应式（3-32）。

$$C_3H_5(OH)_3 + 3HNO_3 \longrightarrow C_3H_5(ONO_2)_3 + H_2O \qquad (3\text{-}32)$$

A　制造方法概述

100 多年来，硝化甘油的制造方法有很多变迁和发展，但制造的基本物理化学过程仍然一样，它包括以下几个步骤：

（1）混酸配制。它与一般炸药制造用硝硫混酸的配制方法相同。

（2）硝化。硝硫混酸与甘油反应生成甘油的三硝酸酯。

（3）分离。甘油的硝化是在强烈搅拌下进行的，反应完成后的物料是硝化甘油分散在硝化废酸中的非均相乳浊液，分离操作是将相对纯的硝化甘油相从废酸相中分离出来。

（4）洗涤。分离出的硝化甘油是含酸的（约百分之几，大部分为硝酸，少量为硫酸），必须用水洗，通常还辅以碱洗，以除去残酸。

（5）除水。此步骤是将洗涤后的硝化甘油与洗涤废水分离，以尽可能降低成品中水含量，而利于提高产品的安定性。

（6）回收废水中的硝化甘油。硝化甘油洗涤水中含约 2% 的硝化甘油，在废水排除过程中有可能沉积积累，造成事故，所以必须将废水中的硝化甘油分离除去后才能排放。

（7）后分离。由分离工序分离出来的废酸，还可继续进行缓慢的硝化并生成少量硝化甘油；同时废酸经过冷却、静置，被废酸带出的硝化甘油又会析出。将这些从废酸中析出的硝化甘油分离回收，称为后分离。此步骤对废酸处理的安全性以及提高硝化甘油得率都是必要的（间断法制造硝化甘油时，从后分离回收的硝化甘油可达总量的 2% 左右）。

B　海克力斯（Hercules）管道硝化法

硝化时，硝化酸经泵送入酸冷却器，再进入 T 形管；甘油也用泵从与酸相对的方向送入 T 形管，即开始反应，再出 T 形管流经管道硝化器以完成硝化，然后经冷却器送往分离以及后处理。此硝化系统装有一快开旁路活门，当发生紧急事故时，甘油进入 T 形管的通路立即关闭，同时打开旁路，使甘油返回甘油槽。

管道硝化法所用硝化酸各组成的质量分数是：HNO_3 18% ~40%，H_2SO_4 45% ~70%，H_2O 11% ~17%，硝化酸与甘油的料比为 10 ~12。管道硝化法的硝化管道不进行冷却，硝化温度通过混酸预冷和调节甘油与硝化酸配比来控制。

3.4 硝酸甲胺

高清PDF原创 www.gqpdf.com

3.4.1 概述

许多无机硝酸盐及有机碱硝酸盐都具有爆炸性。混合炸药中广泛使用的硝酸铵属于无机硝酸盐，其他无机硝酸盐如钠、钾、钙等硝酸盐也可用作混合炸药组分。本节将介绍几种具有一定使用价值的有机硝酸盐炸药。

有机碱与氧化性酸组成的盐，只要具有适宜的氧平衡就有爆炸性。有机基团提供可燃剂，氧化性基团提供氧化剂。为此通常使用低级脂肪胺，因为它们所含碳原子数目较少，与氧化性酸盐以后可以维持适当的氧平衡。某些含碳原子较少的杂环碱与氧化性酸也有爆炸性，但杂环碱的价格较贵，故未被用作炸药。

为了改善氧平衡，除了一元胺以外，还可用多元胺的盐，如乙二胺的二硝酸盐。但到目前为止，在炸药工业上得到实际应用的仅限于一硝酸盐。因为即使对于多元胺，它的一价盐的化学安定性也比多价盐的好，而且迄今还未掌握多元胺的成盐规律（对于所有的胺类，并不是每一个氨基都可以成盐，如六甲撑基四胺只能形成二硝基盐，而季戊四胺却可以形成四硝酸盐，如此等等）。

甲基硝胺的结构通式为：$(CH_3)_nNH_{4-n}NO_3$（$n=1\sim4$），其分子式分别为：

$n=1$	$CH_3NH_3NO_3$	甲胺硝酸盐
$n=2$	$(CH_3)_2NH_2NO_3$	二甲胺硝酸盐
$n=3$	$(CH_3)_3NHNO_3$	三甲胺硝酸盐
$n=4$	$(CH_3)_4NNO_3$	四甲胺硝酸盐

它们可以看作是甲基取代了硝酸中氢原子的衍生物。随着分子中甲基数目的增多，将可燃性元素完全氧化所需要的氧就更多，因而爆炸性就下降，至四甲胺硝酸盐就失去了爆炸性，只有硝酸甲胺在炸药工业中得到了应用。

用浓硝酸（浓度70%左右）处理甲胺就可以制得硝酸甲胺，它是无色晶体，晶体密度为1.422g/cm^3。

硝酸甲胺的爆轰感度很低，需要用强传爆药柱才可引起完全爆轰。在外径33mm、内径30mm的钢管中，以40g太安作为传爆药柱，爆速与密度的关系见表3-12。爆热3.711MJ/kg，铅铸扩张值325mL，爆炸气体产物1027L/kg。撞击感度很低，10kg落锤、3m落高的爆炸率为40%。硝酸甲胺对热也是安定的，加热至195℃才显著分解，将0.1g试样放在试验管中，然后置于加热浴中，升温速度5℃/min，至260℃放出黄烟，330℃着火。将试样投入375～390℃的试管中，经7s后爆炸。

表3-12 硝酸甲胺的爆速

密度/g·cm^{-3}	0.9	1.0	1.10	1.20	1.30
爆速/m·s^{-1}	3140	3200	3280	2860	不爆轰

硝酸甲胺可以与硝酸铵等无机硝酸盐形成低共熔混合物：

硝酸甲胺	67%	熔点 55.5℃
硝酸铵	33%	
硝酸甲胺	92%	熔点 84℃
硝酸铵	8%	

不论这些混合物还是硝酸甲胺本身，它们的爆轰感度都很低，需要加入敏化剂以后在常温下才具有雷管感度。

硝酸甲胺的另一缺点是吸湿性强，超过了硝酸铵（表 3-13）。由于这个缘故，可以用硝酸甲胺 85% 的水溶液作为混合炸药的组分。

表 3-13　硝酸甲胺、硝酸铵的吸湿性（常温）

空气相对湿度	物　料	增量/%				
		1 天	2 天	7 天	14 天	21 天
94%	硝酸甲胺	2.1	3.6	10.8	22	33.4
	硝酸铵	2	3.5	10.5	21	32
85%	硝酸甲胺	1.8	3	8.4	16.3	25
	硝酸铵	1.7	2.8	7.6	13.2	20.8
65%	硝酸甲胺	1	1.6	5	7.4	10.4
	硝酸铵	0.3	0.4	0.6	1	12

3.4.2　硝酸甲胺制造工艺

水胶炸药以其优良的综合性能正在日益成为含水炸药的主流品种之一，其主要原材料硝酸甲胺（MMAN）的制造工艺有两种：其一为以美国原杜邦公司为代表的用高压无水液化一甲胺与 80% 硝酸反应直接生成 86% MMAN 的工艺（以下简称直接法）；其二为具有中国特色的以 40% 一甲胺水溶液与 45% 硝酸反应得 43% 的 MMAN 溶液，再经浓缩制得浓度为 75% MMAN 的工艺（以下简称间接法）。

直接法的优点是生产效率高，能耗低，缺点是危险性较大，且对运输及储存设备要求高。历史上有记载的事故记录有：1974 年，美国，MMAN 泵送过程发生爆炸，死亡两人；1976 年，美国，MMAN 泵送过程发生爆炸；1981 年，瑞士，MMAN 制造过程发生爆炸；2005 年，中国，MMAN 中和工序发生爆炸，死亡两人，重伤 4 人。而间接法恰恰相反，虽然生产效率相对较低，能耗相对较高，但其生产过程安全，对运输及储存设备无特殊要求等方面却是值得关注的显著优点，到目前为止无任何事故记录。针对上述两种工艺的各自特点，现从安全和经济技术两方面进行系统比较。

MMAN 的制造其实质是一甲胺与硝酸的中和反应：

$$CH_3NH_2 + HNO_3 \longrightarrow CH_3NH_2 \cdot HNO_3 + Q$$

根据计算，可得上述反应的放热量 Q 为 542.47kJ/mol（5770.99kJ/kg），放热量很大。直接法与间接法相比最大的不同就在于直接法一步生成的 MMAN 浓度是 86%；而间接法是先生成 43% 的 MMAN，然后再浓缩成 75% 的 MMAN，因而如何导出反应放热量 Q 并兼顾浓缩过程的安全及效率就成为比较两种工艺安全及经济技术特征所应考虑的关键因素。

3.4.2.1 直接法

如前所述，直接法所制取的 MMAN 的浓度为 86%。根据实验测定：该浓度的 MMAN 在密闭状态下当其直径大于 75mm 且温度高于 66℃时，可用 1 发 8 号雷管直接起爆；若在敞开状态下且温度高于 66℃，当其直径超过 700mm 时亦可用 1 发 8 号雷管直接起爆。而实际生产过程可视为半密闭状态，反应釜的直径远大于 700mm，反应温度上限控制为 75℃，反应过程比较剧烈。由此可以推断，这一过程存在着发生爆炸的潜在危险，若不能及时排除反应所放出的热量，则最终必定会导致爆炸事故的发生。

但是，由于一步生成所需浓度的 MMAN，因此直接法生产效率高，能耗低，也是其明显的优点。仅以与 1 万 t/a 水胶炸药生产线配套的 MMAN 生产装置计算，其生产效率可达 1h/t。

必须指出的是，直接法由于使用高压无水液化一甲胺做原料，因此其储罐及运输罐车必须保持严格的密闭状态（属于高压容器），对设备的要求很高，无论是一次性投资还是日常维护费用都是比较昂贵的。

3.4.2.2 间接法

间接法第一步生成的 MMAN 浓度是 43%，浓缩后使其浓度达到 75%。根据实验测定，无论密闭与否，75% 的 MMAN 用 1 发 8 号雷管不易起爆；当其温度达到 65℃时，用明火不能点燃。而实际生产过程中控制中和反应温度上限为 65℃，反应过程平稳。据此可以认为，中和过程与直接法相比相对安全程度较高。而对于浓缩过程而言，安全程度的高低主要取决于所选用设备的类型。采用釜式反应器来进行浓缩，其结构如图 3-8 所示。

采用此种设备经浓缩后，由于液面下降，析出的部分结晶黏附于设备内壁并长时间受到夹层中蒸汽的加热作用，存在着不安全因素，且此种设备浓缩效率低下，仅为 7.5 ~ 9.0h/t，难以满足大批量生产的要求。

采用类似于硝酸浓缩工艺中的硝酸镁蒸发器来作为 MMAN 的浓缩设备，其结构如图 3-9 所示。

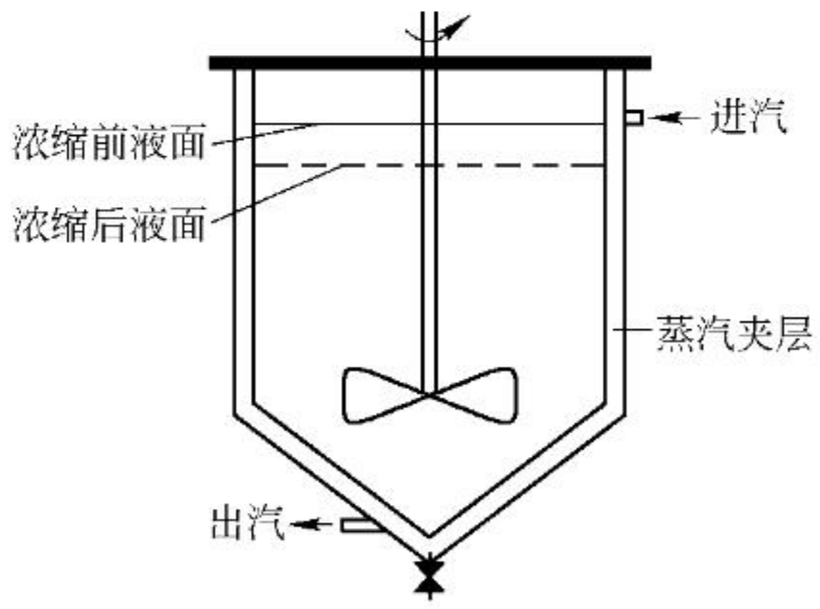


图 3-8 釜式反应器结构

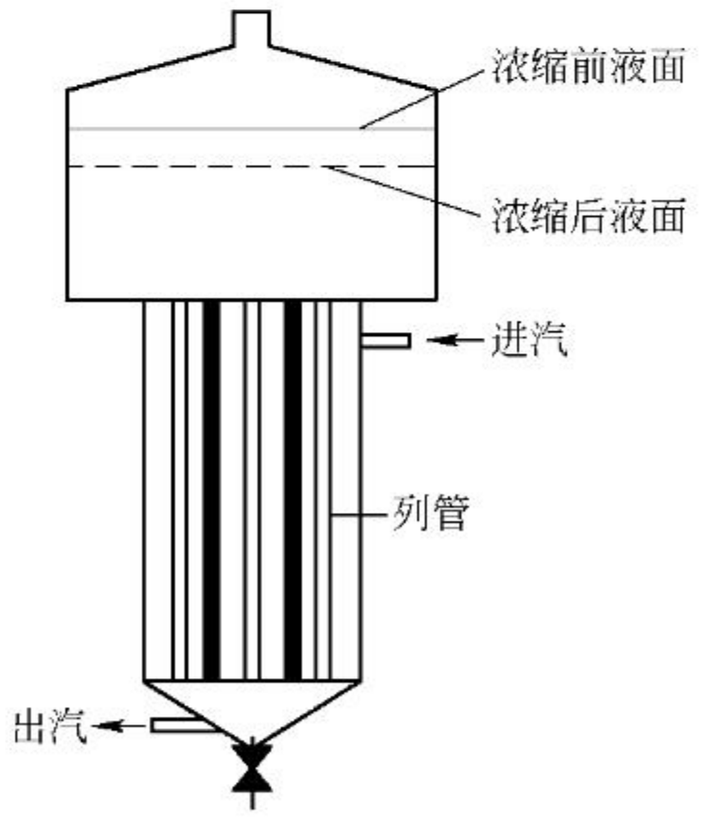


图 3-9 硝酸镁蒸发器结构

实践证明，由于蒸发器的蒸发段是处于列管所在部分，整个上部无热源，浓缩后黏附于内壁的 MMAN 结晶不接受任何外界热作用，且被自身所产生的蒸气所浸润，浓缩过程本质安全；该设备生产效率可高达 2h/t，若要进一步提高浓缩效率，可采取负压技术措施

高清PDF原创
www.gqpdf.com

以降低母液沸点，这对安全是有利的，但随之带来的能耗将会有所上升。

实践还证明，中和过程的生产效率远低于浓缩过程，因此制约间接法综合生产效率的关键工序是中和。要进一步提高中和效率，可采取的技术措施是增大冷却能力，这对安全也更加有利，但同样会相应增加能耗。以目前 MMAN 生产线的效率计算，其综合生产效率为 3h/t，低于直接法。

需要强调的是，由于间接法采用 40% 一甲胺水溶液为原料，因此对其储罐及运输罐车无特殊要求，可以按照常压容器对待，其造价和维护费用都很低廉。

上述两种生产工艺综合比较，可以得出如下结论：

（1）安全方面。间接法基本上属于本质安全型生产工艺，无论其生产过程还是泵送过程其安全程度都要高于直接法。

（2）生产效率。直接法的生产效率高于间接法，因此其更适合与 5000t/a 以上的水胶炸药生产线配套；而 5000t/a 以下的水胶炸药生产线则适合与间接法配套。

（3）能耗。由于间接法采用的起始反应物的浓度均较直接法低，因此其中和反应放热速度较缓，故其中和工序的能耗（即使考虑强制制冷措施）也必定不会高于直接法，若按照两者相等对待，那么间接法的能耗则主要体现在浓缩工序中，可做近似估算。

经测定，43% MMAN 的沸点为 120℃，则浓缩过程能耗主要由两部分组成，一是将母液从 65℃加热至 120℃时所吸收的热量 q_1，二是在 120℃下蒸发多余水吸收所需的热量 q_2，而 q_1 与 q_2 相比可以忽略，故：

$$q_2 = (57\% - 25\%) \times 1000 \times 539.55 \times 4.18$$

$$= 721.7\text{MJ/t}$$

因而可以粗略地认为间接法的能耗要高于直接法约 700MJ/t；如果考虑采取负压措施提高浓缩效率，则总能耗还会相应增加。

（4）设备要求。直接法对一甲胺的储存及运输设备要求严格，必须按高压容器对待；而间接法则无特殊要求，设备造价及维护费用均低于直接法。

表 3-14　硝酸甲胺水溶液的撞击感度

试　样			落锤/kg	落高/m	撞击能/J	备　注
干燥的硝酸甲胺		无空气泡	5	0.3	14.7	固　相
		有空气泡	5	0.3	14.7	
85% 硝酸甲胺 +15% 水	20℃	无空气泡	10	0.5	49	有固体析出
		有空气泡	5	0.4	19.6	
	40℃	无空气泡	10	0.5	49	均匀的溶液
		有空气泡	1	0.5	4.9	

3.4.3　硝酸甲胺中和工序安全性分析

硝酸甲胺是水胶炸药中的敏化剂，是一种典型的易燃易爆物品，在使用过程中应严格管理。硝酸甲胺的制造过程也是水胶炸药生产中最危险的工序，硝酸与一甲胺均属强腐蚀和毒害物品，反应过程属于剧烈的放热反应，能导致反应母液快速持续的升温，若控制不

当，则会导致母液中生成的硝酸甲胺因受热分解而爆炸。1985 年和 2005 年，分别在巴西和我国的水胶炸药工厂，该工序曾发生过爆炸事故。

基于对事故的分析，有人曾经提出避免事故的改进方案：由于在反应快结束时用一甲胺进行微调，从而使硝酸甲胺因虹吸进入甲胺布料器，冷却后形成结晶，继而在进行下批生产时，硝酸甲胺与浓硝酸反应产生爆炸；操作时应将一甲胺加过量，然后用稀硝酸反调，避免用一甲胺进行微调。

针对硝酸甲胺与浓硝酸反应产生爆炸的说法，有人在敞开体系内进行了如下定性试验，并模拟生产现场情况，取结晶的硝酸甲胺于烧杯内，向其中注入 81% 的硝酸，结果体系未发现温度变化，也无反应迹象。这无法与剧烈的爆炸反应联系起来。显然，硝酸甲胺与浓硝酸反应之说不能成立，而且在整个中和反应中浓硝酸始终与硝酸甲胺共存，如果发生爆炸反应，这道工序根本无法正常存在。

3.4.3.1 爆炸反应的动态模型

A 中和工序一次爆炸过程描述

硝酸加完后，准备进行中和反应。当打开甲胺手动阀时，此时压力表指针未动（后来打开，发现管内有雾状硝酸甲胺结晶），工人随即将手动阀关闭，打开氮气阀冲了一会儿。当关闭氮气阀，再次打开甲胺手动阀时，发生爆炸。硝酸甲胺中和管路及设备布置如图 3-10所示。

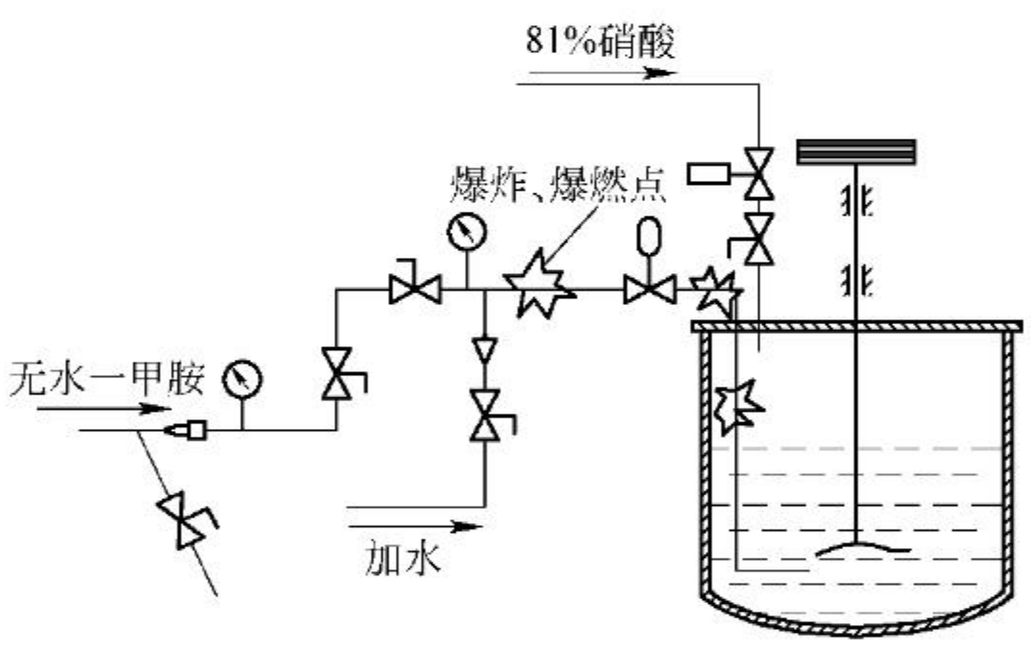


图 3-10 硝酸甲胺中和管路及设备布置示意图

B 爆炸反应的动态模型

从中和工序发生爆炸与爆燃的过程、反应物的理化特性以及爆炸发生的部位，可以设想以下的动态模型：由于第一次打开甲胺手动阀后立刻关闭，逻辑阀前的管道里的一甲胺立即卸压气化，并与中和罐里的 81% HNO_3 发生中和反应，最初反应在布料器周围进行，随着反应的进行，甲胺管内的甲胺气体迅速减少，管内形成负压，这时因管内的甲胺量少，生成的硝酸甲胺和产生的热量也少，不会发生危险。但由于负压，硝酸继续与一甲胺进行反应，此时管内硝酸的液位已经很高，直至达到逻辑阀前的某个位置。当再次打开甲胺手动阀时，剧烈的放热反应在狭窄的管道内进行，热量积聚，温度迅速上升，达到硝酸甲胺的分解温度，从而导致爆炸。

3.4.3.2 理论计算

硝酸甲胺的中和反应为：

$$CH_3NH_2 + HNO_3 \longrightarrow CH_3NH_3NO_3$$

86%硝酸甲胺的摩尔定压热容 C_{p1} 为 2.47J/(mol·℃)，硝酸甲胺的分解温度 t_1 为 237.7～264.0℃，生成热 ΔH_R 为 57.78kJ/mol，无水一甲胺的引燃温度 t_2 为 430℃，无水一甲胺的摩尔定压热容 C_{p2} 为 51.75J/(mol·℃)。

在狭窄的甲胺管道里，中和反应产生的热量，首先使生成的硝酸甲胺升温，由于反应在瞬间完成，故可以忽略其间的热损失，那么每摩尔硝酸甲胺的生成热可使这些硝酸甲胺上升的温度按式（3-33）计算：

$$\Delta t = QC_{p1}^{-1} \tag{3-33}$$

代入数据得：

$$\Delta t = \Delta H_R C_{p1}^{-1} = 57780\text{J/mol} \div 2.47\text{J/(mol·℃)} = 23392.7℃$$

此温度大大超过硝酸甲胺的分解温度，为发生爆炸提供了充分条件。当 $\Delta t = 244$℃（加基础温度 20℃后达到硝酸甲胺的分解温度）时，用去的热量 $Q_1 = 244 \times 2.47 = 602.73$J，剩余热量为 57780 - 602.73 = 57177.27J。这些热量能使 1mol 的一甲胺温度上升 1104.86℃，远高于一甲胺的引燃温度 430℃，在这种情况下，硝酸甲胺与一甲胺可能同时发生爆炸与爆燃。这与实际情况相吻合。

从上述分析可知，中和工序爆炸与爆燃产生的必要条件是：硝酸甲胺的温度达到 264℃、一甲胺的温度达到 430℃；大量的硝酸被吸进入甲胺布料管，中和反应在甲胺管中进行，并且热量在管内积聚。

为避免爆炸与爆燃的产生，必须避免在甲胺布料管里发生大量的中和反应。要做到这一点，就要保证一甲胺管内无硝酸，换句话说，中和工序在开始加一甲胺之前，必须把因各种原因进入一甲胺管内的硝酸赶出管外，这是至关重要的。赶出的方法可以用水、氮气等，但其压力应大于 196.14kPa，以克服大气压力而有效地赶出管内的硝酸。

4 主要军用混合炸药

4.1 概述

4.1.1 军用混合炸药的发展

军用混合炸药主要是指用于军事目的的混合炸药，由于火炮和弹药的种类及用途不同，对所用炸药的各种性能提出了不同的要求，单质炸药不可能同时满足这些要求，必须由不同成分组成的混合炸药才能满足各种特殊战术要求，所以目前各国装备的装药品种大部分是各种混合炸药。目前，在常规兵器中，几乎已全部用混合炸药代替了单质炸药。美军装备的主要混合炸药见表 4-1，前苏联装备的主要混合炸药见表 4-2。英、法、德、瑞典等国新研制的榴弹也使用黑索今与梯恩梯组成的混合炸药。

表 4-1 美军装备的主要混合炸药

名 称	B	B-4	A-3	C-4	奥克托今
组 分	黑索今 60 梯恩梯 39 蜡 1	黑索今 59.5 梯恩梯 40 硅酸钙 0.5	黑索今 91 蜡 9	黑索今 91 聚乙丁烯 2.1 马达油 1.6 二辛基癸二酸酯 5.3	奥克托今 77 梯恩梯 23
用 途	榴弹 破甲弹	榴弹	碎甲弹 小口径榴弹	破甲弹	破甲弹 小口径榴弹

表 4-2 前苏联装备的主要混合炸药

名 称	ТГ	ТД	А-Ⅸ-Ⅰ	А-Ⅸ-Ⅱ
组 分	黑索今 50 梯恩梯 50	梯恩梯 90～50 二硝基萘 10～50	黑索今 95 蜡 5	黑索今 76 铝 20 蜡 4
用 途	破甲弹	迫 炮	碎甲弹	破甲弹 穿甲弹 高炮榴弹

混合炸药是由两种或两种以上独立的化学成分构成的爆炸物质。军用混合炸药主要用于装填各种常规弹药，少量用于装填核弹药，通常由单质炸药和少量添加剂构成。常用的单质炸药是硝基化物、硝胺及硝酸酯三类，添加剂有黏结剂、增塑剂、钝感剂、防潮剂、交联剂、乳化剂、发泡剂、表面活性剂、抗静电剂等。采用混合炸药可以增加炸药品种，扩大炸药应用范围，且通过配方设计可实现炸药各项性能的合理平衡，制得具有较佳综合

性能且能适应各种军事要求和成型工艺的炸药，绝大多数实际应用的炸药都是混合炸药。军用混合炸药的特点是能量水平高，安定性和相容性好，感度适中，生产、运输、储存、使用安全，且装药性能和其他物理性能良好。此外，低易损性也是20世纪70年代以来对军用炸药提出的要求。

第一次世界大战期间，在军事上主要采用以梯恩梯为基的混合炸药；第二次世界大战期间，以黑索今为基的混合炸药得到了广泛的使用；20世纪50年代，以奥克托今为基的混合炸药的发展，促进了武器系统性能的提高；20世纪70年代，又出现了低易损性炸药、耐热炸药及分子间炸药。在设计军用混合炸药时，应着重考虑其爆炸性能、安全性、感度、机械强度及加工成型性能。

4.1.2　军用混合炸药的分类

军用混合炸药的分类方法很多，概括起来可根据用途、物理状态、性状、性能、装药方法及组分特点进行分类。

按混合炸药的组分特点分类：

（1）以梯恩梯为基的熔铸炸药。以梯恩梯为基的熔铸炸药以熔融状态进行铸装成型，其主要组成为单质炸药（有时也加有少量添加剂），但必须以梯恩梯作为载体，或以梯恩梯与其他炸药形成的低共熔物（如黑梯炸药、奥克托今、特屈儿或喷特里特等）作为载体，以便于熔铸。

（2）高聚物黏结炸药。高聚物黏结炸药是以粉状高能炸药为主体，加入黏结剂、增塑剂、钝感剂或其他添加剂制成。品种繁多，包括造型粉压装炸药、热固性炸药、塑性炸药、挠性炸药及低密度炸药等。

（3）浇铸固化炸药。浇铸固化炸药系将液态高聚物（预聚物）或可聚合单体与炸药混合，再加入固化剂及其他添加剂在常温下浇铸固化的一类炸药。它具有铸件强度高，与弹性体结合力强，尺寸稳定，便于加工等优点。有时也将其划为高聚物黏结炸药。

（4）含金属粉的混合炸药。含金属粉的混合炸药中加入了高热值的金属粉可燃剂（如Al粉、Mg粉、Al-Mg粉等），提高了混合炸药的爆热，做功能力较大，又称为高威力混合炸药。军用混合炸药中通常指的高威力混合炸药常是含铝炸药。

（5）燃料-空气炸药。燃料-空气炸药是以固体或液体燃料与空气按一定比例组成的爆炸混合物，因燃料首先抛撒在目标上空形成云雾，并与空气中的氧构成零氧平衡时，再进行二次爆炸，所以引爆后杀伤破坏效应比普通混合炸药高。常用的燃料有环氧乙烷、环氧丙烷、甲烷及铝粉等。

（6）低易损性炸药。低易损性炸药是对外部作用不敏感、安全性高的炸药。它对撞击、摩擦的感度低，不易烤燃，不易殉爆，也不易由燃烧转爆轰，在生产、运输、储存，特别是作战条件下都较安全。这类混合炸药已受到各国军方的高度重视，正处于发展阶段。

4.1.3　军用混合炸药的要求

军用混合炸药不仅要求具有优良的爆炸性能，还要具有较低的机械感度，良好的安全性和储存稳定性。现有军用混合炸药的爆热为3.0～9.0kJ/kg，爆速2.0～9.5km/s，爆压

10～40GPa，爆温3000～5000K。用梯恩梯当量表示的猛度为90%～170%，做功能力为90%～200%。随着现代武器的发展，对军用混合炸药的性能要求越来越严格，而且需要的品种在不断增多。

军用混合炸药应以满足武器对炸药的战术技术指标要求为前提，但同时也要综合考虑其他性能。在现代武器用炸药的设计中，特别要将安全性放在重要地位，降低炸药易损性，提高炸药在现代战争环境下的生存能力。

不同武器的不同弹种，对炸药的性能要求是不同的。例如，水下弹药要求炸药具有尽可能大的做功能力，希望装填高爆热、大爆容的炸药；反坦克破甲弹装药则应具有尽可能高的爆速或爆压；反坦克破甲弹用炸药，除要求高爆速和高爆压外，还要求有较低的撞击感度；对杀伤弹而言，希望装药具有较大的动能输出，以提高杀伤效果。

从使用角度而言，对军用混合炸药的基本性能要求包括能量、密度、安全性、安定性、相容性、力学性能、储存性能等。

能量是炸药完成爆炸作用的源泉。军用混合炸药的能量参数主要是做功能力、猛度、相对金属的加速作用。做功能力取决于爆热和爆容等，猛度取决于爆速和爆压，对金属的加速作用则取决于炸药的动能输出。

密度与混合炸药的爆轰性能、力学性能及其他一些性能有密切关系。例如，在一定范围内，爆速随密度的一次方、爆压随密度的二次方增加。

安全性是保证混合炸药正常研究、生产、运输、装药、加工、使用及储存的重要指标。感度是炸药安全性能的度量，它在很大程度上决定了炸药能否可靠使用和应用范围。

现代战争使用的弹丸和运载工具的速度越来越高，在强大气动力热作用下，要使装药能保持原有性质，则要求炸药具有优良的热安定性及相容性。安定性与相容性是密切相关的，相容性差的混合炸药，其安定性必然不佳。

军用混合炸药必须具有一定的抗压强度、抗拉强度、抗剪强度、尺寸稳定性和机械加工性能，以保证药柱具有良好的机械强度和环境适应能力。

军用混合炸药除要尽量满足上述战术技术要求外，还要考虑配方的工艺性、经济性及对环境的友好性。一般情况下，很难获得十分理想的炸药配方，因为各项指标之间存在着矛盾，如能量与安全之间、全面使用性能与经济性之间、产品质量与工艺性之间等。因此，只能在确保主要性能的前提下，对其他性能综合平衡和调节。

4.1.4　军用混合炸药的爆轰反应

凝聚炸药的爆轰反应根据炸药的化学组成和物理结构不同，有可能是整体反应机理、表面反应机理或混合反应机理。现代应用的绝大多数军用混合炸药是猛炸药的混合物、主体炸药与少量添加剂的混合物、氧化剂与可燃剂及其他添加剂的混合物等，这些都是非均质炸药。它们的爆轰反应属于非理想炸药爆轰，常按表面反应机理、混合反应机理或同时按这两种反应机理进行。

按表面反应机理爆轰的炸药，热点形成后高速化学反应首先沿颗粒表面进行，然后向深部迅速扩展，反应的引发和扩展速度受炸药颗粒表面积的控制。

按混合反应机理爆轰的炸药，一般都是易分解组分首先分解生成气体，生成的气体再渗透或扩散到尚未反应的组分颗粒表面引起反应，或者各组分以各自不同的速度单独进行

分解，然后是分解产物通过扩散相互接触，再继续反应至反应结束。这种反应受各组分粒度、混合均匀性和装药密度等多种因素影响。装药密度大和各组分间空隙小，不利于产物扩散混合；组分粒度大和混合不均匀，则不利于各组分及分解产物之间的接触。这些都会导致混合炸药的爆轰反应速度降低，甚至中途熄爆。

爆轰反应是一种在高温高压下进行的特殊化学反应，其反应速度除与传质因素有关外，还受到动力学因素（温度、压力）的影响。总的反应速度究竟是受传质因素控制还是受动力学因素控制，随炸药性质及装药情况而定。通常，在爆轰的高温高压下，高能凝聚炸药的化学反应约在 10^{-8} ~ 10^{-6}s 内完成。单质炸药反应较快，混合炸药则反应较慢。例如，HMX 的爆轰可在 0.1μs 内完成，而含 3% ~5% Viton 的 HMX 的反应时间多于 0.1μs，由 HMX、高氯酸盐、铝粉等组成的混合炸药则要多于 100μs，一般的浆状炸药则要长达 100ms。反应时间增加，意味着反应区增长，爆轰波在传播过程中容易受到径向稀疏波的影响，使能量损失增加，支持爆轰波传播的能量和爆速降低，甚至中途熄爆。为了弥补这一损失，只好加大装药直径或采用强度较大的装药外壳以减少径向稀疏波带来的能量损失。因此，许多混合炸药由于爆速受装药直径和约束条件的制约，装药的临界直径与极限直径都较大。对军用混合炸药而言，爆轰反应一般在 100 ~200μs 内完成，可根据具体战术技术要求，通过装药外部条件的设计，充分匹配炸药的爆炸反应时间，提高炸药利用率。

综上所述，不同组成的混合炸药，其爆轰机理和爆轰时间不同，因而有不同的爆炸作用效果，适用于不同的战术用途，这在研制和使用混合炸药时应特别注意。

4.2　熔铸炸药

熔铸炸药是指能以熔融态进行铸装的混合炸药，它们能适应各种形状药室的装药，综合性能较好。熔铸炸药的组分至少应有一个是易熔炸药，炸药的蒸气应无毒或毒性较低，且在稍高于易熔炸药熔点下能保持较长时间而无明显分解。此类炸药通常含有下述组分：（1）易熔炸药；（2）在易熔炸药熔点下仍为固态或大部分是固态的炸药或其他组分，用以提高爆炸能量；（3）钝感剂，用以降低机械感度；（4）附加剂，用以改善流动性、均匀性及化学安定性等。大多数熔铸炸药是梯恩梯与其他猛炸药（或硝酸铵）的混合物，最典型的代表是梯恩梯与黑索今的混合物，我国简称黑梯炸药，而美、英等国称之为 B 炸药或赛克洛托儿（cyclotol），俄罗斯称之为 TT 炸药。其他熔铸炸药还有：梯恩梯与硝酸铵的混合物（简称阿马托，amatol），梯恩梯与奥克托今组成的奥梯炸药（简称奥克托儿，octol），梯恩梯与特屈儿组成的特梯炸药（简称特屈托儿，terytol），梯恩梯与太安组成的太梯炸药（简称喷托莱特，pentolite），梯恩梯、黑索今与太安组成的三元混合物，梯恩梯与二硝基甲苯或二硝基萘或三硝基二甲苯组成的熔铸炸药，三硝基苯甲醚与黑索今的混合物等。还有一系列以苦味酸为基的熔铸炸药，但由于其对弹体腐蚀而会产生敏感的苦味酸盐类。熔铸炸药通常以带有加热夹套和搅拌器的设备制造，并冷却至具有适当的流动性，再将其注入弹体，或制成片状。熔铸炸药广泛应用于装填榴弹、破甲弹、航弹、地雷及导弹战斗部。

熔铸炸药是当前应用最广泛的一类军用混合炸药，约占军用混合炸药的 90% 以上。这类炸药的威力主要决定于其中高能炸药的含量，因此各国都在研究如何提高熔铸炸药中高能炸药的含量。熔铸炸药综合性能较好，能满足长期储存的要求，但装药在高温时渗油，装药质量较难控制，机械强度较差。为了提高装填这类炸药的弹药在战场上的生存能力及

生产、运输、储存、使用的安全性，人们正致力于降低易损性和提高安全性的研究（如研制改性 B 炸药），具体的技术途径是：（1）采用合理的颗粒级配以提高固相高能炸药的含量；（2）选用新的高能炸药（如二硝基甘脲、硝基胍等），以降低易损性；（3）加入性能良好的添加剂（如磷酸钙、硝化棉、醋酸纤维素、邻硝基甲苯、对硝基甲苯、六硝基芪等），以改善可能出现的内孔、底隙、裂纹等疵病；（4）采用包覆技术以提高装药的安全性；（5）采用加压铸装等新工艺以克服普通铸装工艺给药柱带来的疵病。

4.2.1 黑梯炸药

黑梯炸药是由黑索今和梯恩梯组成的熔铸混合炸药，分为 B 炸药和赛克洛托儿两种类型。B 炸药又有 B、B-2、B-3、B-4 及改性 B 炸药数种，它们的组成如下：B 为 59.5/39.5/1 的黑索今/梯恩梯/钝感剂，B-3 为 60/40 的黑索今/梯恩梯，B-4 为 60/39.5/0.5 的黑索今/梯恩梯/硅酸钙。赛克洛托儿根据黑索今与梯恩梯的配比有 25/75、29/71、50/50、65/35、70/30、75/25、77/23、80/20 等品种。黑梯炸药既保持了黑索今高能量的特点，又保持有梯恩梯可用蒸气熔化浇铸的良好成型性，是常规武器最重要的炸药装药。其缺点是药柱脆性大，易缩孔、裂纹和渗油，同时产生不可逆膨胀。黑梯炸药的爆炸能量随黑索今含量的增大而提高，但此时梯恩梯-黑索今悬浮体的黏度也急剧上升。黑索今含量高于 80% 时，悬浮体丧失流动性，用常规方法难以浇铸成型。黑索今含量低于 70% 的 B 炸药，同时具有较好的浇铸成型性和爆炸性能（见表 4-3）。黑索今的颗粒形状、粒径及粒度分布对 B 炸药的强度有明显的影响，加入表面活性剂（如硬脂酸、卤蜡、山梨糖醇三油酸酯）、弹塑性材料、六硝基芪、一硝基甲苯、碳酸钙和二硝基甘脲等可改善体系黏度，增高药柱的机械强度，降低脆性，防止裂纹和改善不可逆膨胀。黑梯炸药的熔铸装药过程系将梯恩梯熔化后再加入黑索今熔融混合，然后将其注入弹体冷凝成制药柱。黑梯炸药用于装填杀伤弹、爆破弹、破甲弹、地雷、导弹战斗部、航空炸弹和水中兵器。

表 4-3 某些熔铸混合炸药的组成及性能

项目		B 炸药	塞克洛托尔	奥克托儿	喷托莱特	阿马托
组成/%	梯恩梯	39.5	25	25	50	20
	黑索今	59.5	75			
	奥克托今			75		
	太 安				50	
	硝酸铵					80
	钝感剂	1				
性 能	密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.74	1.77	1.81	1.71	
	爆速（密度）/$km \cdot s^{-1}$（$g \cdot cm^{-3}$）	7.90（1.69）	8.17（1.71）	8.38（1.80）	7.52（1.64）	5.2（1.60）
	爆热/$MJ \cdot kg^{-1}$	5.18	5.12		5.10	4.10
	爆压（密度）/GPa（$g \cdot cm^{-3}$）	25.9（1.72）	31.3（1.74）	34.3（1.84）	28.0（1.68）	
	爆容/$L \cdot kg^{-1}$		865	830	815	860

高清PDF版权所有 www.gapdf.com

高清PDF原创
www.gqpdf.com

续表 4-3

项　　目		B 炸药	塞克洛托尔	奥克托儿	喷托莱特	阿马托
相对能量输出（以 TNT 为 100%）/%	铅锑扩孔值	130			120	125
	弹道臼炮	135	140		135	130
	沙试法	120	120		125	80
	爆发点(5s)/℃	250	270	350	220	280
抗压强度	破裂应力/MPa	12.1	11.6	10.3	14.5	11.0
	破裂压缩率/%	0.24	0.12	0.20		
	弹性模量/kPa	8.1	20.9	9.3		
	破裂功/J·cm^{-3}	0.02	0.11	0.01		
抗张强度	断裂应力/MPa	0.65	1.55	1.00		
	断裂伸长率/%	0.01	0.11	0.01		
	弹性模量/kPa	10.9	10.8			
	断裂功/J·cm^{-3}	0.03	0.01	0.05		
剪切强度	破裂应力/MPa	5.2	4.3	5.3		4.8
	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	0.5				0.5
	比热容/J·(g·K)$^{-1}$	1.3				0.8

4.2.2　阿马托炸药

由硝酸铵和梯恩梯组成的军用铵梯炸药，硝酸铵与梯恩梯的质量比有 90/10，80/20，40/60 和 20/80 等品种，根据组分配比，它可以压装、螺旋装或铸装。阿马托制造和成型工艺简便，原料丰富，成本低廉，安全性好，但易吸湿结块，抗水性差。80/20 阿马托的性能见表 4-3。阿马托可用于装填迫击炮弹、航空炸弹、手榴弹，也可用于制造高威力含铝炸药，但它主要是用作战时的代用炸药。阿马托也是一种广泛应用的民用混合炸药。

4.2.3　奥梯炸药

由奥克托今与梯恩梯组成的熔铸混合炸药，也称为奥克托儿，其主要品种组成为奥克托今/梯恩梯 60/40、70/30、75/25、78/22、80/20。奥梯炸药的密度、能量水平和热安定性均优于黑梯炸药（表 4-3）。为改善某些性能，奥梯炸药中还可加入钝感剂和其他添加剂。为提高爆炸能量，还可加入铝粉，形成奥梯铝炸药，如 HTA-3，其组成为奥克托今/梯恩梯/铝 49/29/22。奥梯炸药以熔化梯恩梯为载体，再混入奥克托今制得。此类炸药用于装填破甲弹、导弹战斗部及核武器战斗部。奥克托今价格远比黑索今昂贵，故奥梯炸药的应用不如黑梯炸药广泛。

4.2.4　太梯炸药

由太安和梯恩梯组成的熔铸混合炸药，也称为喷托莱特。其主要品种组成为太安/梯恩梯 70/30、50/50 及 10/90 等。太梯炸药爆轰感度与机械感度均较高。热安定性逊于黑索今，结晶密度也比黑索今低，且易渗油，故综合性能不如黑梯炸药。50/50 太梯炸药的

爆炸能量与特屈儿相近（表 4-3）。87/13 的太安/梯恩梯形成低共熔物，共熔点为 76℃。太梯炸药用淤浆法和共沉淀法生产，曾广泛用于装填破甲弹，但目前已不再用于装填弹药。

4.2.5　特梯炸药

由特屈儿和梯恩梯组成的熔铸混合炸药，也称为特屈托儿，主要品种的组成为特屈儿/梯恩梯 80/20、75/25、70/30、65/35。特梯炸药结晶细密，机械感度不高，但热安定性比特屈儿差，易渗油。此类炸药能量高于梯恩梯，75/25 特梯炸药的铸装密度可达 1.59g/cm^3，爆发点（5s）310℃，爆速 7.38km/s（密度 1.59g/cm^3），做功能力 122%（TNT 当量），猛度 118%（TNT 当量），5g 试样 120℃下 40h 放出的气体量为 11cm^3（真空安定性试验）。40/60 的特屈儿/梯恩梯形成低共熔物，其熔点 68.8℃。第二次世界大战期间，特梯炸药曾用于装填杀伤弹、爆破弹和用作传爆药。由于特屈儿毒性大而逐渐被淘汰。某些熔铸混合炸药的组成及性能见表 4-3。

4.2.6　1,3,3-三硝基氮杂环丁烷熔铸炸药

1,3,3-三硝基氮杂环丁烷（TNAZ）的能量水平高于 RDX，熔点仅 101℃，熔态时热安定性好，适用于作为熔铸炸药，单独使用或作为混合炸药组分均可。以 TNAZ 代替 B 炸药中的 TNT，所得熔铸炸药的爆速和爆压可比 B 炸药提高 30% ~ 40%。HMX/TNAZ（60/40）熔铸炸药的爆速可达 9.0km/s，密度达 1.85g/cm^3。

4.3　高聚物黏结炸药

高聚物黏结炸药（PBX）是以高聚物为黏结剂的混合炸药，也称塑料黏结炸药。以粉状高能单质炸药为主体，加入黏结剂、增塑剂及钝感剂等组成。常用的单质炸药是硝胺（黑索今和奥克托今）、硝酸酯（太安）、芳香族硝基化合物（如六硝基芪、三氨基三硝基苯）及硝仿系炸药等；黏结剂有天然高聚物和合成高聚物。如聚酯、醇醛缩合物、聚酰胺、含氟高聚物、聚氨酯、聚异丁烯、有机硅高聚物、端羧和端羟聚丁二烯、天然橡胶等；增塑剂有硝酸酯、低熔点芳香族硝基化合物、脂肪族硝基化合物、酯类、烃类、醇类等；钝感剂有蜡类、酯类、烃类、脂肪酸类及无机钝感剂等。PBX 具有较高的能量密度，较低的机械感度，良好的安定性、力学性能和成型性能，处理安全可靠，并能按使用要求制成具有特种功能的炸药。PBX 种类繁杂，按装药工艺可分压装、铸装、塑态捣装等；按物理状态可分造型粉、塑性炸药、浇铸高聚物黏结炸药、挠性炸药、泡沫炸药等。PBX 可采用溶液混合-蒸馏法、沉淀法、糊状物过筛法、破乳法、溶液蒸发法、化学聚合法制造。PBX 在军事上用于反坦克导弹、水雷、鱼雷、航空炸弹和核战斗部起爆装置，工业上用于石油射孔弹、爆炸成型等。

4.3.1　造型粉压装炸药

造型粉是以黏结剂和钝感剂均匀包覆炸药（多为黑索今及奥克托今）颗粒形成的光滑、坚实的球状物。造型粉所用黏结剂大多是高聚物，如聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚醚、聚酰胺、聚氨酯、有机硅及含氟高分子化合物等，钝感剂一般为蜡类和胶体石墨。造型粉与原炸

药相比，成型性能较佳，机械感度、静电感度和火焰感度降低，流散性增高，压装药柱的密度、强度、力学性能和爆炸性能均有所改善。如能采用具有一定能量的活性黏结剂，则造型粉的能量水平还可提高。造型粉品种极多，不下数百种。自 20 世纪 50 年代问世以来，发展很快。目前，造型粉压装炸药已成为应用最广泛的混合炸药之一，并用来装填多种弹药，其中最主要的是压制成硬质药柱装填破甲弹战斗部。如美国早期研制的 PBX-9250（质量分数为 92% 的黑索今、6% 的聚苯乙烯及 2% 的邻苯二甲酸二辛酯），后来的 PBX-9404（质量分数为 94% 的奥克托今、3% 的硝化棉及 3% 的三（β-氯乙基）磷酸酯）、PBX-9501（质量分数为 95% 的奥克托今、2.5% 的聚氨酯弹性体及 2.5% 的双（2，2-二硝基丙基）缩甲醛及 LX-64 和 07（含奥克托今及氟橡胶）），德国以聚酯或卤化聚乙烯为黏结剂的造型粉，日本以聚酯或聚硫橡胶包覆奥克托今的造型粉等。部分造型粉压装炸药的组成与性能见表 4-4。近年来，美国还研制了以 HNIW 为主体炸药的造型粉压装炸药。

表 4-4　部分造型粉压装炸药的组成与性能

炸药代号	组成/%	密度 /g·cm^{-3}	爆速 /km·s^{-1}	爆压/GPa
PBX-9007	90RDX/9.1PS/0.5DOP/0.4 松香	1.64	8.09	26.5（ρ_0 = 1.60）
PBX-9010	90RDX/10Kel-F3700	1.78	8.37	32.8（ρ_0 = 1.78）
PBX-9407	94RDX/6Exon461①	1.60	7.91	28.75（ρ_0 = 1.60）
PBX-9404	94HMX/3NC/3TEF	1.84	8.80	37.5
PBX-9501	95HMX/2.5Estane/1.5BDNOA/1BDNPF	1.84	8.83	28.0（ρ_0 = 1.66）
PBX-9502	95TATB/5Kel-F800	0.90	7.71	27.8（ρ_0 = 1.89）
PBX-9503	15HMX/80TATB/5Kel-F800	1.90	7.72	28.0（ρ_0 = 1.89）
LX-10-1	94.5HMX/5.5VitonA	1.87	8.85	37.5（ρ_0 = 1.86）
LX-14	95.5HMX/4.5Estane5702F	1.833	8.84	37.0
LX-15	95HNS/5Kel-F800	1.584	6.84	23.0（ρ_0 = 1.75）
LX-16	96PETN/4Exon461	1.60	7.95	26.1
LX-17	92.5TATB/7.5Kel-F800	1.908	7.63	25.9（ρ_0 = 1.90）
JOB-9003	87HMX/7TATB/4.2 黏结剂/1.8 钝感剂	1.849	8.71	35.2
JO-9185	95HMX/4.0 黏结剂/1.0 钝感剂	1.856	8.84	36.4
JO-9159	95HMX/4.3 黏结剂/0.7 钝感剂	1.860	8.86	36.8
JH-9106	97.5HMX/2 黏结剂/0.5 钝感剂	1.740	8.85	32.1

①Exon 为氯乙烯树脂（均聚物或共聚物）。

4.3.2　塑性炸药

4.3.2.1　塑性炸药的组成与性能

塑性炸药发展历史较短，但发展速度较快。第二次世界大战前后才出现第一代塑性炸药，是以黑索今为主要成分、加入塑性油的塑性炸药，供特种兵使用。以后相继出现了以黑索今为主要成分、加入卵磷脂的塑性炸药和以太安为主要成分、加入石油等的塑性炸药。这两种塑性炸药都曾广泛应用于军事爆破工程。1961 年美国陆军部研究出一种以聚异

丁烯为黏结剂的 C-4 塑性炸药。当密度为 1.59g/cm^3 时，爆速可达 8040m/s，在 - 54℃仍具有塑性，在 77℃储存不渗油。在很长一段时期内，认为它是最优良的塑性炸药。近年来，随着常规武器及军事爆破工程对炸药的要求不断提高，在化学领域内增塑剂与黏结剂的日益发展，塑性炸药的研究中又选用了各种适用的增塑剂和黏结剂，从而有效地改善了塑性炸药的性能，拓宽了塑性炸药的用途。

该类炸药的研究方向是寻找爆速高、低温塑性好、高温下安定的塑性炸药。美国炸药公司 1963 年发展了奥斯屈莱特（Astrolitc）塑性炸药。它的特点是威力大，爆速高，可加工成任何形状，黏附到任何干燥表面，而且具有良好的处理特性和低撞击感度等优点。德国研究了一种黑索今 85%、润滑油 10.5%、长链脂肪酸钡盐 4.5% 的塑性炸药，改善了它的塑性温度范围。1966 年捷克提出一种无毒塑性炸药，用季戊四醇三硝酸酯迅速胶化硝化棉，该胶体具有更低的蒸气压。1968 年日本研究了一种高密度、高猛度的塑性炸药，由 80% 的太安，以及硝酸钠、淀粉等添加剂 20% 所组成，具有较高的爆速。

塑性炸药一般由主体炸药、黏结剂、增塑剂组成。主体炸药是提供能量的，目前多数采用黑索今、太安，也有采用奥克托今的。黏结剂是用来保证炸药具有塑性及适当感度的，它应具有较强的黏结力、良好的塑性和包覆性能，并应具有尽量低的玻璃化温度以及良好的物化性能和较低的成本，目前多数采用高分子黏结剂。增塑剂用以增加高分子黏结剂的可塑性及流动性，降低高分子的软化温度，改善塑性炸药的高低温性能，它应该具有能够溶解（或溶胀）所使用的高分子黏结剂，相互黏结力强，物化安定性良好的特点。目前，常用增塑剂为有机酯类。

塑性炸药呈面团状，在 - 50 ~ 70℃间具塑性和柔软性，易捏成所需形状，也能装填复杂弹形的弹体，且机械感度较低，使用较安全。爆炸性能良好，便于携带和伪装。故适用范围很广。美国的 C 炸药、我国的塑黑炸药和塑奥炸药均属于军用塑性炸药。

C 炸药常用的猛炸药是黑索今、奥克托今及太安，增塑剂有癸二酸二辛酯、马达油、硝基化合物或硝酸酯类活性增塑剂，黏结剂有聚异丁烯、聚氯酯和聚硅酮。以黑索今为基础的 C 炸药有 C、C-2、C-3、C-4 等几种。C 炸药的密度 1.50 ~ 1.60g/cm^3，最低变脆温度可至 - 50℃，最高渗油温度 77℃，热安定性可满足使用要求，爆炸性能优良。C 炸药主要用于反坦克破甲弹和工程爆破。

部分塑性炸药的组成与性能见表 4-5。

表 4-5　部分塑性炸药的组成与性能

炸药代号	组成/%	密度 /g·cm^{-3}	爆速 /km·s^{-1}	爆压 /GPa	特　性
C 炸药	RDX88.3 非爆炸性增塑剂 11.7	1.49	7.26	20.7（ρ_0 = 1.49）	0℃以下显脆性，0 ~ 40℃可塑，40℃以上渗油
C-2	78.7/5.0/12.0/2.7/0.6/1.0 的黑索今/梯恩梯/二硝基甲苯/一硝基甲苯/硝化棉/溶剂	1.57	4.66	23.5（ρ_0 = 1.57）	- 30 ~ 40℃有可塑性，52℃发硬
C-3	77/3/4/10/5/1 的黑索今/特屈儿/梯恩梯/二硝基甲苯/一硝基甲苯/硝化棉	1.60	7.63	24.7（ρ_0 = 1.60）	- 29 ~ 0℃发硬，0 ~ 48℃塑性，40 ~ 77℃渗油

续表 4-5

炸药代号	组成/%	密度 /g·cm^{-3}	爆速 /km·s^{-1}	爆压 /GPa	特　性
C-4	91/2.1/5.3/1.6 的黑索今/聚异丁烯/癸二酸二辛酯/美国 10 号马达油	1.59	8.04	25.7（ρ_0 = 1.59）	-57 ~ 77℃均有良好塑性
Astrolite（A-1-5 型）	硝酸肼 57.0 肼 10.0 铝粉 33.0 增稠剂 3.0（外加）	1.60	7.50		稠度可调，由液体状变成油灰状塑态和橡胶状弹性体
Astrolite P 型	Astrolite A 85.0 胶体二氧化硅 10.0 增稠剂 5.0				可黏附于任何干燥表面，具有强黏性和黏附性
SH-1	RDX92.0 PVAC①1.6 黏结剂 2.7 增塑剂 3.7	1.65	8.47	26.2（ρ_0 = 1.64）	-10 ~ 60℃有塑性，不变硬，不渗油
S-6-1	662②1.6 PIB③1.8 增塑剂 4.0	1.65	8.47	26.1（ρ_0 = 1.65）	-50 ~ 50℃均有可塑性
SH-4	RDX91.5 PIB2.1 增塑剂 4.8 油类 1.6	1.66	8.20	26.7（ρ_0 = 1.66）	-40 ~ 50℃不变硬，不渗油，保持良好的塑性
	PETN66.0 NC4.0 二硝基仲丁醇 30.0	1.68	7.00	20.9（ρ_0 = 1.68）	-15℃时稍有变硬，易起爆
	RDX91.0 硅油 8.0 12-羟基硬脂酸锌 1.0	1.60	7.73	24.6（ρ_0 = 1.60）	-40℃仍有塑性
	PETN15.18 RDX30.36 NC12.14 NG39.62 DEP④2.00 稳定剂 0.7	1.68	8.00	28.6（ρ_0 = 1.68）	易于装药，可直接装入弹体

①PVAC 为聚乙烯乙酸酯。

②662 为 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己酮-2。

③PIB 为聚异丁烯。

④DEP 为邻苯二甲酸二乙酯。

高清PDF原创 www.gaopdf.com

4.3.2.2　塑性炸药的制造工艺

塑性炸药制备工艺过程一般分为原料准备及黏结剂溶解，混合造粒，抽滤、洗涤、烘干包装成箱等。按混合造粒手段的不同，塑性炸药的制造方法分为溶液水悬浮制造法、捏合法、聚合法和挥发法等，其中以溶液水悬浮工艺最为常用。

聚合法制造的塑性炸药是美国很重要的一类塑性炸药。它的制造工艺独特，产品具有相当好的温度系数，在 -50 ~ +80℃下均保持塑性，包覆良好，黏结牢固。

它的制造工艺是将炸药和热塑性高分子单体或未交联的线型大分子混合在一起，然后加入引发剂并加热。引发剂能引起单体聚合成高分子，或引起线型大分子适当的交联。在聚合过程中，高分子化合物把炸药的粒子牢牢地粘住或包覆，得到性能良好的塑性炸药C-4塑性炸药是美国最有代表性的塑性炸药。由于它爆轰能量高、塑性好、温度适应性强，-54℃仍保持良好的塑性，因而在世界范围内获得极其广泛的应用，尤其在特种爆破及特工爆破上的应用。

它的制造工艺也是典型的溶液水悬浮法。首先在大型溶解机中加入32kg苯及氯仿，加热至65℃，加入切成小块的聚异丁烯2.1kg，保温搅拌使聚异丁烯溶解，氯仿可促进它溶解的完全性，然后加入1.6kg马达油和5.3kg的癸二酸二辛酯，充分混合均匀后待用。在大型混合造粒机内加入540L水和91kg黑索今，打浆使黑索今充分润湿，在减压条件下（真空度为26kPa），按计量一次性加入溶解好的黏结剂溶液，升温至67℃，在5.4 ~ 6.7kPa的真空度下，蒸馏40 ~ 50min，并在15 ~ 20min内升温至80℃，保持10min，充分驱除溶剂，降温至35℃以下出料，抽滤、洗涤、烘干后得到C-4塑性炸药产品。

4.3.3　浇铸高聚物黏结炸药

浇铸高聚物黏结炸药也称为高强度炸药或热固性炸药，是以热固性高聚物黏结的混合炸药，由主炸药（多为黑索今、奥克托今及太安）、黏结剂、固化剂（或交联剂）、催化剂、引发剂等组成。常用的黏结剂是不饱和聚酯、聚氨酯、环氧树脂、丙烯酸酯、聚硅酮、端羧或端羟聚丁二烯等，其他附加剂则根据黏结剂和工艺要求选用。此类炸药适于浇铸大型药柱，采用浇铸或压缩浇铸后加热固化成型。其机械强度远高于一般熔铸混合炸药，且具有优异的高、低温性能。此类炸药装填于弹体后，与弹壁结合牢固，不与弹壳分离，因而可提高弹药的发射安全性，美国的PBXN-101（质量分数为82%奥克托今和18%不饱和聚酯）及PBXN-102（质量分数为59%奥克托今、23%铝粉及18%不饱和聚酯）即是这类炸药的代表，两者的性能为：密度1.66 ~ 1.69g/cm^{3}及1.78 ~ 1.80g/cm^3，爆速7.98km/s（密度1.69g/cm^3）及7.5km/s（密度1.80g/cm^3），真空安定性（120℃）0.17及0.41 ~ 0.50cm^3/（g·（48h）），撞击感度（12型仪，2.5kg落锤）h_{50}为48cm及28cm。浇铸高聚物黏结炸药用于导弹战斗部、大口径爆破弹和核战斗部的起爆装置。部分浇铸高聚物黏结炸药的组成及性能见表4-6。

表4-6　部分浇铸高聚物黏结炸药的组成及性能

炸药代号	组成/%	密度 /g·cm^{-3}	爆速 /km·s^{-1}	特　性
PBXN-102	HMX59.0 铝粉23.0 不饱和聚酯18.0	1.800	7.51	1g试样，120℃48h 放出气体0.5cm^3

高清PDF原创 www.gqpdf.com

高清PDF原创 www.gapdf.com

续表 4-6

炸药代号	组成/%	密度 /g·cm⁻³	爆速 /km·s⁻¹	特　性
LX-08	PETN63.7 硅酮树脂 34.3 胶体二氧化硅 2.0	1.420	6.56	压缩固化成型，装药密度 可达理论密度的 99%
PBXN-101	HMX82.0 不饱和聚酯 18.0	1.690	7.98	1g 试样，120℃48h 放出气体 0.17cm³
RGH-1	RDX82.0 黏结剂 18.0 增塑剂（外加）0.3 苯乙烯（外加）3.0	1.647	7.99	1g 试样，100℃48h 放出气体 0.185cm³
	RDX88.2 不饱和聚酯 11.8	1.687	7.91	抗压强度达 48.5MPa
	HMX67.67 1,2-双(2,2-二氟-2-硝基 乙酰氧基）乙烷 30.92 胶体二氧化硅 1.41	1.790	8.15	含活性黏结剂， 能量损失少
	PETN30.0 硝基聚氨酯 70.0	1.345	4.00	可制低爆压炸药， 安定性好

4.3.4　挠性炸药

挠性炸药也称为橡皮炸药，主要由单质猛炸药（如黑索今、奥克托今、太安、三氨基三硝基苯、六硝基芪、塔柯特）及高弹性高聚物（天然橡胶、合成橡胶、合成树脂及热塑性弹性体）组成，有些配方还加有增塑剂（酯类、缩醛类）及其他助剂（如硫化剂、防老剂、软化剂等）。这类炸药具有一定的弹性、韧性和挠性，良好的高、低温力学性能和爆炸性能，可以弯曲和折叠，易于加工成索、板、片、带、管和棒等多种形状。此类炸药自 1960 年研制成功以后，目前已发展至数百个品种。某些典型的配方如下：黑索今 72%，羧酸酯或磷酸酯 28%；黑索今 95%，聚四氟乙烯 5%；奥克托今 68%，硝化淀粉 14%，三羟甲基乙烷三硝酸酯 18%，二苯胺 0.77%（外加）；太安 80%，硅橡胶 20%；塔柯特 90%，聚四氟乙烯 10% 等。挠性炸药主要用于制造导爆索、爆炸加工、地质勘探、深井采油等。耐热挠性炸药已用于一些宇航设备的特殊爆炸装置上。

4.4　含铝炸药

含铝炸药是由炸药与铝粉组成的混合炸药，也称铝化炸药。主要成分为猛炸药及铝粉，有的也含少量其他添加剂（钝感剂和黏结剂等）。铝粉能与爆炸产物（二氧化碳、水）产生二次反应生成三氧化二铝，放出大量的热，使爆热和做功能力大幅度提高，爆炸作用时间延长，爆炸作用范围扩大，破片温度提高，并有利于水中气泡的扩张和增压。但

铝粉使炸药的爆速、爆压和猛度降低，机械感度增高，所以炸药中铝粉含量以10% ~35%为宜。此类炸药种类繁多，可分为铸装及压装两大类，前者的典型品种有80/20梯恩梯/铝粉混合物（梯铝）、67/22/11梯恩梯/硝酸铵/铝粉混合物（阿莫纳儿）、60/24/16梯恩梯/黑索今/铝粉混合物（梯黑铝）、64/24/11/1梯恩梯/黑索今/铝粉/卤蜡混合物（梯黑铝钝-5）等；后者的典型代表有80/20钝化黑索今/铝粉混合物（钝黑铝）、51/9/40奥克托今/氟橡胶/铝粉混合物、69/29/2黑索今/铝粉/乙基纤维素混合物等。含铝炸药的最大特点是爆热和做功能力大。通常采用制造混合炸药的干混法、湿混法和悬浮法等工艺，将含铝炸药制成适于压装的粉粒状，或适于浇铸的悬浮液或淤浆状，最后以固态使用。用于水雷、鱼雷、深水炸弹、对空武器、反坦克穿甲弹和爆破弹，也可在地面爆破、土石爆破及地质勘探中使用。具体含铝炸药的配方和性能见表4-7。

表4-7 某些含铝炸药的配方及性能

项目		HBX-1	HBX-3	H-6	特里托纳尔（Tritonal）	米诺尔（Minol-2）	HTA-4
组成/%	梯恩梯	38	29	30	80	40	
	黑索今	40	31	45			
	硝酸铵					40	
	铝 粉	17	35	20	20	20	
	蜡	4.2	4.2	4.2			
	卵磷脂	0.1	0.1	0.1			
	硝化棉	0.7	0.7	0.7			
	氯化钙	0.5（外加）	0.5（外加）	0.5（外加）			
性 能	铸装密度/g·cm^{-3}	1.70	1.86	1.75	1.77	1.65	2.00
	爆速（密度）/km·s^{-1}（g·cm^{-3}）	7.22（1.75）	6.92（1.86）	7.19（1.71）	6.70（1.72）	6.20（1.77）	7.64（2.00）
	爆热/MJ·kg^{-1}	3.80	3.71	3.86			
	爆容/L·kg^{-1}	758	491	723			
	爆压（密度）/GPa（g·cm^{-3}）			23.7（1.73）	18.9（1.77）		
	爆发点（5s）/℃			275	470	260	370
	真空安定性（100℃）/cm^3·（g·（40h））$^{-1}$	<1	<1	<1	<1	<1	<1
相对能量输出（以TNT为100%）/%	铅锑扩孔值						165
	弹道臼炮法	135	110	135	130	145	
	沙试法	100		105	95	95	
抗压强度	破裂应力/MPa		28.9	24.8	14.5		23.4
	破裂压缩率/%		0.35	0.35	0.30		0.30
	弹性模量/kPa		14.5	11.0	7.9		
	破裂功/J·cm^{-3}		0.07	0.06	0.02		0.04

续表 4-7

项　　目		HBX-1	HBX-3	H-6	特里托纳尔（Tritonal）	米诺尔（Minol-2）	HTA-4
抗张强度	断裂应力/MPa		2.8	2.6	1.7		2.1
	断裂伸长率/%		0.02	0.20	0.03		0.02
	弹性模量/kPa		14.5	12.4	10.7		12.4
	断裂功/J·cm^{-3}		0.25	0.25	0.33		0.16
剪切强度	破裂应力/MPa		7.58	5.86	5.00		7.92
	热导率/W·（m·K）$^{-1}$	0.41	0.71	0.46	0.46		0.69
	比热容/J·（g·K）$^{-1}$	1.05	1.05	1.13	1.00		1.34

4.5　钝化炸药

钝化炸药系由单质炸药和钝感剂组成的低感度炸药。常用的钝感剂有蜡、硬脂酸、胶体石墨和高聚物等。与未钝感的单质炸药相比，钝化炸药的撞击和摩擦感度明显下降，成型性能改善，而对爆炸性能影响较小。一些高感度的炸药常制成钝化炸药使用，以保证安全。如黑索今的撞击感度为80%，摩擦感度为76%，而用5%蜡钝感的黑索今，此两值分别降为32%及28%。军用钝化炸药含钝化B炸药、钝化黑索今、钝化奥克托今、钝化太安等，其中应用十分广泛的是钝化黑索今，如美国的A炸药，它有A、A-2、A-3、A-4、A-5数种，其组成上的区别在于钝感剂的种类和用量不同，如A系蜂蜡钝感的黑索今，A-3及A-4均为石蜡钝感的黑索今，但A-3的石蜡质量分数为9% ±0.7%，A-4的石蜡质量分数为3.0% ±0.5%。俄罗斯的A-Ⅸ-1及我国钝化黑索今的组成类似于A炸药，A-Ⅸ-1含95.3% ~95%的黑索今及5% ~6.5%的钝感剂（蜡：硬脂酸：苏丹红 = 60∶38∶2），我国钝化黑索今含5% ~6%的钝感剂（蜡类）及少量染色剂。A炸药的装药密度可达1.56 ~1.67g/cm^3，爆速8.1 ~8.3km/s，爆压27.0GPa。机械感度显著低于黑索今，便于压制成型，并具有良好的爆炸性能。一般采用水悬浮-熔融包覆法，即将钝感剂均匀包覆于炸药颗粒表面制得，钝化炸药多用于装填对空武器、水中兵器和破甲弹，也用作传爆药和制造含铝炸药。

4.6　低易损性炸药

低易损性炸药是对外部作用不敏感、安全性高的炸药。它们对撞击、摩擦的感度低，不易烤燃，不易殉爆，也不易由燃烧转爆轰。在生产、运输、储存，特别是作战条件下都较安全。低易损性炸药目前正处于研究发展阶段，目标是制造能量不低于B炸药或高聚物黏结炸药PBX-9404，但安全性分别高于此两类炸药的低易损性炸药。采用不敏感的单质炸药、往分子中引入不同官能团提高原有单质炸药的安全水平、采用分子间炸药和某些可降低炸药感度的弹性高聚物黏结剂等方法，均有助于降低炸药的易损性。三氨基三硝基苯、二氨基三硝基苯、六硝基芪等均为安全钝感单质炸药，可作为主体炸药配制低易损性

高清PDF原创 www.gaopdf.com

炸药。三种典型低易损性炸药的组成及性能见表 4-8。

表 4-8　三种典型低易损性炸药的组成及性能

项　　目		LX-17	PBX-9502	PBX-9503
组成/%	三氨基三硝基苯	92.5	95	80
	奥克托今			15
	三氯乙烯与偏二氟乙烯共聚物	7.5	5	5
性 能	颜　色	黄	黄	黄
	理论最大密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.944	1.942	1.936
	装药密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.89～1.94	1.90	1.88
	计算爆热(气态水)/$MJ \cdot kg^{-1}$	4.27	4.39	4.64
	爆速(密度)/$km \cdot s^{-1}$($g \cdot cm^{-3}$)	7.63(1.908)	7.71(1.90)	7.72(1.90)
	撞击感度 h_{50}(12 型仪,2.5kg 落锤)/cm	>177	>320	174(12B 型仪)
	真空安定性(120℃)/$cm^3 \cdot (g \cdot (48h))^{-1}$	≤0.02		
	热导率/$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	0.798	0.552	

鉴于多年来战场内外弹药意外爆炸事故的教训，自 20 世纪 70 年代以后，很多国家为提高武器系统在战场上的生存能力和改善弹药储存、运输及勤务处理的安全性能，开始研究和发展低易损性炸药。已研制和应用的这类炸药有很多种，包括塑料黏结炸药、浇注炸药、分子间炸药等。

4.6.1　浇注-固化成型的低易损性塑料黏结炸药

20 世纪 70 年代以后，发展了一种以浇注-固化成型的低易损性塑料黏结炸药。它们所含的黏结剂使炸药具有类似橡胶的特性，可承受较强的冲击或撞击。燃烧时，这类黏结剂受热易分解放出气体形成内压，最后使弹壳破裂。炸药便处于非密闭状态下，所以能稳定燃烧，而不易转化为爆轰。

4.6.2　以低易损性单质炸药为基础的混合炸药

可用于制造低易损性炸药的单质炸药有三氨基三硝基苯（TATB）、二氨基三硝基苯（DATB）、硝基胍（NQ）及二硝基甘脲（DINGU）等，它们的撞击感度及使用温度极限见表 4-9。

表 4-9　三种不敏感单质炸药的主要性能

炸　药	晶体密度 /$g \cdot cm^{-3}$	冲击波感度① /塑料片数	撞击感度② /cm	使用温度极限 /℃	爆　速 /$km \cdot s^{-1}$
DATB	1.84	132	>320	217	7.72
TATB	1.94	59	>320	288	7.76
NQ	1.64	93	>320	232	8.59

①主发装药与被发装药之间放入数个 0.254mm 的塑料片，被发装药 50% 爆炸概率时的塑料片数。

②2.5kg 落锤落在一小型试样上，使之 50% 爆炸的落高。

TATB 是一种安全炸药，但少量 TATB 不能使 HMX 钝感，只有两者含量相近的一些配方才能保证安全，能量又比较适当。美国曾把发展具有 HMX 能量和 TATB 感度的混合炸药作为 20 世纪 80 年代高能钝感炸药的发展方向之一。

NQ 的安全性能不亚于 TATB，能量比 TATB 高，且价格低廉，有希望成为 TATB 的代用品。国外已进行过 HMX + NQ + 黏结剂类混合炸药的配方及性能研究。但 NQ 不易装填，必须改善装药工艺。

DINGU 的感度接近于 TATB，它燃烧很快，但不转为爆轰；能量较高，接近 RDX，且价格便宜。因此，也可用作 TATB 的代用品。目前在研究的配方有 DINGU + TNT，DINGU + HMX + 黏结剂及 DINGU + TNT + RDX + 黏结剂或阻燃剂等。

4.6.3　阻燃炸药

阻燃炸药也称为耐火炸药，是近年来美国与日本率先研制的低易损性炸药。在主体炸药中加入合适的阻燃剂或其他火焰抑制剂，可使炸药耐燃或耐突然分解，阻止热起爆。美国采用了 19 种黏结剂和多种阻燃剂及火焰抑制剂研制了 48 种耐火炸药，它们降低了热丝试验和烤燃试验的发火率，热作用下较安全。

4.6.4　其他类型低易损性炸药

以硝酸镁、TNT 及硝酸铵组成的低共熔物，可制得具有 B 炸药能量水平的低易损性炸药。军民两用的一系列浆状炸药，能量可与 B 炸药相当，安全性优于 B 炸药。

以上几种类型的低易损性炸药，有的已定型使用，效果良好；有的还处在研制阶段。

4.7　分子间炸药

4.7.1　概述

分子间炸药是由超细的氧化剂与可燃剂组分均匀混合而成的炸药，其爆轰反应在可燃剂与氧化剂两种颗粒（或两相）间进行。与单质炸药（单质炸药分子内同时含有氧化基团与可燃基团）相比，反应速度较低，反应区较宽。可形成低共熔物分子间炸药或共晶的固体分子间炸药，也可形成液-液、液-气、气-气混合的分子间炸药。乳化炸药、液体炸药、燃料-空气炸药、乙二胺二硝酸盐-硝酸铵-硝酸钾（EAK）系统均属分子间炸药。可根据需要设计接近零氧平衡的配方，以在能量水平、安全性及成本三方面实现满意的平衡，使混合炸药具有较佳的综合性能。

分子间炸药原材料价格低廉，来源丰富，使用、储存安全，极不敏感，又容易制造。若能设法控制分子间炸药爆轰时的最初反应区和紧随其后的反应速度，就可充分发挥和利用分子间炸药的能量，这种能量利用特别适于杀伤弹、空心装药和核武器装药。

目前研制较多的是以乙二胺二硝酸盐-硝酸铵-硝酸钾为基本组分的分子间炸药，它遭受意外点火时很难转变为爆轰。还有许多铵盐能与硝酸铵形成低共熔混合物，往此类低共熔物中再加入其他成分，可制出很多二元、三元和四元的分子间炸药，如加入 HMX、RDX、NQ 及 Al 等组分，可制出适应各种战斗部能量和性能要求的分子间炸药。美国研制的这类炸药已用于航弹、炮弹、地雷及鱼雷的装药。一些分子间炸药的组成及性能列于表 4-10。

表 4-10　一些分子间炸药组成及性能

组成/%	密度 /g·cm^{-3}	熔点 /℃	爆速 /m·s^{-1}	撞击感度 /cm
10EDD(乙二胺二硝酸盐)/32AN/(2~0)PN(硝酸钾)/10RDX/40Al/(6~8)SN(硝酸钠)	1.86(压装) 1.70(铸装)	105	7600	—
50EDD/50AN	1.62	100	5990	—
46EDD/46AN/8PN	1607	—	5280	—
29.5EDD/48AN/22.5ENT(5-硝基四唑胺)	1.619	—	—	98.6① 175②
48AN/52ADNT(3,5-二硝基 1,2,4-三唑胺)	1.64	—	7890	65① 65②
38.8EDD/42.6AN/7.6PN/11.0ADNT	1.61	—	7420	74① 76②
39.2AN/43.2ADNT/17.6Al	1.74	—	7800	71① 157②
23.2AN/36.9ADNT/39.9NQ	1.65	—	8160	312① >320②

①12 型仪测定，2.5kg 落锤。
②12B 型仪测定，2.5kg 落锤。

4.7.2　液体炸药

液体炸药是在规定环境温度下呈液态的炸药，可分为单质及混合两大类。单质的有硝化甘油、硝化乙二醇、硝化二乙二醇、1,2,4-丁三醇三硝酸酯等，三硝基甲烷和四硝基甲烷也可认为是较弱的液态单质炸药（两者的凝固点分别为 25℃及 14℃）。液态硝酸酯类的机械感度都很高，如其中含有空气泡时尤甚，故不能单独使用。常用硝化棉将其胶化后制成凝胶体，这可使落锤试验中引起爆炸所需最小撞击能提高近 10 倍。液体混合炸药是接近零氧平衡的液态氧化剂及可燃剂（或可溶性固体）的混合物。可用的氧化剂有发烟硝酸、硝酸酯、四氧化二氮、过氧化氢、四硝基甲烷等，可燃剂有苯、甲苯、汽油、肼、碳硼烷、硝基苯、二硝基氯苯、硝基甲烷等。由 75% 四硝基甲烷与 25% 硝基苯组成的液态混合炸药，爆速 7.51km/s(密度 1.47g/cm^3，玻璃管)，爆热 7.04MJ/kg，做功能力 154%（TNT 当量）、猛度 163%（TNT 当量），撞击感度 8%~16%，能用 8 号雷管起爆。尽管许多液态混合炸药的爆炸能量很高，临界直径小，装填工艺简单，但感度大，安定性差，只宜在使用现场即时混合，同时某些组分具有严重的腐蚀性，很难处理，故使用受到限制。液体炸药可直接注入弹体、塑料筒和炮孔内，用于扫雷、开道、挖掘掩体和战壕，也可用于装填航空炸弹及反坦克地雷。一些国家正在研制能量大、使用温度范围广（±50℃）、安定性好的液态混合炸药。

4.7.3　燃料-空气炸药

燃料-空气炸药（FAE）是固态或液态燃料与空气组成的爆炸性混合物。使用时，把

高清PDF原创 www.gqpdf.com

燃料装入弹体内，发射到目标上空引爆。首先将燃料抛撒在空气中，形成可爆云雾，接着进行第二次引爆，使云雾爆炸，产生超压，以达到破坏目标的目的。

燃料-空气炸药于20世纪70年代用于战场，其特点是爆炸后引起的超压虽低，但破坏面积大，适于对付集团军队、布雷区、丛林地带工事以及轻型装甲等大面积目标。例如1kg环氧乙烷作燃料与空气中的氧产生云雾爆轰所放出的能量要比同质量的梯恩梯爆轰时所放出的能量大4~5倍。冲击波阵面压力作用面积比梯恩梯大40%。尽管燃料-空气炸药爆轰时产生的爆压低，但能直接作用到目标上，能量消耗小，杀伤范围大，故燃料空气炸药的出现是常规炸药的重大发展。

燃料-空气炸药的燃料分为四类，有气体、液体、固体和混合态，所选用的燃料应具有易于抛撒、起爆及一定的物理化学安定性，能产生较高的爆轰压力。目前使用的主要是液体燃料，这些液体燃料大致可分为五类：（1）不需要氧可自行分解的，如环氧乙烷、肼等；（2）没有氧或空气仍能继续燃烧的，如硝酸丙酯等；（3）含有大量氧与可燃物质接触时发生剧烈反应的，如过氧化乙酰；（4）在常温下与湿空气接触时发生爆炸的，如二硼烷等；（5）接触富氧物质时反应激烈，与某些物质接触时能自燃的，如无水偏二甲肼。

目前燃料-空气炸药用于武器的有环氧乙烷和环氧丙烷，它们的特点是易挥发，蒸气压大，与空气混合易于爆轰，但因密度较低，能量不高，故爆轰后的超压较低。甲烷或甲烷与丙烷、乙烷的混合物在大规模应用上比较有效，目前已被采用。另外还有一些碳氢化合物如丙炔、丙乙烯、丙烷等，可以组成混合燃料使用。

固体燃料可分为固体可燃剂和固相单体炸药两种。固体可燃剂如镁、铝、钛等金属粉以及煤粉均能在空气中爆炸。单体炸药也可以作为燃料-空气炸药，在分散的状态下，不用空气中的氧便能爆轰。据此，燃料-空气炸药除可选用易挥发的碳氢化合物外，还可用一些高能的固体燃料，也可采用液体混合炸药或与固相单体炸药混用。

第三代FAE武器系统的关键是起爆问题，它不仅决定云雾能否爆轰，而且对爆轰性能也起着一定作用。研究第三代FAE武器实际上就是解决直接起爆问题，目前正在研究的直接起爆方法有化学催化法、光化学起爆法等。表4-11是美国装备和研制的FAE武器概况。

表4-11　美国装备和研制的FAE武器概况

型　号	燃　料	弹装药量/kg	运载方式
CBU-55B	环氧乙烷	32.5	直升机
CBC-72	环氧丙烷	33	A-4、A-7高速飞机
BLU-95	环氧丙烷	136	制导滑翔弹
BLU-96	环氧丙烷	635	制导滑翔弹
MADFAE（12枚子弹组成）	环氧丙烷	54	直升机
SLUFAE	环氧丙烷	40	火箭弹
CATFAE	环氧丙烷	63	火箭弹

高清PDF原创 www.gqpdf.com

5 工业炸药爆炸参数计算与配方设计

高清PDF原创
www.gqpdf.com

5.1 工业炸药氧平衡的计算

炸药的爆炸反应本质上是一种极迅速的释放能量的氧化还原反应，所以工业炸药中至少含有一种氧化剂和一种还原剂。常用工业炸药组分及其氧平衡列于表 5-1。由于爆炸反应为氧化还原反应，因此炸药组分中的氧化剂和可燃剂的相对含量直接与许多爆炸参数有关。对于单体炸药来说，由于炸药分子结构已确定，氧平衡的数值也就确定了；而工业炸药，氧平衡的数值根据混合炸药配方设计来确定。

表 5-1 常用工业炸药组分及其氧平衡

物 质	分子式	相对原子质量或相对分子质量	氧平衡/%
硝酸铵	NH_4NO_3	80	+20.0
硝酸钠	$NaNO_3$	85	+47.1
硝酸钾	KNO_3	11	+39.6
硝酸钙	$Ca(NO_3)_2$	164	+48.8
高氯酸铵	NH_4ClO_4	117.5	+34.0
高氯酸钠	$NaClO_4$	122.5	+52.3
高氯酸钾	$KClO_4$	138.5	+46.2
氯酸钾	$KClO_3$	122.5	+39.2
梯恩梯	$C_7H_5O_6N_3$	227	-74.0
特屈儿	$C_7H_5O_8N_5$	287	-47.4
太 安	$C_5H_8O_{12}N_4$	316	-10.1
黑索今	$C_3H_6O_6N_6$	222	-21.6
奥克托今	$C_4H_8O_8N_8$	296	-21.6
二硝基甲苯	$C_7H_6O_4N_2$	182	-114.2
三硝基萘	$C_{10}H_6O_4N_3$	218	-139.3
硝化甘油	$C_3H_5O_9N_3$	227	+3.50
硝化二乙二醇	$C_4H_8O_7N_2$	196	-40.8
硝化乙二醇	$C_2H_4O_6N_2$	152	0.0
硝化棉（12.2% N）	$C_{22.5}H_{28.8}O_{36.1}N_{8.7}$	998.2	-39.6
硝基甲烷	CH_3NO_2	61	-39.5
硝酸肼	$N_2H_5NO_3$	95	+8.4

续表 5-1

物　质	分子式	相对原子质量或相对分子质量	氧平衡/%
尿　素	$CO(NH_2)_2$	60	- 80.0
铝　粉	Al	27	- 89.0
木　粉	$C_{15}H_{22}O_{10}$	362	- 137.0
纤维素	$(C_6H_{10}O_5)_n$	162	- 118.5
石　蜡	$C_{18}H_{38}$	254.5	- 346.0
松　香	$C_{20}H_{40}O_2$	312.52	- 29.7
轻柴油	$C_{16}H_{32}$	224	- 342.0
沥　青	$C_3H_{18}O$	396	- 276.0
硬脂酸钙	$C_{36}H_{70}O_4Ca$	607	- 274.0
一甲胺硝酸盐	$CH_3NH_2 \cdot HNO_3$	94.1	- 34.0
三甲胺硝酸盐	$C_3H_{10}O_2N_3$	122.1	- 104.8
凡士林	$C_{18}H_{38}$	254	- 347
重铬酸钾	$K_2Cr_2O_7$	295	+ 16.3
亚硝酸钠	$NaNO_2$	69	+ 34.8
十二烷基苯磺酸钠	$C_{18}H_{20}O_3Na$	348	- 230
乙二醇	$C_2H_4(OH)_2$	62	- 129
硼　砂	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381.43	0.0
蔗　糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	- 112.2
木　炭			- 266.7
白芨胶			- 106.6
槐豆胶	$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$	162	- 118.5
田菁胶	$C_{3.32}H_{5.9}O_{3.25}N_{0.084}$	100	- 101.44
古尔胶	$C_{3.18}H_{5.9}O_{3.27}N_{0.059}$	100	- 96.64
淀　粉	$(C_6H_{10}O_5)_n$	162	- 118.5
糊　精	$(C_6H_{10}O_5)_n$	162	- 118.5
聚丙烯酰胺	$(CH_2CHCONH_2)_n$	71	- 169.0
硬脂酸	$C_{18}H_{36}O_2$	284.47	- 292.5
司盘-80	$C_{24}H_{44}O_6$	428	- 2.39
顺丁烯丁二酰亚胺	$C_{163}H_{316}O_4N_6$	2408	- 317.6
氯化钾	KCl	74.5	0
氯化钠	NaCl	58.5	0
碳酸钙	$CaCO_3$	100	0

高清PDF原创 www.gqpdf.com

高清PDF原创 www.gqpdf.com

从元素组成来讲，炸药通常由碳（C）、氢（H）、氧（O）、氮（N）四种元素组成。其中碳、氢是可燃元素，氧是氧化元素，氮是载氧元素。炸药爆炸的过程是可燃元素和氧化元素之间发生极其迅速而猛烈的氧化还原反应，反应结果是碳和氧化合生成一氧化碳（CO）或二氧化碳（CO_2），氧和氢化合生成水（H_2O），且两个反应均放出大量的热量。每种炸药都有一定含量的碳氢元素和氧元素，它们相互化合会有三种情况：即氧与碳氢元素反应后氧元素还有剩余、正好或不足。氧平衡的概念就是用于衡量炸药中所含氧的量，即炸药中的氧元素将可燃元素完全氧化时所剩余或不足的情况。所谓完全氧化，即碳原子完全氧化生成二氧化碳，氢原子完全氧化生成水。

如果已知某种工业炸药的组成，则可按下列两个步骤计算工业炸药的氧平衡。

（1）查表 5-1 或计算各组分的氧平衡。

（2）以各组分的氧平衡分别乘以组分分数，并加和得到炸药的氧平衡。

即
$$\text{氧平衡} = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \cdots + \alpha_n x_n \tag{5-1}$$

式中　$\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_n$ ——工业炸药各组分的氧平衡；

$x_1, x_2, \cdots, x_n$ ——工业炸药各组分的质量分数。

5.2　工业炸药爆炸反应方程式的建立

要精确建立工业炸药的爆炸反应方程式是极为困难的。一方面由于它的组分多，反应复杂；另一方面，爆炸反应处于高温高压状态下，存在着若干组的化学反应平衡，而化学反应平衡的结果会受到引爆条件、装药条件、爆破介质的性质以及炸药混合的均匀程度等一系列因素的影响，导致最终爆炸产物具有不确定性。就是用实验的方法直接测定爆炸产物的最终组分，也难以反映在爆炸条件下的真实组分。但是，爆炸产物的组分和含量，不论在理论上分析问题、计算热化学参数方面，还是在爆破工作中防止有毒气体的产生等方面都是极为重要的。因此，必须尽量从理论上或经验上来探求接近于爆炸条件下的爆炸反应方程式。

一般在理论上，根据氧平衡情况，按照质量守恒定理，可写出一系列的方程式，并加上某些主要二次反应的平衡常数式，组成方程组，利用计算机程序尝试计算法。

但是，为了计算的方便，通常采用近似计算的方法确定爆炸反应方程式和爆炸反应参数。

5.2.1　只含碳、氢、氧、氮元素的工业炸药

工业炸药组成中主要含有 C、H、O、N 元素，其化学通式通常可写为 $C_aH_bO_cN_d$，有些工业炸药还含有其他的元素，但它们仍然是以上述四种元素为主体的，爆炸时的主要产物有 CO_2、CO、H_2O、H_2、N_2和 C 等。此外，爆炸产物中可能还含有少量的 CH_4、C_2N_2、HCN、NH_3等。

按照最常用 B-W 规则。对于正氧平衡的炸药，爆炸产物只可能是 H_2O、CO_2、N_2和 O_2等，即在 $c \geqslant 2a + \frac{b}{2}$时，爆炸反应方程式为：

$$C_aH_bO_cN_d \longrightarrow \frac{b}{2}H_2O + aCO_2 + \frac{d}{2}N_2 + \frac{1}{2}\left(c - 2a - \frac{b}{2}\right)O_2 \tag{5-2}$$

对于零氧平衡的炸药，$c = 2a + \frac{b}{2}$，最后一项为零。

$$C_aH_bO_cN_d \longrightarrow \frac{b}{2}H_2O + aCO_2 + \frac{d}{2}N_2 \tag{5-3}$$

对于负氧平衡的炸药，在缺氧不多的情况下，即符合条件 $2a + \frac{b}{2} > c \geqslant a + \frac{b}{2}$ 时，爆炸反应方程式为

$$C_aH_bO_cN_d \longrightarrow \frac{b}{2}H_2O + \left(c - \frac{b}{2} - a\right)CO_2 + \left(2a - c + \frac{b}{2}\right)CO + \frac{d}{2}N_2 \tag{5-4}$$

而在负氧较多时，即 $\frac{b}{2} < c < a + \frac{b}{2}$ 时，此时析出游离的碳。则爆炸反应方程式为

$$C_aH_bO_cN_d \longrightarrow H_2O + \left(c - \frac{b}{2}\right)CO + \left(a - c + \frac{b}{2}\right)C + \frac{d}{2}N_2 \tag{5-5}$$

至于含水炸药中的水，原则上不参与反应（除含铝的质量分数较高以外），一般在爆炸过程中只由液态转变为气态。因此，在确定爆炸反应方程式时，可将水视为组分之一计算炸药的实验式，而在确定产物组成时，所含的水是以气态水的形式与氢氧化合所生成的水总和在一起的。

下面根据计算写出常用的几种工业炸药：岩石膨化硝铵炸药、岩石粉状乳化炸药、4号岩石铵梯油炸药、2号岩石铵梯炸药、新2岩石铵梯油炸药的爆炸反应方程式。其组成列于表5-2。

表5-2　不同炸药的元素组成　　（%）

组　分	硝酸铵	木　粉	石　蜡	轻柴油	水	TNT
分子式	NH_4NO_3	$C_{15}H_{22}O_{10}$	$C_{18}H_{38}$	$C_{16}H_{32}$	H_2O	$C_7H_5O_6N_3$
岩石膨化硝铵炸药	92.0	4.0	1.5	2.5	—	—
岩石粉状乳化炸药	92	—	6	—	2	—
4号岩石铵梯油炸药	91.3	4.0	1.0 +0.3	1.7	—	2.0
2号岩石铵梯炸药	85	4	—	—	—	11
新2岩石铵梯油炸药	87.5	4.0	0.5	1.0	—	7.0

高清PDF原创 www.gaopdf.com

由表5-2可知，各种炸药以1kg为基的实验式：

岩石膨化硝铵炸药　　$C_{4.584}H_{54.246}O_{35.605}N_{23.000}$

岩石粉状乳化炸药　　$C_{4.252}H_{54.976}O_{34.500}N_{23.000} + 1.111H_2O$

4 号岩石铵梯油炸药　　$C_{4.397}H_{52.738}O_{35.764}N_{23.020}$

2 号岩石铵梯炸药　　$C_{5.050}H_{47.354}O_{35.888}N_{22.704}$

新 2 岩石铵梯油炸药　　$C_{4.885}H_{49.900}O_{35.768}N_{22.800}$

根据前面计算的实验式、炸药的氧平衡情况和 B-W 规则，几种炸药的爆炸反应方程式为：

岩石膨化硝铵炸药

$$C_{4.584}H_{54.246}O_{35.605}N_{23.000} \longrightarrow 27.123H_2O + 3.974CO_2 + 0.534CO + 11.500N_2$$

岩石粉状乳化炸药

$$C_{4.252}H_{54.976}O_{34.500}N_{23.000} + 1.111H_2O(l) \longrightarrow 27.488H_2O +$$

$$27.60CO_2 + 1.492CO + 11.500N_2 + 1.111H_2O(G)$$

4 号岩石铵梯油炸药

$$C_{4.397}H_{52.738}O_{35.764}N_{23.020} \longrightarrow 26.369H_2O + 4.397CO_2 + 11.510N_2 + 0.354O_2$$

2 号岩石铵梯炸药

$$C_{5.050}H_{47.354}O_{35.888}N_{22.704} \longrightarrow 23.677H_2O + 5.050CO_2 + 11.352N_2 + 1.056O_2$$

新 2 岩石铵梯油炸药

$$C_{4.885}H_{49.900}O_{35.768}N_{22.800} \longrightarrow 24.950H_2O + 4.885CO_2 + 11.400N_2 + 0.524O_2$$

5.2.2　含钾、钠、钙等金属化合物的工业炸药

一般先将金属完全氧化为金属氧化物，剩下的碳、氢、氧、氮组分再按照 B-W 规则（详见 5.3 节表 5-3）处理。

含有一价金属钾、钠等元素（金属元素以 M 表示）的零氧平衡炸药，则反应方程式为：

$$C_aH_bO_cN_dM_e \longrightarrow \frac{e}{2}M_2O + \frac{b}{2}H_2O + aCO_2 + \frac{d}{2}N_2 \tag{5-6}$$

负氧平衡，其反应方程式为：

$$C_aH_bO_cN_dM_e \longrightarrow \frac{e}{2}M_2O + \frac{b}{2}H_2O + \frac{d}{2}N_2 + \left(c - \frac{e}{2} - \frac{b}{2} - a\right)CO_2 + \left(2a - c + \frac{b}{2} + \frac{e}{2}\right)CO \tag{5-7}$$

对含有二价金属元素的零氧平衡炸药，反应方程式为：

高清PDF原创 www.gqpdf.com

$$C_aH_bO_cN_dM_e \longrightarrow eMO + \frac{b}{2}H_2O + aCO_2 + \frac{d}{2}N_2 \tag{5-8}$$

若负氧平衡时则为：

$$C_aH_bO_cN_dM_e \longrightarrow eMO + \frac{b}{2}H_2O + \frac{d}{2}N_2 + \left(c - e - \frac{b}{2} - a\right)CO_2 + \left(2a - c + e + \frac{b}{2}\right)CO \tag{5-9}$$

炸药中若含有氯，则首先考虑生成金属的氯化物和氯化氢。如有一价金属元素和氯的零氧平衡的浆状炸药，反应方程式为：

$$C_aH_bO_cN_dM_eCl_f \longrightarrow eMCl + (f - e)HCl + \frac{b - (f - e)}{2}H_2O + aCO_2 + \frac{d}{2}N_2 \tag{5-10}$$

式（5-10）中，若 $f = e$，则无 HCl 生成；若 $f < e$，则产物中除了有金属的氯化物之外，尚有金属的氧化物。即

$$C_aH_bO_cN_dM_eCl_f \longrightarrow fMCl + \frac{e - f}{2}M_2O + \frac{b}{2}H_2O + aCO_2 + \frac{d}{2}N_2 \tag{5-11}$$

若为负氧平衡或含有二价金属等情况，均可按上述原则处理，即先生成金属氯化物或氯化氢和金属氧化物之后，再按 B-W 规则处理氢和碳的反应产物。

5.2.3 含硫的工业炸药

一般将硫作为可燃元素处理，完全氧化的产物为 SO_2。

零氧平衡时反应方程式可写为：

$$C_aH_bO_cN_dS_e \longrightarrow eSO_2 + \frac{b}{2}H_2O - aCO_2 + \frac{d}{2}N_2 \tag{5-12}$$

负氧平衡时则可写为：

$$C_aH_bO_cN_dS_e \longrightarrow eSO_2 + \frac{b}{2}H_2O + \left(c - e - \frac{b}{2} - a\right)CO_2 + \left(2a - c + e + \frac{b}{2}\right)CO + \frac{d}{2}N_2 \tag{5-13}$$

5.2.4 含铝的工业炸药

工业炸药的爆速一般为 3000 ~ 4000m/s，其爆轰反应区较宽，在铝粉质量分数较低的情况下，一般发生二次反应的可能性较小，因此对含铝工业炸药，当其氧平衡为零氧平衡时反应方程式为：

$$C_aH_bO_cN_dAl_e \longrightarrow \frac{e}{2}Al_2O_3 + \frac{b}{2}H_2O + aCO_2 + \frac{d}{2}N_2 \tag{5-14}$$

对于微负氧平衡时，则反应方程式为：

$$C_aH_bO_cN_dAl_e \longrightarrow \frac{e}{2}Al_2O_3 + \frac{b}{2}H_2O + \left(c - \frac{3e}{2} - \frac{b}{2} - a\right)CO_2 + \left(2a - c + \frac{3e + b}{2}\right)CO + \frac{d}{2}N_2 \tag{5-15}$$

高清PDF原创 www.gqpdf.com

当铝粉质量分数较高，超过了工业炸药中氧化剂与铝粉的化合物质的量时，反应中应无 H_2O 及 CO_2 生成，并且工业炸药中所含的水也可能与铝粉发生二次反应。

若工业炸药组分很复杂，可能包含多种元素，可以分别按上述的原则写出爆炸反应方程式。

5.3　工业炸药爆炸参数的理论计算

工业炸药的爆炸参数包括炸药的爆热、爆压、爆温、爆速和爆容，由于炸药组分多，且可能含有一定量的水分，因此计算也较为复杂。工业炸药爆炸参数的理论计算主要运用预测炸药爆炸产物的 B-W 法则、盖斯定律和 C-J 爆轰理论。

本节以二级煤矿许用乳化炸药爆炸参数计算方法为例，说明工业炸药爆炸参数的理论计算。二级煤矿许用乳化炸药是以氧化剂、消焰剂等水溶液为内相，以可燃剂为外相，通过乳化剂和剪切力的作用，形成油包水型乳化胶体，再加入少量的敏化发泡载体，形成具有雷管感度的抗水型煤矿许用乳化炸药，应用于低瓦斯矿井的工程爆破中。由于二级煤矿许用乳化炸药中含有一定量的水和消焰剂，在爆炸反应过程中，虽然水和消焰剂不参与化学反应，但由于水的汽化和消焰剂的熔融都将吸收大量的热量，在爆炸参数的理论计算中应充分考虑。

5.3.1　爆炸反应方程式的确定

二级煤矿许用乳化炸药的组成一般为硝酸铵（72%）、硝酸钠（8%）、氯化钾（4%）、水（10%）、复合蜡（4%）和乳化剂（2%），1kg 该炸药中所含各物质的量分别为硝酸铵（9.000mol）、硝酸钠（0.942mol）、氯化钾（0.537mol）、水（5.556mol）、复合蜡（0.157mol）、乳化剂（0.060mol），采用 B-W 法则预测爆炸分解产物见表 5-3，确定 1kg 二级煤矿许用乳化炸药的爆炸反应方程式为：

$$9NH_4NO_3 + 0.941NaNO_3 + 5.556H_2O + 0.157C_{18}H_{38} + 0.047C_{24}H_{44}O_6 + 0.537KCl \longrightarrow$$

$$0.471Na_2O + 27.573H_2O + 3.663CO_2 + 0.291CO + 0.537KCl + 9.471N_2$$

表 5-3　预测爆炸分解产物的 B-W 法则

爆炸反应优先顺序	反应方程式
（1）首先将组分中钠氧化为氧化钠、氢氧化为水	$2Na + O \rightarrow Na_2O$ $2H + O \rightarrow H_2O$（气体）
（2）其次将碳氧化为一氧化碳，若氧不足则未氧化的碳以固体游离态存在	$C + O \rightarrow CO$（气体）
（3）若氧还有剩余，则将一氧化碳氧化为二氧化碳分子	$CO + O \rightarrow CO_2$（气体）
（4）如果上述反应还有剩余的氧，则氧元素直接以氧气分子存在	$2O \rightarrow O_2$（气体）
（5）通常，氮元素以氮气分子存在	$2N \rightarrow N_2$（气体）
（6）水和消焰剂在爆炸反应中仅发生相变	H_2O（液态）$\rightarrow H_2O$（气态） KCl（固体）$\rightarrow$KCl（熔融）

高清PDF阅读 www.gdpdf.com

5.3.2　爆炸参数的理论计算

5.3.2.1　爆热计算

通常根据盖斯定律计算炸药的爆热，如图 5-1 所示。

由图 5-1 可知：若设炸药爆炸时环境的温度为 25℃，则已知炸药各原料组分和爆炸产物的定容生成热，即可计算炸药的定容爆热：

$$Q_V = Q_{V1.3} - Q_{V1.2} \qquad (5\text{-}16)$$

式中　Q_V——炸药的定容爆热，kJ/kg；

$Q_{V1.3}$——炸药爆炸产物的定容生成热之和，kJ/kg；

$Q_{V1.2}$——炸药各原料组分的定容生成热之和，kJ/kg。

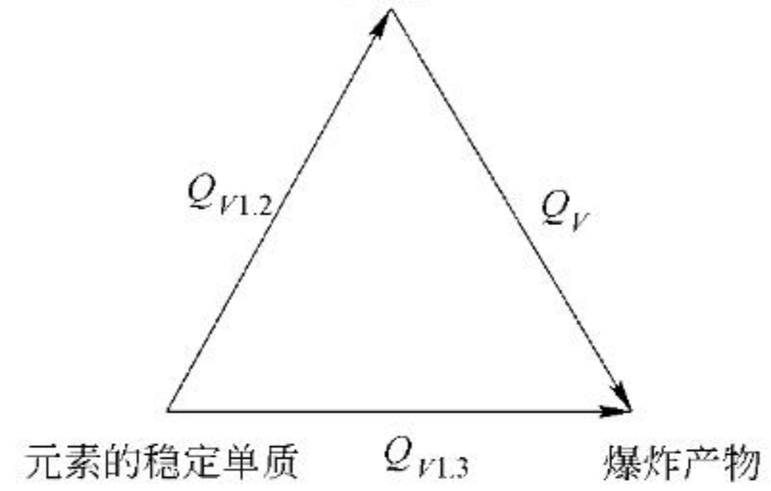


图 5-1　盖斯三角形

经计算，设爆炸时环境的温度为 25℃，含氯化钾 4% 的煤矿许用乳化炸药各组分的定容生成热和爆炸产物的定容生成热分别为：

$$Q_{V1.2} = 5286.96\text{kJ/kg}$$

$$Q_{V1.3} = 8294.97\text{kJ/kg}$$

由式（5-16）可计算得 1kg 含氯化钾 4% 的煤矿许用乳化炸药定容爆热：

$$Q_V = 8294.97 - 5286.96 = 3008.01\text{kJ/kg}$$

考虑到氯化钾的熔融热，实际爆热为 $3008.01 - 33.47 \times 0.537 = 2990.04\text{kJ/kg}$

5.3.2.2　爆温计算

假设工业炸药爆炸过程近似地视为定容绝热过程，爆炸反应中放出的能量全部用以加热爆炸产物，并且爆炸产物的平均质量定容热容只是温度的函数，而与爆炸时所处的压力等其他条件无关。则炸药的爆热与爆温的关系为：

$$Q_V = \bar{c}_V(T_B - T_0) = \bar{c}_V t \qquad (5\text{-}17)$$

式中　T_B——炸药的爆温，K；

t——爆炸产物从 T_0 升到 T_B 的温度间隔，℃；

$\bar{c}_V$——爆轰产物在温度间隔 t 内的平均质量定容热容，J/(kg·℃)。

对于一般工程计算，认为平均质量定容热容与温度间隔 t 为线性关系：

$$\bar{c}_V = A + Bt \qquad (A = \sum n_i a_i, B = \sum n_i b_i) \qquad (5\text{-}18)$$

对于双原子气体爆轰产物：$a = 20.08$，$b = 18.83 \times 10^{-4}$；水蒸气：$a = 16.74$，$b = 89.96 \times 10^{-4}$；二氧化碳：$a = 37.66$，$b = 24.27 \times 10^{-4}$；氧化钠：$a = 71.48$；氯化钾：$a = 50.16$。n 为爆炸产物的物质的量。

根据炸药爆炸产物的平均质量定容热容与温度间隔 t 为线性关系：

$$A = \sum n_i a_i = 856.14 \qquad B = \sum n_i b_i = 0.2753$$

由式（5-17）可计算出：$t = 2089.1$℃；则炸药的爆温 $T_B = t + 273 + 25 = 2387.1$K

5.3.2.3　爆容计算

由 Avogadro 定律求得炸药的爆容（V）：

$$V = \frac{22.4n}{m} \tag{5-19}$$

式中　m——反应方程式中炸药的质量，kg；

n——爆炸反应式中各气态产物的物质的量总和，mol。

所以根据爆炸反应方程式及式（5-19）计算出爆容：$V = \frac{22.4 \times 40.998}{1} = 918.4\text{L/kg}$

5.3.2.4　爆速计算

根据经验公式，炸药的爆轰反应速度与爆热和气体产物的绝热指数有关：

$$v_D = \sqrt{2(\gamma^2 - 1)Q_V} \tag{5-20}$$

高清PDF原创 www.gqpdf.com

式中　γ——气体产物绝热指数。

已知：$\gamma_{CO_2} = 4.5$；$\gamma_{H_2O} = 1.9$；$\gamma_{CO} = 2.85$；$\gamma_{O_2} = 2.45$；$\gamma_{N_2} = 3.7$；$\gamma_C = 3.35$；$\gamma_{KCl} = 3.1$；$\gamma_{Na_2O} = 2.9$

由：

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{0.471}{42.244} \times \frac{1}{2.9} + \frac{27.799}{42.244} \times \frac{1}{1.9} + \frac{3.386}{42.244} \times \frac{1}{4.5} + \frac{0.58}{42.244} \times \frac{1}{2.85}$$

$$+ \frac{0.537}{42.244} \times \frac{1}{3.1} + \frac{9.471}{42.244} \times \frac{1}{3.7}$$

得：$\gamma = 2.28$。

代入式（5-20）得：

$$v_D = \sqrt{2(\gamma^2 - 1)Q_V} = 5010.7\text{m/s}$$

5.3.2.5　爆压计算

从大量实验数据可以得出压力与炸药的密度和爆速之间存在如下关系：

$$p = \frac{1}{4}\rho_0 v_D^2 \tag{5-21}$$

式中　p——爆轰气体产物的理论爆压，Pa；

ρ_0——炸药密度，g/cm^3；

v_D——理论爆速，m/s。

已知炸药的装药密度 $\rho_0 = 1.1\text{g/cm}^3$，理论爆速 $v_D = 5010.7\text{m/s}$ 代入式（5-21）计算得理论爆压：$p = 6.904 \times 10^9\text{Pa} = 6904\text{MPa}$。

5.3.3　理论计算值与实验值比较

将二级煤矿许用乳化炸药 50g 制成药包，放入 Crt-2 型爆热弹测试炸药的爆热和爆容；测试炸药的爆速，装药直径为 ϕ35mm 的纸筒装药，装药密度为 1.1g/cm^3，用 KG-8601 型爆速仪测试；对于工业炸药而言，炸药的爆压与爆温目前很难测出，通常，实验爆压值是由实测装药密度和实测爆速值代入式（5-21）计算而得，结果见表 5-4。

表 5-4　二级煤矿许用乳化炸药爆炸参数理论值与实验值的比较

爆炸参数	爆热/kJ·kg^{-1}	爆容/L·kg^{-1}	爆速/m·s^{-1}	爆压/MPa
理论值	2990.04	918.4	5010.7	6904
实验值	2949.66	910.5	4824	6400

由表 5-4 可以看出：理论计算得出的爆炸参数比实验测得的结果略为偏大。这是由于二级煤矿许用乳化炸药实验测试时装药量较小，装药直径达不到极限直径，使得炸药没有达到理想爆轰，导致炸药的爆炸参数比理论计算值偏低。

5.4　工业炸药的配方设计

5.4.1　工业炸药配方设计的基本原则

5.4.1.1　工业炸药的氧平衡应为或接近零氧平衡

炸药通常是由氧化剂和可燃剂组成的。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时，释放的能量才最大，生成的有毒气体也最少。一般工业炸药配方设计为零氧平衡或接近于零氧平衡，以获得最大的释放能量。负氧平衡的炸药，爆炸产物中就含有 CO、H_2，甚至出现固体碳；而正氧平衡炸药的爆炸产物，则会出现 NO、NO_2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。只有当工业炸药配方为零氧平衡或接近于零氧平衡时，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，有毒气体少。

5.4.1.2　性能、成本和爆破使用的统一

在粉状工业炸药和含水炸药中加入梯恩梯、甲胺硝酸盐及铝粉等均能不同程度的提高工业炸药的爆炸能量，改善工业炸药的性能，但随之带来的是工业炸药的原材料成本和生产成本的大幅度提高，对企业的经济效益不利。工业炸药的配方应根据爆破目的、爆破介质和爆破环境的实际情况进行配方设计。一般而言，爆破介质硬度高可使用高爆速高威力炸药，中硬岩可使用中等爆速和威力的炸药，软岩可以使用低爆速炸药，以达到炸药的波阻抗与岩石的波阻抗尽量一致，提高爆破效果。如一般岩石硬度情况下的工程爆破可使用改性粉状硝铵炸药或乳化炸药；若岩石硬度较高可使用高威力含铝硝铵炸药或一级岩石乳化炸药；对于大型矿山爆破和露天深孔爆破及大爆破，可使用成本低廉的铵油炸药或重铵油炸药，以达到工业炸药性能、成本与爆破效果的匹配。

对于粉状硝铵炸药还必须考虑硝酸铵的吸湿结块现象，在配方设计时应加入抗吸湿结块剂。对于乳化炸药必须考虑乳胶基质的储存稳定性，保证乳化炸药在储存期内的爆炸性能不发生大的衰减。对于含铝硝铵炸药应考虑铝粉的保护问题，铝粉和水分在一定条件下反应生成三氧化二铝和氢气，三氧化二铝的生成使铝粉失效，氢气的形成对炸药的储存和使用安全极为不利。因此，在工业炸药配方设计过程中，同时要兼顾爆炸性能、原材料及生产成本和爆破使用对象的平衡统一。

5.4.1.3　减少环境污染

为减少环境污染，在工业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和排放废水废液。

（3）各组分应易于分散混匀，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。

高清PDF 原创 www.gqpdf.com

5.4.1.4　提高生产本质安全性

安全是设计炸药配方和生产工艺时必须首先考虑的要素。在工业炸药生产中不应加入敏感的化学品和坚硬的物质，如在炸药中添加黑索今、梯恩梯等炸药类物质虽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。

5.4.1.5　配方设计与生产工艺的综合考虑

试验表明，工业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，这也是进行工业炸药配方设计时应考虑的重要问题。

5.4.2　工业炸药配方设计的步骤

5.4.2.1　组分的选择

不言而喻，在工业炸药中可以使用的物质是相当多的，应当熟悉一些常用的物质的氧平衡及其物理化学特性，各组分之间的配伍相容性，掌握各组分在工业炸药中所起的作用。根据工业炸药预定的外观状态、爆炸性能和使用要求，初步选定准备要添加的各种组分名称和含量。

5.4.2.2　理论计算

根据选定的各种物质的名称、分子式、相对分子质量和氧平衡，通过工业炸药配方设计的解析法或数学模型法拟定的所设计炸药的配方。

5.4.2.3　实验验证和调整配方

根据计算确定的配方，制备炸药，并测试各种性能参数，验证是否满足所设计炸药性能指标的要求。经验表明，工业炸药的配方只有通过理论和实验反复调整组分和配比，才能最终确定所设计炸药的最优配方。

5.4.3　工业炸药配方设计的解析法

对于二元工业炸药，设其中氧化剂的氧平衡值为 α_0，可燃物的氧平衡值为 α_r，以1000g工业炸药为基准，应取氧化剂 m_0g，可燃剂 m_rg，根据零氧平衡原则有：

$$\begin{cases} m_0\alpha_0 + m_r\alpha_r = 0 \\ m_0 + m_r = 1000 \end{cases} \tag{5-22}$$

解方程组(5-22)得：

$$\begin{cases} m_0 = \dfrac{1000(-\alpha_r)}{\alpha_0 - \alpha_r} \\ m_r = \dfrac{1000\alpha_0}{\alpha_0 - \alpha_r} \end{cases} \tag{5-23}$$

或：

$$\begin{cases} m_0\% = \dfrac{-\alpha_r}{\alpha_0 - \alpha_r} \times 100\% \\ m_r\% = \dfrac{\alpha_0}{\alpha_0 - \alpha_r} \times 100\% \end{cases} \tag{5-24}$$

对于三元及 n 元组分的工业混合炸药，也能列出与式（5-22）相似的方程组，但必须根据经验和实验结果，预先选定一个或（$n-2$）个组分的含量，然后求解两个组分的配方。

5.4.4　工业炸药配方设计的数学模型法

前面工业炸药配方设计的解析法仅考虑炸药的氧平衡，而实际配方设计时还得考虑工业炸药的爆炸性能、生产成本、安全等方面的问题。

陆明等人基于炸药的爆炸反应方程式和爆炸性能的综合分析，用线性回归的方法，建立混合炸药配方设计的数学模型。

由于炸药的做功能力与爆热成正比，为避免复杂化，在诸多炸药爆炸参数中选择爆热作为最优化目标。

现以 C、H、O、N 元素组成的炸药混合物为例，建立配方设计的数学模型，设：

ΔH——生成热，kJ/mol；

g——产物的物质的量，mol；

x_i——组分的质量分数，%；

M_i——i 组分的摩尔质量，g/mol；

α_i——i 组分的氧平衡，%；

K——整个炸药的氧平衡，%；

p_i——i 组分原材料的价格，元/kg；

p——整个炸药的价格，元/t；

s_i——i 组分的下限，%；

t_i——i 组分的上限，%。

5.4.4.1　目标函数

选择 n 种含 C、H、O、N 元素的物质构成集合，这些物质 x_i 的表达式为 $C_{ai}H_{bi}O_{ci}N_{di}$，摩尔质量为 M_i，1kg 所设计的炸药中物质 i 的量为 $10x_i/M_i$，$i=1, 2, \cdots, n$。

按 B-W 规则，在微负氧平衡条件下，1kg 混合炸药 $C_aH_bO_cN_d$ 的爆炸反应方程式为：

$$C_aH_bO_cN_d \longrightarrow \frac{b}{2}H_2O + \frac{d}{2}N_2 + \left(c - \frac{b}{2} - a\right)CO_2 + \left(2a - c + \frac{b}{2}\right)CO$$

a，b，c，d 分别为 1kg 所设计炸药中 C、H、O、N 各元素的原子物质的量，则有：

$$a = \sum_{i=1}^{n} \frac{10a_i}{M_i}x_i,\ b = \sum_{i=1}^{n} \frac{10b_i}{M_i}x_i,\ c = \sum_{i=1}^{n} \frac{10c_i}{M_i}x_i,\ d = \sum_{i=1}^{n} \frac{10d_i}{M_i}x_i$$

各爆炸反应生成产物物质的量分别设为：

$$H_2O:\ g_1(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n) = \frac{b}{2} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \frac{10b_i}{M_i}x_i$$

$$N_2:\ g_2(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n) = \frac{d}{2} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \frac{10d_i}{M_i}x_i$$

$$CO_2:\ g_3(x_1,x_2,x_3,\cdots,x_n) = c - \frac{b}{2} - a = \sum_{i=1}^{n}\frac{10c_i}{M_i}x_i - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\frac{10b_i}{M_i}x_i - \sum_{i=1}^{n}\frac{10a_i}{M_i}x_i$$

$$CO:\ g_4(x_1,x_2,x_3,\cdots,x_n) = 2a - c + \frac{b}{2} = 2\sum_{i=1}^{n}\frac{10a_i}{M_i}x_i - \sum_{i=1}^{n}\frac{10c_i}{M_i}x_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\frac{10b_i}{M_i}x_i$$

这里可见，$g(x_1,x_2,x_3,\cdots,x_n)$ 为 $(x_1,x_2,x_3,\cdots,x_n)$ 的线性函数。

于是爆炸反应方程式可写为：

$$C_aH_bO_cN_d = \sum_{i=1}^{n}\frac{10x_i}{M_i}(C_{ai}H_{bi}O_{ci}N_{di}) \longrightarrow g_1H_2O + g_2N_2 + g_3CO_2 + g_4CO$$

若组分中 i 种物质的定容生成焓为 ΔH_i，$i=1$，2，…，n，则

$$Q_V = (\Delta H_{H_2O}g_1 + \Delta H_{N_2}g_2 + \Delta H_{CO_2}g_3 + \Delta H_{CO}g_4) - \sum_{i=1}^{n}\frac{10}{M_i}x_i\Delta H_i$$

显然，这仍是 x_1，x_2，x_3，…，x_n 的线性函数，也就是说，目标 Q_V 与炸药的组成 x_1，x_2，x_3，…，x_n 成线性关系，即 $Q_V = F(x_1,x_2,x_3,\cdots,x_n)$。

5.4.4.2　约束条件

根据配方设计的基本原则，经简化，所建立的线性模型含氧平衡、变量和、成本和变量上下限等约束条件。

（1）氧平衡。设所选择的 i 种物质的氧平衡为 α_i，$i=1$，2，…，n，则氧平衡约束为：

$$\sum_{i=1}^{n}\alpha_i x_i = 100K$$

式中　K——所设计炸药的氧平衡，一般 $K\leqslant 0$，在进行配方设计时设定具体的值。

（2）变量和。变量的取值应满足：$\sum_{i=1}^{n}x_i = 100$。

（3）经济性。若组分中 i 种物质的单价为 p_i（元/kg），$i=1$，2，…，n，则成本约束为

$$\sum_{i=1}^{n}p_i x_i = \frac{1}{10}p$$

式中　p——每吨所设计炸药的原料成本，在进行配方设计时设定。

（4）变量上下限：

$$s_i \leqslant x_i \leqslant t_i,\quad i = 1,2,\cdots,n$$

式中　t_i，s_i——分别为变量上、下限，其合理取值范围由实验和经验确定。

5.4.4.3　数学模型

配方设计需解决的问题可归结为确定最优配方，满足给定的约束条件，并使目标值最大或最优。

对于含有 C、H、O、N 元素组成的炸药混合物，建立配方设计的数学模型

目标函数：$Q_V = (\Delta H_{H_2O}g_1 + \Delta H_{N_2}g_2 + \Delta H_{CO_2}g_3 + \Delta H_{CO}g_4) - \sum_{i=1}^{n}\frac{10}{M_i}x_i\Delta H_i$

可得PDF原创 www.gqpdf.com

约束条件：

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{n} \alpha_i x_i = 100K \\ \sum_{i=1}^{n} x_i = 100 \\ \sum_{i=1}^{n} p_i x_i = \dfrac{1}{10} p \\ s_i \leqslant x_i \leqslant t_i \end{cases} \qquad i = 1,2,\cdots,n$$

该数学模型的物理意义是求满足约束条件，并使 Q_V 达到最大值的工业炸药配方（x_1，x_2，x_3，…，x_n）。

上面只是建立了含有 C、H、O、N 四种元素的炸药配方设计的数学模型，对于含有其他元素组成的炸药混合物，可采用同样方法写出爆炸反应方程式来建立配方设计的数学模型。

5.4.4.4　应用实例

下面以乳化炸药配方设计为例建立炸药配方设计的数学模型。

A　目标函数

乳化炸药的组成一般为由 n 种组分构成，其组成中由 C、H、O、N、Na 五种元素构成炸药的集合，可以用化学分子式 $C_aH_bO_cN_dNa_e$ 表示，摩尔质量为 M_i，则 1kg 乳化炸药中，组分 i 的摩尔分数为 $10x_i/m_i$，$i=1$，2，…，n。x_i 为炸药组分的质量分数。

按常用的 B-W 规则，在微弱负氧平衡条件下乳化炸药 $C_aH_bO_cN_dNa_e$ 的爆炸反应方程式为：

$$C_aH_bO_cN_dNa_e \longrightarrow \frac{e}{2}Na_2O + \frac{b}{2}H_2O + \frac{d}{2}N_2 + \left(c - \frac{e}{2} - \frac{b}{2} - a\right)CO_2 + \left(2a - c + \frac{e}{2} + \frac{b}{2}\right)CO$$

式中　a、b、c、d、e——分别为 1kg 所设计乳化炸药中所有组分的 C、H、O、N、Na 各元素的量。

若 i 组分的定容生成焓为 $\Delta H_{f(i)}$（$i=1$，2，…，n），则爆热：

$$Q_V = \frac{e}{2}H_{f(Na_2O)} + \frac{b}{2}H_{f(H_2O)} + \frac{d}{2}H_{f(N_2)} + \left(c - \frac{e}{2} - \frac{b}{2} - a\right)H_{f(CO_2)}$$

$$+ \left(2a - c + \frac{e}{2} + \frac{b}{2}\right)H_{f(CO_2)} - \sum_{i=1}^{n} \frac{10}{M_i}H_{f(i)}$$

显然 Q_V 是配方（x_1，x_2，x_3，…，x_n）的线性函数，即 $Q_V = F(x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n)$。

B　约束条件

乳化炸药配方设计的约束条件一般有氧平衡、变量和、成本和变量上下限。

设所选择的 i 种物质的氧平衡为 α_i，$i=1$，2，…，n，氧平衡的约束条件为：

$$\Sigma \alpha_i x_i \leqslant 100\eta$$

式中　η——设计乳化炸药的氧平衡，一般 $\eta \leqslant 0$。

变量和应满足：

$$\Sigma x_i = 100$$

高清PDF原创 www.gqpdf.com

设所选择的 i 种物质的成本为 p_i，$i=1$，2，…，n，成本的约束条件为：

$$\Sigma p_i x_i = p/10$$

式中　p——每吨设计乳化炸药的原材料成本，在配方设计时设定。

变量的上下限由实验或经验确定：

$$s_i \leqslant x_i \leqslant t_i \qquad i = 1,2,\cdots,n$$

C　乳化炸药配方设计数学模型的建立及求解

乳化炸药构成一般为硝酸铵、硝酸钠、水、Span-80、石蜡和机油。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，并将有关物理化学参数代入 Q_V 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：

$$\mathrm{Max}Q_V = 51.08x_1 + 52.79x_2 - 23.07x_3 - 97.77x_4 - 173.05x_5 - 171.42x_6$$

约束条件：

$$20x_1 + 47.1x_2 - 239x_3 - 346x_4 - 346x_5 - 346x_6 \leqslant \eta$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 100$$

$$1.2x_1 + 1.6x_2 + 15x_3 + 4x_4 + 4x_5 + 3x_6 \leqslant p/10$$

解上述不等式组，得

$$70 \leqslant x_1 \leqslant 82$$

$$5 \leqslant x_2 \leqslant 15$$

$$8 \leqslant x_3 \leqslant 13$$

$$1 \leqslant x_4 \leqslant 3$$

$$2 \leqslant x_5 \leqslant 4$$

$$1 \leqslant x_6 \leqslant 3$$

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，x_3，…，x_n）。上述数学模型利用 Excel 进行规划求解，可计算得到在不同 η 和 p 条件下的乳化炸药配方。

D　乳化炸药爆热影响因素

利用乳化炸药配方设计数学模型，可研究不同氧平衡值对乳化炸药爆热的影响。假设乳化炸药的配方已定，氧平衡与爆热如图 5-2 所示，氧平衡值对乳化炸药爆热有一定影响，氧平衡值由 -6% 增加到 0，爆热由 2970.6kJ/kg 增加到 3322.4kJ/kg。在考虑乳化炸药的配方时，一般都应将其设计为零氧平衡，以获得大的能量释放。

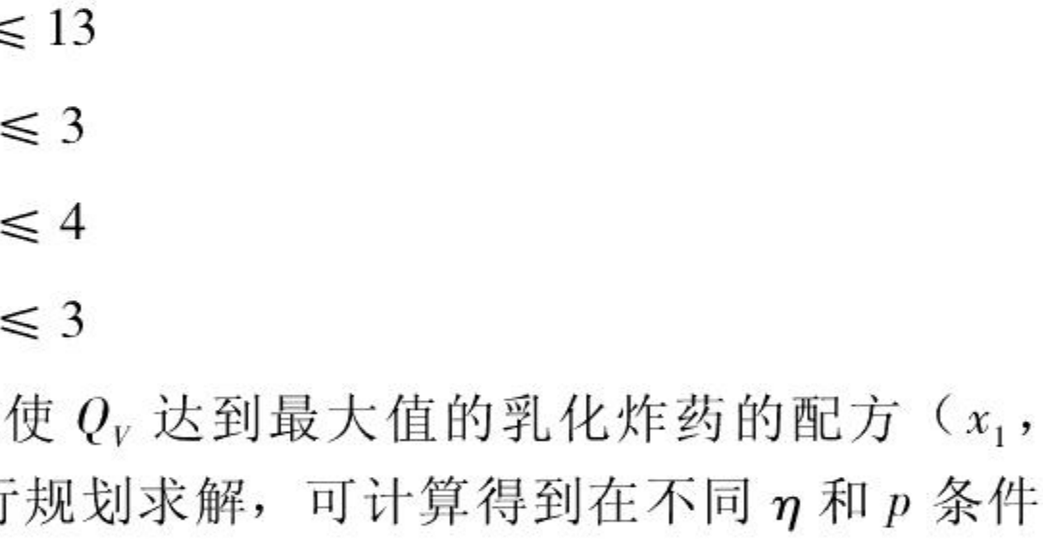


图 5-2　不同氧平衡值下乳化炸药爆热

从理论上讨论不同含量的硝酸铵、硝酸钠、水和 Span-80 对乳化炸药爆热的影响，进而了解其对乳化炸药爆炸性能的影响。硝酸铵含量与爆热、硝酸钠含量与爆热、水的含量与爆热、Span-80 含量与爆热的关系见图 5-3、图 5-4、图 5-5 和图 5-6。硝酸铵是乳化

高清PDF原创 www.gaopdf.com

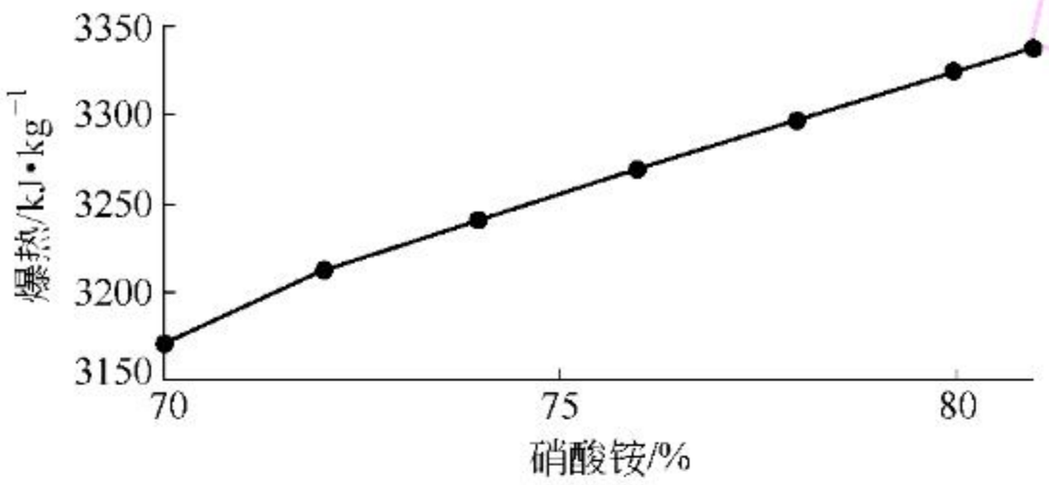


图 5-3　硝酸铵含量对乳化炸药爆热的影响

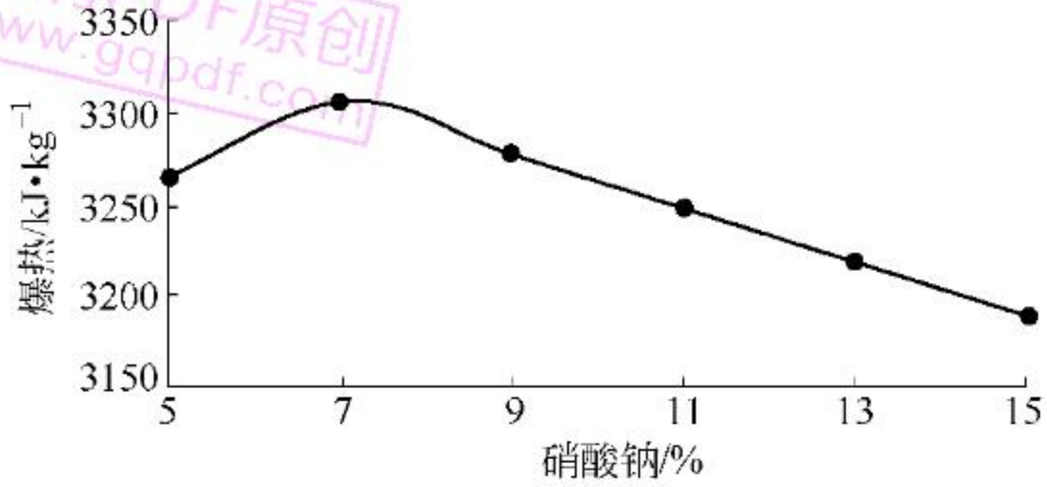


图 5-4　硝酸钠含量对乳化炸药爆热的影响

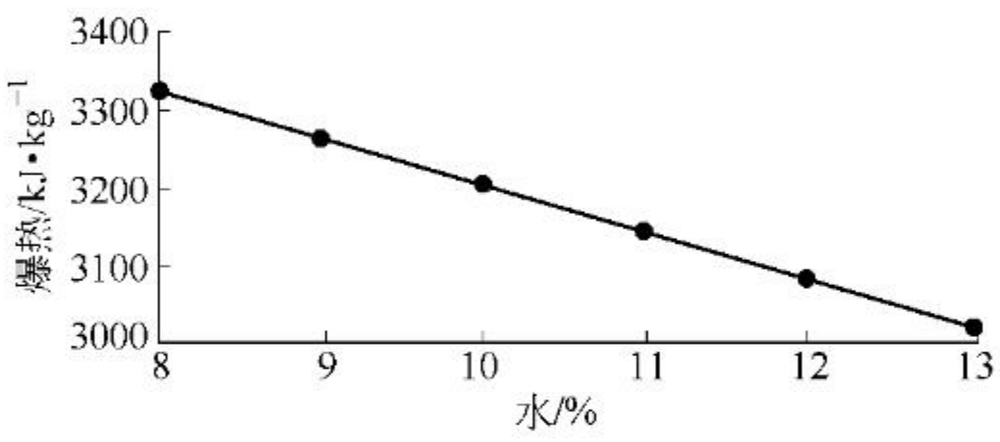


图 5-5　水的含量对乳化炸药爆热的影响

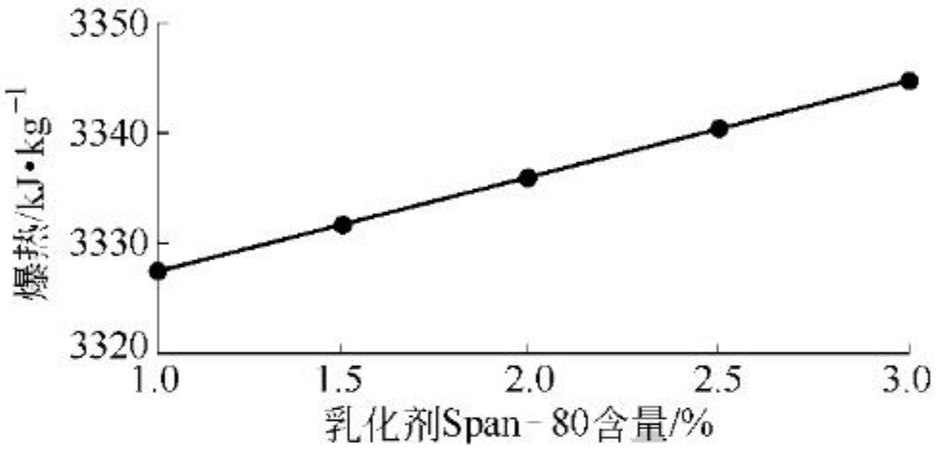


图 5-6　Span-80 含量对乳化炸药爆热的影响

炸药的主要氧化剂，从图 5-3 可知，增加乳化炸药中的硝酸铵含量，能使乳化炸药的爆热提高，硝酸铵由 70% 增加到 81%，爆热值由 3170.5kJ/kg 增加到 3335.8kJ/kg。由于硝酸铵的低生成热和分子中所含的氢和氧爆炸反应产生生成热较高的气态产物水蒸气，对提高炸药的爆热有利，在配方中，可适当提高硝酸铵的含量。

硝酸铵在水中溶解度的温度变化梯度较大，一般乳化炸药的氧化剂选择硝酸铵和硝酸钠混合氧化剂，以增大溶解度，同时降低氧化剂的析晶点。由图 5-4 可知，当硝酸钠含量为 7% 时，对乳化炸药的爆热有利；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% ~9%。

乳化炸药中的水作为氧化剂的溶剂，使氧化剂溶解为溶液，使其与可燃剂油相材料均匀混合，这样使爆炸效能得到充分发挥。但水在爆炸过程中需汽化，而水汽化需要吸收大量的热量，而使乳化炸药的爆热降低，从图 5-5 看出乳化炸药中的含水量与炸药爆热的关系。为使乳化炸药具有较高的爆热，应将含水量控制在 9% ~10%。

乳化炸药是氧化剂水相分散在油相材料中形成的 W/O 型分散体系，体系形成过程中比表面积增大。由于乳化剂的存在，降低了体系的表面自由能，增加了体系的稳定性。乳化剂在乳化炸药中的主要作用：一是降低油水相的界面张力，二是在油水界面形成界面膜。由图 5-6 可知，乳化剂 Span-80 用量增加，乳化炸药的爆热稍有增加，但变化幅度不大；乳化剂使用量由 1% 增加到 3%，乳化炸药爆热增加约 0.3%，乳化剂的成本增加约 20%，从成本角度考虑应减少乳化剂的用量，但乳化剂用量过少，对降低界面张力和形成界面膜不利，因此乳化炸药中乳化剂的使用量一般控制在 1.5% ~2.0%。

可燃剂作为炸药的油相材料，其主要作用是构成抗水的连续相和使乳化炸药为零氧平衡。由于含量少，且各种油相材料的化学构成相近，对乳化炸药的爆热影响不大。在配制复合油相材料时，主要考虑油相黏稠度与乳化剂的黏度匹配即可。

E　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。由前面的讨论可知数学模型中变量的上下限可确定为：$70 \leqslant x_1 \leqslant 80$，$7 \leqslant x_2 \leqslant 9$，$9 \leqslant x_3 \leqslant 10$，$1.5 \leqslant x_4 \leqslant 2$，$2 \leqslant x_5 \leqslant 4$，$1 \leqslant x_6 \leqslant 3$，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　乳化炸药的理论计算配方

序号	硝酸铵	硝酸钠	水	乳化剂	石蜡	机油	氧平衡	爆热 /kJ·kg^{-1}	成本① /元·t^{-1}
1	77.92	7.00	9.00	2.00	2.00	2.08	0	3244.8	3480
2	78.07	7.00	9.00	1.50	2.00	2.43	0	3240.5	3420
3	76.98	7.00	10.00	2.00	2.00	2.02	0	3182.8	3480
4	75.78	9.00	9.00	2.00	2.00	2.23	0	3215.3	3530

①2008 年的价格。

用配方 1 制成乳胶基质，并加入珍珠岩进行敏化，测得乳化炸药爆炸性能为：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，殉爆距离为 8～10cm，做功能力 300～320mL。

综上所述，利用线性规划原理，建立以爆热为目标函数，以氧平衡、原材料成本等为约束条件的乳化炸药配方设计数学模型，可以根据工业炸药实际应用情况，以某目标函数为主要控制目标，在变量的上下限约束下得到的最优配方对乳化炸药的配方设计具有重要的指导意义。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

6 煤矿许用炸药安全设计理论

6.1 概述

煤矿许用炸药适用于有沼气或煤尘爆炸危险的煤矿爆破场所。在煤矿的井下开采过程中，常常会逸出一些可燃性气体和矿尘。最常见的可燃气体有：甲烷、乙烷、氢气、一氧化碳、硫化氢、二氧化硫等；可燃矿尘有煤粉尘、硫黄粉尘等。这些可燃性的气体和矿尘与空气均匀混合后，当达到爆炸浓度极限时，就具备了可燃性和可爆性，并有可能造成严重的后果。历史上，矿井中可燃气体和粉尘燃烧和爆炸事故时常发生。例如：本溪 1942 年发生瓦斯爆炸造成 1546 人死亡，246 人残废；又如：法国 1906 年发生瓦斯爆炸造成 1099 人死亡。

发生在煤矿井下的燃烧和爆炸事故，除了一部分是由于电气运行所产生的电火花及电弧、明火等引起外，另一部分则是由于在煤矿井下进行爆破作业时所造成的。据统计，仅在 1966～1972 年间发生在煤矿井下的引燃事故中，40% 以上是在爆破作业时出现的，其中 80% 是由于采用的炸药缺乏安全性而造成的。

工业炸药发生爆炸时产生高温高压的爆炸产物以及冲击波使矿井内空气局部温度升高，为矿井中的可燃气体和矿尘提供了点燃的外部条件。如果此温度超过了可燃气体或矿尘-空气混合物的发火点，且高温气体在诱导时间内并未降温，就会激发并引起可燃气体和矿尘的燃烧或爆炸。

为了防止由于炸药爆炸而引发可燃气体或煤尘-空气混合物的爆炸事故发生，必须选用一定安全度的煤矿许用的炸药。

高清PDF原创 www.ypdf.com

人们通过对可燃气体和粉尘爆炸规律的研究，逐渐认识到引起可燃气体和粉尘爆炸的内在机理及外部条件，形成了煤矿炸药的安全理论。并且找到了能够有效地阻断可燃气体和粉尘发生意外爆炸反应的阻化剂——消焰剂，同时又根据矿井瓦斯涌出量，规定了所使用的煤矿许用炸药级别。

6.2 煤矿可燃气体和粉尘的燃烧与爆轰

煤中瓦斯的形成与木质素的变化有关，从以下反应方程式可知，煤在形成的过程中，必然形成大量的瓦斯。

$$4C_6H_{10}O_5 \longrightarrow 7CH_4 + 8CO_2 + 3H_2O + C_9H_6O(\text{煤})$$

当然，可燃气体还包括 H_2S，CO 等气体。当可燃矿尘的粒径小于 1mm 就具有爆炸性，但多数矿尘粒径小于 3mm，当爆炸形成的冲击波卷扬沉积的矿尘，形成可燃气体，将会引起破坏性更大的二次爆炸。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

6.2.1 瓦斯燃烧的化学反应方程式

瓦斯的组成主要是甲烷和空气的混合物，当甲烷在空气中的浓度达到爆炸浓度范围时，在冲击波、火源或灼热固体残渣诱发下就会发生猛烈的氧化-还原反应。瓦斯燃烧的化学反应方程式为：

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

或

$$CH_4 + 2\left(O_2 + \frac{79}{21}N_2\right) \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 7.52N_2$$

由瓦斯燃烧的化学反应方程可知，当甲烷在空气中的浓度为 9.1% 时，此时氧化反应最完全，单位质量燃烧反应产生的热量最多，也是理论上燃烧最猛烈的浓度。

6.2.2 瓦斯燃烧链反应机理

矿井瓦斯燃烧的化学反应遵循链反应机理，在链反应机理中，链起始是由冲击波、火源或灼热固体残渣诱发的作用，作用能量必须大于链起始反应的活化能，链反应机理如下：

$$\left.\begin{array}{l} CH_4 + O_2 \longrightarrow CH_3\cdot + HO_2\cdot \\ CH_3\cdot + O_2 \longrightarrow CH_2O + OH\cdot \\ OH\cdot + CH_4 \longrightarrow H_2O + CH_3\cdot \\ OH\cdot + CH_2O \longrightarrow H_2O + HCO\cdot \end{array}\right\} \text{链起始}$$

$$CH_2O + O_2 \longrightarrow HO_2\cdot + HCO\cdot \quad \text{链分支}$$

$$\left.\begin{array}{l} HCO\cdot + O_2 \longrightarrow CO + HO_2\cdot \\ HO_2\cdot + CH_4 \longrightarrow H_2O_2 + CH_3\cdot \\ HO_2\cdot + CH_2O \longrightarrow H_2O_2 + HCO\cdot \end{array}\right\} \text{链传递}$$

6.2.3 煤矿瓦斯燃烧或爆炸参数

6.2.3.1 瓦斯爆炸极限

在通常情况下，瓦斯的爆炸极限范围在 5% ~15% 之间，但随着爆炸地点温度增加或压力升高，甲烷-空气混合气体的爆炸范围逐渐扩大，即下限下降，上限上升。另外，甲烷的爆炸范围随着混合气体中氧浓度的降低而缩小。飞扬在甲烷-空气混合气体中的煤尘，会降低甲烷的爆炸下限。因为煤尘不仅本身具有爆炸性，而且遇火时还会干馏出可燃气体，这些都可使甲烷爆炸下限降低。

6.2.3.2 点火温度和延滞时间

点火温度是指对某种可燃混合气体加热到发生爆炸的温度。点火温度的测定方法是将任一可燃混合体系，在一定温度下加热 60s，仍不能发生燃烧或爆炸的最高温度。最小点火温度是一个变量。

延滞时间是指在点火温度下，可燃气体需要加热一段时间才会发生爆炸，形成爆炸所

需要的最短加热时间就是这一温度时的延滞时间，又称为延滞期。

6.2.3.3　最大爆炸压力

最大爆炸压力是指当甲烷浓度为 9.5% 时，并在 1850℃ 的自由空间或在 2150 ~ 2650℃ 的瞬时高温的密闭空间的压力。实测瓦斯最大的爆炸压力为 700 ~ 1000kPa。

6.2.3.4　极限点火药量和半数点火药量

极限点火药量是指 100% 不点燃可燃气体和粉尘的最大炸药量。半数点火药量是指发火概率为 50% 的炸药量 W_{50}。正因为如此，为了真实反映煤矿许用炸药的安全性，现在国内外通用炸药在臼炮中的半数点火量来表征炸药的安全性，见表 6-1。

表 6-1　煤矿许用炸药安全等级的表征方法

等　　级	一 级	二 级	三 级
煤尘-可燃气安全度 W_{50}/g	80	150	250
可燃气安全度 W_{50}/g	100	180	400

6.3　煤矿可燃气体和粉尘爆炸反应的催化和抑制

在煤矿的开采过程中，由于不可避免地会逸出某些不同成分的可燃性气体和矿尘。当这些可燃性的气体或矿尘与空气均匀混合并达到燃烧和爆炸浓度极限时，就具备了可燃性和可爆性。研究结果表明，煤矿井下爆破作业引起瓦斯燃烧或爆炸的原因主要是炸药爆炸时会产生高温高压的爆炸产物、冲击波和灼热的固体残渣，因此，在煤矿许用炸药配方设计时，除了要考虑到炸药的爆炸性能外，还必须特别重视所设计炸药爆炸时的安全性。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

6.3.1　催化和抑制

可燃气体和粉尘的爆炸反应过程中，若添加一些物质可以对该爆炸反应产生一定的影响，其中有些物质可以加快该反应的进行，这些物质称为催化剂。而另一些物质可以使反应缓慢，甚至会阻滞该反应进行，这些物质称为抑制剂。

对于甲烷-空气混合气体来说，催化剂是具有较强氧化作用，且易于分解产生自由态氧的物质，它们既可以是饱和分子，也可以是不饱和原子或原子团。例如，过氧化氢、二氧化氮、甲醛等。这些催化剂具有催化作用的原因是它们可以促进甲烷氧化反应过程中链的产生和分支，从而使链反应加速。

由于抑制剂能明显地阻滞某个化学反应的进行或使化学反应速度缓慢，同时能降低爆炸产物的温度，使得可燃气体和粉尘点火的可能性大大降低，起到了“消焰”作用，所以通常将抑制剂又称为消焰剂。

可燃气体和粉尘的抑制剂主要是碱金属卤化物，它们具有较强的极性和活泼性，能够有效地破坏或者束缚链反应中的活泼中心——自由基，破坏反应链传递。抑制剂的作用途径主要体现在三个方面：一是与自由基在运动过程中与消焰剂产生有效碰撞，产生能量转移，使其衰变；二是多相反催化作用，抑制剂晶体表面的原子基团显示强烈的不饱和性和吸附性，因而能够吸附或黏附可燃气体中的自由基团，通过与之相互作用，使之达到稳定状态；三是消焰剂热容量比较大，在爆炸过程吸收爆炸产物的能量，降低了炸药爆炸产物的温度。

碱金属、碱土金属和某些重金属的有机盐在高温时也有较强的抑制作用。这是因为有机盐被点燃、分解后可以形成高分散状态的固体金属无机物，如碱金属草酸盐、碱金属芳香有机胺盐都是甲烷氧化最有效的抑制剂。

碱金属卤化物对煤尘、汽油、氢气等空气混合物也是有效的抑制剂。吸热性强的材料（如氯化铵、动物胶水、带结晶水的硫化钠）也有很高的抑制能力。

6.3.2　可燃气体和粉尘抑制剂的抑制作用

抑制剂的抑制作用由其化学性质决定，与热容量关系较小。对于烃类氧化反应，最有效的抑制剂是卤化物，抑制能力顺序为 $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$。某些无机盐也有明显的抑制效果，顺序为卤化物 > 硫酸盐 > 碳酸盐 > 碳酸氢盐。

盐中的阳离子基团对抑制效果来说是至关重要的。大量试验表明，碱金属具有最好的效果，碱土金属次之，顺序依次为：$Li^+ > Na^+ > K^+ > Ca^{2+} > Ba^{2+} > NH_4^+ > Pb^{4+}$。某些抑制剂的抑制作用见表 6-2。

表 6-2　某些抑制剂的抑制作用

抑制剂	c_p /J·(g·K)$^{-1}$	点火频率 /%	抑制剂	c_p /J·(g·K)$^{-1}$	点火频率 /%
KF	0.84	0	Na_2CO_3	1.15	70
K_3PO_4	0.87	20	$CaCO_3$	0.79	100
KCl	0.68	40	NH_4Cl	1.52	100
KNO_3	0.93	60	$Pb_2(Ac)_2$	0.56	100
K_2SO_4	0.75	40	KCl：NaCl /50：50	0.78	40
NaCl	0.86	60	KCl：CaF_2 /50：50	0.79	20
CaF_2	0.90	80	KCl：NH_4Cl /50：50	1.10	70

抑制剂的抑制作用程度取决于它在反应体系中的浓度和分散状态。抑制剂的浓度越大，颗粒越细，比表面积越大，分散越均匀，抑制作用越明显。

抑制剂的抑制效果与抑制剂的浓度和细度的关系见式（6-1）：

$$K_Z = \frac{3\alpha_f m_s \rho_b p_0}{760 d_r \pi \rho_r} \tag{6-1}$$

式中　K_Z——抑制剂表面的链中断频率；

α_f——自由基团的扩散系数；

m_s——抑制剂在可燃气体中的质量分数；

ρ_b——可燃气体和粉尘密度；

p_0——初始压力；

d_r——抑制剂颗粒直径；

ρ_r——抑制剂密度。

大量的试验表明，炸药中加入不同浓度和不同细度的各种抑制剂对瓦斯引火率有很大的影响，且随着抑制剂的含量和分散性的增加，炸药的安全性也将提高。试验结果见表6-3。

表6-3　不同浓度和细度的抑制剂对瓦斯引火率的影响

盐量/%		10	15	25
细度/mm		0.075～0.18	≤0.15	≤0.15
不同盐类的引火率/%	NaCl	60	80	20
	KCl	30	70	40
	CaF_2	0	20	10
	NaF_2	20	30	0
	$Na_2C_2O_4$	40	80	10
	$NaHCO_3$	40	60	20

此外，抑制剂的使用时间、热容量、热传导及可粉碎性也会影响抑制作用的发挥。例如，若在链反应起始前加入抑制剂比在链传递阶段加入抑制剂具有更好的抑制效果。

抑制剂事实上也是一种反催化剂，其作用可由式（6-2）进行估计。

$$t_c = k\left[\exp\left(\frac{\eta E_c}{RT_0}\right)\right]p^{-\eta}\xi \tag{6-2}$$

式中　t_c——点火延滞时间；

k——反催化系数，氯化钠取1；

E_c——甲烷氧化反应活化能；

T_0——可燃气体初始温度；

p——环境压力；

η，ξ——反催化指数系数，其数值见表6-4。

表6-4　某些抑制剂的相对反催化系数

抑制剂	η	ξ	k
NaCl	1.325	1.28	1
KCl	1.335	1.0	9
KF	2.25	1.0	3.2
Na_2SO_4	1.0	1.28	0.7

6.4　炸药对可燃气体和粉尘引燃能力的分析

煤矿炸药爆炸时所产生的高温高压的爆炸产物和冲击波以及一些未完全反应的灼热颗粒都有可能使矿井中的可燃气体和粉尘发生燃烧或爆炸，习惯上将一定条件下炸药对可燃气体和粉尘点火可能性的大小称为炸药的引燃能力。

6.4.1　炸药的爆炸能量

在炸药爆炸过程中，炸药的爆炸能量是炸药重要的性能之一。所谓炸药的爆炸能量是

指炸药爆炸过程中所释放的总能量，通常用爆热来表示。对于煤矿炸药来说，若炸药的爆热越大，则爆温越高，点燃可燃气体和粉尘的可能性就越大。例如，在硝化甘油炸药中通过添加一定量的水晶砂来调节炸药的爆热，则硝化甘油炸药对甲烷-空气混合物的点火频率将会发生改变，其结果见表6-5。

表6-5　炸药的爆热与点火频率

爆炸物组成×100		Q_e/kJ·kg^{-1}	T_e/℃	V_L/cm^3	Z_b①/%	m_{max}②/g
硝化甘油	水晶砂					
10	90	622	834	19	20	
11	89	684	878	25	20	
12	88	746	922	27.5	35	
13	87	808	968	30	90	
14	86	871	1010	32.5	95	
15	85	931	1080			600
17.5	82.5	1088	1310			450
20	80	1243	1475			200
25	75	1553	1750			100

①炸药量100g，直接悬吊在9.5%的甲烷-空气混合物中测试的结果。

②m_{max}为100%不发火的最大炸药药量，槽式臼炮中爆炸。

应该注意的是，对于相同条件下的炸药和可燃气体和粉尘，爆炸源的点火方式对其点火频率影响很大。如炸药采用悬吊式爆炸方式，则在可燃气体中爆热只需为630kJ/kg、爆温为840℃的炸药就能将其点燃；而炸药采用槽式臼炮爆炸时，则爆热为1550kJ/kg、爆温为1750℃的炸药都难以使其点火。两种点火方式对点火频率出现的差异主要是它们的能量传递方式和利用率不一样。因此，在煤矿炸药爆破作业时，炸药爆炸时的能量转换系数与其点火率是有直接关系的。若爆炸产生的热能转变为机械功的比例越小，能量损失越小，则可燃气体和粉尘的引燃率就会增加，所以炸药在可燃气体和粉尘中直接爆炸，或部分裸露爆炸或炮孔中有裂隙等现象，可燃气体和粉尘点火的可能性将成倍增加。因此，现在检测炸药的安全性采用臼炮试验所测得的半数引火量来表征更具科学性。

6.4.2　炸药的爆炸强度

炸药的爆炸强度主要体现在炸药的爆压和爆速上，而爆压和爆速又是密切相关的。随着爆压和爆速的增加，对可燃气体和粉尘的冲击和压缩作用加剧，可燃性增加；随着爆速的进一步加快，冲击波的波阵面宽度减小，可燃性降低；爆炸强度的提高，爆轰反应完全，减少了点火的可能性。炸药的爆炸强度与安全性的关系见表6-6和图6-1。

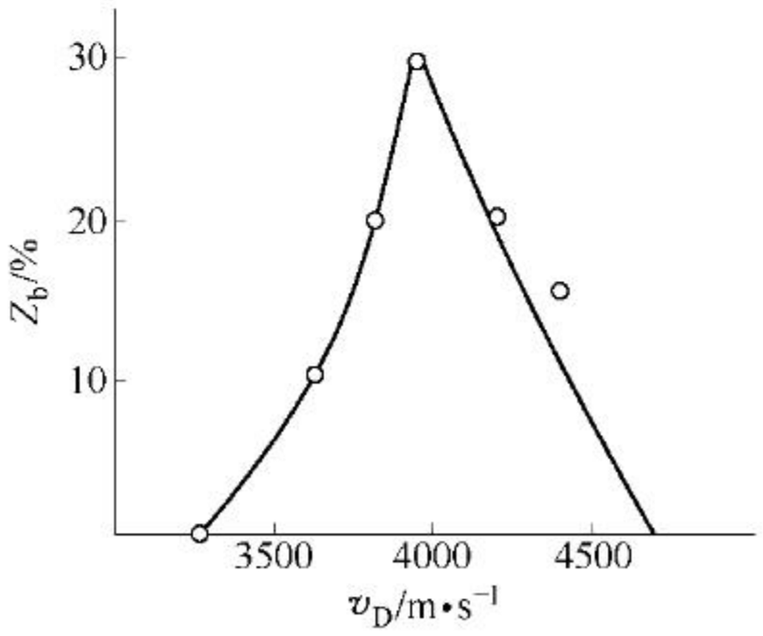


图6-1　爆速对炸药安全性的影响

表 6-6　炸药的爆速与安全性

炸药粒径①/μm	v_D/m·s^{-1}	安全系数		m_{50}②/g	
		裸露药包	槽炮药包	裸露药包	槽炮药包
140	3700	1.00	1.00	345	375
80	4000	0.90	1.19	305	470
70	4100	0.85	1.22	290	500

①炸药组成为：硝酸铵 80%、梯恩梯 20%。

②点火频率为 50% 时炸药量，g。

高清PDF原创 www.gapdf.com

6.4.3　炸药爆炸产物的作用

炸药爆炸产物中的气体组成，特别是含有对甲烷链式氧化具有催化作用的气体，将影响可燃气体和粉尘的引燃能力。

除了炸药爆炸时反应完全性以外，炸药的组成也是影响炸药爆炸产物的重要因素。对于正氧平衡的炸药，由于炸药爆炸时产物中含有一定量的氮氧化物，特别是氮氧化物中的 NO_2 可生成游离态的氧，$NO_2 \rightarrow N\dot{O} + \dot{O}$，它对甲烷氧化的链反应具有较强的催化作用，因而使可燃气体和粉尘的点火能力增加；对于负氧平衡（特别是严重缺氧）的炸药，由于炸药爆炸产物中存在着大量未完全氧化的物质，这些物质与外界氧很容易发生进一步反应（二次反应），也会使可燃气体和粉尘的点火能力增加。同时，氧化不完全的炸药爆炸能量低，也不利于安全。大量的研究表明，正氧平衡炸药比零氧平衡炸药的引燃能力强；负氧平衡不大（-4% ~ -2%）时，炸药的安全性最好。所以，在进行煤矿炸药配方设计时，适当地增加还原剂和敏化剂的含量，使炸药的氧平衡处于微负氧平衡，既可以保证炸药的爆炸能力，又有利于爆破安全。炸药爆炸产物中一氧化碳和氮氧化物与安全指标的关系曲线如图 6-2 所示（图中 S 表示相对于甲烷-空气混合体系的安全值）。

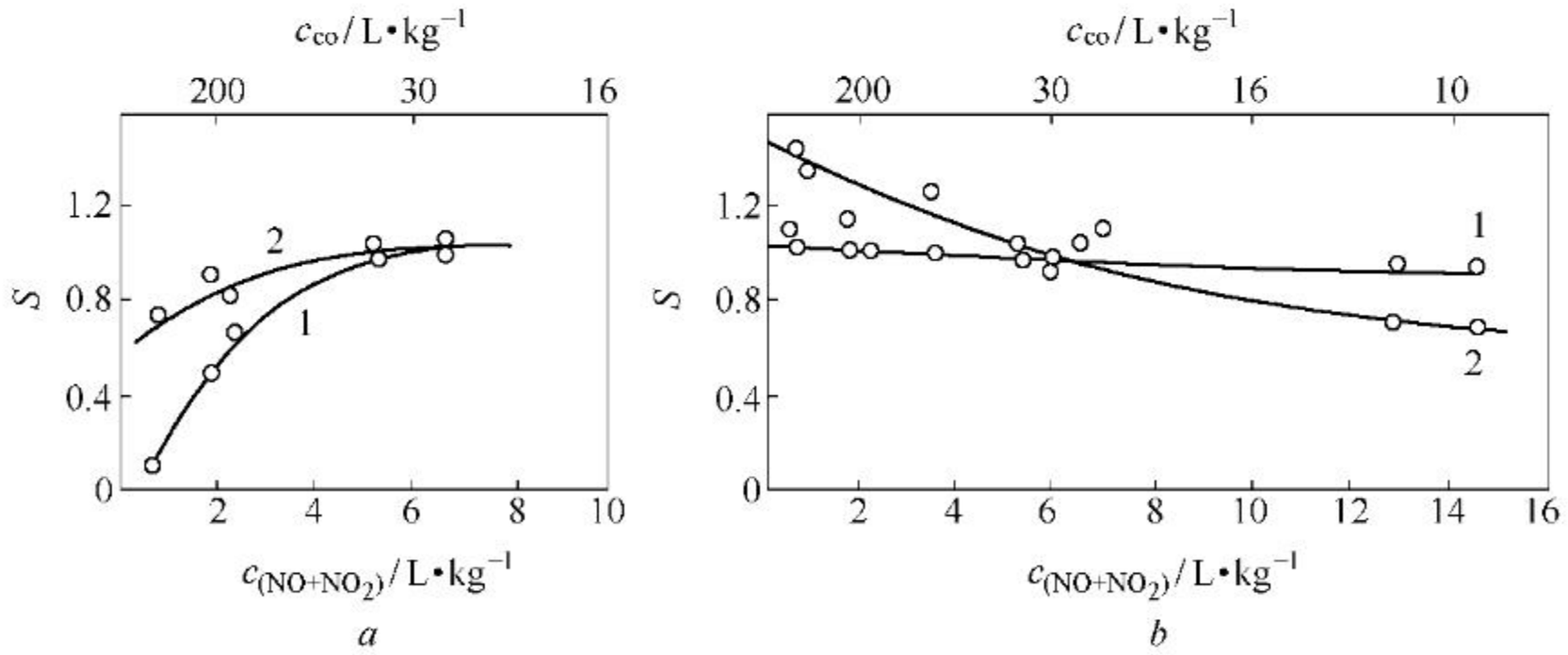


图 6-2　安全指标与爆炸产物中一氧化氮和一氧化碳含量的关系曲线

a—甲烷浓度高于化学平衡浓度；*b*—甲烷浓度低于化学平衡浓度

1—悬吊裸露药包；2—槽式臼炮药包

6.4.4　炸药本身的可燃性

炸药的可燃性主要是指炸药的燃烧和爆燃等现象。炸药的燃烧和爆燃主要是由于炸药

在爆炸过程中，若引爆炸药的外界初始起爆冲量不足，或者炸药自身质量原因对外界的起爆冲量感度不够，所有这些都会使炸药在爆炸过程中不能达到稳定的爆轰，而产生了燃烧或爆燃。当炸药出现燃烧或爆燃时，一方面，由于其燃烧或爆燃的速度较低，其能量作用时间就会较长，就有可能超过可燃气体和粉尘的点火延滞时间，从而引燃可燃气体和粉尘；另一方面，由于炸药燃烧和爆燃反应所生成的产物中含有一定量的 NH_3、NO_2、CH_2O 等气体，这些气体产物是甲烷等可燃气体氧化反应的有效催化剂，它们会使可燃气体（或可燃气体和粉尘）的点火温度下降，从而增加了引燃能力。例如，含有 9% 的甲烷-空气混合体系，当炸药爆燃使周围气体中 NO_2 的含量增加 1% 时，其点火温度下降 170℃；而当炸药爆燃使周围气体中 NO_2 的含量增加 4% 时，点火温度下降 200℃。

当然，引起炸药燃烧和爆燃的原因除了外界初始起爆冲量以及炸药自身质量因素外，炸药在发生群爆时被“压死”、沟槽效应等也是引起炸药燃烧和爆燃的重要原因。因此，在煤矿炸药使用过程中应尽可能避免上述因素出现。

6.5　煤矿许用炸药设计的要求和技术

由于煤矿许用炸药主要是用于含有瓦斯和煤尘爆炸危险的巷道或采煤工作面爆破，鉴于瓦斯煤尘的爆炸特点，要求煤矿许用炸药必须具有特殊的安全性能。而我国的矿井绝大多数都是瓦斯矿井，为了保证爆破采煤的安全性，通常，根据开采 1t 煤涌出瓦斯的量来划分瓦斯矿井的安全等级。

一级瓦斯矿：瓦斯涌出量小于 $5m^3/t$；

二级瓦斯矿：瓦斯涌出量为 $5 \sim 10m^3/t$；

三级瓦斯矿：瓦斯涌出量为 $10 \sim 15m^3/t$。

在瓦斯矿井中，若瓦斯等级越高，则发生爆炸的危险性就越大。当井下空气中的甲烷浓度达到 5% ~15% 时，就有发生爆炸的危险。因此，我国煤矿安全操作规程规定，当矿井中瓦斯的浓度达到 1% 时，就要停止放炮作业，加强通风，以防止局部瓦斯浓度升高。这是因为当炸药在煤层中爆炸时，煤层中的大量吸附瓦斯将变为游离瓦斯大量涌出，导致瓦斯浓度达到爆炸极限。同时，产生的大量煤尘进一步增加了引爆的可能性。因此，瓦斯浓度达到 1% 时，必须停止爆破作业。我国煤矿安全操作规程规定，在不同等级的瓦斯矿井中对所用爆破器材的要求也是不相同的。一般来说，高安全等级的爆破器材可以适用于同级瓦斯矿井的爆破作业，也可适用于低安全等级瓦斯矿井的爆破作业。

6.5.1　煤矿许用炸药的基本要求

根据可燃气体和粉尘燃烧和爆炸的特征以及引起可燃气体点火的条件，要求煤矿许用炸药必须满足以下条件才能允许在瓦斯矿井中使用：

（1）在保证满足做功能力的条件下，煤矿许用炸药的爆炸热能应受到一定的限制。因为炸药的爆炸热能和它的爆温、爆热是密切相关的，通常爆炸热能低，它的爆热、爆温等爆炸参数也低，其冲击波的能量也低，这就有可能使瓦斯煤尘的发火率降低。

（2）煤矿许用炸药的爆炸反应必须完全。炸药爆炸反应越完全，爆炸产物中未反应的灼热固体颗粒和爆炸可燃气体（H_2、CO、O_2 等）的量就越少，就有可能提高炸药的安全性。

（3）煤矿许用炸药的氧平衡必须接近于零。正氧平衡的炸药在爆炸时能生成氧化氮和初生态的氧，容易引起瓦斯发火。而负氧平衡炸药，爆炸反应不完全，会使未完全反应的固体颗粒增多，也容易造成瓦斯爆炸，引起二次火焰。

（4）煤矿许用炸药中要加入“消焰剂”。根据甲烷氧化反应的游离基反应过程，“消焰剂”的加入可以起到抑制作用，使链反应过程中断，从根本上抑制瓦斯的引火。

（5）煤矿许用炸药不准含有易于在空气中燃烧的物质或外来夹杂物。因为明火对瓦斯的长时间加热常常能够引燃瓦斯，因此在安全炸药中不允许含有易燃的金属粉（如铝、镁粉等），也不允许使用铝壳雷管。

此外，还有很多因素也可以影响到煤矿许用炸药使用的安全性，如炸药的爆炸性能参数、药包外壳的性质、炸药的加工质量、爆破时的装药条件及介质条件等。因此，评价一种煤矿炸药安全性的高低，应当用综合的指标去衡量，而不应当孤立地去看待它。

6.5.2　煤矿许用炸药设计的基本原则

由于煤矿许用炸药是在具有可燃气体和粉尘爆炸危险的环境中使用的，因此煤矿炸药除了要具有足够的爆炸能力外，还必须具有最大的安全性。为了保证煤矿许用炸药使用的安全性，需要添加一定量活性成分和惰性添加剂，但是大多数添加剂又是具有双重性——催化性和抑制性。因此，煤矿许用炸药的设计必须解决两方面的问题：一方面是爆炸能力和安全性。从使用角度上，希望炸药具有较高的能量，但从安全的角度则应避免高冲量的炸药；另一方面是催化性与抑制性，由于有的抑制剂如氯化钠既是阻碍可燃气体和粉尘氧化反应的有效抑制剂，同时又是炸药燃烧的催化剂，必须选择合适的添加量。因此，煤矿许用炸药设计的基本原则包括：零氧平衡原则、能量适中、安全性好、起爆感度高、爆轰反应稳定等。

A　微负氧平衡原则

在对岩石煤矿炸药中活性成分设计时所依据的是最大放热原理和完全氧化原理，设计原则是零氧平衡。但对于煤矿许用炸药则在微负氧平衡时具有更大的安全性。因为炸药为微负氧平衡时，炸药爆炸不仅爆炸热量可适当降低，而且生成的爆炸产物中氧化氮的含量较少，这样也就有可能减少甲烷发生氧化反应时的催化剂——游离态氧的产生。

B　能量适中原则

所谓能量适中是指炸药爆炸时，对所作用的对象有足够的爆炸威力，而对周围的危险物质有合适的安全性。与岩石炸药组成不同的是，煤矿许用炸药中既含有由氧化剂、可燃剂和敏化剂组成的活性成分，同时还含有抑制剂等惰性成分。

对于煤矿许用炸药来说，由活性成分组成炸药的爆炸性能是通过添加惰性成分进行调节的，而惰性成分一般是热容较大的物质，如水在炸药爆炸过程中会吸收大量的热量并由液态变成气态，从而使爆热降低。如做功能力相当的浆状炸药和粉状炸药相比，前者的安全性明显高于后者。在煤矿炸药中最合适的惰性添加剂是对可燃气体和粉尘发生氧化反应具有阻滞作用的抑制剂，目前，最普遍使用的抑制剂是氯化钠和氯化钾。

水和氯化钠对炸药爆炸性能的影响见表 6-7 和表 6-8。

表 6-7　水含量对炸药性能影响

炸药组成/%	硝酸盐 70～80，尿素 2，燃料油 4～5，氯化钠 10，乳化剂 0.5～0.8				
w_{H_2O}/%	6.5	8	9	11	13
S_D/cm	7	8	5	2	拒　爆
m_{50}/g	175	150	225	>300	

表 6-8　氯化钠含量对炸药爆炸性能影响

活性组分	w_{NaCl}/%	Q_e/kJ·kg^{-1}	V/L·kg^{-1}	v_D/m·s^{-1}
硝酸铵 80% 梯恩梯 20%	0	4310	895	4300
	20	3350	717	4000
	30	2930	630	3800

在应用惰性成分调节煤矿炸药爆炸性能时，应注意的是：（1）若所用的惰性成分是固体惰性添加剂时，应选择合适的添加量，否则会造成炸药爆炸产物中存在较多的固体产物，从而减少了炸药爆炸所生成的气体产物，炸药的做功能力降低；（2）应避免较大幅度地降低炸药的爆热和比热容，防止造成炸药的做功能力大幅度下降；（3）应尽可能地降低炸药的爆速，达到提高煤矿许用炸药的安全性。例如，前苏联生产的矿用安全炸药，其组成为硝酸铵 66.5%、木粉 8.5%、硝化甘油 10% 和氯化钠 15%。由于采用粗粒硝酸铵，因而爆速只有 1850m/s，但爆热仍有 3390kJ/kg、铅锑扩孔值 220～240cm^3。该炸药是一种爆炸力强的高安全性炸药。

根据能量适中原则，对于不同危险等级的爆破场所，应使用不同安全等级的煤矿许用炸药；而对于每一安全等级的煤矿许用炸药都应有一定的能量水平与之对应，也就是说，炸药的能量水平不同，其安全等级就存在着差异。在我国，煤矿安全等级分为三级，因而必须有三种能量水平的炸药与之相适应。

C　最大安全原则

根据国内外对炸药在可燃性气体和矿尘中爆炸安全性的研究结果得出以下规律：

（1）炸药的爆炸能量，即爆热和爆温越低，使用越安全。

（2）炸药爆炸产物中存在氮氧化物时，明显增加了可燃性气体和矿尘点火的可能性。

（3）炸药爆炸产物中高熔点金属离子的存在会使不安全性大大增加。

（4）爆炸强度，即爆速和爆压存在着一个最佳值。

因此，理想的煤矿许用炸药应该同时具有最佳的爆炸性能和最大的安全性能。为了保证煤矿许用炸药具有最大的安全性，甚至在一些情况下不惜降低爆炸能量来保证煤矿许用炸药使用时的绝对安全。由于煤矿许用炸药的安全性主要取决于抑制剂的品种、添加量和分散性。因此，在考虑煤矿许用炸药最大安全原则的时候必须要考虑到所添加的抑制剂的安全和不安全作用。

a　抑制剂的安全作用

煤矿许用炸药中添加的抑制剂主要是为了阻滞可燃性气体和粉尘发生氧化反应，因此，煤矿许用炸药安全性大小主要是通过合适的活性成分和有效的惰性成分混合而实现的。一般来说，在炸药处于稳定爆轰条件下，抑制剂的添加量越多，越有利于安全。如由硝酸盐为 70%～80%、燃料油为 4%～6%、水 7%～8% 以及添加剂为 3% 组成的含水炸

药，在9%的甲烷-空气混合物中采用悬吊法爆炸时的安全性与抑制剂氯化钠之间的关系见表6-9。

表6-9　氯化钠含量对安全性影响

w_{NaCl}/%	ρ/g·cm^{-3}	d_{kp}/mm	S_D/mm	m_{50}/g
0	1.22	23	60	50
15	1.30	23	70	200
20	1.34	24	70	275
25	1.35	25	60	300

b　抑制剂的不安全作用

在炸药完全爆轰时，由于抑制剂能有效地阻滞可燃气体和粉尘的氧化作用，因而能有效地提高炸药的安全性。但是，当炸药发生燃烧或爆燃时，许多抑制剂都具有催化作用，从而对炸药的安全性造成了一些不利的影响。其主要原因是抑制剂的加入不仅降低了炸药的爆炸能量，而且也大幅度地降低了炸药的爆轰稳定性和起爆感度，增大了炸药燃烧和爆燃的可能性。此外，某些抑制剂（如氯化钠）对某些炸药的燃烧也具有一定的催化作用，促进和加剧了燃烧的进行。如果煤矿炸药未形成稳定爆轰而发生燃烧，则很容易点燃可燃气体和粉尘发生爆炸事故。

6.5.3　提高煤矿炸药安全性的技术途径

提高煤矿许用炸药安全性的有效途径主要体现在以下两个方面：一方面是在煤矿许用炸药使用环境中阻滞可燃气体和粉尘的氧化反应所导致的爆炸；另一方面则是避免煤矿许用炸药自身燃烧和爆燃现象发生。对于可燃气体和粉尘来说，如果施工时采取有效的工艺措施，强制通风并及时排出可燃气体和矿尘、增大环境湿度等，可以将危险性降低至最小程度，但这些措施将使爆破作业复杂化。因此，提高爆破作业安全性的主要因素是改善煤矿许用炸药的安全性。

改善煤矿许用炸药安全性的途径主要包括：加入抑制剂、提高爆轰稳定性、降低炸药燃烧性等。

6.5.3.1　加入抑制剂

加入抑制剂是提高炸药安全性最简单、最有效的方法。抑制剂既能够降低炸药爆炸强度又能够抑制可燃气体和粉尘氧化反应的发生。抑制剂的种类和效果已在前面进行了叙述。由于受到价格和来源的影响，实际上得到使用的抑制剂是水、氯化钠、氯化钾、大理石粉以及离子交换剂。

国内外普遍采用的抑制剂在煤矿许用炸药中的存在形式有以下三种形式：掺混在炸药内、存在于炸药的安全被筒内、在爆炸反应中形成。

A　抑制剂掺混在炸药内

抑制剂掺混到爆炸体系中，当发生爆炸时，由于产生了高温而使抑制剂气化并扩散，使可燃气体和粉尘氧化反应得到抑制。但由于这种方式会造成炸药的有效能量大幅度下降，同时也会急剧地降低炸药的敏感度以及爆炸性能。因此，要维持炸药的正常爆轰，抑制剂的添加量必然受到限制，一般不应超过50%。在一些安全等级较高的特别危险的场合

下，为了既保证炸药的稳定爆轰，又要有更高的安全性，应采用其他方法（如用抑制剂包覆在煤矿炸药的外围等）以确保炸药爆炸的安全性。

B　抑制剂存在于炸药的安全被筒内

这种方法是将抑制剂压制成一定规格的外壳，将炸药包含在其中，而装药核心部分仍然是含有一定量抑制剂的煤矿许用炸药。这样，由于大部分抑制剂未存在于芯药中，因而其起爆感度和爆炸性能就不受影响。当它爆炸时，首先将安全被筒爆碎，形成蒸气笼罩在爆焰周围，赤热的爆焰与可燃性气体被隔离开来，因而被筒煤矿许用炸药的安全程度较高。常用的被筒炸药结构如图 6-3 所示。

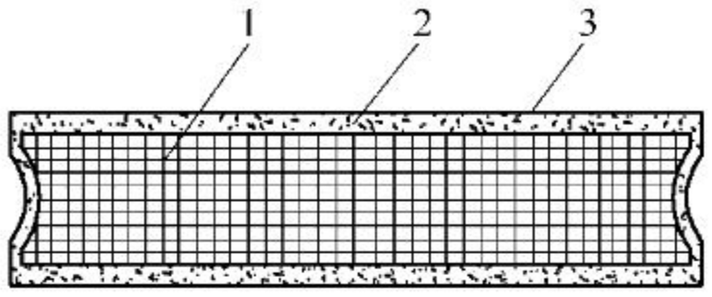


图 6-3　被筒炸药结构简图

1—煤矿许用炸药；2—食盐；3—安全被筒

安全被筒可根据所含组分的不同，分为惰性被筒和活性被筒两种。前者由非爆炸性的消焰剂组成，如氯化钾、氯化钠等。活性被筒的组成中含有一定数量的硝化甘油或其他爆炸物质，其本身也具有爆炸性，从而提高安全炸药的殉爆感度。

根据安全被筒的外壳形态，它又分为硬壳被筒和软壳被筒两种。前者通常将被筒压制成硬壳；后者可用双层塑料袋包装，塑料袋间充满食盐水溶液，药卷具有一定的塑性，从而提高炸药的装药密度。前苏联这两种安全被筒的结构如图 6-4、图 6-5 所示。

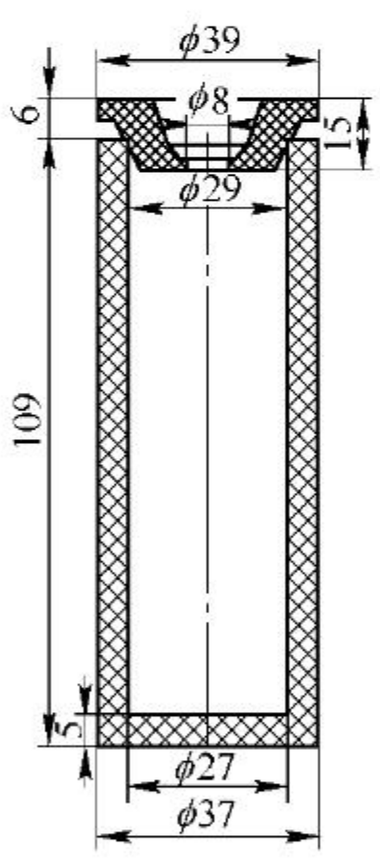


图 6-4　前苏联的硬壳安全被筒

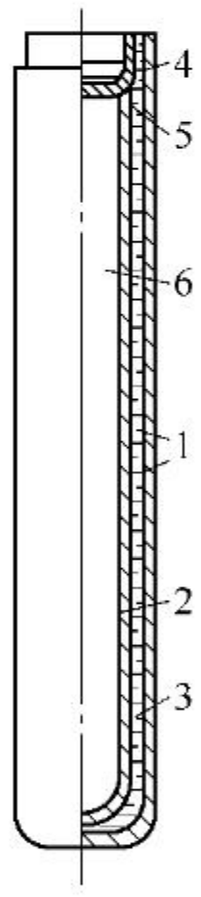


图 6-5　前苏联的软壳被筒

1—安全被筒的内壁和外壁；2—中央加固部分；3—食盐溶液；4—顶盖；5—安放雷管的孔穴；6—安全炸药

C　抑制剂在爆炸反应中形成

在炸药中加入一些无机盐，这些无机盐的离子或离子团在高温高压的爆轰瞬间可以相互作用形成抑制剂，使炸药不但有安全性，爆炸威力损失也不多，同时简化了炸药的制作工艺。例如，硝酸钠或硝酸钾与氯化铵发生离子交换作用：

$$NaNO_3 + NH_4Cl \longrightarrow NH_4NO_3 + NaCl$$

$$KNO_3 + NH_4Cl \longrightarrow NH_4NO_3 + KCl$$

其结果是生成分子级的微细抑制剂氯化钠或氯化钾，其抑制作用比炸药中混入的抑制剂晶体有效得多。这类炸药称为离子交换型安全炸药。

一般地说，离子交换型炸药具有一定的安全选择性，这是因为离子交换反应进行的程度取决于爆炸反应的完全程度。如在堵塞的炮孔中，参与爆炸反应的是所有成分，反应比较完全，能量释放较多。而在敞开的裸露爆破的危险场合下，反应不完全，热效应相对较低，这就是爆轰的选择性。例如：加入质量分数为 40% 硝化甘油的氯化铵和硝酸钠的爆炸混合物，裸露爆破时释放能量 630kJ/kg，而在密闭炮孔中爆炸时可以释放能量 1410kJ/kg，具有这一特性的离子交换型炸药又称为选择性安全炸药。

6.5.3.2　提高炸药的爆轰稳定性

在炸药的使用过程中，使用较多的是“群爆”。但由于“群爆”时炸药不可能同时起爆，各药柱之间必然出现爆炸间隔，这样后起爆的药柱就会受到先爆炸药柱的挤压以及“沟槽效应”的影响，使得爆轰能力降低，这种现象很容易使炸药出现燃烧、爆燃或熄灭。当炸药出现燃烧和爆燃现象时就有可能点燃可燃气体和粉尘。因此，设法提高炸药的爆轰稳定性是提高煤矿许用炸药使用安全性的重要途径。

提高煤矿许用炸药爆轰稳定性的方法较多，主要包括：增加敏化剂含量，添加高能单质炸药作敏化剂提高炸药的临界密度，提高炸药各组分之间的接触程度等。

6.5.3.3　降低炸药的爆燃性

降低炸药的爆燃性是提高煤矿许用炸药安全性的另一有效途径。其具体方法是在煤矿许用炸药中加入吸热剂和燃烧负催化剂，如碱性氟化物、磷酸铵盐、草酸铵盐、三聚氰酸、三聚氰胺等，其中效果比较显著的是氟化铵、氟化钠和草酸铵。将这类物质混入阿马托 79/21 中的阻燃效果见表 6-10。

表 6-10　各种添加剂的阻燃效果

添 加 物	无	NaCl	KCl	NH_4F	NaF	草酸铵	NaCl + NH_4Cl	NaCl + NaF	NaCl + 草酸铵
添加量/%	—	20	20	20	20	10	19 + 13	10 + 10	4 + 11
临界燃烧压力/kPa	1079	1275	1275	9810	5350	1765	3139	981	981

此外，提高煤矿炸药的起爆感度和降低它的热感度也可以有效地降低炸药的爆燃性。

总之，选择最有效的抑制剂、采用最佳的炸药配方、提高各组分的混合均匀性可以大大提高炸药使用时的安全性，使事故发生的可能性降低到最小程度。

7 硝铵炸药

硝铵炸药是以粉状或粒状硝酸铵为主要组分的工业混合炸药，主要包括铵梯炸药、铵油炸药、改性铵油炸药、膨化硝铵炸药。

自1943年加拿大联合矿冶公司（Consolidated Mining and Smelting Co.）研究生产了Prill多孔粒状硝酸铵以后，铵油炸药得到了极大的发展，很快取代了长期沿用的硝化甘油类炸药和粉状硝铵炸药而居首要地位，其价格便宜，现在各国露天矿大量使用，占各国露天矿使用量的70%～80%。这种粒状硝酸铵，孔隙率高，比表面大，对燃料油吸附能力强，防止了炸药结块，无粉尘，流散性好，机械感度低，生产和运输安全，也利于现场混装，因为多孔粒状硝酸铵对柴油的吸附特性决定了混制过程既简单又快速，所以在中深孔工程爆破中，已广泛采用现场混装即机械化混药与装药相结合的方法。但该炸药不具有雷管感度，需要采用起爆药包或专用起爆具等起爆方式起爆。

对于小直径且具有雷管感度的粉状硝铵炸药，在炸药中需要加入了多种不同的敏化剂。例如：梯恩梯、黑索今、硝化甘油、硝酸脲、硝酸胺盐等单质炸药；氯酸盐、高氯酸盐等烈性氧化剂；铝粉、镁粉等高热值金属可燃剂等。其中，梯恩梯敏化的硝铵炸药（俗称铵梯炸药）曾在20世纪50年代至90年代得到普遍使用，在我国20世纪80年代铵梯炸药的使用量占我国工业炸药使用量的70%以上。但梯恩梯有毒，如何减少或取消梯恩梯，各国研究者对上述问题进行了长期而深入的研究。在提高抗水性方面采用沥青和石蜡作防水剂，使炸药具有一定的抗水性。在防止结块性能方面先后采用过添加憎水剂、掺粉剂、结晶改变剂、表面活性剂和改善包装等方法，使上述问题得到一定程度的改进。在减少梯恩梯使用量方面，采用高温加热、延长混合时间和混合强度等方式，大大改善了硝酸铵和可燃物的均匀程度和炸药的细度，可使梯恩梯的含量减少至2%。

目前，在硝酸铵改性、燃料油改性、木粉改性、生产设备等进行了改进，使炸药的混合均匀性大大提高，实现了取消梯恩梯，如膨化硝铵炸药和粉状改性铵油炸药，具有较好的爆轰性能。前者是将硝酸铵进行膨化处理，使硝酸铵内部含有大量的“微气泡”，并在其表面“被覆”憎水层，再加入燃料油“活化”，或者将硝酸铵水溶液与燃料油在高温下混合进行膨化处理，使炸药结构和性质发生质的变化，生产成本又大幅度降低。后者是将硝酸铵通过采取机械粉碎干燥、碾压（球磨）、粉碎时，加入适量的改性添加剂，对硝酸铵表面进行改性，不仅提高了硝酸铵粉碎的细度，还使得硝酸铵颗粒表面活化，从而大大提高了硝酸铵与复合燃料油的混合均匀性，炸药的爆轰感度和储存稳定性得到大大改善。前者炸药装药密度低，体积威力小，在中硬岩爆破中受到限制。后者炸药装药密度相对较高，小直径装药爆炸性能稳定。

7.1 硝铵炸药的主要原料

炸药的爆炸反应本质是一种极迅速的释放能量的氧化还原反应，硝铵炸药中至少含有

一种氧化剂和一种还原剂。

广义说来，在爆炸反应中凡是含有能接受电子或使电子向其偏移的物质都是氧化剂。例如，由硝酸铵与柴油构成铵油炸药的理想爆炸反应方程式为：

$$48\overset{-3}{N}H_4\overset{+5-2}{N}O_3 + C_{16}H_{32} \longrightarrow 16\overset{-2}{C}O_2 + 112H_2\overset{-2}{O} + 48\overset{0}{N}_2$$

式中反应后氮原子的氧化数由最初的 - 3 和 +5（平均 +1）降低为 0；氧原子氧化数的数值虽未变化，但由分子中的“N—O”变为“C ═O”和“H—O”，电子偏移程度增大，实际氧化数降低。通俗的理解是：在爆炸反应中，凡是能够提供有效氧的物质是氧化剂。有效氧包括双重含义：一是氧化剂中的氧原子，除自身氧化以外仍有多余；二是反应产物中含氧键的键能大于原氧化剂中含氧键的键能。

工业炸药中常用氧化剂主要有以下几类：

（1）硝酸盐类，如硝酸铵、硝酸钠、硝酸钾、硝酸钙等。

（2）氯酸盐类，如氯酸钾、氯酸钠等。

（3）高氯酸盐类，如高氯酸铵、高氯酸钾等。

（4）金属氧化物，如氧化铁、氧化铜等。

（5）液体氧化剂，如硝酸、四硝基甲烷等。

但适于硝铵炸药中应用的氧化剂一般应满足下列要求：

（1）含氧丰富，有效氧含量高，除自身完全氧化外还多余一个氧原子；反应形成的“C ═O”和“H—O”键的键能和大于原硝酸铵中“N ═O”和“N—O”键的键能和。

（2）来源广泛，价廉易得，加工方便。

（3）安定性好，感度适中。

（4）爆炸反应时放出的热量多，气态产物多。

由此可知，硝酸铵是满足上述硝铵炸药要求最理想的氧化剂。

相对于氧化剂，凡是含有在爆炸反应中能失去电子或使电子偏离，使氧化数升高的原子的物质都是还原剂——俗称可燃剂。从铵油炸药爆炸反应式中可知，柴油所含碳原子的氧化数，最初是 - 2，爆炸反应后升为 +4，所以柴油是可燃剂。

$$48NH_4NO_3 + \overset{-2}{C}_{16}H_{32} \longrightarrow 16\overset{+4}{C}O_2 + 112H_2O + 48N_2$$

硝铵炸药中使用的可燃剂一般需满足下列条件：热值高、来源广、价廉易得、使用方便、安全性好，并且对体系有明显的敏化作用。可燃剂的品种很多，大致可分为固体碳氢化合物、液体碳氢化合物、金属粉等。

由于适用于硝铵炸药的氧化剂和还原剂大多是非爆炸性或低爆炸性物质，其混合物对外界能量作用的反应比较钝感，为保证使用的可靠性，还需对加入敏化剂或引入敏化的气泡来对炸药体系进行敏化，如加入单质炸药作为敏化剂，或对硝酸铵膨化使硝酸铵本身实现自敏化，或加入表面活性剂使硝酸铵表面有机改性等。因此，从硝铵炸药的组成角度，其主要原料除包括硝酸铵氧化剂、燃料油和木粉等可燃剂外，还含有敏化剂和各种添加剂。

7.1.1　硝酸铵

7.1.1.1　物理性质

硝酸铵的分子式为 NH_4NO_3，相对分子质量 80.01，含氮量 34.98%，含氧量 59.99%，

氧平衡 OB = +19.98%，可用代号“AN”来表示。

常温常压下，纯净硝酸铵是白色无结晶水的结晶体，工业硝酸铵由于含有少量铁的氧化物而略呈淡黄色。硝酸铵可以制成多种形状，硝铵炸药中一般根据不同的炸药选用粉状、粒状或多孔粒状硝酸铵。

硝酸铵晶体的比容和密度随温度和晶型改变而呈不规则变化（图7-1）。硝酸铵的堆积密度决定于颗粒度，一般粉状硝酸铵为 0.80～0.95g/cm^3，多孔粒状硝酸铵为 0.75～0.85g/cm^3。硝酸铵的生成焓为 4405kJ/kg，熔化热为 76.5kJ/kg。

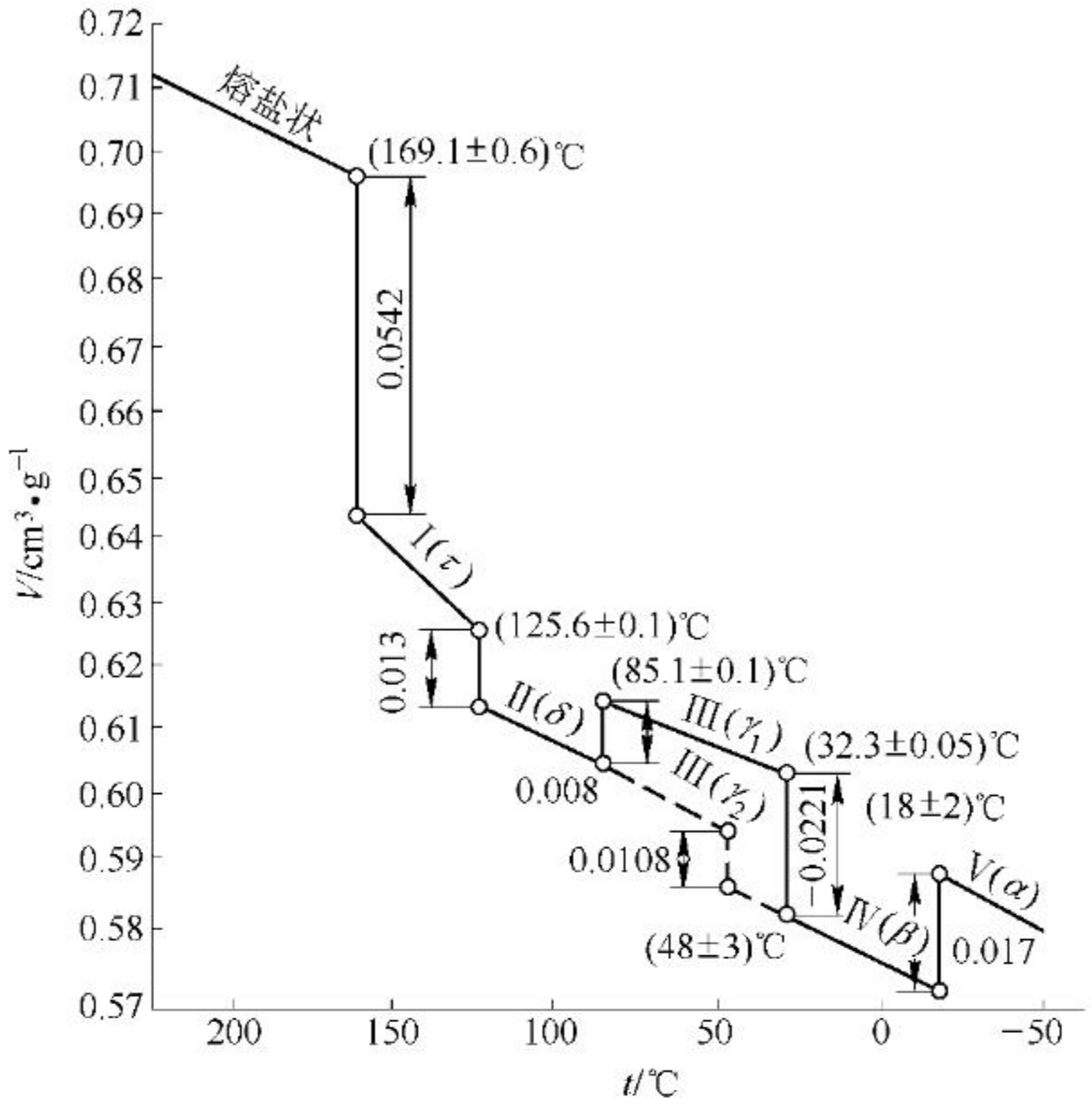


图 7-1　硝酸铵比容和晶型随温度的变化

硝酸铵的熔点 169.6℃。某些盐类可以使硝酸铵的熔点降低，如 10%～15% 的硝酸钠可与硝酸铵形成低共熔物使熔点降低 8～10℃；硝酸铵与尿素以 70∶30 的比例组成的低共熔物的熔点仅 70～75℃。硝酸铵还可以和硝酸钙、硝酸钾、硝酸肼、甲酰胺、间苯二酚等组成低共熔物。硝酸铵含有水分时，熔点也迅速降低。

常压下硝酸铵的比热容随温度升高而增大，并且在晶变点发生突变。表 7-1 给出了硝酸铵比热容和晶型随温度变化的关系。

表 7-1　硝酸铵比热容与温度的关系式

晶型	t/℃	经验关系式	晶型	t/℃	经验关系式
Ⅴ	-50～-17	$c = 1.722 + 5.453 \times 10^{-3} t$	Ⅱ	84.2～125.2	$c = 1.724 + 1.290 \times 10^{-3} t$
Ⅳ	-17～32.3	$c = 1.625 + 4.717 \times 10^{-3} t$	Ⅰ	125.2～140.0	$c = 1.803 + 1.523 \times 10^{-3} t$
Ⅲ	32.3～84.2	$c = 1.414 + 2.424 \times 10^{-3} t$			

堆积硝酸铵的热导率与温度和密度相关。当温度为 0～100℃、密度为 0.68～0.78g/cm^3 时，其平均热导率为 0.238W/(m·K)。其结晶硝酸铵的热导率见表 7-2。

表 7-2　结晶硝酸铵的热导率

t/℃	0	20	40	60	80	100	120	150	170.5
λ/W·(m·K)$^{-1}$	0.4220	0.4195	0.4265	0.4135	0.4095	0.4040	0.3980	0.3875	0.2640

高清PDF原创 www.gqpdf.com

硝酸铵极易溶于水，其溶解度随温度升高而增大（表 7-3）。硝酸铵溶于水时吸收热量，例如 6 份硝酸铵溶于 10 份水中，温度降低约 27℃。表 7-4 给出了不同浓度水溶液中硝酸铵的溶解热，其饱和水溶液的特性见表 7-5。

表 7-3　硝酸铵在水中的溶解度

t/℃	-16.9	-10	0	10	20	30	40	50
$w(NH_4NO_3)$/%	42.4	47.1	54.3	60.3	65.5	70.2	74.1	77.6
t/℃	60	70	80	90	100	120	150	169
$w(NH_4NO_3)$/%	80.8	83.6	86.7	88.8	91.1	95.0	98.3	100.0

表 7-4　硝酸铵在水溶液中的溶解热

$w(NH_4NO_3)$/%		0	20.0	34.8	50.0	56.8	57.0	65.6	70.6
Q_s/kJ·kg^{-1}	28℃	-308.3	-241.4		-174.0	-166.7		-157.8	-153.1
	36℃	-279.5		-179.7			-140.0		-132.2

表 7-5　硝酸铵饱和溶液的特性

t/℃	0	20	40	60	80	100
$w(NH_4NO_3)$/%	54.33	65.5	73.3	80.8	86.7	91.1
c_s/kJ·(kg·K)$^{-1}$	4.11	3.55	3.07	2.62	2.17	16.7
λ_s/W·(m·K)$^{-1}$	0.461	0.455	0.441	0.419	0.425	0.370
ρ_s/g·cm^{-3}	1.24	1.30	1.35	1.37	1.39	1.41
μ_s/mPa·s	2.20	2.22	3.44	5.50	3.04	3.61

硝酸铵能够很好地溶于硝酸、液氨和氨水中，较好地溶于乙酸和丙酮（0℃时每100g溶剂可溶解硝酸铵27g），在醇中也有一定的溶解度（20℃时每100g乙醇可溶解2.5g硝酸铵），几乎不溶于苯中。

硝酸铵具有如下三大物理特性：多晶性、吸湿性、结块性，给硝铵炸药的生产、储存和使用带来许多难题。

A　多晶性

常压下，固体硝酸铵在温度为-16.9～169.6℃的范围内存在五种热力学稳定的晶体：

$$\text{熔盐} \overset{169.0℃}{\rightleftharpoons} \text{立方晶体}(\text{Ⅰ}) \overset{125.2℃}{\rightleftharpoons} \text{四方晶体}(\text{Ⅱ}) \overset{84.2℃}{\rightleftharpoons} \beta\text{斜方晶体}(\text{Ⅲ}) \overset{32.3℃}{\rightleftharpoons} \alpha\text{斜方晶体}(\text{Ⅳ}) \overset{-16.9℃}{\rightleftharpoons} \text{正方晶体}(\text{Ⅴ})$$

各种晶体的有关参数和晶型见表7-6和图7-2。

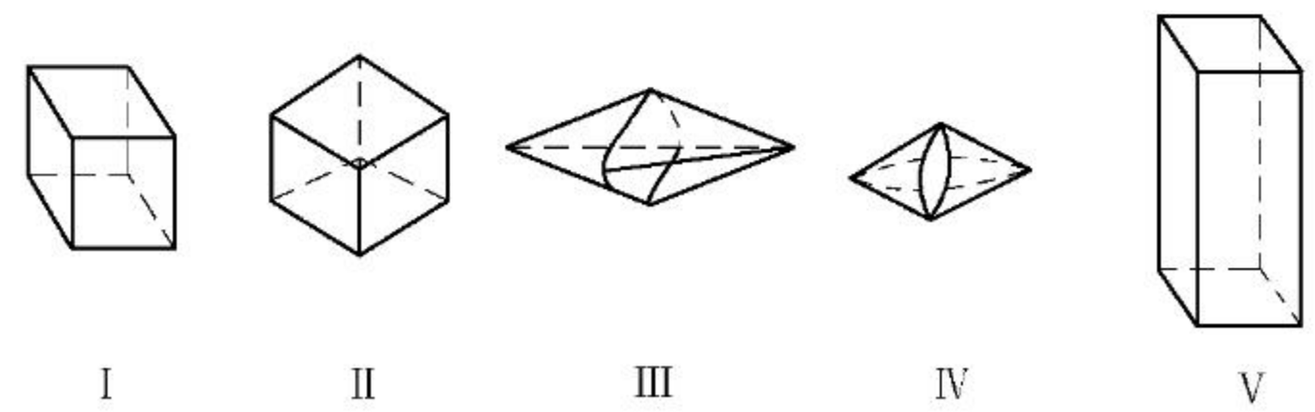


图 7-2　硝酸铵五种晶体形状

Ⅰ—立方晶体；Ⅱ—四方晶体；Ⅲ—β斜方晶体；Ⅳ—α斜方晶体；Ⅴ—正方晶体

表 7-6　硝酸铵晶体的有关参数

参　数	立方晶体（Ⅰ）	四方晶体（Ⅱ）	β 斜方晶体（Ⅲ）	α 斜方晶体（Ⅳ）	正方晶体（Ⅴ）
温度范围/℃	169.6～125.5	125.2～84.2	84.2～32.3	32.3～-16.9	<-16.9
晶体密度 /g·cm^{-3}	1.594（30℃）	1.666（93℃）	1.661（40℃）	1.72（32.3℃）	1.71（-25℃）
单位晶格参数 /mm	$a=b=c=0.440$	$a=b=0.575$ $c=0.495$	$a=0.706$ $b=0.766$ $c=0.580$	$a=0.575$ $b=0.545$ $c=0.496$	$a=b=0.803$ $c=0.983$
晶格体积 /nm^3	0.0852	0.1637	0.3137	0.1554	0.6338
单位晶格粒子数	1	2	4	2	6
晶变热 /kJ·kg^{-1}	熔⇌Ⅰ 69.88	Ⅰ⇌Ⅱ 51.16	Ⅱ⇌Ⅲ 17.43	Ⅲ⇌Ⅳ 20.85	Ⅳ⇌Ⅴ 6.69
体积变化 /cm^3·g^{-1}	-0.0542	-0.0138	+0.0080	-0.0215	+0.0170

在高温高压（如压力 883MPa、温度 170℃以上）和极低温度（如 -170℃以下）时，硝酸铵还有另外两种晶体。当硝酸铵以 2℃/min 的速度快速冷却时，只观察到三种晶型变化：

$$\text{熔盐} \xrightleftharpoons{169.6℃} \text{立方晶体} \xrightleftharpoons{125.2℃} \text{四方晶体} \xrightleftharpoons{50℃} \alpha\text{ 斜方晶体}$$

其中，晶体Ⅲ⇌Ⅳ的变化是引人注目的。因为晶体Ⅲ⇌Ⅳ的变化不但使晶体体积变化较大，而且这一变化发生在接近室温的温度，给工业生产和储存带来了极大的不利。为了避免Ⅲ⇌Ⅳ的转变，人们通过大量研究，得到了有意义的结果：水分含量可以改变晶变途径。表 7-7 所列的数据是将不同含水量硝酸铵在 25～100℃范围内反复升温和降温得到的。这些数据说明硝酸铵含水量小于 0.07% 时，晶型Ⅱ将直接转变为晶型Ⅳ，其晶变温度为 49～50℃。

表 7-7　水分对硝酸铵晶变的影响

$w(H_2O)$/%		晶变温度/℃				
最初	最终	Ⅳ⇌Ⅲ	Ⅲ⇌Ⅱ	Ⅱ⇌Ⅲ	Ⅱ⇌Ⅳ	Ⅲ⇌Ⅳ
0.05	0.03	48	89		50	
0.07	0.04	47	88		49～50	
0.12	0.06	43	85	49		21
0.39	0.20	42	85	73		28～30
0.98	0.50	39	87	78		31

X 射线对干燥的粉状硝酸铵衍射研究的结果表明，温度变化时仅存在Ⅱ和Ⅳ两种晶体，相变温度介于 52～56℃之间，在此范围内两种晶体同时存在，晶型变化速度缓慢。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

掺入某些无机盐可以改变晶变途径。硫酸铵、硫酸镁、尿素和磷酸二氢铵等无机盐加入硝酸铵中以后，硝酸铵结晶体的结构改变，同时晶变温度和途径变化。因为这些物质可以和硝酸铵形成“固态溶液”，晶格单元的可移动性受到了限制，影响程度见表7-8。

表7-8　某些物质对硝酸铵Ⅱ⇌Ⅳ晶变的影响

添加剂	w(添加剂)/%	$w(H_2O)$/% 试验量Ⅱ→Ⅳ稳定转变的极限含量	
无添加剂		0.06～0.8	0.06～0.08
硫酸铵	0.17～0.31	0.10～1.0	<0.15
硫酸铵	0.38～0.83	0.10～1.0	<0.15
硫酸铵+磷酸二氢铵	0.18～0.30	0.11～1.0	0.35
硫酸铵+磷酸二氢铵+硼酸	0.20+0.20+0.10	0.10～0.80	0.35
多磷酸铵	2.0	0.10～0.80	0.40
硝酸镁	2.4(含氧化镁0.65)	0.77～1.70	1.70
膨润土	2.0	0.10～1.70	0.40
蛭　石	2.0	0.10～0.70	0.40

B　吸湿性

吸湿性是指物质暴露于空气中自行吸收水分的性质。

吸湿性的大小一般用物质的吸湿点和吸湿速度来表示。物质颗粒表面的饱和水溶液层上方的水蒸气分压与周围空气的水蒸气分压平衡时的空气相对湿度称为该物质的吸湿点。在压力一定的情况下，吸湿点与温度有关。在吸湿点，物质既不吸湿也不干燥。如果空气湿度大于吸湿点，物质就吸湿，反之干燥。硝酸铵在不同温度下的吸湿点可借助于图7-3查找。

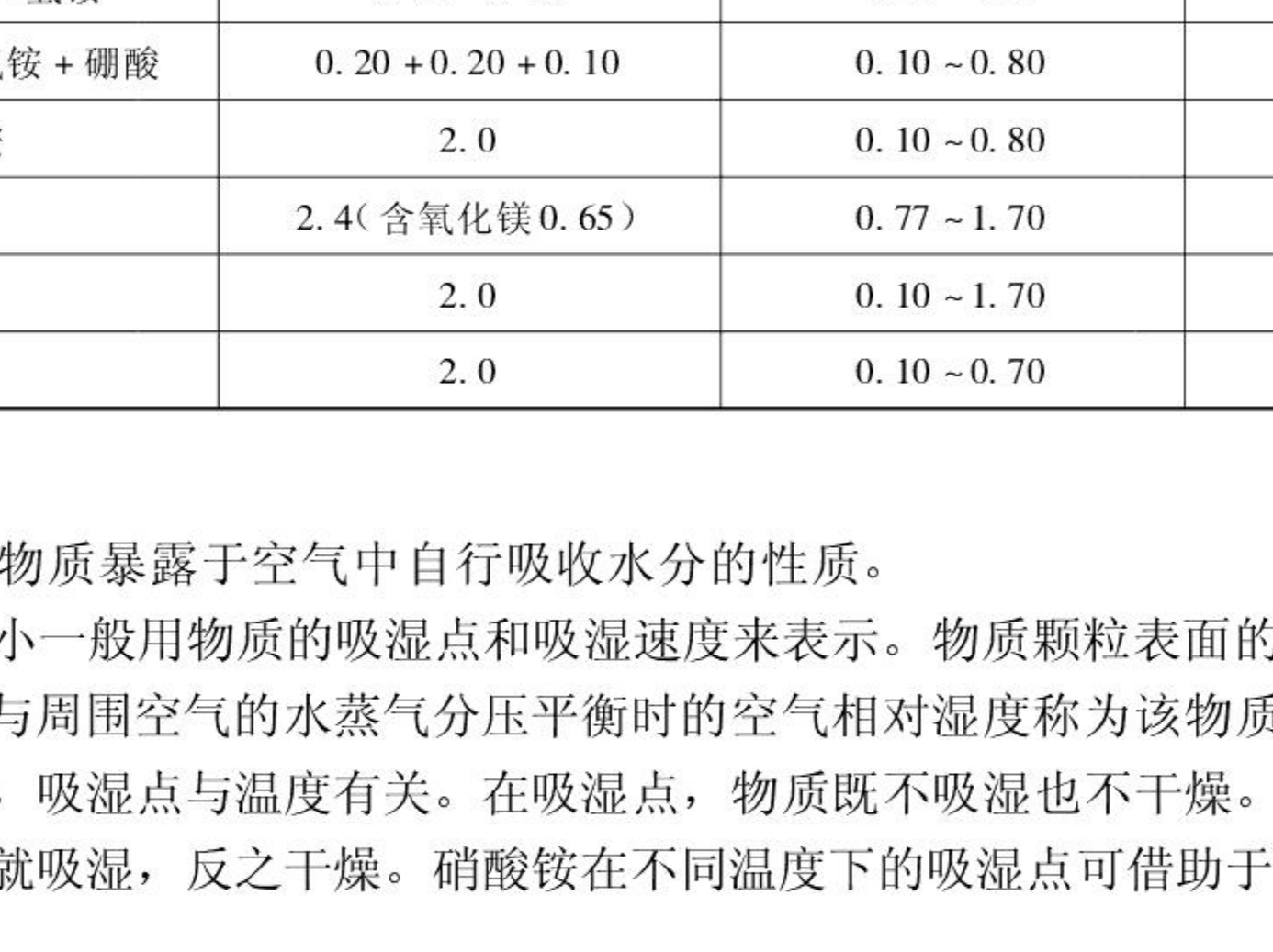


图7-3　硝酸铵的吸湿点

图7-3中纵坐标表示水蒸气分压，横坐标表示温度和溶解度；斜线是空气的相对湿度线，曲线就是硝酸铵的吸湿点线。曲线外为吸湿区，曲线内为干燥区。查图时，根据已知

温度沿平行于纵坐标的等温线上升，与吸湿点线相交，交点所对应的空气相对湿度即为硝酸铵在该温度下的吸湿点。例如：20℃时查得硝酸铵的吸湿点为66.9%；50℃时硝酸铵的吸湿点为48.4%。

硝酸铵吸湿是外界水分子向硝酸铵固体颗粒表面的传质过程，吸湿是从吸附作用开始的。由于固体颗粒表面的硝酸铵分子对空气中水分子的作用力，使得水分子被吸引。这个作用力主要是极性分子间的静电引力，也可能以氢键形式和水分子结合。

硝酸铵吸附的水分首先在表面形成一层薄薄的饱和溶液层，这时吸湿就变为水蒸气从气相（空气）转移到液相（硝酸铵饱和溶液）的扩散传质过程。根据扩散传质过程的双膜理论，可以认为在硝酸铵吸湿过程中，空气和硝酸铵饱和溶液层界面的两侧存在着滞流状态的气膜和液膜。空气中的水气以分子扩散的方式连续通过气膜、液膜进入硝酸铵饱和溶液主体，并随着饱和溶液的渗透作用而进入颗粒内部。

由于水分子向颗粒内部的扩散作用较强，颗粒表面液膜厚度很小，所以在温度和湿度一定的条件下，吸湿过程的速度决定于气膜厚度，而气膜厚度又决定于空气与硝酸铵颗粒之间的相对运动速度。相对速度越大，气膜越薄，越有利于吸湿过程的进行；反之，相对运动速度小，吸湿速度降低。

根据吸湿过程机理，硝酸铵的吸湿速度可表示为：

$$v_H = K_H(\varphi_a - \varphi_H) \tag{7-1}$$

式中　v_H——吸湿速度，kmol/(m^2·h)；

K_H——吸湿系数，kmol/(m^2·h)；

φ_a——空气相对湿度，%；

φ_H——相应温度下硝酸铵的吸湿点，%。

式（7-1）中，吸湿系数K_H是由水分在气相和液相中的传递速度D_g和D_k决定的。实际吸湿过程中，尤其在空气不流动或几乎不流动的情况下，气膜厚度比液膜厚度大得多，所以K_H主要由D_g决定，这可近似表示为：

$$K_H = D_g p_g/100 \tag{7-2}$$

式中　p_g——气相中的水蒸气分压，kPa。

因为　$$D_g \propto D_{w\text{-}g}/T \propto T^{1/2}$$

所以　$$K_H \propto p_g^x T^{1/2} \tag{7-3}$$

或　$$K_H \propto D_g p_g^t T^{1/2}$$

式中　D_g——水在气相中的扩散系数，m^2/h，可由实验测定；

T——绝对温度，K。

由式（7-3）可以得到应用较多的相对吸湿速度系数：

$$K'_H = \frac{K_{H_1}}{K_{H_2}} = \frac{p_{g_1}}{p_{g_2}}\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{0.5} \tag{7-4}$$

任取某一状态（p_{g_1}，T_2）下的吸湿速度系数值，则可得到某一状态的相对值。例如，设硝酸铵在0℃的饱和湿空气（T_2=273K，p_{g_2}=0.62kPa）中的吸湿速度系数K_{H_2}为1，则

在 20℃的饱和湿空气（$T_2 = 293\text{K}$，$p_{g_1} = 2.36\text{kPa}$）中的相对吸湿速度系数为：

$$K'_{\text{H}} = K_{\text{H}_1} = \frac{2.36}{0.62} \times \left(\frac{293}{273}\right)^{0.5} = 3.96$$

由此得到硝酸铵在不同温度的饱和湿空气中的相对吸湿速度系数 K'_{H} 值见表 7-9。

表 7-9　硝酸铵的相对吸湿速度系数

t/℃	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
K'_{H}	1.00	1.44	2.03	2.86	3.96	5.40	7.30	9.75	12.9	17.0

表 7-10 给出了硝酸铵在不同的温、湿度条件下，经历不同时间（t_{H}）后的吸湿增量。

表 7-10　硝酸铵的吸湿增量

t/℃	φ_{a}/%	t_{H}/h			
		20	40	60	80
22	100		26	40	53
10	100		13	18	22.5
19.5	75	5	8	11	13.5

绝大部分盐类使硝酸铵的吸湿性增大（表 7-11），加入磷酸盐则使其吸湿性有所降低。例如，20℃时加入 1.2% 硝酸镁，可使硝酸铵的吸湿速度增加至 2.3 倍。纯硝酸铵 30℃时的吸湿点为 59.4%。

表 7-11　某些盐类与硝酸铵混合物的吸湿点（30℃）

混合盐（物质的量比 1∶1）	吸湿点/%	混合盐（物质的量比 1∶1）	吸湿点/%
硝酸铵 + 硝酸钠	46.3	硝酸铵 + 硝酸钾	59.4
硝酸铵 + 氯化钠	51.4	硝酸铵 + 氯化镁	34.0
硝酸铵 + 尿素	18.1	硝酸铵 + 氯化钠	56.0

C　结块性

结块性是指粉状或粒状物质失去松散状态，自然积聚形成密实物块的现象。硝酸铵堆放时易于结成坚硬的大块，是一种结块性强的物质。

硝酸铵结块是其自身特性决定的，其结块机理多用“盐桥”理论来解释。该理论的基本观点是硝酸铵在水中溶解的温度系数很大。硝酸铵吸湿以后，颗粒表面形成一层饱和水溶液膜，由于表面张力的作用，相邻颗粒间形成“液桥”。当外界温湿度减小时，“液桥”中溶解的硝酸铵析晶出来，形成所谓“盐桥”。正是这些“盐桥”将硝酸铵颗粒紧紧地连接成一体，形成密实的硬块。

硝酸铵的晶型变化，尤其是室温下发生的Ⅱ⇌Ⅳ的晶变，伴随有较大的体积改变和热效应，无疑是硝酸铵结块的促进因素。外部压力增加，可以使硝酸铵颗粒产生可塑性变形，更容易结块。

根据“盐桥”理论，影响硝酸铵结块的主要因素应该是温度、水分和晶变。实践证明了这一点。例如：多次跨越晶变点（32.3℃）的温度变化，硝酸铵结块严重；水分含量不大，不发生晶型变化时，一般不结块；水分含量小于 0.2% 时，即使温度变化较大，一般

也没有明显的结块现象。图 7-4 表示了硝酸铵结块强度和水分、温度之间的关系。

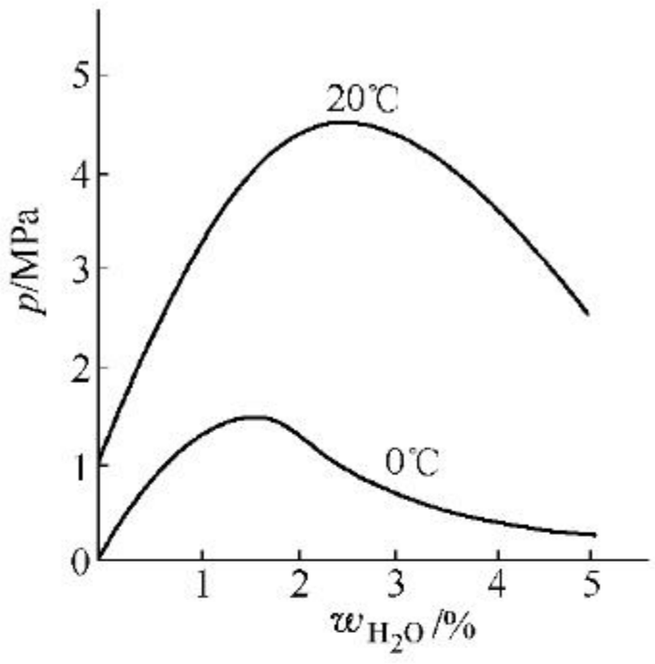


图 7-4　硝酸铵结块强度与水分、温度的关系

此外，硝酸铵的颗粒形状、颗粒细度、储存条件、外界压力等都对硝酸铵的结块强度有不同程度的影响。对于硝铵炸药来说，硝酸铵的结块性和吸湿性是极为不利的，不仅给其生产带来困难，而且直接影响产品的爆炸性能，甚至失去使用价值。因此应当设法改善这些不良性能。

7.1.1.2　化学性质

硝酸铵是一种氧化剂，能够和还原剂发生氧化还原反应。所以硝酸铵能够和某些金属进行反应，如铅、镍、锌、铜、镉等。有水存在时，反应加快。这些金属中，镉和铜与硝酸铵的作用最为明显。反应生成不稳定的亚硝酸盐。亚硝酸盐继续分解，增大了硝酸铵爆炸的可能性。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

硝酸铵不易与铝、锡等金属作用，所以在硝铵炸药的生产中多用铝制设备。

由于硝酸铵的氧化性，当其黏附于纸片、布、麻袋等纤维性物质时，在不太高的温度下就可能产生加速的氧化还原反应而引起自燃。实验结果说明：0.8% 石蜡涂覆的颗粒硝酸铵中夹有 0.8% 的纸屑时，150℃ 加热 16h 后燃烧；石蜡涂覆的颗粒硝酸铵（含水 0.7%）中混有 2.5% 纸屑时，132℃ 就可能发展为燃烧。另一资料报道：纸板包装的硝酸铵在 110℃ 左右能够发生自燃。甚至硝酸铵浸渍过的布 100℃ 时就会发生火灾。

硝酸铵是一种强酸弱碱盐，在水存在下略呈酸性，因此可以和碱或碱性盐进行复分解反应。如：

$$NH_4NO_3 + NaOH \longrightarrow NH_4OH + NaNO_3$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons H_2O + NH_3$$

硝酸铵不能和亚硝酸盐、氯酸盐混在一起，以免生成安定性差的亚硝酸铵和氯酸铵。另外，铬酸盐、重铬酸盐、氯化物、硫化物也能促使硝酸铵分解。

硝酸铵也能和强酸进行反应：硫酸能对硝酸铵的热分解产生催化作用。

$$2NH_4NO_3 + H_2SO_4(浓) \xrightarrow{\triangle} (NH_4)_2SO_4 + 2HNO_3\uparrow$$

7.1.1.3　爆炸性质

硝酸铵是一种钝感的弱爆炸性物质，其碰撞、摩擦、射击感度均为 0，常温下，硝酸铵是比较安全的，即使与少量木粉、油等接触，在有火星作用下：硝酸铵→吸热→熔化→分解→熄灭，不会自行燃烧。

7.1.1.4　硝酸铵及其混合物的热分解

A　硝酸铵的热分解

历史曾发生多次惨重的大量堆积硝酸铵的爆炸和燃烧事故，如 1847 年，美国得克萨斯港湾装满硝酸铵的轮船在准备运往法国时发生火灾引起爆炸，死亡 570 人。相隔 10 天，美国得克萨斯的西基海湾从法国布雷斯运来的硝酸铵肥料发生爆炸，几乎造成全城毁灭。国内 1993 年在深圳某化学品仓库发生火灾引起硝酸铵爆炸，由此说明硝酸铵具有爆炸性。

硝酸铵在稍微加热，甚至在常温下就能够进行分解。

$$NH_4NO_3 \longrightarrow NH_3 + HNO_3 \qquad \Delta H = -174.3kJ$$

但分解速度极其缓慢，只有在110℃以上时才可以观察到。大量堆积的硝酸铵，165℃时日分解量不超过1%（质量分数）。

温度介于185～270℃时，热分解的主要形式是：

$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O \qquad \Delta H = +36.80kJ$$

$$2NH_4NO_3 \longrightarrow 2N_2 + O_2 + 8H_2O \qquad \Delta H = +238.30kJ$$

400℃以上时，则依下列反应式以爆炸形式进行分解反应：

$$4NH_4NO_3 \longrightarrow 3N_2 + 2NO_2 + 8H_2O \qquad \Delta H = +408.0kJ$$

$$8NH_4NO_3 \longrightarrow 2NO_2 + 4NO + 5N_2 + 16H_2O \qquad \Delta H = +238.30kJ$$

后一反应式就是硝酸铵的爆炸反应式。

动力学研究的结果表明，硝酸铵在低温时（$t < 200℃$）的热分解有自行加速的特征，是自催化反应。温度提高以后，热分解符合一级反应规律，其反应常数见表7-12。

表7-12　硝酸铵热分解速度常数（k_d/min^{-1}）

t/℃	化学纯硝酸铵	含下列物质的硝酸铵		
		w（白云石）0.7%	w（磷化物）1.0%	w（硫酸铵）0.16%
180	0.286×10^4	1.0×10^4	0.661×10^4	0.187×10^4
200	1.72×10^4	5.12×10^4	4.38×10^4	1.15×10^4
225	1.38×10^5	3.29×10^5	3.76×10^5	9.15×10^4
250	8.70×10^5	1.77×10^6	2.63×10^6	5.95×10^5
275	4.51×10^6	8.12×10^6	1.55×10^7	3.28×10^6

有人提出低温时硝酸铵自催化热分解的机理如下：

$$NH_4NO_3 \underset{\triangle}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} NH_3 + HNO_3$$

$$4HNO_3 \overset{\triangle}{\rightleftharpoons} 4NO_2 + H_2O + O_2$$

$$2NO_2 \rightleftharpoons NO^+ NO_3^-$$

$$NH_3 + NO^+ NO_3^- \longrightarrow NH_2NO + H^+ + NO_3^-$$

$$NH_2NO \longrightarrow N_2 + H_2O$$

$$4NH_4NO_3 \longrightarrow 2HNO_3 + N_2 + 4H_2O \qquad \Delta H = 232.0kJ$$

硝酸铵在高温时热分解是二级反应和自催化反应，分解机理如下：

$$NH_4NO_3 \rightleftharpoons NH_3 + HNO_3$$

$$H^+ + NH_4NO_3 \rightleftharpoons NH_2NO_2 + H_3^+O$$

$$NH_2NO_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

根据硝酸铵低温热分解机理可以得到两点结论：

（1）硝酸铵自催化热分解的催化剂是水和二氧化氮，从表观上看则是水和硝酸。例

如，用升华制得的无水硝酸铵即使加热到300℃也不分解，但只要加入微量水，其分解温度就降至180℃；再如，硝酸可以大大加速硝酸铵的热分解。

（2）氨气是硝酸铵分解的阻化剂。氨气的积聚不但可以使第一步分解向左移动，而且氨气还能和硝酸、氧化氮发生剧烈反应，使其浓度降低，分解减缓：

$$5NH_3 + 3HNO_3 \xrightarrow{\text{气相}} 9H_2O + 4N_2$$

$$2NH_3 + 2NO_2 \xrightarrow{\text{气相}} NH_4NO_3 + H_2O$$

B　硝酸铵混合物的热分解

硝酸铵混合物的热分解可分为如下三类：

第一类是抑制剂，对热分解起减缓作用。这类物质受热时大多能释放出氨气，如尿素、乙酰胺、双氰二胺等；

第二类是促进剂，对热分解起促进作用。如氯化物、硫化物、某些无机酸及铜、锌等金属；

第三类对硝酸铵几乎不起作用。如硝酸钾、硝酸钠、硫酸钠及氧化铝等。

硝铵炸药生产中应值得注意的是某些有机物将加速硝酸铵的热分解。有人对常用的硝酸铵包装材料进行接触加热试验，结果在100～150℃范围内发生了2500多次硝酸铵的自燃。例如，将200g硝酸铵分别与亚麻、黄麻、纸板、木材、麦草等纤维性物质混合，在140℃时连续加热，测得其发生自燃的延滞期各自为：75min、68min、45min、4min。

淀粉、石蜡、沥青、焦油、直链烃、环烷烃等物质都能在很大程度上加速硝酸铵的热分解。表7-13列出了煤粉和木粉对热分解的影响情况。

表7-13　木粉和煤粉对硝酸铵热分解的影响

试　样	质量/g	分解温度/℃	完全分解时间/min	最低自燃/℃
硝酸铵	100	140	23	不自燃
硝酸铵91%、木粉9%	100	80	10.5	85
硝酸铵91%、煤粉9%	100	140	15	160

C　硝酸铵热分解的临界质量和诱导期

硝酸铵的热分解过程大致可以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，服从动力学规律。在加速期硝酸铵剧烈分解，同时放出大量热量和气体，有可能转为燃烧和爆炸。

根据静止热传导理论和硝酸铵的分解热效应，可以估算在某一温度下不同堆积形状的硝酸铵的量和对应的最大诱导期。表7-14列举了其中的部分数据。

表7-14　硝酸铵热分解的最大诱导期

t/℃	层状堆积		正六面体堆积（$2r \times r \times r$）		立方体堆积（$r \times r \times r$）		最大诱导期/d
	r/m	堆积质量/t	r/m	堆积质量/t	r/m	堆积质量/t	
55	23.4	431000	62.8	464000	79.2	485000	82
60	14.0	89700	37.2	96200	46.9	96500	14

高清PDF原创 www.gapdf.com

续表 7-14

t/℃	层状堆积		正六面体堆积（$2r \times r \times r$）		立方体堆积（$r \times r \times r$）		最大诱导期/d
	r/m	堆积质量/t	r/m	堆积质量/t	r/m	堆积质量/t	
70	5.8	5550	14.8	6000	18.6	6000	2.8
80	2.2	385	6.0	430	7.7	430	0.575
90	1.0	37	2.8	39	3.5	39	0.125
100	0.48	3.9	1.2	4.2	1.7	4.2	4.7min

注：堆积密度为 0.95g/cm^3。

7.1.2　木粉

适用的固体碳氢化合物很多，曾经得到过应用的物质（表 7-15）可以分为：木质素类，如木粉、树皮粉、谷糠粉等；炭素类，如煤粉、木炭粉等；淀粉类，如木薯粉、地瓜粉等；纤维素类，如棉纤维、亚麻纤维等。这些物质具有共同的特点：碳氢含量高、负氧平衡大；密度小，可调节爆炸体系的疏松程度；孔隙多，对体系有敏化作用——气泡敏化。由于木粉来源广泛、价格便宜，用它制得的炸药性能优良和稳定，因而在粉状硝铵炸药中普遍应用。

木粉在硝铵炸药中不仅是可燃剂，还是敏化剂。因为木粉轻质多孔，可减轻硝酸铵的结块倾向和结块强度，起到敏化和疏松作用。

表 7-15　常用的粉状可燃物

名　称	分子式或实验式	相对分子质量	Q_f/kJ·kg^{-1}	Q_c/kJ·kg^{-1}	OB/%
木　粉	$C_{39.7}H_{70.8}O_{28.8}$	1011	5673	19856	-137
煤　粉	$C_{55}H_{34}O_6$	790		28500	-245
淀　粉	$C_6H_{10}O_5$	162	7620	15782	-118.5
木　炭	C	12	0	32796	-267
糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	6452	16534	-112
棉子饼粉	$C_{44}H_{73}O_{17}N_9$	999		21754	-172
松树皮粉	$C_{15}H_{22}O_{10}$	362		19000	-137
麦秆粉	$C_{47}H_{75}O_{27}$	1071		21280	-156
亚麻屑	$C_{42.5}H_{61}O_{27}$	1033	5500	19870	-157
大麻屑	$C_{40.5}H_{70.3}O_{29.8}$	1033		20208	-158
硫黄粉	S	32	0	9210	-100

高清PDF原创 www.gqpdf.com

木粉的密度随材质和含水率而异，一般干木粉的密度约为 0.4～0.6g/cm^3，堆积密度约为 0.17～0.24g/cm^3。

木粉在 162℃炭化，275℃分解，600℃点燃。木粉的比热容约为 0.84kJ/(kg·K)，热导率约为 0.047～0.058W/(m·K)。

木粉具有一定的吸湿能力。从干燥角度考虑，木粉属于胶体的毛细管——多孔体。它具有细胞结构，由各种植物性细胞组成（图 7-5）。组成细胞的微粒表面具有吸收水分子的能力，因此，其表面包覆着一层极薄的水层。

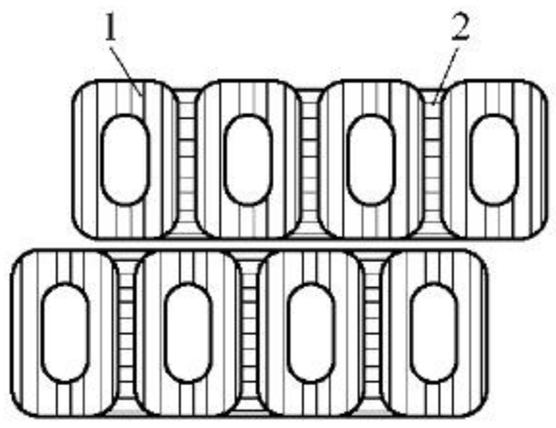


图 7-5　木材的细胞结构
1—吸附水；2—自由水

木材吸收的水分首先容纳在细胞腔内，这部分水称为自由水；而吸附于细胞壁内的水称为吸附水，亦称附着水，吸附水的量约 30%。在干燥过程中，吸附水是难以驱除的，而且随水分减少，微粒间毛细管尺寸缩小，水分保持性更好。因此木粉的干燥要求较高的温度、较长的时间和湿含量低的干燥介质。

木粉的质量要求为：

（1）外观。无肉眼可见杂质，无腐朽现象。

（2）灰分。灰分不大于 20%（干基）。

（3）色味。正常木粉的色味，不允许有炭化了的颗粒。

（4）水分。干燥前不大于 40%、干燥后不大于 6%。

（5）细度。粉碎前 80% 通过 850μm 筛孔，粉碎后 95% 通过 425μm 筛孔。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

7.1.3　燃料油

燃料油包覆在硝酸铵颗粒表面，可以防止硝酸铵颗粒间的直接接触，改善硝酸铵的不良特性。有人进行了这样的试验：将 2 号岩石硝铵炸药和铵木油炸药同时储存，6 个月后前者爆速降低了 11%、殉爆距离从 9cm 降至 5cm，炸药变硬；而后者爆速和殉爆距离几乎没有变化，炸药松软。

根据炸药爆炸的“热点”理论和表面反应机理，混合炸药中燃料油敏化作用的可能途径有：燃料油均匀地分散在氧化剂颗粒表面，增大了两者之间的接触面积和结合程度，利于爆炸反应的形成和加速；燃料油在硝酸铵颗粒表面的包覆，可能封闭形成微小气泡，利于“热点”形成；在受到外界能量作用时，燃料油在颗粒表面黏滞流动，产生极强烈的相对运动，提高在局部形成“热点”的可能性。

可以应用于硝铵炸药的燃料油很多，如矿物油、植物油等。其中尤以石蜡、松香、柴油应用最多。

7.1.3.1　石蜡

石蜡是石油炼制工业的产品，碳原子数 22～36，相对分子质量 360～540。它是多种碳氢化合物的混合物，主要成分是直链烷烃、支链烷烃、环烷烃和芳烃。产品按加工程度和纯度分为精、白、黄 3 个系列 18 个品种。它们的表现差别是颜色不同；精白蜡和白石蜡经过较深度的脱油和精制，因而色泽较白；黄石蜡仅仅过滤除去机械杂质，含油量较高，呈淡黄色。它们的主要质量标准见表 7-16。

从实际应用角度，人们更重视石蜡的使用性能。例如，作为炸药包装涂覆的防水层用石蜡，应该具有低的透湿性，较好的韧性和光泽；而用作炸药的可燃剂时，则注重其黏度、结晶性、可塑性和韧性等。一般说来，含油量多的石蜡韧性较好、黏度较大、可塑性强；而含油低的石蜡光泽好、硬度大、透湿性小。

表 7-16　我国石蜡系列的质量标准

品种及牌号		外　观	臭味	颜色安定性	熔点/℃	含油量/%
精白蜡	48 号	白色结晶	无	≥7	48	≤1.2
	50 号		无	≥7	50	≤1.2
	52 号		无	≥7	52	≤0.9
	54 号		无	≥7	54	≤0.8
	56 号		无	≥7	56	≤0.6
	58 号		无	≥7	58	≤0.6
白石蜡	48 号	白色结晶	无	≥7	48	≤2.3
	50 号		无	≥7	50	≤2.1
	52 号		无	≥7	52	≤1.8
	54 号		无	≥7	54	≤1.6
	56 号		无	≥7	56	≤1.4
	58 号		无	≥7	58	≤1.2
黄石蜡	48 号	黄色结晶	无		48	≤2.8
	50 号		无		50	≤2.5
	52 号		无		52	≤2.2
	54 号		无		54	≤2.0
	56 号		无		56	≤1.8
	58 号		无		58	≤1.6

高清PDF原创 www.gaodf.com

石蜡的比热容为 2.1kJ/(kg·K)，熔化热 242.8～255.4kJ/kg，热导率为 0.77×10^{-3} W/(m·K)，介电常数为 1.86～2.38。在石油产品中，石蜡的闪点和燃点都比较高，例如熔点为 59.3℃ 的精白蜡实测的闪点、燃点和自燃点分别为 222℃、258℃ 和 295℃。

硝铵炸药中石蜡的使用较多、作用不一，仅仅依靠改变石蜡的自身组成来满足这些不同的要求是不够的，所以常常在其中加入一些改性物质或添加剂来改善其使用性能。如加入 0.50%～5% 的低分子聚乙烯可提高石蜡硬度、滴点和黏度，改善密封强度和黏结性；添加地蜡或蜂蜡能改善石蜡的晶体结构，加入 0.5% 地蜡就使石蜡结晶显著变细，加入 5%～30% 时石蜡的熔点升高、硬度和韧性增强。

7.1.3.2　松香

以富含松脂的松树为原料，通过不同的加工方式得到的非挥发性的天然树脂称为松香。松香是一种浅黄色到红棕色，透明，具有热塑性的玻璃体物质。

松香是一种具有多种成分的混合物，其成分因松树种类不同而略有差异，主要由树脂酸组成，另有少量脂肪酸和中性物质。在一般的松香中，树脂酸的含量为 85.6%～88.7%，脂肪酸含量为 2.5%～5.4%，中性物质的含量为 5.2%～7.6%。

松香由多种树脂酸组成，其化学性质决定于树脂酸所能产生的各种反应。树脂酸分子具有两个化学反应中心，即双键和羧基。由于树脂酸的双键反应和羧基反应，使松香易于异构化，对空气的氧化作用比较敏感，并具有加成、歧化、氢化、聚合、氨解、酯化、成

盐、脱羧等反应。利用这些反应，可以将松香加以改性，制成一系列的改性松香，提高松香的使用价值。如利用歧化反应，可生产歧化松香；利用聚合反应，可生产聚合松香；利用氢化反应，可生产氢化松香；利用加成反应，可生产出马来松香。这些松香的改性产品，性质稳定，在各种工业中的应用更为广泛。

按原料来源和加工方法的不同，松香可分为：脂松香、木松香、浮油松香。

（1）脂松香。使用采割的形式收集松脂再加工提炼而成的松香称为脂松香。其特点是对松树能连续采割，有利于资源的充分利用。我国松脂资源丰富，是脂松香产量最大的国家，脂松香产量在相当长时间内仍会保持35万t以上。所以，估计今后20~30年内，世界脂松香年产量仍可保持在65~70万t。

（2）木松香。木松香是将松树根或树干切碎，用溶剂浸提出树脂，经加工提炼出来的松香。主要产于美国，原料依赖于该国东南部的原始松林，现在由于森林资源减少，导致木松香原料短缺，产量由1950年31.6万t，降至目前2万t。前苏联也生产木松香，由于资源减少，产量也急剧下降。估计世界现在木松香产量只占松香总量5%以下。

（3）浮油松香。浮油松香来自木材制浆造纸工业，由硫酸盐制浆中回收的黑液加工而得，原来在性能上不如脂松香，后来由于质量不断提高，如今各项性能已接近于脂松香。由于造纸所用松木比例减少，降低了浮油分馏所得松香产率（从27%降至21%），所以近年来虽然粗浮油分馏能力增加，但是浮油松香产量仍只保持相对稳定，约占松香总量30%~35%。

松香是黄色脆性固体，不溶于水，溶于有机溶剂，其一般物理特性见表7-17。

表7-17　松香一般物理性质

项　目	指　标	项　目	指　标
外　观	黄色脆性固体	熔解热/kJ·kg^{-1}	66.11
色　泽	淡黄色至红色	熔化松香膨胀系数/℃	0.00055
溶解性	不溶于水，溶于有机溶剂	热值/kJ·kg^{-1}	37965.62~38371.46
软化温度/℃	72~80	沸点（49.033Pa，5mmHg）/℃	250
相对密度	1.070~1.085	热导率/W·（m·K）$^{-1}$	12.78
平均比热容（20~245℃）/kJ·（kg·℃）$^{-1}$	2.26	雾状粉尘燃点/℃	130
		闪点/℃	216

松香作为炸药中的复合油相，与石蜡混合，可增强石蜡硬度和光泽的作用，提高硝铵炸药复合油相的熔点，因而能有效地提高硝铵炸药的起爆感度。一般加入量为复合油相含量的10%~30%。

7.1.3.3　柴油

长期使用说明，柴油是制作铵油炸药最好的燃料油，其中轻柴油最为合适。这是因为：

（1）轻柴油来源丰富，运输和使用安全，便于储存。

（2）黏度介于重油和煤油之间，易被硝酸铵均匀地吸收。

（3）柴油热值很高，约41.8MJ/L，有利于提高炸药的爆炸能量。

（4）柴油的挥发性比煤油低、闪点高，使用安全，产品性能稳定。

高清PDF真的 gaopdf.com

一般以 $C_{13}H_{20}$ 或 $C_{16}H_{32}$ 表示柴油分子式。实际上还含有少量的氧（含量仅0.5%）。氧平衡为 - 327%（以 $C_{13}H_{20}$）或 - 343%（以 $C_{16}H_{32}$ 计）。

用柴油制作铵油炸药时应该注意：柴油在低温时易凝固或冻结，给生产和使用带来一定困难。所以选用柴油时要根据生产、储存、运输和使用的条件来确定使用柴油的型号。通常在低温寒冷地区（季节）采用黏度小的冬季用柴油，或者采用柴油和煤油的混合油；从安全角度考虑，要求柴油具有较高的闪点，尤其在室内制造时更应该注意这一点。一般规定在50℃以上，有些国家要求达到85～95℃；为了防止柴油挥发而影响产品的爆炸性能，对需要长期储存的炸药要求柴油黏度大、挥发性低。

表7-18给出了制造铵油炸药的各种牌号的柴油质量标准。

表7-18　柴油牌号和质量标准

项　目	轻　柴　油					重　柴　油		
	+10号	0号	-10号	-20号	-30号	1号	2号	3号
十六烷值/%	≥50	≥50	≥50	≥45	≥43			
灰分/%	≤0.25	≤0.25	≤0.25	≤0.25	≤0.25	≤0.04	≤0.06	≤0.08
机械杂质/%	无	无	无	无	无	≤0.1	≤0.1	≤0.5
水分/%	痕迹	痕迹	痕迹	痕迹	无	≤0.5	≤1.0	≤1.5
闪点/℃	≥65	≥65	≥65	≥65	≥50	≥65	≥65	≥65
凝固点/℃	≥10	≥0	≥-10	≥-20	≥-35	≥10	≥20	≥30

7.2　硝铵炸药混合原理与技术

在物理作用、化学作用或机械化学力作用下，两种或两种以上物料降低非均匀性的操作和过程称为混合。在物理作用、化学作用或机械化学力作用下，两种或两种以上物料均匀分散而得到爆炸性混合物的操作和过程称为爆炸品的混合。如果这种爆炸性混合物用于硝铵炸药，则称为硝铵炸药的混合。其中的物料可以是固体、液体或气体，也可以是单相、两相或多相（三相）。

混合通常被认为是一种简单的操作，这是相对化学反应伴有热量变化、物质变化等复杂过程而言。实际上这是一种误解，混合不仅涉及面宽、应用面广，化工、食品、制药、造纸、建材、橡胶、塑料、肥料等各方面都存在混合操作，而且在很多情况下这是一个核心过程，甚至是唯一操作，是决定产品质量的关键程序。尤其在混合过程中的传热传质、混合原理、混合装置、过程控制、连续混合、危险程度等都是相当复杂和难以描述的。在很多情况下，表观的质量掩盖了混合过程中的许多不足，以致人们难以察觉，但这足以引起我们的重视。

硝铵炸药由于含有氧化剂、可燃剂、敏化剂和功能添加剂，组分较多，如果这些组分混合均匀，硝铵炸药进行爆轰反应时，反应速度快，反应发生完全，有利于提高硝铵炸药的爆炸性能和作用效果。决定硝铵炸药混合均匀性的生产工序是粉碎和混合，产品的细度和混合程度直接影响着硝铵炸药最终的爆炸性能。

混合是利用混合装置使性质或形态不同、呈分区状态的物料达到随机分布的均匀状态。混合可分为固相混合、液相混合、气液混合和固液混合。工业炸药生产中固相混合、

液相混合和固液混合最为常见。粉碎和混合作为两个常见的操作在硝铵炸药生产中直接影响着产品质量和性能，因而越来越不容忽视。对于混合的方法及设备的研究日趋活跃，目前在超细粉碎技术、细度测定、高精度混合等方面均有很大进展，硝铵炸药生产过程中应当应用这些新技术。

7.2.1　混合的基本原理

硝铵炸药生产中最常用的混合是固相混合、固液混合和液相混合。固相混合多指不同粉粒的混合。粉粒不同，或物性不同，或形状、大小不同，或颜色不同，简单堆放在一起会呈现分区或分层随机分布，克服物料分层趋势，最终使任一空间位置上的每种物料的比例均等于该物料的配料比时，即达到混合均匀的目的。

液相混合是指液体物料的混合。液体物料可以是某物料的溶液、悬浮液、熔融液。事实上，化工生产中许多化学反应过程均离不开液相混合操作。液相混合视其所用装置的不同，其工作原理也不同。例如用搅拌器进行液相混合，是利用搅拌器的推动和剪切作用，加上器壁效应，使液体产生大的流动和小的旋涡及湍动，促使液体混合均匀。静态混合器是利用混合通道内多个交叉片，按几何形状将流体剪切而使其裂开再合并，这样反复多次直至混合均匀。

混合操作的目的是要得到均匀的混合体。混合产物的均匀度如何，是否达到要求，混合效率的高低如何，这些均需通过混合程度的检测才能了解。

对于固相混合，在不同空间位置取得的样品，其粉粒组成越接近则说明混合越接近均匀。根据此道理，可选用物料中一个比较重要或比较易于检测的组分作为标志物，在混合设备的不同部位设取样口，分别检测所取样品中标志物的含量，则混合度即可按式（7-5）求出。

$$M = \frac{N_a}{N_b} \times 100\% \tag{7-5}$$

式中　M——混合度；

N_a——所取多个样品中标志物的最小含量；

N_b——所取多个样品中标志物的最大含量。

除了混合度外，还要有一个说明取样量大小的数值才能表达清楚某一混合操作的效果。因为混合度计算中，取样量越小精度越高；同一混合度的混合操作，取样量小的比取样量大的更均匀。所以，用设备均匀度 U 表示取样量的大小。

$$U = \frac{A}{W} \times 10^{-6} \tag{7-6}$$

式中　A——取样质量，g；

W——混合物总质量，t。

均匀度 U 定为四级：一级，$U \leqslant 1 \times 10^{-6}$；二级，$1 \times 10^{-6} < U \leqslant 1 \times 10^{-5}$；三级，$1 \times 10^{-5} < U \leqslant 1 \times 10^{-4}$；四级，$1 \times 10^{-4} < U \leqslant 1 \times 10^{-3}$。混合度 M、均匀度 U 和混合时间这3个参数相结合，方能表达混合操作的效果和混合机械的效率。例如，某一混合操作将400kg物料A和600kg物料B进行混合，混合3min后，从不同部位的3个取样点分别取样

20g，经检测，A 物料质量分别为 7.80g、8.05g、8.32g，则代入式（7-6）均匀度为：

$$U = \frac{20}{(400 + 600) \times 10^3} = 2 \times 10^{-5}$$

代入式（7-5）混合度为：

$$M = \frac{7.8}{8.32} \times 100\% = 93.75\%$$

则此混合操作的结果应为：在 3min 内按三级均匀度达到的混合度为 93.75%。

对于液相混合，因为溶液的混合较容易，若采用搅拌机混合，几分钟内即可混匀，且混合均匀程度达到分子水平，所以很少需要进行检测。非均相液体的混合，如悬浮液、乳液混合均匀较难，其混合效果的检测可按固相混合检测的方法处理，即在混合设备不同部位设取样口进行某组分的测定，或根据悬浮液、乳液的性状特点，参考乳化、分散的原理与技术进行检测。

7.2.2　混合的方法与设备

高清PDF原创 www.gqpdf.com

7.2.2.1　固相混合

固相混合是指粉粒体的混合。用于固相混合的设备有很多，大致可分为容器旋转型、容器固定型、气流混合型和其他特殊类型混合器等种类。

A　容器旋转型混合机

容器旋转型混合机的容器有大有小，有各种形状，如双圆锥筒、单圆锥筒、六角形筒、荸荠形筒、V 形双筒和最常见的圆柱形筒。圆柱形筒还有卧式和立式之分。圆筒内有装抄板的，有装螺旋叶片的，也有不装而为空筒的。随着容器的旋转，机内的物料同时运动，达到混合的目的。容器可装设夹套，以便进行冷却或加热。对于黏附性大、易凝结的物料，还可同时装入钢珠（与球磨机相似）或装设挡板等以强化搅动。一般装填系数为 30% ~50%，均为间歇操作。混合机的容器转速应适当。转速过小，物料仅靠摩擦力被提升而使水平面倾斜，则无法翻动；转速过大，产生的离心力超过重力时，物料将随着筒壁旋转，则无法进行混合，因而要使转速掌握在离心力足够大但又不超过重力的范围内。当装料系数为 30% 时，圆筒的最佳转速可用下面的经验式作近似计算。

$$n = \frac{32}{\sqrt{D}} \tag{7-7}$$

式中　n——转速，r/min；

D——筒体内径，m。

容器旋转型混合机的结构简单，易于清扫，适于多品种小批量生产，对于物性差异不大而流动性较好的物料混合效果好。缺点是当混合机容量大时要求设备的基础牢固，启动功率大，定位停车较困难，进出料粉尘较大。

B　容器固定型混合机

容器固定型混合机的容器是固定不转动的，但里面装有螺旋搅拌器，用以翻转搅拌物料来实现混合。这种混合机形式有如下几种：

（1）立式螺旋混合机。筒体为锥底圆柱形，中心装螺旋搅拌器。

（2）单锥螺旋混合机。筒体为圆锥体，一条或对称的两条螺旋搅拌器平行于锥壁而斜插入底部，螺旋搅拌器一边自转，一边公转。

（3）双锥螺旋混合机。容器内有两个圆锥体，呈 W 形，向同一侧倾斜的两条搅拌器在两个锥体中同时自转和公转。

（4）卧式单轴螺旋混合机。水平放置的圆筒，其中心轴上的搅拌桨叶不停地转动以翻搅物料。

（5）卧式复轴式螺旋混合机。平卧的圆筒体内两条平行的搅拌轴同时转动，每条轴上的桨叶交错安置。其横断面如图 7-6 所示。

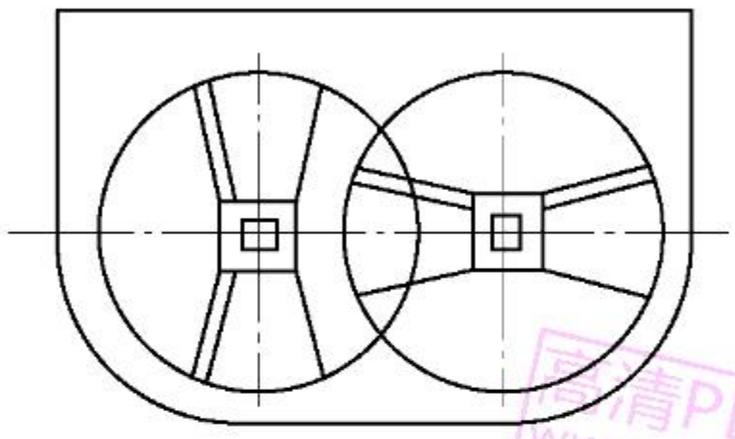


图 7-6　复轴式螺旋混合机横断面示意图

分析上述各种形式的混合机，从中可以看出，锥形混合机是一种新发展的高效混合机，适用于绝大多数的粉状物料。它采用的螺旋一般是提升式的，物料在搅拌螺旋的自转作用下向上翻滚，同时又在公转的作用下做圆周运动，能在短时间内使物料得到充分混合。在使用锥形混合器之前，首先，应做一些简单的实验，找出混合某一物料的最佳转速，使混合所用的时间最短。其次，应注意锥底出料口是否会发生所谓“搭桥”现象而使排料困难。

C　气流混合器

气流混合器是利用气流的力量带动粉粒运动来实现混合的。混合器用真空泵抽吸，使容器内外有足够的压差，空气便被高速吸进混合器，物料受这股气流的作用而上下翻腾。气流混合器有内循环和外循环两种类型，如图 7-7 所示。这种混合器无粉尘外流，但物料粒度和密度差别较大时无法均匀混合，且动力消耗和物料磨损均较严重，故应用范围受到限制。

除上述三类固相混合器外，还有少数特殊类型的混合器，如振动式混合器（硫化床）、转盘型混合器等，它们各具特点，时有应用。

7.2.2.2　液相混合

液相混合的物料可以是溶液、悬浮液、乳液或熔融态液体。常用的混合器为搅拌混合器和静态混合器。

A　搅拌混合器

搅拌混合是化工生产中最常见的一种操作，釜式反应器的搅拌混合即为一例。搅拌混合器所用的搅拌器有多种形式，如桨式、推进式、涡轮式、框式等。

B　静态混合器

静态混合主要通过液流在交叉通道多次分流来实现。通道外壳往往是各种大小的圆管，里面的混合单元有多种结构，如波纹板组合和金属板扭成的螺旋形等。静态混合器具有能耗低、传动部件少、

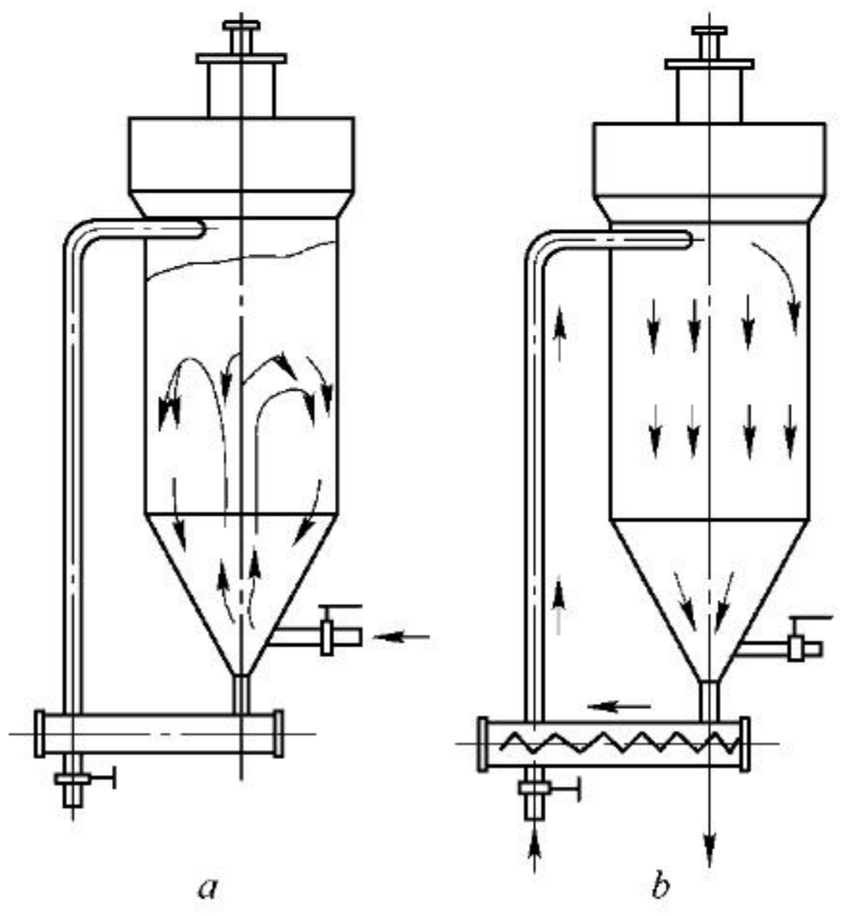


图 7-7　气流混合器结构示意图

a—内循环式；*b*—外循环式

结构简单、能连续生产等优点。好的静态混合器可在很短的管道内完成混合，流量和黏度改变均不影响效果，拆装清洗方便。静态混合器不仅可混合液体，也可混合气体、气液两相物料等。它正得到越来越广泛的应用。

综上所述，我国目前硝铵炸药生产中的粉碎和混合相关的基础理论、技术及设备装置的研究不够，粉碎和混合的设备装置比较陈旧、单一，特别是粉状硝铵炸药的原料粉碎仅使用凸轮粉碎机或锤式粉碎机，而混合设备仅使用轮碾机、螺旋混合机和单、双螺旋机等。因此，应在进行硝铵炸药的工艺与配方研究的同时，注重用于粉状硝铵炸药生产的粉碎和混合设备装置的应用开发，促进硝铵炸药生产技术整体水平和产品质量的提高。

7.3　硝铵炸药混合过程的传质和传热

7.3.1　混合过程的传质

高清PDF原创 www.gqpdf.com

当两个组成不同的物质相互接触时，可能有一个组分或几个组分由一相传到另一相，这种现象称为相间质量传递，简称传质；在没有外界机械搅拌作用下，仅仅由于分子自身的运动而在单一相内产生的质量传递，称为扩散。从物理概念上来讲，传质与扩散都是指在分子尺度上所发生的物质传递现象，两者之间没有本质的区别。

传质的推动力是化学势能差，包括浓度差、温度差、压力差等，其中最常见的传质过程都是由于浓度差而引起的。推动力的大小取决于化学势能差，可用式（7-8）表示传质速率的快慢。

$$\text{传质速率} = \frac{\text{传质推动力}}{\text{传质阻力}} \tag{7-8}$$

若仅仅考虑浓度差，用传质系数的倒数表示传质阻力，则用式（7-9）表示传质速率。

$$\text{传质速率} = \text{传质系数} \times \text{浓度差} \tag{7-9}$$

物质有三相，气相、液相和固相。对于两相接触的情况应该有 6 种组合。实际情况是：气体永远是完全互溶的，固体与固体之间或固体内部的传质接近于零。因此，气-液、气-固、液-固和液-液之间的传质才有实际意义。

对于硝铵炸药来说，液-固和液-液之间的传质与扩散是经常发生的。例如，固相硝酸铵分子进入液态水中称为硝酸铵的溶解；液态硝酸铵溶液中的硝酸铵分子与硝酸铵固体接触时，通过分子扩散而沉析在硝酸铵固体表面，并使其长大，这就是硝酸铵的结晶；液态的燃料油分子，借助于表面活性剂作用沉析在硝酸铵固体表面，这就是燃料油被硝酸铵吸附；至于空气中的水分子与硝酸铵固体表面的吸附与解吸，则是工业生产中不希望的传质过程，硝酸铵溶液与燃料油之间的乳化、燃料油各组分之间的扩散与溶解等都属于传质与扩散过程。

7.3.1.1　硝酸铵的溶解与结晶

硝酸铵是硝铵炸药最主要的原材料。乳化炸药是用硝酸铵水溶液与燃料油乳化制得，膨化硝铵炸药是在硝酸铵水溶液中采用重结晶方法制得，所以硝酸铵的溶解与结晶是硝铵炸药制造的重要过程。

硝酸铵和水都是强极性物质，它们之间无论液-液接触，还是固-液接触，都易于进行分子间扩散。也就是说，水分子可以快速地借助于分子间作用力向硝酸铵固体的内外表面

渗透，硝酸铵分子也可以快速地向水介质中运动。在固液相的界面上形成一层饱和溶液膜，设其浓度为 c_1。如果液相中硝酸铵的浓度为 c_2，那么在 $c_1 > c_2$ 时，硝酸铵分子向液相中扩散，于是硝酸铵溶解；在 $c_1 < c_2$ 时，液相中的硝酸铵分子向液膜运动，形成过饱和溶液，多余的分子从液膜中析出，于是硝酸铵结晶。

硝酸铵的溶解与结晶都是简单的物理过程，可以用以下两个方程式来表示它们的溶解速度和结晶速度：

$$V_S = K_S A(c_1 - c_2) \tag{7-10}$$

$$V_C = K_C A(c_1 - c_2) \tag{7-11}$$

式中　V_S，V_C——分别为硝酸铵的溶解、结晶速度，kg/s；

K_S，K_C——分别为硝酸铵溶解、结晶的传质系数，m/s；

A——硝酸铵溶解或结晶的固液相界面积，m^2；

c_1，c_2——分别为相界面上溶液膜浓度和溶液中浓度，kg/m^3。

应该说明，方程式（7-10）和式（7-11）中的各个因素都是变量，它们在溶解或结晶过程中都是动态变化的。例如，随着溶解的进行，硝酸铵粒子的表面不断减小，固液相界面减少；随着结晶的进行，溶液中硝酸铵浓度的不断降低，结晶的推动力（$c_1 - c_2$）越来越小等。

溶解和结晶过程的传质系数更是一个易于变化的量。它取决于物料特性，如物料密度、溶液黏度、温度、扩散系数、颗粒形状、颗粒尺寸等；它还取决于容器或设备特性，如容器的形状、结构和尺寸，搅拌装置的结构、尺寸和间隙等；它还受相互作用的影响，如粒子悬浮状态、相对运动速度、温度、压力等。所以 K_C 和 K_S 是一个难以确定的量，一般可以用实验的方法进行反复测试，获得相对准确的经验数值。

常用的传质系数是测定已知颗粒表面积或颗粒尺寸的总溶解时间，利用公式（7-12）估算出该条件下的积分传质系数 K

$$K = 3\rho_s / \tau_s A_0(c_0 - c_\infty) \tag{7-12}$$

式中　ρ_s——被测颗粒的表观密度，kg/m^3；

τ_s—— 总溶解时间，s；

A_0——颗粒初始比表面积，m^2/kg；

c_0，c_∞——分别为溶液初始浓度、溶解后浓度，kg/m^3。

大量实验表明，搅拌作用极大地强化传质过程。在带有搅拌装置的反应器中，硝酸铵溶解与结晶的传质系数 K 和搅拌器转速 N 有直接关系：

$$K \propto N^a \tag{7-13}$$

式（7-13）中，a 的数值在 0～1.4 之间。当 $a \to 0$ 时，属于非扩散控制过程；当 a 大于 1.0 时，属于控制过程。当由 $N \to 0$ 增至 $N \to$ 1.4 时，实验得到了如图 7-8 所示的结果。

图 7-8 表明，当搅拌速度 N 小于悬浮状态临界转动速度 N_{JS} 时，随着 N 的增加，液相与

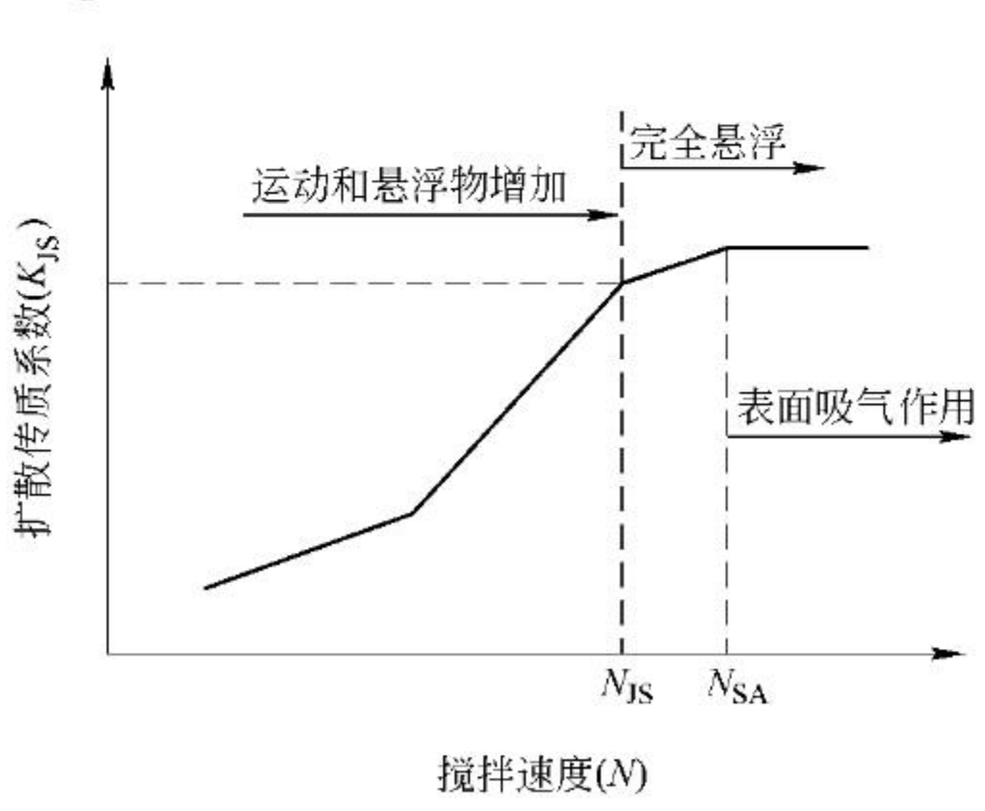


图 7-8　搅拌速度与传质系数的关系曲线

固相接触表面增大，两相速度差增大，K 值因此而迅速增加；而当 $N > N_{JS}$ 时，K 值的增加要缓慢得多；当转速超过某一速度 N_{SA} 时，表面吸气作用开始发生，而且越来越大，颗粒部分或全部表面被挟裹的空气覆盖，这时 K 值变化越来越小。这就说明，实际生产中较佳的转速范围应是 $N_{JS} < K < N_{SA}$。这就是硝酸铵溶解时，搅拌速度选择的基本依据。

7.3.1.2　硝酸铵对燃料油的吸附和浸润

严格地说，硝酸铵对燃料油的吸附和浸润不属于传质范围的问题，因为它们的行为仅仅发生在界面上，是一个物理化学的问题。但它们的本质是相似的，都是由于分子间作用而发生的分子运动现象。

硝铵炸药混制的主要过程是硝酸铵和燃料油之间的相互作用。例如，乳化炸药是硝酸铵水溶液与燃料油在机械作用下充分互相分散和包覆的混合物；铵油炸药是固体硝酸铵对燃料油吸附与浸润的混合物等。

吸附和润湿的本质是分子间力，包括范德华力和静电引力，它们是由作用物与被作用物之间的分子作用力而形成的物理现象。所以只有性质相似的物质它们的吸附和浸润才是自发的和牢固的，否则是不稳定的。

硝酸铵是一种能够被水润湿的强极性物质，属于亲水性物质；燃料油是由多种有机碳氢化合物组成的混合物，是一类不能被水润湿的非极性或弱极性物质，属于憎水性物质。从化学意义上来说，这两者之间不能互相作用或难以互相作用，所以硝酸铵难以吸附燃料油，燃料油也难以在硝酸铵粒子表面或硝酸铵水溶液界面上润湿和铺展，它们存在着自发分离的倾向。它们之间的结合必须借助于一个“桥梁”——表面活性剂。

表面活性剂是一种具有亲水基团和憎水基团的两性化合物。它们的极性基团可以与极性的硝酸铵分子作用，它们的非极性基团则可以与非极性的燃料油作用，共同作用的结果使两种性质不同的物质可以相互吸附、润湿和结合，形成稳定的混合物。

硝酸铵与燃料油之间的吸附和润湿作用的强度首先取决于表面活性剂的结构。根据“相似相溶”原理，表面活性剂极性基团的极性越大越有利于硝酸铵的结合；表面活性剂的非极性基团的结构与燃料油分子结构越接近，与燃料油的作用力越大。相似相溶是表面活性剂选择的主要依据。

硝酸铵与燃料油之间的吸附和润湿作用强度同时取决于硝酸铵的表面特性和燃料油的表面张力。固体物料的表面总是不光滑、不平整的，总是存在着许多凸出部分和凹入部分。从化学观点来看，物质内部的分子各向受力是均匀的，综合作用力为零；而物质表面的分子内外受力不平衡，化学作用不饱和，它们具有很大的活性。在固体物料不光滑的部位，这种不饱和度更大，它们的化学性更活泼。所以硝酸铵的表面积大、表面不平整极有利于燃料油在其上的吸附和润湿。实验测得吸附量和吸附速度均与物料的表面积成正比关系，即 $Q_{吸} \propto A$，$k_{吸} \propto A$。

多微孔性的固体物料对吸附是有益的。这不仅因为表面积增大，更主要的是微孔内表面上硝酸铵分子的活泼性在圆柱形的微小空间内形成了“体积力场”，对燃料油产生了更大的吸附力，这就是毛细现象。大量微细孔的存在可以以几何级数增大吸附和润湿作用。

液体的表面张力表征物质内部分子间作用力的大小，它对吸附和润湿的影响很大。对燃料油来说，表面张力降低，燃料油分子间作用力小，对铺展和渗透有利，但是在这种情况下硝酸铵对燃料油的吸附作用降低。表面张力与温度直接相关，温度升高，表面张力降

低。式（7-14）表征了它们之间的关系。

$$\sigma = a(T_C - T) \tag{7-14}$$

式中　σ——温度 T 时的表面张力，N/cm^2；

T_C——表面张力为零时的临界温度，K；

T——测试温度，K。

综上所述，增大硝酸铵的表面积，增加孔隙率，有利于燃料油的混合与稳定；提高混合温度可提高混合均匀性，而降低储存温度可以提高混合体系的稳定性。

7.3.2　混合过程的传热

热量传递是许多混合物制备必不可少的外界条件，对于硝铵炸药混合更是关键的控制因素。原因是很明显的，它不仅在相当的程度上影响产品质量，而且直接关系到生产的安全性。

硝铵炸药生产过程中的热量传递和传热设备都是比较简单、比较经典的。无论是加热还是冷却，多采用夹套或盘管的间接传热方式，蒸汽是普遍的热源。

7.3.2.1　直接传热具有更佳的传热效果

传热可以分为直接传热和间接传热两种方式。加热介质与被加热物质直接接触，在两相界面上发生热交换，这种方式称为直接加热；加热介质通过容器壁将热量传递给被加热物质，热交换发生在两相或多相界面上，这种方式称为间接加热。在硝铵炸药生产中气流干燥硝酸铵、烟道气干燥木粉等操作过程的加热属于直接加热；轮碾机加热干燥、加热混合，物料螺旋降温等操作过程的加热属于间接加热。

根据传热理论，直接加热比间接加热在以下几个方面有明显优势：传热效率高，传热面积大，热量损失少等。因为直接加热多在悬浮和运动状态中进行，这时加热介质与被加热物质相对运动速度大，相界面膜的厚度趋近于零，界面上的热阻趋近于零，于是传热系数大、传热速度快。直接加热方式可在几分钟，甚至几秒钟的时间内使物料达到预期的温度；物料与加热介质直接接触，大大增加了接触面积，根据传热基本定律 $Q = KA\Delta t$，传热量与传热面积成正比，必然使传热速度提高；直接加热时，热传导、热对流、热扩散三种方式都对被加热物料起传热作用，而间接加热时则只有热传导；物料运动和物料与加热介质之间的相对运动，必然对物料有摩擦、剪切和碰撞等作用，这易造成物料破碎，破碎后的新生表面具有更大的传热活性。总之，直接加热比间接加热具有更显著的加热效果，在硝铵炸药混合生产中应优先考虑这一方式。顺便提一下，直接冷却同样比间接冷却效果显著。

7.3.2.2　蒸汽冷凝潜热应该充分利用

蒸汽是一种普通应用的热源，应该注意的是蒸汽的冷凝潜热比蒸汽降温放出的热量大得多。例如，1kg 温度为 100℃ 的水蒸气变为 1kg 温度为 100℃ 的水可以放出 2257kJ 的热量，而 1kg150℃ 的水蒸气温度降至 100℃ 时仅仅放出 77kJ 的热量。这么大的蒸汽冷凝潜热我们必须充分利用，在工业上行之有效的方法是安装疏水器。

可以设想，将水蒸气直接定量作用于硝酸铵来制备硝酸铵溶液，这种工艺方式有两个最大的优点：硝酸铵与水蒸气直接接触，传热效果好和冷凝潜热得到充分应用。硝酸铵溶

解需要吸收大量的热，在一般的传热设备中这一过程需要较长时间。而且间接传热必然损失大量热量，有相当比例的蒸汽以气体形式排出。硝酸铵与水具有极强的亲和力，水分子的直接作用可以加快溶解、加快冷凝，以至溶解过程可以在几十秒至几分钟之内完成。

7.3.2.3　传热过程需防止水分子的侵入

硝酸铵是一种吸湿性很强的物质，作为硝铵炸药的主要原材料，在混合和生产过程中，尤其在直接传热的冷却过程中要特别注意。因为随着加热介质温度的降低，相对湿度增大。如果相对湿度高于硝酸铵的吸湿点，硝酸铵的吸湿就是自发的了。硝铵炸药吸湿以后爆炸性能明显降低，甚至结块和拒爆。

7.3.2.4　混合死角和底料是传热的阻力

在带有搅拌装置的传热和混合设备中（例如轮碾机），往往有刮板不能作用的部位，造成物料的长时间滞留或堆积。在拐角处形成死角，在平板间隙处形成底料。金属的热导率较大，一般为 16.7 ~ 388.9W/(m · K)，而无机物料和有机物料的热导率都很小，一般为 0.028 ~ 1.111W/(m · K)。传热系数与热导率成正比关系，热导率小，传热系数降低。大量无机物和有机物的死角和底料必然形成热阻，使传热难以进行。

此外，底料和死角还易于吸收热量，使局部温度提高，这是安全生产的重要隐患。因此，硝铵炸药生产中应尽量防止和避免死角、底料的形成。

7.4　粉状铵梯炸药

7.4.1　粉状铵梯炸药的品种、配方和性能

粉状铵梯炸药在 20 世纪 50 年代至 21 世纪初是我国主要硝铵炸药品种之一，至 20 世纪 80 年代占我国工业炸药产量的 70% 以上，由于产品中含有 TNT 成分，生产有毒有害，且严重污染环境，至 20 世纪 90 年代有人将硝酸铵表面有机改性后，加入燃料油代替部分 TNT 后，使炸药中的 TNT 含量从 12% 减少至 4% 以下，但终因 TNT 的存在不能从根本上改变炸药的毒性和有害性，至 2008 年，该炸药已基本停止生产，目前仅有铵梯震源药柱仍保留此产品。作为炸药的历史，有必要介绍一下铵梯炸药的品种和性能。

7.4.1.1　岩石铵梯炸药

适合在中硬岩石爆破中使用的铵梯炸药称为岩石铵梯炸药，俗称岩石炸药。根据不同使用场合的要求，岩石炸药制成具有抗水性能和不具有抗水性能两类，其主要品种和性能见表 7-19。高威力铵梯炸药（表 7-20）过去经常在坚硬岩石爆破作业中使用。

表 7-19　部分岩石炸药的配方和性能

成分和性能	1 号岩石硝铵炸药	2 号岩石硝铵炸药	2 号抗水岩石硝铵炸药	3 号抗水岩石硝铵炸药	4 号抗水岩石硝铵炸药	新 2 号岩石硝铵炸药
硝酸铵/%	82 ±1.5	85 ±1.5	84 ±1.5	86 ±1.5	81.2 ±1.5	88 ±1.5
梯恩梯/%	14 ±1.0	11 ±1.0	11 ±1.0	7 ±1.0	18 ±1.0	7 ±1.0
木粉/%	4 ±0.5	4 ±0.5	4.2 ±0.5	6 ±0.5		3 ±0.5
沥青/%			0.4 ±0.1	0.5 ±0.1	0.4 ±0.1	

高清PDF原创 www.gaodf.com

续表 7-19

成分和性能	1 号岩石硝铵炸药	2 号岩石硝铵炸药	2 号抗水岩石硝铵炸药	3 号抗水岩石硝铵炸药	4 号抗水岩石硝铵炸药	新 2 号岩石硝铵炸药
石蜡/%			0.4 ±0.1	0.5 ±0.1	0.4 ±0.1	
复合油相/%						2.0 ±0.2
水分/%	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3
ρ/g·cm^{-3}	0.95 ~1.1	0.95 ~1.1	0.95 ~1.1	0.95 ~1.1	0.95 ~1.1	0.95 ~1.05
h_{Le}/mm	≥13	≥12	≥12	≥10	≥14	≥12
V_d/mL	≥350	≥320	≥320	≥280	≥360	≥320
S_D/cm	≥6	≥5	≥5	≥4	≥8	≥3
S_D①/cm			≥3	≥2	≥4	≥3
v_D/m·s^{-1}	≥3400	≥3200	≥3150			3000 ~3200
OB②	+0.0052	+0.034	0.0037	0.0071	+0.043	
V/L·kg^{-1}	912	924	921	931	902	
Q/kJ·kg^{-1}	4074	3689	4015	3877	4216	
T_e/℃	2700	2514	2654	2560	2788	
p_e/MPa		3246	3519			

①浸水后的殉爆距离。

②该栏中的五个参数为计算值。

表 7-20　几种高威力炸药

组成和性能	1 号铵梯黑炸药	2 号铵梯铝炸药	铵黑铝炸药
硝酸铵/%	70	80	30
梯恩梯/%	10	12	50
黑索今/%	20		15
铝粉/%		7	5
沥青/%		0.5	
石蜡/%		0.5	
ρ/g·cm^{-3}	0.95 ~1.05	0.95 ~1.05	1.50
h_{Le}/mm	18.4	17	45
V_d/mL	496		450
v_D/m·s^{-1}	4400	4800	6500 ~7000
S_D/cm	34	20	

高清PDF原创 www.gqpdf.com

岩石炸药只允许在无瓦斯、无矿尘爆炸危险的场合中使用。对这种炸药爆炸后生成的有毒气体量有一定要求，我国规定不超过 100L/kg（以 CO 计）。

7.4.1.2　露天铵梯炸药

适合在露天爆破作业中使用的铵梯炸药称为露天铵梯炸药，俗称露天炸药。这类炸药主要作为露天矿松动大爆破用药，使用量很大，所以要求成本低。表 7-21 给出了常用露

天炸药的组成和性能。

表 7-21　常用露天铵梯炸药的组成和性能

成分和性能	1 号露天硝铵炸药	2 号露天硝铵炸药	3 号露天硝铵炸药	4 号露天硝铵炸药	2 号抗水露天炸药
硝酸铵/%	82 ±1.5	86 ±2.0	88 ±2.0	91 ±2.0	86 ±2.0
梯恩梯/%	10 ±1.0	5 ±1.0	31 ±0.5	3 ±0.5	5 ±1.0
木粉/%	8 ±1.0	94 ±1.0		6 ±1.0	8.2 ±1.0
沥青/%					0.4 ±0.1
石蜡/%					0.4 ±0.1
ρ/g·cm^{-3}	0.85 ~1.10	0.85 ~1.10	0.85 ~1.10	0.85 ~1.10	0.85 ~1.10
S_D/cm	≥4	≥3	≥3	≥3	≥3
V_L/mL	≥300	≥280	≥250	≥300	≥280
h_{Le}/mm	≥11	≥9	≥7	≥9	≥9

7.4.1.3　煤矿许用铵梯炸药

能够在有甲烷或煤尘爆炸危险的煤矿中安全使用的铵梯炸药称为煤矿许用铵梯炸药，俗称安全炸药，也称许用炸药。其品种和性能见表 7-22。

表 7-22　煤矿许用铵梯炸药

组成和性能	2 号煤矿许用铵梯炸药	3 号煤矿许用铵梯炸药	2 号抗水煤矿许用铵梯炸药	3 号抗水煤矿许用铵梯炸药
硝酸铵/%	71	67	72	67
梯恩梯/%	10	10	10	10
氯化钠/%	15	20	15	20
木粉/%	4	3	2.2	2.2
沥青/%			0.4	0.4
石蜡/%			0.4	0.4
ρ/g·cm^{-3}	0.95 ~1.10	0.95 ~1.10	0.95 ~1.10	0.95 ~1.10
h_{Le}/mm	≥10	≥10	≥10	≥10
V_d/mL	≥250	≥240	≥250	≥240
v_D/m·s^{-1}	≥2600	≥2600	≥2600	≥2600
$S_D^{①}$/cm	≥5	≥4	≥4	≥4

①浸水后的殉爆距离。

7.4.1.4　铵梯震源药柱

能够用于地震勘探的药柱称为震源药柱，通常将大量的 TNT 熔化后掺入粉状硝酸铵和木粉浇注或压铸在塑料筒中构成的成型药柱，典型配方是：硝酸铵/TNT/木粉 = 50/45/5，药柱的密度为 1.15 ~1.35g/cm^3，爆速不低于 4000m/s。

高清PDF版 www.gqpdf.com

7.4.2 铵梯炸药制造

铵梯炸药是一种简单的机械粉状混合物，它的制造主要包括：硝酸铵和木粉的粉碎和干燥，TNT 的球磨粉碎，并将三组分混合、装药和包装等工艺过程。

铵梯炸药生产长期以来一直采用轮碾机进行硝酸铵的细碎、干燥和混合。轮碾机生产工艺产生于 20 世纪 20 年代，随着在生产实践中的不断提高和改进，主要形成两种生产方法，即“一段混合法”和“二段混合法”或“高温重砣法”和“低温轻砣法”。它们的基本生产工艺流程如下。

（1）一段混合法（高温重砣法）：经粗碎机破碎后的硝酸铵一次定量加入轮碾机中进行粉碎和干燥，然后分别定量加入细碎、干燥好的木粉和梯恩梯。各组分在轮碾机中混合均匀后，进行筛凉药，然后装药和包装。

轮碾机的一次生产量为 180 ~ 250kg，一次生产时间 40 ~ 60min，生产温度 65 ~ 75℃，碾砣质量为 2 × 800kg。

（2）二段混合法（低温轻砣法）：经粗碎机破碎后的硝酸铵在专用的干燥、粉碎设备中进行粉碎和干燥后，一次定量地加入轮碾机中。同时定量地加入细碎、干燥好的木粉和梯恩梯。各组分在轮碾机中进行混合，然后筛凉药、装药和包装。

用这种方法生产，轮碾机的一次混合量为 200 ~ 250kg，一次混合时间 20 ~ 40min，混合温度 30 ~ 50℃，碾砣质量 2 ×（200 ~ 400）kg。

7.5 铵油炸药

7.5.1 铵油炸药的品种、分类和性能

由硝酸铵和燃料油为主要成分的粉状或粒状爆炸性机械混合物称为铵油炸药，简称“ANFO”爆破剂。因为这种炸药的制造过程和组成简单、成本低廉，所以也称为“简单炸药”或“廉价炸药”。它的典型配方是：硝酸铵 94% 和柴油 6%。其中硝酸铵可以是粉状硝酸铵、粒状硝酸铵或多孔粒状硝酸铵。

采用多孔粒状硝酸铵是现代铵油炸药的新颖和独特之处。它是一种内部充满空穴的高孔隙率的粒子。内部的孔隙不但保证了对燃料油的吸附，而且增加了体系的起爆感度和爆轰感度，从而形成了具有独特物理性能和爆炸性能的新型硝铵炸药。

铵油炸药具有以下特点：

（1）原料丰富、价廉易得，与传统炸药相比具有优越的经济性。例如，与单位质量的代拿买特相比，费用降低了 60% ~70%；与粉状乳化炸药相比，费用降低了 35% ~45%。

（2）组成简单、制作容易。混合过程一般不需要特殊技术和设备。

（3）使用方便。多孔粒状铵油炸药是流动性良好的粉粒体系，人工容易装药，也便于机械化混装。

（4）安全性好。现场混制的产品，其原料可以分开运输，而且混合物自身的危险感度也很低。所以生产、运输、保管和使用各环节都具有相当的安全性。

由于上述原因，铵油炸药被广泛应用到工业生产中。起初，它仅仅用于露天爆破作业，随着多孔粒状硝酸铵的应用、有效装填方法的开发、起爆方式的改进及最佳混合比例

的确定，铵油炸药也越来越广泛地应用于地下爆破开采中。尤其在西欧、北美和东南亚得到大量应用，以致成为最主要的硝铵炸药。

根据不同的使用场合，铵油炸药分为煤矿铵油炸药、岩石铵油炸药和露天铵油炸药（表 7-23）。铵油炸药也可以按组成分类，分为普通铵油炸药和特殊铵油炸药（表 7-24）。当然，铵油炸药的基本分类是根据硝酸铵颗粒特点分为：粉状铵油炸药、粒状铵油炸药和多孔粒状铵油炸药。

表 7-23　我国几种铵油炸药的组成和性能

组成和性能	2 号煤矿铵油炸药	岩石铵油炸药	露天铵油炸药①		铵铝油炸药	普通铵油炸药②
硝酸铵/%	72.8	92	91	89.7	83	94
木粉/%	3.4	4	6	8.3	1.8	
柴油/%	3.4	4	3	2	2.7	6
石蜡/%					2.5	
铝（镁）粉/%					10	
食盐/%	15					
S_D/cm	3	5	4		10	
h_{Le}/mm	11.0	12.0	10		16.0	29.5③
V_L/mL	234					
v_D/m·s^{-1}	3296	3205	3240		3500	3570④

①粒状硝酸铵；

②多孔粒状硝酸铵；

③用 5g 2 号岩石硝铵炸药作为中继药包，炸药装在 ϕ40mm 的钢管中测得的铅柱压缩值；

④导爆索法在 ϕ40mm 的钢管中测定值。

表 7-24　前苏联几种铵油炸药的组成和性能

组成和性能		普通铵油炸药	特殊铵油炸药			
			M	AC-8	AC-4	C-2
硝酸铵/%		94 ~ 94.5	94.5 ± 1①	89 ± 1.5	98 ± 1.5	92.8 ± 1.5
燃料油/%		5.5 ~ 6.0	5.5 ± 0.5	3 ± 0.52	4.2 ± 0.57	4.2 ± 0.5
铝粉/%				8 ± 1.0	4.0 ± 0.5	
木粉/%					1.8	3.0 ± 0.5
粒度组成/%	4.0mm		5	5	5	5
	0.9mm		65	70	65	65
OB/%		+0.12 ~ 1.65	+0.14	+0.34	+0.41	+0.06
ρ/g·cm^{-3}		0.8 ~ 0.9	0.9	0.87 ~ 0.92	0.8 ~ 0.85	0.8 ~ 0.85
V_L/mL		320 ~ 330	320 ~ 330	410 ~ 430	390 ~ 410	320 ~ 330
v_D/m·s^{-1}		2200 ~ 2700	2500 ~ 3600	3000 ~ 3600	2600 ~ 3200	2400 ~ 3200
h_{Le}②/mm		15 ~ 20	18 ~ 22	24 ~ 28	22 ~ 26	15 ~ 20
临界直径/mm	裸露药包	120 ~ 160	70 ~ 100	80 ~ 100	100 ~ 120	120 ~ 150
	硬壳中	25 ~ 30	20 ~ 25	18 ~ 25	20 ~ 28	20 ~ 25

①多孔粒状硝酸铵；

②在 ϕ40mm 的钢管中测定，用 5g 梯恩梯传爆。

铵油炸药的主要缺点是抗水性差和爆炸能力低。为了克服这一问题，人们提出了一种新型结构的铵油炸药——重铵油炸药。常用的铵油炸药密度偏低，颗粒间留有一些间隙，如果在此空隙中填入适量的乳化胶体，则不但使炸药的密度增加，体积威力增大，而且可使抗水性明显改善，使其可应用于水孔中。表 7-25 给出了各种重铵油炸药的主要性能参数。

表 7-25 重铵油炸药的主要性能

组成/%		ρ/g·cm^{-3}	v_D/m·s^{-1}	相对铵油炸药威力	防水性能
铵油炸药	乳化胶体				
95	5	0.951 ~ 1.00	3000 ~ 4000	1.04	差
90	10	1.00 ~ 1.05	3000 ~ 4000	1.10	可
80	20	1.15 ~ 1.20	3000 ~ 4000	1.12	良
70	30	1.25 ~ 1.30	3000 ~ 4000	1.16	优

7.5.2 铵油炸药的制造

最简单和使用最多的铵油炸药仅仅由硝酸铵和燃料油混合制成，因此它们的制造方法和过程都比较简单和容易实施。常用的制造途径有：现场人工混制、现场机械混制、专门工厂制造。

7.5.2.1 现场人工混制

用多孔粒状硝酸铵或松散的粉状硝酸铵作原料时，可以将柴油直接倒在硝酸铵袋中。柴油按投料量可以一次倒入，也可以分几次加入。燃料油依靠自身的重力和表面张力自行分散和浸润在硝酸铵颗粒表面，然后静置一段时间，以使燃料油渗入颗粒内表面。静置时间根据品种不同而有较大差别，一般多孔粒状铵油炸药时间较短。

另一种更简便的方法是直接在炮孔中混制。首先将经过粉碎的硝酸铵或多孔粒状硝酸铵按计算量一次或分次投入炮孔中，并倒入相应量的柴油。静置必要的时间后即可使用。为保证孔底也有适量的柴油，其加入量往往比配方计算量略有富余。

铵油炸药采用现场人工混制时，具有随用随配、方法简便、经济安全的优点。所以一些中、大型爆破开采时都采用这种方法。这种方法的主要缺点是混合均匀性不好，产品爆炸性能偏低，尤其在炮孔中配制时，难以保证燃料油被硝酸铵均匀地吸收。

7.5.2.2 现场机械混制

现场机械混制主要是针对现场人工混制的产品不均匀、性能低和劳动强度大的缺点而提出的。这一方法是在爆破施工场地附近安装一台合适的混合设备，它主要适用于多孔粒状硝酸铵。粉状或粒状硝酸铵预先经过粉碎，也可在现场混制设备中混合。首先将硝酸铵倒在一个可以搅拌的容器中，或者是转鼓形的混合器中（大多是可移动的），然后一次加入计算量的柴油。一般混合 5 ~ 20min 即可得到所需的铵油炸药。

由于增加了机械混合作用，所以这种方法得到的铵油炸药的均匀性和产品质量比现场人工混制的产品好得多，而且保持了简单、经济和安全的特点，因而在大孔径爆破中广为应用，并往往和机械化装药配套生产。

7.5.2.3 铵油炸药的机械化混装药

我国自 20 世纪 50 年代后期就在矿山推广使用铵油炸药。长期以来，混药和装药分开操作，而且往往炮孔中装药主要依靠人工繁重的体力劳动。不仅与机械化露天生产不相适

应，也满足不了近代强化开采的要求，不能在水平炮孔或向上倾斜炮孔中使用。因此，自20世纪70年代初期开始，相继研制出粉状铵油炸药装药车和多孔粒状铵油炸药装药车，并已基本形成系列。这些混装车将在第10章作专门的介绍。

7.5.2.4　专门工厂生产

炸药工厂生产的铵油炸药具有很好的混合均匀性和爆炸性能。由于采取了良好的包装和适当的改良措施，产品能够保持良好的物理状态和储存性能，是我国目前主要的露天矿爆破用药，也应用于某些地下矿开采中。

下面以粉状铵油炸药为例说明铵油炸药的生产流程，如图7-9所示。

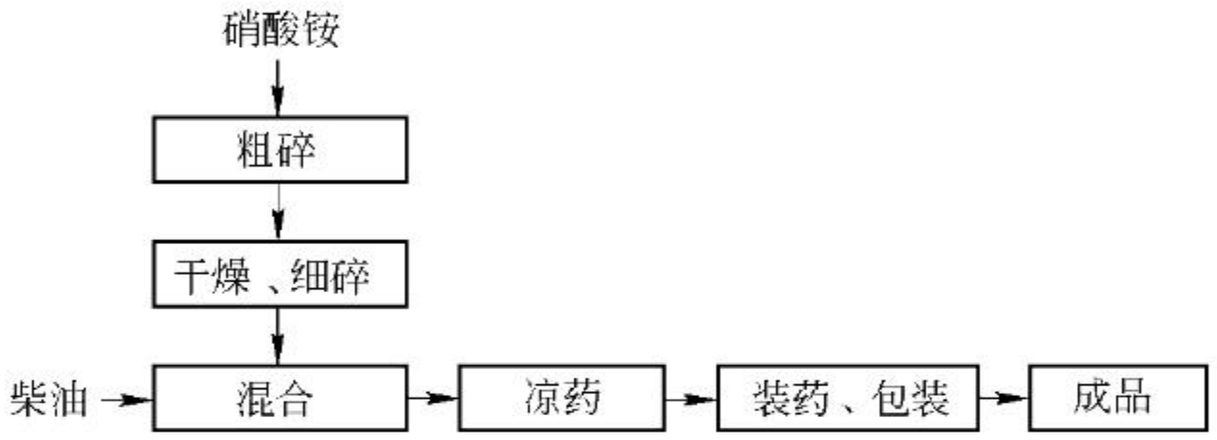


图7-9　粉状铵油炸药生产工艺流程

（1）粗碎。细晶状硝酸铵首先用颚式、锤式或狼牙式破碎机进行粗碎，至块度小于40mm。

（2）细碎和干燥。在同时兼有干燥和粉碎作用的设备中，硝酸铵进行干燥和粉碎，使其水分含量小于0.3%、细度为80%小于250μm。常用的设备是轮碾机、球磨机或气流粉碎干燥系统。

（3）碾混或球磨连续混合。已处理好的硝酸铵和相应量的柴油在轮碾机或球磨机中进行混合，混合温度（60±5）℃。温度控制是极其重要的，温度低时硝酸铵致密，不易吸油；温度超过65℃就会引起柴油蒸气的闪燃，导致事故发生。若产品中需加入木粉，应先对其进行干燥和细碎，在加柴油以前先和硝酸铵混拌均匀。

（4）凉药。为防止产品结块，碾混后的热物料应在凉药机中冷却至40℃以下。

（5）装药和包装。精制的细粉状铵油或铵木油炸药在直径32mm时可以用8号雷管可靠起爆，所以装成小药卷使用。普通铵油炸药多为大包装，一般不超过50kg。小于25kg的包装用塑料袋，并扎口；超过25kg的包装用内衬塑料袋的人造纤维袋。

7.6　改性铵油炸药

改性铵油炸药与铵油炸药配方相同，主要区别在于将组分中的硝酸铵、燃料油和木粉进行改性，使炸药的爆炸性能和储存稳定性提高。其中，燃料油改性相当简单，即将复合蜡、松香、凡士林、柴油等与少量表面活性剂（如Span-80）按一定配比加热熔化至80℃左右保温即可制得改性燃料油，通常称为复合油相。这种油相使得燃料油表面具有一定的亲水基团，有利于提高复合油相在硝酸铵颗粒表面的分散性。而木粉的改性和硝酸铵的改性相对较为复杂，下面重点介绍木粉改性和硝酸铵颗粒表面有机改性及其混药工艺。

7.6.1　木粉改性

人们在进行氧化剂和燃料油改性研究的同时，忽视了木粉的改性，木粉的特点是：碳

氢含量高、负氧平衡大，约为 -137%；密度小，约为 0.2g/cm^3，可调节爆炸体系的疏松程度；孔隙多，对体系有敏化作用。由于木粉来源广泛、价格便宜，因此在粉状硝铵炸药中普遍应用木粉，不仅作为可燃剂，而且体系的敏感性得到提高，减轻了硝酸铵的结块倾向和结块强度，起到敏化和疏松作用。

7.6.1.1　木粉改性的基本原理

在单质炸药分子中，氧化性原子 O、N 和可燃性原子 C、H 同时存在于同一分子内，在外界能量的激发下，氧化性原子 O、N 与可燃性原子 C、H 迅速发生爆炸反应，因此单质炸药的爆炸性能优越，尤其是爆速很高，一般为 6000 ~ 8000m/s。现代新型混合炸药——分子间混合炸药由氧化性物质和还原性物质组成，之所以称为分子间混合炸药，是因为氧化性物质和还原性物质是在特定工艺条件下，以分子状态或准分子状态混合而相互结合的，因而具有较好的爆炸性能。

考虑到木粉的多孔性，借鉴单质炸药和分子间混合炸药特点，若在木粉的多孔性结构中，引入氧化剂，形成一种类似单质炸药和分子间混合炸药的混合物，将有利于木粉和氧化剂的均匀接触，有利于更多爆炸“热点”的形成，也有利于粉状硝铵炸药爆炸性能的提高。

7.6.1.2　木粉改性的方法

为了在木粉内的微孔内引入氧化剂，首先应配制氧化剂的水溶液，选择的氧化剂有硝酸、硝酸铵、硝酸钾和硝酸钠，然后将木粉浸泡在这些氧化剂的水溶液中，经过一定时间后，将浸泡过的木粉进行离心脱水，并在干燥设备中烘干，使其水分不大于 2%，最后得制得改性木粉。不同的氧化剂和氧化剂的不同浓度对改性木粉和粉状硝铵炸药爆炸性能的影响，见表 7-26。

高清PDF原创 www.ggpdf.com

表 7-26　不同的氧化剂处理的木粉制得的硝铵炸药爆炸性能

序　号	处理木粉的氧化剂	爆速/m·s^{-1}	猛度/mm	殉爆距离/cm
1	—	3450 ~ 3600	13.0 ~ 14.5	5 ~ 6
2	10% 硝酸	3806	15.17	7
3	10% 硝酸铵	3884	15.52	8
4	10% 硝酸钾	3606	14.68	7
5	10% 硝酸钠	3625	14.59	7

（1）用浓度为 10% 的氧化剂溶液处理的木粉制成的硝铵炸药的爆炸性能，较未经处理木粉制得的硝铵炸药的爆炸性能，有了明显的提高，其中爆速提高 200 ~ 250m/s，猛度提高 1mm，殉爆距离提高 1 ~ 2cm。

（2）当提高氧化剂溶液的浓度为 20% 时，处理后的木粉的效果不是很好，浸泡的木粉烘干后，在木粉的表面会有晶体析出。

（3）不能用浓度为 20% 的硝酸来处理木粉，硝酸具有较强的氧化性，硝酸浓度过高将会把木粉氧化，甚至可能使木粉失去效能。

（4）用浓度为 10% 的硝酸铵或硝酸处理过的木粉，制得的硝铵炸药的爆炸性能提高最为明显。

用浓度为 10% 的硝酸铵水溶液或浓度为 10% 的硝酸浸泡处理木粉的方法仅在浸泡木粉的烘干过程中耗能，对硝铵炸药的成本没有太大的增加；硝酸铵水溶液或稀硝酸可循环使用，基本没有废水排放。考虑到硝酸铵和硝酸的成本价格、处理过程中的安全性，用硝

酸铵水溶液进行浸泡具有较大优势。因此，用硝酸铵水溶液浸泡处理木粉是一种提高硝铵炸药爆炸性能的有效途径。

7.6.1.3　改性木粉的性能测定

通过有关分析仪器的测定发现：

（1）改性木粉的堆积密度与普通木粉相当，为 0.2g/cm^3 左右。

（2）木粉改性后，由于吸附了氧化剂，其混合物的质量增加，一般增加 10% ~25%。

（3）改性木粉不能被 8 号雷管起爆，即不具有雷管感度。

（4）关于改性木粉与普通木粉的内在结构变化情况，用美国 Qutachrome Corporation 生产的 NOVA1000 比表面仪，对改性木粉与普通木粉的比表面、总孔体积和平均孔进行了测定，其结果见表 7-27。

表 7-27　改性木粉与普通木粉的内在结构数据

项　目	比表面/m^2 · g^{-1}	总孔体积/mm^3 · g^{-1}	平均孔径/nm
改性木粉	25.77	0.026	4.05
普通木粉	27.06	0.027	3.95

由表 7-27 可以看出，改性木粉与普通木粉的内在结构没有大的变化，但由于氧化剂硝酸铵的吸附，导致改性木粉的比表面有所下降。

7.6.2　硝酸铵表面有机改性的基本原理

由于硝酸铵本身具有吸湿性，结块性和多晶性三大不良特性，当外界温度和湿度发生变化时，其晶形和粒子的大小发生改变，严重时使炸药发生结块硬化，甚至失去爆炸性能。因此，根据表面活性技术选择改性剂（如十八烷胺醋酸盐、十八烷胺硝酸盐等），利用改性剂亲水性的极性基团与硝酸铵分子中的离子之间存在着较强的静电作用力，以离子交换或离子对的方式吸附在硝酸铵颗粒表面，并作一定规则的排布，有效地降低硝酸铵的表面能。从图 7-10 可以看出，改性剂一端的亲水基与硝酸铵颗粒结合，另一端较长的碳氢链则朝外，使硝酸铵颗粒表面达到了有机改性的目的，有效地改善了硝酸铵的吸湿结块性。当硝酸铵与复合油相混合时，利用硝酸铵颗粒表面的有机特性，不仅有利于复合油相在硝酸铵颗粒表面的分散性和混合均匀性，而且大大提高了硝酸铵颗粒与复合油相的亲和力，从而提高了改性铵油炸药的爆炸性能和储存稳定性。

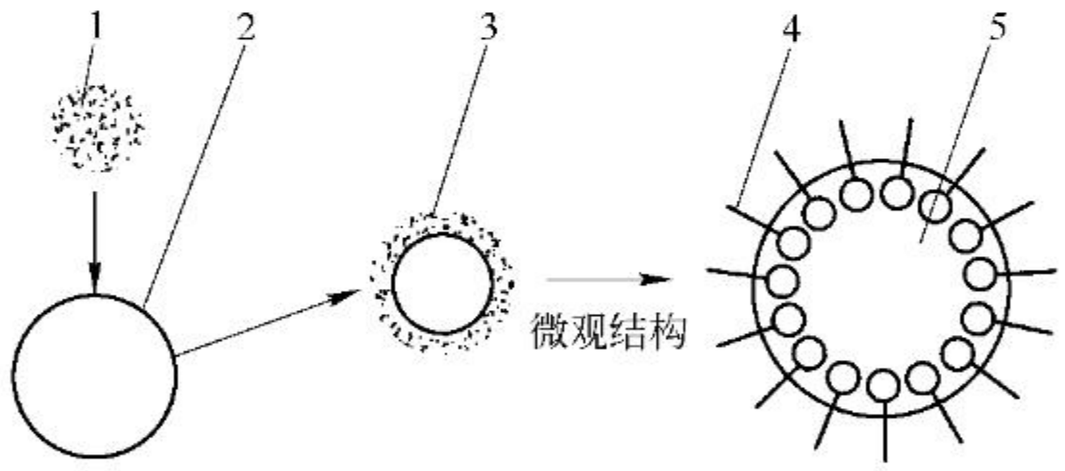


图 7-10　硝酸铵颗粒表面有机改性微观结构

1—改性剂；2，5—AN；3—表观包覆现象；4—表面活性剂

目前，我国对硝酸铵的改性有两种工艺：一种是利用热风气流干燥硝酸铵，球磨改性连续混药工艺；另一种是利用蒸汽夹层干燥硝酸铵，小型连续碾混机混药工艺。

7.6.3　球磨机连续混药工艺

由湖南长沙矿冶研究院研制成功的热风气流干燥硝酸铵，球磨改性连续混药工艺，其设备流程图和生产工艺流程图分别如图 7-11、图 7-12 所示。该工艺的主要特点是在球磨改性机

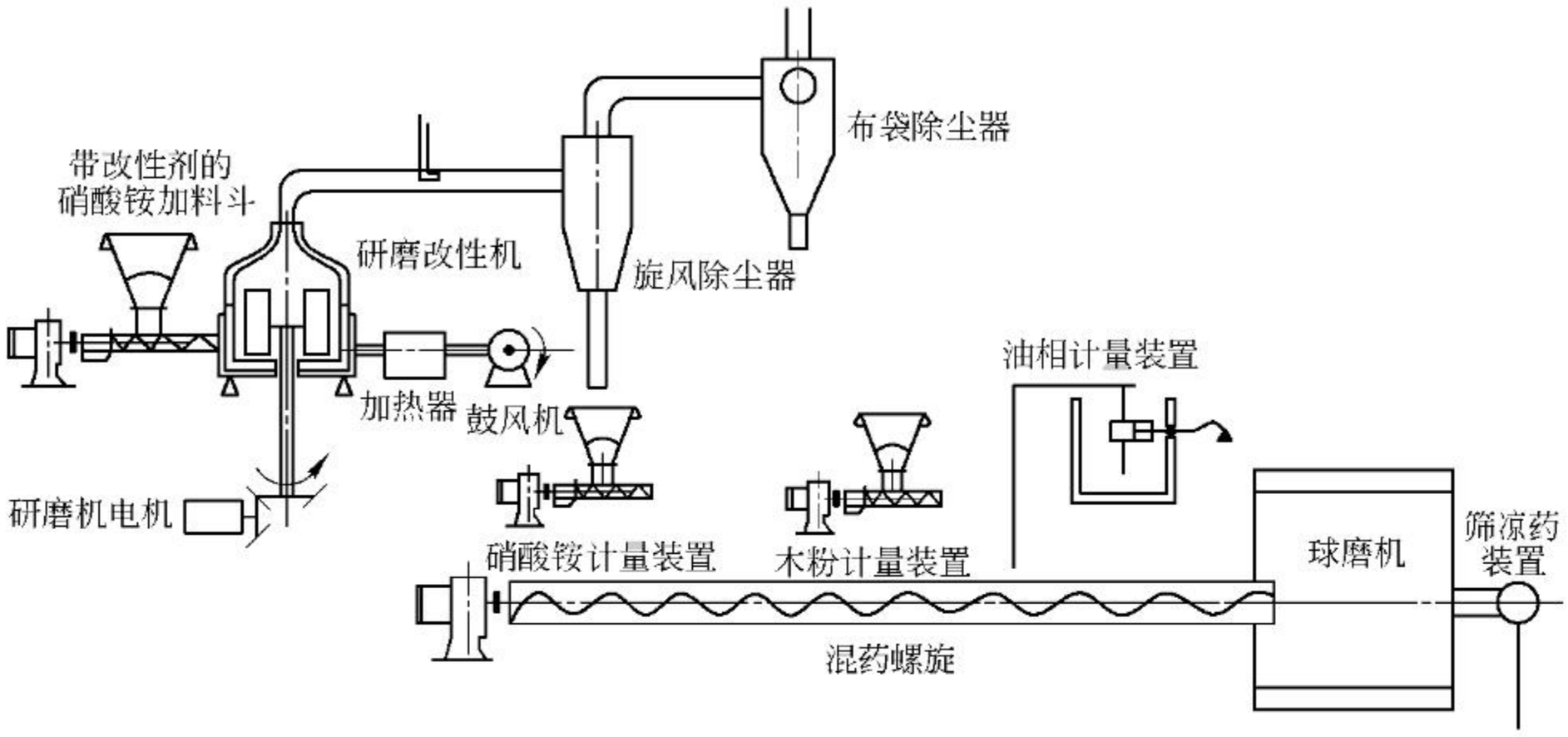


图 7-11　改性铵油炸药球磨设备

高清PDF原创
www.gqpdf.com

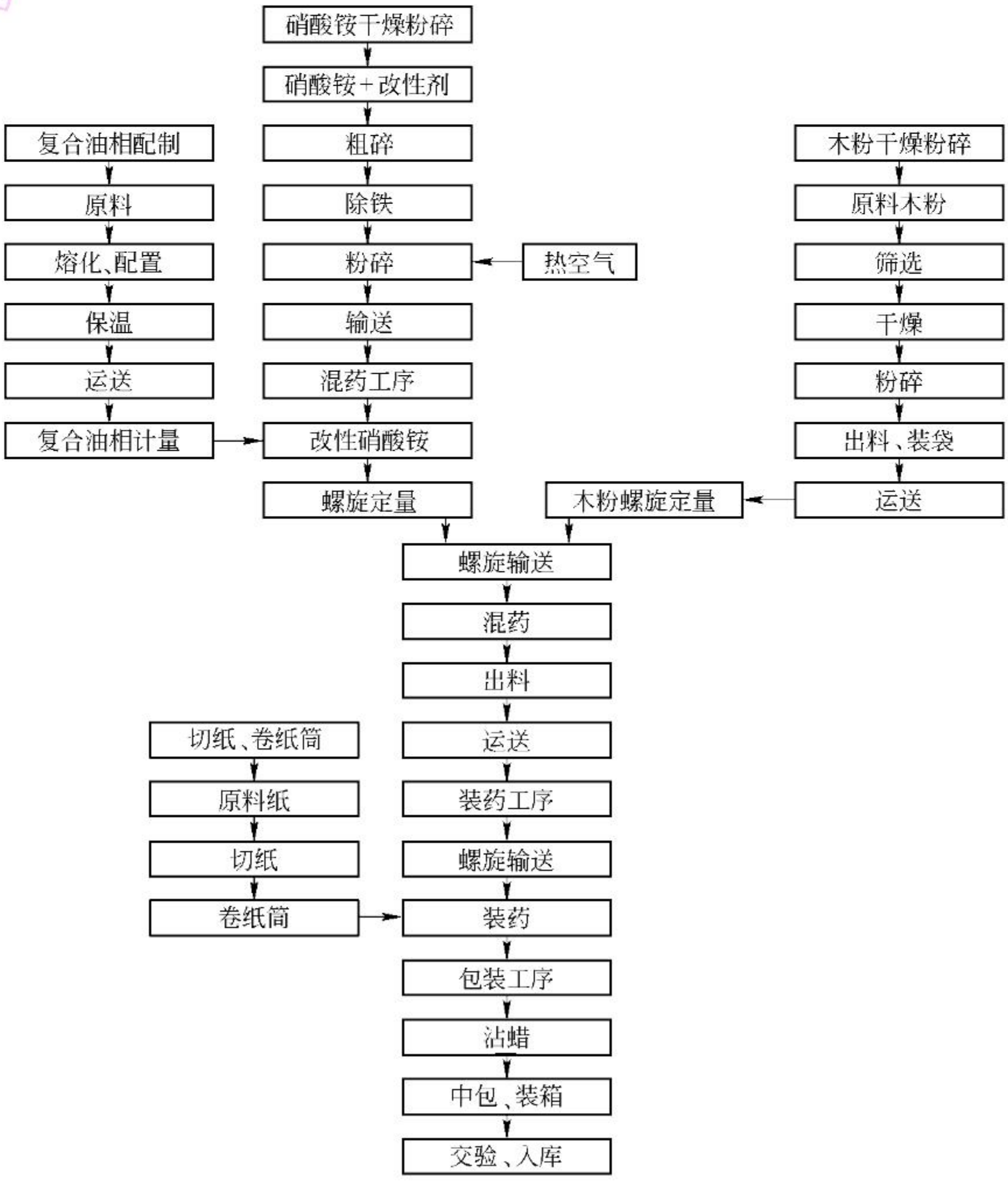


图 7-12　改性铵油炸药球磨生产工艺流程

中，硝酸铵不但得到了充分的研磨粉碎、干燥，而且还能在风动作用下从出风口进入旋风分离器，再由输送螺旋传到下一道工序中，保证生产过程的连续性。具体生产过程如下：

（1）硝酸铵改性方法。硝酸铵原料从破碎机进口进入生产线，经过粗碎后进入次级凸轮破碎机，并在凸轮破碎的过程中按照一定的配方添加改性剂，再通过输送斜螺旋进入改性机。在改性机中，硝酸铵主要经历了三个变化：首先，在滚轮的碾压下进行了主要的机械力化学反应以及与改性剂的充分混匀；其次，在改性机进风口吹进热风进行充分的传热和传质，提高改性硝酸铵的温度，使硝酸铵中的水分被快速蒸发，达到干燥的目的；最后，干燥细碎均匀的改性硝酸铵被源源不断吹进的热风从出风口带出改性机，进入到旋风分离器进行分离，微量改性硝酸铵从上方飞入布袋除尘器中，而多数经过改性完全的硝酸铵粉末从旋风分离器下端分离出来。

（2）配料装置。改性后的硝酸铵与改性燃料油和木粉等混合，进入混药机中混制成炸药。采用螺旋对硝酸铵主料、木粉及其他粉料计量，改性燃料油使用计量泵送入。符合配比要求的物料由螺旋给料机送至混药机入口处。所有螺旋采用计算机远程控制调节。

（3）混药机。混药机是本系统的又一关键设备，采用球磨原理，混合机通热风，有利于该混药机具有连续混制、不留残药的特点，同样采用计算机远程控制。

（4）凉药机。凉药机采用间接水冷方式进行，也可采用风冷，但优先采用间接水冷凉药。

（5）控制部分。

1）本系统采用计算机远程控制、远程人工干预控制和现场人工干预控制三种模式。

2）计算机远程控制在设定后，由计算机对整个系统根据环境条件自动控制，必要时可以进行人工干预。

3）远程人工干预控制是在控制室内通过操作按钮对各种设备装备，按操作规程启停控制和调节。

4）为了方便维修，有利于各种情况下的操作人员掌握系统运行规程，系统还设有现场启停控制模式。

高清PDF Free
www.gdpdf.com

7.6.4　碾混机连续混药工艺

该生产线是由深圳市金奥博科技有限公司研制成功的改性铵油炸药连续化生产工艺，采用微机监控系统对主要工艺参数进行检测和控制。在生产过程中，将硝酸铵通过破碎机破碎、螺旋输送、经过高效打散机细碎、高效干燥升温机干燥，通过一道碾混机将硝酸铵热混入复合油相、再经过二道碾混机冷混木粉，这些主要生产工艺连成一体，形成一个完成的连续化、自动化生产系统。

该生产线由硝酸铵破碎机（粗碎）、高效打散机、螺旋输送机、高效干燥机、高温碾混机、改性剂定量螺旋机、低温碾混机、熔蜡机、改性燃料油输送计量系统、除尘器、自动装药机、自动包装系统等30多个相关设备组成，在制药工房内完成硝酸铵的粉碎、干燥、改性、炸药的混制、凉药，在装药包装工房内完成炸药的装药和包装。

7.6.4.1　生产工艺

A　硝酸铵改性方法与混药工艺

原料硝酸铵由硝酸铵库用皮带输送机运到改性铵油炸药制药工房的硝酸铵投料间，人工加入锤式破碎机破碎、再与加入螺旋定量输送的改性剂一道经除铁器进入高效粉碎机粉碎，

细碎的硝酸铵与改性剂充分混合后，由输送螺旋送至高效干燥机干燥改性后，再由输送螺旋输送，经双螺旋输送机粗混，所用油相经油相熔化槽熔化后存于油相槽内，由油相计量泵输送并喷洒到双螺旋输送机的料斗上方与改性硝酸铵预混合后，进入高温碾混机，使改性硝酸铵继续粉碎、干燥、改性，改性硝酸铵与油相材料更加充分地混合。经高温碾混后的物料由降温螺旋（外套夹层通冷却水）经冲板流量计计量后连续送入低温碾混机中，同时木粉（煤矿许用炸药另加消焰剂）也经冲板流量计按工艺配方量由输送螺旋经除铁器进入低温碾混机，经碾混机充分混合后，出药到接料小车上，人工推至装药包装工房。

B　装药与包装

将改性铵油炸药通过筛药机筛药，过筛后，炸药经斜螺旋输送机送至装药间二层钢平台，加入循环螺旋输送机。小药卷装药采用六头自动装药机进行装药，炸药经循环螺旋输送机加入六头自动装药机，纸管均由人工加入，装药后药卷用皮带输送机送至包装间，采用自动包装系统包装（包括浸蜡、包中间罐、装塑料袋、抽真空、装箱打包）。大直径装药采用单头装药机进行装药。包装好的炸药成品装车入库。

改性铵油炸药碾混设备流程及生产工艺流程如图 7-13、图 7-14 所示。

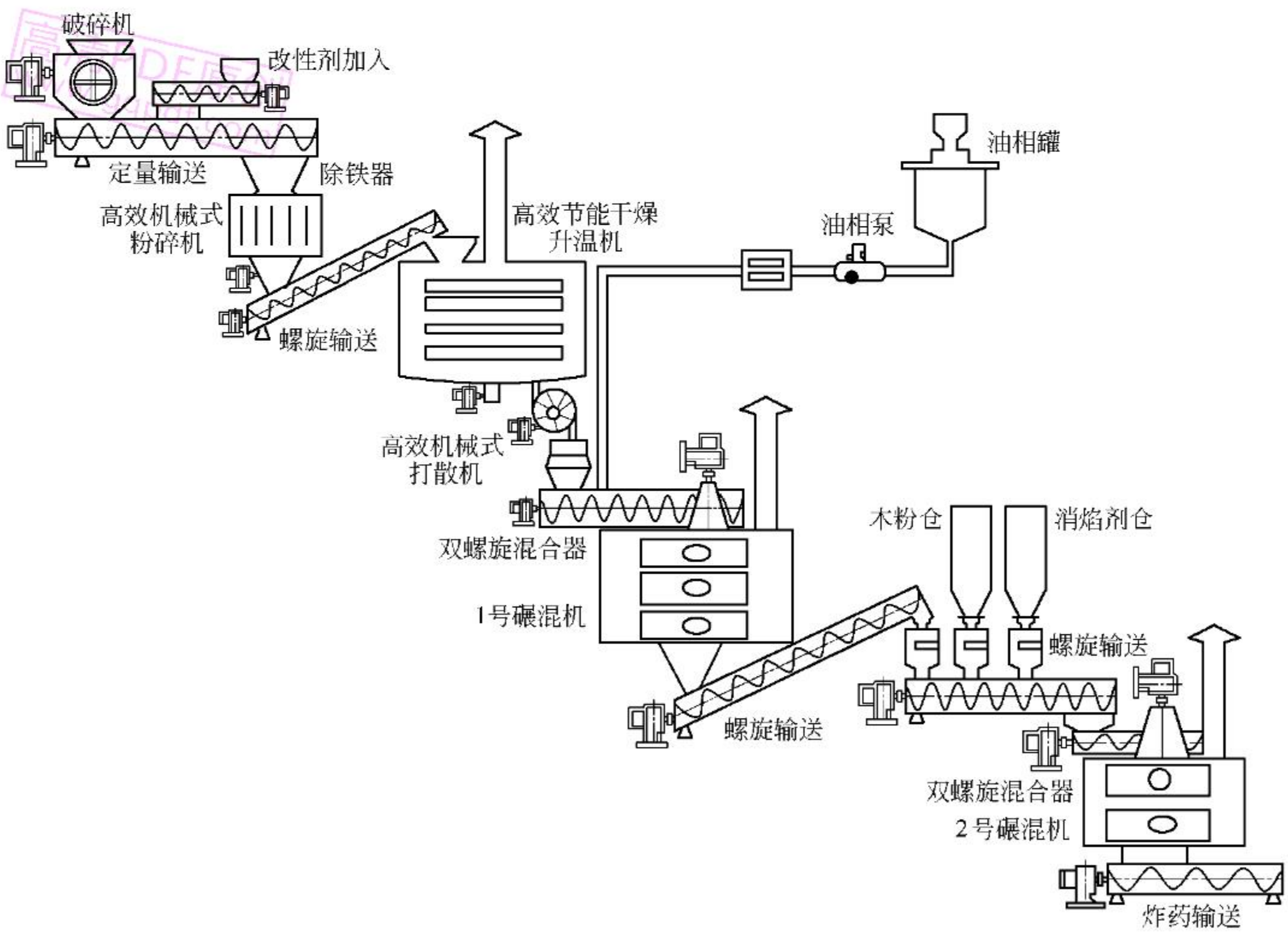


图 7-13　改性铵油炸药碾混设备流程

7.6.4.2　生产线自动控制系统简介

（1）生产过程基本实现了全自动化、连续化。

（2）上位机、下位机控制系统。下位机（PLC）采用西门子 PLC 执行生产线各部分部件的启动停止，上位机（组态软件）监控下位机的各种状态，保持系统稳定性及可靠性。

（3）生产现场安装摄像和监听设备，控制室远程监控，安全高效，控制室有 640G 录

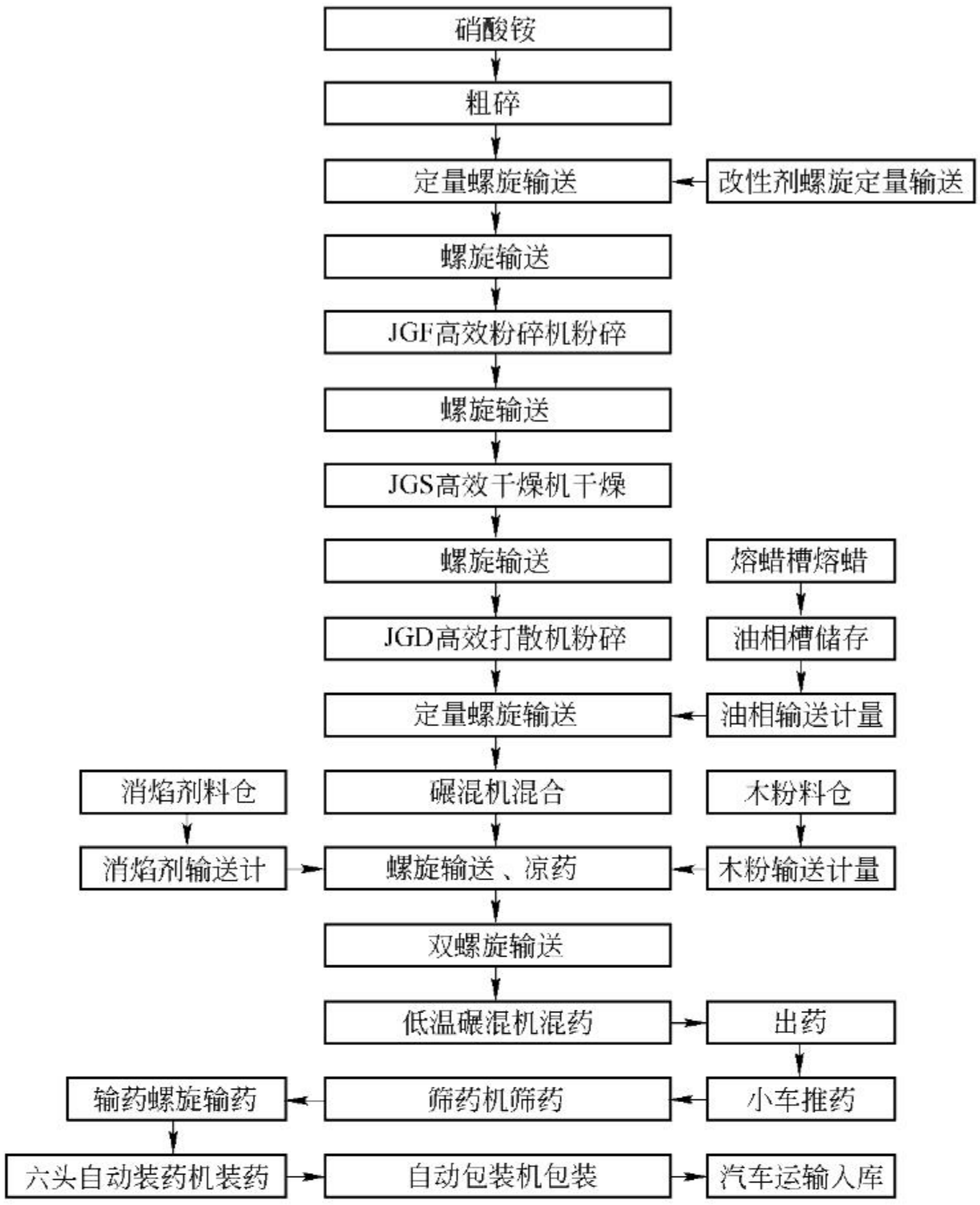


图 7-14　改性铵油炸药生产工艺流程

像机存盘，可存盘回放 90 天（停产时制药工房和装药包装工房各设一个关键监测点）。

（4）对过程物料流量由定量螺旋、流量计、变频器和智能仪表实行实时 PID 跟踪闭环调节控制，物料配比精确，产品质量高。

（5）主机及油相罐设有多点温度检测及控制调节装置，准确控温，保证工艺温度准确。

（6）主要设备有电流检测和轴承冷却水检测，出现电流超高或冷却水断流系统警报或自动停机。

（7）系统自动与手动自由切换，在多种情况下能灵活开机生产。

（8）物料在系统中是常压薄料运行，PLC 有 I/O 自我诊断功能和遇险自动停机和启动喷淋装置，使生产线本质安全得到保证。

7.6.4.3　生产线自动控制系统组成

主要设备是集控台。集控台是整条生产线的指挥中心，通过动力配电回路实现对现场设备的启停控制，通过现场仪表和传感器采集实时参数并经过计算机、PLC、智能仪表、变频器进行实时控制。集控台装有弱电控制按钮操作盘，LED 指示灯，温度、流量、压力、电流显示调节智能仪表，工控机工作站，PLC 可编程控制器，一级打印机、多媒体音箱。工作站的屏幕可以观察到与实际工况同步的动态运行画面、仪表实时参数画面、实时动态曲线、历史数据报表，并可设置或修改流量、温度及 PID 调节参数，使系统达到最优

控制。打印机用于现场报表打印，音箱用于发出各种报警提示音。

7.6.4.4　自动报警系统

为了保证整条生产线安全、稳定、可靠地运行，必须采用多个超限报警安全保护与防范措施。

（1）对 JGS 高效干燥机、高温碾混机、低温碾混机进行超温报警。

（2）对高温碾混机、低温碾混机、JGF 高效粉碎机、JGD 高效打散机进行电流过载报警。

（3）对油相流量、改性硝酸铵流量、铵油混合物、木粉流量、消焰剂、JGF 高效粉碎机与 JGD 高效打散机轴承冷却水进行断流报警。

（4）对高温碾混机、JGS 高效干燥升温机进行火焰报警。

（5）对高温碾混机、低温碾混机、JGS 高效干燥升温机、JGF 高效粉碎机进行烟雾报警。

7.6.4.5　安全连锁系统

（1）安全连锁装置由可编程控制器，即西门子 S7-200 综合控制，周期自检自身状态，出现程序错误时，I/O 错误自动全线停机。

（2）干燥机、碾混机设备内部设有火焰探测器，一旦检测到设备内部起火，则设备自动停机，自动打开相应设备的消防电磁阀喷水。

（3）干燥机、高温碾混机的蒸汽为自动跟踪调节，当蒸汽值上升超过设定值时，智能调节器能立即降低输出值，直至关闭阀门。

（4）干燥机、碾混机、螺旋出口即碾混机底盘都有温度传感器，当温度超过设定值时，则能自动动态声音、窗口报警、瞬时设备参数记录，有关设备停机，自动打开相应设备的消防电磁阀喷水。

（5）每个电机设有过热保护，当有电机过载时，系统停止运行。

（6）破碎机、粉碎机、打散机、碾混机等主要设备设有电流检测，粉碎机、打散机有断水保护，当有超电流和断水事件时，系统能自动声音报警、及时记录、自动停车。

（7）操作台面板及生产现场都有急停按钮和消防阀，当任何部位发生故障时，可确保立即停车和开动消防电磁阀喷水。

（8）主要生产设备，见表 7-28。

表 7-28　主要生产设备

序　号	设备名称	规格型号	单机容量/kW	台　数
1	锤式破碎机	非　标	1.85	1
2	高效粉碎机	JGF-800	30	1
3	干燥机	JGS-1.5-6C	3	1
4	打散机	JGD-600	11	1
5	碾混机	非　标	11	2
6	油相槽	650L	1	1
7	油相泵	3RGJ20×6-YB3	1.1	1
8	冲板流量计	JW-10	—	3
9	输药螺旋	非　标	5.5	3
10	循环输药螺旋	非　标	11	1
11	筛药机	非　标	5.5	1
12	装药机	ZT-6	4	4
13	炸药中包机组	RT-1	14	1

高清PDF原创 www.gqpdf.com

（9）主要原材料组成与配比，见表 7-29。

表 7-29　岩石改性铵油炸药主要原材料组成与配比

组　成	改性硝酸铵	改性燃料油	木粉或改性木粉
配比/%	92	3.8	4.2

（10）工序定员，见表 7-30。

表 7-30　每班各工序作业人员

序　号	岗　位　名　称		人　数
1	制药工房	硝酸铵破碎	2
2		油相制备	1
3		巡　视	1
4		接送药	2
小　计			6
5	装药包装工房	筛药上料	1
6		装　药	10
7		包　装	4
8		上纸筒	2
9		巡　视	1
10		装　车	2
合　计			20

7.7　膨化硝铵炸药

7.7.1　概述

膨化硝铵炸药是一种低成本、环保型粉状硝铵炸药。根据炸药爆轰的“热点”理论和表面活性剂理论，在硝酸铵自敏化理论的基础上，采用复合表面活性剂和特殊的控制析晶工艺先制得自敏化的膨化硝酸铵，然后再与高热值的液体燃料和多孔纤维性固体燃料混合，得到膨化硝铵炸药。该炸药是 1991 年由南京理工大学发明的专利技术，通过表面活性剂和减压的共同作用，在硝酸铵的析晶过程中引入“微气泡”，而使其自身具有敏化作用，运用这种硝酸铵作氧化剂，辅助有优选的还原剂，可以制得性能优良的岩石膨化硝铵炸药，加入消焰剂也可制得煤矿许用膨化硝铵炸药。

7.7.2　膨化硝铵炸药的品种与性能

膨化硝铵炸药的品种主要有岩石膨化硝铵炸药、煤矿许用膨化硝铵炸药和膨化硝酸铵震源药柱。它们的基本配方和主要性能见表 7-31 和表 7-32。

表 7-31　膨化硝铵炸药系列产品的主要原料及配方　（%）

原　料	岩石膨化硝铵炸药	煤矿许用膨化硝铵炸药	岩石膨化铵油炸药	抗水岩石膨化硝铵炸药	高威力岩石膨化硝铵炸药	低爆速岩石膨化硝铵炸药	膨化硝酸铵震源药柱
膨化硝酸铵	92	78～85	92	92.5	88	75	70～90
木　粉	4	4	5～6	3	4	2～3	4～6
复合油相	4	3.0～3.5	1.5～2.5	4.5	2～3	2～3	1～4
食　盐	—	7～15	—	—	—	5～8	—
梯恩梯	—	—	—	—	—	—	25～0
高能粉末	—	—	—	—	0～4	0～4	—
高氯酸盐	—	—	—	—	0～4	—	—
惰性介质	—	—	—	—	—	5～12	—

表 7-32　膨化硝铵炸药系列产品的爆炸性能和安全性能

炸药名称	岩石膨化硝铵炸药	煤矿许用膨化硝铵炸药	岩石膨化铵油炸药	抗水岩石膨化硝铵炸药	高威力岩石膨化硝铵炸药	低爆速岩石膨化硝铵炸药	膨化硝铵震源药柱
爆速/m·s^{-1}	3300～3600	2800～3300	3000～3300	3200～3500	3500～3800	2200～2800	3500～5500
猛度/mm	14～15	10～14	12～14	13～15	14～17	8～12	—
殉爆距离/cm	5～9	5～8	4～7	4～7	7～12	4～6	—
做功能力/mL	320～340	280～320	280～300	320～340	350～370	260～300	—
摩擦感度/%	0	0	0	0	4	4	0～8
撞击感度/%	0	0	0	0	0	0	0～8
抗爆燃性	—	合格	—	—	—	—	—

7.7.3　膨化硝酸铵的结构及其自敏化机理

当在硝酸铵溶液中加入膨化剂，通过一定的工艺可制得膨化硝酸铵。其中，膨化剂是一种表面活性剂，通常选用十八烷胺醋酸盐或硝酸盐，其用量为0.1%～0.15%。

根据爆轰的“热点理论”，综合运用表面化学理论、结晶化学理论，将膨化剂溶于硝酸铵过饱和溶液中，膨化剂分散于硝酸铵分子表面，形成胶束状，在一定温度和真空度作用下，水分快速蒸发，水分子快速逸出，使硝酸铵快速结晶而形成一种轻质、疏松、多孔的蜂窝状结构的膨化硝酸铵。从图7-15中可以看出，膨化硝酸铵晶体表面呈锯齿、毛刺状，形状极不规则，晶体内部存在大量空隙。

图7-15　膨化硝酸铵晶体缺陷的电子显微照片

正是由于膨化硝酸铵中含有微气泡、孔，同时，硝酸铵颗粒歧形化、粗糙化，当受到外界强烈的刺激作用时，这些

高清PDF原创 www.gqpdf.com

微气泡和孔就形成高温高压的热点，进而发展成爆炸，达到自敏化的目的。

7.7.4　膨化硝酸铵的生产工艺流程与技术条件

7.7.4.1　硝酸铵的膨化

经过多年实践，膨化硝酸铵的制造已经形成了三种比较成熟的工艺形式：立式间断膨化工艺、卧式间断膨化工艺和立式连续膨化工艺。工艺命名的主要依据是膨化结晶机的形式和工艺过程特性。应该强调的是，以硝酸铵膨化的本质过程来说，间断工艺的膨化过程是连续的，而连续工艺的膨化过程是间断的。卧式、立式、连续式膨化结晶机的结构如图 7-16 ~ 图 7-18 所示。

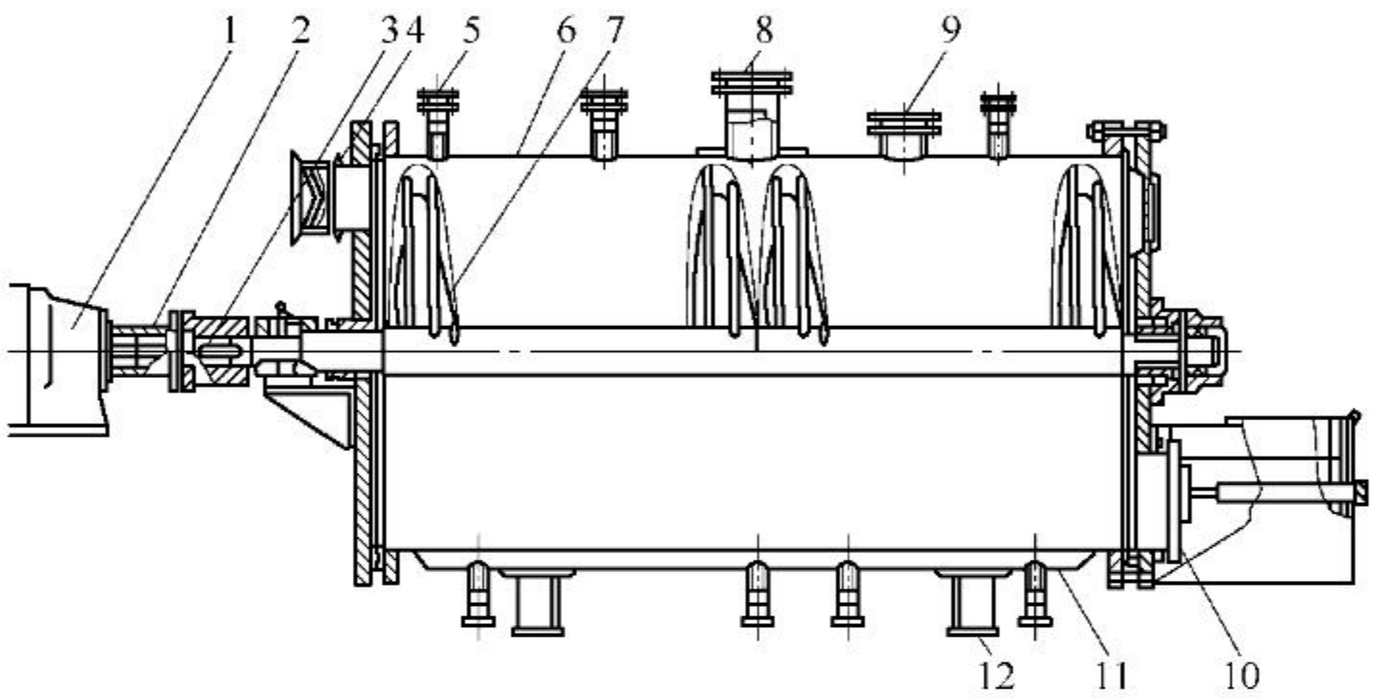


图 7-16　卧式膨化结晶机结构

1—电机；2—联轴器；3—主轴；4—防爆片；5—进料口；6—罐体；7—出料螺旋片；8—真空管口；9—视孔；10—出料口；11—保温夹套；12—支座

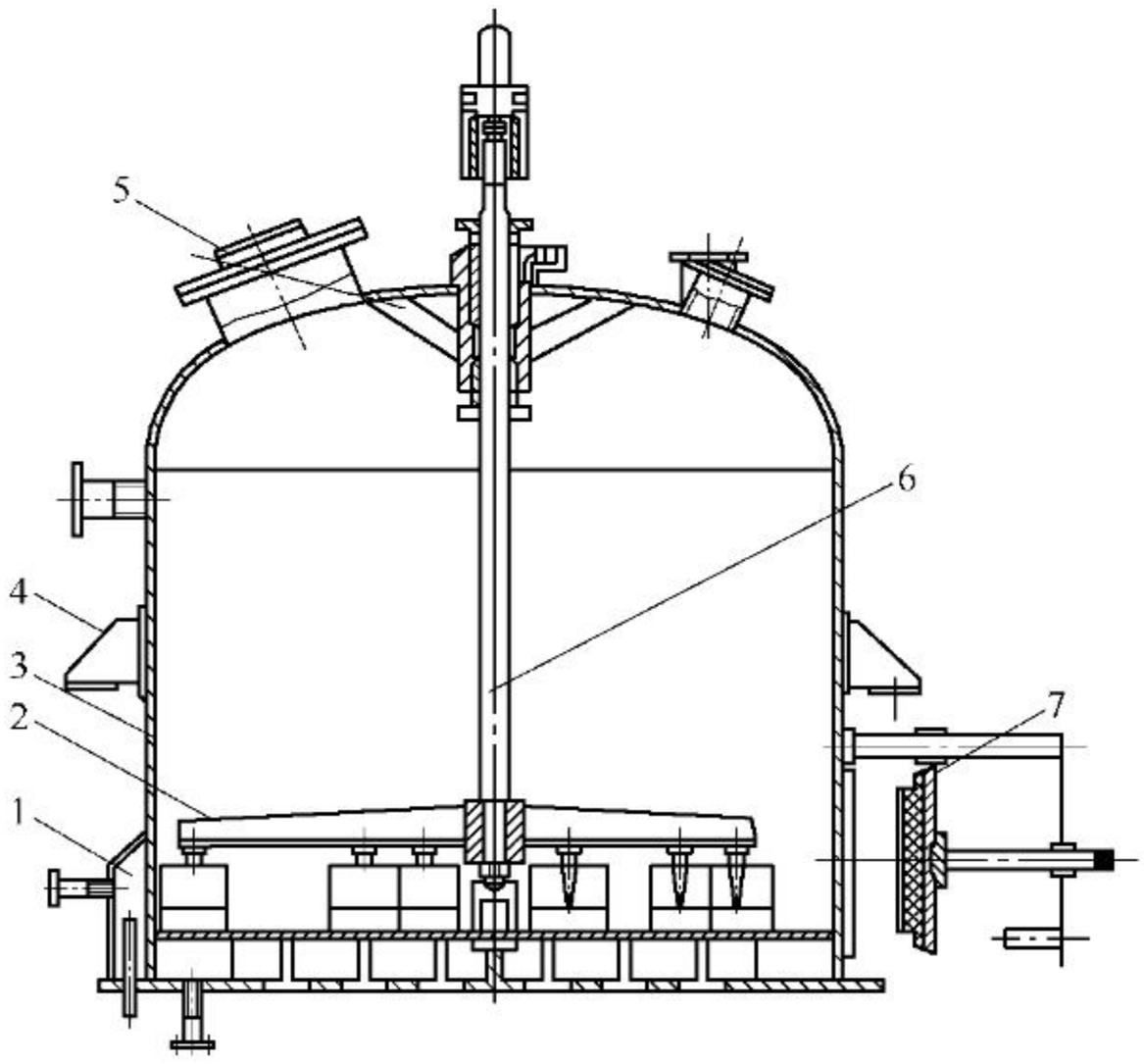


图 7-17　立式膨化结晶机结构

1—保温夹套；2—出料搅拌装置；3—罐体；4—支座；5—人孔；6—主轴；7—出料门

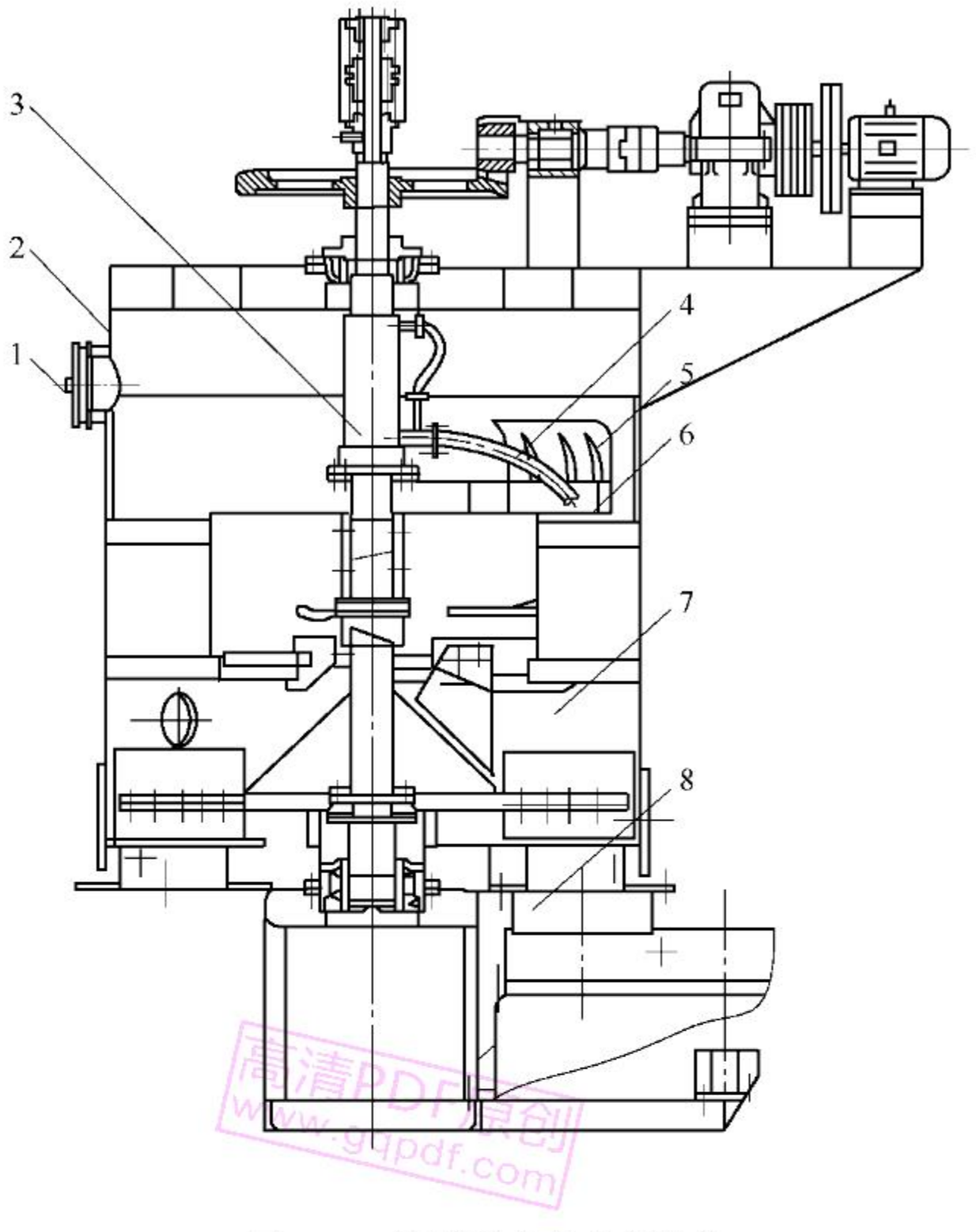


图 7-18　连续膨化结晶机结构

1—真空管；2—壳体；3—主轴；4—进料口；5—出料刮板；6—膨化底板；7—底部料斗；8—出料口

硝酸铵膨化水喷射负压系统如图 7-19 所示。

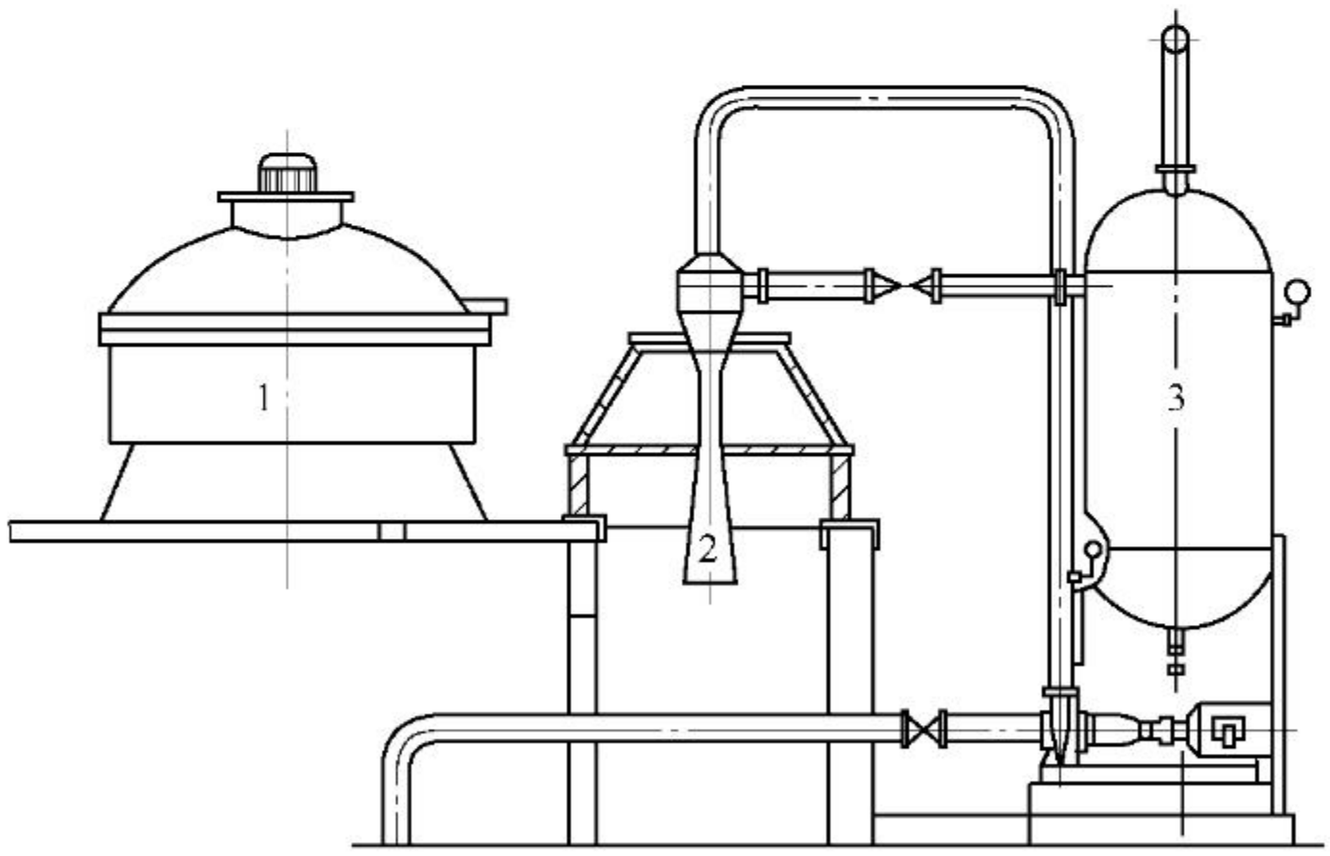


图 7-19　硝酸铵膨化水喷射负压系统

1—水冷却塔；2—水喷射泵；3—缓冲罐

硝酸铵的膨化是硝酸铵溶液在表面活性剂控制和减压强制共同作用下的快速结晶过程，这一过程的本质是一个物理化学过程。但是，从总工艺过程来说，它是物理操作工序

的组合：破碎、溶解和析晶（膨化），其工艺条件见表 7-33。

表 7-33　硝酸铵膨化的较佳工艺条件

工艺条件	工艺参数	工艺条件	工艺参数
硝酸铵溶液温度/℃	120 ~ 140	膨化压力/MPa	0.086 ~ 0.096
硝酸铵溶液浓度/%	88 ~ 93	膨化时间①/min	10 ~ 15
膨化剂质量分数/%	0.10 ~ 0.15	形成压力时间②/min	≤5

①硝酸铵溶液进入膨化机，经过减压膨化的泄压时间；

②硝酸铵溶液进入膨化机后，达到规定的膨化压力所需时间（间断工艺）。

A　膨化过程的快速性

在小型玻璃容器中进行的硝酸铵膨化过程的直接观察实验显示，硝酸铵溶液从开始“沸腾”到“膨胀”结束的时间只有 70 ~ 90s；生产实际情况也说明这一过程是在很短时间内完成的。

膨化的快速性决定了膨化硝铵炸药生产的高效率。因为膨化的快速性直接反映压力变化上，压力变化的情况直接说明了膨化过程的情况。膨化的快速性也决定了水分汽化和逸出的快速性。在正常膨化情况下，硝酸铵溶液中 90% 以上的水分是在 90s 之内汽化和排出的。

膨化的快速性也反应了硝酸铵溶液在膨化结晶过程中“沸腾”和“膨胀”的程度。过分的“沸腾”往往导致大气泡的形成，这对爆炸性能不利。根据炸药起爆机理，直径为 10^{-7} ~ 10^{-3}cm 的“微气泡”才是起到敏化作用的有效气泡，否则不但不能敏化，反而起到降低密度的作用，影响炸药产品的有效装药量、降低爆炸效果。

B　膨化硝酸铵的热黏性

膨化硝酸铵的热黏性对于工业生产来说非常重要。例如，硝酸铵膨化结束后的物料温度高达 100 ~ 105℃，这时硝酸铵呈松软和柔韧的整体大块，很难将其破碎，也就难以将其排出膨化结晶机。现在对膨化结晶机出料机构的设计和制作进行了多次修改，包括制作材料的选择，才使这一问题得到较好的解决。

硝酸铵的热黏性还会影响膨化硝铵炸药的生产过程和产品质量。例如，硝酸铵膨化后在出料或螺旋输送的过程中将会受到不同程度的挤压作用，这时可能成团，不利于进一步的破碎和混合，最后造成产品不均匀而影响产品性能。

C　膨化硝酸铵的冷脆性

膨化的硝酸铵在 70℃ 以下时就非常松脆，以致用手指轻轻碾压就会形成极细粉末。在夏季和较高温度条件下须在混合设备中通冷水或温水，不仅充分利用了自身热量，而且避免了惯用的蒸汽加热混合的能量消耗。

D　硝酸铵膨化的自热性

水分汽化需要吸收大量热，但是硝酸铵析晶过程及其晶变会放出大量热，所以硝酸铵膨化过程不需要外界能量支持。这一点可以从简单计算的数据更直观地看出。例如：10kg 质量分数 90% 的硝酸铵溶液中（130℃）含有 9kg 硝酸铵和 1kg 水，水蒸发约需 2170kJ 热量，硝酸铵析晶可放出 1000kJ 热量，硝酸铵晶变可放出 455kJ 热量，即硝酸铵膨化过程仅

高清PDF原创 www.gqpdf.com

需提供约 700kJ 热量，这些热量可以从硝酸铵降温放出的热量补充。热量补充的结果是硝酸铵自身降温 35℃左右。因此，在生产过程中，硝酸铵膨化不要加热。

E　硝酸铵膨化的可调性

硝酸铵膨化的程度可以在一定范围内调节。例如，适当调整膨化剂的使用量可以在一定范围内改善膨化硝酸铵的感度，进而改善炸药产品的爆炸性能；改变压力条件可以控制膨化高度及微气泡量，从而改变膨化效果等。

F　膨化硝酸铵的再生性

在生产实际过程中往往会发生某些意外情况造成膨化失败或膨化硝酸铵变性等不希望的结果。这种情况出现时，膨化硝酸铵的再生性就会将损失减小到最低程度。因为硝酸铵是可以反复膨化的，只要将不合格的膨化硝酸铵再次溶解、再次膨化，仍然可以获得合格的膨化硝酸铵。

G　膨化硝酸铵的吸湿性

硝酸铵膨化以后，其表面均匀分布和覆盖了一层极薄的“表面活性剂憎水层”。它可以有效地抵挡和防止水分子的入侵，所以吸湿性降低。但在实际生产过程中，尤其在膨化结束以后必需的破碎、出料过程中，膨化硝酸铵出现了大量的“断裂面”，这种表面是“裸露的”和“本性的”，具有很强的吸湿倾向，在生产过程中对此必须高度重视，采取有效措施。

7.7.4.2　膨化硝酸铵中微气泡的形成过程

通过照相机拍摄监视器观察分析，其膨化形成过程如下：

（1）当真空容器内的压力低于硝酸铵溶液饱和蒸气压时，溶液开始沸腾。由于膨化剂的作用，降低了溶液的表面张力和起泡作用，更加增加沸腾的剧烈状态。

（2）沸腾→水分子逸出→硝酸铵溶液的浓度增大→体积表面张力增大→沸腾减弱。

（3）水分逸出→体系需要热量用于水分的蒸发热→温度下降→导致硝酸铵溶液由不饱和→饱和→过饱和状态后→开始析晶。

（4）结晶的析出→放出结晶热（100℃）大量释放→使水分蒸发速度剧增→体系体积迅速膨胀。

（5）体系膨胀过程中会有许多间隙和空洞→硝酸铵不断结晶，不断放出结晶热，最后形成膨化硝酸铵。

在上述过程中，大量气泡、空隙，在体系的膨胀过程中形成而硝酸铵内部的小微气泡则是在干燥过程中形成，其微气泡的形成过程如下：

（1）刚刚结晶的硝酸铵颗粒，在真空干燥过程中，颗粒表面的水分子首先蒸发，硝酸铵颗粒表面再结晶。

（2）硝酸铵颗粒表面和内部存在水浓度梯度，导致硝酸铵内部的水分子向表面移动，进入干燥状态后，膨化硝酸铵中的水有两种状态存在，一是晶体之内的水，二是结晶体的结晶水。

（3）水从里向外迁移进而失去，使硝酸铵微粒发生体积收缩，导致微粒中心空穴的形成。

（4）水从里向外迁移的过程中，形成许多微细孔道。

（5）体积收缩使表面和颗粒内部的拉伸应力产生差异，这种差异就形成了裂隙。

7.7.5　影响硝酸铵膨化的因素

7.7.5.1　浓度和温度

硝酸铵的膨化是硝酸铵饱和溶液在膨化剂作用下的真空结晶过程。根据溶解度和超溶解度曲线，晶体的析出与浓度、温度有一定的关系，结晶只能在过饱和状态下进行。在一定的真空条件下，当外界压力低于硝酸铵溶液的平衡饱和蒸气压，水就从溶液中快速蒸发出来，并带走汽化热，使温度下降和浓度提高。当温度降低至低于饱和溶液相应温度时，溶液就进入过饱和状态，并逐步析出结晶，结晶的过程中还释放结晶热，以补偿蒸汽所需的热量，又促使溶液蒸发进行。这样不断蒸发的同时，又不断产生结晶。因此，浓度偏高，相应溶解度升高，使硝酸铵膨化后发黏、硬度大，不利于后续加工；若浓度偏低，水含量增大，难以快速蒸发结晶。当溶液浓度较小时，不利于结晶的快速进行，也不利于硝酸铵晶体的快速成长，而且较多的水汽不能及时快速地挥发，造成已膨化好的硝酸铵晶体表面溶解，使硝酸铵颗粒之间产生“液桥”，继续蒸发水分子后，形成“盐桥”，导致硝酸铵晶体硬而密实。当溶液浓度较大时，水分子较少，汽化成气体量少，不易在硝酸铵结晶过程中形成气缝，因而膨化效果较差（表 7-34）。

表 7-34　溶液浓度对硝酸铵膨化效果的影响

溶液浓度/%	析晶时间/min	硝酸铵体积膨胀倍数	膨化效果
<86	>10	2.5	硝酸铵硬而密实
86~90	6~8	5.6	膨化，稍疏松
90~92	4	8	膨化，很疏松
92~96	3	6.5	膨化，疏松
>96	2~3	4.5	硝酸铵硬，部分膨化

在一定浓度和真空度下，汽液温度的提高有利于硝酸铵饱和溶液水分子的快速蒸发，缩短析晶的时间，避免硝酸铵颗粒之间“盐桥”的出现，使硝酸铵膨化的效果较好。当溶液的温度提高到一定程度后，硝酸铵结晶的同时，要放出结晶热，这部分结晶热同时参与硝酸铵晶体内部水分的汽化蒸发，所以继续提高温度对膨化效果影响不大。而且从安全角度，能耗方面也不容再提高溶液的温度，见表 7-35。

表 7-35　溶液温度对硝酸铵膨化效果的影响

溶液温度/℃	析晶时间/min	硝酸铵体积膨胀倍数	膨化情况
110	>10	2.7	硝酸铵硬而密实
120	7~20	4.8	硝酸铵硬，部分膨化
125	5.7	6.5	膨化，疏松
130	4	8	膨化，很疏松
135	3~4	8.2	膨化，很疏松
145	3~4	8.1	膨化，很疏松

7.7.5.2　膨化剂的用量

膨化剂有阴离子表面活性剂（SDS）、阳离子表面活性剂（OCTA）、非离子表面活性剂

（TW-80）的混合物，因此有效地降低了溶液的表面能，并干扰结晶的成长，使结晶过程产生大量的晶形“歧化”的结晶。尤其在水分子快速蒸发时，会在其晶体上留下空隙，并使晶体更细小，“微气泡”由此引入了硝酸铵晶体内，膨化剂用量对膨化的影响见表7-36。

表7-36　膨化剂用量对硝酸铵膨化效果的影响

膨化剂用量	<0.10	0.10	0.12	0.15	>0.15
膨化倍数	<6	>8	8~9	9~10	9~10
比表面积/$cm^2 \cdot g^{-1}$	<1590	1710~2180	2140~2770	2550~3120	2550~3120

7.7.5.3　真空度

硝酸铵的膨化的同时也被干燥，因为真空条件使得溶液的沸点降低以利于析晶，同时将其中的水分子带走，因此，真空是硝酸铵膨化具备的条件之一。从理论上讲，真空度越高，能使硝酸铵溶液的沸点降低及水分子的蒸发速度加快，从而缩短膨化过程所需的时间，膨化效果越好；否则，低真空度下导致析晶时间长，硝酸铵颗粒之间出现“盐桥”，导致硝酸铵膨化效果较差。但是，高真空度条件往往对设备的要求高，因此，在生产过程中给出合适的真空度下限，见表7-37。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

表7-37　真空度对硝酸铵膨化效果的影响

真空度/MPa	≤0.07	0.075	0.08	0.085	0.090	≥0.092
膨化倍数	1	2~3	4~5	7~8	9~10	9~10
水分含量/%	≥0.8	0.5	0.2	0.12	0.07	0.06

7.7.6　膨化硝铵炸药的物理特性

膨化硝铵炸药的物理性能与普通硝铵炸药相比有较大区别，主要表现在吸湿性、结块性和稳定性等方面的改善。

7.7.6.1　膨化硝铵炸药的密度

由于膨化硝酸铵中引入了大量的敏化微气泡，使硝酸铵的晶粒密度有所降低，也必然使膨化硝铵炸药的密度相应降低。与粉状硝铵炸药相比，它的密度降低了0.1~0.2g/cm^3，具体数据见表7-38。

表7-38　几种硝铵炸药的装药密度

炸药名称	膨化硝铵炸药		铵梯炸药		铵油炸药	
	间断工艺	连续工艺	粉状铵梯	粉状铵梯油	粉状铵油	粒状铵油
装药密度/$g \cdot cm^{-3}$	0.90~0.96	0.85~0.88	0.98~1.10	0.98~1.10	0.95~1.10	0.82~0.86

膨化硝铵炸药密度降低对于使用来说既有有利的一面，也有不利的一面：密度减小，单位体积的装药量降低，炮孔的利用率降低，这对某些硬岩或特殊使用场合不利，会影响它的爆破效果；另一方面，密度减小，在同样装药量的情况下，装药高度增大，提高了爆破作用的均匀性，对于更多的使用场合它又是有利的。

采取有效措施，例如适当改进装药方式、增大装药密度或加深炮孔深度等，可以克服

膨化炸药在硬岩等场合的使用效果，使密度降低的消极因素得到改善或克服。

7.7.6.2　膨化硝铵炸药的吸湿性和结块性

膨化硝铵炸药的主要成分是膨化硝酸铵。前已述及，由于膨化硝酸铵晶粒的外表面和内表面都均匀分散了一层极薄的表面活性剂分子层，使得硝酸铵的强极性表面的活性降低。也就是说，有效降低了硝酸铵分子对外界极性水分子和硝酸铵分子间的吸引力。同时，由于表面活性剂分子的“掺杂”作用，内部的分子间的结合和排列也有所改变，结合作用的结果是硝酸铵的晶变特性、吸湿性和结块性明显改善。

膨化硝铵炸药中，除了膨化硝酸铵还有木粉和复合燃料油。不言而喻，非极性的有机燃料油包覆膨化硝酸铵，则膨化硝铵炸药的吸湿速度比膨化硝酸铵降低 20% ~40%，比粉状铵梯炸药降低 60% 以上。此外，由于膨化硝酸铵的结块强度只有普通硝酸铵的 10% 左右，因此膨化硝铵炸药的结块强度比只有铵梯炸药的 11% ~14% 。

7.7.6.3　膨化硝铵炸药的抗水性

从膨化硝酸铵的表面特性进行分析，它的抗水性应该优于普通结晶硝酸铵，表面活性剂层具有抵御外界水分子侵入的能力；从膨化硝酸铵的结构特性进行分析，它所具有的多气隙、多微孔和大比表面又使水分子的侵入防不胜防，一旦侵入立即“瓦解”。实际生产中，膨化后的硝酸铵需经机械“划、切、剪、挤”作用而破碎后才能排出膨化机，破碎时形成的“断裂面”没有任何对水分子的抵御能力。因此，膨化硝酸铵的抗水性低于普通硝酸铵。

对于膨化硝铵炸药来说，体系中含有一定量的憎水性燃料油，这就使得抗水性能大大提高，可以达到或接近含有 10% 梯恩梯的粉状硝铵炸药的水平。

7.7.7　膨化硝酸铵及其炸药的爆炸特性

7.7.7.1　膨化硝酸铵的起爆感度

膨化硝酸铵是一种自敏化的改性硝酸铵，在一定的条件下它具有雷管起爆感度，也就是说它可以由一个雷管可靠起爆。这是膨化硝酸铵区别于普通硝酸铵的本质特征之一。

膨化硝酸铵的雷管起爆感度是可以调节和改变的，它的主要影响因素有温度、水分、密度和膨化剂用量。大量的研究和测试给出如下规律和结论：

（1）温度升高，膨化硝酸铵的雷管起爆感度增加，在温度小于 55℃ 时膨化硝酸铵不具有雷管感度。

（2）水分增大，膨化硝酸铵的雷管起爆感度降低。当水分含量高于 5% 时，膨化硝酸铵失去了雷管感度。

（3）膨化硝酸铵的密度在 0.30 ~0.52g/cm^3 范围内可具有雷管起爆感度，密度太大或太小都不能被一个雷管起爆。

（4）膨化剂用量的临界点是 0.15%，高于 0.15% 就可具有雷管感度，低于 0.15% 时不具有雷管起爆感度。

起爆感度提高对膨化硝酸铵爆炸性能有利，但对安全生产不利。实际生产中，人们总是在保证良好爆炸性能的前提下，使膨化硝酸铵的雷管起爆感度最低。采取的最有效手段是控制膨化剂用量，一般生产中控制的范围是 0.12% ~0.15% 。

7.7.7.2　膨化硝铵炸药的传爆和管道效应

传爆能力是一种反映炸药爆轰特性的综合表现，它直接说明了炸药的爆轰感度、爆炸

稳定性、爆炸反应完全程度和反应的快速性。这些因素某一方面的欠缺都会导致爆炸过程衰减，以至熄爆。传爆能力最简单的测试方法是将一组药卷头尾两两相接，从一端起爆后观测其传爆距离的长短。南京理工大学曾进行过两次膨化硝铵炸药的传爆试验；第一次将药条排列长度50m，ϕ32×150g纸药卷，药卷总数260根，v_D=3300m/s，所有药卷全部爆轰；第二次将药条排列长度约100m，ϕ25×65g，v_D=2400m/s，所有药卷全部爆轰。实际上，传爆能力的另一种强化试验方法是系列药卷殉爆距离的测定。采用这种方法得到的对比结果列于表7-39中。

表7-39　膨化硝铵炸药的传爆能力

药卷距离/cm	岩石膨化硝铵炸药			2号岩石硝铵炸药		
	第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次
4	3/3	5/5	10/10	3/3	5/5	8/10
6	3/3	3/5	5/5	3/3	5/5	10/10
8	3/3	2/5	4/5	2/3	5/5	4/10

注：1. 药卷规格为ϕ32×150g，V_D=3200~3400m/s；

2. A/B表示爆炸炸药/排列药卷数。

炸药在管道中爆轰时，由于爆炸冲击波在药卷中的传播速度可能低于在被爆介质中的爆炸应力波的传播速度。这种情况下就可能造成超前的应力冲击波挤压或切断没有爆炸的药卷，使得炸药的爆炸过程中断。这一现象称为炸药爆炸的管道效应。试验在外径ϕ54mm，内径48mm长2.0~2.2m的铁管中进行，所用药卷规格为ϕ32×150g纸卷。试验时，先将铁管一端插入砂堆或泥土中约30~50cm，然后将药卷头尾相接逐卷推入铁管中，直至药卷露出管口，再插入雷管起爆；爆炸后测量铁管被撕裂的管道长度，以此判定和比较其管道效应。实际的测试结果见表7-40。

表7-40　膨化硝铵炸药的管道效应

炸药种类	岩石膨化硝铵炸药				2号岩石铵梯炸药			
	1	2	3	平均	1	2	3	平均
传爆长度/m	1.47	1.41	1.41	1.43	1.51	1.53	1.49	1.51

高清PDF原创 www.gaopdf.com

这些试验结果说明，膨化硝铵炸药的传爆能力和管道效应均相当于粉状铵梯炸药。

7.7.8　膨化硝铵炸药技术的发展

通过前面的分析可知，膨化硝酸铵和膨化硝铵炸药的技术特点是：（1）用“微气泡”敏化代替了TNT的敏化作用，粉状硝铵炸药产品中可以不含单质炸药敏化剂；（2）炸药产品的原材料成本降低了20%~35%，生产能耗低；（3）消除了TNT的毒性和污染，提高了炸药生产与使用的本质安全性；（4）改善了硝酸铵不良的吸湿、结块等物理性能；（5）炸药的爆炸性能和应用效果与铵梯炸药相当；（6）生产过程简单，生产效率高，易于实现连续化、自动化生产等。因此，连续生产工艺和膨化、混药联建是膨化硝铵炸药的发展方向，但随之带来了一些安全问题，陆明、唐秋明等人对此进行了分析研究。

7.7.8.1　连续生产工艺和膨混联建技术

A　连续生产工艺

膨化硝铵炸药的连续生产工艺由连续膨化和连续混药两道工序组成。连续膨化由硝酸铵溶解和立式转盘式的硝酸铵连续膨化结晶构成；连续混药由膨化硝酸铵的破碎，膨化硝酸铵、木粉和油相材料的定量预混和螺旋连续混制与凉药构成。连续膨化和连续混药分别在两个工房内进行，两个工房的连接采用小型推车。

B　膨化硝铵炸药的膨混联建

膨混联建就是将硝酸铵的膨化和炸药的混合串联建设在一个生产工房内，省去了膨化和混药两个工房之间采用小型推车的连接。由于膨混联建，工房内的存药量增加，应注意安全问题。膨化硝铵炸药膨混联建的膨化工序可采用立式膨化结晶机、卧式膨化结晶机和连续膨化结晶机。为保证后端连续混药设备的正常运行和各组分的计量稳定可靠，若采用间断式膨化设备，应保证膨化硝酸铵的产量不小于2.4t/h，否则将难以做到膨化和混药的匹配和协调。膨化硝铵炸药连续生产工艺由硝酸铵溶解、膨化、混药和凉药四道工序。

7.7.8.2　膨混联建连续生产工艺的安全性

膨混联建连续生产工艺的生产工房内主要存在的物料品种有：普通硝酸铵、膨化硝酸铵、硝酸铵水溶液、膨化硝铵炸药和木粉、燃料油、食盐、膨化剂。从生产安全角度考虑，这里着重说明膨化硝酸铵、膨化硝铵炸药和硝酸铵水溶液的危险特性。

A　硝酸铵水溶液

硝酸铵水溶液在高温（接近160℃）状态下易发生热分解，会导致爆炸事故发生。但在硝酸铵膨化工艺过程中，硝酸铵水溶液的温度不超过135℃，每次溶解的硝酸铵不超过4.5t，且处于不断的搅拌状态，不具备大量、静置和高温三个必要条件，所以硝酸铵溶解过程是一个比较安全的过程。

B　膨化硝酸铵及其炸药的安全特性

大量测试研究和生产实践说明：首先，在现有生产条件下得到的膨化硝酸铵感度与普通硝酸铵相当，并且可控制膨化硝酸铵在生产过程中没有雷管感度。膨化硝酸铵的感度特征值为1.19，略高于普通硝酸铵的0.94，两者发生事故的可能性处于同一水平；其次，膨化硝酸铵的TNT当量值为0.66，普通硝酸铵的TNT当量值为0.63，两种硝酸铵在意外事故情况下的事故严重度相当。

膨化硝铵炸药除震源药柱外，均不含TNT，具有低感度的特征，而且在连续混合生产过程中混合温度低、混合时间短、机械作用小、存药量有限，发生事故的可能性明显低于铵梯炸药。

C　存料量和存药量的估计

膨化硝铵炸药联建工房各工序存料量和存药量估算如下（以1万t/a或2.5t/h炸药计算）。

（1）溶解工序硝酸铵存料量。

1）普通硝酸铵的存料量为20t。

2）90%硝酸铵溶液存料量。

①立式膨化工艺：溶解机4台，容量500kg/台；90%硝酸铵溶液存料量为2.0t。

②卧式膨化工艺：溶解机6台，容量300kg/台；90%硝酸铵溶液存料量为1.8t。

高清PDF原创 www.gaopdf.com

③连续生产工艺：溶解机 2 台，容量 1500kg/台；高位贮罐 1 个，容量 1500kg；90% 硝酸铵溶液存料量为 4.5t。

（2）膨化工序膨化硝酸铵存量。

1）立式膨化工艺：膨化结晶机 2 台，容量 450kg/台；螺旋存量 300kg；膨化硝酸铵总量为 1.2t。

2）卧式膨化工艺：膨化结晶机 3 台，容量 300kg/台；螺旋存量 300kg；膨化硝酸铵总量为 1.2t。

3）连续工艺：按每 1min 生产膨化硝酸铵 60kg，每 10min 出料 1 次，机内存料量为 600kg，输送螺旋存量 300kg；膨化硝酸铵的总存料量为 1.0t。

4）冷却回转螺旋：体积为 2.40m^3，有效容积为 1.60m^3，药粉密度为 0.50g/cm^3，膨化硝酸铵存量为 800kg。

5）破碎机和输送斜螺旋中的膨化硝酸铵的存料量为 200kg。

（3）连续混药工序存药量。

1）预混器：体积为 0.14m^3，有效容积为 0.10m^3，药粉密度为 0.60g/cm^3，则存药量为 60kg。

2）螺旋混合器：体积为 2.50m^3，有效容积为 1.25m^3，药粉密度为 0.65g/cm^3，则存药量为 800kg。

3）输送车内存药量：200kg。

D 最高料位情况

硝酸铵膨化工序的最高料位点在“转盘式连续膨化机”内，最高料位高度为 4m；膨化炸药混合工序的最高料位点在“混合机”内，最高料位高度为 4m。

总之，膨化硝铵炸药膨混联建的硝酸铵膨化工房和膨化硝铵炸药混药工房中，普通硝酸铵的存料量不超过 20t；90% 硝酸铵溶液存料量不超过 4.5t；膨化硝酸铵的总存料量不超过 2.2t；膨化硝铵炸药的总存料量不超过 1.06t。膨化硝铵炸药的最高料位高度为 4m。膨化硝铵炸药的生产线根据以上数据进行设计，为安全生产奠定了一定的基础。

7.7.8.3 设备的安全性

A 膨化工房中的设备

膨化工房中的设备有：普通硝酸铵的破碎机，普通硝酸铵的溶解机，硝酸铵的膨化机和膨化硝酸铵的输送螺旋。

普通硝酸铵的破碎是安全的；硝酸铵的溶解机上装有消防水，以防溶液着火；硝酸铵的膨化结晶是放热降温过程，即使有热分解发生，在硝酸铵的膨化机上装有熄爆片，以防爆炸发生。

B 混药工房中的设备

膨化硝铵炸药连续混药由以下设备组成：冷却回转螺旋、膨化硝酸铵粉碎系统、木粉干燥和输送系统、油相供给系统、食盐输送系统、预混合器和混合凉药螺旋。

这里的危险工序是膨化硝酸铵粉碎系统，危险设备是膨化硝酸铵破碎机。采用较低的转速（小于 1440r/min）、破碎机内使用有色金属（铜）、在不影响破碎效果的前提下适当增加内部间隙等措施，来保证膨化硝酸铵粉碎的安全性。另外，为保证膨化硝酸铵的粉碎效果和提高粉碎的安全性，通过冷却回转螺旋对膨化硝酸铵进行降温，将膨化硝酸铵的温

度控制在 80 ~ 90℃。

通过膨化硝酸铵、膨化硝铵炸药和硝酸铵水溶液的安全特性，各生产工序的存料量、存药量和最高料位情况的估算，以及膨化工房和混药工房中生产设备的安全性研究表明，按照“民用爆破器材安全设计规范”进行设计，按照膨化硝铵炸药工艺规程和安全规程进行生产，膨化硝铵炸药的生产过程安全是有一定的理论基础的。

7.7.8.4　硝酸铵与燃料油混合膨化技术

为了提高膨化硝铵炸药的爆炸性能、抗水性能和储存性能，硝酸铵与燃料油必须充分接触，同时，使易吸湿的膨化硝酸铵表面被覆一层憎水性的物质。为此，若将硝酸铵水溶液与燃料油预先形成均匀的混合液，在膨化罐中，当抽真空时，利用水分的蒸发作为内动力，当硝酸铵膨化结晶时，燃料油附着在膨化硝酸铵的表面。

该炸药的配方各组分的质量百分配比为：硝酸铵 80 ~ 92，水 3 ~ 12，可燃剂燃料油 4 ~ 10。

生产步骤如下：（1）按上述质量百分配比称取原料；（2）将硝酸铵、水在 122 ~ 130℃条件下混合溶解成水相材料；（3）将燃料油在 100 ~ 118℃条件下熔化成油相材料；（4）将水相材料、油相材料混合（混合温度 122 ~ 130℃），经静态混合装置混合成均匀的悬浊液；（5）将第（4）步制得的悬浊液泵入膨化罐中，经真空干燥脱水后成粉，真空干燥压力为 0.01 ~ 0.03MPa，膨化罐内温度宜为 70 ~ 90℃。

为加快真空脱水成粉产品的冷却速度，卸料后，宜送入风浴直冷机进行冷却；冷却后的粉体最好再送入粉化器进行粉化，然后密封包装。

该生产工艺采用膨化罐真空干燥脱水成粉，不仅能耗低，而且产能大，产品密度为 0.9 ~ 1.0g/cm^3。

该炸药的爆炸性能优于现有膨化硝铵炸药，不结块，抗水性好，而且生产安全；生产能耗可降低 20%，生产成本降低 10% 以上。

高清PDF原创 www.ggpdf.com

高清PDF原创
www.gqpdf.com

8 乳化炸药

8.1 概述

1969年6月3日，美国阿特拉斯（Atlas）化学工业有限公司H. F. 布卢姆（Bluhm）首次在专利中公布了乳化炸药（emulsion explosives），它是含水炸药的新发展。它借助于乳化剂和机械剪切力的共同作用形成W/O型乳化胶体。这一结构特点进一步增强了含水炸药的抗水性和爆轰感度。很快，乳化炸药成为工业炸药的新秀，受到各国的普遍重视和大量使用。

乳化炸药按其状态不同可分为胶状乳化炸药和粉状乳化炸药。胶状乳化炸药是以硝酸铵、硝酸钠等氧化剂水溶液为内相，以复合燃料油为外相，通过乳化剂和剪切力作用下形成W/O型乳化胶体，再用气泡敏化而成的胶状炸药；粉状乳化炸药是少水的高温乳化胶体，经过高温喷雾，冷风造型而成的粉状炸药。胶状乳化炸药是含水炸药的典型代表，与浆状炸药、水胶炸药相比，它的组分少，易于机械连续化生产，易于实现现场混装，爆炸性能稳定、爆炸威力适中、原材料成本低。但生产本质安全性还有待进一步提高。

胶状乳化炸药与硝铵炸药相比，它具有优良的抗水性，几乎不吸湿，可以较长时间浸泡在水中。所以，该炸药特别适宜在有水场合爆破。它的密度一般在0.95～1.30g/cm^{3}之间，具有不同的体积爆炸威力。现已成为我国工业炸药优先推广发展的品种之一。

8.1.1 乳化炸药的品种

乳化炸药的分类有多种。一般地说，按爆轰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煤矿许用型乳化炸药；按包装形式可分为药卷、袋装、散装三种。按形态分为乳胶状和乳化粒状两种。

（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。这种药卷产品通常是在炸药厂生产的，其产品要求有较长的储存期。药卷产品的包装材料有浸蜡纸、涂布塑料薄膜纸和聚乙烯塑料薄膜等。药卷产品主要是以小直径（ϕ25～50mm）药卷直接装入炮孔中使用的，用1发8号工业雷管正向或反向起爆。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产品的典型代表。

（2）袋装的乳化炸药。袋装的乳化炸药通常是大直径的，其中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。

（4）乳胶产品。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）就是一种乳胶产品。

（5）乳化粒状炸药。这种炸药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 30% ~70%。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。该掺和物是乳化胶体与铵油炸药互相渗透。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。

8.1.2　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（ϕ20 ~ 30mm）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，基本上能满足各类特殊爆破的需求，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硐室爆破，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控制条件，既有间断生产工艺和与之配套的设备，也有连续化生产工艺及相应的自动化控制设备和仪表。同时，比较深入地研究了乳化炸药特定体系的乳化工艺条件和影响因素，提出了一系列行之有效的提高乳化炸药安全性以及产品稳定性的技术途径。

（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粘手变化到坚韧不粘手的胶状体。同时将乳化胶体喷雾制粉得到粉状乳化炸药，得到了较好的技术经济效果。

（5）在寻求合适的油相材料、复合乳化剂、密度调制技术等方面积累了比较丰富的实践经验，制定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，从而获得较佳的爆破效果。

乳化炸药取得的进展和显示出的性能特点，已经确定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。

8.1.3 我国乳化炸药今后的发展方向

汪旭光院士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方面提出如下看法：

（1）系统开展乳化炸药基础理论的研究。

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。

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、现场混装技术及其产品性能的提高与完善。

（3）自动控制的研究。

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）提高连续式生产对系列化乳化炸药产品生产的适应性研究。

（4）安全性研究。

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，降低设备转动速度的研究。

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。

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。

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）不同种类炸药的组分装药。

（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）加强民用爆破器材在线分析检测技术的研究。

8.2　乳化液理论

8.2.1　乳化液的制备

乳化液（emulsion）是一种多相分散体系，它是一种液体以极小的液滴形式分散在另一种与其不相溶的液体中所形成的，其分散度比典型的憎液溶胶低得多，分散相粒子直径在0.1～10μm之间，有的属于粗分散体系，甚至可用肉眼即可观察到其中的分散相粒子。它们是热力学和动力学不稳定的分散体系，因为当液体分散成许多小液滴后，体系内两液相间的界面积增大，界面自由能增高，体系成为热力学不稳定的，有自发地趋于自由能降低的倾向，即小液滴互碰后聚结成大液滴，甚至变为两层液体。同时，多分散体系中各液滴密度不同，密度小的向上浮，密度大的向下沉，则表现为动力学不稳定体系。若体系分散的液珠直径大于0.1μm，而分散相粒子的直径小于0.1μm则称为微乳化液。通常，把乳化液以液珠形式存在的那个相称为内相（分散相或不连续相），另一个相称为外相（分散介质或连续相）。

乳化液一般是需要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，这种起乳化作用的表面活性剂称为乳化剂。乳化剂的作用非常重要，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亦急剧增加。

在工业生产和科学研究中，必须用一定的方式来制备乳化液，因为不同的混合方式或分散手段常直接影响乳化液的稳定性甚至类型。

8.2.1.1　混合方式

A　机械搅拌

用较高速度（4000～8000r/min）螺旋桨搅拌器制备乳化液是实验室和工业生产中经常使用的一种方式。胶片生产中油溶性成色剂的分散采用的就是这种方式。此法的优点是设备简单、操作方便，缺点是分散度低、不均匀，且易混入空气。

B　胶体磨

将待分散的体系由进料斗加入到胶体磨中，在磨盘剪切力的作用下使待分散物料分散

为极细的液滴，乳化液由出料口放出。上下磨盘间的隙缝可以调节，国内的胶体磨可以制取 10μm 左右的液滴。

C　超声波乳化器

用超声波乳化器制备乳化液是实验室中常用的乳化方式，它是靠压电效应或电磁效应产生的超声波破碎待分散的液体。大规模制备乳化液的方法则是用哨子形喷头，将待分散液体从小孔中喷射至一极薄的刀刃上，刀刃发生共振，其振幅和频率由刀的大小、厚薄以及其他物理因素来控制。

D　均化器

均化器实际是机械加超声波的复合装置。将待分散的液体加压，从一可调节的狭缝中喷出，在喷出过程中超声波也在起作用。均化器设备简单，操作方便，其核心是一台泵，可加压到 60MPa，一般在 20～40MPa 下操作。均化器的优点是分散度高，均匀，空气不易混入。国产均化器已在轻工、农药等行业中普遍使用。目前上海威宇机械电子有限公司生产的高剪切混合乳化器，集乳化、均化、粉碎于一体，可使液滴的细度高达 0.5μm 左右，所制备的乳液长达两年不分层。

8.2.1.2　乳化剂的加入方式

A　转相乳化法

将乳化剂先溶于油中，在剧烈搅拌下慢慢加水，加入的水开始以细小的液滴分散在油中，是 W/O 型乳化液。再继续加水，随着水量增多，乳化液变稠，最后转相变成 O/W 型乳化液。也可将乳化剂直接溶于水中，在剧烈搅拌下将油加入，可得 O/W 型乳化液。如欲制取 W/O 型乳化液，则可继续加油，直至发生变型。用这种方法制得的乳化液液滴大小不匀，且偏大，但方法简单。若用胶体磨或均化器处理一次，可得均匀而又较稳定的乳化液。

B　瞬间成皂法

将脂肪酸加入油相中，碱加入水相中，两相混合，在界面上即可瞬间生成作为乳化剂的脂肪酸盐。用这种方法只需要稍微搅拌（甚至不搅拌）即可制得液滴小而稳定的乳化液。但此法只限于用皂作乳化剂的体系。

C　自然乳化法

将乳化剂加入油中，制成乳油溶液，使用时，把乳油直接倒入水中并稍加搅拌，就形成 O/W 型乳化液。一些易水解的农药都用此法制得 O/W 型乳化液而用于大田喷洒。医药上常用的消毒剂“煤酚皂”亦用此法制成。

D　界面复合物生成法

在油相中溶入一种乳化剂，在水相中溶入另一种乳化剂。当水相和油相混合，并剧烈搅拌时，两种乳化剂在界面上形成稳定的复合物，此法所得乳化液虽然十分稳定，但使用上有一定局限性。

E　轮流加液法

将水和油轮流加入乳化剂中，每次少量加入形成 O/W 型或 W/O 型乳化液。这是食品工业中常用的方法。

概括起来，乳化液的基本形式是 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 8-1 所示为两种乳化液的乳化模型。

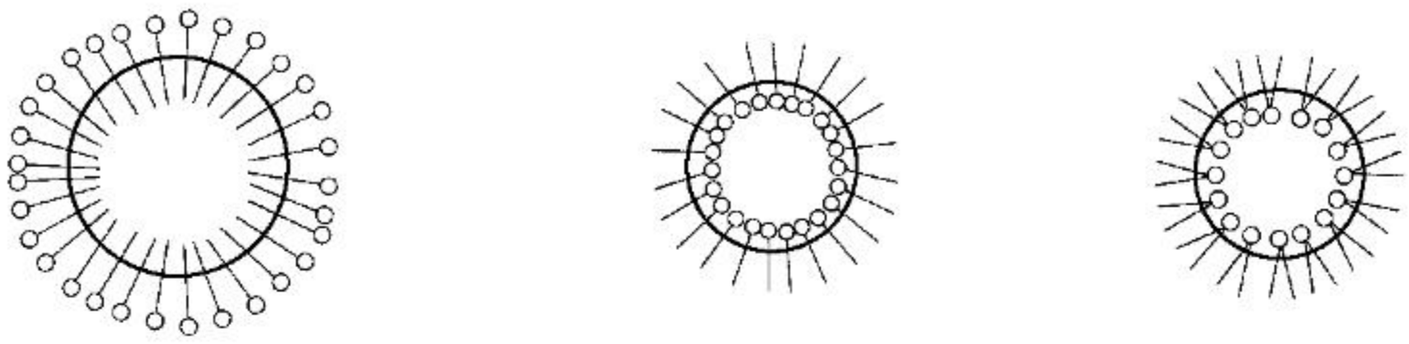


图 8-1　乳化模型

a—水为连续相；*b*—由油酸钠乳化，油为连续相；*c*—由油酸钙乳化，油为连续相

由图 8-1 可见，在乳化液中，表面活性剂的亲水基和亲油基分别伸入水油界面的两侧，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。显然，这种构造对乳化液的稳定是有利的，从中也看出乳化剂的重要作用。

多重型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，而此油珠中又含有一个或多个水珠，通常用 W/O/W 来表示此种类型。

显微观测结果表明，在任何乳化液中油滴都不是一样大的，在其他条件相同时，若是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。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 8-2 所示为乳化液的粒子分布与时间的关系。

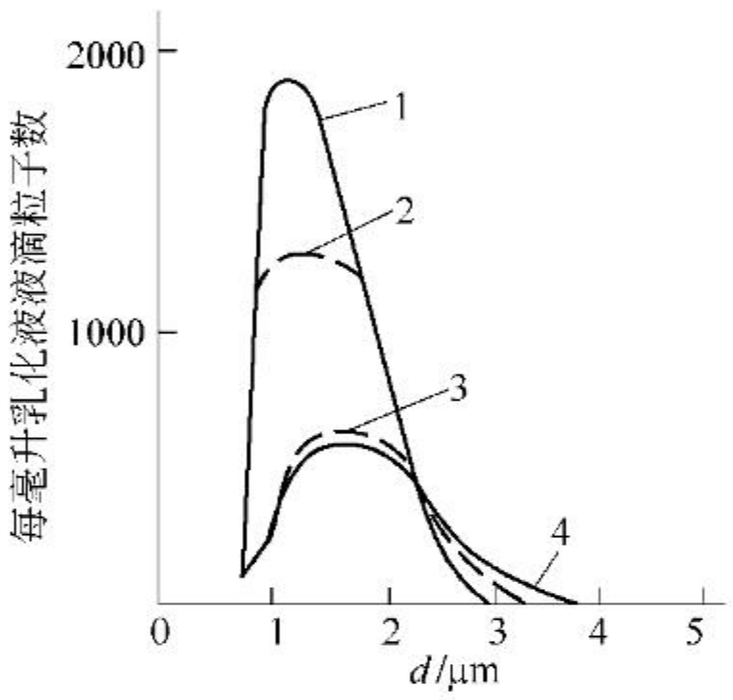


图 8-2　粒子分布与时间的关系

1—初期乳化液；2—114min 后；3—368min 后；4—1200min 后

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。一般地说，粒子大小受乳化液的制备方式与乳化剂添加量影响。

8.2.2　乳化液的物理性质

乳化液的某些物理性质是判别乳化液类型、测定液滴大小、研究其稳定性的重要依据。

8.2.2.1　液滴的大小和外观

由于制备方法不同，乳化液中液滴的大小也不尽相同。不同大小的液滴对于入射光的吸收、散射也不同，从而表现出不同的外观（表 8-1）。由表 8-1 所列外观大致可判断乳化液中液滴的大小范围。

高清PDF原创 www.gapdf.com

表 8-1　液滴的大小和外观

液滴大小/μm	外　观	液滴大小/μm	外　观
≫1	可以分辨处两相	0.05 ~ 0.1	灰色半透明
>1	乳白色	<0.05	透明
0.1 ~ 1	蓝白色		

8.2.2.2　光学性质

一般来说，乳化液中分散相和分散介质的折光指数是不同的，当光线射到液滴上时，有可能发生反射、折射或散射等现象，也可能有光的吸收，这取决于分散相液滴的大小。当液滴直径远大于入射光波长时，发生光的反射；若液滴透明，可能发生折射；当液滴直径远小于入射光波长时，光线完全透过，此时乳化液外观是透明的；若液滴直径略小于入射光波长（即与波长是同一数量级），发生光的散射。可见光波长在0.4～0.8μm，而一般乳化液液滴直径在0.1～10μm，故光的反射现象比较显著。当液滴较小时，也出现光散射，外观呈半透明蓝灰色，而面对入射光的方向观察时呈淡红色。

乳化液一般是不透明的，呈乳白色。但若分散相与分散介质的折光指数相同，也可得透明的乳化液。

8.2.2.3　黏度

从乳化液的组成可知，外相黏度、内相黏度、内相的体积浓度、乳化剂的性质、液滴的大小等都能影响乳化液的黏度。在这些因素中，特别是当内相浓度不很大时，外相的黏度起主导作用。

研究证明，O/W 型乳化液的黏度 η 和外相黏度 η_0 以及内相体积分数 ϕ 间有如下的关系：

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - (h\phi)^{1/3}} \tag{8-1}$$

式（8-1）中 h 为校正系数，称为体积因子，$h \approx 1.3$。h 一般随内相含量的增加而降低。式（8-1）说明 η 与 η_0 成正比，并且 η 随 ϕ 变化剧烈。例如，当 $\phi = 0.1$ 时，$\eta/\eta_0 = 2.02$（$h = 1.3$）；$\phi = 0.5$ 时，$\eta/\eta_0 = 7.48$；$\phi = 0.75$ 时，$\eta/\eta_0 = 118.99$。

乳化剂往往会大大增加乳化液的黏度，这主要是因为乳化剂可能进入油相形成凝胶，或是水相中的乳化剂胶束增溶了油相。

8.2.2.4　导电性

乳化液的导电性能决定于外相，故 O/W 型乳化液的电导率远大于 W/O 型乳化液，这可以作为鉴别乳化液类型及型变的依据。利用电导率也可以测定含水量较低原油中的水量。

高清PDF原创 www.gaodf.com

8.2.3　浓分散体流变学

人们接触到的溶液（溶剂）的黏度称为稀分散体。而在工农业生产及人们日常生活中遇到的大多是浓分散体系，它们的流变性要复杂得多。

单位时间的切应变，即切应变随时间的变化率，称为切变速度：

$$v_\tau = \mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t$$

式中　v_τ——切变速度；

θ——切应变。

切应力作用下物体有一定变形，以切变速度与切应力作图，得到的曲线称为流变曲线，它描述体系流变特性。据此，体系可分为牛顿体、塑性体、假塑性体、胀流体。

8.2.3.1　牛顿体

牛顿体流变曲线是通过原点的直线，此点意味着液体在任意小的外力作用下就能发生流动。对于此牛顿流体单用黏度（图中直线斜率的倒数）就足以表征其流变特性（图 8-3）。

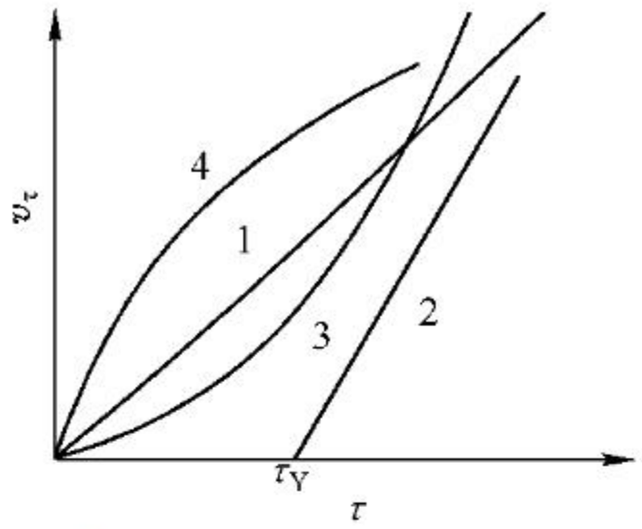


图 8-3　几种主要流型
1—牛顿体；2—塑性体；
3—假塑性体；4—胀流体

8.2.3.2　塑性体

塑性体也称为塑流型体或 BingHam 体。其流变曲线也是一条直线，但不通过原点，而是与切应力轴相交于 τ_Y 处。只有 $\tau > \tau_Y$ 时，体系才流动，τ_Y 称为屈服值。使塑性流体开始流动所需加的临界切应力即为屈服值。

我们使用牙膏时，若用力很轻，牙膏并没有流出，膏面由平变凸，一松手便又缩回变平。若用力稍大些，膏体就会从管中流出，再也不能缩回。像牙膏这类流体，当外加切应力较小时，它不流动，只是发生弹性形变，一旦切应力超过某个限度，体系的形变就是永久性的。这类流体称为塑性体。

塑性体有重要的实际应用价值。制陶瓷的泥坯及钻井的泥浆均为塑性体。泥浆的主体是黏土分散于水中，开钻时高速循环泥浆，结构被拆散，流动阻力不大。停止循环时，结构重新形成，泥浆的屈服值 τ_Y 保证了岩屑能被悬浮而不致沉入井底引起卡钻。同时，也可防止泥浆渗入地层造成损失。因此，泥浆的塑性特点在钻井中起着重要作用。

8.2.3.3　假塑性体

假塑性体的特点是体系没有屈服值。v_τ-τ 曲线从原点开始，可分为三个特征部分（图 8-4），总的来说，表现黏度随切速增加而下降。乳化液属于假塑性体。

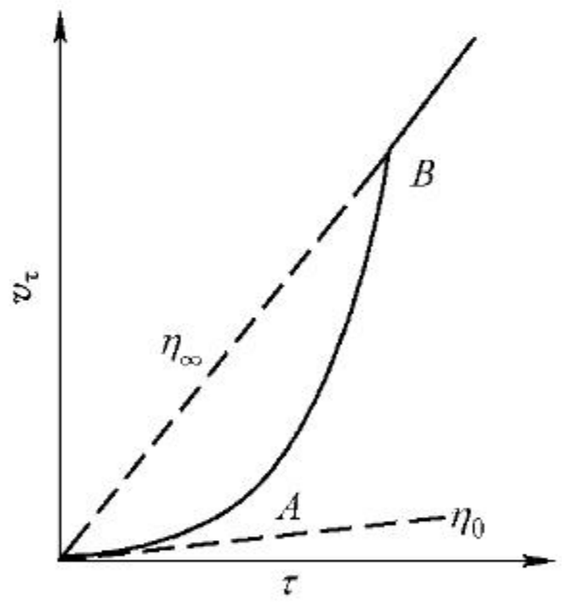


图 8-4　假塑性体完整的流变曲线

乳化液多属于不对称质点，在速度梯度场中将其长轴转向流动方向时，流动阻力减少。在切速作用下，质点的溶剂层也可以变形，这同样也减少阻力。切变速度越大，定向与变形程度也越大，于是表现黏度随切速的增加而降低。显然，切速很高时，定向趋于完全，黏度不再变化，故 v_τ 与 τ 成直线关系。η_∞ 直线斜率为定值，黏度为定值；η_0 直线斜率为定值，其黏度也为定值。

切速很低，切应力很小，完全不定向，属牛顿型流体；切速很高，切应力很大，完全定向，也属于牛顿型流体。而 AB 段，属非牛顿型流体。

8.2.3.4　胀流体

胀流体与假塑性体恰好相反，其表观黏度随切速度增加而变大。也就是说，这类体系搅得越快显得越稠。如高岭土浆体，切应力不大时粒子全是散开的；切应力大时许多颗粒被搅在一起。虽然这种结合并不稳定，但增加阻力，可大大增加其黏度。搅动越剧烈，结合越多，黏度越大。

绝大多数浓分散体，属于后面三种非牛顿型流体。多数乳化液都是典型的非牛顿型流体。

8.2.4　乳化液稳定理论

乳化液的发展至今已有几千年的历史，应该说是一个古老而又成熟的领域。但是，由于乳化液本身是一个不稳定的热力学和动力学体系，组成因素繁多，外界影响因素复杂，因此关于乳化液的形成和稳定性，直到现在还没有一个比较满意而系统的理论可以应用，一直是一个在深入研究的课题。

乳化液稳定理论是研究及选择最佳乳化工艺路线的依据，是制定乳化最佳工艺条件的基础，是提高乳化产品质量及保证乳化产品长期储存安定性的关键。充分认识这个依据和基础，为加速乳化工艺研究创造有利条件；深刻理解这个依据和基础，对在乳化工艺研究中寻求规律性有一定的指导意义。显见，乳化液稳定性的研究为表面化学领域增加一定的理论根据，乳化液稳定性的应用有很大的实际意义，它一直得到国内外从事表面化学研究的人们的高度重视。

大量实验研究表明，乳化液理论研究的核心是集中在体系稳定性研究上。自几千年前，古希腊医师 Galen 第一个记载蜂蜡有乳化能力开始，关于乳胶稳定性的研究先后提出 Langmuir 和 Harkins 的吸附层理论、Harkins 的定向楔形理论、ScHulman 和 Cockbain 的界面膜理论、HelmHoltz 和 Gouy 的双电层理论等。

吸附层理论、定向楔形理论是乳化液稳定性的早期理论。而界面膜理论、双电层理论是乳化液稳定性的近期理论，也是目前发展中的理论。本节重点讨论后面两个理论。

8.2.4.1　乳化液稳定性的界面膜理论

A　界面膜的性质

由乳化剂稳定的乳化液，影响其稳定性的最重要因素是界面膜强度和紧密程度，除此之外，还有乳化剂的浓度，因为只有在乳化剂的量不足以形成连续的膜并将油珠包覆时，电解质才会对较浓的乳化液的稳定性发生较大的影响。界面张力对稳定性的作用影响也是次要因素，但是因为界面张力降低而在界面上发生的乳化剂吸附却极其重要。黏度本身不能解释乳化液的稳定性，高的黏度只是稳定的特征而非其原因。

ScHulman 等人定量地研究了界面膜的性质。他们用亲水天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。

ScHulman 和 Frind 指出：倘若溶质仅仅穿入单分子膜，则将膜压缩时，该物即被挤出来。但是穿入的分子若与膜中的不溶物形成了复合物，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。

Sumner 讨论了界面膜性质与乳化液各相的关系，指出在这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。还认为，膜的可透性对乳化液的性质及稳定性有重要影响。

近年来，采用各种实验技术，如光学显微镜、电子显微镜和 X 射线衍射等来研究界面膜的性质。Moreno 和 Catalina 等用电子显微镜研究了烷基芳基碳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，并随油珠大小而改变；而负离子型乳化剂的膜较薄，易于起皱。他们用此解释为何用脂蛋白稳定的乳化液其稳定性最好。

B　复合界面膜

ScHulman 和 Cockbain 研究了复合界面膜对乳化液的重要性。指出如果在界面上有

“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更容易实现。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。

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，水中含有十六烷基硫酸钠，油中含有胆固醇，则在空气-水界面上形成较厚的复合膜，同时其乳化液也极其稳定，如图 8-5 所示。

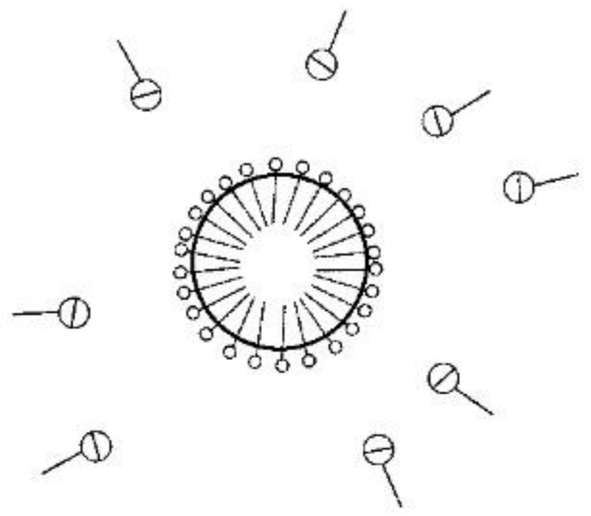


图 8-5　乳化液中油-水界面的复合体系示意图

○—十六烷基硫酸钠；⊖—胆固醇

十六醇与油酸钠形成的复合膜较少，单分子膜较薄，乳化液不太稳定；而十六烷基硫酸钠与胆固醇不能形成较厚的复合膜，乳化液极不稳定。由此可以看出：要使乳化液稳定，就应当调节水溶物与不溶物之量，使其在界面上的密堆膜中两种分子数量相同。人们还发现，要获得稳定的乳化液，其油珠的直径最好不超过 3μm，而且越小就越稳定。

C　界面膜厚度对乳化液稳定性的影响

近年来，不少学者把对稳定性研究的主要注意点放在界面膜的厚度上，而不是膜的精细结构。

有人曾研究了苯在浓度为 5% 油酸钠水溶液中的乳化。在该溶液中，徐徐加入苯混合，直至若再加入一点苯，则乳化液即不稳定为止，通常将此极限乳化液称为凝胶乳化液。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，可由式（8-2）求算界面膜的厚度 δ。

$$\delta = \theta_r V_1 / A \tag{8-2}$$

式中　θ_r——油酸钠溶液体积与分散相体积 V_2 之比；

V_1，A——分别为液珠体积和面积，可用显微镜测得。

在研究过的许多体系中，极限乳化液的 δ 值约为 0.01μm。δ 值与乳化液的制备工艺及其条件控制有关，同时 δ 值及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 等的油酸盐的乳化能力，其结果见表 8-2。

表 8-2　几种油酸盐的乳化能力

油酸盐的名称	V_m/cm^3	$\delta/\mu m$	$0.01m^2$ 面积分子数/个
油酸钠	173	0.01	5
油酸钾	190	0.005	103
油酸铷	223	0.0035	147
油酸铯	247	0.0020	258

他们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。假设液滴是靠紧的，则其距离 2δ 可由液滴计算得出，如以 dm/dt 代表乳化剂量减少的速度，则有：

$$\frac{dm}{dt}(2\delta - 2\delta_0) = 常数 \tag{8-3}$$

式中　δ_0——乳化剂临界用量时的界面膜厚度。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

当 $2\delta_0 = 2 \times 10^{-3}$m 时，$2\delta$ 为 $3 \times 10^{-8} \sim 1.2 \times 10^{-7}$m。$\delta$ 值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，并且在液滴互相滑动时起润滑作用。

研究电解质对界面膜厚度的影响时，发现油酸钠的苯的水中乳化液的膜的厚度与水相中氯化钠的浓度有关。当加入氯化钠的量低于 0.01mol/L 时，没有影响；浓度在 0.01 ~ 0.15mol/L 时，δ 随浓度而增厚；当氯化钠浓度在 0.15 ~ 0.30mol/L 时，乳化液为 W/O 型，这时 δ 随浓度而变薄。

D　展开系数对乳化液稳定性的影响

Ross 和 BecHer 等人研究发现：乳化液两相的展开系数（有乳化剂存在）和它的稳定性之间有一定关系。

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：

$$S = W_A - W_C \tag{8-4}$$

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

$$S = \sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_{12} \tag{8-5}$$

若 S 大于 0，则一液体将在另一液面上展开；若 S 小于 0，则上面的液体将形成液滴而不展开。

现以 W/O 型乳化液中的一个水珠为例来说明（如图 8-6 所示）。

因分层或无序运动水珠在乳化液中上升，到达表面后两种可能结果是：

（1）水珠在表面上展开成水膜（S 大于 0），再成珠，此过程不断重复，便引起乳化液的破乳、分层、透水。

（2）水珠在表面上并不展开（S 小于 0），在适当时机它重新回到乳化液内部。显然，乳化液稳定性要求的展开系数为负值，即 S 小于 0。

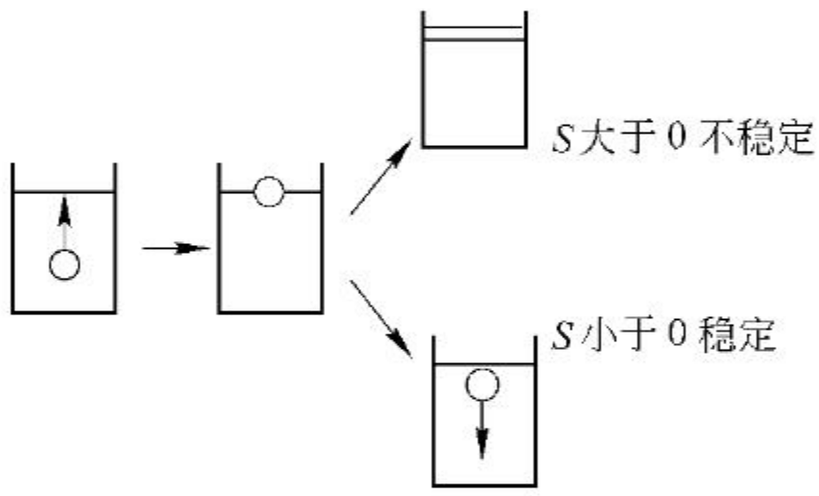


图 8-6　W/O 型乳化液中一个水珠在表面的不同情况

8.2.4.2　乳化液稳定性的双电层理论

A　HelmHoltz 双电层理论

人们在研究胶体的电解质时就认识到界面情形并不简单。在企图解释此种现象时，HelmHoltz 提出双电层的概念。他假设憎液胶体质点上的电荷是离子在质点-水界面分布不平均所引起的。他指出，若是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起以组成一个双电层。其相应的电势分布与一个由两个同心圆壳所组成的电容器相等。同时还可以证明：它和两块距离小于一分子的平行板所组成的电容器一样。

B　Gouy 和 Stern 的扩散双电层理论

根据 HelmHoltz 的理论在界面的电势降应是很陡的。考虑到液相中离子的流动性及分子的热运动，离子能否排列得像 HelmHoltz 的模型那样整齐是极可疑的。针对这一特点，Gouy 认为双电层是扩散的，外离子层的电荷密度随着距离之增加以指数下降。

虽然 Gouy 的扩散双电层概念有一定的真实性，但仍有缺点。为了改正这些缺点，Stern 提出一个新模型。这个模型可以说是 HelmHoltz 和 Gouy 模型的折中，三者的比较如图 8-7 所示。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

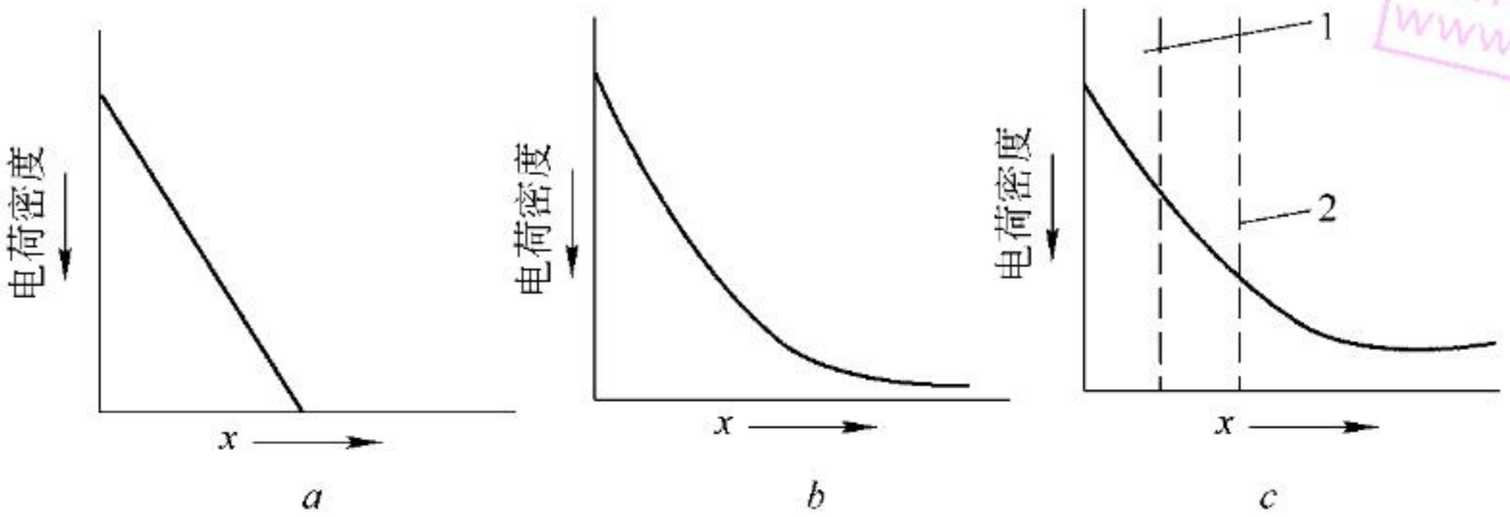


图 8-7　在油-水界面的电势

a—简单的 HelmHoltz 理论；*b*—Gouy 的扩散双电层理论；*c*—Stern 的扩散双电层理论

1—Stern 层；2—滑移面处的电势为 Zeta 电势

根据此理论，双电层有两部分：固定层和扩散层。其固定层约有一个分子厚，基本固定在界面之上，这层的电荷相反。

C　界面电荷与乳化液稳定性的关系

众多的研究结果表明，绝大部分稳定的乳化液的液滴都带有电荷。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容易理解的。例如，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—COONa）伸入水相。而且这些极性基团基本上是电离的，即—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。ScHulman 和 Cockbain 得出结论：W/O 乳化液只能靠刚性界面膜来稳定。

实际上，早在 1920 年，Batnagar 就指出，有一可测量的电流流经 W/O 乳化液。1933 年，Fuoss 和 Kraus 也证实，在极性液体中，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。

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一般液体高，所以 O/W 型乳化液中的液珠多半带负电荷，而 W/O 型乳化液中的水珠则带正电荷。

不管乳化液中液珠电荷的界面双电层是如何产生的，它们的存在均可使乳化液趋向于稳定。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互相排斥，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 8-8 所示为液滴电泳速度（以淌度表

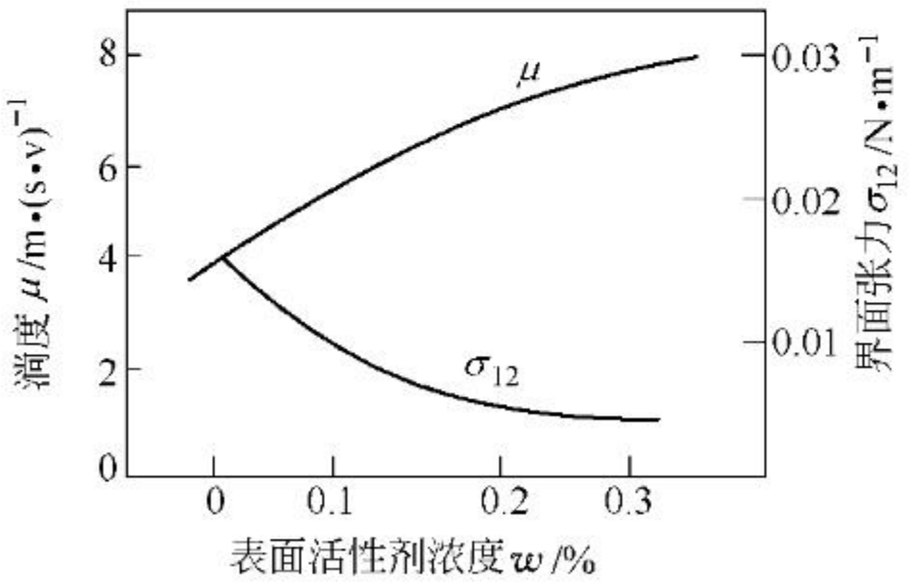


图 8-8　石蜡油滴在二（2-乙基-己基）琥珀酸酯磺酸钠水溶液中的淌度及两相间的界面张力

高清PDF原创 www.gqpdf.com

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越紧密，于是界面膜强度亦将越大。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。

8.2.4.3　固体粉末对乳化液的稳定作用

和表面活性剂一样，固体粉末对乳化液也有显著的稳定作用。首先用固体作为乳化剂稳定乳化液的研究工作是由 Pickering 进行的。但是这些乳化液皆不很稳定，Pickering 将它们称为准乳化液。

Pickering 和 Briggs 发现，金属的碱性硫酸盐、碳酸钙、砷酸铅、黏土、氢氧化铁、硫化砷及二氧化硅等能使石油、煤油或苯等分散于水中成 O/W 型乳化液。而炭黑、松香、羊毛脂等则能使上述体系成 W/O 型乳化液。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。

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 8-9 所示。

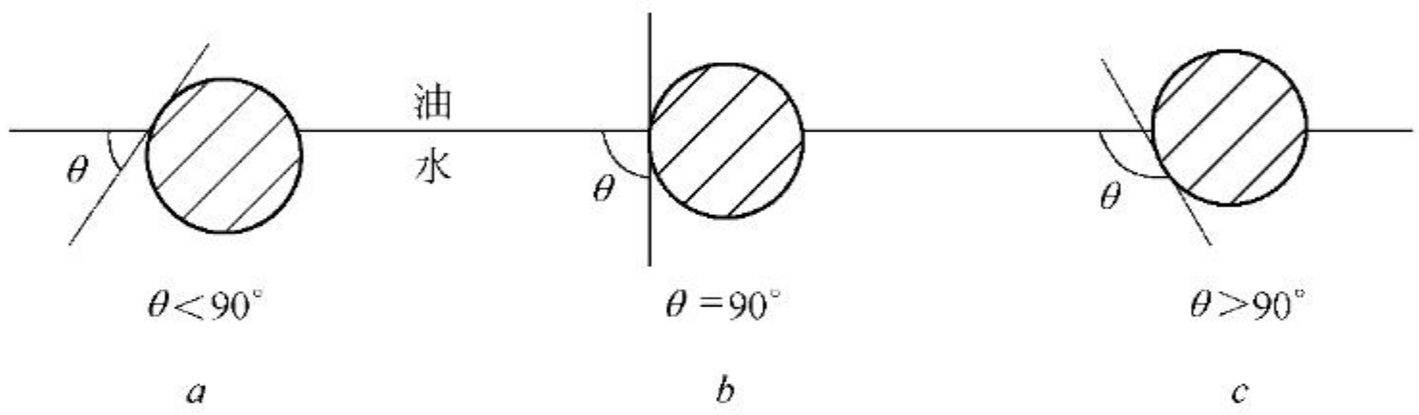


图 8-9　固体粉末在油-水界面分布的三种形式

a—O/W 型；*b*—O/W 型和 W/O 型；*c*—W/O 型

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。

结合润湿的理论规律 Young 公式，Rcinders 开展了一些研究工作。他用粉末在两个不相混溶的液相（如油和水）之间分配以研究固-液界面。固体粉末与油、水接触的各界面张力与接触角 θ 的关系可用式（8-6）表示：

$$\sigma_{SO} - \sigma_{SW} = \sigma_{OW}\cos\theta \tag{8-6}$$

式中　σ_{SO}、σ_{SW}、σ_{OW}——分别为固-油、固-水、油-水界面张力；

θ——在水相方面的接触角。

当 $\theta<90°$ 时，$\cos\theta>0$，则 $\sigma_{SO}>\sigma_{SW}$，其结果是固体大部分在水相中。

当 $\theta>90°$ 时，$\cos\theta<0$，则 $\sigma_{SO}<\sigma_{SW}$，固体大部分在油相中。

当 $\theta=90°$ 时，$\cos\theta=0$，则 $\sigma_{SO}=\sigma_{SW}$，固体在水相和油相中各占一半。

众所周知，形成乳化液时，油水界面的面积越小越好。THomas 用图 8-10 更形象地说明了固体粉末的作用。

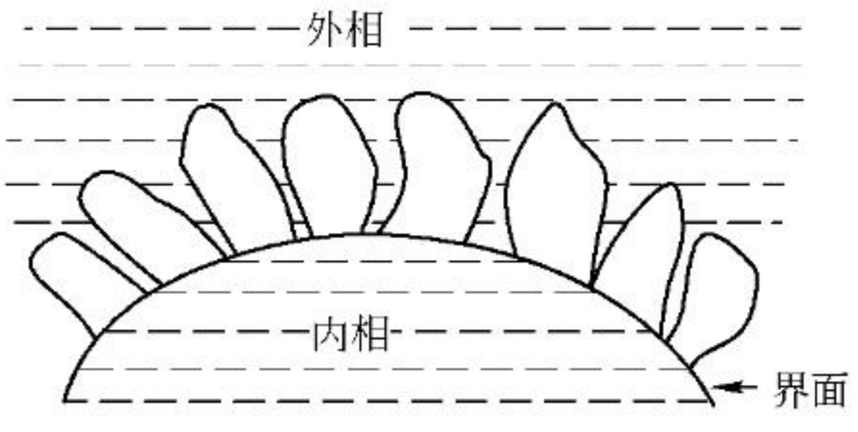


图 8-10　固体粉末稳定的乳化液

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，润湿固体较多的液体在形成乳化液时构成外相。因此，当 $\theta<90°$ 时，得 O/W 型乳化液；当 $\theta>90°$ 时，得 W/O 型乳化液；当 $\theta=90°$ 时，得不到稳定的乳化液。这样，前面提到的几种固体粉末，对于煤油-水体系，金属的碱式硫酸盐等是易为水所润湿的固体粉末，使其形成 O/W 型乳化液；而炭黑、松香等是易为油所润湿的固体粉末，则使其形成 W/O 型乳化液。

当然，需要提出一点，乳化液用固体粉末（$BaSO_4$）处理是稳定的。但是固体表面，在控制的条件下吸附了不同的两亲物质时，其性质将变化，接触角 θ 将有不同值。例如，用硫酸钡粉末作乳化剂时，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 为 120°；若用 pH 值为 12 的 0.001mol/L 的十二酸钠溶液处理时，使得到 O/W 型乳化液，其接触角 θ 约为 80°。

总之，固体粉末的稳定作用，显然是由于聚于界面的粉末形成了坚固、稳定的界面膜。同时在许多实例中，粉末聚于界面也可能产生相当高的 Zeta 电势，这个因素对乳化液的稳定也是有利的。乳化炸药中，加入某些固体添加剂，不同程度上对乳化液的稳定起促进作用。

8.2.5　乳化液的分层、变型及破乳

利用乳化剂和剪切力的共同作用，将硝酸铵溶液与燃料油乳化制得的 W/O 乳化胶体的微观结构如图 8-11 所示。

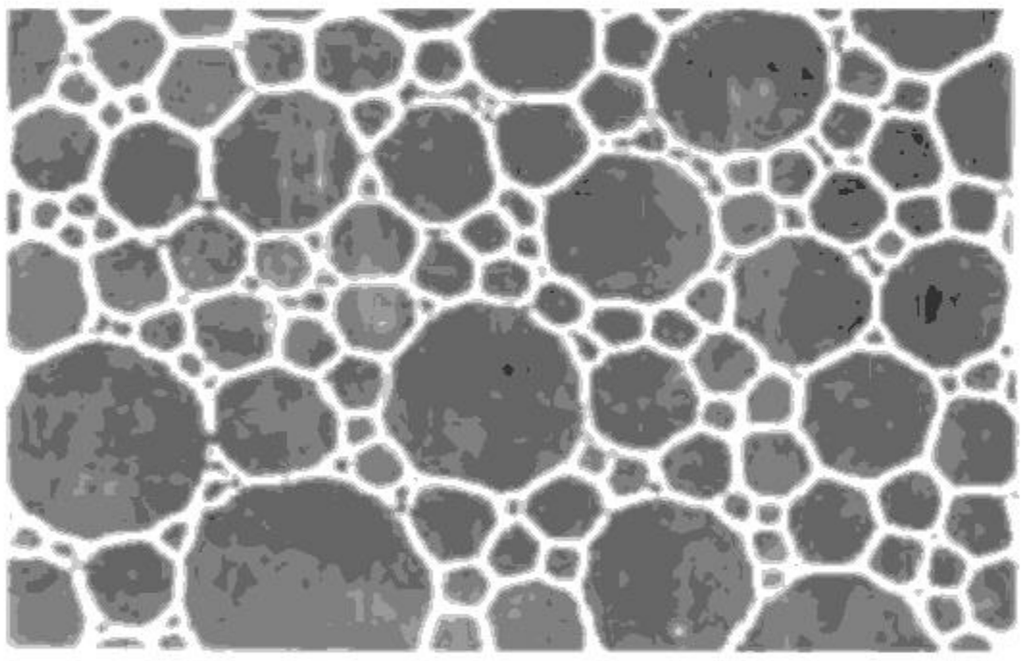


图 8-11　乳胶基质显微结构

（颗粒直径 0.3 ~ 10μm）

乳化胶体就存在一个稳定性问题，即所谓的乳化液的分层（Creaming）、变型（Inversion）及破乳（Deemulsion），它们是乳化液不稳定性的三种表示方式。每个过程代表不同情况，在特殊情况下它们又可能是相关的。

8.2.5.1　分层

分层系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，最终导致破乳。

Stotes 研究了一个圆珠在黏性液体中沉降速度 v_s，可用式（8-7）表示：

$$v_s = \frac{2gr^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\mu_1} \tag{8-7}$$

式中　g——重力加速度；

r——小珠的半径；

μ_1——液体的黏度；

ρ_1，ρ_2——分别为小珠和液体的密度。

由式（8-7）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，当分层时，油珠上升；而在W/O型乳化液中，水珠下降。

（2）液珠的半径越小，分散相与分散介质密度差越小，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。

8.2.5.2　变型

一种乳化液可以突然自O/W（W/O）型变成W/O（O/W）型，这种现象称为变型。

BecHer曾提出：变型时相浓度的变化与乳化剂的类型、浓度均有关，但与结构关系不大。Davies指出油相黏度对乳化液变型也有一定的影响。

8.2.5.3　破乳

破乳系指乳化液的完全破坏。

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，分散相的液珠聚结成团，但各液珠仍然存在，这些团常常是可逆的。若这些团形成一个大滴，导致液滴数目减少和乳化液完全破坏，此过程是不可逆的。

液珠的聚结速度是用液珠的平均寿命来表示的，而液珠的寿命又由两个不同的过程所决定。在第一过程中，连续相在液滴与界面之间排泄出来；在第二过程中，膜发生破裂，液滴即告消失。

在液滴与界面之间“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，任何一点的厚度都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，乳化液破坏。

界面膜的破裂速度随界面张力的增加而增加，随界面膜厚度的增加和两相密度差的减小而降低。显见，这与前面界面膜稳定理论的结论是吻合的。

最后，必须提及一点，破乳对于欲获得稳定乳化液来说是不希望的，但是在很多场合需要破乳达到预期结果。乳化液不容易稳定，但要使稳定的乳化液按希望破坏也是一个很重要而复杂的问题。

8.3　乳化液的乳化动力学

乳化液是一种亚稳定的W/O型黏稠性爆炸混合物。在表面活性剂和机械剪切力的共同作用下，硝酸铵水溶液被逐渐切块、分割成小液滴，并迅速被有机燃料包覆。由于强极性的硝酸铵、水与非极性的有机碳氢化合物之间的化学结合力趋近于零，所以它们必须借助于极性基团-非极性基团兼容的表面活性剂的两亲作用，才能进行混合。

同时，从热力学角度来说，乳化过程是一个吸热过程，所以乳化液的乳化体系具有先天的不稳定性。油水两相的界面总有一种尽量缩小的趋势，以至在不利条件下就可能“油、水分离”。乳化液的不稳定性受诸多因素影响，如表面活性剂种类、油相材料性质、物料比例、储存条件等。乳化液的均匀性，包括分散度、颗粒度等对乳化液的稳定性也有重要影响，我们试图通过乳化过程动力学的论述来讨论强化乳化，提高稳定性的目的。

8.3.1　乳化液的流变行为

要描述乳化液的流变行为，必须要考虑的因素有：乳化液的液滴大小、水相和油相的相

高清PDF原创 www.gqpdf.com

体积、胶体相互作用力、流体力学作用力和界面性质等。在静止和流动状态下，乳胶体系流变性质相关的重要参数如图 8-12 所示。

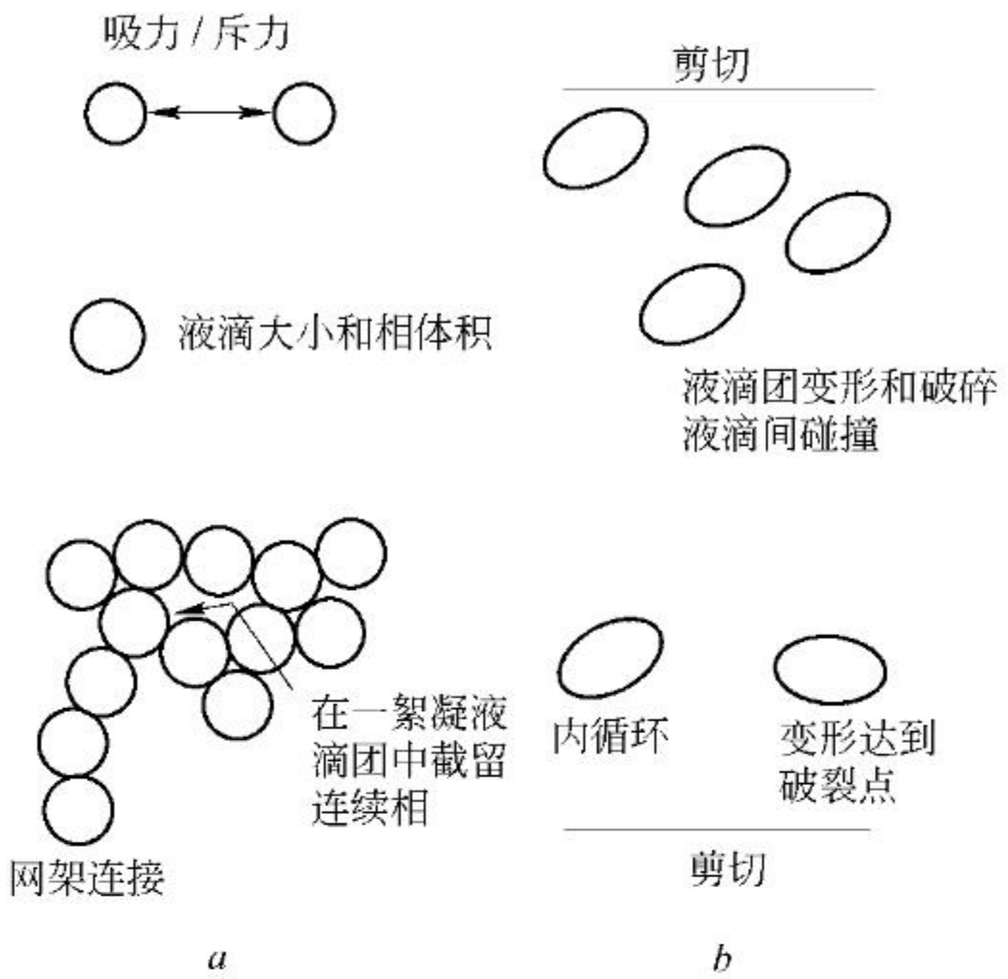


图 8-12　乳化液流变性质相关参数

a—静止状态；*b*—流动状态

在流动状态下，机械搅拌作用引起流体运动，并形成液层间的速度差，于是液滴变形和拉长，其变形方向顺应于流体的流动方向；当剪切作用强度和时间变化时，液滴内部的能量分配变化，在结合的薄弱处形成收缩，随之液滴破裂，液滴有效体积减小，如图 8-12（*b*）所示。当液滴足够小的时候，体系均匀度提高，形成一种类似于网架连接的相对稳定结合，这就是乳胶体。下面的内容中还将对液滴的变化作理论探讨。

稳定的乳胶体系具有一定的弹性，这就说明它必须具有一个比较合理的、能够储存足够能量的物理构架。它所储存的能量是所增加的表面能，即在流动状态的乳化过程中液滴变形增加的表面自由能，在流动停止时重新释放出来，使体系显现一种可恢复的剪切应变。这种恢复应力在韦伯数方程中可以定量表示：

$$We = \mu_c \gamma \frac{d_d}{\sigma} = \mu_c \gamma \sigma_c \tag{8-8}$$

式中　We——层流剪切韦伯数，无因次；

σ_c——拉普拉斯恢复应力，$\sigma_c = d_d g \sigma^{-1}$，$m^2/N$；

σ——界面张力，N/m；

d_d——液滴尺寸，m；

μ_c——连续相黏度，Pa · s；

γ——局部剪切力，N。

屈服应力是恒量体系稳定性的另一个示性数。乳化体系中的液滴由于范德华力等的影响在体系内形成连续网架结构。在这种情况下，含有可变形液滴的网架体系有（式（8-9））屈服应力。当体系受到低于屈服应力的外界作用力时，网架发生弹性变形，其弹性模量见式（8-10）；否则体系将被破坏。

$$\tau_y \propto \frac{A}{L_0^2} \cdot \frac{\phi}{d_d} \tag{8-9}$$

$$G \propto \frac{\sigma \phi}{d_d} \tag{8-10}$$

式中　τ_y——体系的屈服应力；

G——体系的弹性模量；

A——Hamaker 组织常数；

ϕ——液滴相体积，无因次；

L_0——分隔相邻的表面到液滴表面的距离，m。

一般是通过考察液滴间结合的形成和破坏，建立流动性质随时间和应力而变化的模型。具体说就是在任何给定的应力水平下，单滴、双滴、三滴等有一定的分配，在应力变化时，这一分配的变化率反映实验中观察到的触变行为。显然，不论是形成结合所必须的液滴间的碰撞，还是多液滴团的破坏（由吸引力控制），都与液滴大小有紧密的函数关系。

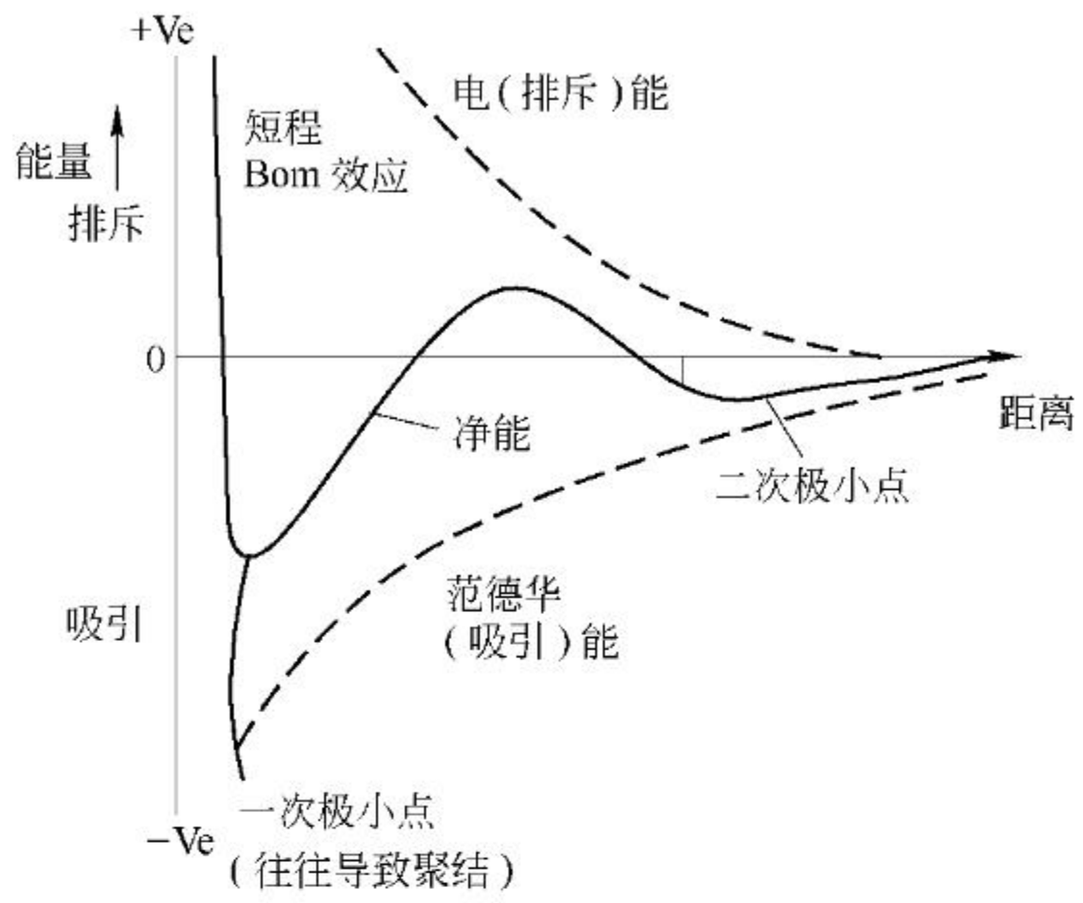


图 8-13　吸引和排斥能与表面-表面分隔距离的关系

乳化液的稳定性在很大程度上取决于吸力和斥力的平衡（图 8-13）。如果只有引力，则液滴聚结，从而降低体系的自由能；另一方面，如果斥力占优势，则即使是非常小的密度差就足以引起分相。稳定性所要求的是有一定程度的液滴絮凝，它不会导致聚结，但却能在整个体系中形成一个网架。

在图 8-13 中，有一个二次极小值稳定机制。在该处稳定性是靠吸力与电排斥力之间的适当平衡达到的，即在与一次极小点和二次极小点相应的表面-表面分离距离外吸引与排斥的净合力接近于零。还有其他稳定的机制，例如采用可被吸附的物质作为屏障以阻止液滴相互靠近，或采用架桥聚合物或细分散固体等。一般来说每种机制产生不同的相互作用强度，对于应力的响应也不同。

由此可以看出，选择乳化剂和工艺过程的技巧达到了创造性的顶峰，但是，基础理论也在二次极小值稳定机制方面开始对感性经验加以合理化和指导。例如，Bancroft 规则可以根据分子几何学来理解，而操作容器的结构、材料对乳化类型的影响则可用临界浸润能来解释。但不管机制如何，液滴连接个数、乳化剂有效作用表面积等问题都与液滴大小密切有关。

8.3.2　乳化液液滴的形成

笼统地说，小液滴的形成是由于原来的液滴受到应力作用，使其全部或部分发生伸长，然后，随着表面积增大到一定程度使原液滴破裂为小液滴。这一过程中的重要因素是：（1）分散相和连续相的黏性和弹性性质；（2）界面性质；（3）流动条件。

从实验或理论角度考察这些因素的作用有很多困难。主要困难在于，从实际角度来看，乳化不是在稳态条件下而是在动态条件下进行的，其时间尺度可以是秒级到微秒级。但是，仍可合理地假定这些影响与时间无关。这样，就可以采用稳态效应与有关时间如何改变稳态效应大小的知识相结合来讨论问题。

8.3.2.1　乳化稳态流中的变形和碎裂

最早是 Taylor，后来又有其他人对这个问题进行了研究。原则上讲，研究的办法就是考虑流体力学作用力如何在液滴周围形成一个压力场，使液滴变形并造成拉普拉斯反作用压力，或者与之相当的一个反作用表面张力。即使是简单体系，分析过程也是十分复杂

的。BartHes-Biesel 和 Rallison 曾考察过一个包在弹性膜的液泡在剪切流中的变化情况随时间的变化，并指出它们的分析必须扩展到更大的变化范围，且要采用具有弹性响应的膜。

对于乳化来说，最后这一点极其重要，因为新扩展表面的表面张力会松弛回到其平衡值，这是由于从物料主体中进一步吸附乳化剂，或者是由于分子从乳化剂区域分散到界面中。

但是，液滴变形程度取决于韦伯数以及分散相黏度（μ_d）与连续相黏度 μ_c 之比 R。

$$R = \frac{\mu_d}{\mu_c} \tag{8-11}$$

在限制条件 $We \ll 1$（如低流量下），$R \approx 1$ 时，变形 D' 由下式表征。

$$D' = \frac{L - B}{L + B} \propto We$$

式中　L，B——分别为所形成的椭圆的长轴和短轴。

在限制条件 $R \geqslant 1$，$We \approx 1$ 时，则

$$D' = \frac{1}{R}$$

作为典型例子，间歇操作容器中的油/水混合可以认为主要是处于前一种条件之下（但在湍流混合时，韦伯数需要另一种表示）。

稳态流动中液滴的破裂一般是从考察液体圆柱的水力学稳定性着手分析的。这种圆柱被认为是破裂的前驱。决定某个柱体的破裂速率的关键因素是不稳定性增大的速率，而决定最终液滴大小的因素是不稳定性的波长。与变形一样，发现控制参数仍然是黏度比和韦伯数。

原则上在波形增长的早期阶段，可能存在一个连续的波长谱。但其中之一会成为主导波长，而且对于某些牛顿流体圆柱，最终主导不稳定性的波长及其增长速率均为黏度比 R 的函数。较高的 R 导致较低的增长率以及较长的主导波长，也即导致较大的液滴。

波数 a 可以表示为

$$a = \frac{\lambda}{2\pi r_0} \tag{8-12}$$

式中　r_0——起始圆柱的半径。

如果波数 a_m 为主导波长 λ_m 相应的波数，进一步又假定一个长度为 $n\lambda_m$ 的圆柱分裂成为 n 个相等的液滴，则：

$$d_d = (12\pi a_m)^{1/3} r_0 \tag{8-13}$$

因此，d_d 为 a_m 的弱函数，但却是起始圆柱半径的强函数。所以，黏度比和韦伯数都对形成后的圆柱破裂有影响（通过它们对 a_m 的影响），这两个参数的主要作用在于它们对液滴起始变形的影响，也就是它们对确定 r_0 的影响。

在非稳态流动中，必须对照波动应力的时间尺度考虑液滴的响应时间。对于受高频应力场作用但时间平均应力为零的黏性液滴，或在定向应力场中停留很短时间的黏性液滴来说，可以预期该液滴不会随时间发生变形。显然，这些对过程设计都是有意义的，但还没有以系统的方式加以应用。

www.gqpdf.com

高清PDF版创 www.gaopdf.com

8.3.2.2　乳化进程的动态效应

最重要的实际动态效应与液滴的快速伸展有关，也就是表面伸张和流体本身的弹性效应。当有表面活性物质存在时，在平衡状态下，液滴会吸附一层单分子表面活性剂，因而降低了界面张力。在伸张时，由于表面活性剂分子不可能立即响应变化，按单位面积分子数目而言会发生变化，同时使界面张力上升。这样与只按平衡界面张力所作的估计相比，变形要小一些。随着时间的推进，可从流体主体中进一步吸附，或者是液滴可能在其新形成的高界面张力作用下收缩回复到球形。其实情况完全取决于表面活性剂的性质和浓度。

如果液滴具有黏弹性，并以一个松弛时间 λ_t 表征，则液滴行为取决于所施加的引起变形的应力的时间尺度。如果时间很短（$\ll\lambda_t$），则液滴显得像弹性固体，而如果时间很长（$\gg\lambda_t$），则黏性占主导。因此，掌握一定时间尺度范围内物料的流变性质对于更充分了解这一问题是很重要的。

8.3.2.3　湍动

到现在为止只考虑了稳态条件，而在实践中，乳化往往是在湍流条件下进行的。同样的物理概念仍然适用，但是要在一个迅速变化的流动场条件下进行分析。在这种条件下，不能用一个稳态的剪切率来定义韦伯数，而是要改写为

$$We' = \rho_c u_d^2 \frac{d_d}{\sigma} \tag{8-14}$$

式中　We'——湍流韦伯数，无因次；

u_d^2——相距 d_d 处速度差的均方值，m^2/s^2；

ρ_c——连续相的密度，kg/m^3；

σ——表面张力，N/m。

Arai 等曾找到一种相当成功的方法，用于确定湍流中最大稳定液滴大小(d_d)max，即

$$(d_d)\max \gg \left[\frac{u_c^3}{\varepsilon_T \rho_c^3}\right]^{1/4} \tag{8-15}$$

通常，乳化炸药高温乳化时(d_d)max 值为 10^{-4}m 量级。Arai 等人从理论上证明

$$\frac{\rho_c \varepsilon_T^{2/3} (d_d)_{\max}^{5/3}}{\sigma[1 + f(N_{vi})]} = 常数 \tag{8-16}$$

式中　ε_T——单位质量物料中的能量消耗率（在带挡板的容器中完全形成湍流流动时，$\varepsilon_T = 2N^3D^2$）；

N_{vi}——有限的分散相黏度的影响，$N_{vi} = (\mu_d \varepsilon_T^{1/3} \times (d_d)^{1/3}\max)/\sigma$；

$f(N_{vi})$——由实验测定。

在试图用实验证实他们的表达式的过程中，Arai 等注意到液滴黏度与界面张力之间有很强的相互作用，因而可以预计一个低黏度的液滴对周期性的湍动应力响应较快，也就是液滴会迅速调节其形状。黏性液滴的响应时间的变化周期长，在连续的应力循环作用下会增加变形。

对于比 Kolmogoroff 长度标尺小的液滴，破裂机制中的主要因素是剪切力而不是周期性的惯性力，理论上有如下关系式

$$\frac{(d_d)\max(\mu_c \varepsilon_T \rho_c)^{1/2}}{\sigma f(R)} = 常数 \tag{8-17}$$

8.3.3　乳化混合技术

简单的机械搅拌、均化器及胶体磨是三种常见的乳化混合技术。

简单混合搅拌器有许多类型。从很简单的在桶中使用的高速螺旋桨至包括一系列螺旋桨、刮刀、混合叶片、固定子、转子等设备单元。搅拌形式通常可以概括为：推进式、涡轮式、桨式以及复合式等。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；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，此时可采用带有偏心安装的旋转叶片的轴式搅拌机；对于要求更强有力的乳化搅拌来说，宜采用多轴式搅拌机，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，乳化分散效果较好。

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，经突然泄压而膨胀及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。

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。转子的转速一般在 800 ~ 8000r/min。工作时，将待混液体（水相及油相）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，其工作效率通常为 500 ~ 3000kg/h。

上述乳化手段，在不同条件下均能达到较好的乳化效果。当然对颗粒分布有一定的影响。Griffin 以不同的搅拌技术与不同浓度的乳化剂对颗粒分布影响的实验结果（表 8-3）说明了这一点。

表 8-3　颗粒分布与搅拌器类型的关系

搅拌器类型	颗粒大小的范围/μm		
	1%（质量分数）乳化剂	5%（质量分数）乳化剂	10%（质量分数）乳化剂
推进式	不乳化	3 ~ 8	2 ~ 5（0.1 ~ 0.5）
涡轮式	2 ~ 9	2 ~ 4	2 ~ 4
胶体磨	6 ~ 9	4 ~ 7	3 ~ 5
均化器	1 ~ 3	1 ~ 3	1 ~ 3

自然乳化及超声波乳化是乳化技术中两个极端情况。

自然乳化是指在没有机械功能作用下获得乳化液的过程。自然乳化现象是 1878 年 Gab 首先发现的。对此现象 Mcbavin 曾给予解释：在十分有效的乳化剂存在下，把油和水进行平静的接触而得到乳化液。在这种情况下，乳化剂的作用非常灵敏，也是非常重要的。把油酸钠溶解于水中后再接触油不产生乳化液；但把油酸溶于油中，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，乃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。

超声波乳化是一种相当强化的乳化技术。早在1927年，Wood和Loomis就利用超声波来制备乳化液。他们所用的频率是200kHz（一般人的听觉极限约为15kHz）。Alexander指出：有四种通用方法可以产生足够能量的超声波：压电效应、电磁效应、磁致伸缩效应及机械效应。

上面所述方法产生的能量都是足够高的，对乳化液的形成是有利的，Sollner和Bondy用空化概念来解释形成液-液乳化液现象。声波经过时，液体压缩及伸长，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，激烈搅动又有增加分散的液滴互相碰撞的次数，从而增加聚结的可能性。就是说，在超声波乳化过程中，分散与聚结是同时发生的，彼此激烈竞争。只有选择合适的操作条件及频率，才能使分散作用为主，从而形成乳化液。否则，就会发生破乳。

8.3.4　乳化过程和装置的讨论

8.3.4.1　间歇操作的乳化过程和装置

对于一个标准几何形状的间歇式乳化混合器，可以变动的参数有：桨叶几何尺寸、搅拌转速、乳化温度、乳化时间和第二相（连续相）的进料位置等。下面逐个进行讨论。

现有的各种叶轮可以提供不同模式的流体分配和应力。流体分配在数量上用排料速率Q描述，它是指与叶轮排料面积成垂直方向上的流量

$$Q = N_Q N D^3 \tag{8-18}$$

式中　N_Q——排料系数，实质上是排料速率与体积扫过速率之比，取决于叶轮类型。

应力大小可以用功率数，或者在有些场合下，用单位体积中的能耗来表示。对于各种叶轮，功率、叶轮直径和旋转速度之间的关系可以用所采用反应器的功率关联曲线的形式加以概括和计算，以协助过程设计工作。也可以利用现有的经验公式，将平衡液滴尺寸与叶轮尺寸的操作参数相关联。但在使用这些公式时，必须注意保证所设计的过程以及过程用于液体体系的参数在经验公式适用范围之内。

为了克服间歇混合器中应力变化过程分布很宽带来的困难，例如达到平衡很慢，往往采用再循环装置。这些装置一般属于高应力装置，而间歇混合器的叶轮的作用则降低，为确保适当的总体混合，还有一种办法是使总体混合达到一定的标准，然后通过一个高应力装置泵汲出混合器，这样就使应力变化分布进一步变窄，同时也提供了一种经济有效的控制液滴大小的方法。

温度在改变两相黏度比方面可以起很大的作用，对于遵循ArrHenius型活化流动定律的两种牛顿型流体，它们与温度无关的活化能为E_d和E_c，则可以得到：

$$\frac{\mathrm{d}\ln R}{\mathrm{d}T} = \frac{E_c - E_d}{R_g T^2} \tag{8-19}$$

式中　T——绝对温度，K；

R_g——摩尔气体常数，J/(mol·K)。

对于很多体系，E_d 和 E_c 可能与温度有密切关系，在发生相变尤其如此。这种现象也可以用来控制最终液滴大小。乳化剂对温度的影响比较复杂，吸附、界面构形、界面张力、相结构等均会因温度而变化。

混合时间从下列三个方面来看是有重要影响的：（1）保证恰当的总体混合；（2）保证达到平衡液滴大小分布；（3）避免过长时间的混合及其在提高能耗费用、损失处理容量和能力、可能损害产品质量等方面带来的损失。由于这些原因，从混合强度/混合时间角度了解乳化液可以进行操作的限度是很重要的，同时，还要很好地掌握具有相近流变行为的不同体系的混合时间。对于后者，广泛采用模型研究法，其中使用示踪剂、颜料等手段。

第二相加入位置也可能会产生显著的影响。对于混合速率以及液滴大小分布均匀性来说，一般认为进口靠近叶轮末端比较有利。当两种液体的温度不相等，并要利用温度对黏度比的影响时，这一点变得更为重要。

8.3.4.2　连续操作的乳化过程和装置

在连续乳化过程中，对于基本的物理化学分子效应的深入了解可能带来最多好处。一般说来，连续乳化过程包括两个要素：一台比例泵，保证正确的配比；一个剪切装置，保证各相均匀的分散。

这个看来很简单的描述掩盖了这类过程真正的复杂性。例如，当一相或两液相中有乳化剂时，剪切点的吸附状态在确定所形成的液滴大小方面会起重要作用。因而可以清楚地看到，这与从泵到剪切装置之间的接触时间和接触面积有关系。这又和管道尺寸有关系，和使用在线装置产生较粗的初始分散液有关系，也和流量有关系，而这一流量对于正位移泵来说一般是脉冲式的。

这些还只是在剪切装置之前的一些因素。在它之后，还必须考虑从液滴伸展区出来后的流动条件，考虑管道尺寸、流量、液滴聚结或进一步破碎之间的关系。

显然，如果要实现连续过程所具有的潜在的好处，比如处理量的灵活性、易于清洗、节省空间，以及计量和温度控制比较严格等，则它们的设计和操作就应该按照这些基本的认识进行。

8.4　乳化炸药的组分及其作用

概括地说，乳化炸药包括以下四种主要组分：

（1）水相。水相即形成乳化体系的分散相。它是制备乳化炸药的基础，基本上是由硝酸铵等氧化剂加热溶于水中形成的。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、高氯酸铵、高氯酸钠、高氯酸钙、硝酸甲胺、硝酸脲等。

（2）油相。油相即形成乳化体系的连续相。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。其选作原则是，既要形成稳定的 W/O 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、蜂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有用的。

高清PDF [illegible] www.gaopdf.com

（3）W/O 型乳化剂。经验表明，HLB 值（HydropHile lipopHile balance Number——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。

（4）气泡敏化剂。一般地说，该组分是以第三相加入的，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）。

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，下面详细分析乳化炸药的组分，为合理选择原材料的种类，确定其合理的含量，拟定合适的制备工艺和使用技术是有意义的。

8.4.1　水相

8.4.1.1　水相的作用

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水相（又称为分散相）仍是由氧化剂水溶液构成的，其含量通常占炸药总重量的 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如下：

（1）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。

（2）氧化剂水溶液使乳化炸药具有高密度的特征。众所周知，粉状或颗粒状硝铵炸药的密度一般为 0.8～0.95g/cm^3，而乳化炸药的密度通常为 1.05～1.35g/cm^3，最高可达 1.50～1.55g/cm^3。这是由于硝酸铵、硝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。不同温度下饱和硝酸铵水溶液的密度见表 8-4。当组分中含有不同含量的碱金属和碱土金属的硝酸盐时，其密度还会高一些。

表 8-4　饱和硝酸铵水溶液的密度

温度/℃	硝酸铵含量/%	密度/g·cm^{-3}	温度/℃	硝酸铵含量/%	密度/g·cm^{-3}
20	66.4	1.31	100	91.0	1.41
40	73.3	1.34	120	94.7	1.42
60	80.2	1.35	140	97.4	1.43
80	85.9	1.39	160	99.7	1.44

（3）改善爆炸性能。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 0.3μm 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）与使用固体氧化剂相比，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显著改善。

（5）水的比热容较大，蒸发时要吸收 2.255kJ/g（539cal/g）的蒸发潜热。亦使乳化炸药的机械（撞击、摩擦）感度、枪击感度等大大降低，为乳化炸药的机械化连续化生产和爆破现场混制装药机械化创造了非常有利的条件。还应指出，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和消焰剂，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。但同时，又使乳化炸药引燃瓦斯能力降低。总之，水的含量要合理的选择。

8.4.1.2　水相组分的选择

水相组分要来源广泛，成本低廉，生产安全。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

A　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。目前，在我国硝酸铵必须经当地公安局审批后专供，而农用硝酸铵不可使用。如果运输方便（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，而球状硝酸铵虽然不用破碎，但其中含有的阳离子表面活性剂对乳化起副作用，必须经过重结晶后方可使用。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经过粉碎至 30mm 以下的颗粒。若以硝酸铵水溶液为 100 份（按质量计）作参照标准的话，水溶液中约含有 70～85 份的固体硝酸铵，15～30 份的水。当然，不同乳化炸药水含量不同。

虽然构成氧化剂水溶液的氧化剂通常是硝酸铵，但是其他可与乳化液相容的无机或有机含氧酸盐也是经常使用的。例如，硝酸钠、硝酸甲胺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的溶解量，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，这些物质添加到乳化炸药水溶液组分中的质量分数不大于 25%。不言而喻，这些物质在溶解于水以前也应粉碎成 30mm 以下的小颗粒，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肼的硝酸盐。其典型例子有：肼盐，如硝酸肼、二硝酸肼和高氯酸肼；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、邻一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肼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，上述各种物质在氧化剂水溶液中的添加量是可以不受限制的。

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。其他水溶性燃料也同样可以添加到水溶液组分中，但所添加的数量将受整个体系的氧平衡制约。

B　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。不同的氧化剂析晶点见表 8-5，不同氧化剂的供氧量见表 8-6。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

表 8-5　不同氧化剂的析晶点

水/%	硝酸铵/%	硝酸钠/%	高氯酸钙/%	硝酸钙/%	析晶点/℃
15.0	85.0				77
20.0	80.0				59
20.6	61.8	17.6			45
21.4	60.0	14.3	14.3		33
19.4	55.0	15.6		11.0	36

表 8-6　不同氧化剂的供氧量

氧化剂名称	氧平衡/%	每千克氧化剂供氧量/g	氧化剂名称	氧平衡/%	每千克氧化剂供氧量/g
硝酸铵	+0.20	200	硝酸钙	+0.488	488
硝酸钠	+0.47	470	硝酸肼	+0.084	84
高氯酸钙	+0.532	532			

由表 8-5、表 8-6 的数据不难看出，就降低析晶点和供氧量来说，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，是可以使两者同时兼得的。目前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。而粉状乳化炸药则只选择单一的硝酸铵作氧化剂。

C　水含量的确定

业已查明，水含量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，最好是 15% ~17%。粉状乳化炸药的水含量则为 5% 以下。

D　其他要求

来源广泛，成本低廉，生产安全。

8.4.2　油相

8.4.2.1　油相的作用

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。当有乳化剂存在时，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，W/O 型的乳化体系就不复存在。

A　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，仍是油相材料的最基本的作用。众所周知，浆状炸药或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 1/20，这样，油相材料的黏度、链长、分子结构和与乳化剂的比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析晶时油膜变形或破裂。

B　既是可燃剂，又是敏化剂

乳化炸药是一种多组分混合的炸药。为了获得体系所必需的氧平衡状态和提高其爆炸性能，添加一种或数种可燃剂或者敏化剂是非常必要的。由于油相材料是一种由油、蜡和聚合物等构成的碳氢化合物，显然它就是体系中良好的可燃剂。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。因此乳化炸药通常不需要添加特殊的敏化剂，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，氧化剂与可燃剂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。

C　良好的抗水性能

乳化炸药的优良抗水性能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。

D　适宜的外观

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；另一方面炸药的外观状态很容易按照需要获得变化，例如可泵送的流体、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。

E　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 W/O 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。

8.4.2.2　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是很多的，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。

A　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 3.1Pa·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-乙烯的共聚物等，可以有效地用于改进油相材料的黏稠度，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改善。

B　随温度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，但是初配制的乳化体系的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组分，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、氧化剂水溶液乳化混合。

C　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 4.0，两者相当匹配。其次要尽量选择易与乳化剂形成配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。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

D　其他要求

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；要求成品是可泵送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组分。要求成品具有抗冻性，则选择耐冻机油和蜡的混合物作油相材料。

8.4.3　W/O 型乳化剂

目前在乳化炸药中得到广泛应用的乳化剂多是非离子型的含羟基的高级脂肪酸酯类，例如失水山梨醇单油酸酯中—OH 及—COOH 是极性基团，是亲水的；基本对称的长碳链部分是非极性基团，是憎水的。该乳化剂可以用亲水基去包覆作为氧化剂的硝酸铵水溶液的小液滴，将其憎水基与连续相燃料油相接触，从而得到稳定的 W/O 型乳化体系。其作用的实质在于：乳化剂结构是极性基团与非极性基团两部分组成，即两性结构，它们在两相界面聚集，它的极性基团的“头”侵入水相中；非极性基团却倾向于逃出水溶液，像个“尾巴”翘在水相液滴界面上定向吸附。该定向排列方式使原表面上分子的不饱和力得到了某种程度的平衡，而且占据了部分表面（界面），使表面自由能大为降低，即降低了界面张力，有利于油相对水相的包覆。

同一乳化剂的不同用量对乳化效果有一定影响。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，不同链长的直链有机脂肪酸的 P_∞（吸附量极值）在定温下是定值，再增加用量也不会降低表面张力。

乳化剂的乳化作用与亲水基的亲水性和憎水基的憎水性有关。为了定量地表示亲水基的亲水性与憎水基的憎水性的相对大小，人们提出乳化剂的亲水-亲油平衡值（HLB 值）的概念。HLB 值越高，表示亲水性越大；HLB 值越低，表示憎水性越大。当然，HLB 值的大小与乳化剂分子结构有关。通常用式（8-20）计算某些乳化剂的 HLB 值。

$$\mathrm{HLB} = 7 + 11.7\lg\frac{M_W}{M_O} \tag{8-20}$$

式中　M_W——亲水基质量；

M_O——亲油基质量。

例如，失水山梨醇单油酸酯的 HLB 值为 4.3，失水山梨醇单硬脂酸酯 HLB 为 4.7，甘油单硬脂酸酯的 HLB 值为 3.8。这三种乳化剂在乳化炸药中已获得广泛应用。

早在 1949 年，就已对许多表面活性剂的 HLB 值（0 ~ 20）作了规定。按此方法，知道 HLB 数值即可知其适当用途。根据经验，可以得出一个 HLB 值的大致范围和应用性质的关系，如表 8-7 所示。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

表 8-7　HLB 值及其应用

HLB 范围	应　用	HLB 范围	应　用
1.5 ~ 3.0	消泡剂	8 ~ 18	O/W 型乳化剂
3 ~ 6	W/O 型乳化剂	13 ~ 15	洗涤剂
7 ~ 9	润湿剂	15 ~ 18	增溶剂

实践表明，表面活性剂的 HLB 值具有加合性。因此，对于两种以上的表面活性剂组

成的混合表面活性剂的 HLB 值可根据式（8-21）计算。

$$HLB_{AB} = \frac{HLB_A \cdot m_A + HLB_B \cdot m_B}{m_A + m_B} \tag{8-21}$$

式中　m_A——A 种表面活性剂的质量；

m_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。

例如，质量分数为 30% Span-80 与质量分数为 70% 的 Tween-80 之掺和物，其 HLB 值为：

$$\frac{0.30 \times 4.3 + 0.70 \times 15.0}{0.3 + 0.7} = 11.79$$

HLB 值仅为经验数值。自 Griffin 首次提出此量以来，有人曾试图联系表面活性剂的其他性质以及分子结构来阐明 HLB 值的意义并测定其值。例如，用非离子表面活性剂的核磁共振谱、偏摩尔体积及溶度参数等测定 HLB 值。大量表面活性剂（以及乳化剂）的 HLB 值见表 8-8。

表 8-8　一些表面活性剂的 HLB 值

表面活性剂	商品名称	HLB 值	表面活性剂	商品名称	HLB 值
失水山梨醇三油酸酯	Span-85(Span-85)	0.8	二乙二醇单月桂酸酯	Atlas G-2124	6.1
失水山梨醇三硬脂酸酯	Span-65	2.1	聚氧丙烯硬脂酸酯	Atlas G-3608	9.0
乙二醇脂肪酸酯	Emcol EO-50	2.7	聚氧乙烯脂肪酸酯	EmulpHor VN-430	9.0
丙二醇脂肪酸酯	Emcol PO-50	3.4	聚氧乙烯月桂醚	Brij 30	9.5
失水山梨醇半油酸酯	Arlacel-83	3.7	聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween-81	10.0
失水山梨醇单油酸酯	Span-80	4.3	聚氧乙烯失水山梨醇三硬脂酸酯	Tween-65	10.5
失水山梨醇单硬脂酸酯	Span-60	4.7	聚氧乙烯失水山梨醇三油酸酯	Tween-85	11.0
二乙二醇脂肪酸酯	Emcol DP-50	5.1			

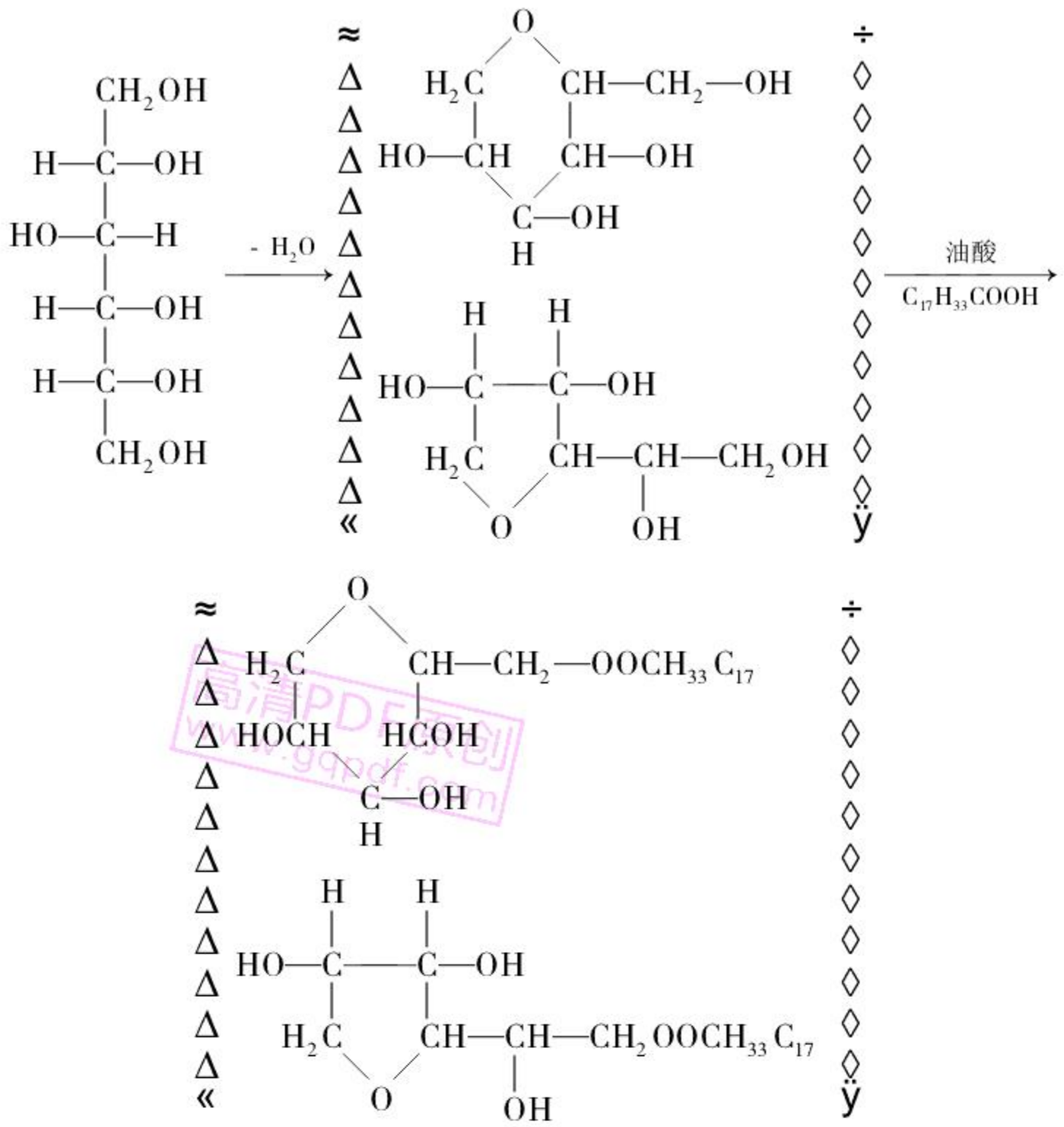
常用的乳化剂种类有：失水山梨醇单油酸酯、失水木糖醇单油酸酯、丁二酰亚胺、聚异丁烯丁二酰亚胺。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

A　失水山梨醇单油酸酯

失水山梨醇单油酸酯的商业名称是 Span-80，是一种典型的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，在纺织、医药、食品、石油和金属加工切削等行业中获得了相当广泛的应用，如今又成为 W/O 型乳化炸药的重要原料。

Span-80 是以山梨醇、油酸为原料，于一定的温度条件下和催化作用下，经酯化反应获得的产物。其制备反应如下：



由于山梨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醇脱水酯化反应的典型代表形式。也就是说，油酸与山梨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。失水山梨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。

为提高山梨醇与油酸酯化反应生成混合物中失水山梨醇单油酸酯的含量，有人对不同催化剂对混合物中失水山梨醇单油酸酯、双油酸酯和三油酸酯的分布率进行了研究，其结果见表 8-9、表 8-10 和表 8-11。

表 8-9　碱性催化剂作用下 Span-80 产品中的单、双、三酯分布率

催化剂	单酯：双酯：三酯	酸值/mgKOH·g^{-1}	皂化值/mgKOH·g^{-1}	羟值/mgKOH·g^{-1}
NaOH	84：15：1	5.1	140.6	27.6
Na_2CO_3	84：16：0	4.3	156.9	249.8
$NaHCO_3$	83：17：0	4.1	145.1	172.4
H_3PO_4	90：10：0	19.1	160.4	116.2

表 8-10　氧化剂催化剂作用下 Span-80 产品中的单、双、三酯分布率

催化剂	单酯：双酯：三酯	酸值/mgKOH·g^{-1}	皂化值/mgKOH·g^{-1}	羟值/mgKOH·g^{-1}
ZnO	88：7：5	4.9	145.1	175.2
Al_2O_3	73：25：2	20.8	164.2	25.2
TiO_2	57：41：2	13.6	139.1	32.3

表 8-11　酸性催化剂作用下 Span-80 产品中的单、双、三酯分布率

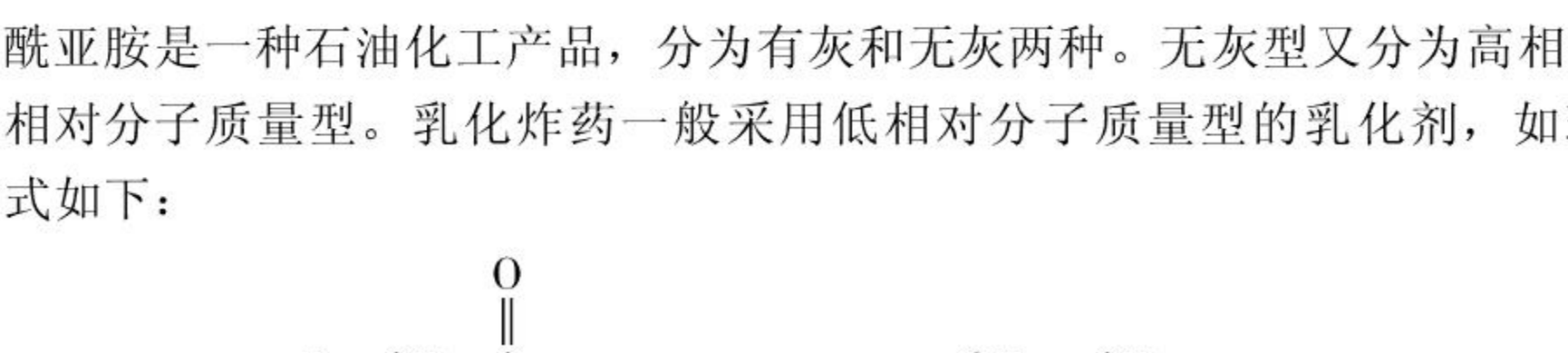
催化剂	单酯：双酯：三酯	酸值/mgKOH·g^{-1}	皂化值/mgKOH·g^{-1}	羟值/mgKOH·g^{-1}
H_2SO_3	122：83：5	31.9	209.8	49.8
H_3PO_4	28：70：2	16.4	166	63.5
$CH_3C_6H_4SO_3H$	12：75：1	2.3	155	36.1

由表 8-9 ~ 表 8-11 可知，用酸性催化剂的酯化反应产品中双酯含量高，用碱性催化剂酯化反应中的单酯含量较高。用 H_3PO_4 和 ZnO 作为失水山梨醇与油酸酯化反应的催化剂，可以使混合物产品中的失水山梨醇单油酸酯的含量提高。目前，对 Span-80 质量优劣的衡量指标主要是测定产品的酸值、皂化值和羟值。

B　失水木糖醇单油酸酯

失水木糖醇单油酸酯也是一种重要的乳化剂，代号 LM102 或 M201，它既可以单独使用，也可以与 Span-80 复配形成复合乳化剂。

失水木糖醇单油酸酯是由木糖醇与油酸在催化剂作用下酯化而成。反应方程式如下：

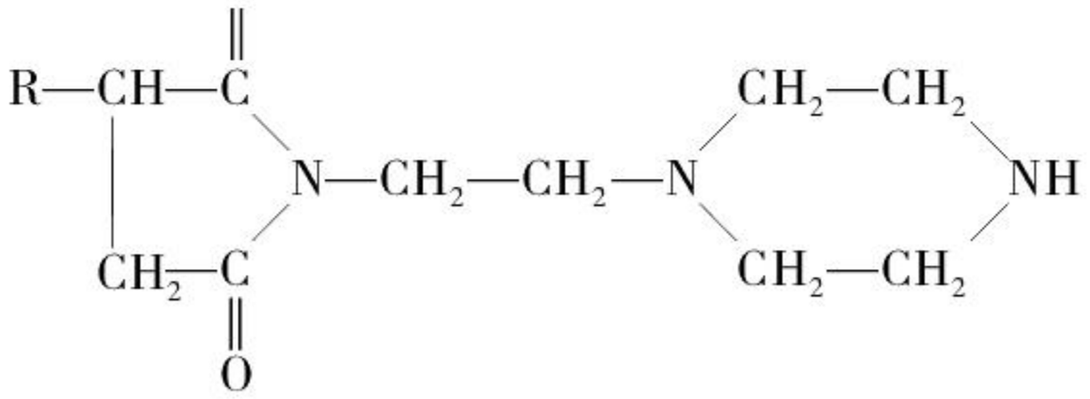


式中　R——$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7$—。

该酯化过程比较复杂。首先是木糖醇分子脱水，但由于木糖醇羟基脱水位置不同，也会伴随各种脱水醇的异构体产生。然后脱水醇与油酸进行酯化反应，生成失水木糖醇单油酸酯，所产生的酯类并非纯粹单酯，也是一个含有单酯、双酯的混合物，但可通过催化剂选择，原料配比以及工艺条件控制等，制得以单酯为主要成分的 LM102 混合物。

C　丁二酰亚胺

丁二酰亚胺是一种石油化工产品，分为有灰和无灰两种。无灰型又分为高相对分子质量型和低相对分子质量型。乳化炸药一般采用低相对分子质量型的乳化剂，如琥珀酸酰胺，结构式如下：



式中　R——烷基。

丁二酰亚胺系列乳化剂与 Span-80 类乳化剂相比具有高相对分子质量框架结构，能形成立体阻碍膜，并且具有微乳化结构等特点。

丁二酰亚胺系列乳化剂具有很好的浮游分散、溶化及中和作用。使用该乳化剂制备的

高清PDF原创 www.gqpdf.com

乳化炸药具有微乳化性，储存稳定性较好。

D　聚异丁烯丁二酰亚胺

a　性能特点

聚异丁烯丁二酰亚胺（又名 T-152）是非离子型乳化剂，棕红色黏稠油状体，清净透明，密度为 0.9g/cm^3，难溶于水，易溶于油及有机溶剂，乳化分散性能良好，可以形成稳定的 W/O 型乳化液。它除了具有 Span-80 乳化剂的性能外，还具有以下特点：

（1）高相对分子质量且具有框架结构。Span-80 乳化剂的相对分子质量为 429.59，而聚异丁烯丁二酰亚胺乳化剂的相对分子质量为 2000～3500，同时具有大分子框架结构。由于聚异丁烯丁二酰亚胺乳化剂在乳化炸药制备中不形成胶束，而是以单分子溶解在油中，所以它能形成较厚的单分子膜吸附于界面。据测定，聚异丁烯丁二酰亚胺乳化剂的膜厚为 10nm。毫无疑问，厚而有弹性的乳化膜是形成稳定体系的重要保证。

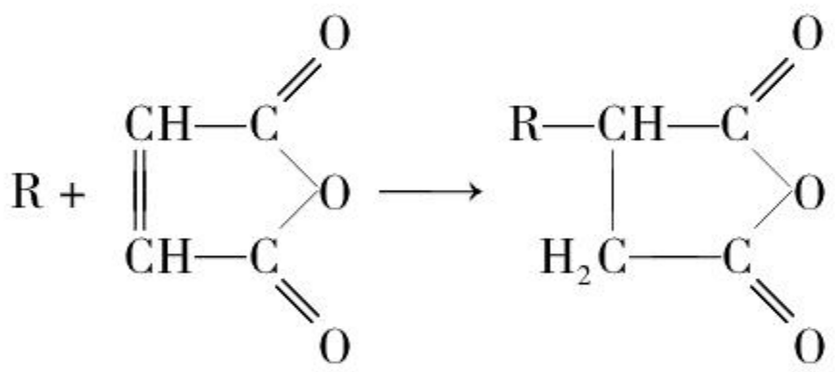
（2）具有微乳化结构。聚异丁二酰亚胺乳化剂具有很好的浮游分散、溶化及中和作用。其分散粒径一般在 500～1500nm 之间，而 Span-80 等一些低相对分子质量型乳化剂的分散粒径只有 2～50nm。这说明以聚异丁烯丁二酰亚胺作乳化剂制备的乳化炸药具有微乳化性，大大提高了其稳定性能。

（3）能形成立体阻碍膜。以“双头丁二酰亚胺”为例，由于其亲油部分位于分子两端，在乳化时其极性部分伸向水相产生分子弯曲，两端伸向油相时产生的膜厚，形成立体阻碍膜，亲油基链越长，这种作用越有利。粒径间形成了立体阻碍膜，加之公认的静电斥力，就有效地阻止了粒径的凝聚，提高了乳化炸药的稳定性。

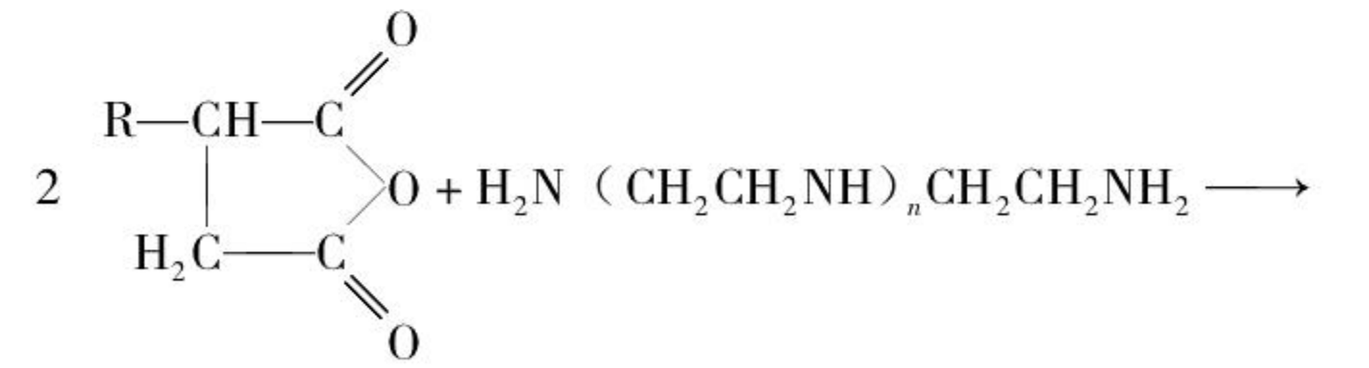
b　合成反应

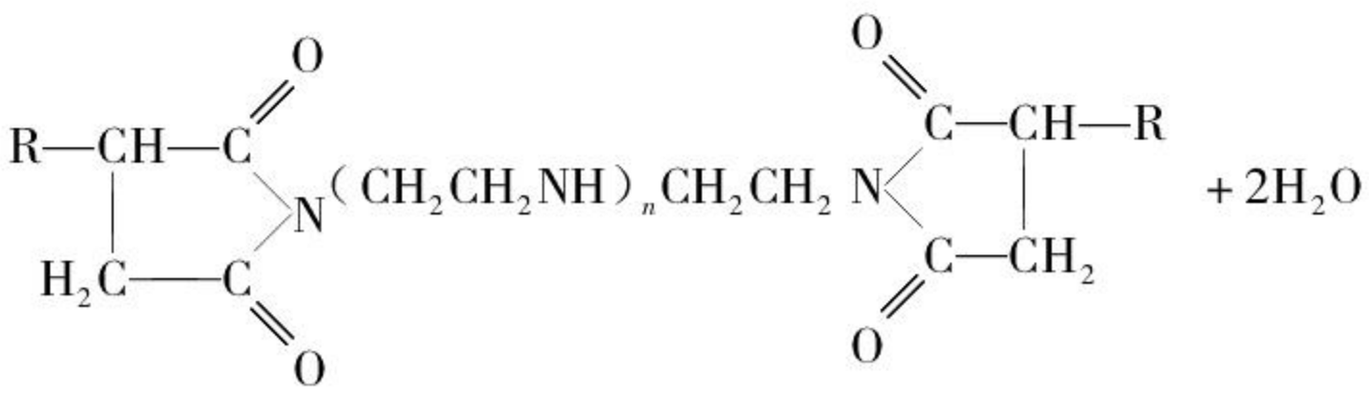
聚异丁烯丁二酰亚胺乳化剂的亲油基团为聚异丁烯，亲水基团为多乙烯胺类，两者之间为环状活性化合物——顺丁烯二酸酐。

加合反应：



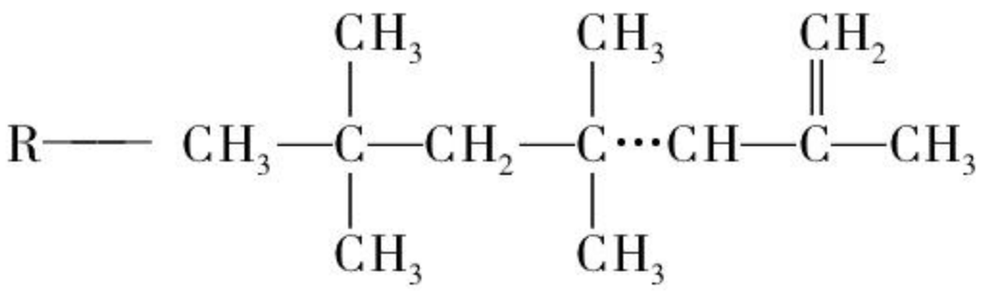
酰化反应：





（$n=0\sim4$）

高清PDF原创
www.gqpdf.com

式中　R——  　。

8.4.4　气泡敏化剂

8.4.4.1　气泡敏化剂的分类

由于乳化胶体不具有雷管感度，因而要加入气泡敏化剂使炸药起爆感度提高。气泡敏化剂（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气泡敏化剂和变换添加工艺，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 ~ 1.25g/cm^3。就爆轰感度来说，在一定的密度范围内，密度越小，感度越高。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点理论表面反应机理，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，机械能逐渐转变为热能，微小气泡不断被加热升温，在 10^{-3} ~ 10^{-5}s 的短暂时间内形成一系列温度高达 400 ~ 600℃ 的灼热点，从而激发乳化炸药爆炸。

乳化炸药必须含有气泡以使该炸药具有较好的爆轰感度，通常引入气泡有物理敏化气泡和化学敏化气泡两类。其中机械充气和气泡载体属于物理敏化，化学发泡属于化学敏化。气泡载体分为空心玻璃微球、膨胀珍珠岩颗粒和塑料微球。无机发泡剂有亚硝酸钠和碳酸氢钠。有机发泡剂有偶氮化合物，如偶氮氧基苯；肼类化合物，如水合肼；硝基化合物，如 H 发泡剂；脲基化合物，如甲苯磺酰基脲。具体分类如图 8-14 所示。

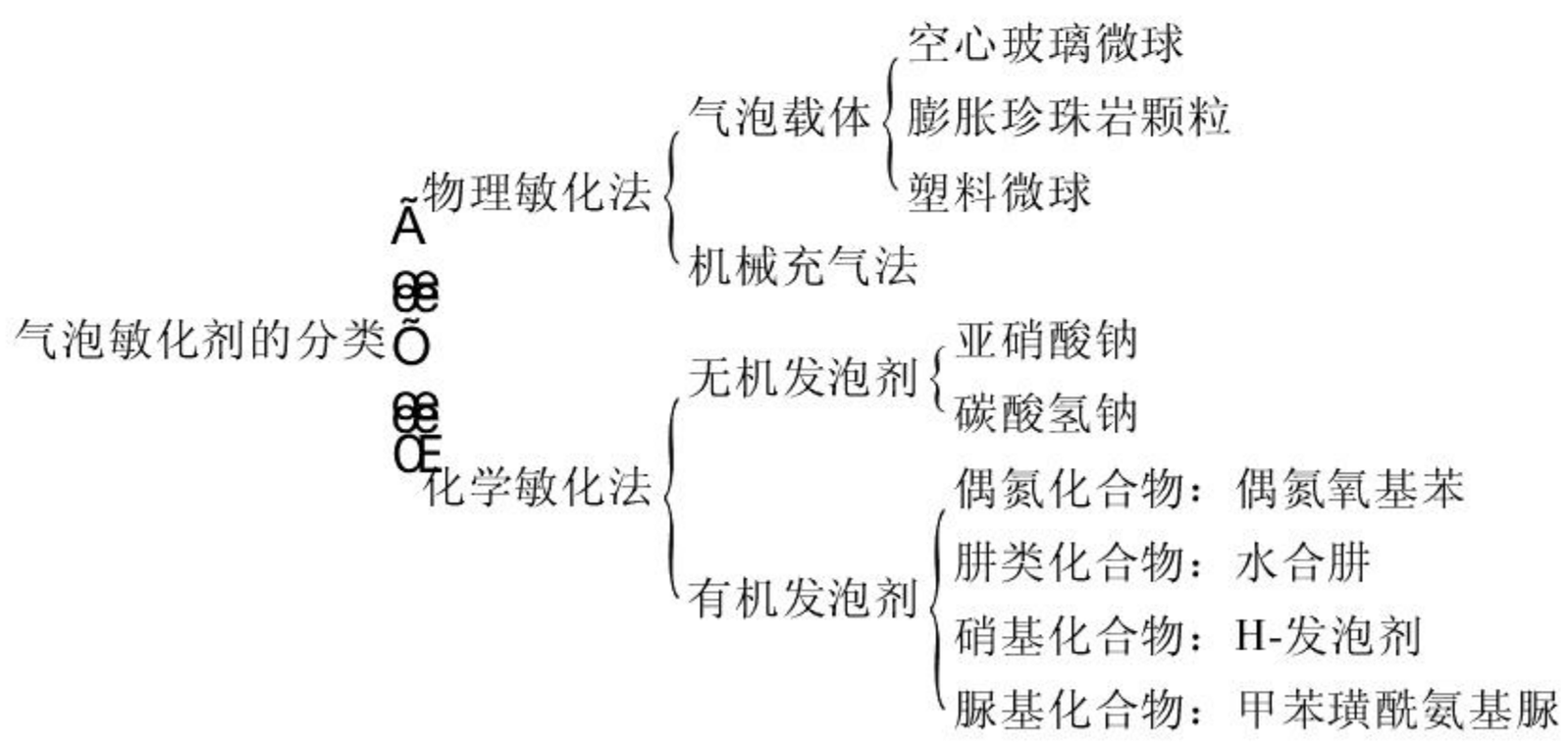


图 8-14　气泡敏化剂分类

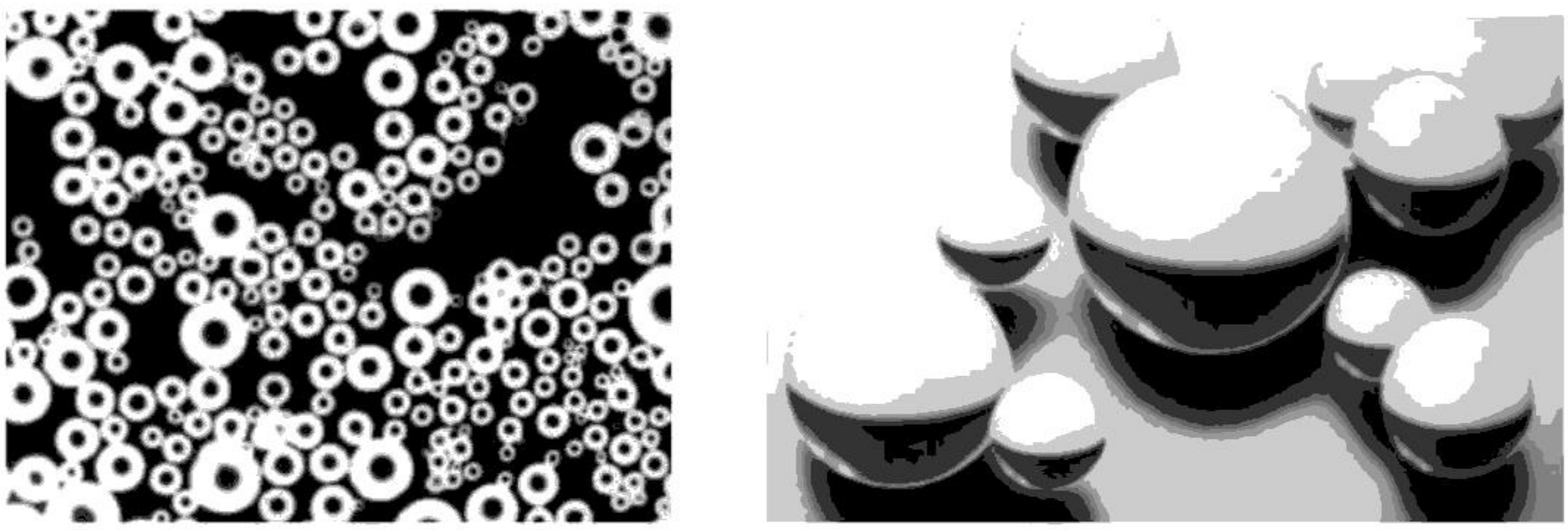
一般地说，添加到乳化炸药中的夹带气体的固体微粒既可以是玻璃或树脂空心微球，也可以是膨胀珍珠岩颗粒。就乳化炸药来说，对这些气泡载体的基本要求是：比较低的容重，合适的粒度和相当好的耐油稳定性。与吸留气体和化学发泡方法相比，用这种方法敏

化的乳化炸药能承受相当高的外界压力而不钝感，因此，空心玻璃微球或树脂空心微球、珍珠岩颗粒在早期的乳化炸药中是一类非常有效的气泡敏化剂。

8.4.4.2　物理敏化法

A　空心玻璃微珠

空心玻璃微珠，密度约为 0.05 ~ 0.10g/cm^3，粒径以 10 ~ 150μm 为主，加入量 2% ~ 4% 可以较好地保证敏化效果。它是由硅酸盐材料经特殊工艺制成的薄壁、封闭的微小球体，球体内部包裹一定量的气体，如图 8-15 所示。空心玻璃微珠的特点是具有低密度、低导热、低吸油率，粒度及化学组成可控等优越性能，非常适合作为乳化炸药的敏化剂。用量少，能明显改善乳化炸药的爆轰性能和储存稳定性能。



a　　*b*

图 8-15　空心玻璃微珠结构

a—微孔结构；b—外形结构

空心玻璃微珠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，能长期保持炸药稳定。

空心玻璃微珠因其粒度小且是光滑的球体，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，因而能保持炸药整体均匀稳定。

敏化气泡抗压性能好，杜绝了炮孔较深时根部炸药中的气泡逃逸所造成的爆燃和爆轰熄灭。

但是，由于玻璃微球价格昂贵，比化学敏化成本高 500 ~ 600 元/t，因而难以推广应用。

B　膨胀珍珠岩颗粒

膨胀珍珠岩颗粒是一种白色多孔性的松散颗粒状物料，堆积密度为 0.07 ~ 0.20g/cm^3，粒径以 200 ~ 300μm 为主，外观呈圆球形，表面有一层玻璃质。一般加入量为 3% ~ 5% 可以较好地保证敏化效果。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、焙烧而制成的。

采用珍珠岩敏化的乳化炸药药体硬度大，成形好，易装药。但存在如下缺点：（1）珍珠岩自身体积大，易吸潮，破碎、运输、保管费用大；（2）对搅拌设备的耐破损强度要求严格，且为粉状，难以实现自动化给料，对环境有粉尘污染，对操作工身体有危害；（3）原材料成本高，比化学敏化成本高 80 ~ 120 元/t。

C　机械充气法

机械充气法通常是指在乳化炸药混制过程中，通过快速机械搅拌将空气、氮气、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。

机械充气法与乳化胶体外相的黏度、温度及引入吸留气体的方法等因素有关。例如用普通柴油和石蜡（1∶3）作为油相组分形成的乳化体系的气体吸留温度为43℃左右。在此温度时，乳化体系能在冷却和搅拌吸留气体，在高于这个温度时，该体系实际上没有吸留气体。由于乳化炸药的最终状态取决于油相材料的稠度，因此选用的油相材料的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聚结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。

机械充气法乳化炸药的气泡是在不断搅拌中形成的。显然，只有对炸药能起敏化作用的微小气泡（1～100μm），才能稳定且不断被截留到乳化胶体中。这是由于所含气泡微小、数量多、均匀分布，在外界能量作用下才能形成高质量的微小灼热点，从而提高了充气乳化炸药的爆轰感度，使炸药的爆炸威力得以充分发挥。

机械充气法要求增加乳化胶体的黏度，因为外相黏度小、熔点低，其油膜强度低，难以阻止过饱和氧化剂盐类的凝聚，但是，在充气搅拌的过程中，由于搅拌桨叶的频繁冲击，对乳胶粒子有不同程度的损伤和破坏作用，故该炸药的稳定性差、储存期短。

8.4.4.3　化学敏化法

A　化学发泡的基本要求

化学发泡很重要的问题是气泡的稳定性，它包括物理稳定性及化学稳定性。从物理状态方面，要求气泡在受压时既不逸出也不合并聚结，在温度变化时，膨胀与收缩不显著；从化学行为角度，要求气泡在药体中不溶解消失，不因析晶而破坏，不发生二次分解，不与炸药中其他组分反应。乳化炸药化学发泡的目的是使乳化炸药有较好的爆轰感度和爆炸性能，且在储存中不会变坏。为此，对乳化炸药发泡的要求可以归纳为以下几点：

（1）乳化炸药中气泡有合适的大小。气泡的大小是决定发泡是否成功的关键，如果炸药密度很理想，但气泡直径大多数在100μm以上，则炸药拒爆，因此，可以认为大于100μm的气泡是无效的气泡，它不能形成有效的热点，且在装药过程中极易破坏，在储存过程中容易集结而消失。因此，气泡的大小应控制在100μm以下，其所占比例应大于75%。

（2）气泡分布的均匀性。气泡分布的均匀性将影响炸药的整体爆炸性能，这一点在小直径炸药生产中尤为重要。在储存过程中若部分气泡过分集中，可使之易于破坏，影响炸药储存性能。

（3）气泡的储存稳定性。乳化炸药的气泡一般是在油相中，油相及乳化剂的性质，直接影响气泡膜的强度，从而也影响气泡的稳定性，如低温发泡的气泡就较稳定，不容易在装药及储存过程中损失。

B　亚硝酸钠发泡技术

亚硝酸钠的分子式为$NaNO_2$，相对分子量69.00，外观白色或微带淡黄色的结晶，具体指标见表8-12。亚硝酸钠有毒，使用过程中尤为注意。

表 8-12　工业亚硝酸钠质量指标（质量分数）　　（%）

项　目	优等品	一等品	项　目	优等品	一等品
亚硝酸钠含量	≥99.00	≥98.50	水不溶物含量	≤0.05	≤0.06
硝酸钠含量	≤0.80	≤1.00	水　分	≤1.40	≤2.00
氯化物（以 NaCl 计）含量	≤0.10	≤0.17			

目前，亚硝酸钠作为一种快速发泡剂能满足如下条件：

（1）能较迅速地与助剂或乳化胶体中的游离态硝酸铵或表面油膜有缺陷的硝酸铵基团发生反应，产生一定量的气体。

（2）对反应条件无特殊要求，较易均匀地加入到乳化胶体中去。

（3）与乳化胶体相容性较好，对 O/W 或 W/O 基团油膜破坏小。下面具体介绍其发泡技术。

a　亚硝酸钠 + 硝酸铵 + 助剂的敏化机理

$$NH_4NO_3 + NaNO_2 \longrightarrow NH_4NO_2 + NaNO_3 \tag{8-22}$$

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + H_2O \tag{8-23}$$

当加入酸助剂过量或浓度大，胶体温度高，除了有上述反应外，还有以下反应（如以磷酸为助剂）：

$$H_3PO_4 + NaNO_2 \longrightarrow NaPO_4 + HNO_2 \tag{8-24}$$

$$HNO_2 \longrightarrow NO + NO_2 + H_2O \tag{8-25}$$

与此同时，部分亚硝酸钠还与乳化胶体中的游离硝酸铵或被助剂破乳后暴露出的硝酸铵基团发生式（8-22）、式（8-23）的反应。

b　亚硝酸钠的加入量

亚硝酸钠的加入量由炸药密度期望值来决定，合理的密度期望值由经验理论计算和试验相结合来确定。理论计算一般根据化学反应方程式（8-22）、式（8-23）。

根据产量及相关密度可计算出炸药中微气泡所占的体积，再由亚硝酸钠、助剂反应方程式及炸药中微气泡所占的体积可计算出亚硝酸钠的加入量。此加入量只是参考值，由于发泡过程中有其他物质参与反应（如硫酸）及存在气体逃逸，还有反应边界条件影响等因素存在，应根据实测乳化炸药密度值加以调整。通常加入量为乳化炸药的 0.1% ~0.2%。

c　亚硝酸钠及助剂的浓度

亚硝酸钠及助剂的加入量与乳化胶体的量比较相对很小，一般也就在千分之几的量级，把较少的物料加入较多物料中要混合均匀是比较困难的，需要充分拌和。但过量的拌和对乳化结构不利。因此，可以用降低浓度的方法来增加亚硝酸钠及助剂的量，拌和效果会好些，以亚硝酸钠和磷酸为例，因为亚硝酸钠易溶于水（表 8-13），其浓度可分别控制在 40% ~60% 范围内，而磷酸的浓度控制在 30% ~50% 范围内。通常根据季节变化、环境温度适当调整两者的浓度，例如，夏季取下限值冬季取上限值。

表 8-13　$NaNO_2$ 在水中的溶解度

温度/℃	0	10	20	30	40	50	80	100
溶解度/g·（100gH_2O）$^{-1}$	72.1	78.0	84.5	91.6	98.4	104.1	132.6	163.2

d　亚硝酸钠及助剂加入方式

亚硝酸钠及助剂要分别在不同位置加入。应先加入一种且基本拌匀后再加入另一种。在同一位置或拌和不匀时，加入亚硝酸钠及助剂会使部分气泡直接产生于乳化胶体外或生成无效大气泡（爆轰时不能成为热点）。

e　亚硝酸钠、助剂与破乳现象

亚硝酸钠及助剂通过化学反应产生气泡使乳化胶体具有雷管起爆感度，但这一过程中，由于其自身的酸碱性，会对乳化结构起到一定的破坏作用，即或多或少造成破乳，这会影响到产品的爆炸性能及储存性能。有人将未加亚硝酸钠的乳化胶体及经敏化后的炸药分别浸入水中，定时检测水中的硝酸铵溶出率，结果见表 8-14。

表 8-14　水中硝酸铵的溶出率

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

显然，加入亚硝酸钠后的炸药在水中硝酸铵溶出率稍高，即乳化结构受到了亚硝酸钠的轻度破坏。为把这一负面作用减少到最低限度，可以选用合适的乳化剂，调整乳化剂的用量，选择理想的乳化器转速等，也可用调整敏化温度和改变亚硝酸钠浓度等方法操作。

f　敏化后效现象

敏化后效现象是指乳化胶体由敏化工序转入下道工序后，敏化反应仍在继续，炸药密度仍在发生变化的现象。敏化的目的是为了使乳化胶体具有较高的起爆感度，并达到较为理想的密度，使之能具有较好的爆炸性能及使用效果。敏化的目的还反映爆速、猛度、做功能力和殉爆距离等爆炸性能指标是否稳定（储存期内性能是否衰减）。无论是爆炸性能还是使用效果都和乳化炸药的后效和密度有着不可分割的关联。

对不含单质炸药的乳化炸药而言，在一定范围内起爆敏感度是随着密度的增加而降低，当密度大至一定值时，常常会出现拒爆。在一定密度范围内，乳化炸药的猛度和爆速都随着密度的增加而增加。当密度增至某一特定值后，由于炸药爆轰敏感度的显著降低，其猛度也随之骤降。表 8-15 是对不同密度的乳化炸药（ϕ32mm）爆炸性能的测试数据，当炸药密度为 1.40g/cm^3 时，无雷管起爆感度。

表 8-15　不同密度的乳化炸药爆炸性能测试

密度/g·cm^{-3}	猛度/mm	爆速/m·s^{-1}	殉爆距离/mm	密度/g·cm^{-3}	猛度/mm	爆速/m·s^{-1}	殉爆距离/mm
1.34	7.8	4.1×10^3	<3	1.23	21.9	5.2×10^3	≥5
1.31	12.7	4.6×10^3	<5	1.18	20.7	5.3×10^3	≥5
1.28	15.3	4.8×10^3	≥3，<5	1.14	20.4	5.2×10^3	≥5
1.26	20.8	5.1×10^3	≥5	1.03	18.6	4.9×10^3	≥5

高清PDF原创 www.gaopdf.com

对于简单的装药，总是希望敏化能在很短时间内完成，即快速敏化没有后效。这样炸药的最终密度可以得到很好的控制，包装物尺寸的设计也较为精确。但事实上由于加入亚硝酸钠及助剂的过程是物理拌和过程，亚硝酸钠与助剂只是分别均匀地、不连续地分散在乳化胶体中，不能做到两种反应物正好是点对点分布。也就是说，一部分反应物在很短时间内反应了，还有一部分反应物残存在乳化胶体中。随着时间的推移，加上亚硝酸钠、助剂的破乳作用，有些乳化结构被破坏，被油膜包裹的硝酸铵成分暴露出来与亚硝酸钠发生反应后产生气泡，即后效仍然存在。后效的存在给产品质量控制带来一定的影响。为减小后效，可从如下几个方面着手：

（1）适当增加敏化助剂的加入量，这样在敏化过程中能尽可能多地将亚硝酸钠反应完。只要亚硝酸钠反应完，剩余助剂是不会起到继续发泡作用的。但敏化助剂的加入量增加多少合适，需要经过试验摸索确定，要特别防止加得太多。因为敏化助剂也有一定的破坏乳化结构的作用。加多了必然会使产品储存性能衰减加快，甚至达不到储存期时间要求。

（2）调高敏化温度。温度高时敏化反应较为迅速。表 8-16 是同样乳化胶体中加入相同数量的亚硝酸钠及敏化助剂，在敏化温度不同情况下，后效时间与炸药密度的关系数据。

表 8-16　乳化胶体敏化温度、后效时间与炸药密度的关系

敏化温度/℃	密度/g·cm^{-3}				
	0.5h	1h	2h	3h	4h
40～45	1.28	1.23	1.20	1.17	1.16
46～49	1.28	1.20	1.18	1.16	1.15
54	1.22	1.16	1.14	1.14	—

因此，乳化炸药的密度应控制在 1.01～1.25g/cm^{3}范围内较为合适。为防止后效，夏季气温较高，应将装药密度控制高些，冬季寒冷，应将装药密度控制低些。

另外，敏化温度对发泡速度的影响是明显的。敏化温度一般不宜超过 60℃，温度高时乳化结构的外层油膜的强度不够，易于破坏，同时也会增加某些装药形式（如纸筒装药）的损耗，从安全角度考虑，温度增高时炸药的感度随之增高，对安全生产不利，所以敏化温度应控制在合适范围内。

（3）其他因素。如乳化效果不太好时，乳化胶体表面会有一些没被油膜包覆的硝酸铵，敏化时能起到敏化助剂作用。这时敏化发泡速度就快，后效也相应较小。因此在生产过程中要引起重视，特别是在换用不同批号或不同厂家的乳化剂时，要留意观察。此外，环境温度对后效大小也有影响，如冬季气温较低，后效会较小。有人曾做过这样的实验：当敏化机出口炸药密度为 1.28g/cm^3，储存温度 5～8℃，存放时间 24h 后，检测显示炸药密度为 1.23g/cm^3。当储存温度变为 40℃ ±2℃ 时，存放 8h 后，炸药密度为 1.12g/cm^3。这是因为当温度降低到一定程度后，敏化反应速度会很缓慢，甚至不再继续反应的缘故。因此在不同季节，敏化助剂的加入量和敏化温度要作相应的调整。

C　H 发泡剂发泡技术

H 发泡剂的化学名称是 N，N-二亚硝基戊二次甲基四胺，其分子式为 $C_5H_{10}N_6O_2$，相

对分子质量为186.0，是一种有机化合物，易燃，暴露在空气中于190～200℃不分解。混入尿素时，分解温度下降，微溶于水，不溶于油，H发泡剂的性质见表8-17。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

表8-17　H发泡剂的性质

外　观	发气量/mL·g^{-1}	pH值	包装/kg·桶$^{-1}$	分解温度/℃	粒径/μm	水分/%	灰分/%
浅黄色粉体	270～285	5.5～7	25	203～205	14～17	≤0.3	≤0.2

H发泡剂溶于二甲基甲酰胺和二甲亚砜，分解产生气体主要为氮气，另外还有少量NO、CO_2、O_2、H_2O和甲醛。现广泛应用于（如天然胶、丁苯胶、丁腈橡胶）橡胶发泡，不变色，无污染。另外，还广泛应用于增塑PVC压膜、吹塑发泡。发泡时通常添加一些助剂，如表面处理过的尿素、缩二脲、水杨酸、邻苯二甲酸、多元醇等来降低H发泡剂的分解温度，使其在90～120℃的范围内分解产生气体。由于分解放出大量热，用于厚制品时可能引起燃烧，需小心处理。

通常，H发泡剂发泡时，H发泡剂加入量为0.15%，浓度为33%～40%，促进剂硝酸溶液加入量为320mL/100kg，其中促进剂硝酸溶液配比为浓硝酸：水＝2.8：1。

H发泡剂应置于通风、干燥处，远离热源和明火，氧化剂等，避免阳光直射，避免和酸性物质接触。加工场所应通风良好，避免吸入其灰尘和长时间接触皮肤。燃烧时，释放大量的热，着火时要用水来灭火。

D　H发泡剂与亚硝酸钠发泡剂应用比较

a　生产试验条件

乳化胶体经乳化、冷却、敏化之后，被皮带输送机连续输送到装药机料斗进行装药，分别对用Span-80乳化剂做的乳化胶体和高分子乳化剂做的乳化胶体进行发泡敏化对比试验。这两种基质中水相组分和油相组分都相同，只是乳化剂的品种不同，但油相比例相同。在向基质连续加入发泡剂时，Span-80型乳化胶体只能被静态冷却器冷却到55℃，高分子型乳化胶体可被冷却到45℃以下。

b　H发泡剂的使用方法

（1）用机油调制发泡剂。由于H发泡剂在储存过程中难免有结块现象，因此在调制发泡剂前先用80目筛过滤一遍，然后将经80目筛过滤出来的H发泡剂与10号机油以1：2.5的质量比例进行配置。在敏化机进料管前端用柱塞泵向管内输送H发泡剂溶液时，不断搅拌发泡剂溶液，以防H发泡剂粉末沉淀。

（2）用水调制发泡剂。将H发泡剂与水以1：2的质量比例进行调制，在用柱塞泵向乳化胶体输送管内加入该发泡剂溶液时，边加边搅拌该溶液。

c　亚硝酸钠的使用方法

将亚硝酸钠、助剂、水以1：1：3.6的质量比例配制，给溶液加温，使之溶化到无颗粒物为止。助剂可以用尿素、硝酸铵等，使用不同的助剂则配制的比例也不相同。

亚硝酸钠的摩尔质量为69g/mol，硝酸铵的摩尔质量为80g/mol。硝酸铵溶于水时吸收热量，如6份硝酸铵溶于10份水中，温度降低27℃。在制作发泡剂过程中，溶化亚硝酸钠的水温越高，则溶化时水中溢出的气泡越多，所以溶解水温不能超过30℃。当气温超过35℃时，不宜久存；当溶解水温低时，溶解速度较慢。因此，适当提高亚硝酸钠的含量，使它与硝酸铵之比为1：1。如当溶解水温在30℃，亚硝酸钠：助剂：水＝1：1：2时，溶

解 5t 乳胶用的发泡剂所需时间在 40min 以上，当比例达 1∶1∶3.6 时，溶解 5t 乳胶用的发泡剂只需 10min，可较好地满足生产要求。

在敏化发泡过程中，无论用何种发泡剂都需加入一定量的促进剂。促进剂可以用柠檬酸、磷酸、醋酸等溶液，只要酸值与发泡剂量成一定比例即可。若温度过高时，上述反应有黄色 NO 气体产生。NO 与 O_2 接触生成 NO_2，在敏化之后，可闻到一些气味，说明有相当一部分气体溢出挥发了。当加入磷酸后，产生 NO 和 O_2，气体生成量增加，发泡速度加快。磷酸的摩尔量为 98g/mol，是硝酸铵的 1.225 倍，即取磷酸的质量为亚硝酸钠的 1.225 倍。当每吨乳化炸药用亚硝酸钠 810g 左右时，则用磷酸 992.25g。当磷酸浓度高时，则敏化后的炸药颜色有分层现象，并拌有较浓的 NO 气味，说明混合不均匀。将磷酸浓度降低到 50% 时，混合后的炸药发泡均匀。将 992.25g 磷酸勾兑成浓度为 50% 的磷酸溶液时，则每吨炸药需用 1984.5g 磷酸溶液。因此，取浓度 50% 磷酸溶液为炸药量的 0.16% ~0.24% 为宜。

d　使用效果分析

测试发泡后效的炸药全部在装药机料斗内取样，发泡时间是指被测炸药离开敏化机后的时间。发泡后效见表 8-18、表 8-19。

表 8-18　炸药化学发泡后密度变化　（g/cm^3）

发泡时间/min			2	3	4	5	20	60
H 发泡剂	用油配制	Span-80 乳化炸药	1.30	1.26	1.25	1.24	1.19	1.13
		高分子乳化炸药	1.35	1.33	1.31	1.29	1.22	1.14
	用水配制	Span-80 乳化炸药	1.19	1.15	1.12	—	—	—
		高分子乳化炸药	1.21	1.18	1.15	1.14	1.13	—
亚硝酸钠发泡剂	Span-80 乳化炸药		1.19	1.15	1.10	—	—	—
	高分子乳化炸药		1.22	1.19	1.16	1.15	1.13	—

表 8-19　炸药化学发泡后效变化测定　（%）

发泡时间/min			2	3	4	5	20	60
H 发泡剂	用油配制	Span-80 乳化炸药	13.08	10.30	9.57	8.84	5.03	0
		高分子乳化炸药	16.40	15.02	13.75	12.38	7.33	0
	用水配制	Span-80 乳化炸药	5.03	1.70	0	—	—	—
		高分子乳化炸药	6.60	4.24	1.70	0.85	0	—

续表 8-19

发泡时间/min		2	3	4	5	20	60
亚硝酸钠发泡剂	Span-80 乳化炸药	5.03	1.70	0	—	—	—
	高分子乳化炸药	7.33	5.03	2.56	1.70	0	—

用不同发泡剂做的乳化炸药性能对比见表 8-20。

表 8-20　用不同发泡剂做的三级煤矿许用乳化炸药性能对比

项目名称			储存期/d	殉爆距离/cm	猛度/mm	爆速/m·s^{-1}	做功能力/mL
H 发泡剂	用油配制	Span-80	2	8	18.1	4225	246
		乳化炸药	3	1	—	—	—
		高分子	3	6	16.8	3925	290
		乳化炸药	5	4	11.4	3625	292
	用水配制	Span-80	1	2	7.4	—	—
		乳化炸药	0	0	—	—	—
		高分子	2	6	14.5	3825	296
		乳化炸药	5	4	11.0	3600	294
亚硝酸钠发泡剂	Span-80		2	2	6.8	—	—
	乳化炸药		0	0	—	—	—
	高分子		10	7	17.9	4100	301
	乳化炸药		5	4	11.0	3600	300

使用机油配置的 H 发泡剂所做的乳化炸药，无论用 Span-80 乳化剂还是高分子乳化剂发泡速度都很慢，其原因是发泡剂微粒被机油屏障保护，阻碍了硝酸铵、促进剂与 H 发泡剂的接触，不利于 H 发泡剂的分解。

用水配制的 H 发泡剂和亚硝酸钠发泡剂对高分子乳化胶体进行发泡的差异不大，但是亚硝酸钠易溶于水，而 H 发泡剂微溶于水，在使用 H 发泡剂时必须搅拌均匀，否则会出现发泡不均匀，炸药密度不稳定现象。另外，粉状 H 发泡剂极易着火，不如用亚硝酸钠发泡安全方便。

综上所述，可以得出如下结论：

（1）用机油与 H 发泡剂相混的发泡剂不能在全连续乳化炸药生产线上使用。

（2）用水与 H 发泡剂相混的发泡剂可以在全连续乳化炸药生产线上使用，但不适用于 Span-80 乳化剂型乳化炸药，只适用于高分子乳化炸药。

（3）用亚硝酸钠与水相混的发泡剂可以在全连续乳化炸药生产线上使用，且比较安全。

8.5　乳化炸药的配方、工艺和性能

8.5.1　乳化炸药的配方

目前，我国乳化炸药的配方较为简单，表 8-21 列举了常用岩石乳化炸药和煤矿许用

高清PDF原创
www.gqpdf.com

乳化炸药的配方。但各厂乳化炸药的配方不统一，其基本组分含量相差不大。

表 8-21　我国常用乳化炸药的组分与配方　　（%）

产品名称	硝酸铵	硝酸钠	氯化钾	水	油相	乳化剂	发泡剂	促进剂
岩石乳化炸药	75 ~ 85	8 ~ 12	—	8 ~ 12	3 ~ 5	1 ~ 3	0. 1 ~ 0. 30	0. 1 ~ 0. 30
一级煤矿许用乳化炸药	65 ~ 80	8 ~ 12	3. 5 ~ 4. 5	8 ~ 12	3 ~ 5	1 ~ 3	0. 1 ~ 0. 30	0. 1 ~ 0. 30
二级煤矿许用乳化炸药	60 ~ 72	8 ~ 12	5. 0 ~ 9. 0	8 ~ 12	3 ~ 5	1 ~ 3	0. 1 ~ 0. 30	0. 1 ~ 0. 30
三级煤矿许用乳化炸药	58 ~ 65	8 ~ 12	9. 0 ~ 12. 0	8 ~ 12	3 ~ 5	1 ~ 3	0. 1 ~ 0. 30	0. 1 ~ 0. 30

8. 5. 2　乳化炸药的生产工艺

目前，我国乳化炸药的制备和产品包装已分别实现全连续化和自动化，其生产工艺流程如图 8-16 所示。

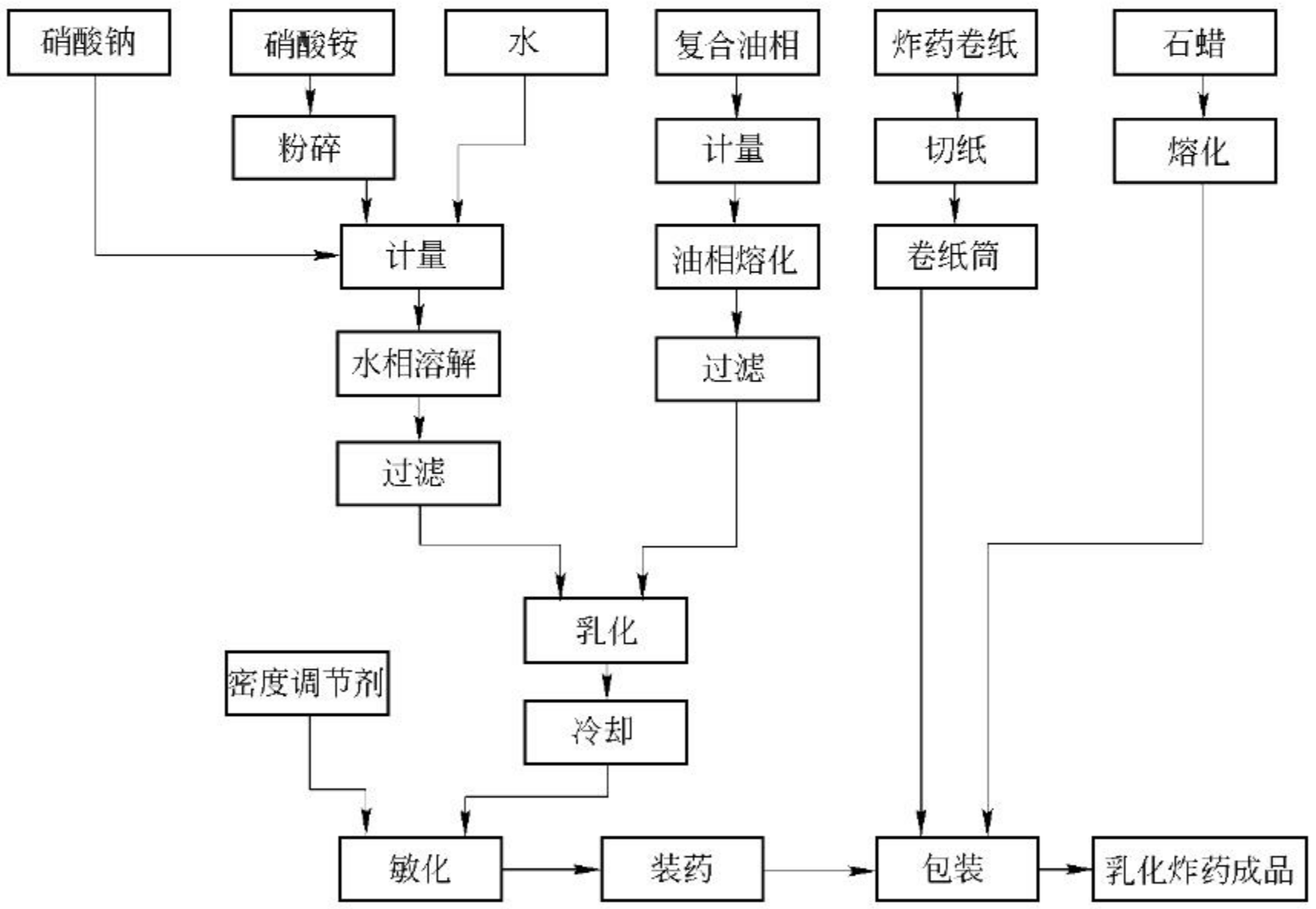


图 8-16　胶状乳化炸药生产工艺流程图

8. 5. 2. 1　水相制备

原料水和硝酸钠经计量加入水相溶化罐中，蒸汽（压力为 0. 4MPa）加热并搅拌后，将破碎后的硝酸铵通过提升螺旋输送料斗按设定的比例加入水相溶化罐中，待完全溶化后保温至 105 ~ 110℃ 备用，或放入水相贮罐中保温备用。

8. 5. 2. 2　油相制备

称量后的复合油相（含乳化剂）加入油相熔化罐中，在蒸汽间接加热的条件下搅拌，待全部熔化并达到 90 ~ 100℃ 备用，或放入油相贮罐中备用。

8.5.2.3　乳化

水相和油相溶液经过滤后由输送泵和流量计计量，按工艺配比连续送入乳化器中乳化形成 W/O 型乳化胶体。

8.5.2.4　冷却

由经乳化的乳化胶体（温度为 90～100℃），流经喷淋水式钢带冷却机或浸水式皮带冷却机冷却至一定温度（50～60℃）后进行敏化。

8.5.2.5　敏化

经计量后的气泡敏化剂和助剂分别加入连续敏化机内，在连续敏化机的充分搅拌和分散作用下，得到密度均一的乳化炸药。

8.5.2.6　装药、包装

制药工序制成的胶状乳化炸药用小推车由输送走廊送到乳化炸药装药工序，通过加料平台将药加入装药机的料斗内，包装成一定形状的药卷，再经过全自动包装线自动码放，沾蜡、包中包纸、套塑料袋、抽真空封口，装箱，打包机捆扎后，装车入库。

8.5.3　乳化炸药的性能

按上述配方和生产工艺得到的乳化炸药，其主要性能指标见表 8-22。

表 8-22　乳化炸药的主要性能指标

炸药名称	药卷密度 /g·cm^{-3}	殉爆距离 /cm	猛度 /mm	爆速 /m·s^{-1}	做功能力 /mL	有毒气体含量 /L·kg^{-1}	可燃气安全度 /g	抗爆燃性	撞击感度 /%	摩擦感度 /%
岩石乳化炸药	1.0～1.3	≥4	≥12.0	≥4.2×10^3	≥260	≤80	—	—	≤8	≤8
一级煤矿许用乳化炸药	1.0～1.3	≥4	≥10.0	≥3.2×10^3	≥220	≤80	≥100	合格	≤8	≤8
二级煤矿许用乳化炸药	1.0～1.3	≥3	≥10.0	≥2.8×10^3	≥200	≤80	≥180	合格	≤8	≤8
三级煤矿许用乳化炸药	1.0～1.3	≥3	≥10.0	≥2.8×10^3	≥200	≤80	≥400	合格	≤8	≤8

8.6　提高乳化炸药稳定性的技术途径

8.6.1　影响乳化炸药稳定性的因素

乳化炸药稳定性的好坏，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，都会对乳化炸药生产不同程度的影响，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，分散相粒径越细，溶液析晶温度就越低，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矿物油

的匹配有关。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。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。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乳胶粒子并不会对乳化炸药稳定性产生十分显著的影响。

8.6.1.1　原材料的影响

（1）水相材料中的硝酸铵、硝酸钠、氯化钾等材料的质量是影响炸药储存期的重要因素之一。例如，晶状硝酸铵比球状硝酸铵乳化效果好。原因在于球状的硝酸铵在造粒过程中加入了阳离子表面活性剂，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。

（2）燃料油决定了乳化胶体的外相黏度。黏度大，乳化胶体的粒子不易分层和破乳。

（3）乳化剂是关系到能否形成 W/O 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。实践证明，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。

（4）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水溶液中，安全等级越高，添加的消焰剂越多。消焰剂的加入，给乳化炸药的稳定性带来不利影响，储存稳定性下降。

如果消焰剂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，且这些盐类易吸潮，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，这样由于水分的蒸发，就容易增加水相溶液的过饱和态。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水的质量分数，必要时应该按比例加入适量的水。

8.6.1.2　工艺参数与条件对稳定性影响

（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，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混合之前，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。如果在水相加入油相之前，预先将乳化剂加入水相溶液中，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。

（2）剪切力大小。剪切力是使氧化剂水溶液分散的根本动力，是决定乳化液粒子大小及其均匀分布的关键。显然，在任何剪切力变形下，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，采用高剪切力速度不仅能提高乳化胶体的黏度，而且可以改善乳化炸药的稳定性。

（3）乳化工艺参数。水相温度和油相温度不宜过高，也不宜过低，应根据产品类型和安全性设置温度大小。

8.6.1.3　敏化方式对乳化炸药稳定性的影响

敏化方式是物理敏化还是化学敏化，以及是快速敏化还是慢速敏化都对乳化炸药的性能有影响。

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，操作不当或工艺条件控制不好、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，要对敏化工序的计算、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化学发泡敏化的稳定性要好，封闭的（玻璃微球、树脂微球）比敞口的（如敞口珍珠岩）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。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

目前，乳化炸药采用的发泡剂多是亚硝酸钠，该物质遇酸可实现中温快速发泡，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。

8.6.1.4　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。

8.6.1.5　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，应使用高熔点的油相和高分子乳化剂，增强药卷硬度。

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 W/O 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。

8.6.2　提高乳化炸药稳定性的技术途径

高清PDF原创 www.gqpdf.com

8.6.2.1　降低水相的析晶点

为了避免水相中氧化剂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，抑制晶体的析出和增长。通常采用硝酸钠作为辅助氧化剂来降低水溶液析晶点，控制所析出的晶型，而且硝酸钠又能增大供氧量。此外，还要选择适当水分含量、添加防冻剂等来提高乳化炸药储存稳定性。

8.6.2.2　控制油相的黏度

试验表明，油相材料的组成对于乳化液的稳定性有很大影响。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。另外，选择适当的油相使炸药的黏度增加，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，则两者就有较大亲和力，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”或配合物，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。

通常，某些乳化剂往往需要一些特定的燃料油与之相匹配。两者配用时，其乳化的叠加效果最显著。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优质燃料。与 Span-80 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，通常蜡与油之比为（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。

8.6.2.3　合理选择 W/O 型乳化剂

一般地说，凡是 HLB 值为 3～6 的乳化剂，均能形成 W/O 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。

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，这种乳化剂能够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、分子中的长链烃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，还可能吸附在两个或多个微粒表面，才使得分散相微粒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，高分子乳化剂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象而柔性不足，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的稳定性。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。乳化剂含量增大时有利于提高其稳定性，但炸药成本要相应增大。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（离子）与极性有机物（如多元醇）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，亲油基朝外，亲水基和亲油基分布与水相和油相的亲和能力越强，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径的几十分之一，乳化剂亲油基伸入油相的尺寸有限，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，从而使得界面膜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 W/O 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和支链型高分子乳化剂配合普通 W/O 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，将乳化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接起来，提高了乳胶粒子油膜的强度，保证了乳胶粒子的稳定性。

高清PDF原创 www.gaopdf.com

8.6.2.4　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，添加剂应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、蜂蜡与硼砂的混合物等均是乳化炸药的有效稳定剂。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，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程度。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，液珠更不易凝结，从而获得稳定性较好的乳化液，炸药的储存稳定性提高。

（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 8-23 的数据说明

了高氯化烷烃的这种促进作用。

表 8-23　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/g·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/℃	7	7	7	7
最少起爆药	2.5g 高能药包	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			

①四个药卷除高氯化烷烃的含量不同外，其水相和油相各组分及含量相同。

表 8-23 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，使乳化剂活性得以增大，从而提高乳化炸药的稳定性。

8.6.2.5　稳定工艺条件

乳化工艺参数如搅拌速度、剪切强度、乳化温度、乳化时间等对乳化炸药稳定性的影响相当显著。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，其主要技术措施有：

（1）加强设备维护，保持其运行正常，从而保持乳化、搅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，但过高的搅拌速度对安全不利。

（2）水相和油相的温度波动范围要小，控制均一。

（3）准确计量各种物料，尤其是水相和油相的流量要准确计量，以确保两相混合乳化速率一致。

（4）气泡敏化剂的添加数量、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，还要注意稳定起泡点时机与方法。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（或树脂微球）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，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，当乳胶基质温度降为 50 ~60℃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。

8.7　粉状乳化炸药

8.7.1　概述

粉状乳化炸药是一种不含单质炸药的高性能新型工业炸药，该炸药是在胶质乳化炸药基础上发展起来的一种性能优良的新型粉状工业炸药。它采用乳化技术将氧化剂与高热值燃料混制成高均一性的乳胶，然后使用喷雾制粉、冷风造型技术制得粉状乳化炸药。该产品既具有乳化炸药爆速高、抗水性优良的特点，又具有粉状炸药做功能力大、使用方便的特点。与乳化炸药相比，粉状乳化炸药保持了乳化炸药的高爆速、高猛度；由于干燥过程去掉了炸药中的部分水分，使粉状乳化炸药的做功能力高于乳化炸药；但其抗水性能低于乳化炸药。粉状乳化炸药的生产工艺主要在乳胶基质后面，增加气流喷雾干燥、旋风分离、除尘等装置。由于粉状乳化炸药保持乳化炸药中氧化剂与可燃剂紧密接触的特点，故它不需要有意识地引入敏化气泡，就具有较高的爆轰感度。

粉状乳化炸药的设计思想是在于它巧妙地把工业胶质乳化炸药和工业粉状炸药的性能优点有机地结合起来，首先将氧化剂水相和可燃剂油相，通过乳化技术充分混合乳化，形成准分子状似乳非乳的 W/O（O/W）型乳胶基质，这样就克服了机械混合生产粉状工业炸药时所造成的各相组分混合不均匀的缺点。采用喷雾干燥、冷风造型等喷雾制粉技术，使胶体基质雾化脱水，形成有一定粒度分布、颗粒微观结构为 W/O 型的粉状乳化炸药。在制粉过程中，乳胶基质中的部分水分被脱除，产品中的水分含量最终低于 3%，这使粉状乳化炸药的做功能力有一定提高。

然而，目前的粉状乳化炸药也存在一些不足，主要有原材料成本较高、炸药的密度较小和能耗略大等。原材料成本和能耗直接关系到产品的市场竞争力，炸药的密度则影响到炸药的体积威力，从而影响爆破效率。

为了进一步提高粉状乳化炸药的性价比和本质安全性，南京理工大学和北京矿冶研究院不断对粉状乳化炸药的配方和工艺进一步完善。使该炸药具有爆炸性能优良、本质安全性好、体积威力大、原材料成本低、生产工艺流畅、产能大、能耗小、操作简单、适用于各种爆破作业等优点，概括起来有如下特点：

（1）生产工艺新颖、技术先进。例如，岩石粉状乳化炸药是由氧化剂水相和复合油相经乳化制备成乳化胶体，再经喷雾制粉得到的含水量 2% 以下的粉状工业炸药。

（2）采用乳化混合方式，硝酸铵与复合油相均匀地结合在一起，爆炸性能优异。

（3）乳化和喷雾制粉工艺整体是连续的。乳化部分根据具体情况可选用连续乳化工艺，亦可选用半连续或间断乳化工艺。制粉部分采用双风工艺技术，工艺流畅，控制简便，可在任何气候条件下组织生产。

（4）乳化器的转速大幅下降，炸药基质高温下黏度低，输送压力小。

（5）产品具有乳化炸药 W/O 的微观结构，含水量小，做功能力大，流散性能好，装药密度高，有一定的抗水性，殉爆距离适中，储存稳定，更适于大产能工业化生产。

（6）炸药配方简单，成本低廉，更具一定的市场竞争力。

高清PDF原创 www.ndpdf.com

8.7.2　粉状乳化炸药的配方与性能

粉状乳化炸药的配方见表 8-24。但要说明的是，粉状乳化炸药的配方与胶状乳化炸药

有以下几点不同：（1）氧化剂为单一硝酸铵氧化剂；（2）油相为高熔点专用复合蜡和少量松香构成；（3）乳化剂为单一高分子乳化剂，且含量较少，一般不超过2%；（4）氧化剂水溶液中水含量较少，一般不超过5%，脱水后炸药的水分不超过3%。

表 8-24　粉状乳化炸药的品种与配方

产品名称	硝酸铵/%	水/%	复合油相/%	乳化剂/%	氯化钾/%
岩石粉状乳化炸药	89.0~93.0	1.0~5.0	3.5~4.8	1.0~2.0	—
一级煤矿许用粉状乳化炸药	86.0~89.0	1.0~5.0	3.5~4.8	1.0~2.0	3.5~4.5
二级煤矿许用粉状乳化炸药	84.0~86.0	1.0~5.0	3.5~4.8	1.0~2.0	6.0~8.0
三级煤矿许用粉状乳化炸药	80.0~82.0	1.0~5.0	3.5~4.8	1.0~2.0	9.0~11.0

粉状乳化炸药的主要性能指标见表8-25。

表 8-25　粉状乳化炸药的主要性能指标

炸药名称	药卷密度/g·cm^{-3}	殉爆距离/cm	猛度/mm	爆速/m·s^{-1}	做功能力/mL	有毒气体含量/L·kg^{-1}	可燃气安全度/g	抗爆燃性	撞击感度/%	摩擦感度/%
岩石粉状乳化炸药	0.85~1.05	≥5	≥13	≥3.4×10^3	≥300	≤80	—	—	≤15	≤8
一级煤矿许用粉状乳化炸药	0.85~1.05	≥5	≥10	≥3.2×10^3	≥240	≤80	≥100	合格	≤15	≤8
二级煤矿许用粉状乳化炸药	0.85~1.05	≥5	≥10	≥3.0×10^3	≥230	≤80	≥180	合格	≤15	≤8
三级煤矿许用粉状乳化炸药	0.85~1.05	≥5	≥10	≥2.8×10^3	≥220	≤80	≥400	合格	≤15	≤8

高清PDF原创 www.gdpdf.com

8.7.3　粉状乳化炸药的生产工艺

8.7.3.1　粉状乳化炸药的生产工艺流程和设备流程

粉状乳化炸药的生产工艺流程图和设备流程图分别如图8-17和图8-18所示。前部分乳化胶体的制备工艺与胶状乳化炸药基本相同，后部分制粉工艺是建立在双风系统上的生产模式，即包含热风干燥（制粉）系统和（粉体）冷却系统，现仅介绍制粉段工艺。

A　乳化胶体的输送

生产线乳化段提供的乳化胶体，先进入蒸汽保温的料斗，再由螺杆泵经夹套保温的管道和软管输送至气流式雾化器——喷枪。

B　乳化胶体的制粉

粉状乳化炸药采用的是热风干燥制粉技术。首先用加热器将压缩机提供的压缩空气升至工艺要求的温度，然后利用压缩空气高速气流的剪切作用，通过三流喷枪将乳化胶体在干燥塔内雾化。同时热风干燥系统的鼓风机将加热器加热后的干燥热风经分配器送入干燥

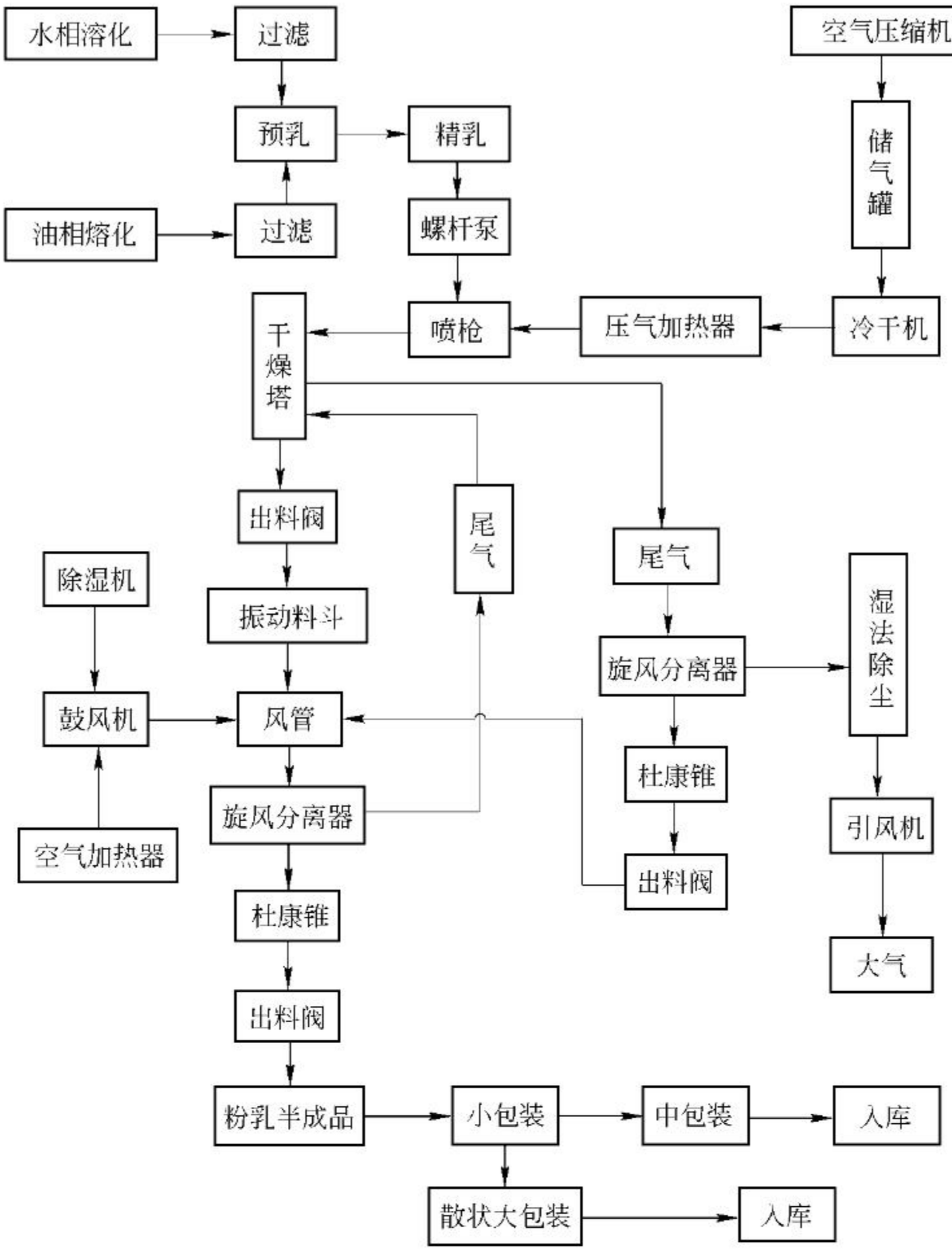


图 8-17　粉状乳化炸药生产工艺流程

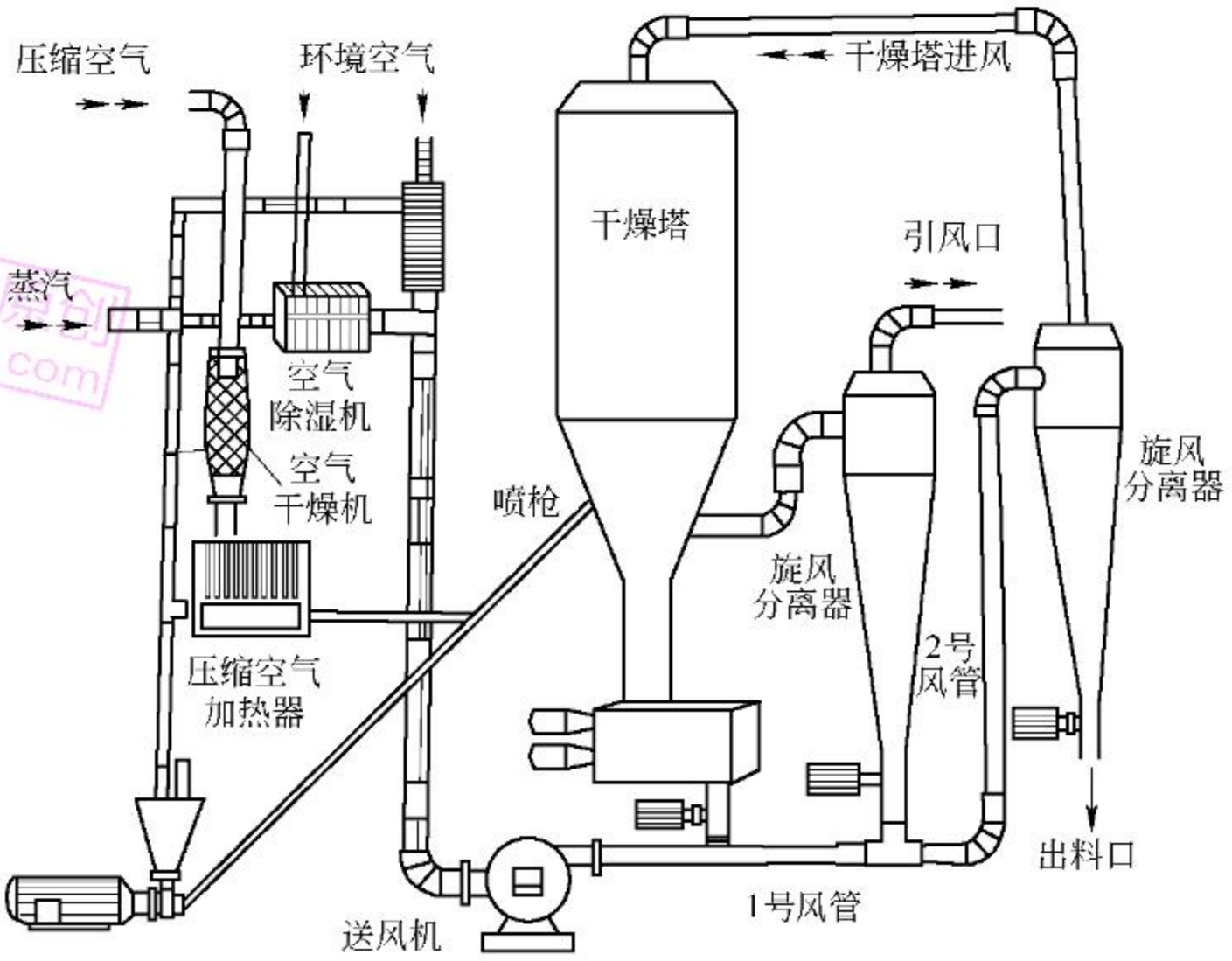


图 8-18　粉状乳化炸药设备流程图

塔内，与塔内被三流喷枪雾化的基质进行热交换，并脱除基质中的水分，使基质中的硝酸铵水相冷却结晶，固化成为粉状颗粒，沉降至干燥塔底锥后落入振动筛，经星形阀排出干燥塔。

C　热风干燥系统的尾气净化及排放

为了回收热风干燥系统尾气中的微粉、净化排放，干燥塔的尾气经管道进入旋风分离器，进行气固分离，分离出的微粉通过星形阀送入塔底冷却风管道。经过净化的尾气则进入系统的湿法除尘器（又称雨淋除尘器），湿法除尘器中的水雾与悬浮在尾气中的残存微粉混合，并回流到水槽内。由于湿法除尘器水槽内的水是循环使用的，因此水槽内的漂浮物应定期清理，水应定期排放。净化后的尾气经热风干燥系统的引风机排入室外大气中。环保部门的测定结果证实，经净化的尾气，已满足环保排放要求。

D　冷却系统对粉体的冷却及输送

冷却系统的鼓风机将除湿机提供的干燥冷风送入冷却风管，干燥冷风将干燥塔中经星形阀送入塔底冷却风管的药粉，输送至主旋风分离器进行气固分离，药粉在管道内与干燥冷风进行热交换，因此输送的过程也是药粉冷却降温的过程。

降温后的药粉经主旋风分离器从杜康锥下的星形阀排出，然后用皮带输送机或小推车送往包装工段，用装药机进行小药卷包装。主旋风分离器的尾气进入冷却系统的卧式湿法除尘器，进行净化，净化后的尾气经冷却系统的引风机排入室外大气中。

冷却系统还应配备除湿机，提供生产线所需的符合工艺要求的冷却气流，确保生产线的生产不受气候和季节影响。

8.7.3.2　粉状乳化炸药生产工艺操作规程

A　硝酸铵破碎工序工艺操作规程

（1）工序目的：本工序是将已经结晶板结的袋装硝酸铵在破碎机内经机械作用破碎成粒度较小的颗粒状物料。

（2）工艺要求：硝酸铵破碎后粒径不大于35mm。

（3）操作步骤：

1）将出库的硝酸铵用推车运到破碎操作平台上。

2）将称量后的硝酸铵倒出，按规定人工粗碎成直径不大于30cm的块体。

3）启动破碎机，将粗碎块料投入投料口进行破碎；投料必须缓慢匀速，不得堆积于投料口上，同时严防杂质混入。

4）启动破碎机的同时启动硝酸铵螺旋输送机，将破碎后的硝酸铵均匀的送入水相罐内。

5）作业完毕，清理机内余料，规整操作用具，作好当班记录。

B　水相溶化工序工艺操作规程

（1）工序目的：本工序要求将破碎好的硝酸铵颗粒按规定的配比制成一定温度的水溶液，并保持此温度以便和油相混合乳化，或放入水相贮罐中保温备用。

（2）工艺要求：严格控制硝酸铵与水的质量配比，称量误差±0.5%。严格控制水相溶液的放料温度：125～135℃。

（3）操作步骤：

1）开启管道保温管的蒸汽阀门，给管道预热保温。

2）将经准确计量用水放入溶化罐内：打开溶化罐蒸汽阀门，使盘管与夹套开始加热，控制蒸汽压力为 0.2 ~ 0.5MPa。

3）启动搅拌电机，水温升至 100℃（接近沸腾）时开始投硝酸铵。

4）严格控制硝酸铵投料速度，初始投料必须缓慢，每次倾倒半袋，连续倾倒每批不得超过 3 袋，待上批倾倒的物料不再泛起并聚积在液面时，方可进行下批倾倒。整个投料过程不得过快，每罐投料延续时间不少于 20min。

5）当硝酸铵颗粒溶解完毕，溶液温度达 120 ~ 130℃时，关闭蒸汽阀门，继续搅拌，利用余热使溶液温度上升至 125 ~ 135℃即可。

6）硝酸铵溶液达到 125 ~ 135℃时，停止搅拌，清理过滤网，打开放料阀门，将水相全部转移至储罐内，启动储罐搅拌电机。

7）盖上储罐入料孔盖，储料备用；如水相温度稍有不足，可开启储罐蒸汽加热装置，气压不得超过 0.5MPa。

8）作好工艺记录，准备下一罐投料，重复上述操作步骤。

当班结束，用热水冲洗溶化罐、储罐和下料管道。

（4）注意事项：

1）倾倒硝酸铵时应把每罐已称准的硝酸铵或氯化钾全部投完。

2）投料时应注意水相的温度变化，保持并控制在规定的范围内。

3）水相溶液必须当天用完，不得余留。如遇停电等原因无法继续生产，必须将溶化罐和储罐内的余料排放处理，不得滞留罐内。

C　油相熔化混合工序工艺操作规程

（1）工序目的：本工序要求将各固态油相原料与乳化剂准确的按工艺配比溶化混合成一定温度的油相，并保持此温度以便与水相混合乳化。

（2）工艺要求：严格控制各油相原材料与乳化剂的质量配比，各材料称量误差控制在 ±0.5% 内，严格控制油相的放料温度在 125 ~ 130℃之间。

（3）操作步骤：

1）打开保温管蒸汽阀门，气压控制为 0.1 ~ 0.4MPa，打开化蜡池与熔混罐蒸汽阀门，气压 0.1 ~ 0.4MPa；试运转搅拌桨，观察是否运转正常，如无故障则准备投料。

2）准确称量每罐投料所需各油相材料的质量，将称量好的固态原材料依次投入化蜡槽内预熔，尽量摊铺开来。控制化蜡槽蒸汽压不超过 0.4MPa。

3）预熔完毕，拨开放料塞，让熔态物料全部流入熔混罐内，开启搅拌桨。

4）准确称量乳化剂，倒入熔混罐内与各油相材料混合。

5）随时与控制室联系，密切注意油相的温度变化，当温度距要求温度 3 ~ 4℃时，关闭熔混罐蒸汽阀门，关闭搅拌桨。

6）打开油相储罐的蒸汽阀门，气压 0.1 ~ 0.4MPa，开始由熔混罐放料至储罐内：如下料受阻，检查保温管堵塞情况并及时排除，或者用细棍搅动熔混罐内下料口，捣开堵在其中的油块，保持管道畅通。

7）启动储罐搅拌桨，当油温开始达到要求的温度范围，关闭蒸汽，继续搅拌，储料备用。

8）准备下一罐投料，重复上述操作步骤，作好工艺记录。

高清PDF原创 www.[illegible].com

（4）注意事项：

1）严格按照生产计划进行投料，当班的油相尽量当班用完，允许稍有过量，但不得超过生产1t产品所需用量。

2）称量过程中，注意清理黏附在磅秤任何部位的油相材料，保证计量准确性。

3）熔混过程中严禁任何杂质混入。

4）每班生产时，每罐清理过滤网筛不少于1次。

D　乳化工序工艺操作规程

（1）工序目的：本工序要求将油相和水相按准确的质量配比在乳化器内连续混合乳化，通过高速剪切作用形成具有似乳非乳的W/O微观结构的胶体，为下道制粉工序提供合格的乳化胶体。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

（2）工艺要求：油相、水相混合乳化时的温度必须严格控制在要求的范围之内，并在工艺过程中始终保持相对稳定。油相流量计的示值变幅不超过8，温度控制在125～130℃；水相流量计的示值变幅不超过10，温度控制在125～135℃。胶体外观必须保证始终如一，符合检验规程要求，无水珠或仅有少量细小水珠。

（3）操作步骤：

1）开机前，先打开油水相输送泵、管道和乳化器保温夹套或保温管内的蒸汽或水，蒸汽压力0.1～0.5MPa，预热整个乳化工段连续管道体系。

2）油水相备料完毕，通知控制室准备开机；先打开油相罐下料阀门，启动油相泵。

3）当油相流量计示值接近工艺要求值时，开启乳化器。

4）乳化器开启的同时打开水相储罐放料阀门，启动水相泵，观察乳化器出口胶体外观变化情况。

5）在油、水相混合的初始阶段，经过乳化器作用的混合物料没有完成乳化，不得输入料斗内，必须人工用桶承接，置于一旁另行处理。当油相和水相流速趋于稳定，胶体外观符合要求时，方可让乳胶基质流入料斗内，同时启动乳胶基质螺杆泵。

6）油相、水相泵和乳化器连续运行，操作人员须随时密切注意观察油水相流速和胶体外观的变化情况，一旦出现异常，立即关闭油、水相下料阀，通知控制室依次将输送泵、乳化器全面停机，报告相关人员，协同排除故障后方可重新启动。

7）停机后，必须先排除油相泵和水相泵、输送管道、乳化器、输送泵内的废料，其中后四者内腔需用热水清洗，待清洗完毕，重新启动重复上述2）～5）步骤的操作。

8）生产过程中作好现场记录，两班制时做好交接班手续，并交代运行情况及故障情况。

9）当天生产结束，按6）～7）步骤方法停机并清洗管路系统内腔，清洗完毕，全面停机，最后关闭保温水、汽。

（4）注意事项：

1）不得任意调整油、水相输送泵变频器数值，泵的转速须保持稳定。

2）没有打开保温水、汽，不得启动任何输送及乳化系统；乳化器保温夹套内的水先用热水（80℃以上），当机器运转正常后，乳化器用冷水降温，输送泵夹套内的水必须用热水。

3）注意乳化工序与制粉工序的紧密配合，尤其是启动操作与结束操作时。

E　制粉工序工艺操作规程

（1）工序目的：本工序要求将乳化工序提供的胶体通过螺杆泵输送到喷枪形成高压流喷射分散，雾化成微滴，并在干燥塔内和热风充分接触以脱水，再经过冷风冷却后，然后通过旋风分离器进行分离而获得干燥的粉状乳化炸药半成品。

（2）工艺要求：喷射气流：压力 0.3 ~ 0.45MPa，温度 135 ~ 140℃，高压空气流量 550 ~ 600m^3/h；热风温度：60 ~ 90℃；干燥冷风：温度控制在 15℃以下。

（3）操作步骤：

本工序涉及的机电设备较多，可分为基质输送系统（基质螺杆泵、管道阀门组和喷枪）、制粉系统（2 台鼓风机、2 台引风机、1 台除湿机、喷雾干燥塔塔底振动筛、塔底星形出料阀、旋风分离器、杜康锥、旋风分离器的碟型出料阀、湿法除尘器）、制粉动力系统（空压机、冷干除湿机组、压缩空气流量计、蒸汽加热器）和制粉控制系统。

制粉作业前，应先认真检查所有机电设备，检查循环水槽水位是否在要求值。接通制粉控制柜空压机、冷干除湿机组控制柜电源，检查设备及仪表，在确认运行正常后，通知工艺员，做好开机准备。

将喷枪清理干净，正确组装后插入干燥塔，连接高压空气软管，然后检查喷枪在干燥塔内的位置。关闭引风机、除湿机风门及空气加热器风门，打开干燥塔一侧的风门。

制粉作业前约 40min，按顺序启动引风机、鼓风机。启动后，打开引风机风门、关闭风门，打开除尘器进水阀门。打开空气加热器蒸汽阀门，将烘塔的进风温度设定在 70 ~ 90℃左右，特别要注意的是，该温度在制粉控制柜之间的风门，避免热风进入除湿机引发故障。同时，严禁引风机、鼓风机同时启动，防止启动电流过大损伤设备。

制粉作业前约 20min 启动塔底制冷系统除湿机组，关闭空气加热的风门及蒸汽阀门。除湿机的出风温度要求：岩石粉状乳化炸药为 15℃；煤矿许用粉状乳化炸药为 10 ~ 15℃。

制粉作业前 20min，打开压力加热器蒸汽阀门，启动空压机、打开压缩空气阀门预热喷枪。排除空压机内的冷凝水，调整压气输出流量，控制蒸汽压力在 0.2 ~ 0.4MPa，设置压缩空气加热温度为 135 ~ 140℃，将温度自控装置执行机构设置在“自动”挡。

制粉作业前 20min，打开压力加热器蒸汽阀门，使塔温控制在 70 ~ 90℃。

启动塔底振动筛、星形进料阀及旋风分离器的碟型出料阀，并观察是否有堵塞，如果堵塞应及时清除，使阀门处于正常工作状态。

制粉作业前约 20min，检查基质输送管路的阀门组，在确保所有阀门开关位置正确的情况下，低速启动螺杆泵（15Hz 左右），用热水循环输送，预热，清洗泵体及输送管路，检查螺杆泵是否正常。在正常情况下调整螺杆泵调频变速器，预置频率，排掉料斗内热水后停泵。检查进风温度、相对湿度，检查压气温度、压力、流量，确认各示值达到规定值。

料斗注入基质后启动螺杆泵，待输送基质的耐高压软管中流出的基质流动平稳且不含水后，将耐高压软管迅速与喷枪相连接，然后再启动螺杆泵，并调整转速到适当值，将基质输送至塔内雾化，脱水干燥制粉，进行正常生产。注意：螺杆泵在工作时，禁止无料空转，如因基质输送管路堵料或其他原因，螺杆泵输送不动时，必须立即停泵，查明原因；当有异物落入料斗时必须立刻停机清除；料斗保温夹套的蒸汽压力不要超过 0.45MPa。

生产过程中，操作人员和工艺员应注意观察各仪表示值，设备运行状况以及药粉形态，及时调整各工艺参数（温度、压力、流量、转速等），使生产线处于最佳运行状态。若出现异常情况，应及时停机处理。

除湿机为组合式，由4台制冷压缩机、蒸发器和1台除湿转轮组合而成。根据环境温度和相对湿度情况，可以选用4台压缩机加转轮；3台压缩机加转轮；2台压缩机加转轮；1台压缩机加转轮，4种组合模式中的任一种进行运转。

除湿机操作人员根据环境温度、相对湿度的具体情况决定启动压缩机的数量。控制转轮蒸汽加热温度在100～135℃之间，务必使用干燥风达到工艺要求的指标。

环境温度低于15℃，制粉冷风凉药系统，可以关闭除湿机的压缩机和转轮，打开旁通风门，启动除湿机内处理风机，或不经过除湿机，只启动鼓风机，用自然风进行生产；当环境温度低于18℃，可单开用1台压缩机凉药，打开空气加热器的蒸汽阀门及打开相应的风门，设定进风温度，可打开空气加热器的温度自控装置自动控制风温。

乳化器断料后，要求依次通知停止油相、水相输送泵和乳化器。待料斗内乳胶基质输送完毕，螺杆泵停机。

迅速拆卸基质输料管，清理基质输料管内和料斗内的剩余基质。料斗内注水并加热。用热水循环回流清洗螺杆泵内腔、转子、定子及输送料管路。

关闭蒸汽加热蒸汽阀门，关闭与喷枪连接的高压空气软管的进气阀门，卸下喷枪，清理喷枪内剩余基质。

关闭空压机、冷风机、鼓风机、引风机电源，关闭湿法除尘器进水阀门及各蒸汽阀门。

清理干燥塔、管道、旋风分离器、杜康锥内的残留药粉。

生产结束，必须对工房进行清扫，清理、检查阀门和电源，确认已关闭。

生产过程中，做好工艺参数的原始记录。

离开工房，必须关闭总汽阀，切断总电源，锁闭门窗。

（4）注意事项：

1）喷射气流量、压力，螺杆泵电机频率一旦设定，不得随意调整。

2）干燥风温度的具体调整，必须由技术部门根据环境状况的需要现场下达指令。

3）除湿机转轮蒸汽加热温度必须严格控制，操作人员应随时注意蒸汽压力与温度的变化并及时加以调整。

4）生产操作过程中如有异常情况，立即按顺序停机。

高清PDF版权所有 www.gqpdf.com

8.7.4　粉状乳化炸药制粉的影响因素

粉状乳化炸药在批量试生产中发现产品的得率不够理想，少量产品粘到塔和管道的内壁上，煤矿型产品比岩石型更明显，尤其在夏季，产品结块现象相当严重，为此，白建明等人提出了影响粉状乳化炸药得率的因素和解决措施：

（1）硝酸铵质量。不同生产厂家的硝酸铵，其含量、添加剂、水分、水不溶物、pH值差异较大，从而造成在一定溶解温度下，硝酸铵晶型变化。晶变速度和析晶点不同将影响氧化剂盐的结晶状态。例如：若炸药组分中全部使用太原某厂的硝酸铵，得率仅为98.9%；使用昔阳某厂的硝酸铵得率为99.2%。太原某厂与昔阳某厂的硝酸铵按7∶3比

高清PDF原创 www.gapdf.com

例混合使用，得率可达 99.6%。不难看出，不同厂家硝酸铵的质量差异对得率是有影响的。同时硝酸铵中的添加剂还显著影响乳胶基质的质量，从而影响炸药的储存期，因此必须使用不加添加剂的结晶硝酸铵。

（2）乳化剂黏度。乳化剂具有大分子框架结构，在乳化炸药制备中不形成胶束，而是以单分子溶解在油中，所以它能形成单分子膜吸附于界面。当乳化剂运动黏度为 380 ~ 400mm^2/s 时，乳化产生的油膜厚，形成的乳化胶体黏稠，将影响基质雾化效果，导致产品得率降低；还造成乳化设备运行工作电流大，并且输送基质的螺杆泵压力偏高，有时压力达 1.0 ~ 1.2MPa，几乎接近压力报警线，给安全生产带来不利。试验证明，选择运动黏度为 320 ~ 340mm^2/s 的乳化剂，螺杆泵压力控制在 0.5 ~ 0.7MPa 范围内，乳化和制粉均运行良好。

（3）油水配比。它是制粉的关键参数，直接影响炸药爆炸性能和储存稳定性。油水配比影响乳化质量，也影响制粉顺利进行，油水配比出现失调，若油相比例大，形成的油膜厚，影响得率，并且加大设备负荷；若水相比例大，形成的油膜包覆效果差，虽然容易制粉，但产品储存性能明显下降，炸药结块现象严重。只有严格控制水相流量和油相流量的准确性，才能确保产品质量稳定。

（4）风的温度和湿度。制粉时，采用冷风造型工艺，避免了机械金属部件之间的摩擦和撞击，提高了生产过程的安全性。经除湿机组处理的低温干燥风进入药粉输送系统，此过程是药粉的降温过程；主旋风分离器出来的尾气又返至制粉塔内，形成冷风系统回路。乳化胶体雾化造粒时，会释放大量的热量。当除湿机出口风温高于 25℃ 或湿度大于 40% 时，药粉颗粒易黏结，不断有小黏团出现，直接影响得率，并且振动筛及风管有积药现象，严重时导致无法正常生产；当除湿机出口风温低于 5℃ 时，脱水困难，产品水分高。如果除湿机出口风温严格控制在 10 ~ 15℃ 范围内，空气相对湿度 40% 以下，得率可达 100%。

（5）气液比。气流式雾化器是粉状乳化炸药生产的关键设备，它利用高压气流将乳化胶体在瞬间内剪切形成 W/O 型细小颗粒。气液比指的是气体与料液的质量比。当进入雾化器的气流压力一定时，气液比大于 0.5，粉体颗粒小，流散性差，不利于装药，并且增大生产能耗；当气液比小于 0.2，粉体颗粒大，不易冷却，若进塔风温偏高，颗粒极易黏结，造成得率降低，炸药结块。经过生产实践证明，调配好雾化器气液比对制粉工序至关重要，一般气液比最好控制在 0.2 ~ 0.4 范围内。

（6）风量。按生产能力配套一定的系统风量，是保证制粉正常进行的前提。若风量不足，热量交换不充分，势必影响得率。在生产过程中，当出现风量不足时，应及时检查整套系统是否有泄漏，风送管道是否积粉，视情况及时处理，以保证生产正常运行。

综上所述，影响粉状乳化炸药得率的主要因素涉及硝酸铵质量、乳化剂质量、油水配比、风温、气液比、风量等。因此，生产过程中必须严格控制原材料的质量和工艺参数，以保证正常生产和产品质量。

8.7.5　粉状乳化炸药生产工艺与设备的安全性分析

8.7.5.1　乳胶基质的爆炸性

按照工业爆炸机械感度与热感度的通常测定方法，在具有雷管感度的工业炸药中，乳

化炸药的上述感度确实最低，相对较为安全。但当体系达到一定温度后，硝酸铵将发生下述反应：

分解：$NH_4NO_3 \xrightarrow{185 \sim 200℃} N_2O + 2H_2O$

加速分解：$2NH_4NO_3 \xrightarrow{230℃\text{ 以上}} 2N_2 + O_2 + 4H_2O$

爆炸：$4NH_4NO_3 \xrightarrow{400℃\text{ 以上}} 2NO_2 + 3N_2 + 8H_2O$

值得注意的是：粉状乳化炸药水相中含水量相对胶状乳化炸药少一半以上，且水相和油相温度相对高出20℃，螺杆泵输送压力大，喷雾塔内存药粉尘大等，这些因素决定了粉状乳化炸药生产应更加注意安全性。

8.7.5.2　粉状乳化炸药生产工艺及设备安全性分析

A　水相和油相制备及设备安全性

水相制备和油相制备过程工艺简单，运行成熟，此工艺需要注意的是严格控制油相和水相温度，并设立水、油断流保护装置，以及水、油相双重过滤装置，并设置管路夹套保温装置，避免水相溶液析晶和油相溶液凝固，确保下一级工序安全生产，见表8-26。

表8-26　水、油相计量泵安全分析

安　全　分　析	预　防　措　施
水相和油相温度过高	设过温报警装置
由于电机运转异常或滤网堵塞、管路内含有空气等造成计量波动大	清洗滤网或排空
输送齿轮断裂或脱落	及时送修或更换

B　乳胶基质制备及设备安全性

当油相和水相物料配比与温度都达到要求后，进入乳胶制备工序。按给定的比例进行混合后进入乳化器进行乳胶制备。乳化工艺是将氧化剂与高热值燃料混合，形成高均一性的乳胶基质。乳胶基质由无数个小颗粒组成，每个小颗粒都是由W/O结构的微小单元，在油膜和水相之间存在着具有较强的亲水和亲油基团的乳化剂，它的亲水基团和亲油基团，一端在水相中、一端在油相中，于是就构成了W/O型的结构。

过去，许多科研单位和机械加工企业对乳化设备（诸如胶体磨、立式或卧式乳化器）进行了研制和应用，使小直径乳化炸药的生产问题得到了成功的解决。然而，所有的这些改进均基于一个主要的途径——提高乳化器的转速和线速度，减小定子、转子之间的间隙，提高剪切力，以生产出高质量的乳胶基质。然而乳化器转速的增加、线速度的提高，带来的直接后果是安全性的下降。

当一个固体在另一个固体上滑动时，克服与运动方向相反的摩擦力所做的功（90%以上）大部分都以热的形式在表面放出。这些热又以传导或辐射的方式从表面被带走。初步计算表明，即使在中等的速度和负荷条件下，表面温度也可达到很高的数值。摩擦表面的温升不仅使表面化学状态发生变化，表面组织和性能也发生变化，而且还可能造成表面爆炸物发生急剧的化学反应，导致燃烧甚至爆炸。

真实接触面积上的温升称为闪温T_f，闪温持续时间很短，通常在1μs。

通过对乳化器摩擦热动态过程的研究，按照耶格闪温计算公式对闪温进行了初步计

算，计算结果如下（以某种连续乳化器为例）：

当乳化机转速为50r/min，线速度8m/s时，搅拌叶片闪温为116℃，机械密封闪温为120℃；当转速为960r/min，线速度15m/s时，搅拌叶片闪温为160℃，机械密封闪温为149℃；当转速为2900r/min，线速度43m/s时，搅拌叶片闪温为380℃，机械密封闪温为267℃。由此说明：

（1）乳化器搅拌装置与定子存在摩擦的情况下，闪温相当高，如不及时带走该热量，摩擦处温度将达到200℃以上，由于该温度超过上述硝酸铵的分解温度（185℃），体系极易引起爆炸。

（2）乳化器采用机械密封，正常情况下，机械密封动静环摩擦面闪温相当高，如不及时带走集聚的热量，密封处温度将达到200℃以上。由于该温度超过上述硝酸铵的分解温度，体系极易引起爆炸。

（3）闪温与法向载荷成正比。选择机械密封时对弹簧力（即摩擦载荷）的要求应遵循够用即可的原则，切忌为严防泄漏盲目增大弹簧力。有一个极端例子，将动静环人为压紧固定，由于弹簧失去作用，此时法向载荷约为弹簧力的3倍（人为压紧力），转速为960r/min的乳化器，在机械密封动静环双冷却水畅通的情况下，开机1min后即发生机械密封处冒烟的情况，同时机械密封静环烧毁。由于此时闪温过高，即使用冷却水加速冷却，摩擦面的整体表面温度也维持在足以烧毁机械密封静环的温度。

闪温与法向载荷成正比的关系也要求连续乳化器的搅拌装置尽可能小而轻。因为一旦转子整体与定子摩擦，搅拌装置即为摩擦载荷。

（4）闪温与滑动速度近似成正比。相对于乳化器而言，闪温与线速度近成正比。从以上的计算结果也可以看出，当发生摩擦时，转速从960r/min增大到2900r/min时，机械密封和叶片的闪温从149℃、160℃增加到267℃、380℃，分别增加79.2%，137.5%。即使不加胶体本身温度，上述温度也远高于硝酸铵的分解温度（185℃），体系发生爆炸的可能性更高了。

上述闪温通过脉冲加热方式不断地将热量从摩擦表面传递给接触材料。热的大小与传递将决定整体表面温度。

首先，热的大小还取决于摩擦点的数量，数量越多，分布越致密，整体表面温度越高。其次，由于金属整体的散热性，在摩擦一定的周期后，固体表面的温度将达到一个稳定的状态，即整体表面温度。该温度与温度梯度（金属或表面物料散热性）、材料蓄存热量的能力（材料的热性能、接触情况）和热交换条件相关。整体表面温度小于或等于闪温。

对于乳化炸药连续乳化器，乳化后物料热导率小，热交换条件差，温度梯度较小，整体表面温度大约出现如下几种状况：

（1）物料断流或机械密封处部位有死角，且断冷却水。在物料断流的情况下，相当于死角，定转子摩擦生热面及机械密封摩擦面位于胶体内，该处胶体不更新。在这两种情况下，摩擦热能大部分无法及时散失，将全部传递给胶体。造成整体表面温度接近于闪温。

（2）物料不断流或机械密封处部位无死角，但断冷却水。在物料不断流情况下，且机械密封摩擦面无死角，一旦出现断水或机械密封动环不设置冷却，摩擦热能将几乎全部传递给胶体。但由于胶体更新，物料带走部分热量。这样整体表面温度低于闪温。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

（3）物料断流，但有冷却水。由于胶体传热性差，将形成较大的温度梯度。摩擦面温度低于闪温，但依然较大。

（4）机械密封处部位有死角，有冷却水。由于机械密封摩擦面位于胶体内，该处胶体不更新，摩擦热能中的大部分将传递给水。这样整体表面温度大大低于闪温。

（5）物料不断流或机械密封处部位无死角，有冷却水。在物料不断流情况下，且机械密封摩擦面无死角，由于胶体更新，摩擦热能将传递给水。同时水将带走少部分胶体中的热能，这样整体表面温度将低于水相进料温度。

从表 8-27 乳化器的安全性分析可以看出，提高乳化器安全性采取的防爆措施如下：

（1）降低转速。通过物理化学方法，如提高乳化剂乳化力的途径，降低外机械搅拌所需的湍流场的强度，从而降低乳化器转速，降低线速度，降低摩擦生热，降低叶片根部应力；

（2）降低负荷，即降低转子质量。

（3）增大定转子间隙。

（4）降低转子头部，缩小定转子接触面积。

（5）取消密封，因为密封的原理是依靠摩擦完成的，摩擦必然生成热。

（6）降低乳化器内部压力。

（7）保证冷却效果。

表 8-27 乳化器的安全性分析

安 全 分 析	预 防 措 施
因机座松动或焊接脱落造成振动过大	应有振动及异响探测装置
有异物进入产生强烈摩擦、撞击等造成温度升高	应选择手动和自动双控系统
水、油相断流空转使腔体内温度升高	选择敞开式乳化器
定子转子间隙过小产生摩擦升温	定期对乳化器进行检查并更换易损件
水、油相溶液温度过高（产生热分解）或过低（析晶或凝固）	应有断流自动保护装置
自控系统失灵造成无法自动保护	应用自控技术，完善原有电子监控措施、设置机械故障自动检测和紧急停车保护装置
气体进入乳化器的自敏化	依靠科技手段，提高设备本身安全（线速度不大于 10m/s，转子与器壁之间间隙应大于 4.0mm，径向间隙应大于 6.5mm）
轴承的磨损和转子叶片的脱落	从工艺上采取新技术，降低乳化温度
密封不良，基质进入轴承等转动部位	应有防止物料进入轴承等转动部位的可靠措施
乳化器转速高、线速度大	选择线速度低的乳化器

乳化器安全性的安全预警及自动保护措施如下：

（1）物料流量不匹配（包括断流）报警或停机。

（2）物料及设备温度过高报警及停机。

（3）物料输送压力过高报警及停机。

（4）运行电流过高或过低报警及停机。

（5）冷却水流量不足或断冷却水报警及停机。

（6）冷却水回水温度过高报警或停机。

（7）运行视频及音频监控。

（8）运行连锁及现场紧急停止措施。

C　乳胶基质的输送及设备安全性

由乳化器制得的乳胶基质进入保温料斗，再进入螺杆泵输送至喷雾塔内喷雾制粉。螺杆泵是依靠螺杆和螺套的相互啮合的容积变化来输送物料，在粉状乳化炸药的生产过程中，基质的输送大多都是使用螺杆泵来完成，将带有一定压力的乳胶基质与压缩热空气一起泵入雾化器并进入制粉塔进行制粉。根据工艺要求，输送泵的压力和流量都是需要严格控制的（表 8-28）。同乳化器类似，螺杆泵定转子摩擦产生的热量也较大，其微间隙给安全带来了巨大隐患。下面分析螺杆泵内温度和转速对药料温度的影响。

表 8-28　基质输送泵安全分析

安　全　分　析	预　防　措　施
堵料或断料造成物料挤压、摩擦升温，压力升高	采用远程自动（压力、温度等），并加强 人工辅助监视，杜绝堵料或断料，杜绝异物进入
转子或定子破损、轴承磨损	定期对基质输送泵进行检查，并更换易损件

a　螺杆泵内温度对药料温度的影响

螺杆泵的机筒温度分五段控制以溶剂比 $R=0.7$ 的硝化棉（NC）代料为原料，靠近机头处为第一段，顺序排列，靠近喂料口处为第五段。为测定机筒温度对药温的影响，以溶剂比 $R=0.7$ 的 NC 代料为原料，螺杆为 H 型，模具孔径为 4.3mm，在喂料螺杆转速为 7r/min，主螺杆转速为 30r/min 条件下及其他条件完全相同的前提下，在 70～100℃范围内对各段机筒温度进行调节，进行了 14 次试验，试验方案及结果见表 8-29。

表 8-29　不同机筒温度对药料温度的影响

序　号	机筒温度/℃					出料温度/℃	ΔT/℃
	第一段	第二段	第三段	第四段	第五段	第六段	
1	100	100	100	100	100	105	5
2	100	90	90	90	90	105	5
3	100	80	80	80	80	105	5
4	100	70	70	70	70	106	6
5	90	100	90	80	70	95	5
6	90	90	100	70	80	95	5
7	90	80	70	100	90	95	5
8	90	70	80	90	100	95	5
9	80	100	80	70	90	87	7
10	80	90	70	80	100	84	4
11	80	80	100	90	70	85	5
12	80	70	90	100	80	85	5
13	70	79	100	80	90	75	5
14	70	90	80	100	70	77	7

由表8-29可见，在14次试验中药温差别很大，最高和最低差达30℃，进一步分析，可见第一段机筒温度高，则药温高，第一段机筒温度低，则药温低，而其他多段机筒温度的变化则无明显影响。可见第一段机筒温度是影响药温的主要因素。而在14次各种组合的机筒温度试验中，出口药温在第一段机筒温度之差（ΔT）约为5℃，可以认为在一定的设备及螺杆结构条件下，在一定的螺杆转速下，由于药料挤出中因流动形变而产生的温度升高为5℃左右。因此，控制好第一段机筒温度即可控制药温。第一段机筒温度应严格控制在安全工艺温度之下。

b　螺杆转速对药料温度的影响

以溶剂比 $R=0.7$ 的NC代料为原料，螺杆为B型，模具孔径为3.0mm，在机筒温度110℃时，喂料螺杆与主螺杆转速比为5∶1的条件下，做不同螺杆转速的试验，结果见表8-30。

表8-30　螺杆转速对药料温度的影响

螺杆转速/r·min^{-1}	30	40	50	60	70	90	110
机头压力/MPa	5.2	5.4	5.6	5.9	6.0	6.0	6.2
出料温度/℃	116	114	114	115	116	116	117
ΔT/℃	6	4	4	5	6	6	7

提高螺杆转速，能提高挤出产量，但同时也会改变机头压力和温度。由实验结果可见，双螺杆挤出机在螺杆转速有较大变化的情况下，机头压力和药温都有所提高，但变化幅度不大。如螺杆转速由30r/min提高到110r/min，机头压力只增加1MPa，药温只在3℃内变化。ΔT 为5℃左右，当螺杆转速为110r/min时，ΔT 为7℃。

由于螺杆泵基质输送泵的物料输送过程是需要一定的压力（0.3～0.4MPa），当输送泵出现堵塞、断料等情况后，就会造成压力升高，局部过热而发生爆炸。因此，在实际生产过程中，为提高螺杆泵安全性，必须采取如下措施：

（1）降低转速，降低线速度，从而降低摩擦生热。

（2）降低负荷。

（3）降低出口管道压力。

（4）增大连接轴尺寸，防止连接轴断裂。

（5）增大定转子间隙。可以要求设备工厂特制转子，增大间隙。

（6）设置泻爆口和超压保护装置。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

D　制粉及设备安全性

制粉是将喷雾干燥技术应用于粉状炸药生产而开发的新方法。其工作原理为：生产中乳胶基质与一定温度的压缩空气经雾化器从喷雾塔中下部向上喷出，乳胶基质在高速气流的剪切作用下雾化，并分散向上运动；经除湿机干燥过的冷空气在引风机的作用下由喷雾塔顶部进入，与上升的雾状炸药基质颗粒充分接触，使炸药基质颗粒在悬空状态迅速冷却固化，然后从喷雾塔底部的引风道与落下的颗粒状乳化炸药一起进入旋风分离器，经充分冷却和分离后获得粉状乳化炸药散料产品。

喷雾成粉工艺具有三大优点：

（1）对乳胶粒子的微观物理结构破坏小，较好地保持了粉状乳化炸药乳胶基质分散均

匀的 W/O 型微观结构。

（2）工艺流程先进，通过控制喷雾系统流体的各种工艺参数（如速度、温度、湿度等），可以有效地控制制粉质量。

（3）技术成熟。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保持一定的悬空时间，冷却后收尘集中，除需要精确控制且消耗很大的能量来改变物流参数外，设备中须有足够的密闭空间以保证工艺物料达到需要的悬浮空间。所以其设备庞大，控制水平要求较高，运行能耗大，空气流量大，设备运行过程中产生的噪声往往超标。可将该系统单风流系统改为新型双风流系统的喷雾制粉，调整方便，能耗显著减少，可操作性和安全系数都得到进一步的提高。

表 8-31 是雾化器和制粉塔的安全性分析及其预防措施。

表 8-31　雾化器及制粉塔安全性分析及其预防措施

安　全　分　析	预　防　措　施
由于雾化器出来的物料颗粒很细，且悬空时间过长，粉尘密度又很大，会产生静电积累	具有良好的接地装置，将静电导出
压缩空气温度过低造成基质析晶	严格控制工艺
杂质进入（如橡胶定子破损）使喷头堵塞，压力升高	加强人工监视，一旦有堵塞（压力显示）现象发生，需迅速更换喷头

由表 8-31 可以看出，雾化器以及制粉塔操作容易，控制简单，只要有良好的接地和有效的监控系统，即可实现安全生产。

需要说明的是，在粉状乳化炸药的生产过程中，不管是采用喷雾成粉工艺、旋转闪蒸成粉工艺，还是机械搅拌成粉工艺，都有一定量的粉尘产生，这就需要考虑炸药静电积累和静电火花的问题，由表 8-32 可知，粉状乳化炸药与各种材料摩擦时引起的静电积累没有 2 号岩石铵梯炸药的大，所以粉状乳化炸药具有一定的静电安全性。

表 8-32　不同材质对粉状乳化炸药的表面积积累电位的影响

样　品　名　称	不同材质表面积积累电位			
	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

此外，由于粉状乳化炸药的粉尘是一种自供氧粉尘，与其他含能材料一样也存在粉尘爆炸的安全性问题。但根据资料显示，粉状乳化炸药的最低着火温度为 290℃，远远高于 130℃的制造工艺温度，加上乳胶基质制粉后很快被冷风冷却，并带离制粉塔。因此，对粉尘爆炸而言，该工艺是相对安全的。

8.7.6　粉状乳化炸药安全技术与生产线建设的指导意见

为了粉状乳化炸药的安全生产，2007 年，原国防科工委民爆局提出如下指导性意见：

（1）由于粉状乳化炸药和胶状乳化炸药联建的生产线，客观上易出现切换生产时在线残药清理不净和产品滞留积压等现象，导致超量、超员以及安全隐患多，设备的利用率不高，而且一旦出现爆炸，事故等级也将提高。鉴于粉状乳化炸药与胶状乳化炸药柔性共用生产方式存在许多缺陷和潜在的安全隐患，因此，应改为两条独立的生产线。

（2）由于带有预乳罐工艺的生产线存药量过大，是造成事故扩大的重要原因，成为重大安全隐患，因此，应取消预乳罐工艺，同时淘汰间断式乳化工艺。

（3）由于粉状乳化炸药产品自身具有较高的爆轰感度和殉爆感度，生产过程安全技术条件需要严格控制，基于目前的技术水平，为提高本质安全，粉状乳化炸药生产线的工艺、工艺布局及安全管理还应按以下要求严格控制：

1）不得随意改变粉状乳化炸药的工艺配方（包括外加矿物粉等），改变原设计配方应按照规定办理相关手续；成品药卷（以直径 ϕ35mm 为例）殉爆距离宜控制在 15cm 以内。

2）乳化温度不得高于 135℃，乳化器的线速度不得大于 10m/s，转子直径不大于 200mm，转子与器壁（有定子时，应与定子外端部）的轴向间隙应大于 4mm，径向间隙应大于 6.5mm；应有防止物料进入轴承等转动部位的可靠措施。

3）乳化胶体输送泵应选用实践证明质量稳定可靠的型号和产品，宜设置自动泄爆装置，转速不应大于 100r/min。

4）制粉系统风力输送宜采用冷风，物料流程应尽可能缩短，制粉系统（制粉塔至出料器之间）炸药存料应尽量少。

5）制粉塔与后续工序之间尽可能缩短流程，制粉系统内的药量应严格控制，尽可能减少在线计算药量。

6）应严格控制工房内的定员、定量，建议硝酸铵破碎及溶化工序与制药工序分开建设，采用管道输送硝酸铵水溶液的生产方式。工房制药与装药包装联建的厂房，在线生产人员不得超过 15 人、计算药量不得超过 2.5t；制药与装药包装分开独立设置厂房时，制药厂房在线生产人员不得超过 6 人、计算药量不得超过 1.5t；装药包装厂房在线生产人员不得超过 15 人、计算药量不得超过 2.5t。

7）当乳化器、输送泵一旦发生爆炸，产生的冲击波和飞片有可能引起工序间的传爆、殉爆或危及操作人员生命时，应将乳化器、输送泵与后续工序或操作岗位隔离或将其设置在隔爆间（钢板防护装甲）内。

8）在危险关键设备乳化器、基质输送泵与后续工序之间，应设置隔离墙。

9）乳化器在完善原有电子监控措施的基础上，补充设置机械故障自动监测和紧急停车保护装置。

此外，炸药的各种生产设备超过使用年限后，必须更新。

8.8　乳化炸药生产安全性的技术发展方向

首先，乳化炸药生产安全性的技术发展方向应加强不传爆全敞开式生产工艺的研究与推广。所谓全敞开工艺是指乳化炸药危险工序全部无压力式生产，即“乳化敞开、冷却敞开、敏化敞开、装药敞开”。全敞开式生产工艺不仅可以改善单一工序设备安全，而且容易实现危险工序的隔爆，同时可实现不生产时零存药，以及减少生产时的在线存药量。另

外，采用全敞开工艺可以减少热力学不稳定的因素对乳化体系的破坏，有利于保障产品质量和降低生产成本。因此，全敞开不传爆生产工艺将是今后乳化炸药生产线的研究与推广方向。

其次，简化工艺设备。因为设备多，必然增加安全隐患。今后的工艺设备努力方向应该是单一工序、单一设备。弱化机械乳化条件。本质安全的定义是设备出现故障的情况下，也能保证不出现爆炸事故。为此，就乳化炸药生产而言，只能弱化机械乳化条件。即使定转子、机械密封等发生摩擦，也因闪温较小，设备不至于发生爆炸，这是最安全的生产状况。

第三，必须加强乳化材料与乳化原理的研究，从而为降低剪切强度创造条件。采用填料、油封等密封，类型简单，但容易泄漏，且密封为死角，长时间后死角处胶体破乳结晶，存在一定的安全隐患。采用气封，不仅同样存在上述问题，而且一旦出现故障，气体容易泄漏进入乳化腔内，带来乳化引入气泡的隐患。如果采取机械密封等接触性动密封，由于密封件与被密封件互相接触，具有摩擦生热的隐患。因此，采用无密封乳化器是今后努力的方向。同时，应加强敞开式的冷却机、敏化机的研究与推广。

第四，选用全自动装药机，如原装进口产品或消化吸收产品，主要采用双螺杆泵输送药体。这种装药机存在一定的安全隐患。原因之一，敏化后的炸药成品较之乳胶基质的危险性更大；原因之二，双螺杆泵的转子为硬材质，相互间的摩擦生热量高于单螺杆泵。单螺杆泵引起的燃烧爆炸事故目前国内已发生多起，装药工序也曾发生过爆炸事故。因此，有必要加强敞开式的自动装药机的研究，采用大产能自动连续装药机、自动包装机，在危险工序实现无人操作。

第五，还需要切实保障计算机自动控制系统和预警系统的可靠性，生产线自动控制系统有必要设置计算机的冗余系统，这样一旦主计算机失灵，冗余系统马上启动。提高生产线的连续化、自动化水平。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

9 浆状炸药和水胶炸药

9.1 概述

浆状炸药（Slurry Explosives）是一种以胶凝剂稠化的无机氧化性盐类水溶液为连续相、燃料及敏化剂为分散相，通过交联剂形成网状结构的凝胶炸药。这种炸药打破了工业炸药不能含水的传统观点，将水引入体系中，以水抗水，不但增强了抗水性能，而且提高了炸药密度和体积威力。可见，含水和成胶是浆状炸药显著的特点。20 世纪 70 年代以来，含水炸药进入一个新的发展阶段，其主要标志是敏化剂不用危险性大的猛炸药和成本较高的金属粉，而使用水溶性的硝酸一甲胺，从而使炸药的安全性进一步提高，此炸药被称为水胶炸药（Water Gel Explosives）。

浆状炸药的出现，可以说是自诺贝尔（Nobel）发明代拿买特以来一个划时代的贡献。其意义在于它突破了炸药，特别是当时含有大量硝酸铵的炸药不能含水的传统观念，从而为工业炸药的发展开辟了广阔的前景。

浆状炸药的发展过程，最早可以追溯到 1936 年，伍德伯里-赖茨曼（Woodbury-Wrightsmann）取得了高温下把硝酸铵和水混合，然后冷却得到固体炸药（专利 US 2063572）。1943 年，美国犹他大学 M. A. 库克（Cook）教授（1968 年，获 Nobel 奖）就探索了浆状炸药，但当时并没有引起重视。直到 1956 年 12 月，他和加拿大铁矿公司 H. E. 法南姆（Farnam）发现在有水炮孔和硬岩条件下，铵油炸药爆破的效果不好，因为用防水药包时，由于其密度只有 0.8g/cm^{3}而浮在水面上。对于硬岩，用高密度的炸药较为理想，但当时所有的这种炸药成本太高。为了解决这些问题，法南姆同库克进行了协作，并于 1956 年 12 月在加拿大第一次用浆状炸药进行了成功的爆破。1958 年库克又创立了埃利克化学公司（Ireco Chemicals），系统深入地从事研制和应用工作，为以后浆状炸药的发展奠定了基础。

在浆状炸药的基础上，各国也在发展水胶炸药。实际上，这是一种采用有机胺硝酸盐等为敏化剂的浆状炸药，同时含有硝酸铵、硝酸钠等多种氧化剂，降低了氧化剂水溶液的析晶点，所以物理稳定性和爆炸能力明显提高。

我国于 1959 年开始研制浆状炸药，20 世纪 60 年代中期在矿山爆破作业中获得应用，70 年代初，我国浆状炸药发展十分迅速，首先是胶凝技术和交联技术获得重要突破，继而品种不断增加，其典型代表是无梯槐 1 号、田菁 10 号及聚 1 号等浆状炸药。可泵送浆状炸药及浆状炸药装药车的出现，更好地满足了露天爆破作业的需要。

20 世纪 70 年代以后，各国广泛研究发展水胶炸药，这类炸药实质上仍属于浆状炸药，它与常用的浆状炸药不同点在于采用硝酸甲胺为敏化剂。硝酸甲胺与硝酸铵、硝酸钠混合析晶点显著地降低，形成微细液珠，构成高度分散的凝胶，胶体的稳定性大大提高，储存期可达一年。而且爆轰感度明显提高，可直接用 8 号雷管可靠起爆，临界直径小于 20mm，

这也是对浆状炸药的重要改善。我国 20 世纪 70 年代末成功引进水胶炸药生产线，目前生产的主要品种有岩石水胶炸药和煤矿许用水胶炸药。由于水胶炸药中的硝酸甲胺的生产需要使用有毒有害的硝酸和一甲胺，生产过程中燃烧爆炸危险性较大，加之生产成本较高等原因，水胶炸药的广泛推广应用至今仍受到限制。

然而，近年来的发展，某些浆状炸药品种已经超出了上述定义的范围。例如：用适当的有机溶剂代替水后，可以制成无水浆状炸药；采用现代流变学技术，研制成了用 6 号雷管可以起爆的、直径只有 22mm 的浆状炸药，甚至有的可用 2 号雷管起爆。这样的产品比以前的胶质炸药更富于弹性，各组分趋于呈分子状态结合。即使如此，人们现在仍然习惯把它们归属于“浆状炸药”的范畴。

9.1.1　浆状炸药的主要品种

9.1.1.1　以安全程度进行分类

这种分类法主要在美国使用，其他国家略有不同。例如：加拿大把组成中含有炸药敏化剂，但对雷管不敏感的混合物也称为爆炸剂；而我国、欧洲、日本从安全角度出发，仍把爆炸剂当作炸药处理。本章统称浆状炸药，只是必要时才区分为浆状炸药和浆状爆炸剂。

A　浆状炸药

浆状炸药就是在组成中含有炸药（如梯恩梯、无烟药）作为敏化剂的浆状混合物。它应该按照一般炸药的管理法规进行处理。

B　浆状爆炸剂

在组成中不以炸药作为敏化剂，用 8 号雷管不能直接起爆的浆状混合物。它不属于一般的炸药之列，在管理法规上管理较宽，因而便于制造、储存、运输和使用。另外，有时它的某些爆炸性能和浆状炸药不同。

9.1.1.2　以敏化手段进行分类

A　炸药敏化的浆状炸药

这一类浆状炸药制造技术较简单，产品装药密度可高达 1.25 ~ 1.55g/cm^3，因此体积威力大，爆速高，适于在深水下和对硬岩进行的爆破。缺点是一般都需要中继药包起爆，由于组分中含有猛炸药，在安全上要求较严格。所以它在浆状炸药中的地位有日渐削弱的趋势。

B　铝粉与气泡敏化的浆状炸药

它在爆炸机理上和炸药敏化的浆状炸药不同，需要在体系内稳定地存在着造成热点的气泡，因此要求较高的制造技术。这类产品装药密度不宜太高，体积威力受到一些限制。铝粉成本高，但它不含炸药组分，安全性更好，适于机械化混药和装药，其他性能指标也可以在较大范围内调整。它是目前应用广泛、颇有前途的一类浆状炸药。

应当指出，现在许多浆状炸药，为了获得更好的爆炸性能，常同时并用多种敏化手段。

9.1.1.3　其他分类法

根据浆状炸药的感度，可分为雷管能直接起爆的与雷管不能直接起爆的两类；根据使用时所允许的药包直径而分为大直径（102mm 以上）、中直径（44.5 ~ 102mm）和小直径（44.5mm 以下）三类产品。一种浆状炸药是否能被雷管直接起爆，以及是否可以做成小

直径装药，是评价其实用特性的重要方面。

9.1.2　浆状炸药的基本特点

浆状炸药之所以深受重视和得到迅速发展，是因为它具有其他工业炸药难以兼得的许多优点。主要表现在如下几个方面：

（1）有良好的抗水性，在有水炮孔中装药后，即使存放数周、数月也可以爆炸，并可用于有一定水压的海水中。

（2）对撞击、摩擦、火焰的安全性比代拿买特、铵油炸药、粉状乳化炸药都要好，适于现场机械化混制和装填。对爆轰起爆具有一定的感度，特别是可以制成临界直径25mm以下的对雷管敏感的装药。

（3）密度高，体积威力大，可以散装装填，与炮孔壁间隙小，可大大提高装填密度，所以炮孔压力高，也不易引起沟槽效应。这样在矿山爆破作业中可扩大孔网参数20%～100%，减少钻孔量，降低钻孔成本达20%～30%。

（4）炮烟少，有利于二次爆破。爆炸气体产物中有毒气体（NO_x，CO）含量低，适于井下作业。

目前尚存在的主要缺点是：

（1）成本较高，这对用量较大的产品来讲是很重要的问题。

（2）组分多，制药工艺复杂，技术条件要求较高，产品性能易受多种因素的影响。

（3）耐低温性能差，使用环境受到限制。

9.1.3　浆状炸药与乳化炸药组成的区别

乳化炸药和浆状炸药（水胶炸药）的组成见表9-1。

表9-1　浆状炸药与乳化炸药的组成

组分分类		乳化炸药		浆状炸药	
		可能添加的组分名称	质量分数/%	可能添加的组分名称	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、AN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	不添加或添加稳定剂等	0.5～20

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—硝酸甲胺。

9.2　浆状炸药的混合原理

浆状炸药和水胶炸药是由氧化剂水溶液、敏化剂、消焰剂、密度调节剂、胶凝剂、交联剂等组分构成的混合体系，其混合原理属于低黏度流体物料混合。

9.2.1　主体流动和湍流

生产过程中搅拌操作是液体物料混合的主要手段。尽管搅拌操作的目的多种多样，但都有一个共同点，即需要输入能量，使液体产生必要的运动。结合不同物料的不同要求，调整输入的机械能量，尽可能有效地形成所需要的流动状态，以获得良好的混合效果。

在搅拌罐中，通过搅拌器将机械能量传送给液体，使之产生较大规模或较大尺度的流动，并在大的流动范围内（相当于或略小于搅拌罐尺寸）形成一定流向的循环流动状态。这种流动，通常称为主体流动（或总体流动，或宏观流动）。对于低黏性液体，主体流动通常处于湍流状态。

对于推进式搅拌器，即相当于无外壳的轴流泵，液体在螺旋桨作用下作轴向和切向运动，液体离开螺旋桨后作螺旋线运动。轴向分速度使液体沿轴向流动（常为流向罐底），当流至罐底时液体再沿罐壁折回，返回至螺旋桨入口，形成如图 9-1 所示的主体循环流动。切向分速度使离开螺旋桨的液体带动搅拌罐内整个液体做圆周运动，形成打漩现象。这种等角速度的圆周运动，无速度梯度，并不能造成各层液体之间的相对运动，因而不能提供分散液体所需的剪切力。如果液体中含有固体颗粒，圆周运动使固液在离心力作用下产生分离，起到与分散相反的作用。搅拌液体在圆周运动的作用下形成的打漩现象，使螺旋桨轴周围的液面下降，形成漩涡，减少了搅拌罐的有效容积。当搅拌转速较高时，桨叶的中心部分将暴露于空气中而使空气卷入，破坏搅拌正常操作。显然，搅拌罐内圆周运动对混合是不利的，打漩现象应予抑制或避免。

涡轮式搅拌器即相当于无泵壳的离心泵，工作情况与双吸式离心泵的叶轮相似。液体在涡轮作用下作切向和径向运动，并以很高的绝对速度从涡轮出口排出。排出液的切向分速度，使容器内的液体做圆周运动。如上所述，同样应设法抑制或避免这种有害的圆周运动。出口液体的径向分速度使流体流向罐壁，然后分成上下两路回流入涡轮搅拌器，形成如图 9-2 所示的主体循环流动。

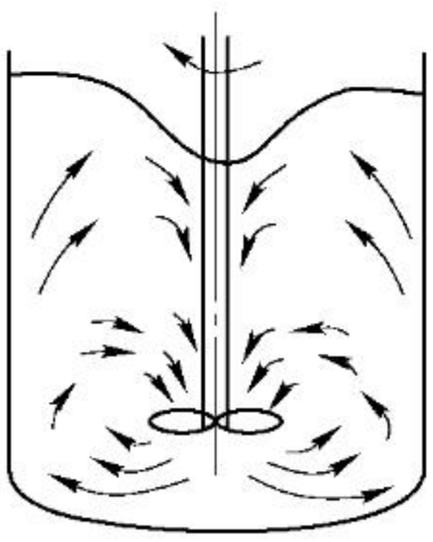


图 9-1　推进式搅拌器的液体循环流动状态

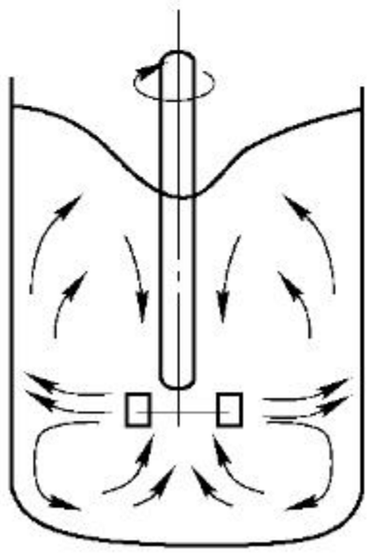


图 9-2　涡轮式搅拌器的液体循环流动状态

当搅拌器产生的高速液流在静止或运动速度较低的液体中通过时，处于高速流和低速流分界面上的流体受到强烈的剪切作用，而产生大量漩涡，并迅速向周围扩散。这样，一方面把更多的液体夹带到主体流动中，另一方面形成局部范围内物料快速而紊乱的对流运动。这种漩涡对流运动称为涡流流动。涡流运动的特点是，流体以很小的流体团（远小于主体流动）尺度运动，运动距离很短，并且运动也不规则。当然，由于搅拌器的高速运动，叶片对流体的直接剪切作用也会造成强烈的涡流流动。这样，随着搅拌器的旋转，液体将产生一定方向的主体流动，同时在其中也存在着大量不同尺寸、不同强度的漩涡运动。

9.2.2　液体物料的混合过程

低黏性液体的混合主要依靠对流和分子扩散作用来完成，主体流动通常都处于湍流状态。

搅拌器高速旋转，使不同液体物料被破碎成团块，并使搅拌器周围的液体产生高速液流，高速液体又推动周围的液体，逐步使搅拌罐内的全部液体流动起来。这种大范围内的主体循环流动，使搅拌罐内整个空间产生全体范围的扩散，形成主体对流扩散；与此同时，当高速液流在静止或运动速度较低的液体中通过时，同样产生由漩涡运动造成的局部范围内的对流扩散，即涡流扩散。

在实际混合过程中，主体对流扩散只能把不同物料破碎分裂成碎块，形成较大“团块”的混合。而通过这些“团块”界面之间的涡流扩散，把不均匀的程度迅速降低到漩涡本身的大小，可是这种最小的漩涡也比分子大得多。因此，主体对流扩散和涡流扩散不能达到分子水平上的完全均匀混合。完全均匀混合状态，只有通过分子扩散才能达到。尽管主体对流扩散和涡流扩散只能进行“宏观混合”，但是它大大增加了分子扩散表面积，并减小了扩散距离。因此，它提高了微观混合（分子扩散）的速度（图 9-3）。

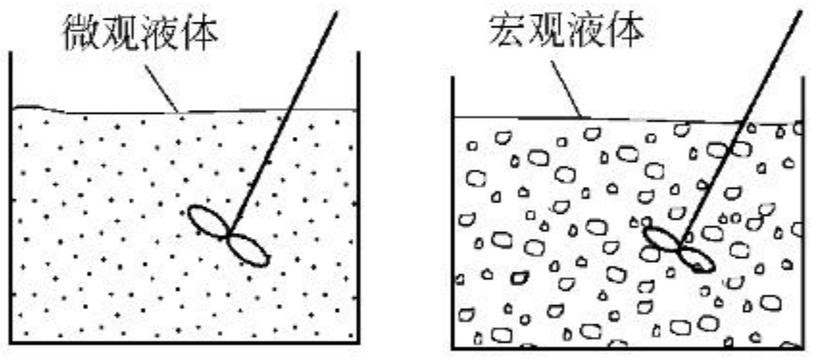


图 9-3　微观混合与宏观混合

虽然在轻化工、食品加工中的大多数搅拌操作并不要求达到微观的混合程度，但对于某些生化反应系统，物料微观均匀性的要求却极为重要。如果没有微观混合，不可避免地会发生反应物的局部浓集，必然会有不希望的副反应出现。

对于互不相溶的物料或液固系统间的混合，不存在分子扩散过程，只能达到宏观的均匀，不可能实现微观的均匀程度。对于低黏性互溶液体的湍流混合，分子扩散速度很快，混合速率由宏观混合所控制，即分子扩散受到宏观混合的限制。对于黏性液体，微观混合成为限制的因素。

在宏观混合中，涡流扩散比主体对流扩散的混合速度快得多。主体流动湍流程度越高、漩涡尺寸越小、数量越多、强度越大、混合速度越快。

在主体流动中，各处的湍动程度是不同的。通常在搅拌器出口附近湍动程度最高，漩涡运动十分强烈，产生的速度梯度最大，在此区域内物料能进行充分混合。离开搅拌器以后，由于液体黏性阻力的影响，湍动程度急剧下降，因而只能产生较弱的混合。可见，在主体循环流动的推动下，罐内全部液体将进入搅拌器附近的高湍动区域，从而实现搅拌罐

内全部液体的混合（图 9-4）。

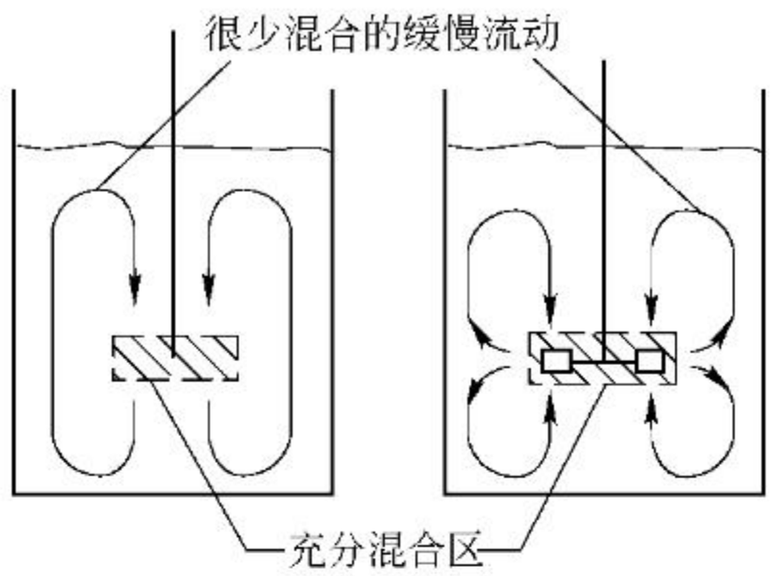


图 9-4　搅拌罐中宏观混合模型

9.2.3　搅拌液体的复合涡流运动

在搅拌操作中，搅拌罐内液体的流动状态是极其复杂的，特别是搅拌器附近处，常具有三维性、随机性、非线性以及边界条件的不确定性，因而理论处理极为困难。对于搅拌桨置于搅拌罐中央的液体流动模型，大体上可分成这样两个区域：强制涡流区域和自由涡流区域。当搅拌器高速旋转时，在搅拌器附近存在着强烈的湍动，罐体中央部分液体旋转角速度与搅拌器基本相同，即形成强制涡流区域。在此区域外的外层部分液体，其流动与自由涡流相似，即形成自由涡流区域。强制涡流和自由涡流的结合，即所谓 Renkin（兰金）复合涡流。实际情况表明，搅拌罐中的流体流型、速度分布与兰金涡流相当近似。

9.2.3.1　强制涡

搅拌罐内液体在径向涡轮推动下作强迫旋转运动，中央部分液体跟随搅拌器以相同角速度旋转，相邻的液体微团之间不存在相对运动，没有速度梯度，无剪切速率。这部分液体被搅拌器带动，并像刚体一样转动，形成所谓“固体回转部”。在同一圆周上各点速度均相等，其方向与圆周相切。液体旋转速度与旋转半径成正比，沿半径直线分布。由于液体运动的流线是圆周线，而同一圆周上的速度又相等，因而，沿流线方向应用伯努利方程，可得出在同一圆周上压力保持不变的结论。

搅拌液体由于离心力作用而引起沿半径方向的压力增量，当旋转角速度 ω 增高时，容器中心和罐壁处的压头差增大，罐中心部分液面可能会降低到搅拌桨处，因吸入大量空气而降低搅拌效果。

9.2.3.2　自由涡

自由涡流动的特点是，液体旋转速度与旋转半径成反比，其流速沿等边双曲线变化，即 $r_c \cdot v_t =$ 常数，其等压面为回转双曲面。

9.2.3.3　复合涡

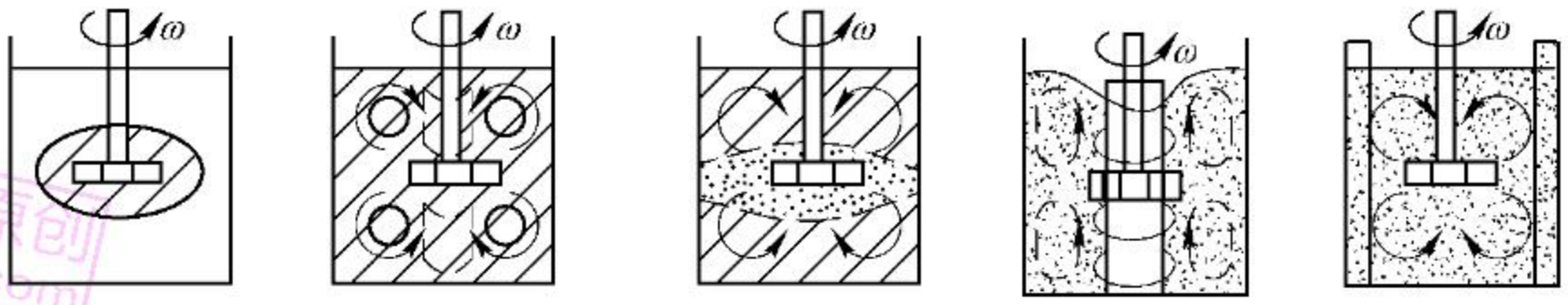
在搅拌罐内旋转中心部分液体的黏滞力很大，旋转中心部分液体速度又很大，根据伯努利方程，该中心部分压力就很低，甚至可能为负值，因而可能吸入空气。随着半径的增大，液体黏滞力降低，当半径增大到某一值 r_c 时，黏滞力降到不能维持液体以恒定的速度旋转，即出现 r_c 以内的液体作强制涡流流动，而在 r_c 以外的液体做自由涡流动。

9.2.4　搅拌液体流型

搅拌液体的流动状态与搅拌器的结构形式、运转状态紧密相关。同时搅拌器的安装位置、容器结构及附件都有不同程度的影响。

图 9-5 表示 8 片平直叶轮开启涡轮式搅拌器在不同运转条件和附件下液体的流动状态。当搅拌器转速很低，雷诺数 Re 不大于 10 时，流动处于层流状态（图 9-5a），此时只有桨叶附近的液体随叶轮旋转产生局部的流动，远离叶轮的液体处于静止停滞状态，因而混合效果差。当转速增加，Re 为 10 ~ 30 范围时，流动仍为层流（图 9-5b），此时远离叶轮的

高清PDF原创
www.gqpdf.com



a　　*b*　　*c*　　*d*　　*e*

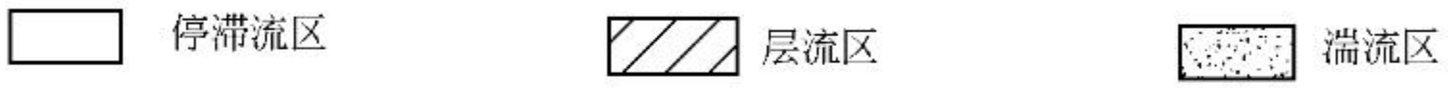


图 9-5　搅拌流体流型

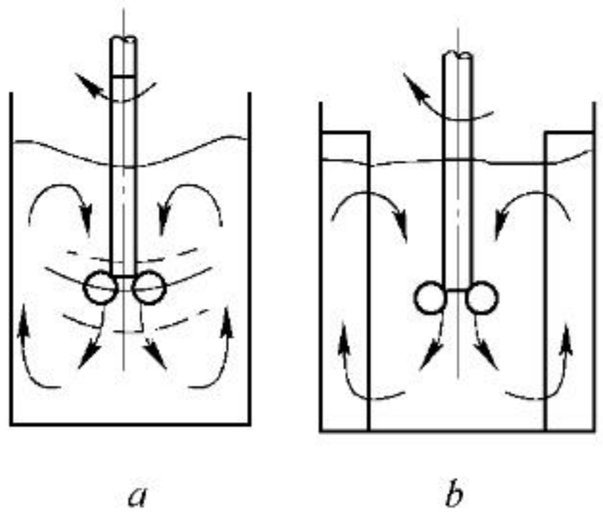
a—层流加停滞流；*b*—层流带停滞流；*c*—过渡区域；*d*，*e*—湍流

液流开始流动，并可达到罐壁，混合大为改善，沿着罐壁有少量上下循环流发生，但靠近叶轮上下部分仍出现环形的停滞区域。当转速再增高，*Re* 为 10 ~ 1000 时（图 9-5*c*），流动为过渡流状态，叶轮附近的液体已出现湍流，而其外围仍为层流状态。在（图 9-5*a*）、（图 9-5*b*）、（图 9-5*c*）流动状态下，搅拌区液面的降落并不显著。当转速更高，*Re* 不小于 1000 时，流动变成湍流状态（图 9-5*d*），此时搅拌轴附近形成明显的漩涡，导致中心部位液面下陷，罐壁处液面上升，形成漏斗状液面，即罐中心部分液体表面为回转抛物面，罐的周边部分为回转双曲线面，漩涡中心部分液体形成无相对运动的固体回转部分，所以混合效果也不好。如果在罐体中沿着罐壁纵向插入几块阻碍液体环流的长条形挡板，可以削弱罐内水平环流，除了桨叶附近的液体水平环流外，其他液体的环流都可消除，固体回转部分也不存在（图 9-5*e*）。

图 9-6 所示为轴向流型桨叶（推进式叶轮或螺旋桨）的流型示意图，其轴向有很大的排出流量，有挡板后轴向排量更大，水平回转流更弱，主要是轴向上下循环流。与径向流型桨叶相比，可以在搅拌动力较小的情况下获得较大的循环流量。

搅拌操作中也有采用改变搅拌器的安装位置以达到调控流型目的，螺旋桨可以采用偏心直入、斜入或卧式侧入等方式，利用罐壁、罐底的反作用增大液体循环量，如图 9-7 所示。

对于多个叶轮的搅拌，其流型如图 9-8 所示。目前，水胶炸药混合罐就采用这种混合形式，每罐混合量为 1t。



a　　*b*

图 9-6　桨式搅拌流型

a—推进式桨叶；*b*—螺旋桨式桨叶

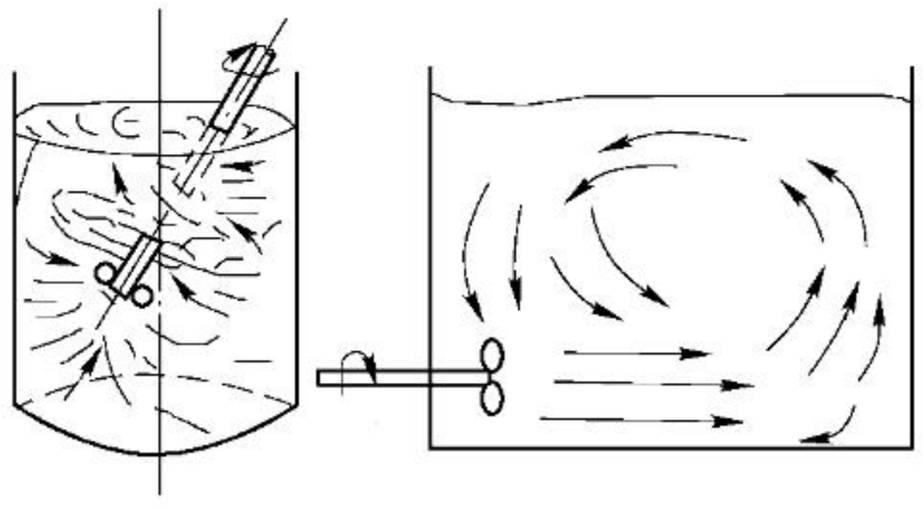


图 9-7　倾斜或侧入搅拌流型

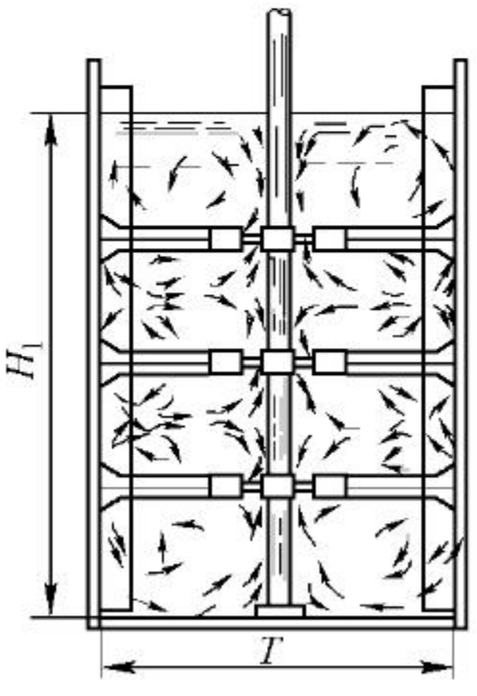


图 9-8　多个叶轮搅拌流型

9.3　浆状炸药和水胶炸药的组分及其作用

浆状炸药能成为一种具有特殊性能的混合炸药，是因为除氧化剂和可燃剂外，还含有特殊的组分，如水、胶凝剂、交联剂、发泡剂、安定剂等。若浆状炸药中用硝酸甲胺代替梯恩梯作为炸药敏化剂，由于硝酸甲胺溶于水，因此，以硝酸甲胺为敏化剂的浆状炸药称为水胶炸药。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

9.3.1　氧化剂

可以作为浆状炸药氧化剂的有碱金属及碱土金属的硝酸盐和高氯酸盐，但是通常选用硝酸铵和硝酸钠作为氧化剂。

9.3.1.1　硝酸铵

浆状炸药中硝酸铵含量常达 30% ~50%，有的甚至达 70% 以上。制作浆状炸药时，硝酸铵是悬浮于溶剂中的，但对其形状、粒度一般没有特殊要求，可根据实际情况选用结晶状、粒状、粉状或多孔状。为了降低成本，也有直接用生产硝酸铵的半成品中和液。

当制作非炸药敏化的浆状炸药时，硝酸铵最好分两部分加入。一部分在高温下预溶成饱和溶液，并向溶液中加入胶凝剂使之稠化，以固定其中的气泡；然后再把剩余的硝酸铵以干粉形式（常为 200 ~300 目）加进去。否则，将影响产品的性能。表 9-2 所列的对比数据足以说明预先稠化的作用。

表 9-2　氧化剂溶液预先稠化对浆状炸药的影响

项　　目			经预先稠化处理	未经预先稠化处理
浆状炸药组成/%	溶液部分（33℃）70.1 ~70.7	硝酸铵	38	38
		硝酸钠	15	15
		水	17	17
		淀粉	0.1	0.1
		乙二醇	0.4	
		胶	0.2	
	干物料部分 29.3 ~29.9	敏化剂铝粉（涂料级）		1.5
		可燃剂铝粉（20 ~40 目）	10	8.5（为含 90% 铝合金）
		硫	4	4
		硬沥青	2	2
		胶凝剂	0.6	1.2
		氧化剂	12.7	12.7
密度/g·cm^{-3}		27℃	1.27	1.33
		5℃	1.34	1.44
感度试验（5℃）			装药直径为 101.6mm 和 127mm 时，完全爆炸	装药直径为 152.4mm 时，试验 11 次均未爆炸

9.3.1.2　硝酸钠

在使用硝酸铵的同时，一般还须混合使用一部分硝酸钠。硝酸钠可起到以下两种作用。

（1）改善氧化剂在水中的溶解性，降低析晶点。因为硝酸铵在水中溶解时的温度系数较大。制药时为了使其能很好溶解，开始需在较高温度（65～75℃）下进行，然后为了保证处理安全性，在加入敏化剂或其他成分时应把温度降低。随着温度下降，硝酸铵的溶解度急剧减小，混合物内将有大量硝酸铵晶粒析出。这样析出的硝酸铵常呈针柱状，相互交错妨碍相对移动，降低了产品的流动塑性，并使其感度与威力显著降低。因此，硝酸铵的溶解与析晶问题是影响浆状炸药的物理性能和爆炸性能的重要因素。如果采用加有硝酸钠的混合氧化剂，就能有效地降低溶解温度和氧化剂水溶液的析晶点，从而改善产品在低温下的柔软性。所以常用其他氧化剂来代替一部分硝酸铵，作为提高浆状炸药耐冻性的一种途径。某些混合氧化剂水溶液的析晶点见表9-3。可以看出，硝酸铵中混进其他氧化剂后，溶液的析晶点都有所降低，其中加入硝酸钠后再加入一定量的硝酸钙、高氯酸铵或高氯酸钠效果更好。但是由于加入硝酸钙后爆炸性能欠佳，高氯酸盐化学安定性较差，所以实际使用的主要是硝酸钠。

表9-3　氧化剂水溶液的析晶点

序　号	溶液组成/%								析晶点/℃
	H_2O	NH_4NO_3	$NaNO_3$	$NaClO_4$	NH_4ClO_4	KNO_3	$Ca(NO_3)_2$	尿素	
1	15	85							77
2	20	80							59
3	25	75							43
4	20.6	61.8	17.6						45
5	17.6	70.6	11.8						59
6	17.7	64.7	17.6						54
7	16.8	66.6	11.1	5.5					53
8	24.9	58.5		16.6					40
9	21.4	50.0	14.3	14.3					33
10	20.5	48	20.6	10.9					62
11	20	60	17	3					40
12	110.6	58.8	16.7	4.9					38
13	110.4	57.6	16.3	6.7					39
14	18.9	56.6	16	8.5					43
15	18.6	55.5	15.7	10.2					45
16	18.2	54.5	15.5	7.3			4.5		44
17	110.6	58.8	16.7				4.9		42
18	18.4	55.0	15.6				11.0		36
19	17.6	52.6	14.9				14.9		34
20	16.8	50.4	14.3				18.5		32
21	16.1	48.4	13.7				21.8		28
22	14.9	44.8	12.7				27.6		24
23	13.0	39.0	11.0				37.0		23
24	16.7	66.7	11.0			5.6			60
25	15.9	63.1	10.5			10.5			61
26	22.7	56.8	18.2		2.3				31
27	22	55	17.5		5.5				28
28	17.5	54.6	16.3					11.6	32
29	15	60	10	10				5	40
30	14.4	57.1	10.5	10.5				10.5	32

高清PDF原创 www.gqpdf.com

（2）硝酸钠密度大，可以提供更多的有效氧。在硝酸钠和硫同时使用时，可以改善浆状炸药的爆炸性能，即降低其感度的温度系数，提高爆轰传播的稳定性。这种作用和硝酸钠与硫的用量比有关。例如由硝酸铵、硝酸钠、硫、硬沥青、铝粉和胶凝剂组成的浆状炸药，其感度随硝酸钠与硫用量比而变化的情况见表9-4。可见当硝酸钠/硫比值大（特别是1号）时，浆状炸药感度受温度影响大；而比值趋于1时，感度受温度的影响就小。产物中的二氧化硫对人体有害，所以实际很少使用。

表 9-4　浆状炸药中硝酸钠与硫含量比对感度的影响

试样号	组分含量①（质量分数）/%			硝酸钠/硫比值	60℃		40℃	
	硬沥青	硝酸钠	硫		密度	感度②	密度	感度②
1	5.3	13.7	1.0	13.7	1.29	50D	1.36	152 F300
2	3.8	13.2	5.0	2.6	1.30	75 D	1.35	152 F100
3	2.4	12.9	10.0	1.4	1.34	63F75 75 D	1.37	100 F25 125 D 150 D
4		12.3	15.0	0.8	1.34	50D	1.39	100 F100 125 D 150 D

①其组分含量相同。

② 50D 表示直径为 50mm 的装药可以全爆并形成漏斗坑，152F300 表示直径为 152mm 的装药残留 300mm 长的药柱未爆，余类推。

总的说来，由于加入硝酸钠会降低浆状炸药的起爆敏感性，这就需要提高敏化剂（猛炸药或高级涂料铝粉）的用量或加强传爆药包，所以硝酸钠的用量一般不超过硝酸铵的用量。然而库克等的研究指出，如果联合使用硝酸铵、硝酸钠、硫、含碳可燃剂，最好再加入很少量的涂料铝粉，就能制出中等尺寸、用中等威力传爆药包顺利起爆的浆状炸药。

9.3.1.3　硝酸钙

浆状炸药中有时也使用硝酸钙，这是因为它具有以下的优点：

（1）硝酸钙通常含有30.5%的结晶水，而且和其他氧化剂混合后在水中有较大的溶解度，这样就可以在较低温度（30℃）下配制溶液。

（2）如前所述，它可以和硝酸铵、硝酸钠制成低共溶混合物，提高生产安全性和产品的耐冻性。

（3）对于未交联就注入炮孔的浆状炸药，只要进一步被冷却，硝酸钙便以 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 的形式获得结晶水，从而使药料黏度增加、抑制固体组分的沉降，同时分散于体系内的小气泡也被固定和安定化，确保产品的感度。硝酸钙的这种作用，能使各组分在不加乳化剂的条件下进行有效地分散混合，甚至能够制出不用金属粉敏化也能起爆的浆状炸药。在以燃料油为主要可燃剂时，能使燃料油呈乳状液分散，加之适当调整体系的黏度与密度，也能制成比较敏感的浆状炸药。

但是 Ca^{2+} 有使胶凝剂（如古尔胶）发生交联的作用。交联后（哪怕是局部的）会阻止水分子进入胶凝剂进行水合反应，所以与不含 Ca^{2+} 的溶液相比，其总的胶凝速度较慢。

实际应用中为了加快含硝酸钙氧化剂溶液的胶凝速度，可以用相对分子质量较低的古尔胶衍生物，这样能够把原来用古尔胶时需要2h的胶凝时间缩短为30min。

浆状炸药中使用氯酸盐、高氯酸盐作氧化剂可以提高感度和威力，但它们的化学安定性差，处理危险性大，成本高，很少实际应用。

浓度为30%～90%的硝酸也可以作为浆状炸药的氧化剂，用量可达10%～70%，另外配以硝酸铵（也可不加），硝基芳香族化合物或硝基烷烃，少量的耐酸胶凝剂（如无水硅石，苯乙烯与马来酐的聚合物等）与交联剂（如锡、铬、铅、铜等金属的硝酸盐、盐酸盐），以及其他添加剂。如此可以配制感度及威力都相当好的浆状炸药，且其成本低廉。但它具有强烈的腐蚀性和在储存中易分解等缺点，至今未能推广使用。

9.3.2　可燃剂

浆状炸药的可燃剂与敏化剂是不能截然分开的，这里只相对地区分为敏化剂型可燃剂与非敏化剂型可燃剂。

9.3.2.1　敏化剂型可燃剂（简称敏化剂）

A　炸药类敏化剂

炸药类敏化剂包括梯恩梯、硝酸甲胺、黑索今、B炸药、无烟药，乙二醇、丙二醇和氯丙醇等。但常用的炸药敏化剂是梯恩梯和硝酸甲胺。

a　梯恩梯

梯恩梯和梯恩梯与硝酸铵组成的混合炸药，起爆感度通常都是随梯恩梯粒度减小而增大的。但是加入水后，制成的浆状炸药却显示出不同的规律，即在一定范围内梯恩梯粒度越大，感度越高，见表9-5和图9-9。

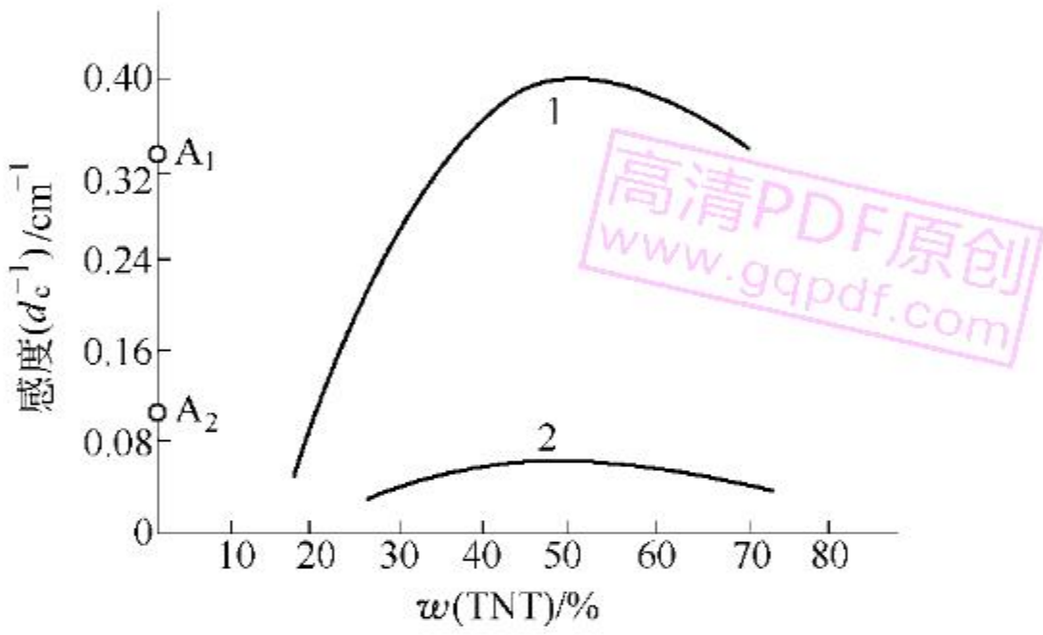


图9-9　梯恩梯粒度对浆状炸药感度的影响

（浆状炸药组成为梯恩梯/铝/水=50/35/15）

1—粗梯恩梯（4～10目）；2—细梯恩梯（65目以下）；

A_1—铵油炸药（细硝酸铵）；

A_2—铵油炸药（粗硝酸铵）

表9-5　梯恩梯含水量和粒度对感度的影响

项　目	梯恩梯含水量/%	梯恩梯粒度	
		100目	6目
临界直径/mm	0	6	50
	16	>152	<25
最小传爆药量（铸装膨托莱特）/g	0	100	80
	16		30

梯恩梯这种反常的粒度效应，是由浆状炸药爆轰反应的表面与混合机理决定的。梯恩梯的比表面积越大，反应速度越高，但水对反应的冷却效应也越加显著，因而必然有一个最佳粒度范围。实验表明，在梯恩梯-硝酸铵-水系统，梯恩梯的最佳粒度为10～14目。

此外，硝酸铵-粗粒梯恩梯-水系浆状炸药，水含量和硝酸铵粒度对最小起爆药量和临界直径无显著影响，这一事实也表明了爆轰的初期反应只和梯恩梯的表面积有关。

其他炸药敏化剂在浆状炸药中也有类似的情况，如B炸药的粒度以30目为宜，形状

以球粒为好，无烟药以 20 ~ 30 目为宜。

b　硝酸甲胺（$CH_3NH_2 \cdot HNO_3$）（MMAN）

1971 年以后，浆状炸药中的敏化剂用 MMAN 代替粗粒 TNT，一般认为，具有水溶性或能与水混合的液体敏化剂比固体敏化剂要好，因为它可以构成混合均匀、有利于爆轰波的传播，从而使水胶炸药具有小直径雷管感度。在当时向全面取代代拿买特迈进了一步，我国 1979 年引进杜邦公司生产线，该炸药比其他工业炸药具有更高的安全性，现已成为我国两淮高瓦斯煤矿井下爆破不可替代的煤矿许用炸药品种。

配制水胶炸药时，硝酸甲胺是以 80% 左右的水溶液形式使用的，因此安全性好。

用硝酸甲胺制成的水胶炸药柔软性好，并且通过改变硝酸甲胺溶液的浓度、用量等，可以在较大范围内改变爆速和感度，以适应不同的使用要求。

硝酸甲胺溶液比固体敏化剂容易处理，特别是现场混合时在泵的填料周围不会黏附上硝酸甲胺，也可以用液相泵输送。它的制造容易，设备简单，生产中没有废酸处理。

由于硝酸甲胺水溶性好，不仅有利于产品的爆炸性能，而且在制药和装药时会有适宜的黏性和弹性。它还是无机硝酸盐的一种晶体改良剂，即当出现析晶时可以得到很细的晶粒，从而保证氧化剂与可燃剂的充分接触。

有资料指出，含铝水胶炸药能量大，但爆速和爆压低，硝酸铵在反应区中的分解率只有 50% ~70%，加入硝酸甲胺后有助于硝酸铵的分解。

B　非炸药类敏化剂

非炸药类敏化剂有铝及其合金（含铝 80% 以上），镁及其合金（含镁 60% 以上），铝和硅铁的混合物等，但常用的是铝粉。虽然铝粉是不溶性固体，而且其本身黏着性小、密度大，不易分散均匀和保持分散状态，但是铝粉在浆状炸药中起着重要作用，即作为高能可燃剂以提高威力，作为敏化剂以提高感度。

a　铝粉的形状和粒度

铝粉的敏化作用在于：表面所附着的气体可造成热点，从而有利于起爆和传爆；同时，铝具有很大的参与氧化-还原反应活泼性和燃烧热，有利于热点的成长与传播。显然这都与其比表面积很大，能携带大量的气体和有较大的反应速度有关。一般要求粒度范围是 99% 的 40 ~200 目，其中至少有 50% 能通过 60 目筛。如以比表面积表示时，应为0.5 ~ 10m^2/g，最好 2 ~ 5m^2/g。组成为硝酸铵/铝粉/水 =60/10/28.7 的浆状炸药，感度同铝粉比表面积的关系见表 9-6。

表 9-6　铝粉比表面积与浆状炸药感度的关系

比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	0.2	1.0	1.7	2.1	2.5	4.2	8.3
用 8 号雷管起爆	不爆	不爆	不爆	全爆	全爆	全爆	全爆

同样，欲达到相同的感度，粒度大的铝粉用量将增加。例如，比表面积为 1.65m^2/g 的铝粉，加 11% 即可达由雷管直接起爆的感度；而比表面积为 1.1m^2/g 的铝粉，必须加到 30% 才能达到这样的感度。

b　铝粉的包覆

为了防止被水侵蚀和保持附着的气体，可对铝粉作包覆处理。当用蜡包覆时，温度不宜高于蜡的熔点，避免蜡完全包覆铝粉后会驱除掉表面的气泡。用油剂包覆虽也能防止铝

粉被水侵蚀，但油剂能浸润铝粉而驱除掉表面附着的气体。所以用以包覆铝的物质常是固体脂肪酸及其盐，如硬脂酸、软脂酸、硬脂酸钙等，也可用硬沥青、固体蜡。可用沉降法检查包覆是否良好。即把试样投入少量水中并激烈搅拌，被水浸润的铝粉沉向底部，而包覆好的铝难以被水浸润，使呈泡沫一样的悬浮物留在水面。

由于浆状炸药含有大量的水，铝粉只经包覆有时还嫌不够，故需加入少量的抑制剂（约为总药量的0.2%），以抑制铝同水的反应，保证储存安全性。较好的抑制剂有氨或碱金属的磷酸盐、亚磷酸盐，其中以磷酸氢二铵的效果最好。

铝粉的敏化效果还和其他因素有关，因此其粒度及分布、表面处理情况等，应针对具体配方进行选择。

C　其他敏化剂

可作浆状炸药敏化剂的物质还有多种。如用异丙醇硝酸酯（$C_3H_7ONO_2$，代号IPN）可制出优质的浆状炸药；用可溶性木磺酸的钙、钠、铵盐，能制成8号雷管起爆的浆状炸药；用加有低浓度锶离子（硝酸锶、氯化锶）的乳化油作为敏化剂时，制成6号雷管起爆的浆状炸药；乌洛托品、石蜡、纤维状浆料等也都能起到敏化的作用。

9.3.2.2　非敏化剂型可燃剂

这一类型的可燃剂来源非常广泛，如煤粉、砂糖、淀粉、木材及纸浆、粉末石蜡、硬沥青、糊精及硫等固体物质；燃料油、苯、甲苯、醇、酮、醛、胺等液体物质。使用液体可燃剂时，应和乳化剂混合，并在加入氧化剂水溶液前增黏成胶状；或加入可吸收液体的物质（如木屑）。制成浆状炸药时，敏化气泡可附着于可燃剂（如硝酸铵/硝酸钠/纤维状浆料/水系统中的浆料）上，也可以附着于氧化剂（如硝酸铵/油/硝酸钠/水系统中的硝酸铵）上。

高清PDF原创 www.ampdf.com

9.3.3　水

水作为浆状炸药和水胶炸药的溶剂，主要作用如下：

（1）作为介质，使固体组分溶解或悬浮于其中。它和胶凝剂等一起，可以保持各组分长时间地胶凝在一起而不分离，从而可以形成很好传播爆轰波的连续相。

（2）使可溶性组分的饱和溶液与胶凝剂形成胶质后不再吸水，赋予炸药抗水性。

（3）提高了炸药密度，并使其具有流动塑性，便于机械化装药和提高装填密度。

（4）水有较大的比热容和蒸发潜热，沸点又低，可起到消焰剂的作用，所以大大提高了处理炸药的安全性。但水是惰性成分，较大的比热容和蒸发潜热对提高炸药威力和感度不利，因此浆状炸药和水胶炸药中的水含量一般控制在25%以下。

9.3.4　胶凝剂

水胶炸药和浆状炸药的关键技术是使炸药形成水凝胶，不仅分散相（搭成网结）是连续相，分散介质（水）也是连续相。但形成凝胶必须满足两个基本条件：一是降低溶解度，使被分散的物质从溶液中以“胶体分散状态”析出；二是析出的质点既不沉降，也不能自由行动，而是构成骨架，在整个溶液中形成连续的网状结构。后一点很重要，否则即使溶解度降低而产生过饱和，如果条件控制不当，还可能产生沉淀。胶凝剂的作用就在于使炸药体系胶凝或稠化，以获得必要的黏稠性，不仅能捕获敏化气泡并使之安定化，还能

维持分散相的固体可燃剂及溶解的氧化剂不聚结和沉淀。但胶凝必须适当。如果胶凝的黏度过低，就不能达到上述目的，且装入炮孔时孔壁的泥沙易混入其中，在有水的地方不能有效地抵抗水的侵蚀；胶凝黏度过高，则处理不便，不易泵送，装入炮孔时药包之间会夹入空气或水，影响爆破效果。

胶凝剂的胶凝稠化能力，和胶凝剂的种类、用量及胶凝条件有关。

9.3.4.1　胶凝剂的种类

浆状炸药用的胶凝剂，主要是一些在水或氧化剂水溶液中能溶胀或水合的物质。常用的有如下三类：

（1）天然植物胶。这类胶中有：1）树干分泌物，如阿拉伯树胶、印度胶、刺梧桐胶；2）海藻胶状物，如琼脂；3）植物种子，如古尔胶、槐豆胶、田菁胶、皂角胶等。

（2）改性天然高分子化合物。如糊精（羟乙基淀粉），可溶性纤维素衍生物中的甲基纤维素、羧甲基纤维素及其钠盐等。

（3）人工合成高聚物。如聚丙烯酰胺、改进的聚丙烯酰胺（即部分水解的聚丙烯酰胺、丙烯酰胺与丙烯酸的共聚物），环氧树脂、脲醛树脂等。

研究结果表明，古尔胶、羧甲基纤维素、聚丙烯酰胺中聚丙烯酰胺的胶凝性能最好。

除这三类外，日本还提出用具有膨润性的无机硅胶作胶凝剂。其主要成分是二氧化硅和三氧化二铝，由于不含碳原子，所以爆炸气体产物无毒。用这种无机胶的产品塑性好，有优良的黏性和抗水性，尤其在海水中胶体会凝固收缩，抗水性更为显著。

目前用得最多的仍然是天然植物胶类，合成高聚物类用量较少，而改性天然高分子化合物主要在俄罗斯有些应用。

9.3.4.2　天然植物胶的重要性质与胶凝机理

古尔胶、槐豆胶、田菁胶等植物胶，从化学组成上看多属于半乳甘露聚糖类。它们绝大多数都是取自豆科植物种子中的内胚乳。

内胚乳由水溶性聚糖（75% ~90%）和非水溶性的粗纤维、蛋白质、油脂、灰分组成。水溶性聚糖几乎全部由 D-半乳糖和 D-甘露糖构成。这是它同大多数其他植物胶和植物黏质液的重要区别。由于含半乳甘露聚糖的植物种类不同，聚糖中半乳糖和甘露糖的配比也不同，因而性能有所差异，特别是水溶性随着侧链半乳糖数目增多而加大。几种植物胶的两种糖的配比列于表 9-7 中。它们的水溶性为：古尔胶和田菁胶 > 皂角豆胶和胡里豆胶 > 槐豆胶和决明子胶。

表 9-7　几种植物胶所含糖的配比

植物种类	半乳糖：甘露糖	植物种类	半乳糖：甘露糖
古尔胶和田菁胶	1：2	槐豆胶和决明子胶	1：8
皂角胶和胡里豆胶	1：4		

这些植物胶的分子结构基本上是由 β(1-4)苷键联结的 D-甘露糖为主链，侧链则通过 α(1-6)苷键联结。多为线形，也有球形或螺旋形。古尔胶的结构如图 9-10 所示。

聚糖的相对分子质量随植物种类不同而异，如古尔胶相对分子质量约为 22 万，长角豆胶约为 31 万，刺槐豆胶约为 7000。

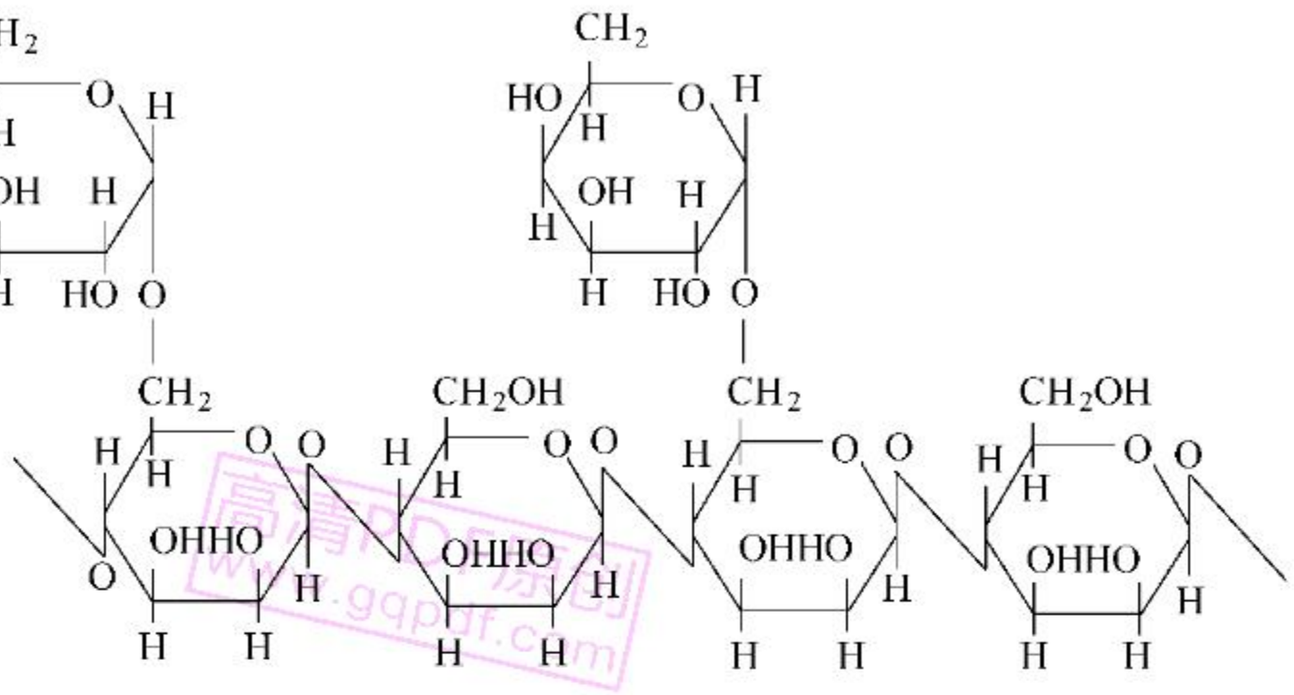


图 9-10　古尔胶的分子结构

半乳甘露聚糖一般都不溶于有机溶剂。它分子中有丰富的非离子型的羟基，对液态水有很大的亲和力。它能分散于冷水中，并吸收相当于本身体积数倍的水而膨润并发生水合作用，从而形成高黏度的胶质溶液。聚糖的水合速度和水合后的黏度，依植物种类而异。

黏度是评价聚糖类植物胶的重要指标，也是能否用于浆状炸药的选择依据。影响植物胶水合黏度的主要因素是：

（1）植物胶种子的成熟度、储存条件与时间长短有很大关系。成熟度高、储存时间短且条件适宜者其质量较好。

（2）胶液的浓度。浓度在 2% 以下时，黏度随浓度增高而升高，超过 3% 即呈胶冻状。比较各种植物胶的黏度时，一般采用 1% 作为标准浓度，并于 20℃ 和 80℃ 溶胀后测定。

（3）胶的分散程度。胶必须很好地分散于冷水中，如分散不好即形成一种“包胶盐”，它会阻止进一步的水合作用，导致黏度降低。所以使用时，必须将其在搅拌下分散于水中。

（4）水合温度和时间。水合作用需要一定的时间。图 9-11 为古尔胶的水合时间同黏度的关系。升高温度可加速水合过程，这是由于胶内未溶解的物质随温度升高而逐步溶解、卷曲的分子充分展开所致。尤其是分子中存在着的半乳糖侧链可以限制甘露糖链的自由旋转，更促使黏度增加。

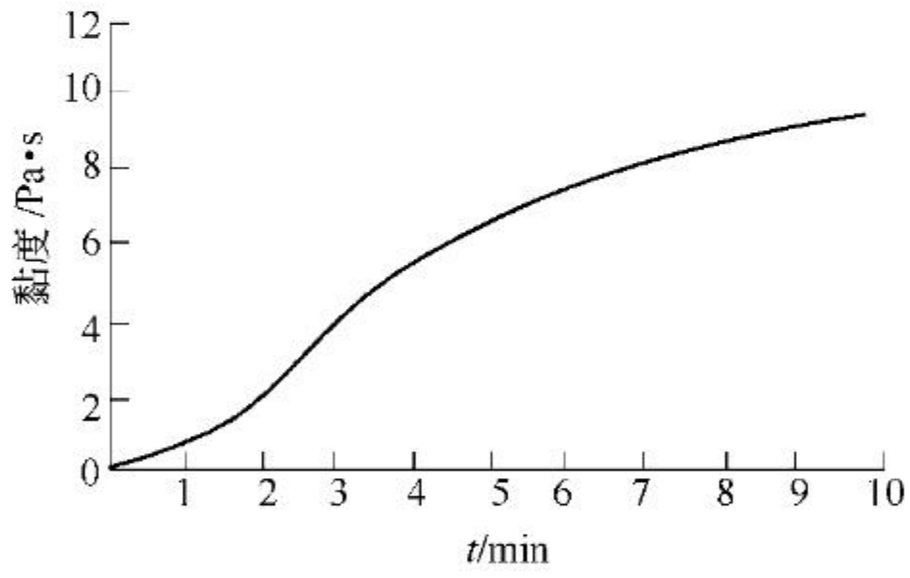


图 9-11　古尔胶黏度与水合时间的关系

（5）pH 值。植物胶在一定的 pH 值（4 ~ 10.5）下是稳定的，虽然胶体黏度随 pH 值而变，但胶凝潜力并不受 pH 值的影响。然而在强碱性条件下，黏度显著下降，有人认为这是因某些部分遭到破坏。由于 pH 值接近 3.5 时黏度最低（这时容易分散），而在 pH 值为 7 ~9 时黏度可达最高，所以使用时可先在 pH 值为 3.5 附近使胶良好分散，再调节到 pH 值为 8 ~9 即可较快地获得理想的黏度。必要时还可加热至 80℃ 。

（6）其他因素。某些微生物可以破坏植物胶而使其黏度下降，所以有时需加防腐剂，如苯甲酸。某些无机盐对水合速度或黏度有不利影响，如硫酸钠可阻止水合与抑制黏度增长，含量大时甚至可使胶沉淀，因此配胶用的水量应加以控制。

半乳甘露聚糖类的胶液属于典型的非牛顿流体，即黏度随剪切速度增高而降低。如古尔胶胶体在胶凝了的盐溶液里显示出触变性，即不改变温度，只单纯地借助机械搅拌，溶胶（Sol）和凝胶（Gel）就可互相可逆地转化。这是一种有利的特性。

半乳甘露聚糖是含有邻位顺式羟基的线性分子，连同它的有规则的半乳糖侧链，形成一种较强的氢键键合活性，与某些有机物或无机物能以氢键结合。所以它能与络合试剂中过渡金属离子起交联作用，形成三维网络，使体系呈凝胶结构。这种凝胶结构的黏度要比溶胶（或胶液）的黏度高几十倍乃至几百倍，并具有良好的抗水性能。

上述半乳甘露聚糖类植物胶的水合性质、触变性质及交联性质，直接关系着所制浆状炸药的各种性能。

9.3.4.3　常用的天然植物胶凝剂

A　古尔胶

古尔胶是现在国际市场上的王牌胶，对它的研究和应用已有 50 多年的历史，已有多个品种可供选用。

（1）天然产品。它是由种子内胚乳制成的淡灰色粉末，其中水溶性部分（占 85%）称为古尔蓝，它由 35% 的半乳糖和 63% 的甘露糖组成。把该粉末在冷水或热水中分散后即可制得胶体。这种产品主要用于造纸、食品、化妆品和医药。

（2）生物高分子型胶。它是借助于微生物转化制得的。即使在铬酸离子那样的交联剂存在下，也难以交联。然而它在大的 pH 值和温度范围内是安定的，用液体可燃剂时也能形成并保持细微的分散状态。

（3）快速水合的古尔胶衍生物。它可使水合速度提高，特别适合于以硝酸钙为氧化剂的浆状炸药。其衍生物的相对分子质量较低，一般只有 5 万 ~15 万。

（4）其他。还有含交联剂的自动络合的古尔胶；为了使水合速度减慢而含有酒石酸等物质的抑制性古尔胶；含有减少降解作用添加剂的稳定性古尔胶等。

B　田菁胶

田菁胶是由豆科植物田菁（又名涝豆、咸菁）的种子加工制得的。其化学组成与分子结构几乎同古尔胶一样，相对分子质量为 20.6 万。

田菁胶的水合过程与古尔胶也很近似，但在相同条件下田菁胶的黏度稍低。图 9-12 表示了用 0.35g 的田菁 1 号粉和古尔胶粉，分别与 100g 水在 30℃、50℃下进行水合，温度及时间对黏度的影响。

田菁胶在 pH 值为 5 ~7 时胶液稳定，3 ~5 时黏度最低，7 ~8 时黏度最高。使用中加热温度不宜超过 95℃，加热时间应控制在 1h 以内。

C　槐豆胶

槐豆胶全称为田槐豆内胚乳粉，取自槐树豆荚的种子。槐豆胶的化学式为 $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$，其中半乳糖约 16%，甘露糖约 81%，即半乳糖：甘露糖 = 1：5。

槐豆胶在常温和高温下均能很好地与水水合，形成黏稠的胶态溶液，尤其是在 80 ~100℃时，其

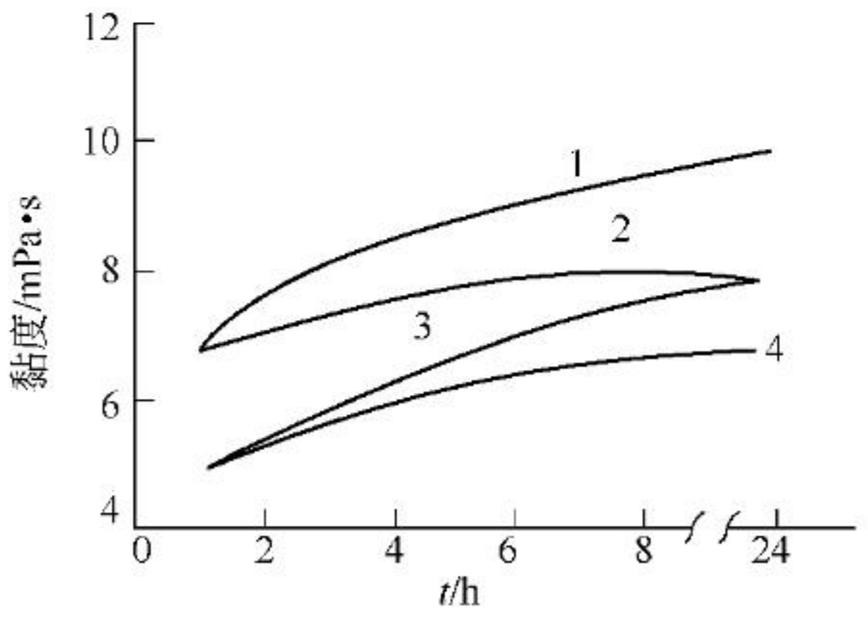


图 9-12　田菁胶和古尔胶水合过程的比较

1—30℃古尔胶粉；2—30℃田菁胶粉；3—50℃古尔胶粉；4—50℃田菁胶粉

黏性发挥得更好。把槐豆胶分散于水中加热煮沸制成不同浓度的胶态溶液，20℃下测得的黏度见表9-8。

表9-8　槐豆胶溶液黏度与浓度的关系

浓度/%	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
黏度/MPa·s	8.6	18.2	77.5	347.0	2430.0

槐豆胶的水合速度同样随温度升高而加快，在较高温度下制得的胶体有较高的黏度（表9-9），但若温度过高，或在高温下时间太长，会发生分子降解，使黏度降低以至破坏。

表9-9　不同温度下制备的槐豆胶溶液黏度

20℃下制备的槐豆胶溶液黏度/MPa·s	164
100℃下制备的槐豆胶溶液黏度/MPa·s	2430

高清PDF原创 www.ggpdf.com

例如，在制造浆状炸药时，于110℃以上持续时间超过2h，再加入交联剂就不能很好地发生交联作用，最后只能得到黏性很差、不易成形的物质。所以用槐豆胶胶凝的浆状炸药，在制造时，温度宜在80～100℃时配制胶态溶液。

D　聚丙烯酰胺

聚丙烯酰胺是一种线型高聚物。它以丙烯脂为主要原料，用硫酸催化水解、中和提纯，配制成含纯丙烯酰胺8%的水溶液，再加入聚合引发剂加热聚合而成。商品聚丙烯酰胺主要有两种：部分水解体（PHP）、未水解体（PAM）。浆状炸药中应用的是后者，通常为有效成分8% ±0.5%的水溶液（其余为水），商品名称为3号凝聚剂。

聚丙烯酰胺的化学式为$(CH_2CHCONH_2)_n$，相对分子质量为200万～600万，氧平衡 - 1.69g/g。由于分子中含有酰胺基，所以化学性质较活泼，能在酸、碱作用下发生水解。

酰胺基是亲水性基团，因而聚丙烯酰胺可溶于水。但它分子链长，在浓溶液中分子间会相互缔合而呈线团状，完全溶解前需经过溶胀，这就使整个溶解过程非常缓慢。为加速溶解，可用升温和搅拌的方法加强分子运动，破坏分子间的缔合。

3号凝聚剂在常温下与钠等碱性化合物生成聚丙烯酸钠，并增黏1～3倍。当用多价金属盐类交联后，内聚力极强，能延展成大面积的薄膜。这是它优于植物胶的重要特性。

9.3.5　交联剂

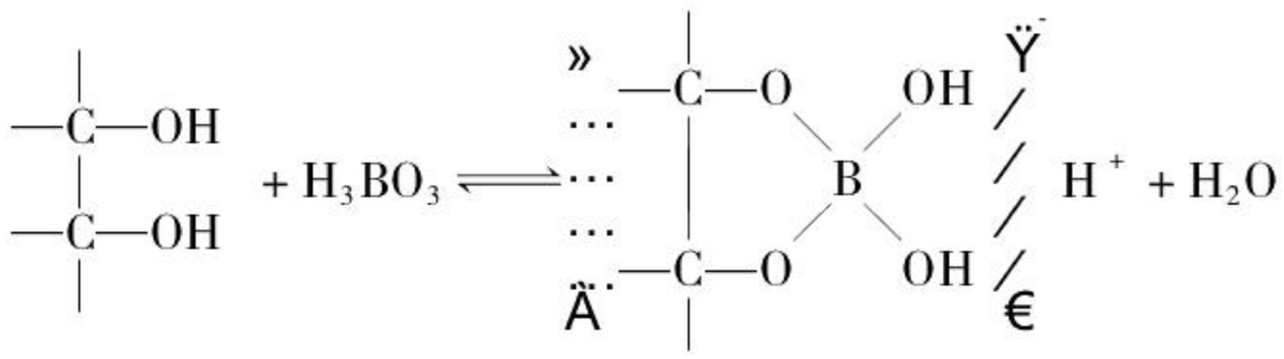
添加交联剂是为了使胶结剂分子中的基团相互键合，形成立体网状结构，大大提高浆状炸药的物理安定性。以古尔胶为胶结剂时，交联剂用量约为炸药总量的0.001%～0.3%。硼砂、碱金属（如钠、钾）的重铬酸盐、pH值为6～13的可溶性锑或铋化合物都可用作交联剂。

硼砂作交联剂时，作用过程如下：

（1）硼砂的水解

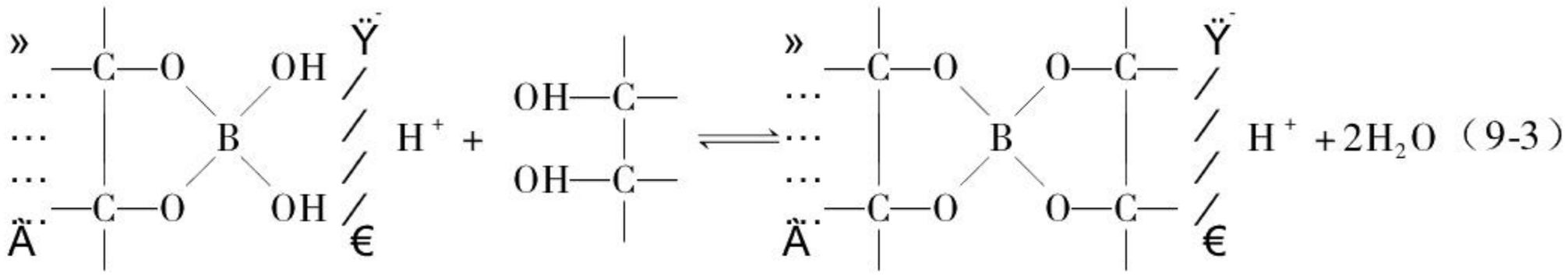
$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3 + 2NaOH \tag{9-1}$$

（2）硼砂的交联



（9-2）

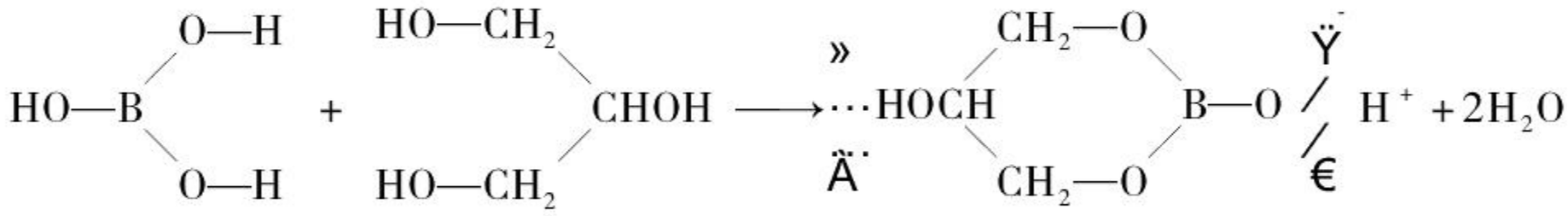
（3）交联的继续



（9-3）

硼酸盐对已水合和未水合的半乳甘露聚糖都可进行这种交联反应，并形成具有黏着性的凝胶。凝胶的形成和强度取决于酸碱度。对古尔胶而言，最佳 pH 值为 7.5 ~ 10.5。当 pH 值为 9 ~ 10 时，浓度为 0.25% 的古尔胶溶液用古尔胶质量的 20% 四硼酸钠交联，即可达 6Pa · s 的黏度。这种从胶液到凝胶的转变和触变性相似，是可逆的。即把 pH 值降到 7 以下，或通过加热，就可使凝胶液化。不过前一方法得到的是正常溶液，后一方法得到的是黏稠溶液。这是由于在碱性介质中，反应式（9-2）、反应式（9-3）移向右边；而当 pH 值小于 7 时，反应式（9-2）、反应式（9-3）移向左边，凝胶即液化。

硼酸化了的凝胶，还可因加入低相对分子质量的多元醇（如甘油或甘露醇）而液化。这可能是由于形成了诸如甘油-硼酸配合物的缘故。该配合物是中强酸，它按反应式(9-4)进行。



甘油硼酸配合物　　（9-4）

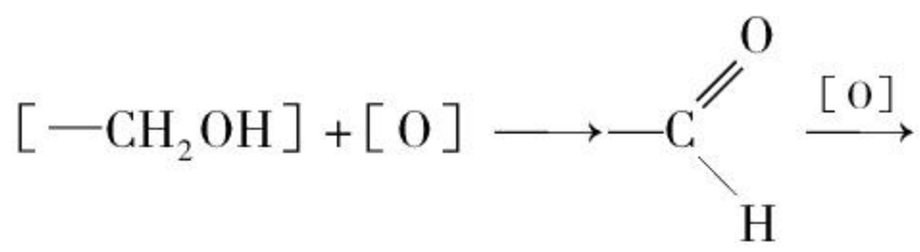
硼酸盐交联后的凝胶，如储存不善，则会因温度升高和水分蒸发、pH 值变化及电解质的影响或微生物的破坏而导致解黏变质。一般适于保存的 pH 值为 6 ~ 11。如果把 0.3% 的硼砂与 0.2% 的乌洛托品混合使用，交联效果能得到改善。

由于硼砂交联有上述缺点，现多用焦锑酸钾或重铬酸钾作为强氧化剂。

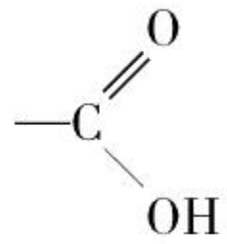
焦锑酸钾与田菁粉结构中半乳糖的羟基反应分以下三步进行：

第一步：

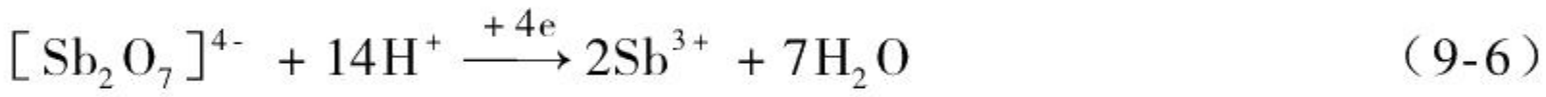
高清PDF原创
www.gqpdf.com



（9-5）

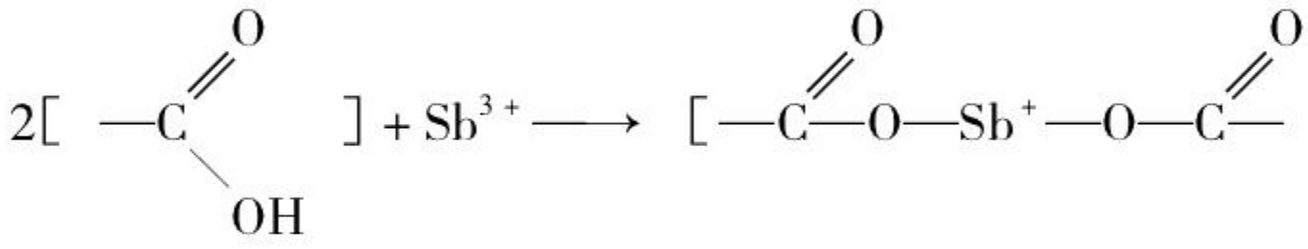


第二步：



（9-6）

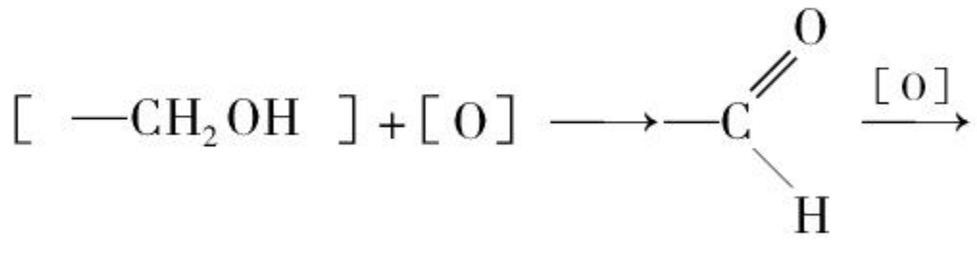
第三步：



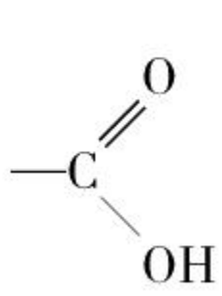
（9-7）

重铬酸钾与田菁粉结构中半乳糖的羟基反应分以下三步进行：

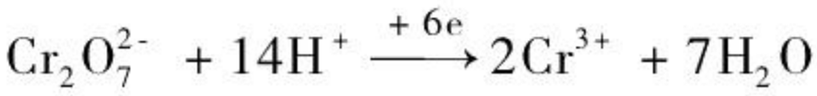
第一步：



（9-8）



第二步：



（9-9）

高清PDF原创
www.gqpdf.com

第三步：

$$2\text{—}\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}\text{—OH} + \text{Cr}^{3+} \longrightarrow \left[\text{—}\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}\text{—O—Cr}^{+}\text{—O—}\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}\text{—}\right] + 2\text{H}^{+} \qquad (9\text{-}10)$$

液相的 pH 值对此反应有很大影响。例如，此交联反应虽然开始较慢，但 5min 后就可以形成比硼砂交联要强的凝胶，然而这必须把 pH 值调至 6 ~7 才能使交联作用有效地进行。

研究表明，铬、铁、钛、锆化合物用作古尔胶的交联剂时，为了保持安定的凝胶结构，必须调整氧化剂溶液偏碱性。当醋酸氢氧化铬（$Cr(OH)_2Ac$）、三醋酸铬（$CrAc_3$）进行交联时，pH 值为 4.5 ~5.4 也可以制出性能优良的产品。

还有一种氧化还原型交联剂，它是通过氧化剂与还原剂的作用来实现交联的。氧化交联剂除重铬酸盐这样一些自身有交联能力的以外，还可用自身单独没有交联能力的过氧化氢等。还原交联剂是些自身没有交联能力的物质，如丹宁酸、酒石酸及其盐等。使用这些交联剂，可用较少量的胶结剂，不用调整 pH 值，就形成稳定好的凝胶。

半乳甘露聚糖类胶结剂的交联作用，主要发生在水合以后，这时胶结剂分子已充分展开，能更好地吸附。但水合需要一定时间，只有在完全水合后再投入交联剂才能收到良好的效果。否则，过早地交联会抑制水合。这在制药工艺中须予以恰当掌握。

9.3.6　密度调节剂

密度调节剂同前面乳化炸药的物理敏化方法基本相同，即浆状炸药和水胶炸药中通常采用膨胀珍珠岩或空心玻璃微球作为密度调节剂，而少用化学发泡敏化方法，这是由这种炸药的特性所决定的，因为化学发泡剂所产生的气泡大小和数量相对乳化炸药难以控制外，气泡的稳定性也是一个值得研究的课题。

9.3.7　其他添加剂

浆状炸药中除了基本组分外，为了某种特殊需要往往还加入其他一些添加剂。例如，为了使硝酸铵在低温下析晶时晶粒细小，且在晶粒内造成裂隙而加入结晶改性改良剂，像阴离子型的甲基萘磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠等，用量一般为全成分的 0.1% ~3%。为了

高清PDF原创 www.gqpdf.com

使胶体中的微小气泡稳定，加入0.1% ~0.3%的氟化蛋白。为了既能保证浆状炸药的安定性，又能保证泵送时的流动性而加入交联迟滞剂，对古尔胶、重铬酸盐体系可用金属草酸盐、柠檬酸、酒石酸等，用量约为全成分的0.002% ~0.1%，制药时应在投放交联剂前加入。使用油剂包覆过的胶，也可减慢交联速度。另外，还可用乙基己醇作消泡剂，用丙烯酰胺作耐酸稳定剂，用尿素作铝粉（防止被硝酸腐蚀）的安定剂。

9.4　浆状炸药和水胶炸药的组成、结构和性能

一些浆状炸药的组成和性能见表9-10，水胶炸药的组成和性能见表9-11。

表9-10　浆状炸药的组成和性能

浆状炸药名称		4号	5号	槐1号	N10号	铝10号	铝镁浆状炸药	白云聚1号
组成（质量分数）/%	硝酸铵	60.2	70.2~71.5	64~68	56	57	56.5	61.2
	硝酸钠			10	10	10		10
	水	16~20	11~17	14~15	12	13	15~17	4.99
	梯恩梯	17.5	5.0		10		黏米粉 3.5	10
	尿素	3.0			3.0	3.0	3.0	5
	硫黄			4	2.0	2.0	2.0	5
	亚硝酸钠		0.5~1.0	0.3~0.5	0.2	0.1	1.0	0.1
	其他	白芨 2.0	白芨 2.4~2.6	槐豆胶 0.6	田菁胶 0.8	田菁胶 0.8	白芨 3.0	聚丙烯酰胺 3.5
			表面活性剂 1	十二烷基苯磺酸钠 2.5	表面活性剂 3	表面活性剂 3	表面活性剂 3	磷酸（85%）0.09
			柴油 3~4	柴油 3.5	柴油 2.0	铝粉 10	铝镁合金 10	焦性没食子酸 0.02
			硼砂 1.4	混合交联剂 0.13~0.22	混合交联剂 1	交联剂 1.1	硼砂 2	重铬酸钾 0.1
性能	密度 /g·cm^{-3}	1.4~1.55	1.15~1.24	1.05~1.20	1.2~1.3	1.2~1.3	1.2~1.3	1.1~1.3
	爆速 /m·s^{-1}	4400~5600	4500~5600	3440~4100	4830	4462	4000~6000	4861~4953
	氧平衡/%	-5.44	-2.22~-5.46	+0.121	-4.87	+0.37	-6.79	≈0

表 9-11　水胶炸药的组成和性能

名　称		岩石型	二级煤矿型	三级煤矿型
组成（质量分数）/%	MMAN 溶液	32 ~ 40	30 ~ 35	28 ~ 32
	AN	32 ~ 38	26 ~ 30	28 ~ 32
	SN	14 ~ 18	14 ~ 18	14 ~ 18
	水	10 ~ 13	10 ~ 13	10 ~ 13
	胶凝剂	1 ~ 1.5	1 ~ 1.5	1 ~ 1.5
	交联剂	0.2 ~ 0.4	0.2 ~ 0.4	0.2 ~ 0.4
	铝粉	2 ~ 4	1 ~ 3	
	消焰剂		5 ~ 8	12 ~ 16
	添加剂	0.1	0.1	0.1
性　能	爆速/m · s^{-1}	≥4000	≥3600	≥3000
	猛度/mm	≥12	≥10	≥10
	威力/mL	≥260	≥200	≥180

浆状炸药的性能不仅决定于配方，而且在很大程度上受工艺过程的影响。制备时一般要经历以下几个过程：

（1）配制氧化剂溶液。即把氧化剂在 60 ~ 80℃ 下溶解于水中，并注意保持较高温度，防止析晶。

（2）加入敏化剂和胶凝剂。由于梯恩梯、铝粉等不溶于水，为使其悬浮往往同时加入胶凝剂。根据对黏度的要求，胶凝剂可一次加入，也可分两次加入。

（3）加入交联剂。交联剂的投放时机很重要，过早会抑制胶凝剂充分水合，或使体系太黏稠不利于各组分充分分散混合；过迟会造成固体颗粒沉淀。

（4）整个混制过程应注意保持必要的温度并充分搅拌。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

浆状炸药和水胶炸药主要由固相（不溶或微溶的固体颗粒）、液相（无机氧化剂等可溶性组分的水溶液）、气相（呈微小气泡）三相构成。在这个三相混合体系中，以无机氧化剂等可溶性组分的水溶液为连续介质，而不溶和未溶的固体颗粒以及微小气泡均匀分散于介质中。依靠凝胶体使整个炸药具有非牛顿型的水凝胶特性。连续凝胶由亲水性胶体（如田菁胶、古尔胶）连同约3～5倍的结合水或6～15倍的吸收水和交联剂（如硼酸盐离子）等所组成，悬浮的固体粒子和气泡被具有体型网状结构的凝胶所包覆，各相组分相对被固定。其微观结构示意图见图9-13。

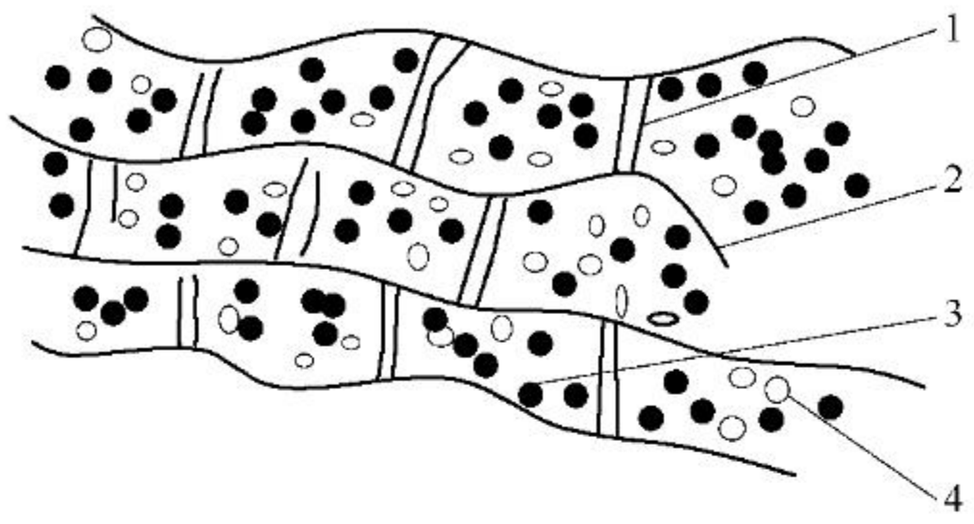


图9-13　浆状炸药和水胶炸药模型

1—架桥（交联剂）形成体型网状结构；2—高分子主链（胶结剂）溶胀水合；3—未溶解的氧化剂盐类、敏化剂（固体组分）；4—微气泡

9.5　浆状炸药和水胶炸药的制造

浆状炸药的性能不仅决定于配方，而且在很大程度上受工艺过程的影响。制备时一般要经历以下几个过程：

（1）配制氧化剂溶液。即把氧化剂在60～80℃下溶解于水中，并注意保持较高温度，防止析晶。

（2）加入敏化剂和胶凝剂。由于梯恩梯、铝粉等不溶于水，为使其悬浮往往同时加入胶凝剂。根据对黏度的要求，胶凝剂可一次加入，也可分两次加入。

（3）加入交联剂。交联剂的投放时机很重要，过早会抑制胶凝剂充分水合，或使体系太黏稠不利于各组分充分分散混合；过迟会造成固体颗粒沉淀。

（4）整个混制过程应注意保持必要的温度并充分搅拌。

9.5.1　槐1号无梯浆状炸药的制造

9.5.1.1　生产工艺

由表9-10可见，槐1号浆状炸药配方需配制如下物料：

（1）配制槐豆胶-硝酸钠混合物。槐豆胶以硝酸钠粉粒为分散载体，混合后待用，同时也可混入少量硝酸铵。

（2）配制干料。干料组成为硝酸钠：硫 = 5∶4（全成分的质量分数）。配制时可在碾混机中进行，每次150～300kg。先投硝酸钠，再投硫黄粉，一般碾混20～40min即可达到所要求的粒度与均匀性。整个过程的温度不高于40℃。

（3）配制混合交联剂溶液。混合交联剂比单一交联剂具有交联均匀、交联速度适中等

优点。配制时按重铬酸钾/硼砂/水 = 1/2.4/28 的比例投于配制槽中，搅拌并加热至 70℃，使之溶解成透明的橘红色溶液。用量为 700kg 浆状炸药中投入此溶液 7 ~ 10.5kg（冬季取上限，夏季取下限）。

（4）混药。把计量好的水盛于溶解机中，开动搅拌和破碎机，硝酸铵经破碎后由螺旋加料器送入溶解机中溶解。当加入 2/3 硝酸铵时，加入槐豆胶-硝酸钠混合物，搅拌均匀，再加入剩余的硝酸铵。升温，约经 60 ~ 70min，混合物达 95 ~ 105℃时，即可放至盛药锅中。

盛药锅接料时开动搅拌，待物料温度降至 95℃便加入柴油。80℃时加入阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠，它具有乳化分散和阻止析晶硝酸铵颗粒长大的作用，从而改善产品流动塑性。70 ~ 75℃时加入干料，接着加入发泡剂亚硝酸钠。58 ~ 60℃时加入混合交联剂，继续搅拌一定时间后即可。

（5）凉药及包装。混制好的产品放入铝质凉药槽中继续降温。为缩短降温时间，可少许翻动料斗。当降温至 40℃左右时，把产品经计量漏斗装入袋内，然后入库。

9.5.1.2　工艺讨论

A　加入槐豆胶的方式及影响

槐豆胶在 80 ~ 100℃时，胶液黏度比常温下大 10 多倍，故在较高温度下配制较为有利。把槐豆胶均匀分散到部分硝酸钠与少量硝酸铵中并在 40℃左右加入，可避免成团、结块。在溶解机中加热温度过高（如高于 105℃）、时间过长（多于 1h）会影响胶凝质量。

B　干料的作用

干料对于胶体的稳定性、产生敏化气泡均有较大影响。必要时也可以把部分硝酸铵碾碎以干料形式加入，这对于改善析晶状况、提高冬季产品的感度与流动塑性是有益的。

硫黄为过 200 目筛的细粉末，容易结团，故同硝酸钠等干料碾混，使之较易均匀分散。

C　水的影响

此产品含硝酸铵较多，水量对析晶的影响较大，应根据季节变化调整水的投入量。一般夏季为 8% ~ 9%，冬季为 12% ~ 14% 为宜。因为气温高时减少投水量不致引起严重析晶，同时可提高交联速度，制得的凝胶结构紧密，能有效地控制胶体稳定性。气温低时增加水量，延缓交联速度，可保证胶体的塑性。

D　交联速度的影响与控制

交联速度是指制药过程中，从投入混合交联剂到形成具有一定黏性和拉力的凝胶所需要的时间。完成交联时的温度称为成胶温度。夏季制药时，为了减少投水量和适当增加交联剂，交联时间 3 ~ 5min，成胶温度约 60℃，所得胶体可在 40 ~ 45℃时装袋，储存一个月左右仍保持柔软，无渗油和离析现象，在无约束条件下仍不失去爆炸性能。冬季制药时，增大投水量，减少交联剂，有时还增加十二烷基苯磺酸钠的含量，可延缓交联时间长达 20 ~ 30min，成胶温度低于 40 ~ 45℃，在 32 ~ 35℃装袋，成品柔软，并具有一定的耐低温性能。

E　敏化气泡与炸药密度的控制

调整亚硝酸钠加入量可以控制炸药密度，一般以 1.05 ~ 1.25g/cm^3 为宜。亚硝酸钠加入量同气温有关，不同温度下适宜的加入量见表 9-12。

表 9-12　亚硝酸钠用量和气温的关系

气温/℃	35～25	25～15	15～0
亚硝酸钠用量/%	0.15～0.30	0.30～0.40	0.40～0.60

9.5.2　二级煤矿许用水胶炸药的制造

二级煤矿许用水胶炸药是美国杜邦公司发明的一种新型水胶炸药系列。它的显著特点是采用水溶性的硝酸甲胺作敏化剂和可燃剂，以大理石粉为消焰剂，同时辅以铝粉、气泡敏化，从而大大改善了产品的性能。

9.5.2.1　主要成分

二级煤矿许用水胶炸药的主要成分如下：

（1）氧化剂。通常用硝酸铵和硝酸钠。制药时一部分硝酸铵制成 75% ±0.5% 的水溶液，pH 值为 4.5 ±0.25；另一部分直接以固体形式加入，它们可以是粉状硝酸铵或多孔粒状硝酸铵。而硝酸钠则与胶凝剂预混后加入，其目的是防止胶凝剂单独加入难以分散形成“包胶盐”。

（2）可燃剂。硝酸甲胺为主要敏化剂型可燃剂，它在水胶炸药中的含量达 30%～35%，可根据对威力、感度的要求而变动。使用时常为 86% 的水溶液。

（3）铝粉。所用铝粉通常有三种：

1）雾化铝，活性高于 91.4%，为细小的球状颗粒，过 325 目筛的达 25%～50%，堆积密度 1.2g/cm^3，主要用作高能可燃剂。

2）为了防止粉尘飞扬而经过表面处理的除尘铝粉，它既是高能可燃剂，又可改善产品的低温性能。

3）鳞片状球磨铝粉，活性在 98.5% 以上，堆积密度 0.32～0.48g/cm^3，比表面积大，经过处理，主要用以改善炸药感度。

（4）胶凝剂和交联剂。胶凝剂为田菁胶，先与硝酸钠预混后加入，交联剂为重铬酸盐溶液。

（5）消焰剂。将大理石经过粉碎过 40 目筛，即可为水胶炸药的消焰剂。

（6）为了获得良好的威力和感度，特别是在低温、高压下，还加入一定量的玻璃微珠（直径 30～60μm）、膨胀珍珠岩或名为氟化蛋白的泡沫稳定剂等。

9.5.2.2　水胶炸药的混制及包装

二级煤矿许用水胶炸药按图 9-14 的流程进行混制及包装。

首先把 86% 的硝酸甲胺溶液用橡胶隔膜泵送入不锈钢混药机中。混药机装有可调速和调向的搅拌器。再自硝酸铵溶解槽加入 75% 的硝酸铵水溶液。然后加入粉碎好的干料。硝酸钠与田菁胶以 10∶1 的质量比事先混好，使田菁胶附着在硝酸钠表面，干硝酸铵、铝粉、大理石粉等也在此过程中加入。最后加入其他添加剂和交联剂。整个过程应充分搅拌。

交联剂加入后即开始交联反应。这时炸药还有较好的流动性，经过中间贮槽用特制的泵运至装药机，装入塑料薄膜中，每隔一定长度（150～400mm）用金属丝扎口并切断成单个药卷。由于混合中加入了交联剂，因而从混合到包装须在 2～3h 内完成，否则炸药失去流动性后就不能泵送和包装了。包装后交联反应继续进行，全部交联过程需要 24h 才能完成。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

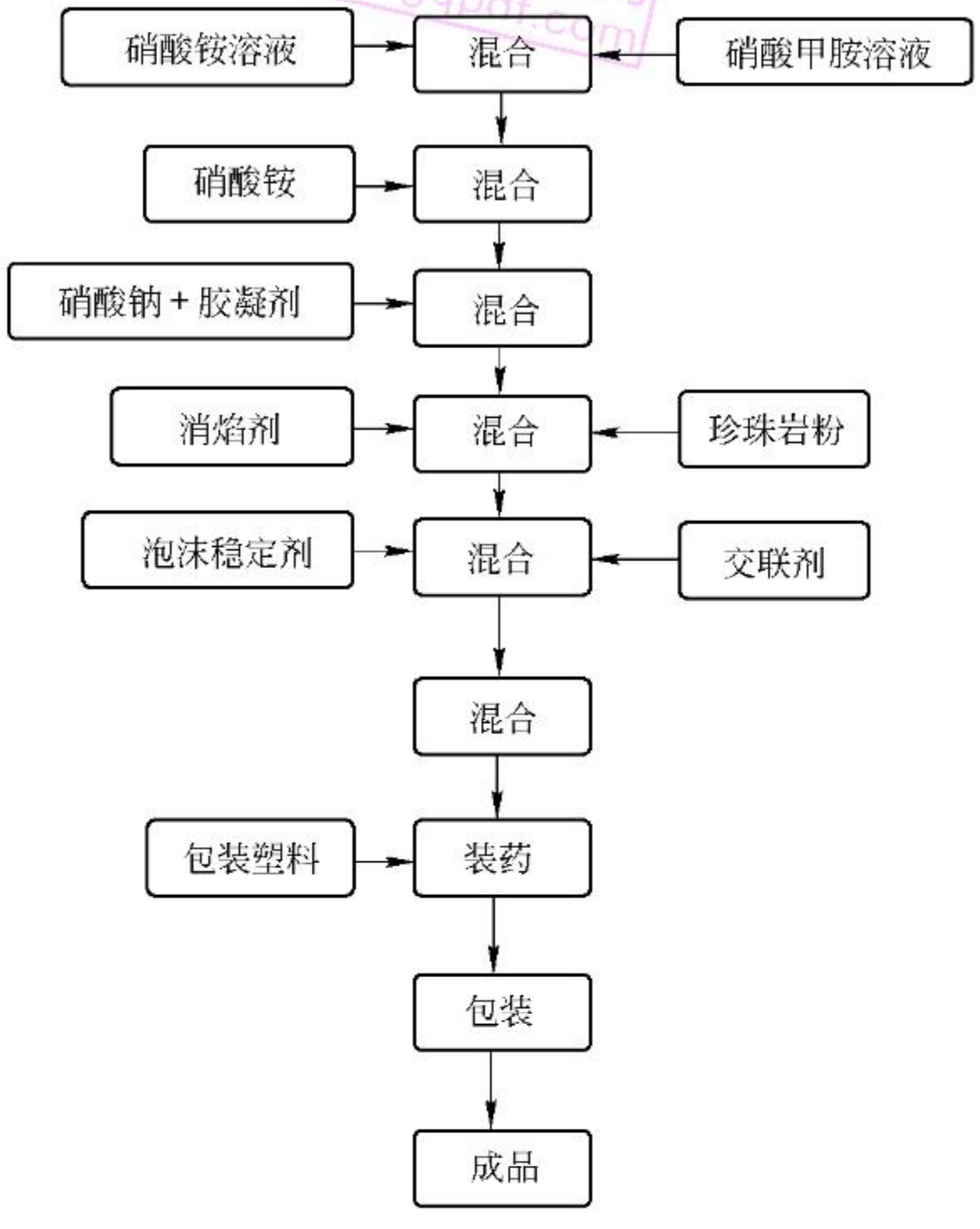


图 9-14　二级煤矿许用水胶炸药生产工艺流程

对于用槽车运送、直接向炮孔内装药的产品，要用快速交联剂，要求在现场向炮孔中注入炸药时加入，交联时间只约 1 ~ 2min。

10 现场混装炸药与技术

近年来，随着中深孔爆破技术的发展，以现场混装车为主要生产方式的多孔粒状铵油炸药和散装乳化炸药（基质）是世界工业炸药发展的主流，炸药不具有雷管感度，炸药的生产和装药安全可靠，炸药生产的本质安全性大大提高。在发达国家，这种炸药（或称为爆破剂）已经占工程爆破炸药用量的80%以上。

集多种功能于一身的机电一体化高科技产品——炸药混装车，可谓移动式微型高效炸药加工厂。炸药混装车的出现，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、装药三者同时在施工现场进行。中间省略了炸药的储存和运输阶段，而是现制现用，混制之前现场储存的都是原材料或半成品，因而安全性显著提高，且对炸药的储存稳定性要求也大大降低。而且机械化、自动化程度高，显著提高生产效率，减少工人劳动强度，降低爆破作业成本。还能够优化爆破设计，减少环境污染，节约基建投资。不仅如此，还可在装药过程中，连续地或不连续地一边钻孔一边装药（即预装药），这可以减少混装炸药车台数，合理安排工人，避免炮孔堵塞，从而获得更好的经济效益。混装炸药车以及预装药技术的应用，是爆破工程的重大技术进步。本章根据混装炸药车的发展历程，依次介绍铵油炸药、浆状炸药、乳化炸药、乳化粒状炸药或重铵油炸药（多功能）混装车。

10.1 现场混装铵油炸药与技术

10.1.1 概述

粉状铵油炸药装药车，因存在返药粉量大，劳动强度大等问题，未能推广应用。随着多孔粒状铵油炸药在露天矿山的推广应用，使得装药机械化发展到爆破现场混装炸药的新阶段。粒状铵油炸药混装车是较早推广应用的现场机械化装药技术。该生产技术由地面站设施和铵油炸药混装车两部分组成。地面站是原材料的储料与加料场所，由多孔粒状硝酸铵仓库、柴油储罐、加料塔及其附属设施（避雷设施、消防设施、化验室）组成。铵油炸药混装车是原材料运输与现场混制炸药的设备。需加料时，将多孔粒状硝酸铵运至加料塔，经人工去袋、过筛后，多孔粒状硝酸铵自动流入铵油炸药车的加料仓内，再将柴油从柴油储罐经柴油泵和输油胶管加入铵油炸药车上的柴油箱内，即完成上料过程。

由于只需要多孔粒状硝酸铵与柴油两种原材料，不需要半成品的制备，因此工艺相对简单、成本大大下降。节省了大笔的地面站建设资金，一般情况下相对于乳化炸药现场混装地面站的建设投资下降30%～40%，直接成本下降15%～20%。具有投资小，回收快，工艺简单，成本低廉等特点，在中、小型矿山采掘和水电工程中有着更高的应用价值。

早在20世纪60年代，马鞍山矿山研究院、山西长治矿山机械厂研制成功YC-2型、

BC-8 型和 BC-15 型铵油炸药装药车。马鞍山矿山研究院与江苏常州冶金机械厂等单位于 1980 年研制成南芬 18t 粒状铵油炸药混装车，1985 年研制成 GBC-8 型混装车及配套的上料装置，使粒状铵油炸药混装车达到生产使用水平，相继又研制了 HYC-10 型和 HYC-12 型混装车。这些混装车结构基本相同，由输送系统、喷油系统、气路系统、计量操纵系统和动力传动系统等组成，所有系统均置于汽车底盘上。输送系统包括料箱、输料螺旋、星形阀等，其动力来源于汽车发动机，经传动系统驱动各运动部件。料箱内粒状硝酸铵经输料螺旋输入星形阀，实现容积计量。硝酸铵由星形阀排出后被压气吸入混合室与喷入的柴油按比例混合成炸药，然后被压气经输送胶管吹入炮孔。喷油系统包括：油泵、油箱、换向阀、溢流阀、油管及喷嘴等。用变量叶片泵，使得输油量可调，一经调定，其输油量基本与转速成正比，而油泵与星形阀转子均由机械传动系统带动，因此两者的转速保证成严格恒定的比例关系，使喷油量与硝酸铵排量成恒定的配比，保证混制的炸药质量稳定、爆力正常，以满足爆破工艺的要求。主要技术参数见表 10-1。这些混装车分别在南芬铁矿、水厂铁矿和齐大山铁矿投产使用。

表 10-1　粒状铵油炸药混装车技术参数表

设 备 型 号	南芬 18t	GBC-8	HYC-10	HYC-12
载重量/t	18	8	10	12
装药效率/kg·min^{-1}	370	240/480	240/480	240/480
输药气压/kg·cm^{-2}	1.5 ~ 2	1.5 ~ 2	1.5 ~ 2	1.5 ~ 2
铵油配比	94 : 6	94 : 6	94 : 6	94 : 6
星形阀转速/r·min^{-1}	12.5	16	18	18
计量误差/%	<5	<5	<5	<5
半导电胶管规格（直径×长度）/mm×mm	76×9000	76×9000	76×7000	76×7000
混装车空载质量/t	—	13.7	13.4	14
外形尺寸（长×宽×高）/mm×mm×mm	9000×2520×3340	9000×2520×3340	9660×2650×3340	8768×2515×3314

高清PDF原创 www.ddpdf.com

为简化混装车结构、节省能耗，在压气式混装车基础上又开发了螺旋式混装车。江苏兴化矿山机械总厂与江西南昌矿山机械研究所等单位合作，引进美国 Amerind Mackissic 公司的粒状铵油炸药混装车，进行消化、吸收和国产化设计，研制成功 BC-7 型螺旋式混装车，它由汽车底盘、贮料箱、柴油箱、输药螺旋、转载螺旋、装药螺旋和计数器等主要部分构成。悬臂式装药螺旋和软管等可以在水平面内绕转的立螺旋轴线旋转，并可绕立螺旋上端上下摆动一定角度以便对准炮孔。装药时硝酸铵经贮料箱底部的螺旋输入转载用的立螺旋，再进入装药用的悬臂螺旋，在后面螺旋的进口处通过喷嘴，按比例要求喷入柴油，与硝酸铵均匀混成炸药，由装药螺旋及软管送入炮孔。该车装药量 7t，装药效率 240kg/min，计量误差小于 5%。使用情况表明：比压气式混装车能耗少，一般较同规格混装车少 50% ~60%；结构简单，制造容易，不易发生故障；螺旋输药，静电量甚小，使用电雷管不会构成危险。但装药容量小，不易满足露天矿爆破量大的需要。

10.1.2　BC 系列粒状铵油炸药混装车

10.1.2.1　BC 型铵油炸药混装车的结构和工作原理

A　工作原理和性能参数

该系列车的总体结构如图 10-1 所示，总体上是由汽车底盘和工作机构两个部分组成，其中工作机构由贮药容器、螺旋输送系统、液压驱动系统、燃油系统、自动计量系统及附件组成。炸药的混制和输送均由螺旋输送系统完成。底部螺旋 3 将料箱 7 内的多孔粒状硝酸铵输入竖直螺旋 4；燃料油箱 8 内的轻柴油由燃油泵泵入竖直螺旋 4。多孔粒状硝酸铵和轻柴油在竖直螺旋 4 内充分混合，成为成品炸药，然后进入顶部螺旋 6；顶部螺旋 6 在垂直面内可以在 - 15° ~60°的范围内仰俯一定角度，并绕竖直螺旋 4 轴线回转 345°。以便于输药软管 9 的安装、拆卸和对准炮孔孔位；混合后的成品炸药从顶部螺旋 6 输出，经输药软管 9 进入炮孔。在底部螺旋 3 的轴端安装了起计量作用的传感器 1。

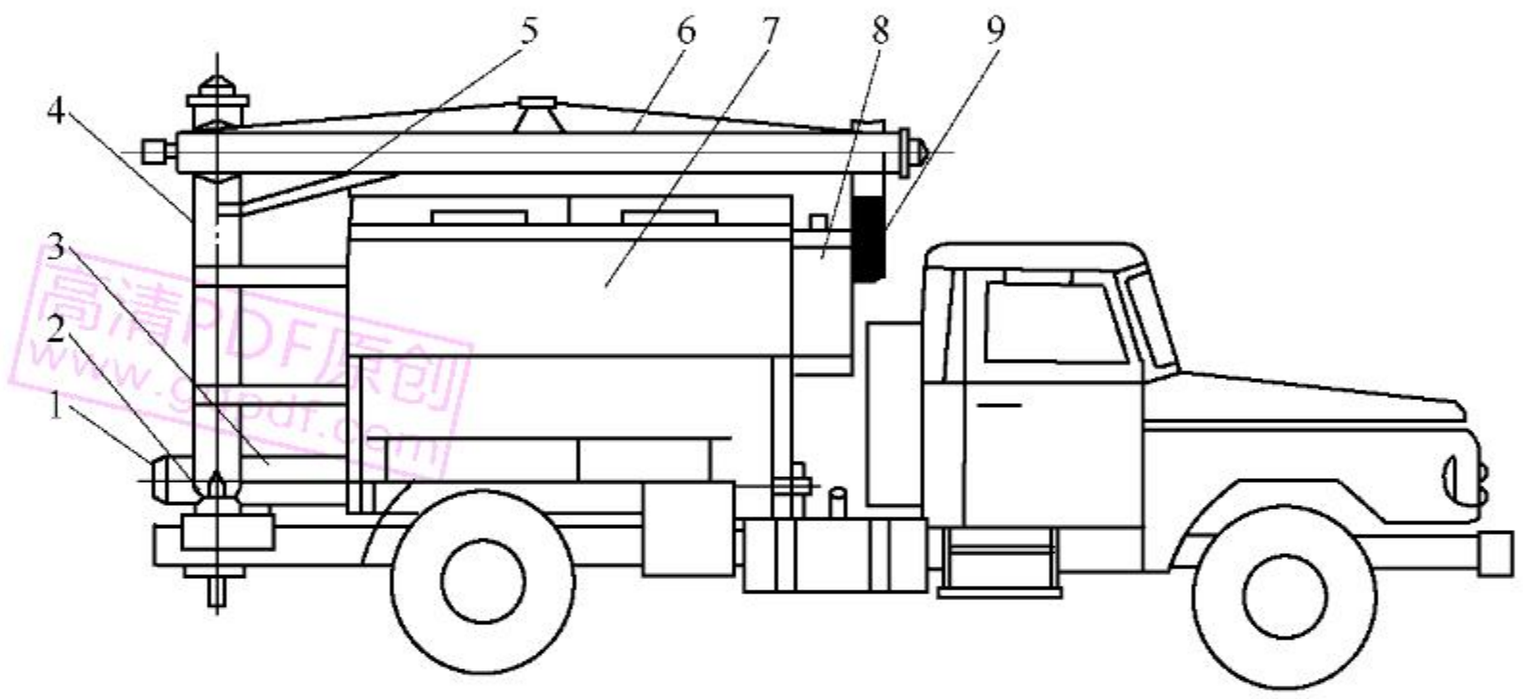


图 10-1　BC 型铵油炸药混装车结构示意图

1—传感器；2—液压控制阀；3—底部螺旋；4—竖直螺旋；5—顶部螺旋举升油缸；6—顶部螺旋；7—多孔粒状硝酸铵料箱；8—燃料油箱；9—输药软管

BC 系列粒状铵油炸药装药车的主要技术性能参数见表 10-2，适用 100mm 以上的炮孔，残水深 250mm 以下；原料基本上是多孔粒状硝酸铵和轻柴油两种，其中 BC-7 型的原料还包括铝粉。BC-4 型适合小型露天矿山机械化装药。该系列车具有功率大、爬坡能力强、越野性能好等特点。

表 10-2　BC 系列装药车的主要技术性能参数

型　号	BC-4 型	BC-7 型	BC-12 型
装药量/t	4	7	12
柴油含量/%	4.5 ~6.0	4.5 ~6.0	4.5 ~6.0
装药速率/kg·min^{-1}	≥150	≥240	≥400
计量误差/%	≤ ±5	≤ ±5	≤ ±4
机械臂回转范围	345°	345°	345°
机械臂工作半径/m	5	5 ~7.2	5.5 ±1.5
汽车底盘	解放 CA1090，P =90kW	东方红 665FⅡ，P =135kW	红岩 CQ30.290/B38/6 ×4，P =206kW
外形尺寸/mm × mm × mm	7250 ×2500 ×3400	8350 ×2500 ×3620	9800 ×2500 ×3600

B　炸药制备系统和装药控制系统

BC 型铵油炸药混装车的工作机构可分为炸药制备系统和装药控制系统两大部分。炸药制备系统结构和装药控制系统原理分别如图 10-2、图 10-3 所示。

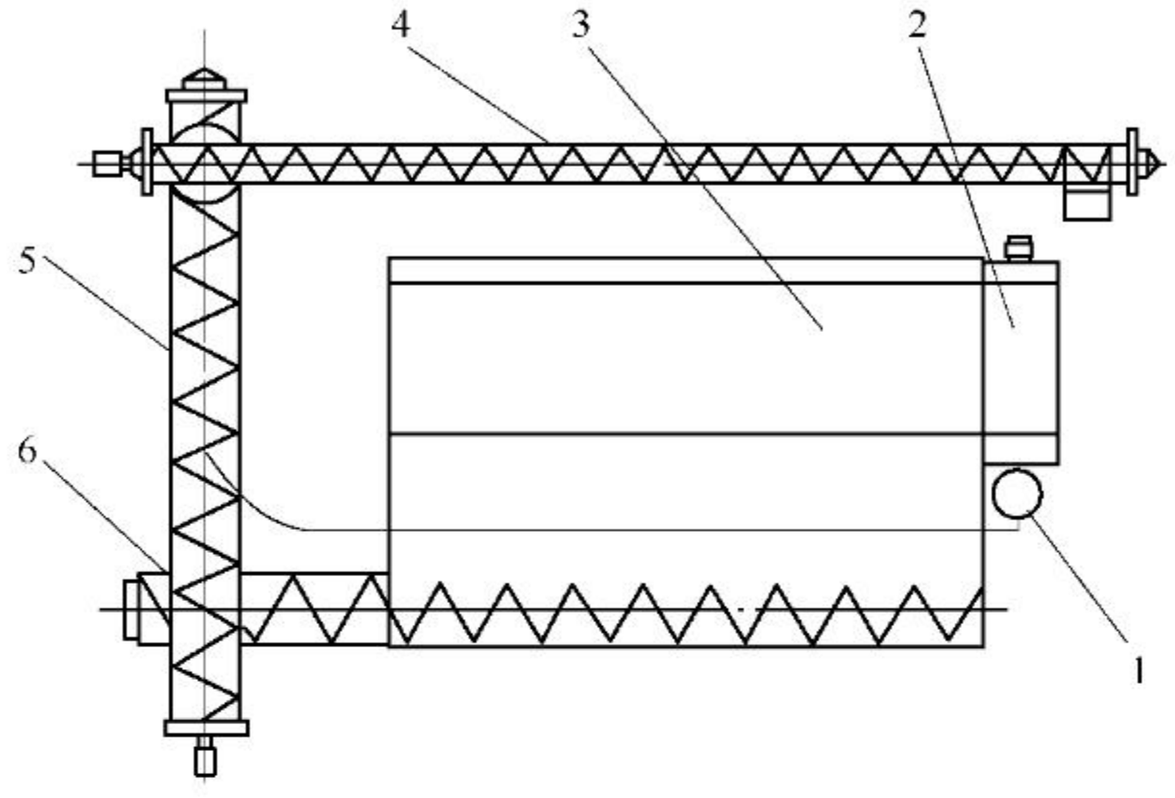


图 10-2　炸药制备系统结构示意图

1—燃油泵；2—燃料油箱；3—多孔粒状硝酸铵料箱；4—顶部螺旋；5—竖直螺旋；6—底部螺旋

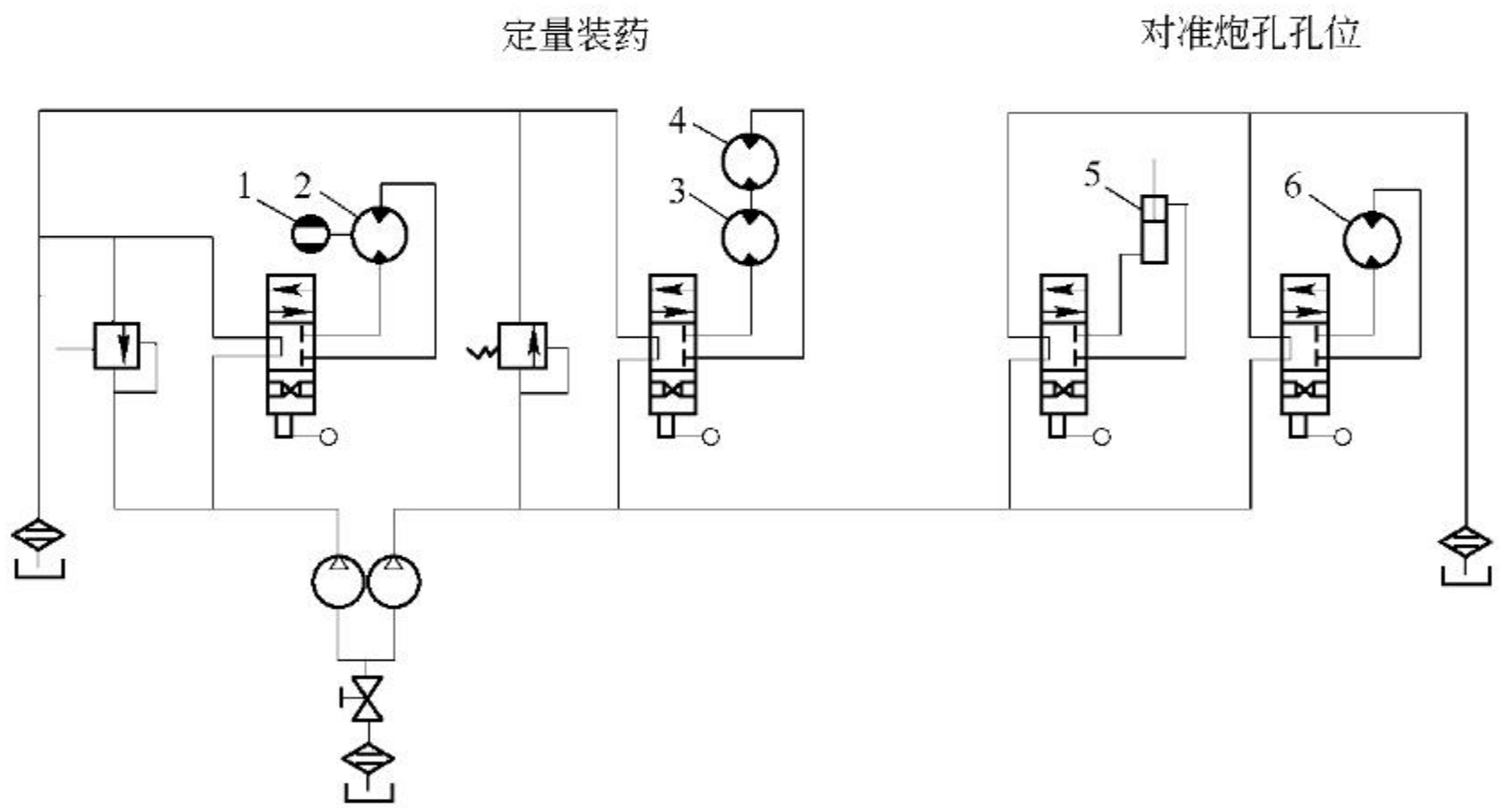


图 10-3　BC 型铵油炸药混装车液压系统原理图

1—燃油泵；2—底部螺旋驱动马达；3—竖直螺旋驱动马达；4—顶部螺旋驱动马达；5—顶部螺旋仰俯油缸；6—竖直螺旋旋转马达

炸药的混制和输送均由螺旋输送系统完成（图 10-2）。底部螺旋 6 将料箱 3 内的多孔粒状硝酸铵输入竖直螺旋 5。同时，燃油泵 1 将燃料油箱 2 内的轻柴油同步泵入竖直螺旋 5，多孔粒状硝酸铵和轻柴油在竖直螺旋 5 内一边充分混合，成为成品炸药，一边向顶部螺旋 4 输送，最后由顶部螺旋 4 输出。

装药控制系统具有对准炮孔孔位和定量装药两个功能，均为液压控制。该液压系统采用开式循环，双泵供油并分别通过多路换向阀来控制所有动作系统，这样可做到操纵控制集中，安全可靠。该系统的工作压力为 12MPa，属中低压范围，所有液压元件均在国内选

配。主要由顶部螺旋马达、定位油缸、螺旋马达等基本回路组成。顶部螺旋马达主要为了使顶部螺旋输药口准确定位在炮孔的上方，以便把混制好的炸药输送到炮孔中；定位油缸主要是为了支承顶部螺旋，并为其准确定位提供保证，其回落依靠顶部螺旋自身的重量；底部螺旋马达驱动底部螺旋将药箱中的硝酸铵源源不断地输送到垂直螺旋、顶部螺旋中去。对准炮孔孔位由顶部螺旋在垂直面内的仰俯和绕竖直螺旋中心回转两个动作来实现。装药车一次定位可以向以竖直螺旋为中心，最大半径 $R=6\sim8$m，最小半径 $r=2.5\sim3$m 的环形区域里的所有炮孔装填炸药。

装药定量控制的工作原理见图 10-4。底部螺旋的轴端装有一个凸轮，底部螺旋每转一圈敲击一次行程开关，发出一个脉冲信号，机械计数器跳一个字。当计数器示数到达预定值时，手动断开底部螺旋液压马达，停止混制炸药。装药计量控制原理是：将预定装药量通过底部螺旋每转排量转化成底部螺旋转速，然后通过控制底部螺旋转速来控制装药量。

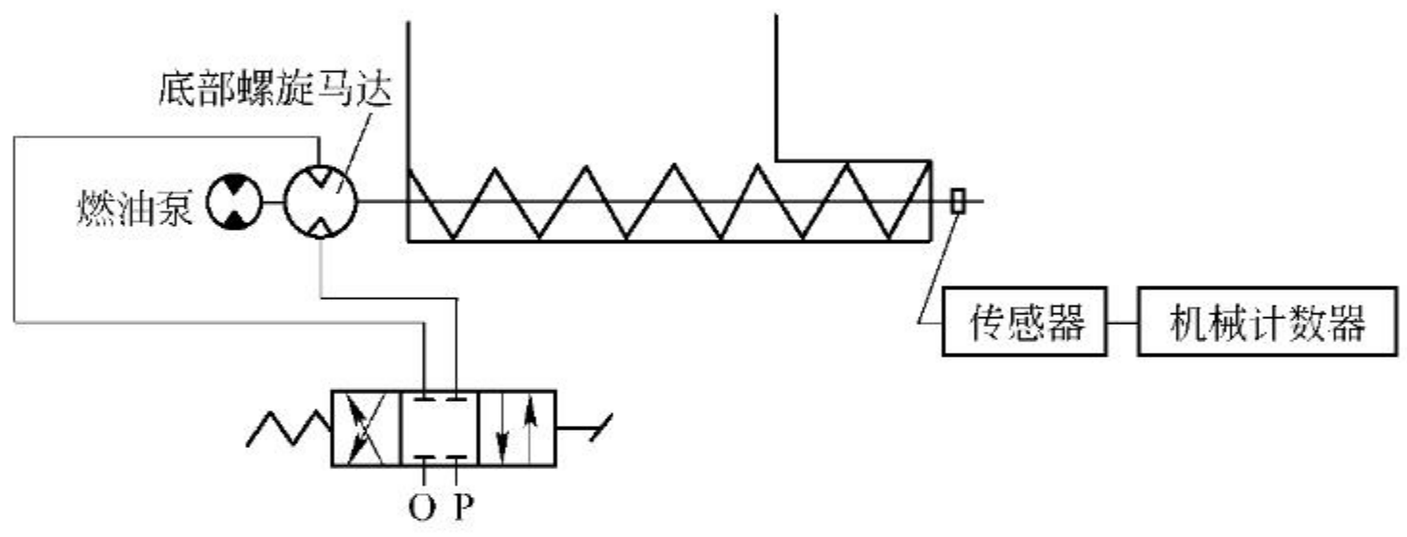


图 10-4　装药定量控制工作原理

C　装药控制系统的改进

上述装药计量控制方式具有结构简单、工作可靠等优点。但是，底部螺旋每转排量也有波动；计量单元太大，即底部螺旋的每转排量数值较大，计数器多跳或少跳一个字，就会带来较大误差；计量准确度随着操作人员的素质和反应速度不同而有较大波动等缺陷，使单孔装药量的误差较难控制。在实际装药操作中，还有装药量显示不直观、读数操作不方便、换算麻烦等问题。例如，受每批多孔粒状硝酸铵的密度差异的影响，底部螺旋的每转排量需要经常标定，经常确认或更换换算系数，而这项工作是很麻烦的，对于提高工作的效率不利。

针对上述装药控制系统的缺陷和存在的问题，对之主要进行了两个方面的改进，即采用了微机定量装药控制系统和采用了新的液压系统。

改进后的装药控制系统为采用微机控制的智能化计量控制系统，其工作原理如图 10-5 所示。在底部螺旋轴的端部安装一个磁电感应传感器（霍尔元件）。随着底部螺旋的转动同步送出脉冲信号。电脉冲信号接入控制仪的中央处理器（CPU），经处理后，控制仪自动显示单孔装药量和累计装药量，并通过电磁换向阀控制螺旋输送系统，当到达预定装药量时，自动控制停止装药。控制仪留有打印接口，可以打印装药数据。

增加底部螺旋每转送出的脉冲数量，细化装药计量单元，即把计量单元由底部螺旋的每转排量细分为 1/2、1/4 或 1/8 转排量，可以大大提高计量精度。避免人工操作的不确

高清PDF原创
www.gopdf.com

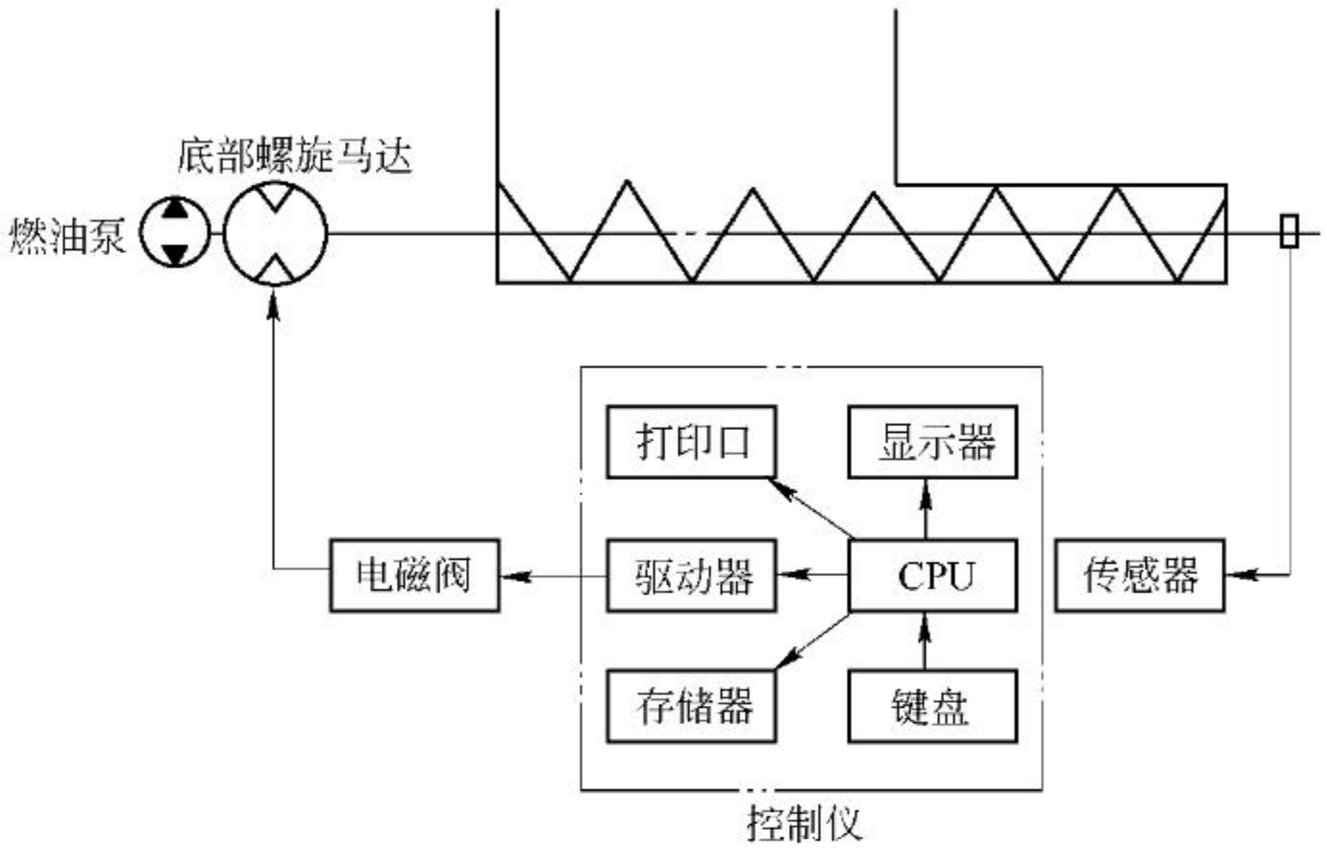


图 10-5　微机定量装药控制系统

定性，减少了计量误差。具体地讲，该智能化计量控制系统主要具有以下功能：

（1）实现输料的定量控制，控制仪按照指令控制电磁阀启动和停止装药工作。

（2）1∶1 数字显示单孔装药量和累积装药量等数据，直接反映出输料情况。

（3）具有分段装药功能，达到分段装药量时自动暂停，以便安装起爆药包。

（4）可以随输送速率的变化修改装药系数，用以补偿因原料变化造成的输药螺旋每转排量的变化。

（5）可以进行装药参数的预置，可以保存装药量和装药系数等数据。由爆破技术人员将炮孔孔号和炮孔分段装药量及总装药量等爆破参数输入控制仪。爆破操作工在现场对准孔位后，只需确认孔号，然后按下启动键，即可自动依序完成装药作业。

新的液压系统是在图 10-3 所示的液压系统基础上做了改进，即在底螺旋驱动马达和竖直螺旋、顶部螺旋驱动马达的手动换向阀后各串联了一只电磁换向阀。电磁阀接受控制仪的指令。正常工作时，手动换向阀置于“正转”位置，液压回路的控制权就交给了电磁阀。当控制仪处于“输药”状态，或切换到“手动”位置时，手动换向阀可独立控制输药进程。在设计上既达到了手动和微机控制系统各自独立工作、互为备用的目的，又对设备所作的变动不大，改造所需设备和材料成本较低。

10.1.2.2　BC-7 型铵油炸药混装车

BC-7 型装药车是 BC 系列铵油炸药混装车的第一代产品，主要性能参数参见表 10-2，结构上与前面介绍的该系列车的总体情况差不多，只是在工作装置中多了铝粉添加装置及其附件，其平面布局见图 10-6。

该车有四个箱体，即硝酸铵箱、柴油箱、铝粉箱和液压油箱。硝酸铵箱是用来储存粒状硝酸铵的容器。硝酸铵箱体结构图见图 10-7。两块隔板将箱体均匀分成三个底部相通的料仓，既增加了箱壁的强度，又增加了分压挡板的刚度。分压挡板使硝酸铵物料沿料箱壁成 45°角均匀地进入螺旋，减轻了底部螺旋的负荷，使填充系数基本恒定；分压挡板避免了大块物粒的进入，消除了因有大块物料使螺旋卡死等故障。两侧箱壁和分压挡板均成 90°角，以便硝酸铵物料顺利地靠自重沿箱壁流入螺旋，避免了棚料和残留等现象，确保了输送药量和计量的准确。

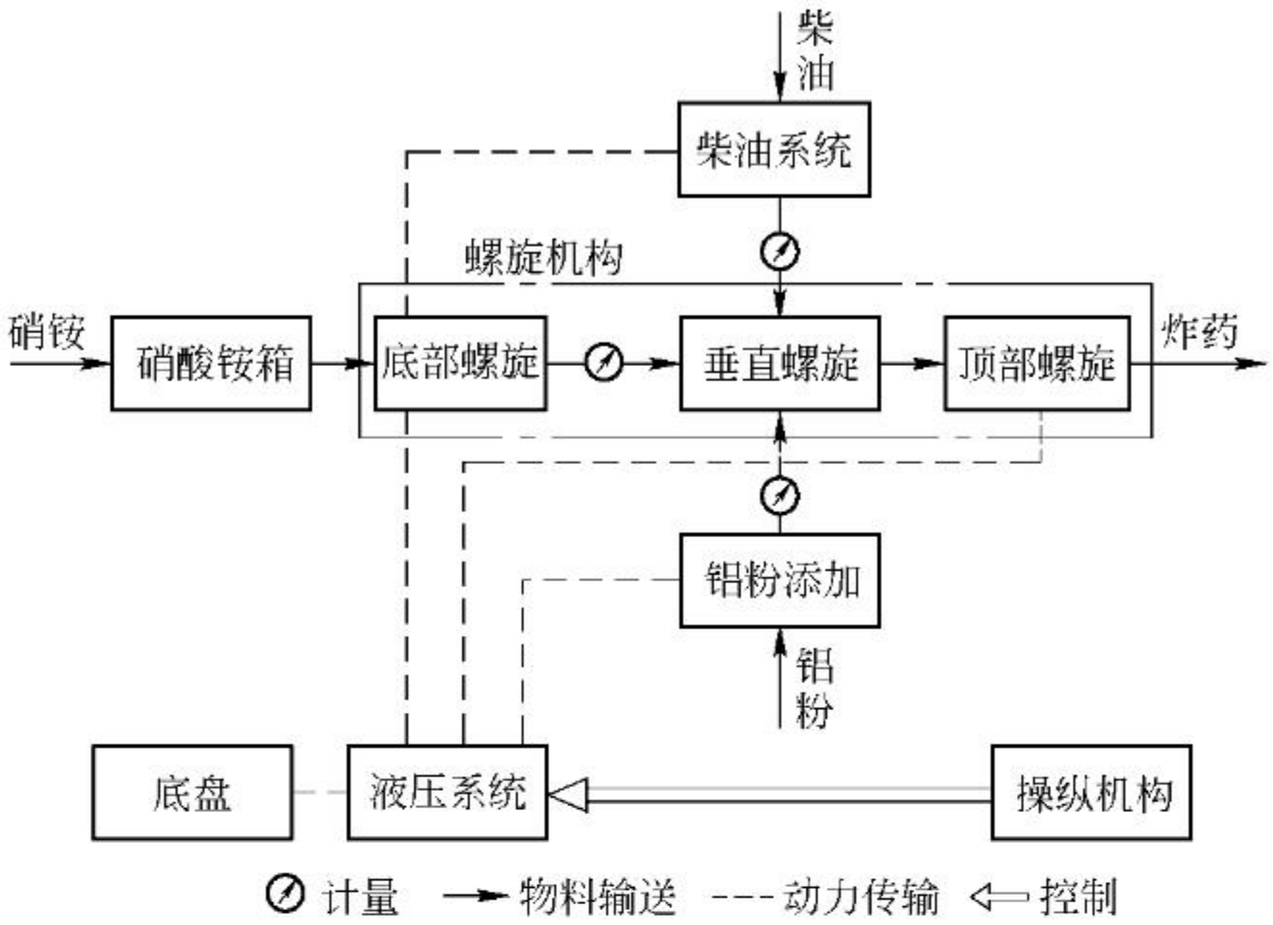


图 10-6　BC-7 型混装车平面布局

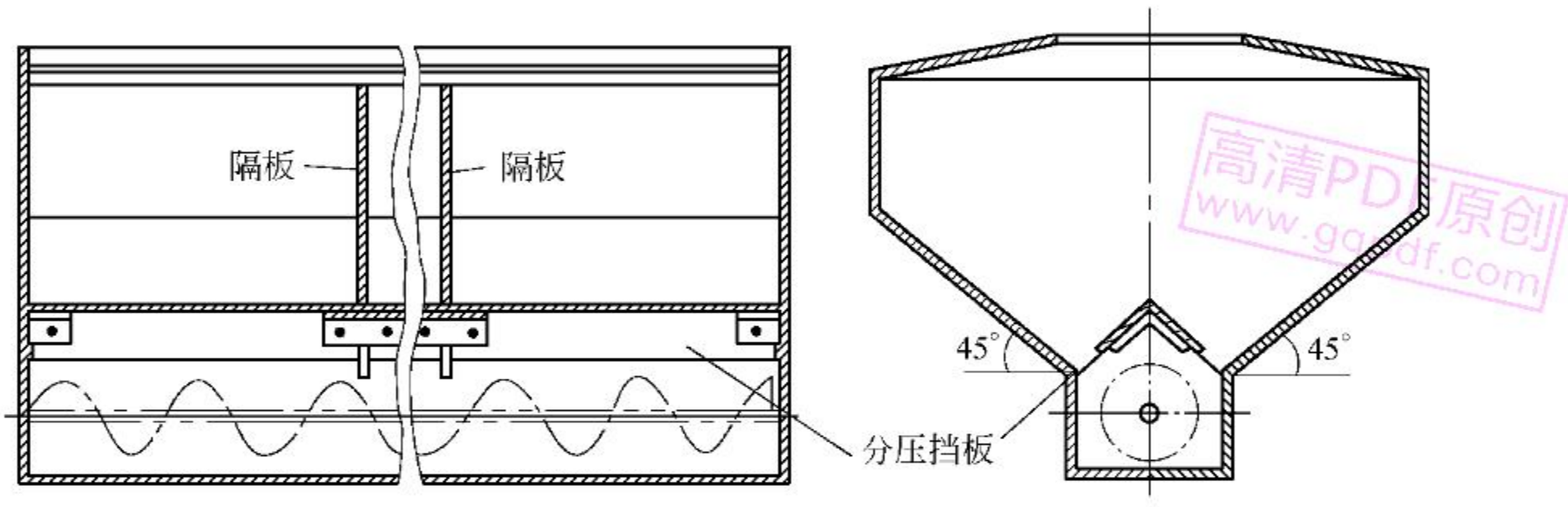


图 10-7　箱体结构

铝粉箱和硝酸铵箱结构类似，柴油箱和液压油箱的设计类似一般油箱。

输送螺旋机构（图 10-8）是输送铵油炸药的主要部件。垂直螺旋位于箱体后部，而两

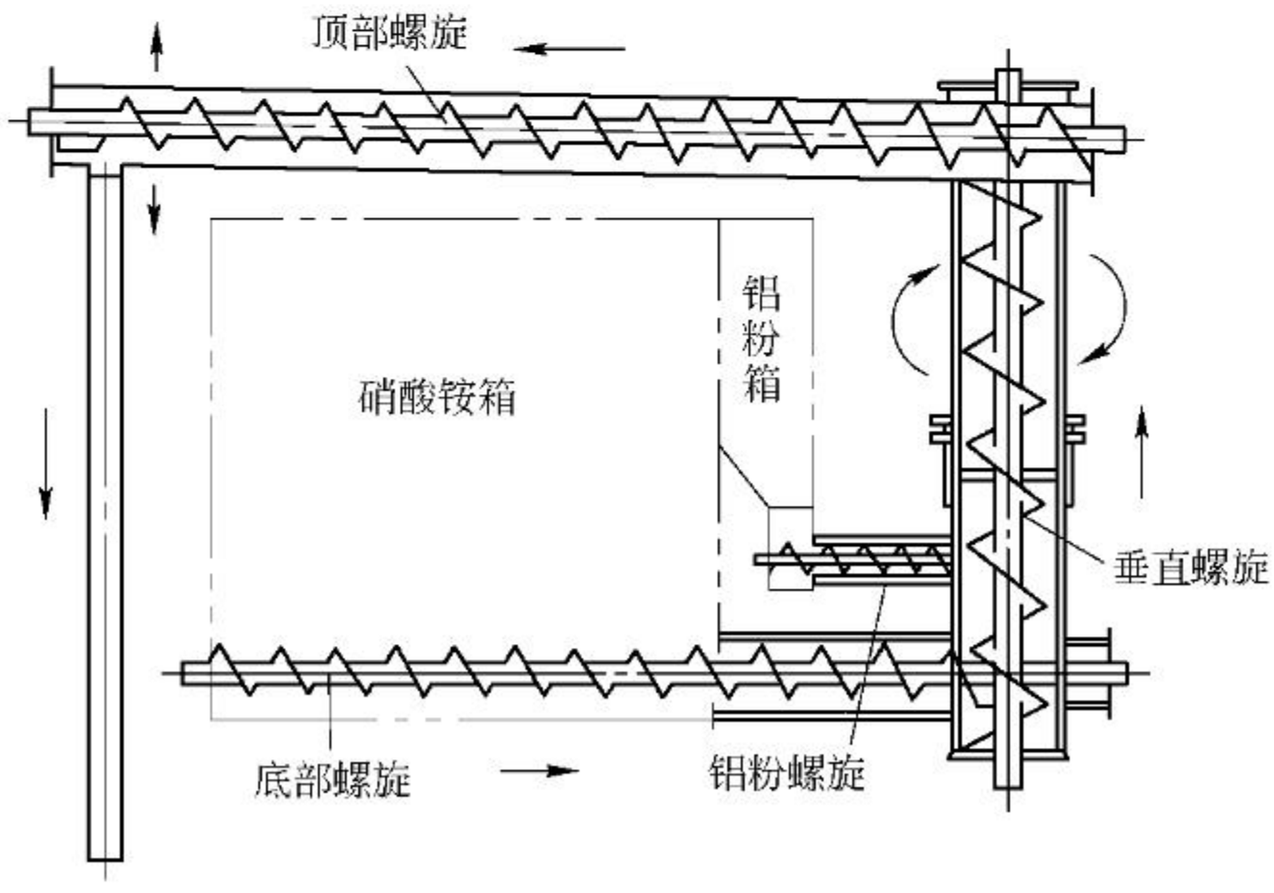


图 10-8　输送螺旋机构

端分别与底部螺旋和顶部螺旋相通，中部与铝粉输送螺旋相通。垂直螺旋筒壳分为上下两部分，下半部固定在车体上，上半部可带动顶螺旋一起摆转。顶螺旋是螺旋输送的最后一节，不仅可以以垂直螺旋为中心作双向回转运动，而且能够以垂直螺旋上端为铰点作升降运动。顶螺旋出口与下料软管相连，炸药由此流入炮孔。不工作时，顶螺旋安置在药箱顶部托架上。底螺旋和顶螺旋采用右旋向，垂直螺旋采用左旋向，这样使物料输送走向一致。

装药车工作装置全部采用液压传动，液压系统（见图 10-9）有三条线路，由同一油箱给单级泵和双联泵供油。双联泵的一个出口供油驱动底螺旋马达工作，另一个出口供油驱动铝粉添加螺旋马达工作。单级泵供油驱动垂直螺旋和顶螺旋马达、举升油缸、摆转马达。

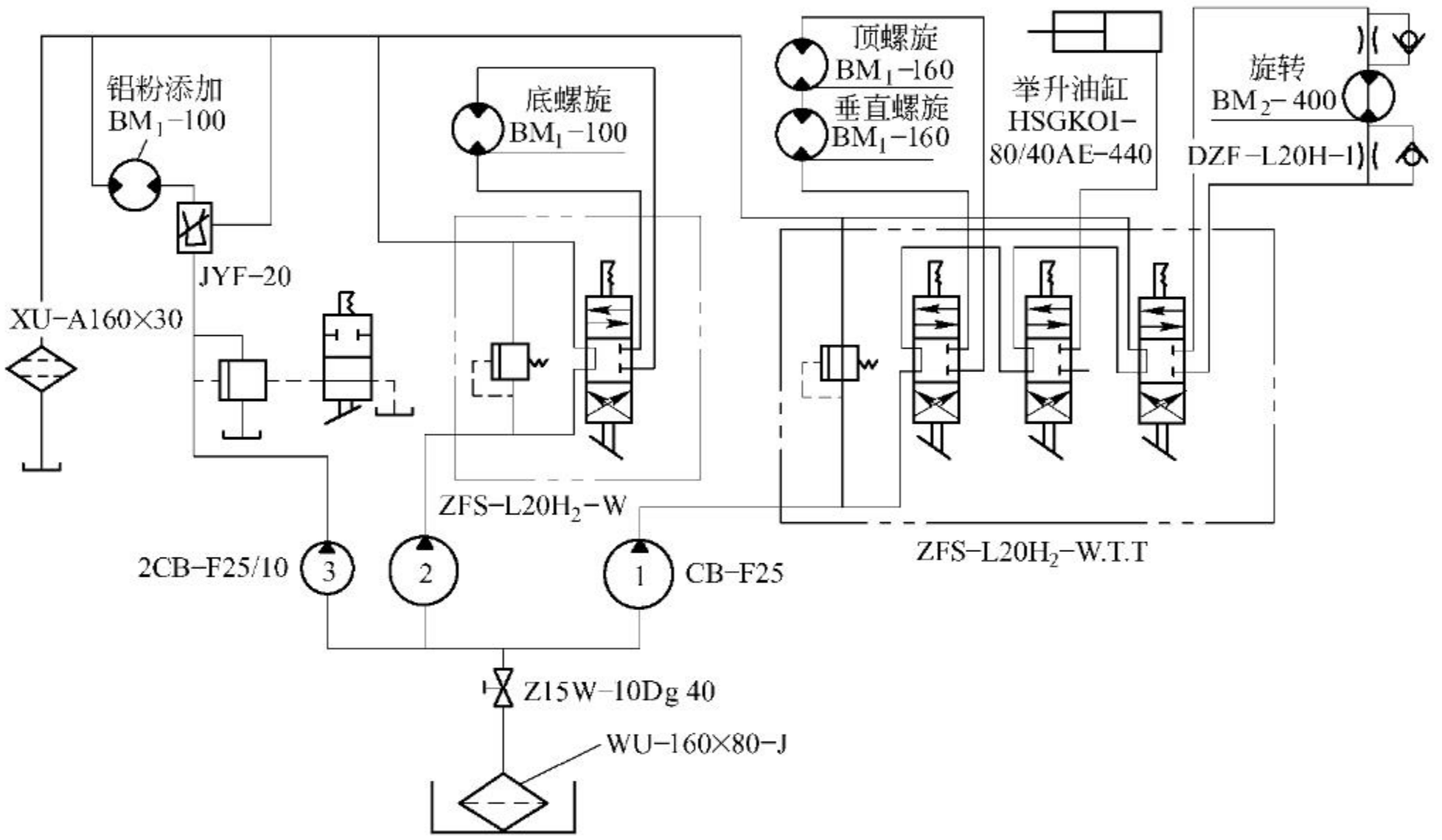


图 10-9　液压系统

高清PDF原创
www.gqpdf.com

10.1.2.3　BC-12 型铵油炸药混装车

作为 BC 型铵油炸药混装车的代表，BC-12 型铵油炸药混装车适合大型露天矿山机械化装药。该车的总体结构、工作原理和主要技术性能前面已做介绍，这里不再赘述。工作装置采用全螺旋输送、全液压操纵、自动计量，质量可靠、操纵方便、计量准确。

A　原料贮箱

该车上有两个箱体分别盛放硝酸铵和柴油，当启动输药按钮，电磁阀工作，两种原料开始在车内自动混合成铵油炸药。为配制不同感度炸药，柴油含量可在 4.5% ~6% 范围内调节。

主药箱的规格为：长 5300mm、宽 2400mm、高 1830mm，容积 15.6m^3，可储存 12t 硝酸铵。药箱底部有螺旋贯穿，其上有挡板，承担药物重量，挡板与药箱侧壁的间隙足以使药料自行流入螺旋，药箱侧壁倾角大于硝酸铵自然安息角。该药箱用 1Cr18Ni9Ti 材料制

成，以抵抗硝酸铵腐蚀性及长时间工作的磨损。

柴油箱与主药箱前端上半部连接，其规格为：长 2400mm、宽 500mm、高 1080mm，容积 1.2m^3，可存放柴油达 0.96t，柴油通过油泵输出与垂直螺旋相通。

高清PDF 原创 www.gapdf.com

B　螺旋机构

螺旋机构（图 10-10），是输送硝酸铵和混制炸药的主要部件，全部采用 1Cr18Ni9Ti 材料制成，螺旋心轴选用无缝不锈钢管，以减少自重产生的挠度。底螺旋贯穿于主药箱底部，尾部与垂直螺旋相通，首端轴上有链轮，由马达驱动。垂直螺旋立于主药箱后部，下部与底螺旋相通，上部与顶螺旋相通。中部与柴油喷嘴相通，下端轴上有马达驱动。顶螺旋卧于主药箱上部，尾部与垂直螺旋相通，前部有一开口连接输药软管，接炮孔，尾端轴上有马达驱动。

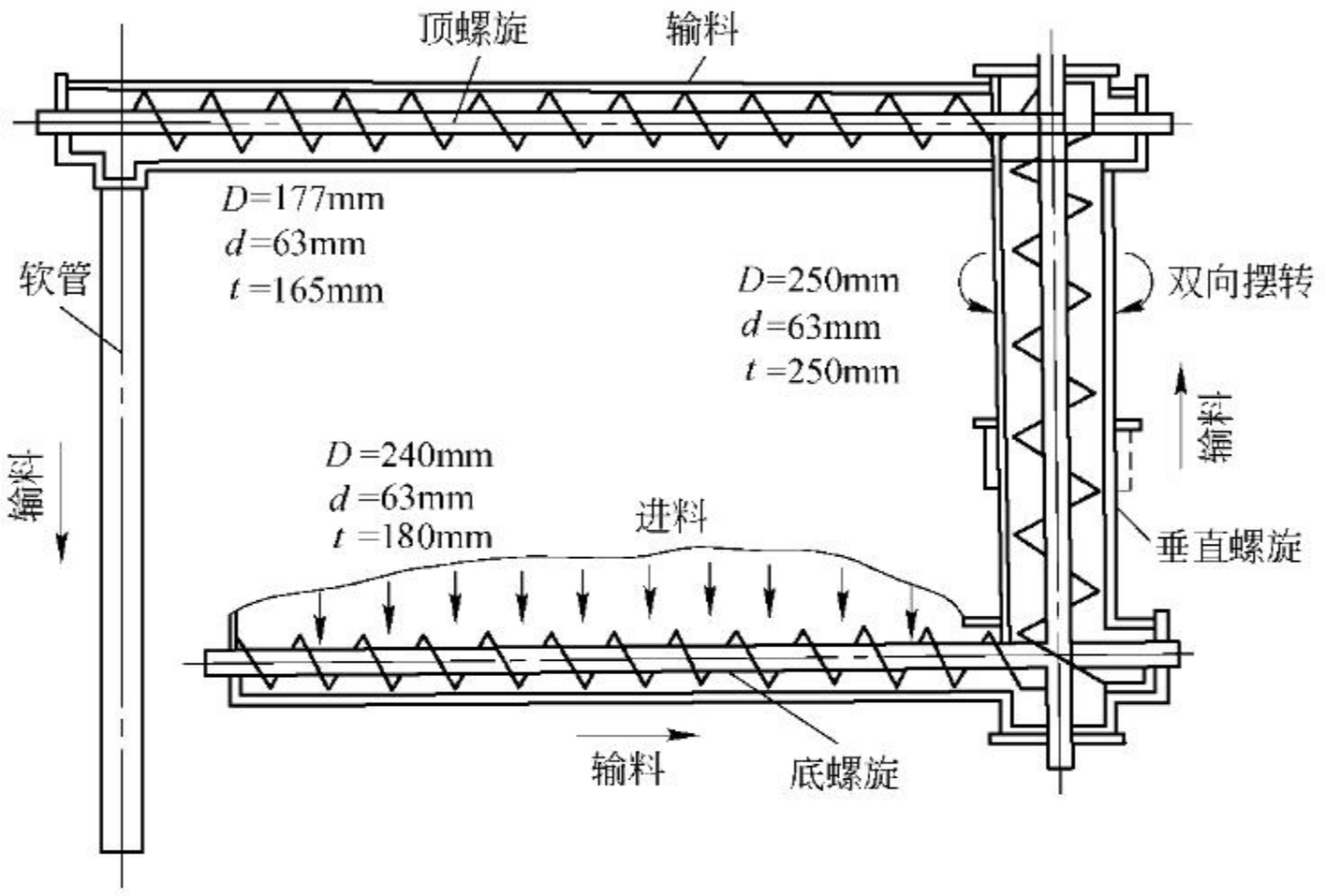


图 10-10　螺旋机构示意图

C　液压系统

该车全部采用液压驱动，其原理参见图 10-3。液压系统由同一油箱给两单联泵提供液压油，通过阀、马达驱动螺旋机构。一单联泵提供液压油，经一电磁阀驱动底螺旋马达，带动底螺旋旋转，主药箱内硝酸铵由底螺旋输送至垂直螺旋；另一单联泵提供液压油经另一电磁阀驱动垂直螺旋和顶螺旋马达旋转，继而驱动垂直螺旋和顶螺旋。由底螺旋输送到垂直螺旋内的硝酸铵，由垂直螺旋下部向上部移动，直至顶螺旋，并经顶螺旋到出口，靠自重顺输料管进入炮孔。三套螺旋采用联动方式同时工作，由自动计量控制器集中操纵。驱动单联泵之动力由分动箱从底盘给出。

D　柴油系统

该系统动力来自底螺旋马达，通过链轮系统带动柴油泵，输出的柴油经溢流阀、节流阀、流量计，由喷嘴喷出，其原理见图 10-11。柴油在垂直螺旋中部喷入垂直螺旋，与硝酸铵混合，因喷出的柴油呈雾状分布，且随螺旋内部硝酸铵快速旋转和上升，至顶螺旋这一长距离混合后相当均匀。若想调节铵油炸药中柴油含量，可通过调节节流阀实现。

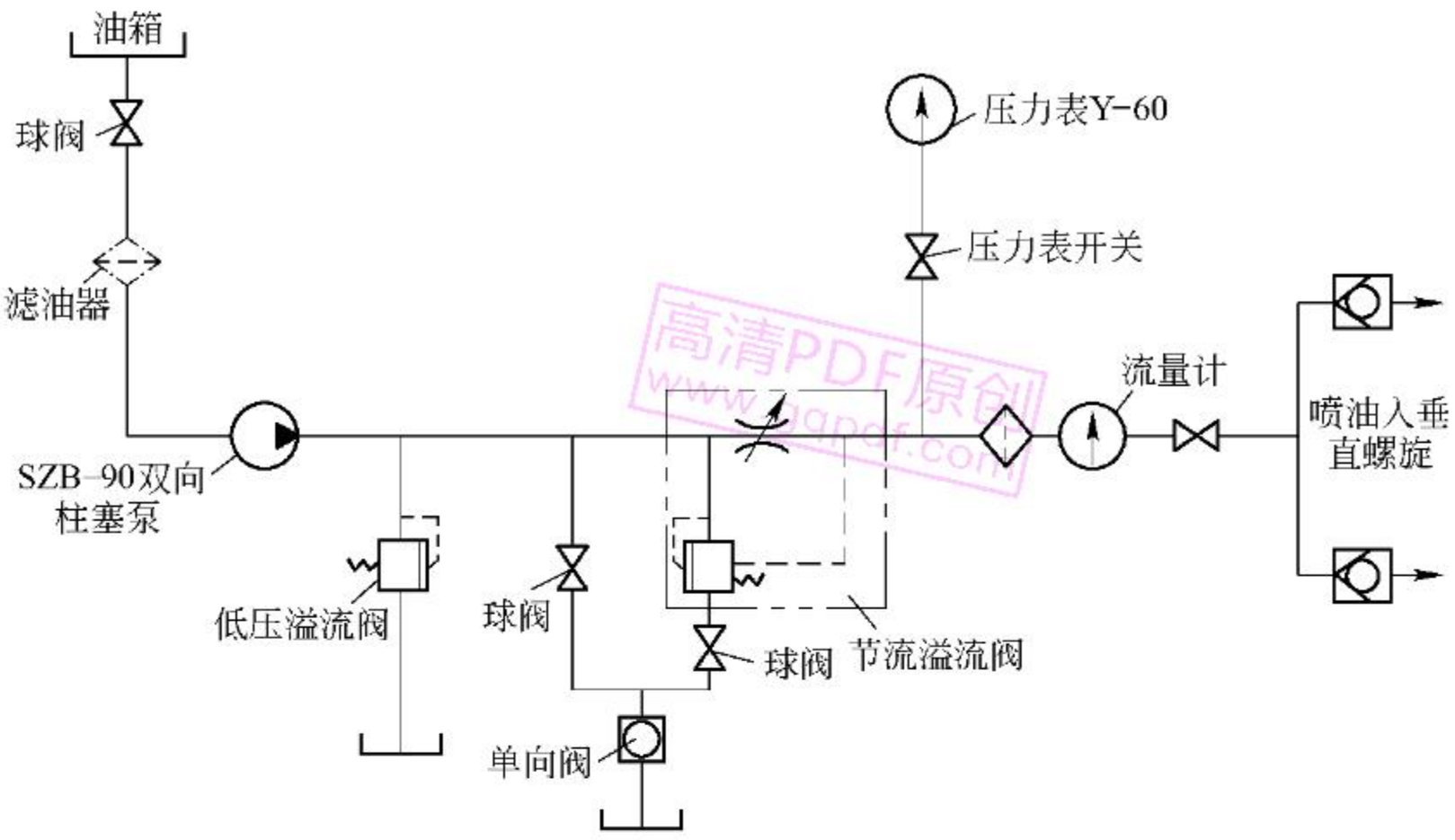


图 10-11　柴油系统原理示意图

图 10-12 所示为燃油泵出油量调节工作原理，图中链轮 1 为底螺旋马达输出链轮；链轮 2 为双排链轮，既驱动底部螺旋，输出料箱中的多孔粒状硝酸铵，又通过链轮 3 驱动燃油泵，输出油料箱中的轻柴油。改变链轮 2 或链轮 3 的牙数，即改变链轮 2 至链轮 3 的传动比，可以改变燃油泵与底部螺旋的相对转速，调节燃油泵的出油量，达到控制和调节铵油配比的效果。

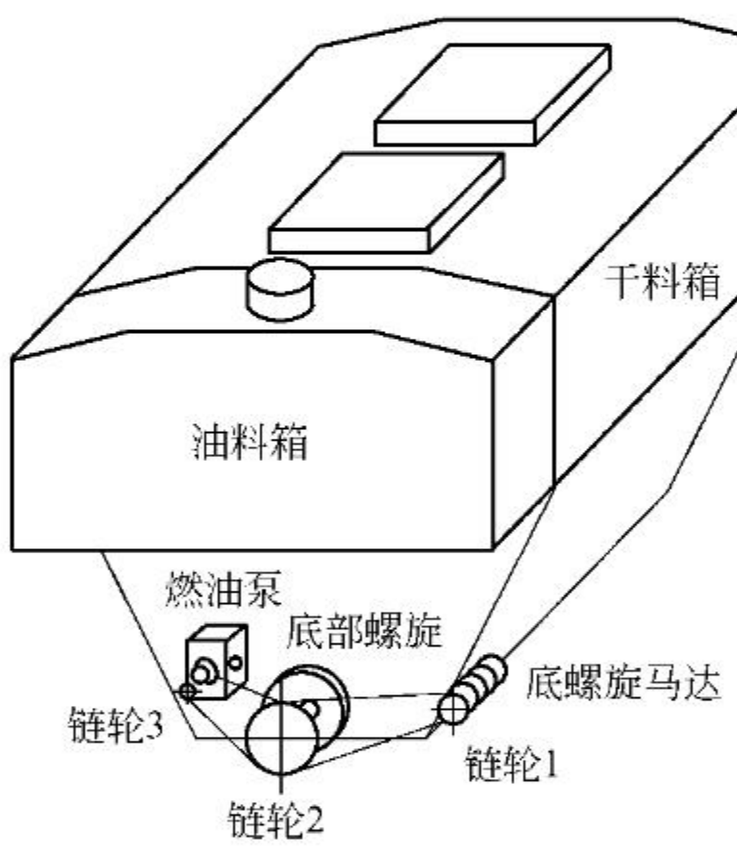


图 10-12　燃油泵出油量调节工作原理

E　操控系统

该系统采用 JL-1 型自动计量控制器集中控制，控制器是利用微电子技术、计算机技术而研制开发的智能化自动计量装置，与电磁阀联通，操纵电磁阀工作。通过控制器上键盘按钮，实现自动混药、输药、计量等工作。

10.1.2.4　混制铵油炸药在爆破施工现场的注意事项

混制铵油炸药在爆破施工现场应用时需要注意的几个方面。

A　控制装药密度

由于铵油炸药爆速低、临界直径大，特别是在装药密度小的时候，其能量侧向扩散严重，往往会导致爆轰不能稳定传播；随着密度的增大，铵油炸药爆速逐渐增大，猛度增高，当密度达到限度（1.00 ~ 1.10g/cm^3）时，爆速和猛度开始下降；当密度进一步增大到一定数值，炸药将会拒爆。因而，混制装药作业中应适当控制铵油炸药的密度，尤其要注意避免装药密度过大。

B　装药结构的优化处理

合理的装药结构对爆破效果有一定的影响。例如，中深孔爆破中铵油炸药必须以起爆药柱起爆，一般起爆药柱的爆速以 4500 ~ 5000m/s 为好。若炮孔较深，孔径小于 100mm，

装药长度在6～8m以上时，则需要增加中继药包，这是为了防止传爆衰减可能导致炸药末端不完全爆轰或拒爆。

C　采取防水措施

现场混制粒状铵油炸药技术基本应用于露天、深孔爆破工程中。在一些地区，由于炮孔较深，炮孔中难免会有积水。铵油炸药的抗水性较差，常用解决办法是在有水炮孔中改用乳化炸药，这样就使得爆破成本有所提高；在炮孔底部涌水量不大的情况下，也可以采取防水措施提高铵油炸药的抗水性能，比较常用的、方便的防水措施是：定做厚度0.5～1.0mm聚乙烯塑料圆筒，加工成铵油炸药药柱，可以达到预期的防潮效果。

10.2　现场混装浆状炸药与技术

10.2.1　概述

1980年首钢矿山公司水厂铁矿与美国埃列克公司签订了浆状炸药现场混制与泵送装置的试验协议。该混装泵车由在柴油汽车底盘上装有方形热溶液箱、干硝酸铵料仓、铝粉及TNT料仓、微量成分容器及混合操作室等组成。硝酸铵热溶液罐，用绝缘材料做隔温层，泵送硝酸铵热溶液，其输送量可调。铝粉和干硝酸铵固体原料由螺旋输送器给料，柴油用泵供给，微量溶液（发泡剂、交联剂）是靠重力由转子流量计控制。以上原料按照一定配比调整好的流量从各个方向汇集到筒式搅拌器中进行混合搅拌，然后经软管挤压泵输入炮孔中。该车载重量为12t，装药效率为180kg/min，一般装填一个孔只需2～3min。热硝酸铵溶液温度为75℃，浆状炸药注入炮孔的温度60～70℃，并配有辅助作业拖车为混装泵车加工硝酸铵热溶液，其上有两个热溶液加工罐，罐内有叶片式螺旋搅拌器，由罐内循环热水加热片来加热溶液，循环热水由锅炉供给，溶液温度为75℃左右。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

10.2.2　浆状炸药装药车

作为含水炸药的前期产品，浆状炸药在一段时期内曾成为矿山爆破的主要炸药之一，但其装填方法一直处于原始手工操作状态，带来一系列技术、经济和管理等方面的不足之处，即：（1）装药密度小，爆破质量差；（2）劳动强度大，工作效率低；（3）经炸药厂生产的浆状炸药要考虑储存期和抗冻性，且包装费用高，费时费力；（4）必须建立安全等级高的成品炸药库，耗资大。因此，实现浆状炸药的装药机械化是爆破工程，尤其是矿山爆破作用的需要。

针对以上的不足，长沙矿山研究院与武钢大冶铁矿于1982年研制成功浆状炸药泵装车。它由上海交通牌SH-361型汽车为底盘、动力传动系统、制药输药系统、计量控制系统、气路系统和清洗装置等主要部分构成。动力来自汽车底盘的取力器。贮罐容积4.6m^3，内装有三桨刮板式搅拌器，以保证所储存的半成品炸药组分不分离、不沉淀，并有保温措施。GNF-40×4/10型螺杆泵用于输送半成品炸药溶液。VF 125/10型计量泵用于输送交联剂。混药器设在炸药输送管道后部，半成品药液和交联剂进入混药器后，经搅拌器充分混合，以保证混制的炸药质量。计量控制装置采用BLD-50型电磁流量发送器和LDD-1型转换器及积算器，经实测计量误差小于5%。该车贮药罐容量5t，装药效率130～150kg/min。

此后长沙矿山研究院又经过两年的研究，在大冶铁矿建成了浆状炸药原料加工、贮、运和混装成药机械化作业线。它由地表配套设备、半成品运料车、现场混装车、卷管机具及数字程序自动控制系统等部分组成。设备总质量 60t，总功率 250kW。混装车载重质量 5t，自重 4t，装药效率 8t/h。运料车载重量 6t，自重 9.3t。

10.2.2.1　装药车的主要构件

装药车贮罐的形状如图 10-13 所示，其几何参数为 $D = 2.2$m、$h = 0.2$m、$H = 1.2$m、容积系数为 0.8。贮罐容量的设计原则是，在汽车尺寸允许的范围内尽量扩大贮罐直径，但要保证在运输和装填过程中必须安全可靠，如果容量过大就会重心不稳，带来不安全因素。并在贮罐内部采取措施，减少溶液在汽车行驶过程中的晃动。卧式贮罐的优点是重心较低，但在一定的容量限制下，贮罐将会加长，影响总体布局，且搅拌效果差，出料不净，故选用立式贮罐。

若选用如图 10-14 所示的搅拌驱动器，其路线虽然较长，但出料方便，亦避免了金属与溶液面的摩擦。

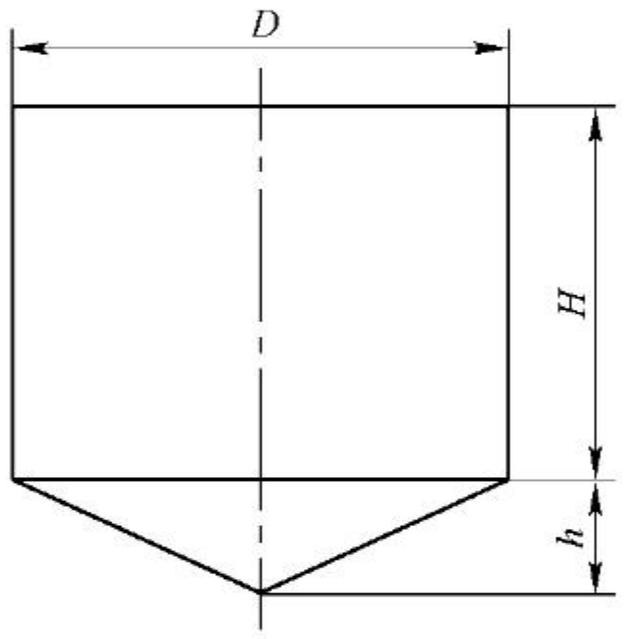


图 10-13　贮罐的几何参数

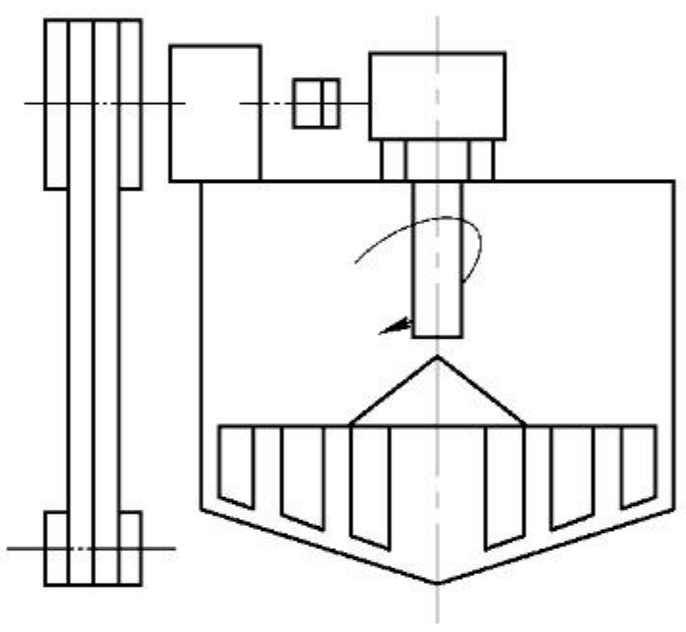


图 10-14　搅拌器驱动示意图

为了达到泵送装填的目的，保持炸药在高于其析晶点条件下泵入炮孔，对贮罐进行了保温。采用覆盖保温材料的方式，来增加冷、热阻。经过多次工业试验，选用厚度为 100mm 的超细玻璃棉毡，达到了保温效果。

装药软管是浆状炸药装药车的另一个重要部件，软管内径 $d_{内}$ 应小于炸药爆炸临界直径 ϕ40mm。当半成品炸药热溶液和交联发泡剂在混合器里充分搅拌均匀后即进入装药软管，因为经混合后的炸药几十秒钟后即成为凝胶体的浆状炸药（呈面筋状），这就要求炸药在软管中既要便于输送，又要在出管之前成为凝胶体，从而提高其抗水性能。

选用单螺杆泵输送半成品炸药热溶液，该泵能够泵送高黏度、含有固体悬浮物的介质，且耐腐蚀，同时避免了黑色金属与炸药的摩擦；选用柱塞计量泵输送交联发泡剂，该泵耐腐蚀且能够承受 1MPa 以上的压力，并且有脉冲现象，可通过混合器的作用和炸药半成品热溶液混合均匀。

利用汽车发动机的取力器，通过机械传动的方法，带动一台 30kW 的交流发电机为设备提供电源，设备所需功率为 25kW。

10.2.2.2　装药车的工作原理

该装药车的工作原理如图 10-15 所示。在炸药厂加工好炸药半成品热溶液到 70 ~ 75℃

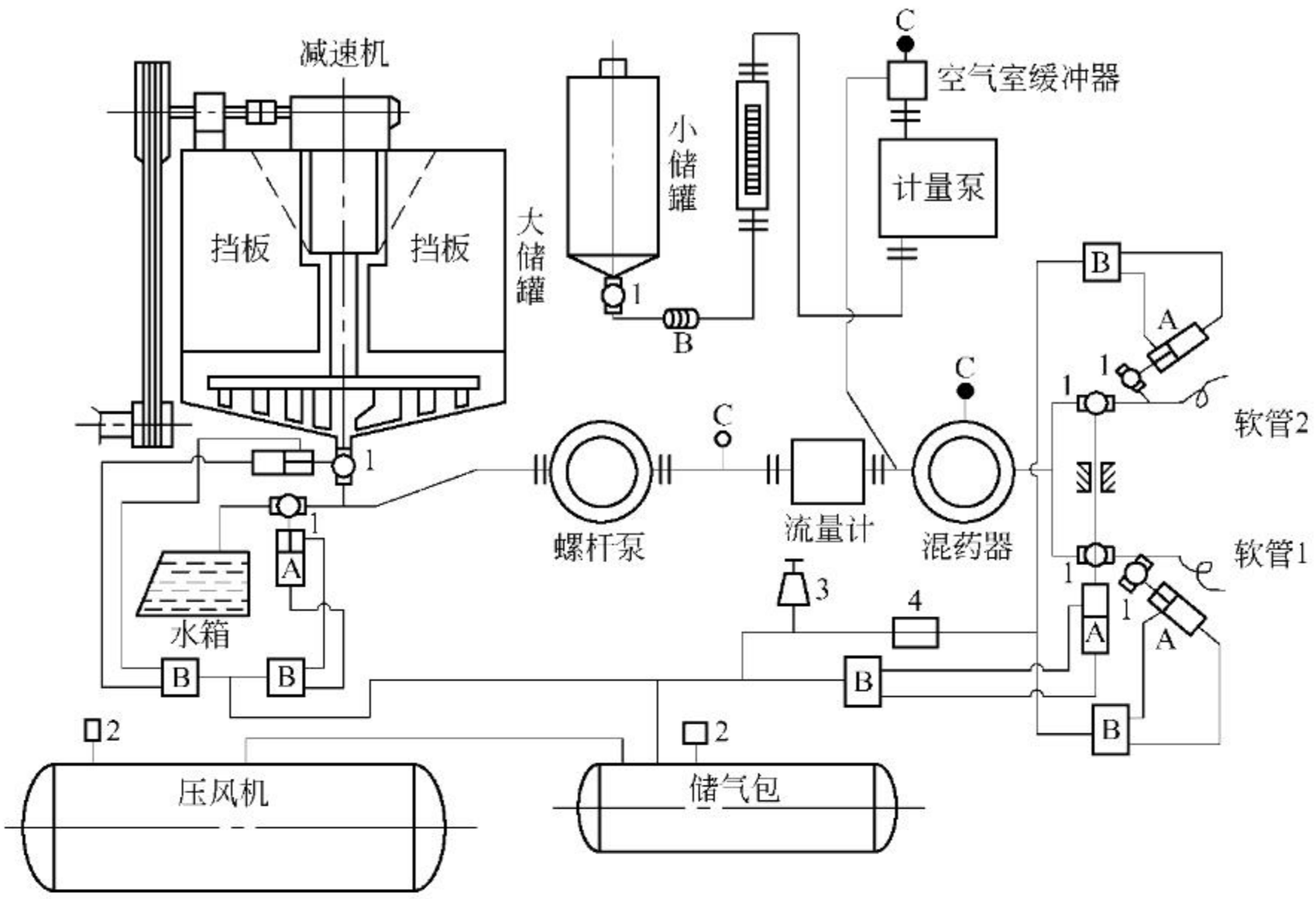


图 10-15　装药车的工作原理

A—汽缸；B—电磁阀；C—压力表

1—球阀；2—安全阀；3—调压阀；4—逆止阀

以及交联发泡剂溶液，然后分别泵入装药车上的大小贮罐中。在爆破现场向炮孔装药时，由螺杆泵从贮罐里抽出炸药半成品热溶液，通过电磁流量计，在混药器里和通过计量泵输送的交联发泡剂溶液相混合，经充分混合后，由两根输药管交替将浆状炸药送入炮孔。当浆状炸药输送完毕，则由储气包里的压缩空气和水箱里的水来冲洗管路。

10.3　现场混装乳化炸药与技术

10.3.1　概述

与铵油、浆状炸药现场混装车类似，乳化炸药混装车亦是集原材料运输、炸药现场混制、机械化装药于一体的先进爆破技术装备。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一，两者缺一不可。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。

10.3.1.1　现场混装机械化技术的优点

乳化炸药现场混装机械化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，事故及安全隐患显著降低，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。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。

（2）乳化炸药现场混装车从孔底开始装药，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。实践表明，乳化炸药现场混装车提高了乳化炸药与炮孔壁的耦合系数，炮孔利用率高，延米爆破量大，爆后根底平整、爆岩块度小而均匀，钻爆成本明显降低。

（3）混装车的机械化程度高，装药效率高，每分钟可混制和装填炸药 250 ~ 300kg，减轻了工人劳动强度，提高了劳动生产效率，大大缩短了装药时间。

（4）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。

（5）使用及时方便，不受时间、运输、库存等因素的影响。

10.3.1.2　乳化炸药现场混装车的发展历程

乳化炸药现场混装车的发展大体经历了混装车和装药车两个阶段。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。

如果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，同时将密度调节剂、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和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，因此这种卡车被称为泵送装药车，简称装药车。

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也始于 20 世纪 80 年代初期，即在我国乳化炸药发展之初，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 年山西省特种汽车制造厂引进国外混装车制造技术，于 1986 年在北京与美国埃列克公司签订引进粒状铵油炸药混装车、乳化炸药混装车、重铵油炸药混装车以及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（可编程逻辑控制器 Programmable Logic Controller）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。

但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，此即所谓的第二代露天乳化炸药现场混装技术。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 Nol 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贮仓、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”，同普通硝酸铵一样，可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：（1）具有“本质安全性”的乳胶基质及其制备技术；（2）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，国内一些著名炸药公司也相继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（ϕ100mm 以上），后者的炮孔直径则较小（ϕ35～ϕ64mm，常用 ϕ45mm 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，也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。

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：工作机构负责完成炸药的存储、混制和装填等工作，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、水汽清洗系统等组成，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。

10.3.2　BCRH-15 型乳化炸药现场混装车

10.3.2.1　BCRH 系列乳化炸药现场混装车简介

BCRH 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 10-16 所示。

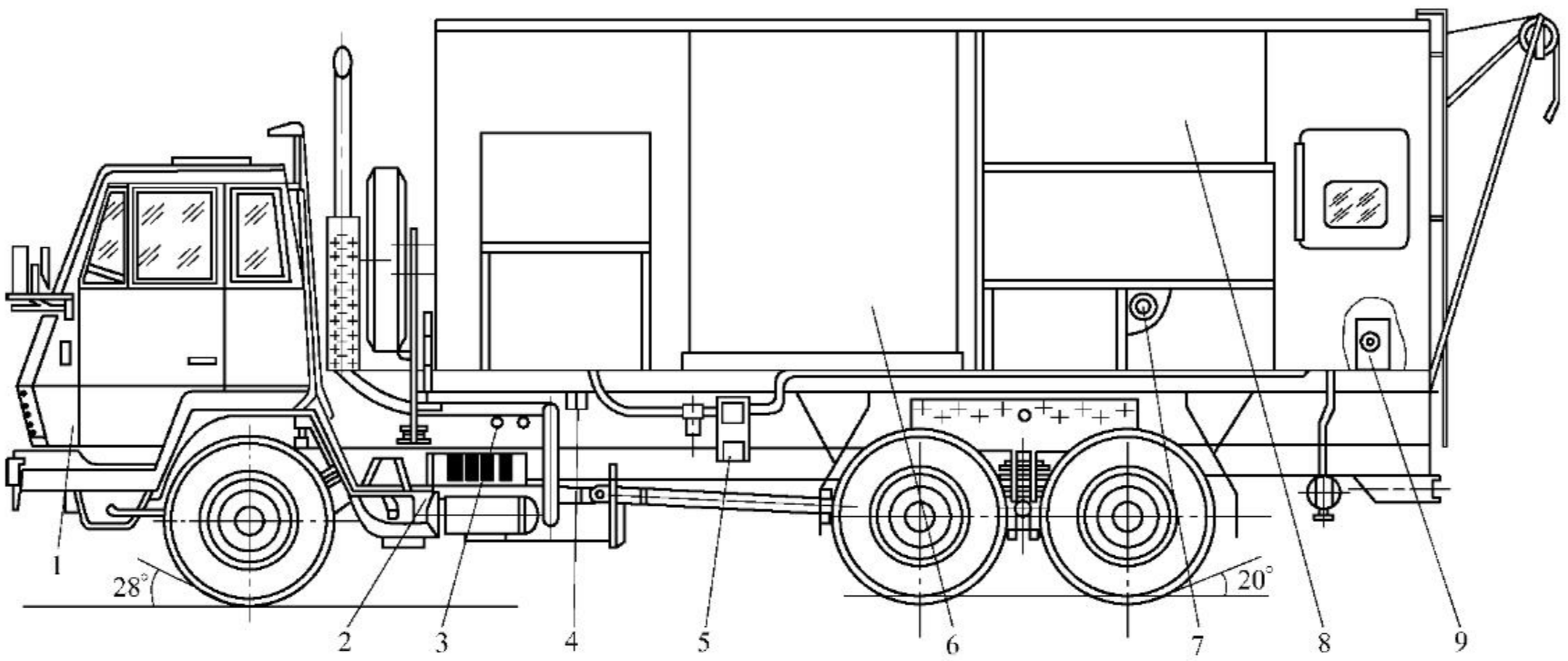


图 10-16　BCRH 型混装车

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—水汽清洗系统；8—干料配料系统；9—水暖系统

BCRH 系列乳化炸药现场混装车可现场混制乳化炸药和最大加 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。

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。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进行乳化，乳化后的乳胶体进入混合器与多孔粒状硝酸铵（或铝粉）及微量元素进行混合，混合后药浆经漏斗流入螺杆泵（MONO 泵）内，借助于螺杆泵的压力，药浆通过软管卷筒、输药管送入孔底。将输药软管慢慢提起，炸药装在了水的下面，水被排出地面。炸药装完后，配料和混药机构自动停止，移到下一个孔位，重复以上程序，下一个孔开始装药。药浆中的微量元素经 5 ~ 10min 的发泡后，形成乳化炸药。

10.3.2.2　BCRH-15 型混装车的构成系统

该型车选用中国-斯泰尔 1491/280.043/6 ×4 重型汽车改装而成，所有部件都装在汽车上。实际上，BCRH-15 型混装车是一个效率高、体积小的移动式乳化炸药加工厂。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

BCRH-15 型混装车的各个构成系统如下：

（1）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，分别如图 10-17 和图 10-18 所示。

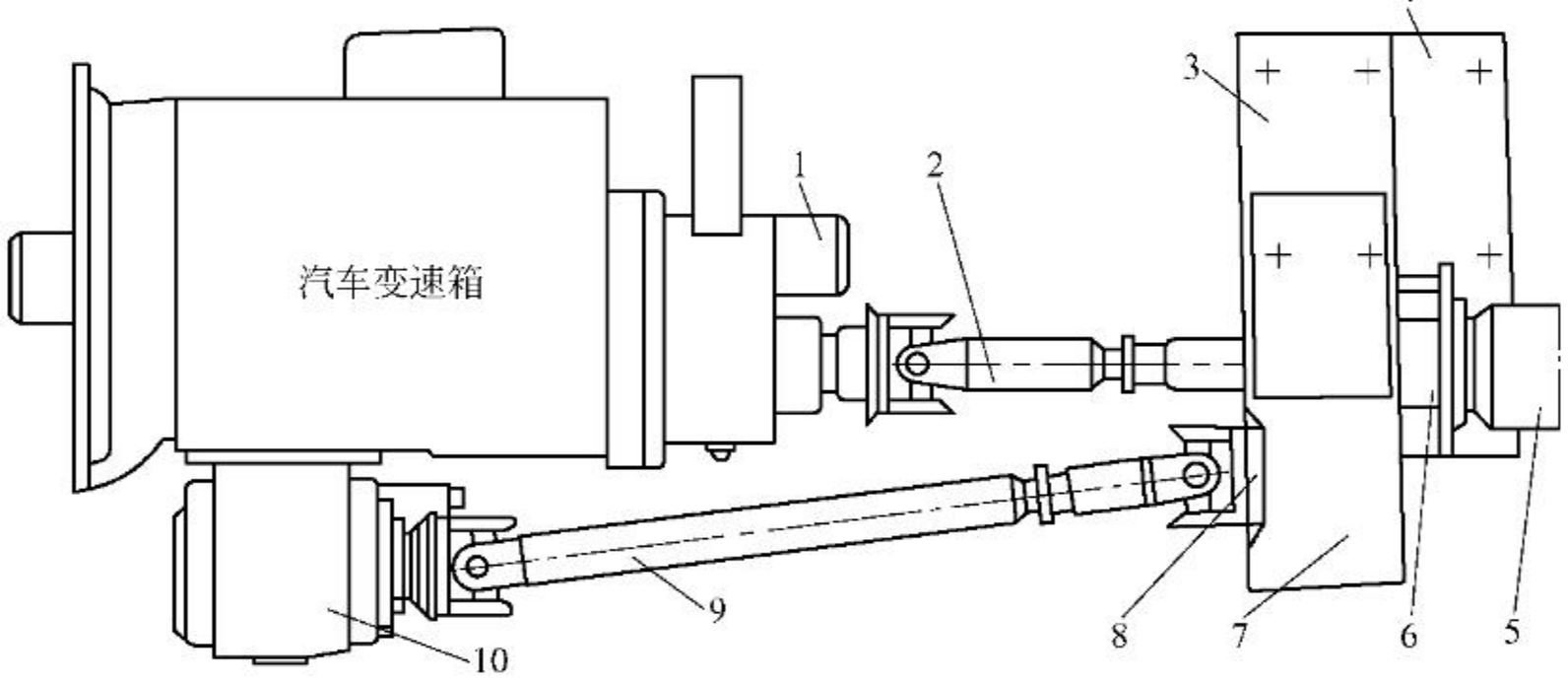


图 10-17　BCRH-15 型混装车富勒系列变速箱的动力输出系统

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

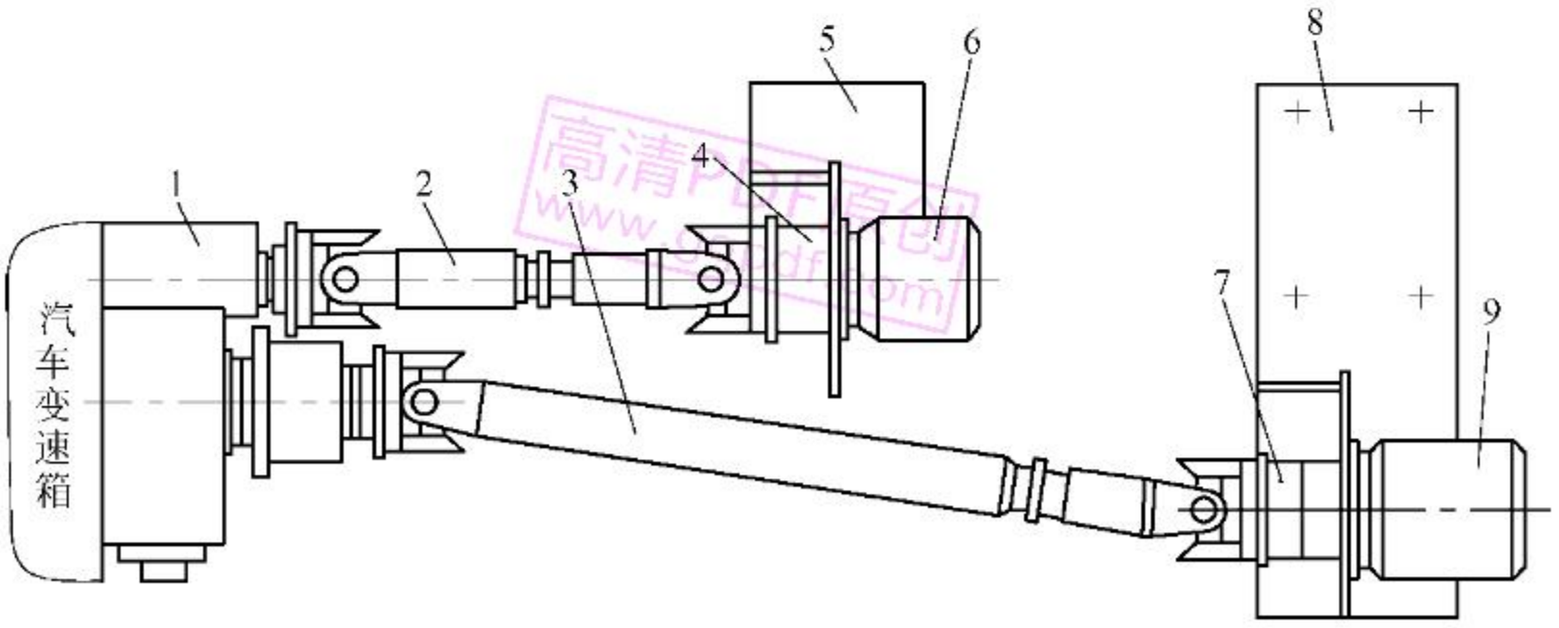


图 10-18　BCRH-15 型混装车 ZF5S111GP 系列变速箱动力输出系统

1—取力器；2—万向传动轴；3—万向传动轴力；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

（2）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。液压系统原理如图 10-19 所示。

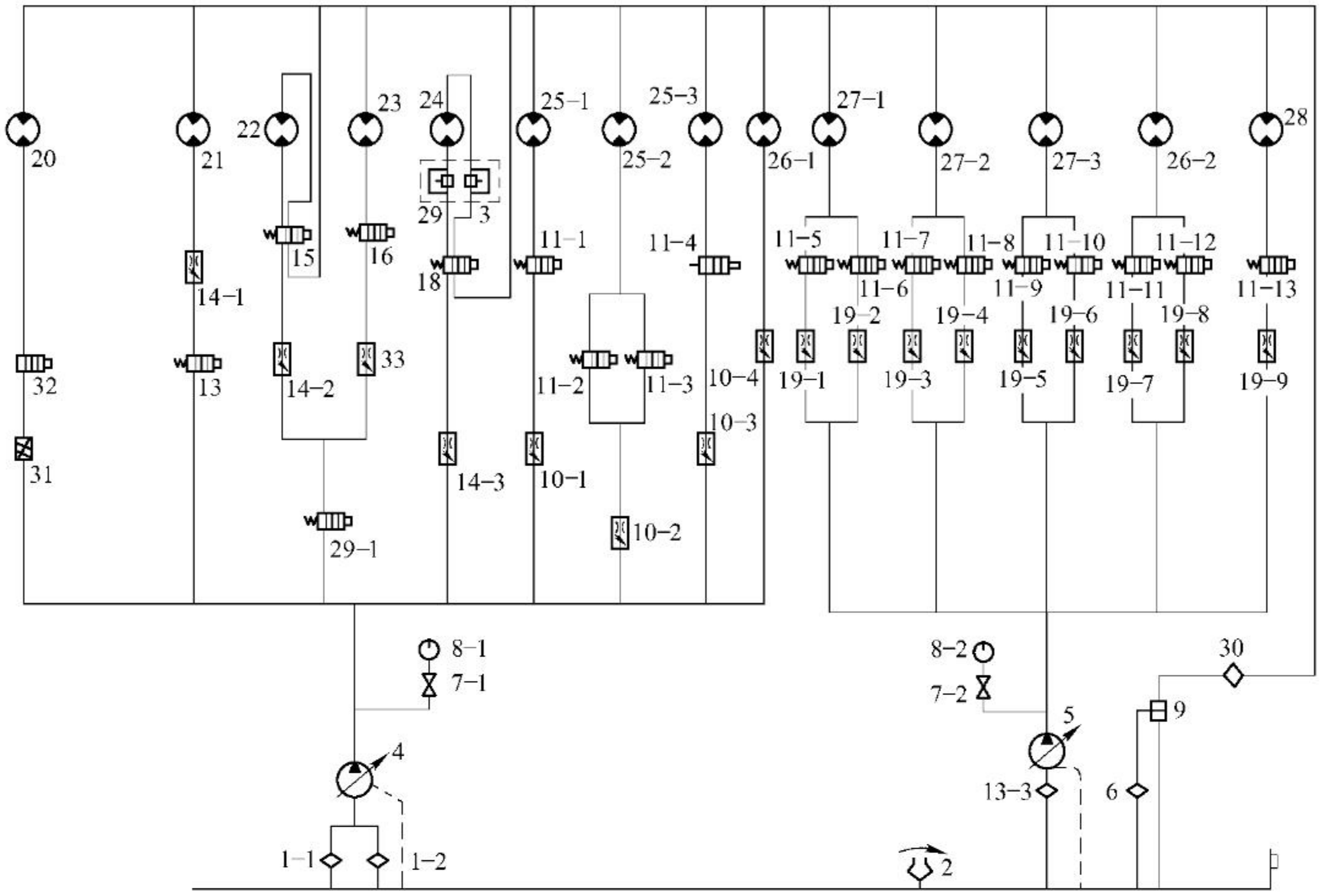


图 10-19　液压系统原理

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；10，13，18，31，32—流量控制阀；11，12，15，16—换线马达；14，17，33—手动换向阀；19，22，25—齿轮马达；20，21，23，26，27—换向马达；24—液压振动器；28—回油滤油器；29—节流阀；30—运动销定阀

（3）电气系统。该混装车由 12V 的直流蓄电池提供控制电源。由 21 个开关操作各液压（电磁阀）马达，计数器、累加器、制动器等进行工作。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，一个 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如图 10-20 所示。

电气原理如图 10-21 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。

（4）溶液和干料混配系统。该系统由溶液泵、溶液流量计、乳化器、预混合螺旋、氧化螺旋体、混合器及管路等组成。它可完成炸药原料——水相、油相、干料和微量元素的

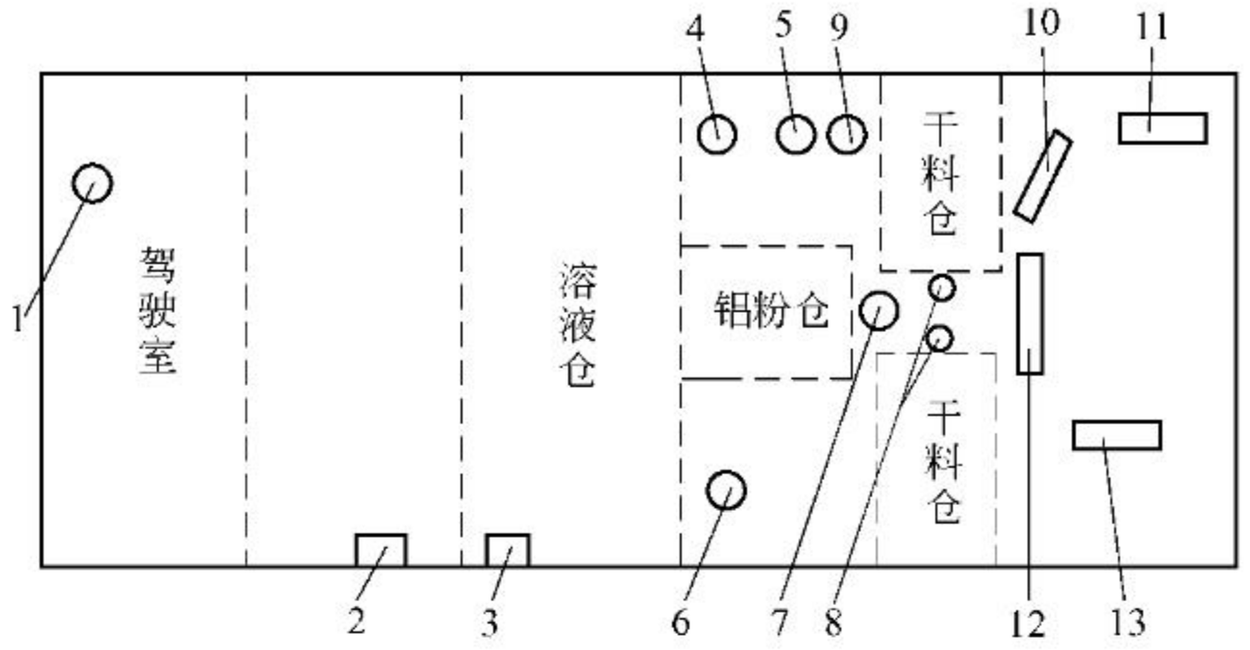


图 10-20　电气位置分布图

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—硝铵料仓螺旋感应头；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；12—微量元素电磁阀；13—振动器电磁阀

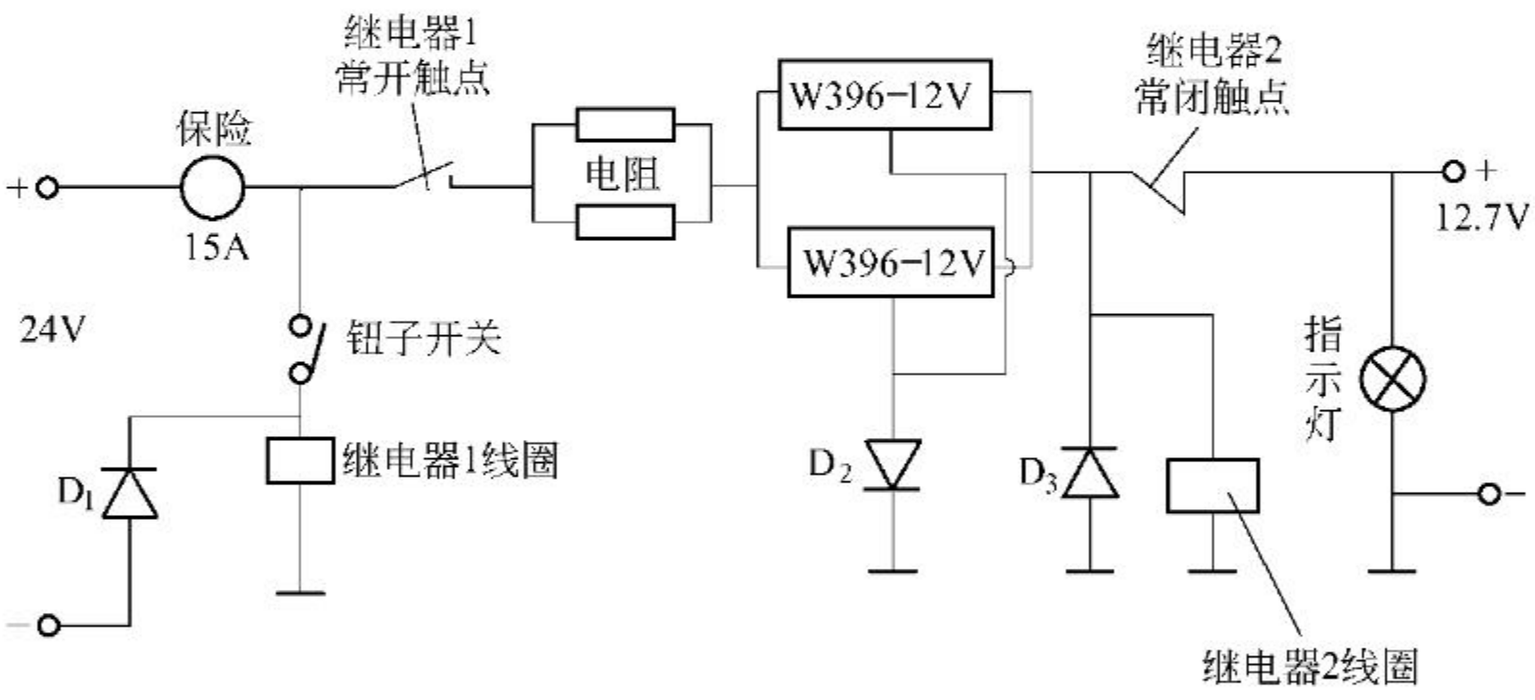


图 10-21　电气原理

混合和传送，直到形成乳化炸药。如此形成的炸药进入莫诺泵料斗，由莫诺泵泵送至软管卷筒系统经输药软管送到炮孔，完成混装过程。溶液和干料混配系统示意图见图 10-22。

系统中的乳化器借鉴“冰淇淋”机的工作原理，主要由筒体、叶轮、支承架、轴承及密封件、紧固件组成。筒体两侧有两个进口，中间为一出口，筒体四周均布钻孔后将铝棒插入筒腔，并在筒外堆焊。借助液压马达动力，叶轮在筒腔内高速旋转混合油、水两相，使其形成乳胶基质。与“冰淇淋”机不同的是油、水两相必须加温到 70 ~ 80℃。可见，乳化器腔内不仅有硝酸铵的腐蚀，而且承受了高温高压。因此，防止泄漏、乳化不完全而产生化学污染与安全性很重要。

乳化器是将由燃料油和乳化剂组成的油相与由硝酸铵和水组成的水相乳化的机械装置，转速必须达到 1200r/min。乳化效果的好坏直接影响药体的稳定性，乳化作用不完全将立刻有氧化剂盐析出，并导致结晶或凝结，引起不良的化合作用或炮孔报废产生化学污染。

（5）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，其示意图见图 10-23。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

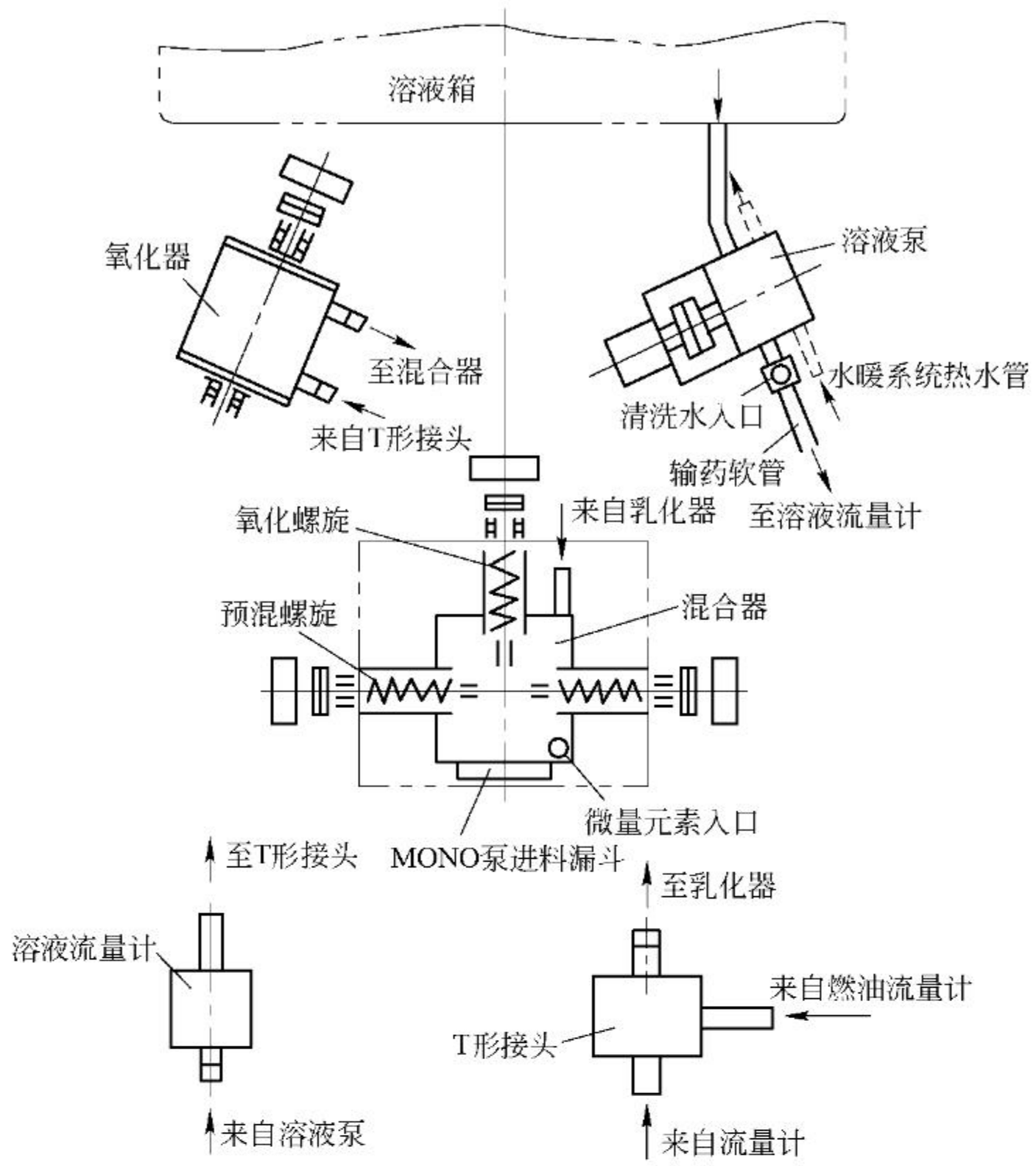


图 10-22　溶液和干料混配系统示意图

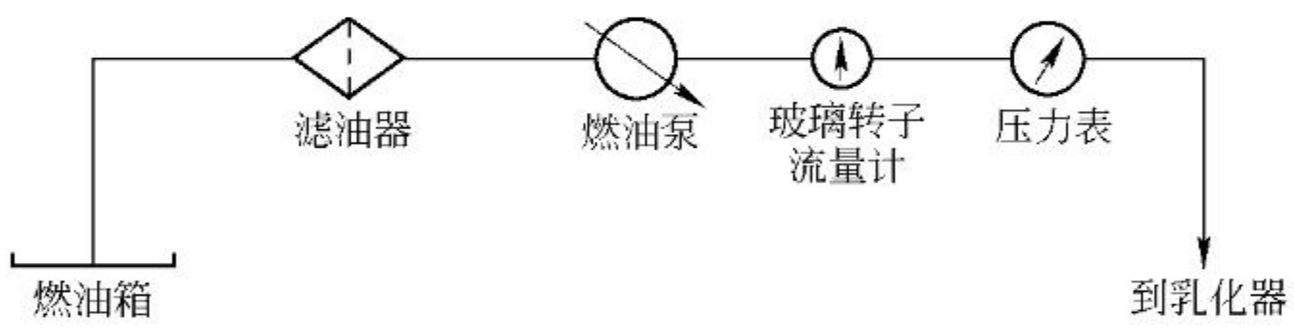


图 10-23　燃油系统示意图

10.3.2.3　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，其生产工艺如图 10-24 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。

高清PDF原创
www.gaopdf.com

B　乳化炸药的制备

混装车现场混制时，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

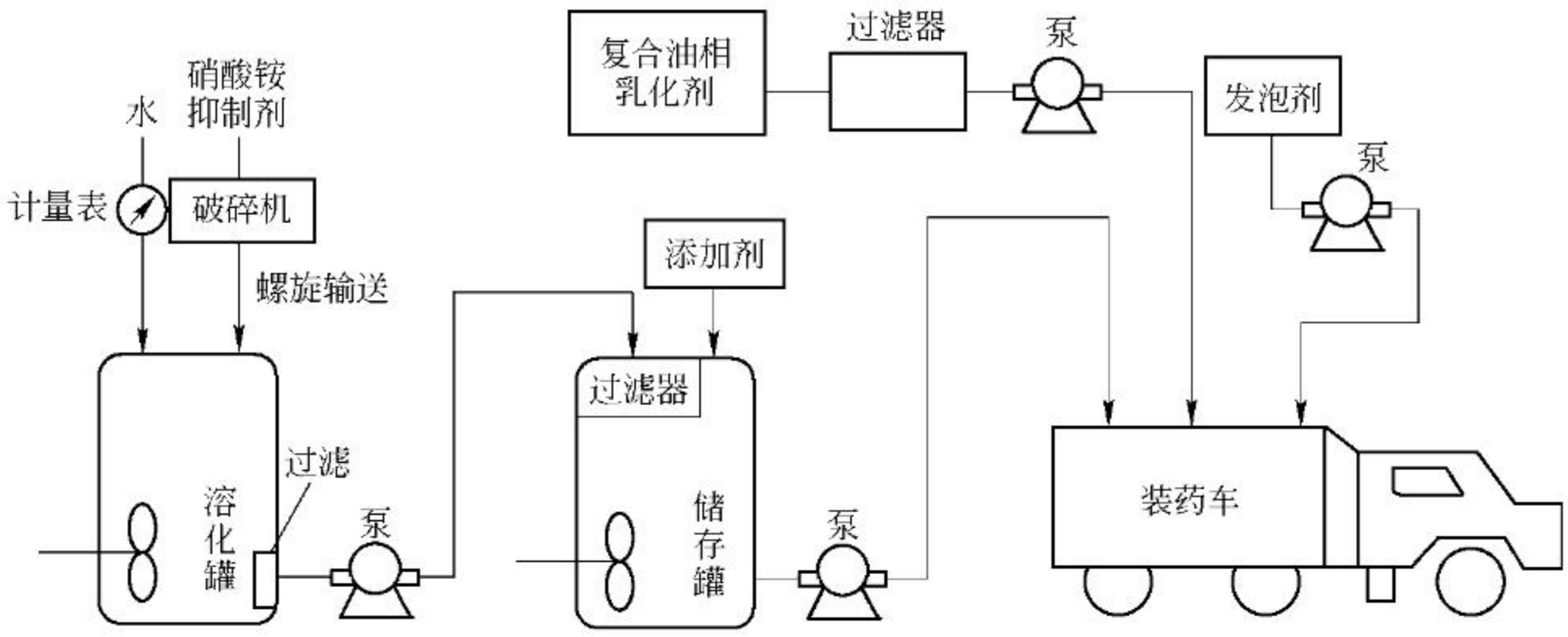


图 10-24　地面站生产工艺流程

泵，将混装车上的水相和油相依靠泵的压力在管道中汇合后连续不断地进入乳化器内乳化。制备好的乳胶基质又连续不断地注入混合器内与发泡剂进行混合，必要时还加入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 5～10min 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。这种混制流程如图 10-25 所示。

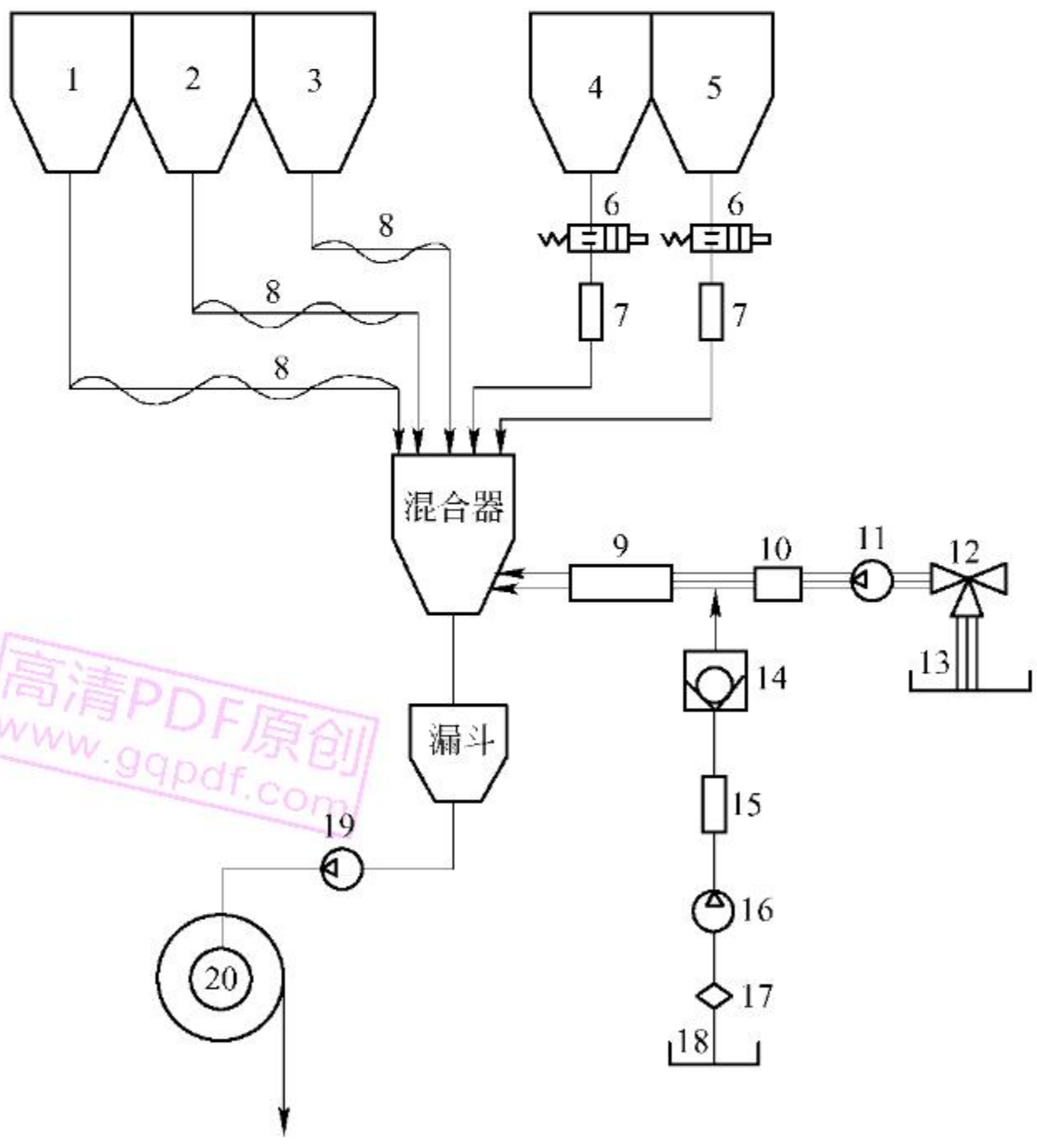


图 10-25　乳化炸药现场混制流程示意图

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

10.3.3　BCJ 系列中小直径乳化炸药混装车

10.3.3.1　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，目前仍普遍采用原始落后的人工装药方法，用炮棍将卷装炸药逐一送入炮孔，装药劳动强度大，效率低，炮孔装填耦合性差，影响爆破效果，作业安全性也不高。中小直径乳化炸药现场混装技术，是近年来国际炸药与爆破技术发展的一个新方向。它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，该系列装药车一经研究开发成功便得到广泛应用。

北京矿冶研究总院于 1999 年开始了“中小直径炮孔散装乳化炸药技术”研究开发工作，先后突破了一系列关键技术和设备难题。根据不同中小直径炮孔爆破装药作业类型，已研制开发了 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。

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；该混装车的广泛应用在我国民用炸药生产、应用和安全管理等方面，带来技术进步。

10.3.3.2　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，具体包括如下系统：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。

该系列装药车的关键技术和关键设备有：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能，爆炸有毒有害气体生成量少。北京矿冶研究院通过系列组分选择试验，成功研究开发了中小直径散装乳胶基质配方（表 10-3）。

表 10-3　乳胶基质配方

组　分	硝酸盐	水	乳化剂	矿物油	蜡	添加剂
比例/%	76.0 ~ 83.0	9.0 ~ 13.0	1.5 ~ 2.5	3.0 ~ 4.0	0.5 ~ 2.0	0.4 ~ 0.8

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。

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。

在BCJ中小直径乳化炸药装药车上，研制成功了高黏度乳胶基质长距离、低阻力管道输送技术。如图10-26所示，按预先设定的配方，乳胶基质与敏化剂经装药软管连续输送进入连续敏化器，并在其中实现连续混合，最后进入炮孔，在炮孔内最终敏化成为乳化炸药。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。乳胶基质孔内敏化成药时间3～5min。

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%。图10-27为炮孔装填示意图。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，确保现场混装作业的安全。

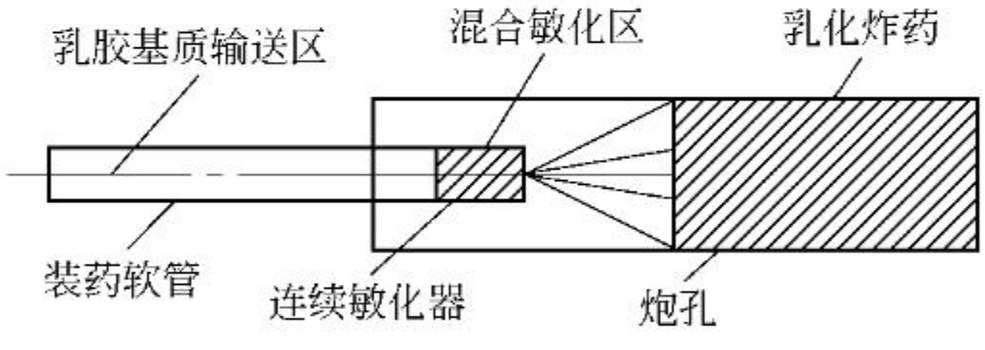


图10-26　乳胶基质连续输送与敏化成药示意图

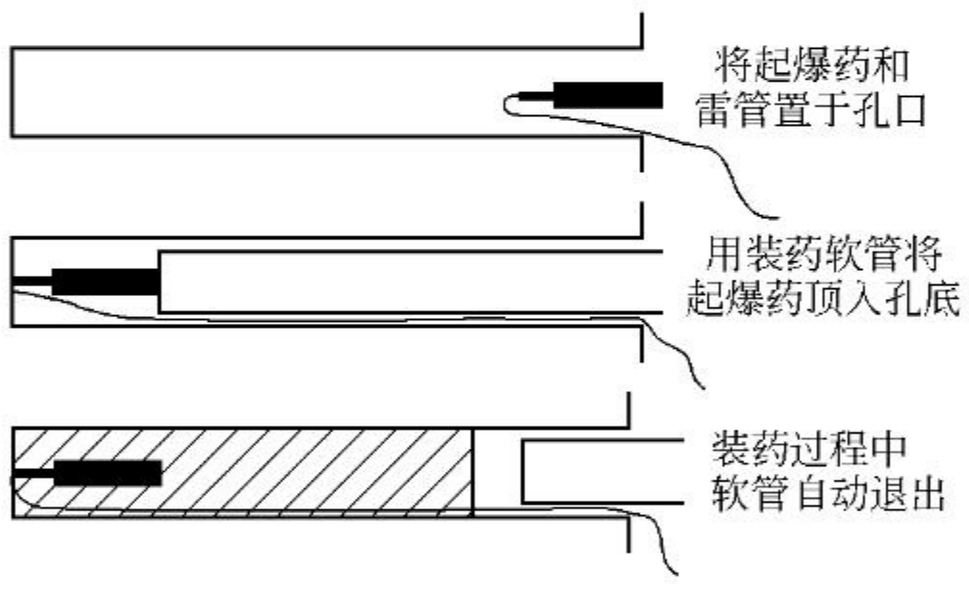


图10-27　炮孔装填过程示意图

10.3.4　高威力抗水现场混装乳化炸药及应用

对于深水下钢筋混凝土或硬岩爆破，如三峡RCC围堰工程爆破，要求炸药性能参数为：50m深水下浸泡168h后，爆速大于4500m/s，做功能力大于320mL，猛度大于16mm。目前国内炸药配方均难以达到这一要求。饶辉灿等人以该爆破工程对炸药的要求为例，通过对现有现场混装乳化炸药的配方与生产工艺进行了一系列的理论研究和计算，在总结过去混装车生产乳化炸药经验的基础上，对试制的炸药进行了一系列抗水试验与性能测试后，确定了这种高爆速、高威力、高抗水、安全、高效、便于远距离多次泵送、综合成本较低的混装车制乳化炸药的配方、地面制备与混装车的制药工艺。

10.3.4.1　炸药原材料选择

A　水相材料

氧化剂水溶液是制备乳化炸药的基础，是进行爆炸反应释放能量的源泉。为降低硝酸

铵饱和水溶液的析晶点，改善炸药氧平衡，提高炸药密度，水相材料选择硝酸钠和硝酸铵配合，其中硝酸铵用量为 40% ~70%，硝酸钠用量为 8% ~15%。水含量对炸药的稳定性、密度和爆炸性能都有显著的影响，所以应控制在 10% ~14% 范围内。高氯酸盐作为炸药高能组分加入到水相中，对提高炸药威力和敏感度效果显著，并对降低水相析晶点有明显作用，其用量比例为 3% ~10%。此外，水相中添加少量的具有较好乳化分散作用的晶形改性剂，改善炸药的乳化效果，提高炸药的性能。

B　油相材料

在乳化炸药体系中，油相材料构成炸药的连续相，由于此体系氧平衡的限制以及对爆炸性能和抗水性能的要求，油相含量不及水相的 1/15 ~1/27。因此油相材料的黏度、分子结构及链长和乳化剂匹配耦合性显得非常重要。为保证油膜具有良好的强度，以防止氧化剂析晶，使油膜产生变形而导致破裂，除选用质量优良的 LZ2731 型现场混装车专用乳化剂外，还选用黏度适中的 CD-40 柴机油与之配合使用，其用量为 2.5% ~6.5%。

为提高炸药的爆轰性能，在新的炸药组分中添加了一定比例的高能组分，即高氯酸盐和铝粉，这些物质的添加势必影响炸药氧平衡值，不利于爆轰性能的提高。为消除这一弊端，除采取改善水相材料配比外，还必须适当调节油相材料的配比，使炸药氧平衡值趋向合理。

实践证明炸药采用较高油相配比，主要依赖于选择合理的油相材料及组分，严格控制乳化和混合发泡技术，使炸药爆轰性能、抗水性能和物理形态均得到了改善和提高。

C　密度调节剂

采用化学发泡法调节炸药密度，其优点是成本低，原材料来源广，操作方便。缺点是对炸药储存不利，特别是经过多次泵送后使其气泡破裂，密度骤然增大而使炸药拒爆。为此，在乳化炸药中除采用较高油相比例和加入一定量的铝粉等措施外，为确保炸药经过多次泵送后，密度不至于受到外力的作用而产生较大影响，还采用了物理发泡的方法——加入一定量的玻璃微珠。实践证明这种混合的敏化方式是可行的。

D　干粉组分

从提高炸药的爆轰性能出发，选用铝粉作为其干料组分。不同粒径的铝粉在炸药中起不同作用。粒径小的细铝粉用于敏化作用，粒径大的粗铝粉用于提高炸药密度和体积威力。应用在混装车制高爆速、高威力、高抗水性能乳化炸药中的铝粉最佳含量为 5% ~8%。

10.3.4.2　炸药配方

高威力炸药配方见表 10-4。

表 10-4　高威力炸药配方

组　分	AN	SN	AP	水	乳化剂	机油	粗铝粉	细铝粉	亚硝酸钠	玻璃微珠
配比/%	40 ~58	10 ~20	8 ~10	10 ~12	1.5 ~2.5	3 ~5	1 ~3	2 ~4	0.05 ~0.1	3 ~6

高清PDF原创 www.gqpdf.com

10.3.4.3　爆轰性能

（1）爆速与抗水抗压稳定性测试：将炸药置于水深 50m 处浸泡不同的时间后，分别测试炸药的爆速见表 10-5。

表 10-5　炸药爆速测试

浸水时间	爆速/m·s^{-1}	条　件	浸水时间	爆速/m·s^{-1}	条　件
0	5600	露　天	120	5520	水　下
24	5600	水　下	169	5460	水　下
72	5560	水　下			

注：试验条件：药包规格：ϕ110mm×650mm；起爆药量：400g；水深：50m，药包质量：7kg；密度：1.25g/cm^3。

（2）猛度：18.66mm。

（3）做功能力：346mL。

（4）雷管感度测试：通过现场试验，对炸药在 ϕ75mm 的 PVC 管长度 400mm 的约束条件下用 8 号雷管起爆，炸药均被引爆，无残留物，说明此炸药在上述条件下有雷管感度。

（5）最小起爆药量测试：被起爆药包直径为 ϕ110mm，长度为 500～700mm，约束条件为 PVC 管，用 B 炸药药柱起爆，测试结果见表 10-6。该炸药的最小起爆药量为 180g。

表 10-6　最小起爆药量测试

起爆药量/g	50	100	150	180	200	400
平均爆速/m·s^{-1}	1750	2270	3420	4650	5450	5580

10.3.4.4　安全性能

A　乳胶基质安全性能

为保证混装车在生产时的安全性，必须对其乳胶基质的雷管感度与温度进行测试，测试结果见表 10-7 所示。

表 10-7　乳胶基质感度测试

药包直径/mm	乳胶基质温度/℃	起爆方式	爆轰状态
25	75	8 号雷管	未爆轰
32			未爆轰
40			未爆轰
50			爆　轰

高清PDF原创 www.ChinaPDF.com

测试结果表明：采用混装车乳化炸药的热乳胶基质温度小于 80℃才能保证混装车生产的安全性。

B　炸药安全性能

实测炸药的摩擦感度与撞击感度均为 0。热感度：在 200℃的温度下延时 20min，不燃不爆。说明炸药的安全性能可靠，有利于生产。

10.3.4.5　现场混装技术

A　生产装备

地面制备站是混装车制乳化炸药的主要装备，主要承担混装车制乳化炸药的半成品制备以及将制备的半成品泵送至混装车内各原料贮箱。为确保“三高”混装车乳化炸药的生产顺利进行，对混装车作了如下改进：

（1）新增泵送水环装置，更换大功率输药泵，加大炸药输送压力，使炸药能够克服管壁阻力，输送畅通，不使输药管爆裂。

（2）对混合器进行密封处理。

（3）对干料螺旋输送器、乳化器等装置和不利于安全生产的有关部位进行了适当的改造。

采取以上措施后，消除了不安全因素，很好地满足了炸药生产的需要。

B　生产工艺

a　水相制备

按炸药配方要求，先将水加入水相溶化罐内，再将粉碎的氧化剂投入其中，高氯酸盐不经破碎机直接从溶化罐口用人工投入，通蒸汽加热至搅拌溶化，控制溶液温度不得超过90℃，通过过滤后泵送至储存罐待用上车。

b　油相制备

将乳化剂 LZ2731 与 CD-40 柴机油按配比要求分别计量、泵送至油相罐内搅拌均匀待用上车。

c　混合发泡

将水、亚硝酸钠分别按配比要求计量，投入发泡剂制备罐中搅拌均匀后泵送混装车发泡剂贮箱内，玻璃微珠按配方要求计量后装入混装车玻璃微珠干料仓内待用。

d　铝粉上车

按炸药配方要求，分别将粗铝粉、细铝粉计量后装入铝粉干料仓内待用。

但是，在炸药试验完成并确定其配方后，进行了模拟生产性试验，发现了一些生产过程中难以快速成乳而导致的工艺损耗过大、铝粉飞扬造成空气粉尘超标等影响安全和人身健康等问题，针对这些问题，制定了一些改进措施：

（1）从生产工艺的角度入手进行了改进，严格设定乳化时物料投放顺序，提高乳化器转速，增加剪切力，使其成乳效率和乳胶体质量得到明显改善。

（2）在料斗上增设防尘盖板、控制好铝粉加入的时机并加强个体防护，把铝粉泄漏的危害降到最低限度。具体的生产工艺流程如图 10-28 所示。

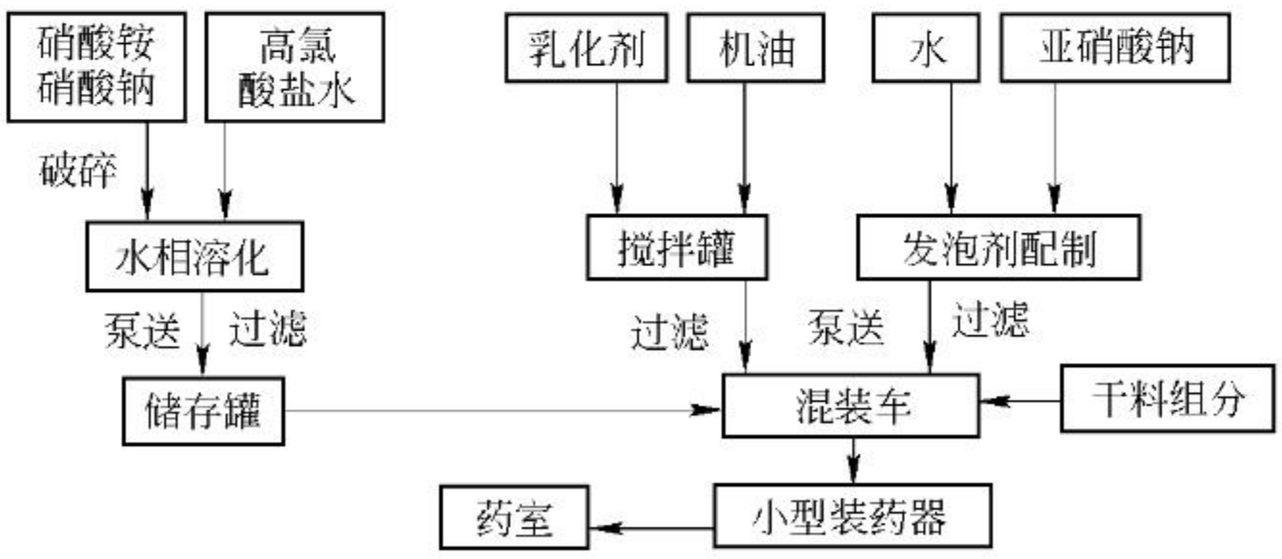


图 10-28　高能乳化炸药现场混装生产工艺流程

10.3.4.6　装药施工及爆破效果

在三峡围堰拆除爆破工程中，于 2006 年 5 月 28 日开始进行装药施工，6 月 2 日下午装药结束，共装混装车制乳化炸药 152.72t，6 月 3 日凌晨开始向坝内充水至 7139m 高程，

6月6日16点准时起爆，经12.88s的延时爆破，坝体按预定方向倾倒，爆破达到了预期目的，取得了良好的效果。

10.4　重铵油炸药现场混装车

10.4.1　概述

为了增大装药密度、提高爆炸威力和抗水性能，人们利用乳化基质的抗水性能和多孔粒状铵油炸药的廉价性及多孔特性，研制成功了重铵油炸药，又称爆破剂。它是将多孔粒状铵油炸药（或多孔粒状硝酸铵）和乳化炸药（或乳胶基质）通过简单的机械混合而成，它具有这两种炸药的综合特点，因而广泛应用于有水炮孔的大爆破工程中。无论是多孔粒状铵油炸药，还是重铵油炸药，它们的最大缺点是储存稳定性比较差，因而只能作为“现混现用”，不宜长期存储。

10.4.2　重铵油炸药混装生产工艺

重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，然后用罐车输送到现场存放或者泵送到一个固定的贮罐中，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，掺和均匀即获得乳化粒状炸药。其工艺流程如图10-29所示。

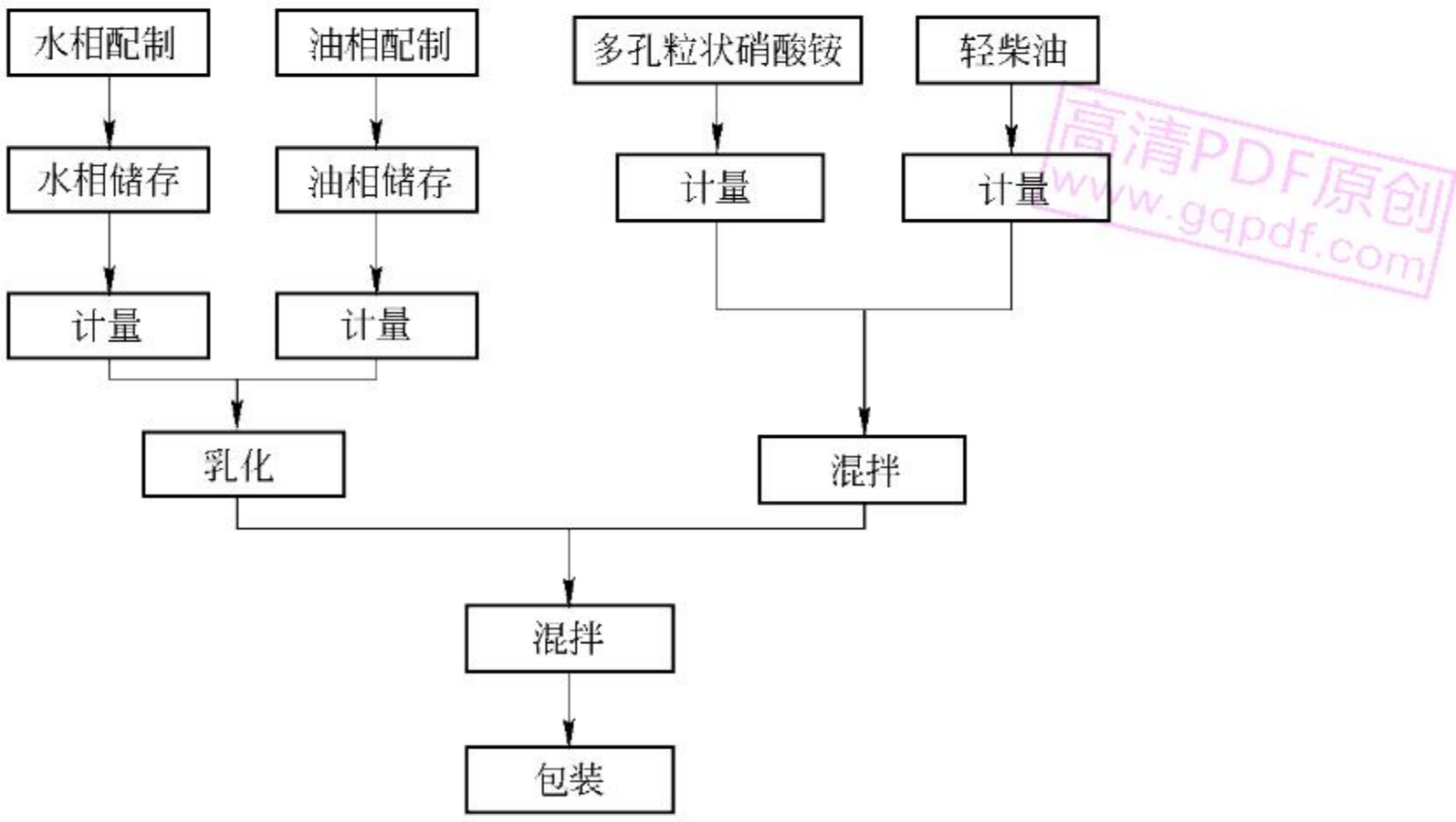


图10-29　乳化粒状炸药工艺流程

具体步骤如下：

第一步，制备乳胶基质，按比例将多孔粒状硝酸铵与柴油均匀混合，并浸油一段时间，一般要求24h以上，有时也可以现制现用。

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节剂，以机械方式搅拌 3 ~ 5min。最后，将产品包装入库。

10.4.3　BCZH-15 型重铵油炸药现场混装车

BCZH-15 型重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重铵油炸药，水孔和干孔都适用，其总体结构如图 10-30 所示。

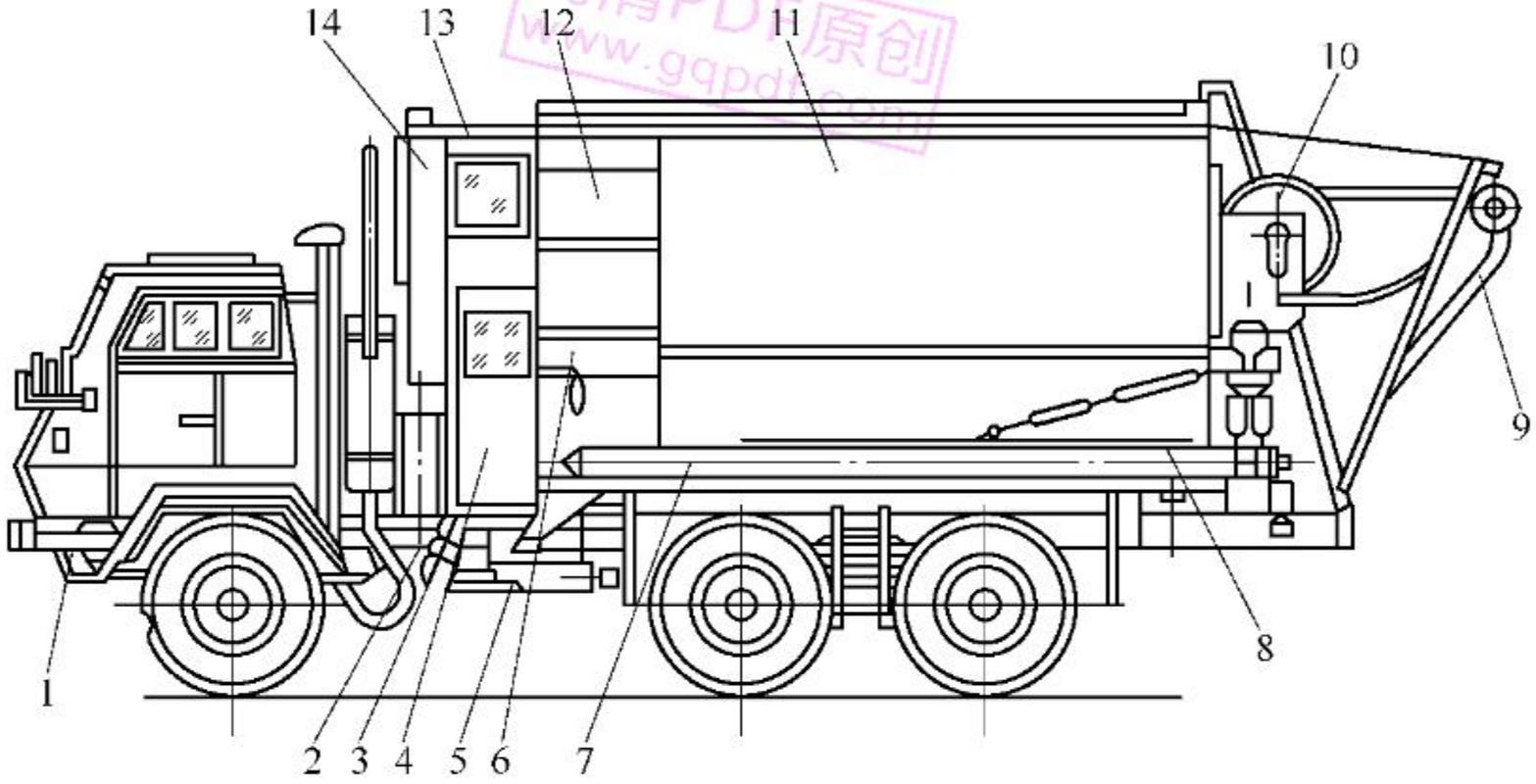


图 10-30　BCZH-15 型乳化粒状炸药混装车

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—乳胶体箱；
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、电气与液压控制系统、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 10-8。

表 10-8　BCZH-15 型混装车的主要技术性能

项目名称	技术规格参数	备　注	项目名称	技术规格参数	备　注
空载重/kg	15000		装药效率/kg · min^{-1}	乳胶基质 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制备，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 10-31 所示，混制炸药的各种原料从地面各个储存库分别装入车

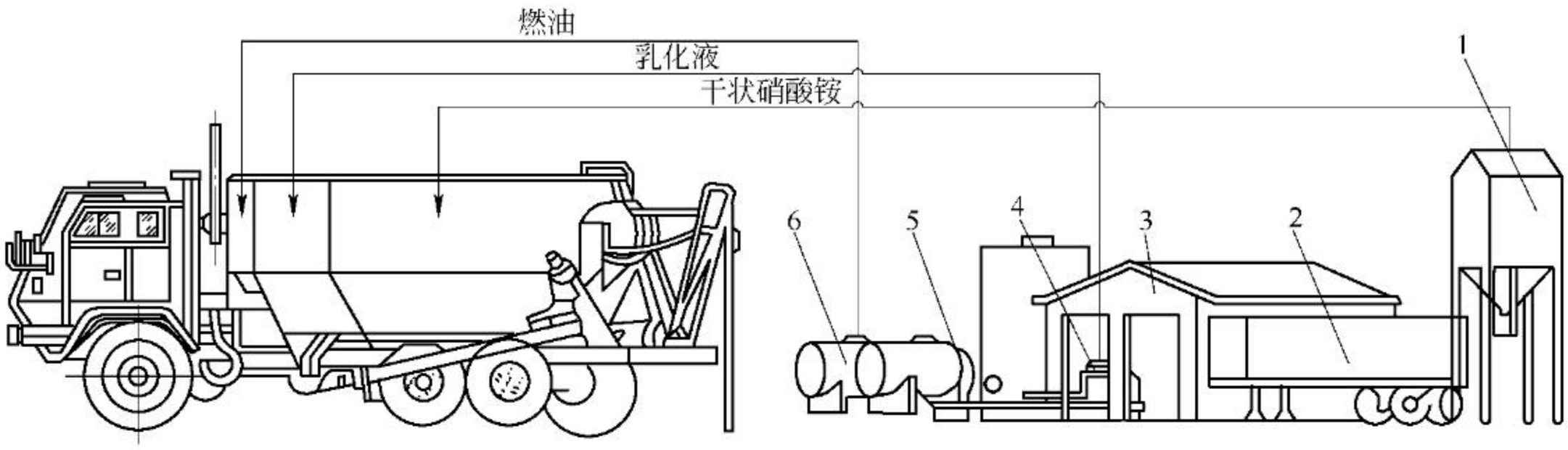


图 10-31　重铵油炸药在地面供应站上料示意图

1—上料塔；2—辅助运料拖车；3—车库；4—乳化液上料装置；
5—微量元素罐；6—燃油罐

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，用油泵上燃料油，两个微量元素箱分别添加不同的原料。驶入爆破现场，根据现场选择炸药品种。

工作原理如图 10-32 所示，当选择乳化炸药时，启动乳胶基质泵 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：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

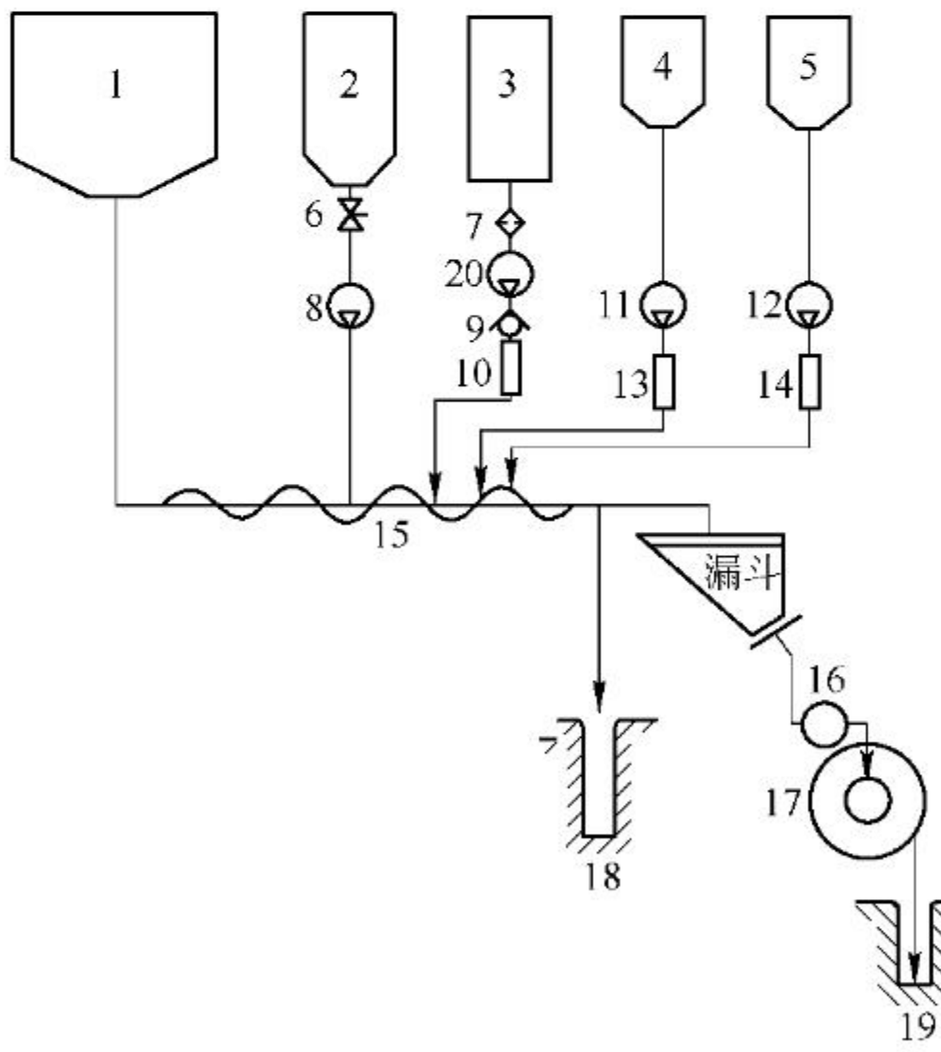


图 10-32　乳化粒状炸药混制原理示意图

1—硝酸铵干料箱；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—油泵

输送时 200 ~ 280kg/min；计量误差不大于 ±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。

BCZH-15 型重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量。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，就完成了一个炮孔内自动装填四种不同能量级的炸药。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

高清PDF原创
www.gqpdf.com

11 低爆速炸药

11.1 概述

低爆速炸药是指一类极限爆速较低的炸药，其极限爆速通常在1500～2000m/s。

早期的低爆速炸药是一种机械混合物，成本低，生产简单，但易吸湿，不抗水，长期储存安定性差。20世纪60年代，有人用含异氰酸酯和多元醇不完全酯化的硝酸酯进行反应，加水发泡，体积膨胀10倍，固化前加入爆炸成分，得到低爆速的泡沫炸药。近些年来，广泛而深入地研究了低爆速炸药，特别是在配方设计、工艺路线及应用技术上有较大的突破。例如泡沫炸药是崭新的概念，采用鼓气或化学发泡法制得。

低爆速炸药的制造方法很多，包括混合法、溶液沉淀法、热膨胀法、鼓气法、鼓气固化法、化学发泡法、化学发泡固化法、浸溶法、蒸发法等。较为常用的方法是混合法、溶液沉淀法及热膨胀法。不同类型的低爆速炸药往往采用不同的方法。

低爆速炸药广泛应用于爆炸焊接（复合）。还可以对金属管道进行外包覆及内包覆焊接。用爆速2000m/s的低爆速炸药进行异相金属板的爆炸焊接（复合），使不锈钢板均匀牢固地复合在普通钢板上。低爆速炸药也用于低熔点材料的爆炸焊接以及爆炸消除焊接残余应力上。此外，低爆速炸药还广泛应用于软岩光面爆破及作为地震勘探用的震源药柱的内装药。

国外近年来也比较广泛地研究低爆速炸药，并出现了一些新配方及新工艺，并在应用技术上开辟了新的领域。例如：美国California大学Archibald教授将太安沉淀在多孔材料（如毛毡、脱脂棉、纤维素海绵等）上，制得爆速在2000m/s、爆压在300MPa（约为3000个大气压）及感度极低的“三低”炸药。采用猛炸药作爆炸组分，以天然橡胶作黏结剂，再加入一些水溶性盐，经混合、成型和硫化，再将它浸入水中除去盐分，就得到多孔低爆速炸药。日本工业技术研究院研制的高氯酸脲系列液体低爆速炸药，其爆速在1700～2200m/s之间，铜管中的临界直径小于10mm。东京工业实验所的高氯酸肼系列液体低爆速炸药爆速在1900～2300m/s之间。

我国于20世纪70年代开始研究，主要有以下五种类型：

（1）2号岩石粉状铵梯炸药与黑火药混合物。将2号岩石粉状铵梯炸药与黑火药按一定比例机械混合而成的低爆速炸药，密度为0.77g/cm^3，爆速为2100m/s，适用于爆炸焊接（复合），但撞击感度和摩擦感度较高。

（2）猛炸药中添加重金属或重金属化合物。在单质猛炸药中添加重金属或重金属化合物，可阻挡爆轰波的传播而使炸药爆速降低。我国某种应用于爆炸焊接加工的低爆速炸药，就是在梯恩梯、黑索今等猛炸药中添加钨粉、碳化钨粉或红铅粉等重金属或重金属化合物。例如：将梯恩梯、钨粉按一定配比混合，制成的混合炸药密度为1.77g/cm^3，爆速为2070m/s；梯恩梯、碳化钨粉按一定配比混合，炸药密度为1.85g/cm^3，爆速为2130m/s，

但该炸药的成本高，而且重金属有毒，污染环境。

（3）炸药中添加轻质微粉颗粒。轻质微粉颗粒的特点在于这些物质几乎不参与炸药的化学反应，且多为吸热或少放热成分。并能在炸药体系中形成均匀细小的空隙以降低炸药密度，从而降低炸药的爆速。轻质微粉颗粒通常可选用矿物微粒、高分子树脂微粉、木粉等。该类炸药的主要品种如下：

1）TY 型低爆速炸药。将梯恩梯与矿物微粉或高分子树脂微粉分别以一定配比机械混均而成。炸药密度分别为 0.62g/cm^3、0.71g/cm^3，爆速分别为 2090m/s、2370m/s，装药直径均为 22mm，其制备简单，主要用于工程爆破。

2）RY 型低爆速炸药。将黑索今与高分子树脂微粉或膨胀珍珠岩粉分别以一定的配比机械混均制成。炸药密度分别为 0.49g/cm^3、0.64g/cm^3，爆速分别为 1550m/s、2030m/s，可用于工程爆破与爆炸焊接。

3）PY 型低爆速炸药。以太安作为主要猛炸药，与不同添加物混制而成。目前主要有三种类型：第一种是粉状低爆速炸药。将太安和醚胺-甲醛树脂空心微球以一定的配比混合而成，密度为 0.14g/m^3，爆速为 2050m/s。第二种是纤维型低爆速炸药。将太安、丁腈橡胶、纸浆以一定的配比混合、过滤、烘干并滚压而成，密度为 0.34g/cm^3，爆速为 2740m/s。该炸药由于可滚压成不同厚度和形状，因此能满足特种爆破的需要。第三种是泡沫型低爆速炸药。将太安和可发性聚苯乙烯小球以一定的配比经混匀、加热并冷却而成，密度为 0.07g/cm^3，爆速为 1500m/s。其特点是具有极低的密度和爆速，适用于特种爆破作业。

4）NY 型低爆速炸药。将粉状硝化甘油与作为稀释剂和附加剂的轻质微粉颗粒以一定配比混合而成，密度为 0.93g/cm^3，爆速为 1823m/s，适用于软岩光面爆破。

5）AY 型低爆速炸药。由结晶硝酸铵、木粉、惰性附加物按一定配比混合后经造粒制成。惰性附加物采用石英砂、岩粉等。此外，为提高炸药的抗吸湿性、流散性和减小炸药密度、加黏合剂将炸药造粒。黏合剂主要以淀粉糊为主，如将硝酸铵、木粉、岩粉按一定配比混合，外加 5% 的淀粉糊拌匀造粒并干燥，制成混合炸药。其密度为 0.65g/cm^3，爆速为 2010m/s。适用于石材保护性开采爆破。

此类炸药虽具有爆压低和爆轰感度高等优点，但由于轻质微粉与主体猛炸药的密度相差悬殊，因而不易得到筛混均匀的产品。

（4）低密度粒状泡沫炸药。低密度粒状泡沫炸药是以硝酸铵、硝酸钠等氧化剂水溶液与燃料油经乳化后再加入少量敏化剂和适量的高分子泡沫材料制成的低密度、低爆速、低威力粒状炸药，其密度为 0.30 ~ 0.50g/cm^3，爆速为 1300 ~ 1600m/s。其特点是炸药由乳化胶体和泡沫颗粒经热风干燥后变成颗粒状泡沫炸药，可用 8 号雷管引爆，适用于软岩和中等硬度以上岩石的光面爆破和其他控制爆破。但该炸药采用热风干燥工艺，其生产工艺较为复杂。

（5）低爆速膨化硝铵炸药。该炸药采用自敏化的膨化硝酸铵作为氧化剂，用木粉和复合油相作为可燃剂，选择食盐和带微孔的珍珠岩作为稀释剂。珍珠岩在炸药体系中形成均匀细小的空隙来降低炸药密度，使其爆速降低；珍珠岩中微气泡的存在，颗粒之间的相互摩擦，也使炸药体系得到敏化。因此，将稀释剂食盐和珍珠岩加入到膨化硝铵炸药中，可制得爆速为 2000 ~ 2800m/s 的低爆速膨化硝铵炸药。但珍珠岩的加入会导致该炸药的机械

感度提高，同时，珍珠岩与膨化硝铵炸药的附着性差，容易分层，使得组分不均匀。

11.2　低爆速炸药的关键技术

低爆速炸药的关键技术是降低炸药爆速，而降低炸药爆速的基本方法是在一种炸药中加入另一种与其相容的、广义的稀释剂。稀释剂通常有重金属、重金属氧化物、微孔物质、人工充气气泡、甚至为爆速更低的爆炸品。

在猛炸药中添加重金属化合物，能阻挡爆轰波的传播使炸药爆速降低。假设炸药与稀释剂均为球形颗粒，炸药颗粒直径比稀释剂颗粒直径大 2～3 个数量级，相互一层层均匀地排列着。当爆轰波传到稀释剂颗粒时，稀释剂颗粒在爆轰作用下产生应力波，自界面反射回来的拉伸波使之移动，密度较大的稀释剂颗粒与炸药颗粒摩擦，形成新的热点又使炸药爆轰，但它本身不参加爆轰反应。

采用 Pb_3O_4 等重金属氧化物与梯恩梯及黑索今等制成的低爆速混合炸药不同配比条件下密度值在 1.62～1.69g/cm^3，爆速值在 3720～2560m/s，撞击感度较高，近于 100%。含有氧化铅的混合炸药在爆轰时，其中的铅被还原成金属粉尘，污染环境。由于爆温一般不会降低，因此爆速降低有一定限度。

对于加入带微孔的物质或人工充气，在炸药体系中形成均匀细小的空隙来降低炸药密度，使炸药爆速降低。微气泡的存在，基于绝热压缩和摩擦产生的热点作用，敏化炸药体系使其具有理想的爆轰感度。

在猛炸药中加入不参与反应或参与反应但热效应极小的成分物质作为稀释剂，组成 TY 及 RY 系列低爆速炸药。

11.2.1　炸药的品种

用 TNT 或 RDX 与稀释剂 Y_1、Y_2 粉按不同比例制成的 TY_1、TY_2、RY_1、RY_2 四类混合炸药品种的爆速特性是相似的。图 11-1 所示为混合炸药 RY_2 的爆速特性。临界装药直径 ϕ_c 和极限装药直径 ϕ_e 之间的爆速随装药直径 ϕ 的加大而线性增加，其变化较不掺稀释剂 Y_2 的猛炸药平缓。当 Y_2 增加时，ϕ_c 和 ϕ_e 均加大。直径斜率随 Y_2 的增加而减小。临界爆速 v_{Dc} 和极限爆速 v_{De} 随 Y_2 的增加而降低。TY_2-20 的 v_{Dc} 为 1829m/s，ϕ_c 为 20mm，v_{De} 为 2400m/s，ϕ_e 为 40mm，$v_{De}/v_{Dc}=1.32$；RY_2-25 的 v_{Dc} 为 1550m/s，ϕ_c 为 18mm，v_{De} 为 2100m/s，ϕ_e 为 24mm，$v_{De}/v_{Dc}=1.35$。TY、RY 系列的撞击感度值见表 11-1。

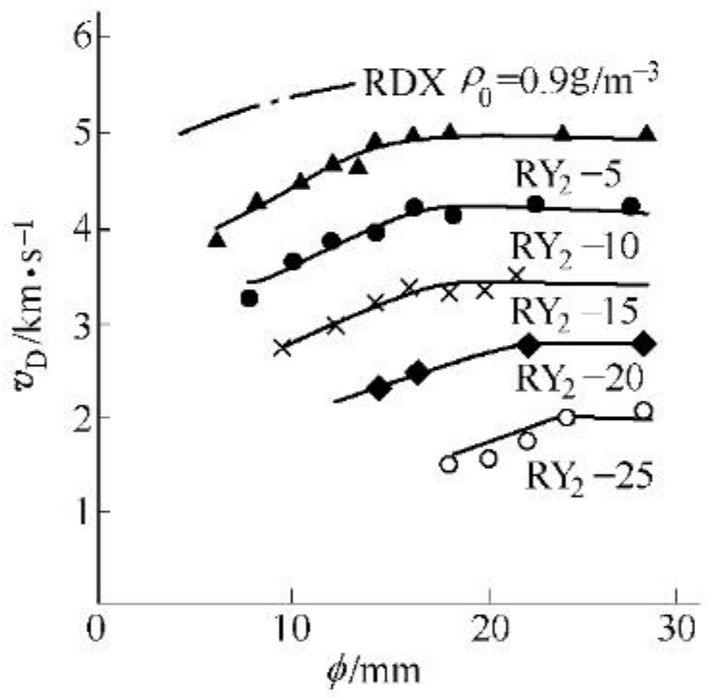


图 11-1　混合炸药 RY_2 的 $v_D \sim \phi$ 曲线

表 11-1　撞击感度值

炸　药	Tetryl	TNT	RDX	TY_1-9	TY_1-12	TY_2-12	TY_3-12	TY_4-12	RY_1-5 RY_1-20 RY_1-30	RY_2-25	RY_2-28
感度/%	48	15	100	96	98	50	100	100	100	76	76

注：锤重 10kg，落高 250mm，药量 50mg。

11.2.2　炸药的颗粒度

含有大颗粒 TNT 的 TY_1 混合炸药的爆速比含有小颗粒的要低，TNT 的颗粒度对爆速特性的曲线上升段的斜率无影响。当 TNT 的颗粒度过大（过 20 目筛）时，混合炸药易造成分层而拒爆。含有大颗粒稀释剂 TY_1 混合炸药的爆速比含有小颗粒的要低，但过 32 目筛 TNT 的 TY_1 混合炸药的爆速受稀释剂颗粒度大小影响不大。

11.2.3　炸药的装药密度

若 Y 一定，装药密度 ρ 在 ±5% 范围内变动，其爆速大致也在 ±5% 范围内变动。

11.2.4　稀释剂的种类

对稀释剂的要求是：能降低炸药的爆速；制成炸药后能用一个雷管起爆；临界厚度要小；能防潮；安定性好；与主炸药（TNT、RDX）等化学相容性好；制成的炸药冲击感度要低，使用安全等。为了满足第一个要求，选择的稀释剂应在炸药爆轰时不发生反应，使混合炸药的能量降低，即维持爆轰波阵面上的能量降低，从而使爆速降低。稀释剂的容重小，本身带有微气泡，使炸药敏化从而具有适宜的爆轰感度，能用一个 8 号雷管起爆。从图 11-2 可见，采用数种稀释剂（TY_1 为矿物微粉，TY_2 为高分子树脂微粉，TY_3 为天然纤维粉末，TY_4 为分子筛材料）使混合炸药的爆速显著降低。

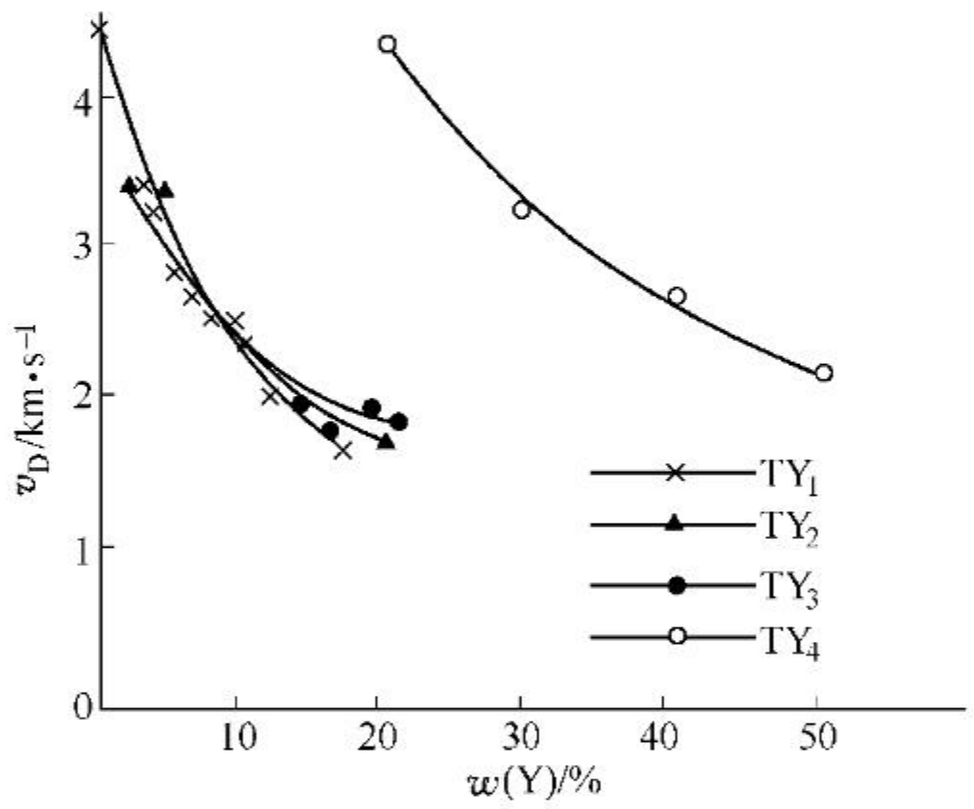


图 11-2　含不同稀释剂的 TY 混合炸药的 $v_D \sim w(Y)$ 曲线

必须考虑安全因素，在炸药中加入带有棱角的坚硬物质必定使混合炸药的冲击感度增加。在混合炸药 TY_1、RY_1 中加入石墨未能降低撞击感度。加入石蜡、樟脑、无规聚丙烯等能减少组分之间的摩擦使混合炸药的撞击感度降低，但这些可燃性物质使炸药爆速又升高。从试验结果来看，2 号稀释剂较为理想。

TY、RY 混合炸药的安定性是好的，RY_1-20 混合炸药在室温条件下储存一年后爆速无变化。

11.3　低爆速炸药的配方与工艺

11.3.1　低爆速炸药的配方

某些低爆速混合炸药的配方及主要性能见表 11-2。

11.3.2　低爆速炸药的制备

11.3.2.1　由泡沫的聚合物加某些炸药发泡以制备低密度炸药

使用具有蜂窝状结构的氨基甲酸酯泡沫作为原料，它由多元醇和异氰酸酯或二异氰酸

表 11-2　某些低爆速混合炸药的配方及性能

工业炸药	配　方	ρ/g·cm^{-3}	v_D/m·s^{-1}	装药直径/mm	撞击感度/%
TY_1	87% 梯恩梯和 13% 矿物微粉	0.623	2090	22	98
TY_2	88% 梯恩梯和 12% 高分子树脂微粉	0.710	2370	22	50
RY_1	80% 黑索今和 20% 矿物微粉	0.637	3180	20	100
RY_2	75% 黑索今和 25% 高分子树脂微粉	0.335	1550	18	76
纤维炸药	74% 太安、18% 氰橡胶和 8% 纸浆	0.34	2740		
	75% 太安、17% 氰橡胶和 8% 纸浆	0.42	2900		
泡沫炸药	73% 太安和 27% 可发聚苯烯	0.069	1500		
粉状低密度炸药	66.7% 太安和 33.3% 树脂空心微球	0.141	2050		
粉状低爆速炸药	50%2 号岩石硝铵炸药和 50% 黑火药	0.769	2010	32	60
	60%2 号岩石硝铵炸药和 40% 黑火药	0.789	2278	32	43
液体低爆速炸药	80% 高氯酸脲水溶液和 20% 硝基甲烷	1.46	2000		
	90% 高氯酸脲水溶液和 10% 苦味酸	0.603	1900		
低爆速膨化硝铵炸药	膨化 AN82.8%、木粉 3.6%、燃料油 3.6%、珍珠岩 10%	0.65	2400	32	4
高能低爆速膨化硝铵炸药	膨化 AN81%、木粉 3.6%、铝粉 2.7%、燃料油 2.7%、珍珠岩 10%	0.63	2350	32	4
低爆速粒状乳化硝铵炸药	乳化胶体 46%、活化抗水硝酸铵 50%、密度调节剂 4%	0.64	1890	32	0

酯两种化合物反应制得。多元醇是末端含有羟基的聚醚或聚酯。它们之间的反应为：

$$RN{=}C{=}O + R'OH \longrightarrow R{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}OR'$$

两种组分混合时反应自发进行并发热，发泡是由加入水和氟利昂来完成的。氟利昂不参与化学反应，只是由于放热反应使之汽化产生发泡作用。若只用水作发泡剂，则参加反应，产物是胺和 CO_2、CO，起发泡作用，反应如下：

$$RN{=}C{=}O + H_2O \longrightarrow R{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}OH \longrightarrow RNH_2 + CO_2$$

在水发泡系统中生成的 RNH_2，可进一步与异氰酸酯反应生成脲：

$$RN{=}C{=}O + R'NH_2 \longrightarrow RNH{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{N}}{-}R'$$

高清PDF原创 www.gqpdf.com

异氰酸酯再进一步与脲反应生成氨基甲酸酯。其主要副产物胺与炸药组分是不相容的。例如：泡沫太安炸药的制备是将多元醇、异氰酸酯、表面活性剂和炸药迅速混合在一起，然后倒在一管子里进行反应和发泡，发泡终止即固化。可以根据其质量和体积计算炸药的密度。

在这些泡沫炸药系统中，炸药与聚氨酯的比例是 1：1，密度为 0.2g/cm^3 的膨化聚氨酯形成的气孔是闭合的。气孔内填充有 CO_2 或氟利昂发泡，该炸药都需要相当大的起爆能量才产生爆轰，并且都具有较大的临界直径。密度为 0.15 ~ 0.3g/cm^3 的太安泡沫炸药可以得到约 600 ~ 2000m/s 的爆速；炸药装填密度在 0.05 ~ 0.2g/cm^3 之间的硝化甘油/硝化棉泡沫炸药可获得 400 ~ 700m/s 的爆速。

11.3.2.2　制备低密度填料和炸药的混合物

制备低密度的炸药只要把选择好的爆炸组分与低密度材料在适当的混合机中混合均匀即可。例如把太安与各种低密度粉末或填料混合制成低密度炸药。制备此类炸药混合物，使用转鼓或混合机以 40r/min 的转速混合 20min 即可。

使用的填料有胶态硅石（颗粒小，密度低，约 0.035g/cm^3），有机填料可用 Colton 微珠（醚胺-甲醛树脂的空心微珠，密度 0.05g/cm^3）。

工艺流程如图 11-3 所示。

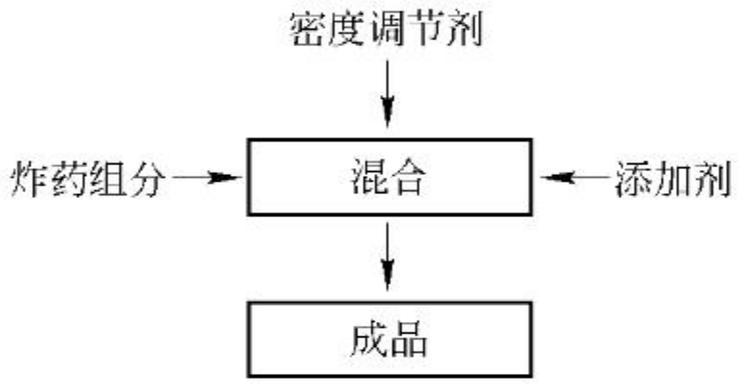


图 11-3　低爆速炸药混合法生产工艺流程

本方法操作简便，但是产品的均匀性不够好，产品多用于工业爆破。

11.3.2.3　热胀法制备泡沫炸药

热膨胀法与塑料工业上的泡沫塑料制法相似。首先把发泡的热塑性高分子小球加热，使其部分膨胀，然后将已经部分膨胀的小球与炸药混合均匀，最后把混合物装入模具，经过加热，高分子小球进一步膨胀，并且充满整个模腔，冷却后得到产品。例如，把直径为 0.25mm 的可发泡聚苯乙烯小球 12.5g 放入烘箱中，经过加热小球直径达到 1.6 ~ 3.2mm；然后把它与 6g 超细太安混合，装入 60cm^3 的模具，经过加热小球再次膨胀并充满整个模具，冷却即得到低密度泡沫炸药。显然，炸药的密度和太安的浓度可在很大的范围内改变。表 11-3 列出了某些低密度填料对泡沫炸药的影响。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

表 11-3　一些低密度填料对泡沫炸药的影响

填　料	太安质量浓度/g·cm^{-3}	填料密度/g·cm^{-3}	爆速/m·s^{-1}
Colton 醚胺-甲醛树脂的空心微珠	0.094	0.047	2050
Cab-O-Si 胶太硅石	0.01	0.035	2080
Pelaspon 可发泡的聚苯乙烯小球	0.05	0.0187	1500
Pelaspon 可发泡的聚苯乙烯小球	0.09	0.053	2050

工艺流程如图 11-4 所示。

本法操作简便，工艺比较成熟，特别适宜制造低密度类型的低爆速混合炸药。

11.3.2.4　由太安沉淀于多孔材料中制成低密度炸药

此法使用开口的泡沫或其他多孔材料，将其浸渍在浓度为 20% 的太安丙酮溶液中，然后用冷水迅速稀释。此时太安析出，扩散并沉淀在泡沫中，待太安全部沉淀析出后，从水

中取出泡沫，过滤掉过量的太安，在65℃烘箱内干燥。

这类泡沫材料不应溶于丙酮，而且应是开口细泡型泡沫。一般使用的多孔材料有：毛毯、脱脂棉、纤维素、海绵、醋酸纤维泡沫、聚氨基甲酸酯泡沫和异氰酸酯泡沫等。用这些材料制成的低密度炸药爆轰性能良好。

这类泡沫炸药中通常使用的炸药有太安、梯恩梯、硝化棉、黑索今等。泡沫太安装药密度在0.06～0.13g/cm^{3}范围内，爆速为1000～1200m/s；泡沫NC/NG装药密度在0.104～0.225g/cm^{3}范围内，爆速为2070～2740m/s。

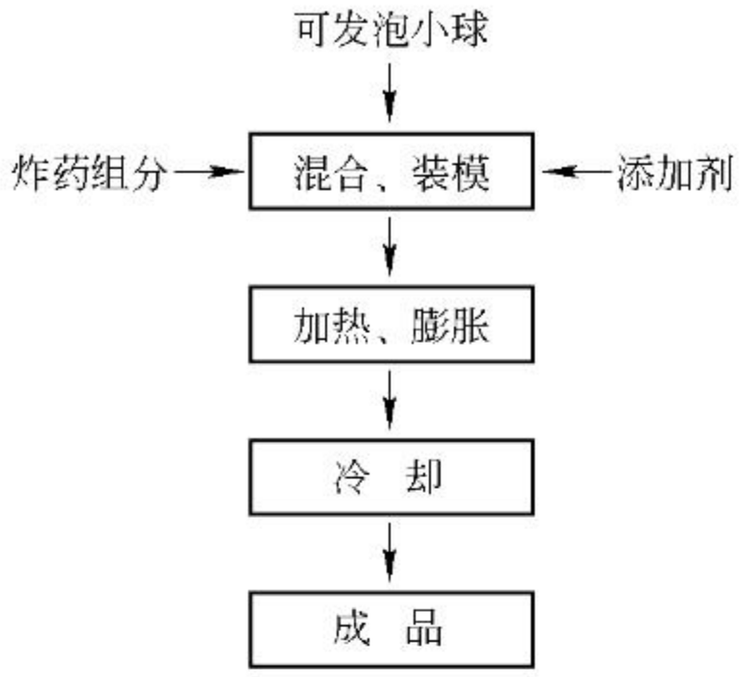


图11-4　低爆速炸药热胀法生产工艺流程

11.3.2.5　用浸溶法制备低密度泡沫炸药

选用硝基胍或太安与大量易溶于水的盐（如硝酸钠）混合。在混合物中加入少量黏度适当的乙基纤维素，再加入足够的丙酮溶剂，搅拌整个系统直至达到一定的稠度。然后将这种混合物压缩拉伸成所需要的形状，并将丙酮蒸发，接着用热水将易溶于水的盐沥滤出来，干燥后得到具有均匀小孔的乙基纤维素骨骼的基体。应当注意的是，炸药结合到乙基纤维素基体的方法与所用炸药的品种有关，就硝基胍来说，它不溶于丙酮，原始的硝基胍颗粒几乎不变；而太安易溶于丙酮，由于丙酮蒸发后，太安重结晶，故其工艺过程比较复杂。

11.3.2.6　溶液沉淀法制备纤维炸药

溶液沉淀法一般用水作沉淀剂，溶剂必须与水互溶，把黏结剂溶于溶剂中。造粒有两种工艺：第一种是先把炸药同水混合成悬浮液，黏结剂溶于溶剂制成溶液，将炸药-水悬浮液慢慢加入溶液中去，由于溶剂同水互溶，所以黏结剂析出并形成颗粒；第二种是先把炸药和黏结剂溶于溶剂，然后把这种混合液加到搅拌着的水中进行沉淀。如果加入纤维物质，在水中成悬浮液，则炸药与黏结剂之混合液加入到水中时，两者共沉淀在纤维物质上。

实例：配制炸药成分太安70%、丁腈22%、纸浆8%。将70g太安溶于350g丙酮中，将22g丁腈橡胶溶于200g丙酮中，然后将两种溶液混合。将114g纸浆置于盛有1.5L水的容器中制成纸浆-水悬浮液，然后将太安丁腈的混合液在不断搅拌下加入到纸浆-水悬浮液中去。太安丁腈橡胶共沉淀在纸浆上，形成绒毛状白色沉淀。过滤、烘干、在压片机上滚压成所需厚度的药片。该法沉淀工艺部分所用设备及流程与溶液水悬浮工艺制造造型粉基本相同，该法所用溶剂量大且难以回收。产品成本较高，只能用于特种爆破作业中。

纤维炸药为有柔软性及弹性的毡状炸药。炸药的爆速可通过控制密度来调整。密度0.27g/cm^{3}时爆速2020m/s，密度增加到1.6g/cm^3，爆速可达7260m/s。一些纤维炸药的爆轰性能见表11-4。

低爆速炸药的制备，如果在化合物直接聚合过程中加敏感炸药发泡制成，其聚合反应的附产物与炸药不相容，所以制备过程是不安全的。如果采用混合法将低密度填料与炸药混合制成低密度炸药，虽然工艺简便，但制成的炸药是粉末状，不易加工成形。

表 11-4　某些纤维炸药的爆轰性能

炸 药 成 分	密度/g·cm^{-3}	撞击感度 H_{50} 落高（5kg 锤重）	爆速/m·s^{-1}
PETN70%、VitonA30%	0.27		2020
PETN80%、丁腈（25%）15%、醋酯纤维 5%	0.22		2350
PETN75%、丁腈（40%）17.5%、纸浆 7.5%、	0.38	76cm	2615
PETN37.5%、丁腈（25%）37.5%、醋酯纤维 12.5%、纸浆 12.5%	0.26	111cm	2480
PETN75%、丁腈（25%）12.5%、醋酯纤维 5%、纸浆 7.5%	0.39	15cm	2670
RDX75%、丁腈（40%）17.5%、纸浆 7.5%	0.52		2810
HMX74%、丁腈（40%）18.6%、纸浆 7.4%	0.48		3030

高清PDF原创 www.gaodf.com

用浸渍法沉淀太安于泡沫材料是可取的，因为其制法简单。泡沫炸药有柔软性，易于切割加工。此种炸药爆轰性能良好，可在金属加工领域内应用。

用溶液沉淀法制备纤维炸药，其制法亦简单。此种炸药的爆速可从控制密度来调整，可从低爆速调到高爆速。但此种炸药强度较低。在生产上应用时，必须改进炸药的力学性能。

11.3.2.7　低爆速膨化硝铵炸药的制备

A　低爆速膨化硝铵炸药的配方

低爆速膨化硝铵炸药中不含猛炸药组分。为了满足低爆速炸药的爆速低且稳定起爆和传爆的特点，低爆速膨化硝铵炸药采用自敏化的膨化硝酸铵作为氧化剂，用木粉和复合油相（主要成分为柴油和石蜡）作为可燃剂，选择带微孔的珍珠岩作为稀释剂。珍珠岩在炸药体系中形成均匀细小的空隙来降低炸药密度，使其爆速降低；珍珠岩中微气泡的存在，基于绝热压缩和摩擦产生的热点作用，也使炸药体系得到敏化，将稀释剂珍珠岩加入到岩石膨化硝铵炸药中，随着珍珠岩的加入量的不同，并可以得到一组爆速为 2000～3000m/s 的低爆速膨化硝铵炸药的配方。结果见表 11-5。

表 11-5　各种低爆速膨化硝铵炸药的爆速

序　号	岩石膨化硝铵炸药：珍珠岩	爆速/m·s^{-1}	密度/g·cm^{-3}	殉爆距离/cm
1	8∶1	2000～2200	0.52～0.55	3
2	9∶1	2200～2400	0.56～0.59	3
3	10∶1	2400～2600	0.60～0.62	4
4	12∶1	2600～2800	0.64～0.66	4
5	15∶1	2800～3000	0.68～0.71	5

B　低爆速膨化硝铵炸药的制备

将膨化硝酸铵、木粉、复合油相（以 92∶4∶4 的比例）混合物各组分称量备好，先在混药盘上进行预混，然后在球磨罐中进行球磨混合 20min，保持药温 55～65℃，球磨完毕后，出料并进行凉药处理后，与一定比例的珍珠岩，在混药盘上进行混拌，直到均匀为止。混拌完毕后进行装药，即得低爆速膨化硝铵炸药。

11.3.2.8　低爆速粒状乳化硝铵炸药

A　主要原料的制备

a　活化硝酸铵

粉状硝酸铵受温度和湿度的影响，其晶形和粒子的大小发生改变，导致炸药的结块硬化，直至失去爆炸性能。因此，根据表面活性技术选择表面活性剂、抗水剂等添加剂，对硝酸铵进行活化改性处理，有效地改善硝酸铵的吸湿结块性，提高硝酸铵的防潮性。同时，当硝酸铵与乳化胶体混合时，利用硝酸铵本身的活化抗水功效，使乳化胶体的油膜保持相对的独立稳定性，从而有利于提高炸药的储存稳定性。

活化硝酸铵借助表面活性剂和抗水剂，一方面，利用轮辗机在破碎和干燥硝酸铵的情况下，将表面活性剂迅速地分散在硝酸铵颗粒的表面，利用表面活性剂亲水性的极性基团与硝酸铵分子中的离子之间存在着较强的静电作用力，以离子交换或离子对的方式吸附在硝酸铵颗粒表面，并作一定规则的排布，有效地降低硝酸铵的表面能。另一方面，加入带有两性表面活性剂的抗水剂，利用硝酸铵表面的活性剂与抗水剂中的活性剂的双重作用来强化抗水剂对粉体硝酸铵的包覆作用，使硝酸铵表面形成一层“抗水薄膜”（图 11-5），这样，大大地提高了抗水剂与粉体硝酸铵接触的比表面积，同时，抗水剂有效地阻止了外部环境中水分子与硝酸铵颗粒间的接触，从而使硝酸铵具有活化抗水的功效。

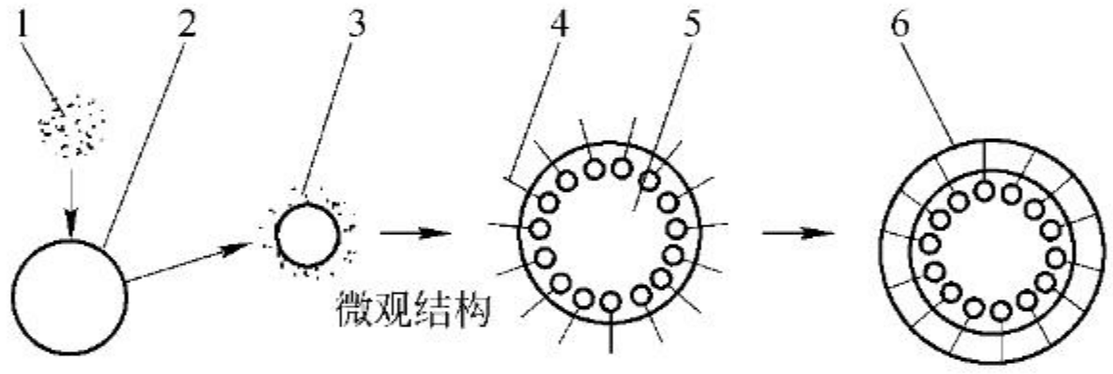


图 11-5　硝酸铵粉体活化抗水微观结构

1—活化剂；2，5—AN；3—表观包覆现象；4—表面活性剂；6—抗水剂

活化剂是一种能降低硝酸铵表面张力的物质，主要由阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和分散剂混合而成。

活化抗水硝酸铵中，活化剂成本高，含量一般不超过 0.3%，而抗水剂含量大，对硝酸铵的包覆效果好，但从炸药总体氧平衡考虑，其含量在 1.5% 以下，其具体配比见表 11-6。

表 11-6　活化抗水硝酸铵的组成与配比

组　成	硝酸铵	活化剂	抗水剂
配比/%	99.4 ~ 98.2	0.1 ~ 0.3	0.5 ~ 1.5

b　密度调节剂

密度调节剂除降低炸药密度和降低炸药爆速外，同时还起气泡敏化的作用，因为气泡是工业炸药敏化的重要手段。对于不含单质猛炸药的工业混合炸药来说，气泡的作用尤为重要，它可成为炸药爆炸反应的热点，从而提高炸药的爆轰感度。

气泡载体的种类很多，也各有其特点。例如：木粉在粉状硝酸铵炸药中，可以起到很

好的敏化作用，提高炸药的爆轰感度，但木粉本身的密度较大，对降低炸药的爆速效果不明显；珍珠岩作为乳化炸药的密度调节剂得到了广泛的应用，但作为粉状或粒状炸药的密度调节剂，因其质地坚硬，熔点高，在机械作用下，其内部气泡的绝热压缩易产生热点，爆炸性组分与珍珠岩颗粒急剧摩擦也易形成热点，因而机械感度高。通过大量实验，选择一种气泡载体作为密度调节剂，其突出的特点是密度低，一般为 0.013 ~ 0.029g/cm^3；表面形状“歧化”，棱角多，毛刺多，体系内分布大量孔洞，形状极不规整（图 11-6）；传热性能低，软化温度较高；组成为碳氢化合物，能参与爆炸反应，释放一定能量。

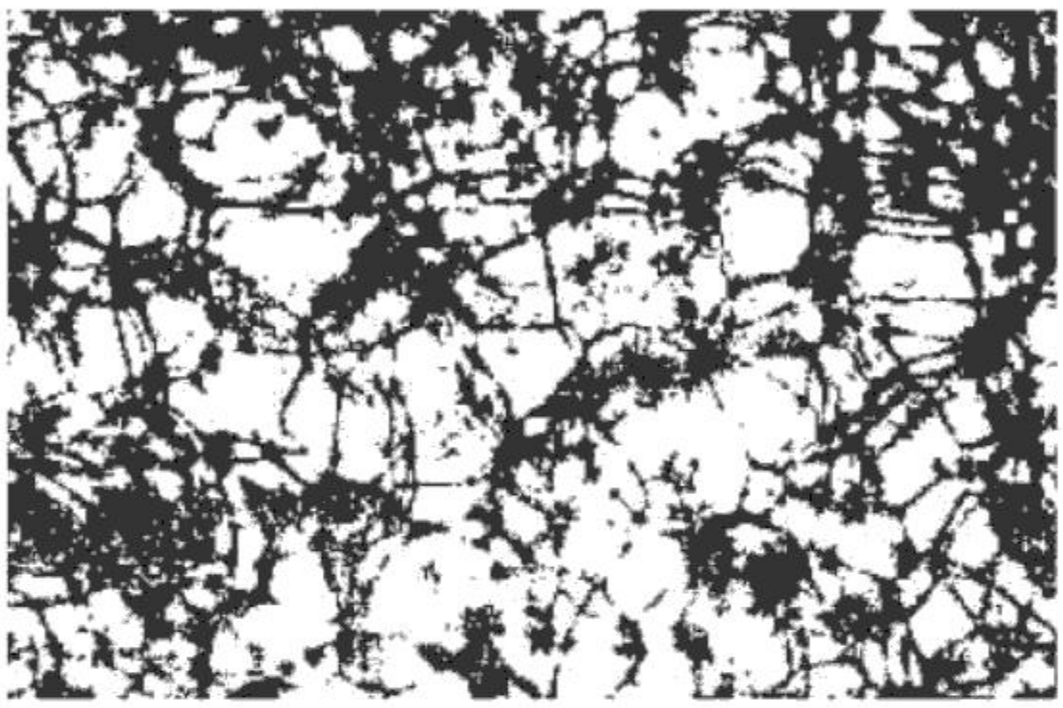


图 11-6　密度调节剂微观结构剖面图

c　乳化胶体

乳化胶体主要由硝酸铵、硝酸钠、水、复合燃料油、乳化剂组成，配比见表 11-7。

表 11-7　乳化胶体的组成与配比

组　成	硝酸铵	硝酸钠	水	复合燃料油	乳化剂
配比/%	73 ~ 83	10 ~ 16	5 ~ 8	1 ~ 3	1 ~ 2

B　低爆速粒状乳化硝铵炸药的配方

低爆速粒状乳化硝铵炸药是将密度调节剂与活化抗水硝酸铵预先混合均匀后，再加入乳化胶体造粒而成。为了使各组分充分分散、充分接触、混合均匀，有利于提高炸药的爆轰感度和促进爆炸反应完全，同时，使炸药成颗粒状，具有较好的流散性，有利于炸药的装填。利用该密度调节剂的多孔毛刺状的特点，有利于粉状活化抗水硝酸铵黏附在其表面的“洞隙”中，再利用 W/O 型乳化胶体被覆，极大地提高各组分的分散性。事实上，在炸药的组分一定的条件下，其乳化胶体含量与活化抗水硝酸铵的含量是相辅相成的。当乳化胶体含量多，则活化抗水硝酸铵含量少，使得大量的乳化胶体附着在密度调节剂的表面，由于乳化胶体本身的黏性，导致炸药颗粒黏结在一起，难以分散成颗粒状。反之，当活化抗水硝酸铵含量多，则乳化胶体含量少，大量的粉体硝酸铵不能被乳化胶体所包覆，炸药呈粉粒状，由于各组分密度的差异，导致炸药分层，装药密度不均匀，从而使爆速不稳定。此外，密度调节剂的含量对混药工艺和产品的爆速也有不同程度的影响（表 11-8），不同配比对炸药爆速的影响不同。

表 11-8　低爆速粒状乳化硝铵炸药组分配比对爆速的影响

序　号	乳化胶体：活化 AN：密度调节剂	爆速/m·s^{-1}	密度/g·cm^{-3}	殉爆距离/cm
1	50：45：5	1700～1900	0.62～0.67	3
2	50：46：4	1800～2000	0.66～0.71	3
3	50：47：3	1900～2100	0.68～0.73	3
4	46：50：4	1700～1900	0.64～0.69	4
5	45：50：5	1600～1800	0.60～0.65	3

C　低爆速粒状乳化硝铵炸药与生产工艺

低爆速粒状乳化硝铵炸药混药工艺流程如图 11-7 所示。

该混药工艺的显著特点是：

（1）密度调节剂作为炸药组分的载体，提高了各组分的分散性。

（2）粉状的活化抗水硝酸铵镶嵌在密度调节剂的“洞隙”中，再被乳化胶体所包覆，其表面形成一层乳化胶体膜，有利于提高炸药的抗水性。而且活化抗水硝酸铵与乳化胶体自成体系，有利于提高炸药的储存稳定性。

（3）乳化胶体包覆在密度调节剂表面，其产品呈颗粒状，在外界能量作用下，颗粒内部的微气泡以及颗粒之间的空隙均有利于“热点”的形成，使炸药具有较好的爆轰感度；有利于降低装药密度，降低化学反应速度，进而使炸药的爆速降低。

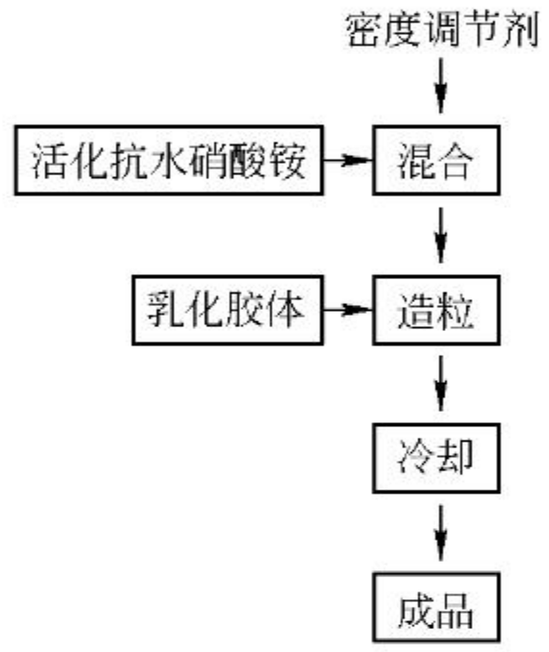


图 11-7　低爆速粒状乳化硝铵生产工艺流程

高清PDF原创 www.gqpdf.com

高清PDF原创
www.gqpdf.com

12 工业炸药检测方法

12.1 工业炸药原材料控制指标与检测方法

12.1.1 硝酸铵

12.1.1.1 硝酸铵控制指标

（1）外观。无肉眼可见杂质。

（2）硝酸铵的含量及其水分要求见表12-1。

表12-1 硝酸铵的含量及其水分指标

项 目 类 别	结晶状	颗粒状
硝酸铵含量（质量分数）/%（干基）	≥99.5	≥99.5
水分/%	≤0.5	≤1.2

12.1.1.2 检测方法

（1）外观。在光线好的条件下进行目测。

（2）水分测试。

1）仪器：自动控制恒温烘箱；称量瓶 ϕ60mm×30mm。

2）试验方法：用预先在100～105℃下干燥至恒重的称量瓶称取试样5g（精确至0.001g），打开称量瓶盖置于温度控制在100～105℃的烘箱中，干燥至恒重，取出放入干燥器内冷却0.5h，称重。

3）硝酸铵水分含量（X_1）按式（12-1）计算：

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \tag{12-1}$$

式中 m_1——烘干前试样和称量瓶总质量，g；

m_2——烘干后试样和称量瓶总质量，g；

m——试样质量，g。

4）允许差：取平行测定结果的算术平均值作为结果，平行测定结果的差值不大于0.10%。

（3）硝酸铵含量测定。

1）方法原理：利用硝酸铵与甲醛反应，生成六次甲基四胺和与硝酸铵等量的硝酸，用标准氢氧化钠溶液滴定生成的硝酸，然后根据所消耗的氢氧化钠的量计算硝酸铵的含量其反应式如下：

$$4NH_4NO_3 + 6HCHO = (CH_2)_6N_4 + 4HNO_3 + 6H_2O$$

2）试剂与仪器：中性甲醛溶液；酚酞指示剂；标准的氢氧化钠溶液；锥形瓶：

250mL；碱式滴定管：500mL；移液管：10mL。

3）中性甲醛溶液的配制（1∶1）：取一定量的甲醛溶液，再加入等量的蒸馏水，滴入两滴酚酞指示剂，用标准 NaOH 溶液滴定至溶液呈微红色 0.5min 不褪色为止，此溶液即为中性甲醛溶液，备用。

4）酚酞指示剂：取 1g 酚酞溶于 60mL 无水乙醇中，用水稀释至 100mL。

5）标准 NaOH 溶液的配制（0.2mol/L）：在粗天平上用表面皿迅速称取固体 NaOH 约 8g，倒入洗净的烧杯中，加少量蒸馏水搅拌溶解，转入干净的 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水将烧杯洗 2～3 次，洗液全部转入容量瓶中，再向容量瓶中加入蒸馏水至刻度线，摇匀，备用。

6）标准 NaOH 溶液的标定：将邻苯二甲酸氢钾置于 100～105℃烘箱中，干燥 1h，放入干燥器中冷却至室温。准确称取两份上述邻苯二甲酸氢钾，每份重约 0.5g（精确到 0.0002g）分别置于两个干净的三角烧瓶中，各加 50mL 的蒸馏水，温热溶解，冷却后各加两滴酚酞指示剂，用 NaOH 溶液滴至溶液呈微红色 0.5min 不褪色为止。NaOH 标准溶液的物质的量浓度 C_{NaOH} 按式（12-2）计算

$$C_{NaOH} = \frac{m_{KHC_6H_4O_4} \times 1000}{M_{KHC_6H_4O_4} \times V_{NaOH}} \tag{12-2}$$

式中　$m_{KHC_6H_4O_4}$——邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

$M_{KHC_6H_4O_4}$——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，204.2g/mol；

V_{NaOH}——滴定消耗的 NaOH 溶液体积，mL。

取平行测定结果的算术平均值作为结果，平行结果相对误差不大于 0.2%，否则重新测定。

7）分析步骤：称取 4～5g NH_4NO_3（干基），称准至 0.0001g，溶于容量瓶中制成 100mL 试液，摇匀；移取 10mL 试液于 250mL 锥形瓶中，加入 20mL 水，加入 1 滴 0.1% 甲基红水溶液，如果溶液呈红色，用氢氧化钠溶液调至刚显黄色，再加入 20mL 中性甲醛溶液，静置 5～10min，加入两滴酚酞指示剂，然后用标准氢氧化钠溶液滴定至粉红色，做平行实验。同时做空白实验。

8）硝酸铵含量按式（12-3）计算

$$w(NH_4NO_3) = \frac{C_{NaOH}(V - V_0) \times 80.04}{m} \tag{12-3}$$

式中　V——试样消耗氢氧化钠的量，mL；

V_0——空白消耗氢氧化钠的量，mL；

m——称取硝酸铵试样的质量，g；

80.04——硝酸铵摩尔质量，g/mol。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

12.1.2　梯恩梯

12.1.2.1　梯恩梯的控制指标

梯恩梯的控制指标见表 12-2。

表 12-2　梯恩梯的控制指标

指标名称	一级	二级
外　观	鳞片状，无目视可见机械杂质，允许有个别的斑点和粘在一起的药片	粉末、鳞片或质量不超过 0.2kg 的药块，无目视可见机械杂质及浸润现象
颜　色	淡黄色至暗黄色	黄色至深褐色
凝固点/℃	≥80.0	≥75.0

12.1.2.2　检测方法

（1）外观及颜色。在光线好的条件下进行目测，对明显药块用感量为 1g 的工业天平称量。

（2）凝固点的测定：

1）原理：将熔化后的试样在搅拌条件下缓慢冷却至重新结晶，以温度回升后的最高点作为试样的凝固点。

2）仪器：凝固点测定装置的主要部件的要求如下：外套管：直径为 70mm ± 5mm、高为 140mm ± 10mm；套管：直径为 40mm ± 3mm、高为 120mm ± 3mm；试管：直径为 22mm ± 2mm、高为 150 ± 10mm；铜搅拌器：用直径为 1.5mm 的铜线制成，一端带圆环；辅助温度计、油浴温度计：0 ~ 50℃，0 ~ 100℃（或 0 ~ 150℃），分度为 1/10℃；凝固点温度计：70 ~ 86℃，分度为 1/10℃；电炉；甘油浴。

3）试验步骤：在清洁、干燥的试管中装满梯恩梯，置于 95 ~ 100℃ 的甘油浴中加热至梯恩梯全部熔化后，将试管自甘油浴中取出，并擦掉试管外壁的甘油。将带有凝固点温度计和铜搅拌器的塞子插入试管中，温度计的水银球和中间泡应浸入试样中，但不应接触试管底及壁。然后将试管装于预热至 81 ~ 85℃ 的凝固点测定装置中。在搅拌条件下让试样慢慢冷却，并注意观察凝固点温度计的温度变化，当温度降至接近凝固点时应不断搅拌，而在结晶瞬间温度又上升时应停止搅拌，并将铜搅拌器自试样中提出固定在试管上部，此时应注意观察凝固点温度计的温度上升情况，当温度上升至最高点又开始下降时，记录凝固点温度计最高点温度及其辅助温度计的温度。

4）结果表述：

$$t = t_1 + \Delta t_1 + \Delta t_2$$

$$\Delta t_1 = K(t_1 - t_2) \times 0.00016 \tag{12-4}$$

式中　t——凝固点的数值，℃；

t_1——凝固点温度计的读数值，℃；

Δt_1——凝固点温度计的校正值，℃；

Δt_2——凝固点温度计露出水银柱的修正值，℃；

K——凝固点温度计露出塞外水银柱的度数，℃；

t_2——凝固点温度计露出水银柱的平均温度（即位于凝固点温度计露出水银柱附近的辅助温度计的读数）的数值，℃；

0.00016——水银在玻璃内视膨胀数的数值，$℃^{-1}$。

每份试样平行测定两次，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.1℃，取平行测定结果

的算术平均值为测定结果，结果保留两位小数。

12.1.3　木粉

12.1.3.1　木粉控制指标

木粉控制指标见表12-3。

表12-3　木粉控制指标

指标名称	指　标	指标名称	指　标
外　观	无肉眼可见杂质及腐朽现象	水　分	≤10%
色　味	正常木粉色味，不允许有炭化了的颗粒	细　度	90%以上通过40目标准分析筛

12.1.3.2　检测方法

（1）外观。在光线好的条件下进行目测。

（2）色味。在光线好、空气清洁的条件下进行。

（3）水分测试。

1）仪器：自动控制恒温烘箱；称量瓶。

2）试验方法：用预先在100～105℃下干燥至恒重的称量瓶称取试样3g左右（精确至0.0002g），打开瓶盖，放入温度控制在100～105℃的恒温烘箱中，干燥至恒重。取出放入干燥器内冷却0.5h，称重。

3）木粉的水分（X_2）按式（12-5）计算：

$$X_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \tag{12-5}$$

式中，各参数意义同式（12-1）。

4）允许差：取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，两平行结果差值不得超过0.20%。

（4）细度。

1）仪器：架盘天平；40目标准分析筛。

2）试验方法：在架盘天平上，准确称取木粉m克（约50g或者100g精确至0.5g），置于40目标准分析筛中，反复振动筛至无粉末通过分析筛为止，即为筛净。收集分析筛上层的“粉头”，称其质量为m_1克。

3）木粉细度（X_3）按式（12-6）计算：

$$X_3 = \frac{m - m_1}{m} \times 100\% \tag{12-6}$$

式中　m_1——筛净后分析筛上层的“粉头”质量，g；

m——筛前所称取木粉试样质量，g。

4）允许差：取平行测定结果的算术平均值作为结果，平行测定结果差值不大于0.5%。

12.1.4　硝酸钠

12.1.4.1　硝酸钠控制指标

（1）外观。白色细小结晶，允许带浅灰色或淡黄色。

（2）水分、水不溶物含量。硝酸钠水分、水不溶物含量见表12-4。

表 12-4　水分、水不溶物含量

项　目	指标（合格品）	项　目	指　标（合格品）
水分/%	≤1.5	水不溶物含量/%	≤0.06

高清PDF原创 www.dgpdf.com

12.1.4.2　检测方法

（1）外观。在光线好的条件下进行目测。

（2）水分测试。

1）仪器：自动控制恒温烘箱；称量瓶 ϕ60mm × 30mm。

2）试验方法：用预先在温度为105～110℃下干燥至恒重的称量瓶称取试样5g（精确至0.0002g），打开称量瓶盖置于温度控制在105～110℃的烘箱中，干燥至恒重。取出放入干燥器内冷却0.5h，称重。

3）硝酸钠水分（X_6）按式（12-7）计算：

$$X_6 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \tag{12-7}$$

式中各参数的意义同式（12-1）。

4）允许差：取平行测定结果的算术平均值作为结果，平行测定结果的绝对误差不大于0.02%。

（3）水不溶物含量的测定。

1）试剂和材料：二苯胺-硫酸溶液，称取1g二苯胺溶于100mL硫酸中。

2）仪器设备：玻璃砂坩埚，滤板孔径5～15μm。

3）分析步骤：称取约100g试样（精确至0.1g）置于400mL烧杯中，加约150mL水，加热至沸，使试样完全溶解。用预先于105～110℃干燥至恒重的玻璃砂坩埚过滤，用热水洗涤至残渣无硝酸根离子为止（以二苯胺-硫酸溶液检查时无蓝色）。残渣连同玻璃砂坩埚于105～110℃下干燥至恒重。

4）水不溶物含量（质量分数）（X_7）按式（12-8）计算：

$$X_7 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \tag{12-8}$$

式中　m_1——干燥至恒重后水不溶物和玻璃砂坩埚的质量，g；

m_2——干燥至恒重后玻璃砂坩埚的质量，g；

m——试样的质量，g。

计算结果表示到小数点后两位。

5）允许误差：取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值不大于0.008%。

12.1.5　石蜡

12.1.5.1　石蜡控制指标

（1）外观。白色结晶，无肉眼可见杂质，无刺激气味。

（2）熔点见表12-5。

表12-5　石蜡的熔点

名　称	52号	54号	56号	58号	60号	62号
熔点/℃	≥52	≥54	≥56	≥58	≥60	≥62
	<54	<56	<58	<60	<62	<64

12.1.5.2　检测方法

（1）外观。在光线好的条件下进行目测。

（2）熔点。

1）仪器。①试管。用钠-钙玻璃制作。外径25mm，壁厚2~3mm，长100mm，管底为半球形。在距试管底50mm高处刻一环状装样线，在距试管底10mm处刻一温度计定位线。空气浴：内径51mm，深113mm的圆筒。②水浴。内径130mm，深150mm，空气浴置于水浴中，要求空气浴周围与水浴壁以及底部保持38mm水层。水浴测温孔要使温度计离水浴壁20mm。③熔点温度计。④水浴温度计。半浸入式，要求使用范围内能准确到1℃。⑤烘箱或水浴。温度控制能达到93℃。

2）试验步骤：将温度计、试管、空气浴、水浴安装好，试管配一合适的软木塞，中间开孔固定熔点温度计，温度计79mm浸没段要插在软木塞下面。温度计插入试管，温度计底距管底10mm。

在水浴中注入16~28℃的水，水面与顶部距离小于15mm。在整个试验过程中，水温保持在16~28℃。

高清PDF原创 www.ggpdf.com

将试样放入洁净的烧杯，在烘箱或水浴中加热到估计熔点8℃以上，或加热到试样熔化后再升高10℃，或加热到90~93℃，严禁用明火或电热板直接加热试样。

将熔化的试样装到预热的试管中，加至50mm刻线处，插入带温度计的软木塞，使温度计底至10mm刻线。在保证蜡温比估计熔点至少高8℃的情况下，将试管垂直装在空气浴中。

每隔15s记录一次温度，估计到0.05℃，当第一次出现5个连续数之间相差都不超过0.1℃时，在试样冷却曲线上出现平稳段，即为停滞期，此时可停止试验。如无上述情况出现，可继续读数至38℃或低于凝固点8℃，即可停止试验，并判断为本方法不适用于该试样。

3）计算第一次温度计连续数之间都相差不超过0.1℃的5个数的平均值，取至0.05℃。

精确度：平行两次试验结果之间最大相差值不得超过0.1℃。取符合平行试验要求的两个结果中较小值为试样熔点。

12.1.6　粉状专用脂（复合油、A型蜡）

12.1.6.1　粉状专用脂控制指标

粉状专用脂控制指标见表12-6。

表 12-6　粉状专用脂指标

名　称	控制指标	名　称	控制指标
运动黏度(100℃)/$mm^2 \cdot s^{-1}$	5～10	熔点/℃	≥55
闪点（开口）/℃	≥230	含油量/%	11～23
机械杂质/%	≤0.01	水溶性酸或碱	中性
水　分	痕迹		

12.1.6.2　检测方法

每次到货按取样规则中规定选取一定数量的包装件进行外观检查，其他指标不作常规检测但必须核对供方质量证明书中的质量检测结果是否符合要求。

12.1.7　微晶蜡

12.1.7.1　微晶蜡控制指标

微晶蜡控制指标见表 12-7。

表 12-7　微晶蜡指标

产品名称	80 号微晶蜡	产品名称	80 号微晶蜡
熔点/℃	77～82	颜色	≤4.5
针入度（25℃，100g）	≤20	运动黏度(100℃)/$mm^2 \cdot s^{-1}$	10～20
含油量/%($m \cdot m^{-1}$)	≤5.0	水溶性（酸或碱）	无

12.1.7.2　检测方法

每次到货按取样规则中规定选取一定数量的包装件进行外观检查，其他指标不做常规检测，但必须核对供方质量检测结果是否符合要求。

12.1.8　松香

12.1.8.1　松香控制指标

松香控制指标见表 12-8。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

表 12-8　松香指标

控制指标	特级	一级	二级	三级
外　观	透明	透明	透明	透明
颜　色	微黄	淡黄	黄色	深黄
软化温度（环球法）/℃	≥76.0		≥75.0	
酸值/$mgKOH \cdot g^{-1}$	≥166		≥165	
不皂化值含量/%	≤5.0		≤5.0	
乙醇不溶物/%	≤0.03		≤0.03	
灰分/%	≤0.02		≤0.03	

12.1.8.2　检测方法

每次到货按取样规则中规定选取一定数量的包装件进行外观检查，取样部位距离桶壁

应大于50mm，同时距离松香表面应大于50mm，取块状试样，每桶约100g，桶数少时可增加到200g，从所取同一组试样中，选取颜色最深的样块，若在同一桶中发现不同颜色的松香层时应取最暗层的松香为试样。其他指标不做常规检测，但必须核对供方质量证明书中检测的质量指标结果是否符合要求。

12.1.9　乳化剂

12.1.9.1　高分子乳化剂

LZ2727D控制指标见表12-9。T-152控制指标见表12-10。

表12-9　LZ2727D指标

项　目	最小值	典型值	最大值	项　目	最小值	典型值	最大值
密度(20℃)/kg·m^{-3}	890	920	935	氯含量/%	—	0.5	—
色度（稀释）	—	6	—	碱值/mgKOH·g^{-1}	—	12	—
运动黏度(100℃)/mm^2·s^{-1}	290	320	350	分散性/SDT	—	55	—
闪点(开口杯)/℃	—	170	—	水分/%	—	0.15	—
氮含量/%	1.00	1.10	1.20	机械杂质/%	—	0.10	—

表12-10　T-152指标

项　目	质量指标	项　目	质量指标
运动黏度(100℃)/mm^2·s^{-1}	140～270	分散性/SDT	≤45
色度(稀释)/号	≤7	密度(20℃)/kg·m^{-3}	890～935
氮含量/%	1.15～1.35	外　观	黏稠透明液体
氯含量/%	≤0.5	闪点（开口杯）/℃	≥170
机械杂质/%	≤0.08	碱值/mgKOH·g^{-1}	15～30
水分/%	≤0.08		

每次到货按取样规则中规定选取一定数量的包装件进行外观检查，其他指标不做常规检测，但必须核对供方质量证明书中检测的质量指标结果是否符合要求。

12.1.9.2　Span-80乳化剂

对Span-80质量优劣的衡量指标主要是测定产品的酸值、皂化值和羟值，其技术指标见第八章内容，这里仅介绍测定方法。

（1）酸值测定。酸值是指中和1g Span-80样品中的游离脂肪酸（油酸）所需要的氢氧化钾质量（mg）。其测定方法是：称取约10g（精确到0.004g）试样置于250mL锥形瓶中，加入100mL 95%中性乙醇，摇动锥形瓶使试样完全溶解，加10滴酚酞指示剂摇匀，接着以0.1mol/L KOH标准溶液滴定至粉红色，30s内不褪色即为终点。按式（12-9）计算该样品的酸值：

$$\text{酸值} = \frac{0.1 \times V \times 56.1}{G} \tag{12-9}$$

式中　V——试样滴定时所消耗的KOH标准溶液的体积，mL；

G——试样的质量，g；

56.1——KOH 的摩尔质量，g/mol。

（2）皂化值测定。皂化值是指中和 1g Span-80 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 的质量（mg），其检测方法是：称取 3～4g 样品置于 250mL 锥形瓶中，加入 25mL 0.5mol/L KOH 乙醇溶液，用水浴加热回流 1h，回流结束时用 15mL 95% 乙醇洗涤冷凝管内壁，滴入 10 滴酚酞后溶液为红色，趁热用 0.5mol/L 盐酸滴定至红色恰好消失即为终点。在同样的操作条件下，进行空白试验。按式（12-10）进行皂化值的计算：

$$\text{皂化值} = \frac{28.05(V - V_1)}{G} \tag{12-10}$$

式中　V——滴定空白试验所需的 0.5mol/L HCl 溶液的体积，mL；

V_1——滴定试样所需的 0.5mol/L HCl 溶液的体积，mL；

G——试样的质量，g；

28.05——相当于 1mL 0.5mol/L HCl 溶液的 KOH 质量，mg。

（3）羟值测定。羟值是指中和能与 1g 试样乙酰化的乙酸所用 KOH 的质量（mg）。其测定方法是：称取样品约 3g 置于 250mL 锥形瓶中，加入 15mL 乙酰化试剂（1 体积的乙酐和 10 体积的吡啶混合物），用水浴加热回流 1h，回流 0.5h 后分多次加入 70mL 水；冷却至 30℃，加入 10 滴酚酞指示剂和 25mL 95% 中性乙醇，然后用 0.5mol/L 的 KOH 标准溶液进行滴定至溶液变为红色即为终点。按同一条件进行空白试验。其羟值可按式（12-11）进行计算：

$$\text{羟值} = \frac{(V - V_1) \times 0.5 \times 56.1}{G} \tag{12-11}$$

式中　V——空白试验消耗的 KOH 溶液的体积，mL；

V_1——试样滴定试验消耗的 KOH 溶液体积，mL；

G——试样的质量，g；

由于失水山梨醇与油酸酯化反应产物为单酯、双酯和三酯的混合物，而酸值、皂化值和羟值的测定不能反映体系的组成。因此，Span-80 的质量检测指标和方法还有待改进。

12.1.10　炸药卷纸

12.1.10.1　炸药卷纸控制指标

（1）外观要求。

1）纸的切边应整齐洁净。

2）纸的纤维组织应均匀，厚薄一致，符合订货合同规定的纸样。

3）纸面应平整，不许有褶子、皱纹、残缺、破洞、裂口、砂粒、硬质块、孔眼及其他影响使用的外观纸病。

（2）其他指标应符合表 12-11 要求。

表 12-11　炸药卷纸指标

项　目	指　标	项　目	指　标
规格尺寸/mm×mm	（770±3）×（1105±3）（改性铵油纸筒）	定量/g·m^{-2}	40±2（中包）、42±2（纸筒）
	（645±3）×（805±3）（改性铵油中包）	水分/%	4~8
	（700±3）×（985±3）（胶乳）		
	（645±3）×（870±3）（粉乳中包）	偏斜度/mm	≤3
	（880±3）×（1000±3）（粉乳纸筒）		

12.1.10.2　检测方法

（1）外观。在透光的条件下进行目测。

（2）纸张尺寸及偏斜度。

1）尺寸的测定：平板纸的尺寸是用分度值 1mm、长度 2000mm 的钢卷尺来测量的。从任一包装单位中取出 3 张纸样测定其长度和宽度，测定结果以平均值表示，准确至 1mm。卷筒纸只测量卷筒宽度，其结果以测量三次的平均值来表示，准确至 1mm。

2）偏斜度的测定：平板纸的偏斜度是指平板纸的长边（或短边）与其相对应的矩形长边（或短边）的偏差最大值，其结果以偏差的毫米数表示。从任一包装单位中抽取三张纸张样进行测定。将平板纸按长边（短边）对折使顶点 *A* 与 *D* 或（*A* 与 *B*）重合，然后测量偏差值，即 *BC*（或 *CD*）两点间的距离（图 12-1），测量应准确至 1mm。

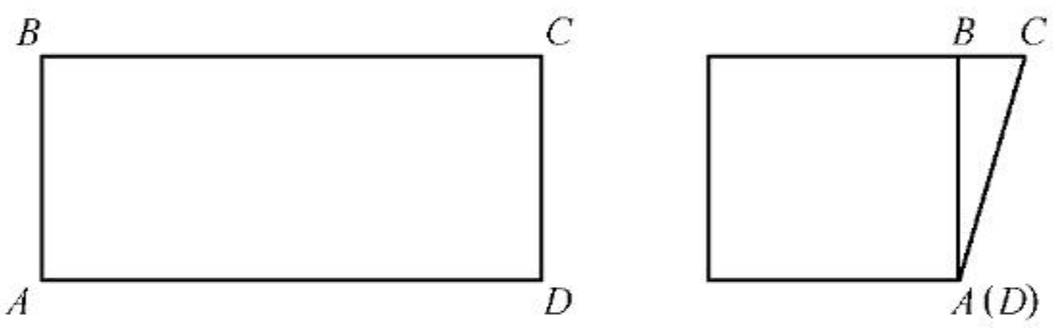


图 12-1　炸药卷纸偏斜度的测定示意图

3）结果表示：以平均值表示测定结果（修约至整数）。

（3）定量。

1）原理：测定试样面积和它们的质量并计算定量。

2）天平：试样质量为 5g 以下的用分度值 0.001g 天平；试样质量为 5g 以上的用分度值 0.01g 天平；试样质量为 50g 以下的用分度值 0.1g 天平；称量时应防止气流影响天平。

3）取样：平均样品的张数应不少于 5 张，其总面积应至少够 10 个试样。

4）试验步骤：将 5 张样品沿纸幅纵向叠成五层，然后沿横向均匀切取 0.01m^2 的试样两叠，共 10 片试样，用相应分度值的天平称量，如切样设备不能满足精度要求，则应测定每一试样的尺寸，计算测量面积。测量所称量纸条的长边及短边分别准确至 0.5mm 和 0.1mm，然后计算面积。应采用精度为 0.02mm 的游标卡尺进行测量。

5）结果表示：按式（12-12）计算定量 *G*，以 g/m^{2}表示。

$$G = M \times 10 \tag{12-12}$$

式中　*M*——10 片 0.01m^2 试样的总质量，g。

定量的平均值修约至三位有效数字。

（4）水分。

1）仪器：一般实验室仪器及称量瓶；恒温干燥箱，能使温度保持在 105℃±2℃；天平，感量为 0.001g。

2）取样：以包装单位（令、包）作单位的纸，应从每包的中央依次抽取四张试样，将试样快速折叠或切开后全部装入容器中。容器中装的试样应至少为50g，称量装有试样的容器，并计算试样质量。应从所取的包装单位中，同时制备两份试样。

若是卷筒纸，将卷筒外部的损坏层全部去掉，应至少再弃去三层未损坏层（被弃去的层数取决于包装好坏和贮藏条件）。应从所取的包装单位中和每个位置上同时制备两份试样。（注：如果是定量较低的纸，50g试样的体积一定很大，因此可以使用较少量的试样，但应在试验报告中说明。）

3）试验步骤。

将装有试样的容器放入能使温度保持在105℃ ±2℃的烘箱中烘干。烘干时可将容器的盖子打开，也可将样品取出来摊开，但试样和容器应在同一烘箱中同时烘干（当烘干试样时，应保证烘箱中不放入其他试样）。

当试样已完全烘干时，应迅速将试样放入容器中并盖好盖子，然后将容器放入干燥器中冷却，冷却时间可根据不同的容器估计出来。将容器的盖子打开并马上盖上，以使容器内外的空气压力相等，然后称量装有试样的容器，并计算出干燥试样的质量。重复上述操作，其烘干时间应至少为第一次烘干时间的一半。当连续两次在规定的时间间隔下，称量的差值不大于原试样质量的0.1%时，即可认为试样已达恒重。第一次烘干时间对于定量小于或等于224g/m^{2}的试样，应不少于30min；对于定量大于224g/m^{2}的试样应不少于60min。

4）炸药卷纸水分含量（X_3）按式（12-13）计算：

$$X_3 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \tag{12-13}$$

式中，各参数意义同式（12-1）。

同时进行两次测定，取其算术平均值作为测定结果。测定结果应精确至小数点后第一位，且两次测定值间的绝对误差应不超过0.4%。

高清PDF原创 www.gaoqingpdf.com

12.1.11　牛皮纸

12.1.11.1　牛皮纸控制指标

（1）外观要求。

1）牛皮纸应以硫酸盐纸浆或其他强度类似的化学纸浆为主要原料。

2）纸张的纤维组织均匀性及色泽应符合定货合同规定的纸样。

3）纸面应平整，不允许有折子、皱纹、残缺、斑点、裂口、孔眼等纸病。

4）纸张切边应整齐洁净。

（2）纸张尺寸。平板纸：（787 ±3）mm ×（1092 ±3）mm 或按定货合同规定。卷筒宽度1020mm ±5mm、1210mm ±5mm（卷制乳化特种规格需用双层牛皮纸时）或按定货合同规定，宽度偏差不超过 ±5mm。

（3）定量：（80 ±4）g/m^2、（65 ±3）g/m^2（卷制乳化特种规格需用双层牛皮纸时）。

（4）水分：6.0% ~10.0%。

12.1.11.2　检测方法

牛皮纸的检测方法同炸药卷纸检测方法。

12.1.12　包装箱

12.1.12.1　包装箱控制指标

（1）结构形式。对盖、五层双瓦楞纸箱，内衬垫板两张（规格与纸箱内径相适应）。

（2）外观。箱体方正，表面不允许有明显的损坏和污迹、印刷图字迹清晰、深浅一致、位置准确、箱板各层不开胶、标志齐全、箱盖对齐、不压不错、箱角无漏孔、箱外表面涂刷防潮剂，钉距均匀、钉合接缝应钉牢、钉透，不得有叠钉、翘钉等缺陷。

（3）单瓦楞高度不小于2.5mm。

（4）箱盖对口缝距离不大于20mm±2mm。

（5）耐折度。经耐折试验后，内外表面的累积裂缝长度总和不得超过受折杠线长度的15%。

（6）箱纸板含水率8%～15%。

（7）箱纸外表面防水性试验。水滴总吸水率不大于40%（印油防水性：不小于60%）。

（8）空箱承重静压力不小于300kg（粉状铵梯炸药包装箱）、320kg（乳化炸药包装箱）。耐静压试验后，箱体不得出现可能影响包装物的变形现象。

（9）内衬垫板定量不小于200g/m^2。

（10）包装箱检验结果见表12-12。

表12-12　包装箱检验结果

批　量	第一批			第二批		
	抽样数	合格判定数	不合格判定数	抽样数	合格判定数	不合格判定数
<281	5	0	3	5	3	4
281～500	5	0	3	5	3	4
501～1200	8	1	3	8	4	5
1201～3200	8	1	3	8	4	5
3201～10000	13	2	5	13	6	7
>10000	13	2	5	13	6	7

高清PDF原创 www.qqpdf.com

12.1.12.2　检验方法

（1）以相同材料，相同工艺、相同规格的同一入库日期的产品为一批。

（2）对控制指标中的结构形式、外观、单瓦楞高度，箱盖对口合缝距离、规格尺寸、内衬垫板定量等按规定抽样检查，其中有两项不合格则该纸箱判为不合格。

（3）从取样中任取6个纸箱，进行耐折度检验，有2件不合格者，则该批纸箱判为不合格。

（4）可任取3个以上的纸箱对防水性试验、空箱耐静压力、纸箱板含水率进行检验，分别取平均值为检测结果，防水性试验、空箱耐静压力，只要其中一项不合格，则该批纸箱判为不合格。

12.1.12.3　检测步骤

（1）结构形式、外观。根据要求进行目测实测。

（2）耐折度试验。把空箱支开，纸箱摇盖先向内折90°（呈包装状态），再向外折90°计为一次，如此反复10次，测量并计算受折杠线内外表面的累积裂缝长度，计算裂缝长度占受折杠线总长度的百分率。

（3）纸箱板含水率测定方法同12.1.10.2节炸药卷纸含水率测定。

（4）箱体外表面防水性试验：在空箱受试表面上用滴管均匀地滴上50滴水滴，要求水滴大小为每毫升15～20滴，每10cm^{2}面积上累积水滴应不多于两滴，经2h后用脱脂棉等物吸干水滴，观察受试表面是否有被浸入的痕迹，以浸水水滴占全部水滴的百分数计为吸收率。

（5）瓦楞纸箱空箱耐静压试验。将呈包装状态的空箱置于坚硬的水平平面上，在箱顶中心位置放一块长出顶面四周不小于100mm的加载平板，然后将作为负载的重物在不造成冲击的情况下放在加载平面上，使之与加载平面均匀接触，负载重心与加载平板上面的距离不得超过箱体高度的50%，经耐压后观察变形情况（箱体不得出现可能影响内包装物的变形现象）。

（6）单瓦楞高度。从箱盖边缘上任取四点测其厚度，且间距不小于20cm，取其厚度的平均值的一半为单瓦楞高度。

（7）箱盖对口合缝距离。将箱体处于包装状态，量取两箱盖间的距离，记录最大值、最小值及平均值。

（8）规格尺寸。测纸箱内尺寸时，把纸箱撑开成型，相邻面夹角成90°，量取搭接舌边以外的构成长宽两面间的距离（内尺寸）为箱长（*L*）、箱宽（*B*），量取构成箱高的底、盖间的内距离为箱高（*H*）。

（9）内衬垫板定量同12.1.10.2炸药卷纸定量检测方法。

12.1.13　中包塑料袋

12.1.13.1　中包塑料袋控制指标

（1）外观。焊缝应清晰，无漏焊、跳焊、撕焊，无砂眼、针眼、水纹等。

（2）其他控制指标应符合表12-13要求。

表12-13　中包塑料袋指标

检测项目	指　标	检测项目	指　标
规格尺寸	（400±5）mm×（300±5）mm	焊缝与边距	5.0～8.0mm
厚　度	高压聚乙烯0.050～0.070mm； 低压聚乙烯0.040～0.050mm	开口性	易于揭开

12.1.13.2　检测方法

（1）外观。均在光线好且透光条件下进行目测。

（2）规格尺寸。用精确度为1mm的卷尺或钢板尺测量。沿试样长度、宽度等间距测量3次（其中长度自焊缝上边量起），记录最大值、最小值、平均值。

（3）厚度。厚度用精确度为0.001mm的测厚仪测量。起点任取，测量间距按表12-14规定进行，记录最大值、最小值、平均值。

表 12-14　中包塑料袋测量间距

薄膜宽度/mm	厚度测量间距/mm	薄膜宽度/mm	厚度测量间距/mm
≤300	30	501～1000	50
300～500	40	>1000	80

（4）焊缝与边距离。用精确度为 1mm 的卷尺或钢板尺测量，测焊缝底边距塑料袋下边的距离，记录最大值、最小值、平均值，以最小值为准。

（5）开口性。用手拨弄袋口，看袋口是否便于掀开。

12.1.14　中包印字袋

12.1.14.1　中包印字袋控制指标

（1）外观。印字正确、清晰、布局符合要求。焊缝应清晰、无漏焊、跳焊、撕焊，无砂眼、针眼、水纹等。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

（2）其他控制指标应符合表 12-15 要求。

表 12-15　中包印字袋指标

检测项目	指　标	检测项目	指　标
规格尺寸	（510±5）mm×（300±5）mm	挖口上线与顶距	不低于 60mm
厚　度	低压聚乙烯：0.040～0.060mm	开口性	易于揭开
焊缝与顶距	95～110mm		

12.1.14.2　检测方法

（1）外观。均在光线好且透光条件下进行目测。

（2）规格尺寸同中包塑料袋。

（3）厚度同中包塑料袋。

（4）焊缝与顶距离。用精确度为 1mm 的卷尺或钢板尺测量，测焊缝上边距塑料袋上边的距离记录最大值、最小值、平均值，以最小值为准。

（5）挖口上线与顶距。同焊缝与顶距离。

（6）开口性。用手拨弄袋口，看袋口是否便于揭开。

12.1.15　大包内袋

12.1.15.1　大包内袋控制指标

（1）外观。焊缝应清晰，无漏焊、跳焊、撕焊，无砂眼、针眼、水纹等。

（2）其他控制指标应符合表 12-16 要求。

表 12-16　大包内袋指标

检测项目	指　标	检测项目	指　标
规格尺寸	（800±5）mm×（505±5）mm	焊缝与边距	8.0～12.0mm
厚　度	高压聚乙烯：0.050～0.100mm	开口性	易于揭开

12.1.15.2　检测方法

同中包塑料袋。

12.1.16　编织袋

12.1.16.1　抗水大包编织袋控制指标

（1）外观。内衬塑料薄膜，无明显断线，上中下尺寸基本一致，边线要求呈直线状态，要求用细线、细针距，无明显针眼且针距要求3.2～3.5mm（以样本为准）。外袋要求标志齐全。

（2）规格尺寸。抗水外袋（800±5）mm×（500±5）mm。

12.1.16.2　粉乳大包包装袋控制指标

（1）外观。外袋要求标志齐全。

（2）规格尺寸。外袋：（850±5）mm×（550±5）mm；厚度：0.120～0.130mm。内袋：（890±5）mm×（550±5）mm；厚度：0.060～0.070mm（高压聚乙烯）。

12.1.16.3　检测方法

（1）外观。在光线好的条件下进行目测。

（2）规格尺寸。用精确度为1mm的卷尺或钢板尺测量，沿试样长度、宽度等间隔测量3次，记录最大值、最小值、平均值。

12.1.17　塑料打包带

12.1.17.1　塑料打包带的控制指标

（1）外观。应色泽均匀，花纹整齐清晰，无明显污染、杂质，不允许开裂、损伤、穿孔等缺陷。

（2）宽度及偏差。13.5mm±0.8mm；

（3）厚度及偏差。0.8mm±0.1mm；

（4）每米重量。应不大于9.0g/m；

（5）偏斜度。应不大于30mm。

12.1.17.2　检测方法

取样规定：随机抽样5卷，在每卷外端除去3m后，分别截取3m长的样带5根。

（1）外观。根据要求在正常光线下进行目测。

（2）宽度及偏差的测定。

1）试样：分别在5根样带上截取200mm长的试样5个。

2）仪器：精度0.02mm的游标卡尺。

3）方法及结果表示：每个试样测两处，共10处，记录10个测定值。取其最大偏差值作为宽度偏差，精确到0.1mm。

（3）厚度及偏差测定。

1）试样：分别在5根样带上截取200mm长的试样5个。

2）仪器：精度0.02mm的游标卡尺。

3）方法及结果表示：测量每个试样中间部位的厚度（包括花纹），每个试样测2处，共10处，记录10个测定值。取其最大偏差值作为厚度偏差。

（4）每米质量的测定。

1）试样：分别在5根样带上截取1m长的试样5个。

2）仪器：精度为1mm的量具及精度为0.1g的天平。

3）方法：把5个试样分别放在天平上称重，计算5个试样的算术平均值，精确至0.1g。

（5）偏斜度的测定。

1）试样：分别在5根样带上截取1.2m长的试样5个。

2）仪器、用具：透明有机玻璃板和精度为1mm的直尺。

3）方法：固定试样一端，自由平放，用透明有机玻璃板压平。用直尺测量试样最大偏斜距离，计算5个试样的偏斜度的算术平均值，为试样的偏斜度，精确到1mm。

12.1.18　浓硝酸

12.1.18.1　浓硝酸的控制指标

（1）外观。淡黄色透明液体。

（2）其他指标见表12-17。

表12-17　浓硝酸指标

项　目	98酸	97酸	项　目	98酸	97酸
硝酸（HNO_3）的质量分数	≥98.0	≥97.0	硫酸（H_2SO_4）的质量分数	≤0.08	≤0.10
亚硝酸（HNO_2）的质量分数	≤0.50	≤1.0	灼烧残渣的质量分数	≤0.02	≤0.02

12.1.18.2　检测方法

每次到货按取样规则中规定选取一定数量的包装件进行外观检查，其他指标不做常规检测，但必须核对供方质量证明书中检测的质量指标是否符合要求。

12.1.19　亚硝酸钠

12.1.19.1　亚硝酸钠的控制指标

（1）外观。白色或微带淡黄色结晶。

（2）其他要求见表12-18。

表12-18　亚硝酸钠指标

项　目	优等品	一等品	合格品
亚硝酸钠（$NaNO_2$）质量分数（以干基计）/%	≥99.0	≥98.5	≥98.0
硝酸钠（$NaNO_3$）质量分数（以干基计）/%	≤0.80	≤1.00	≤1.90
氯化物（以NaCl计）质量分数（以干基计）/%	≤0.10	≤0.17	—
水不溶物质量分数（以干基计）/%	≤0.05	≤0.06	≤0.10
水分/%	≤1.4	≤2.0	≤2.5

高清PDF原创 www.gaopdf.com

12.1.19.2　检测方法

每次到货按取样规则中规定选取一定数量的包装件进行外观检查，其他指标不做常规检测，但必须核对供方质量证明书中检测的质量指标是否符合要求。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

12.1.20　滑石粉

12.1.20.1　滑石粉的控制指标

（1）水分不大于 0.5%。

（2）细度 80% 以上过 100 目。

（3）堆积密度不小于 0.90g/cm^3。

12.1.20.2　检测方法

（1）水分测定同 12.1.1.2 节硝酸铵的水分测定。

（2）细度的测定。

1）仪器：架盘天平、100 目标准分析筛。

2）试验方法：在架盘天平上，准确称取滑石粉 m 克（约 50g 或者 100g，精确至 0.5g），置于分析筛中，反复振动筛至无粉末通过分析筛为止，即为筛净。收集分析筛上层的“粉头”，称其质量为 m_1 克。

3）滑石粉细度（X_7）按式（12-14）计算：

$$X_7 = \frac{m - m_1}{m} \times 100\% \tag{12-14}$$

式中，各参数意义同式（12-6）。

4）允许差：取平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果差值不大于 0.5%。

（3）堆积密度的测定。

1）仪器及工具。

玻璃量筒：10mL，分度值 0.1mL。

纸漏斗：表面涂虫胶漆，上口外径约 40mm，下口外径约 6mm，高约 50mm。

橡皮药勺：直径 10 ~ 50mm。

架盘天平：感量 0.2g。

2）操作步骤：将洗净、干燥，经标定的量筒称量，记下质量 G_1，再将纸漏斗置于量筒上用橡皮药勺分次将药剂沿纸漏斗的轴线方向缓缓地倒进量筒内，使药剂占量筒体积约 1/2 左右，如药面坡度太大，可轻轻地倾斜一下量筒使药面接近平面，不可抖动。准确读出药剂在量筒内占有体积 V。将装有药剂的量筒称量，记下质量 G_2。

3）按式（12-15）计算药剂堆积密度：

$$\rho = (G_2 - G_1)/V \tag{12-15}$$

式中　ρ——药剂堆积密度，g/mL；

G_1——量筒质量，g；

G_2——药剂与量筒总质量，g；

V——药剂在量筒内占有体积，mL。

被测药剂同时做两个结果，取平均值报出，平行误差不超过 0.10g/mL。

12.2　乳化炸药生产过程中半成品的控制指标及检测方法

12.2.1　检测项目

（1）乳化基质密度、炸药密度。
（2）乳化基质硝酸铵析出量。
（3）乳化基质外观、掺和后半成品外观。
（4）水相温度、油相温度、乳化基质温度、掺和前基质温度。

高清PDF原创
www.gqpdf.com

12.2.2　控制指标及检测方法

（1）水相。完全溶解，温度在105～115℃范围内备用。
（2）油相。完全熔化，温度在90～110℃范围内备用。
（3）乳化基质。
1）外观：棕色或黄褐色膏状物。
2）密度：1.40～1.50g/cm^3。
3）温度：100～125℃。
（4）掺和。
1）基质温度：40～50℃。
2）外观：无硝铵析晶现象，无水珠析出，发泡均匀。
（5）炸药密度。
1）敏化机出口炸药密度：1.25～1.35g/cm^3。
2）装药密度：1.00～1.15g/cm^3。

12.2.3　乳化炸药半成品检验方法

12.2.3.1　乳化基质（或炸药）密度

（1）原理。乳化基质（或炸药）不溶于水，称取一定重量的基质（或炸药），放入一定体积的水中，根据水的体积变化来确定被测基质的密度。
（2）仪器与材料。
1）架盘天平：最大称量不大于500g，感度不大于0.5g。
2）500mL玻璃量筒。
3）塑料薄膜、玻璃棒。
（3）操作步骤。
1）在500mL玻璃量筒中倒入300mL蒸馏水。
2）用差减法，在架盘天平上称取试样约100g（精确到0.5g）。
3）用手挤压塑料薄膜，将试样挤入量筒中，注意管壁和手不允许粘有试样，在挤入过程中不允许有水溅出量筒。
4）旋转量筒，直到无气泡从试样表面移出为止，注意在旋转量筒时，不准使量筒内的水溅出，待水面平稳后读出水的体积。
（4）结果计算。

$$\text{乳化基质(或炸药)密度} = \frac{W_1 - W_2}{V_2 - V_1} \tag{12-16}$$

式中　W_1——塑料薄膜和乳化基质（或炸药）的总量，g；

W_2——塑料薄膜和残余乳化基质（或炸药）的总量，g；

V_1——未放入乳化基质前水的体积，cm^3；

V_2——放入乳化基质后水的体积，cm^3。

平行测定两个结果，取其算术平均值作为最终结果，平行误差不大于 $0.05g/cm^3$。

12.2.3.2　乳化基质硝酸铵析出量

（1）原理。把乳化基质浸在一定水中，析出的硝酸铵溶于水，与甲醛反应生成一定量的硝酸，用氢氧化钠标准溶液滴定，即可求得硝酸铵的含量。

（2）仪器及试剂。一般化验室有的分析仪器；标准的 NaOH 溶液；中性甲醛溶液；酚酞指示剂。

（3）操作步骤。用已知重量、直径为 60mm 清洁的表面皿，取约 20g 的乳化基质，用载玻片将其刮平，称其质量（精确到 0.0002g）。将称好的试样与表面皿一起放入盛有 150mL 蒸馏水的 500mL 烧杯中，再将烧杯放入(40 ±2)℃的水浴锅内恒温 0.5h，然后取出烧杯过滤母液，吸取母液 25mL 于锥形瓶中，加入 5mL 中性甲醛和 2 ~ 3 滴酚酞指示剂，摇匀。再用标准的 NaOH 溶液滴定至溶液呈微红色且 0.5min 不褪色为止，读出标准 NaOH 溶液的消耗体积。

（4）结果计算：

$$\text{乳化基质中硝酸铵析出量} = \frac{c_{NaOH} \times V \times 0.8004 \times 150}{25m} \times 100\% \tag{12-17}$$

式中　V——滴定用去标准 NaOH 溶液的体积，mL；

m——乳化基质试样的质量，g。

平行测定两个结果，取其算术平均值作为最终结果，平行误差不大于 0.1%。

12.2.3.3　外观

（1）乳化基质外观。在光线好的条件下进行目测。

（2）掺和后半成品的外观。在光线好的条件下进行目测。

12.2.3.4　温度

（1）水相温度、油相温度：将水银温度计插入水相或油相罐中进行测温（测温时温度计不得与罐壁相接触），至温度计的温度不再上升为止，此温度即为水相温度或油相温度。

（2）乳化基质温度、掺和前基质温度：在每罐乳化基质或掺和前基质中，选择不同位置及深度的几点（不少于 3 点，具有一定的代表性和随机性），用温度计进行测试，取所得温度的平均值，即为该罐乳化基质或掺和前基质温度。

12.3　2 号岩石乳化炸药成品控制指标及检测方法

12.3.1　2 号岩石乳化炸药控制指标

12.3.1.1　主要性能指标

主要性能指标见表 12-19。

表 12-19　2 号岩石乳化炸药指标

项　目	2 号岩石乳化炸药	项　目		2 号岩石乳化炸药
药卷密度/g·cm^{-3}	1.00～1.30	做功能力/mL		≥260
炸药密度/g·cm^{-3}	1.00～1.30	使用保证期/d		180
爆速/m·s^{-1}	≥4200（ϕ32mm）； ≥4300（其他规格）	使用保证期	殉爆距离/cm	3
猛度/mm	≥12	性能指标	爆速/m·s^{-1}	3200
殉爆距离/cm	≥4			

12.3.1.2　标志与包装

（1）标志。乳化炸药的外包装标志应符合 GB14493—1993 中第 5 章的规定。其中净重是指箱内药卷质量之和（或散装炸药每件炸药质量）。

（2）包装。乳化炸药的内、外包装应符合 GB14493—1993 中第 4 章的规定。

1）药卷规格。药卷外径：ϕ32mm ± 1mm；药卷质量（含包装皮）：150～156g；用户需要其他规格的药卷时，可由双方协商在合同中注明；每一包装件内药质量应不超过 30kg。

2）产品随带文件。每一包装件应随带产品合格证和使用说明书。

12.3.2　检测方法

12.3.2.1　标志与包装

每批产品随机抽取四个包装件，按标志与包装要求进行包装检验（药卷和中包质量允许在生产工序中检验），所检样品均应符合要求，否则进行 100% 检验，不合格的应予以返修。

12.3.2.2　药卷密度测定

（1）直接测量法。

1）原理。药卷的质量除以药卷体积所得的值，即为药卷密度。

2）仪器。天平：感量为 0.5g；直尺：分度值为 0.1cm。

3）试验程序。取药卷试样，称其质量，精确至 0.5g。并用直尺测其长度，精确至 0.1cm，再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，精确至 0.1cm。

4）试验结果的表述。药卷密度按式（12-18）计算

$$\rho = \frac{4\pi m}{C^2 L} \tag{12-18}$$

式中　ρ——药卷密度，g/cm^3；

m——药卷质量，g；

π——圆周率（取 3.14）；

C——药卷周长，cm；

L——药卷长度，cm。

所得结果应表示至二位小数。

高清PDF原创 www.gapdf.com

（2）量筒法。

此法仅适用于塑料薄膜包装的药卷，并作为塑料薄膜包装药卷的仲裁法。

1）原理。将称量好的药卷放入一定体积的水中，药卷质量除以水的体积增量所得的值，即为药卷密度。

2）仪器。天平：感量为 0.5g；量筒：分度值为 10mL，容积为 1000mL。

3）试验程序。在 1000mL 量筒中加入水约 500mL，记下水的体积，估读至 1mL。称取一根药卷试样，精确至 0.5g。缓缓把称量过的药卷放入量筒的水中，轻轻振动量筒，使药卷表面吸附的气泡排出，待水面上升平稳后，记下水面上升后量筒内水的体积，估读至 1mL。

4）试验结果的表述。

药卷密度按式（12-19）计算：

$$\rho = \frac{m}{V_2 - V_1} \tag{12-19}$$

式中　ρ——药卷密度，g/cm^3；

m——药卷质量，g；

V_2——放入药卷后水的体积，mL；

V_1——放入药卷前水的体积，mL；

所得结果应表示至二位小数。

12.3.2.3　炸药密度测定

测定方法为量筒法（仲裁法）。

（1）原理。一定质量的炸药放入一定体积的水中，炸药质量除以水的体积增量所得的值即为炸药密度。

（2）仪器。天平：感量为 0.5g；量筒：分度值为 5mL，容积为 500mL；

（3）试验程序。

1）在 500mL 量筒中加入水约 300mL，记下水的体积，读准至 2.5mL；

2）称取炸药试样约 100g 精确至 0.5g（允许用塑料薄膜垫衬，其长 × 宽 × 厚（≤）100mm × 100mm × 0.05mm）；

3）缓慢地将称取的炸药放入量筒的水中，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，记下水面上升后量筒内水的体积，读准至 2.5mL。

4）试验结果的表述：炸药密度按式（12-20）计算：

$$\rho = \frac{m}{V_2 - V_1} \tag{12-20}$$

式中　ρ——炸药密度，g/cm^3；

m——炸药质量，g；

V_2——放入炸药后水的体积，mL；

V_1——放入炸药前水的体积，mL。

按试验程序进行两次平行测定，取其算术平均值，所行结果应表示至二位小数。

12.3.2.4　药卷质量测定

取 5 根药卷分别称其质量，精确至 0.5g，即为药卷质量。

12.4　岩石粉状乳化炸药生产过程中半成品的控制指标与检测方法

12.4.1　岩石粉状乳化炸药半成品控制指标和检验频率

岩石粉状乳化炸药半成品控制指标和检验频率见表12-20。

表12-20　岩石粉状乳化炸药半成品控制标准和检验频率

项　目	控 制 标 准	取样地点	检验频率
预乳液外观	允许液面遇冷有少量析晶， 但不得有大量油水分离现象	预乳液料斗	≥1 次/班
乳化基质外观	允许基质遇冷有少量析晶， 但不得有大量的油水分离现象	基质料斗	≥1 次/班
药粉堆积密度	0.55～0.70g/cm^3	旋风分离器星型 阀出料口	≥2 次/班
药卷密度	0.85～1.05g/cm^3	装药机	≥2 支/(台·班)
药卷质量	(145～155)g(ϕ32mm) (25±0.25)kg(散装大包)	小包装	≥2 次/班
药卷外观	表面洁净，封口严密，无夹漏药	装药机	≥2 支/(台·班)
水　分	≤3.2%	装药机	≥1 次/班

12.4.2　检验方法和检验规则

(1) 预乳液、乳化基质、药卷的外观采用目测法。

(2) 药粉堆积密度的测定按WJ1867—89火工品药剂假密度测定法中要求进行。

(3) 药卷质量、防潮剂质量。

1) 仪器及工具：架盘天平的最大称量不大于500g，感量不大于0.5g；刀片；毛刷。

2) 试验步骤：取5根药卷，分别称取其质量、精确至0.5g，即为药卷质量。倒净药卷中的炸药(如倒不净，可用刀片划开纸筒，用毛刷刷净药粉)，再称取纸筒质量(尽量避免防潮剂脱落，如有脱落应收集起来与纸筒一起称量)。同时取5张没有浸过防潮剂的、纸质和尺寸与制造纸筒相同的纸，称其质量。药卷防潮剂用量(X_{15})以g/(100g炸药)表示，按式(12-21)计算：

$$X_{15} = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_2} \times 100\% \tag{12-21}$$

式中　m_1——5根药卷的质量，g；

m_2——5根带防潮剂的纸筒的质量，g；

m_3——5张纸的质量，g。

(4) 粉状炸药药卷密度。

1) 仪器及工具。架盘天平的最大称量不大于500g，感量不大于0.5g；直尺：刻度值为1mm；游标卡尺：0～300mm。

2) 试验步骤。用架盘天平称取药卷的质量，精确至0.5g，用卡尺测量药卷的长度

（以药卷一端的凹处至另一端的凹处计算，准确至 1mm），该卡尺的固定量爪和活动量爪上分别套上一个用镀锌铁皮制作的突起的套，并使固定量爪和活动量爪之间的距离为一固定数值。最后倒净纸筒中的炸药，称取纸筒质量并将其压扁，用直尺测量距纸筒两端各 3cm 处纸筒宽度，精确至 0.1cm，取其平均值即为半周长。

3）结果计算。药卷密度 ρ 表示，按式（12-22）计算：

$$\rho = \frac{\pi(m_1 - m_2)}{C_1^2(L_1 - L_2)} \times 100\% \tag{12-22}$$

式中　m_1——药卷质量，g；

m_2——纸筒质量，g；

π——圆周率（取 3.14）；

L_1——药卷长度与固定量爪和活动量爪间的固定数值之和，cm；

L_2——固定量爪和活动量爪的固定数值，cm；

C_1——药卷半周长，cm。

每次测定 4 根药卷的密度，取其平均值，计算结果保留至小数点后两位。

（5）中包浸水合格率检测。

1）器材：水槽。

2）试验程序：将 5 个药卷中包浸入盛有室温水的水槽中，下压压药板。水面应高出药包 5cm，保持 10min 后取出，擦干外部的水，观察其是否漏水。

（6）水分含量的测定。

1）仪器与试剂：调温电热套（500mL）水分测定器；甲苯。

2）试验步骤：称取约 50g 试样，精确至 0.01g，装入水分测定器的烧瓶中，加入 250～300mL 经无水氯化钙脱水后的甲苯。联结水分接收器和冷凝管，通冷却水，在电热套中加热至瓶内液体沸腾，使甲苯不断回流，直至水分接收器中水的体积不再增加时，停止蒸馏，待水分接收器冷却至室温，管内液体清晰分层后，记录接收器管中水的体积。试样中水分质量分数 W_1 按式（12-23）计算：

$$W_1 = \frac{\rho V}{m} \times 100\% \tag{12-23}$$

式中　ρ——水的密度，以 $1g/cm^3$ 计；

V——水分接收器中的水的体积，mL；

m——试样质量，g。

12.5　铵梯油炸药和改性铵油炸药组成成分的测定

12.5.1　梯恩梯含量的测定

利用丙酮将 TNT 及复合油相从炸药中定量地抽取出来；然后用分光光度计测出 TNT 的含量。

12.5.1.1　试剂和仪器

（1）试剂。

1）丙酮：（GB686）分析纯。

2）梯恩梯储备液：准确称取梯恩梯（纯度为99.9%，凝固点大于或等于80.20℃）0.1000g于50mL烧杯中，用适量的丙酮溶解，然后转入100mL容量瓶中，用丙酮定容并摇匀；此储备液的浓度为1mg/mL。

3）梯恩梯标准溶液：取10mL储备液转入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀；此溶液浓度为100μg/mL。

4）5%亚硫酸钠溶液：称取5克分析纯亚硫酸钠溶于100mL水中（现配现用）。

5）0.25%氯代十六烷基吡啶（简称CPC）溶液：称取0.25g氯代十六烷基吡啶溶于100mL水中。

6）pH值为8.5的氯化铵-氨水缓冲溶液：先分别配0.1mol/L氯化铵和1∶1氨水溶液，然后将氨水溶液逐滴加入氯化铵溶液中，用pH计校正溶液的pH值（可用精密pH试纸检查）。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

（2）仪器。

1）721型分光光度计或精度相等的其他光度计。

2）容量瓶：100mL；移液管：2mL，10mL；砂芯坩埚：3号；水浴。

12.5.1.2　工作曲线的绘制

分别移取梯恩梯标准溶液0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00mL于100mL容量瓶中，依次加入8mL 5%的亚硫酸钠溶液、8mL 10.25% CPC溶液、4mL pH值为8.5的缓冲溶液，用水稀释至刻度，摇匀，于470nm处，以空白作参比，用1cm比色槽，分别测定溶液的吸光度，以梯恩梯浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

12.5.1.3　检验步骤

称取2~3g试样（精确至0.0002g）于已恒重的砂芯坩埚中，将丙酮注入洗瓶内置于水浴上加热至沸，吹洗试样，抽滤；滤液收集于100mL容量瓶中，每次用丙酮5~10mL，约洗5次，用氢氧化钠-丙酮溶液检查滤液不显红色为止。盛有滤液的容量瓶，用丙酮稀释至刻度，摇匀。如果试样中含有凡士林，丙酮不能将凡士林全溶，故在丙酮洗滤后，再用适量的热石油醚（沸点为60~90℃）洗涤样品3次，滤液弃去（石油醚可用苯或甲苯代替）。

称取2mL滤液，放入一个预先加有10mL丙酮的100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，然后从中取出10mL，按绘制工作曲线的步骤进行比色测定。

12.5.1.4　计算

梯恩梯的质量分数（X_9）按式（12-24）计算：

$$X_9 = \frac{500C}{m_0 \times 10^6} \times 100\% \tag{12-24}$$

式中　C——工作曲线上查得的梯恩梯的量，μg/mL；

m_0——试样质量，g；

500——稀释的倍数。

平行测定两个结果，允许误差不大于0.3%，精确至0.01%。

12.5.2　复合油相含量的测定

试样经有机相抽取后失重量的测定。试样经丙酮等有机溶剂洗涤后，留在砂芯坩埚上

的不溶物连同坩埚一起于烘箱内（110 ±5）℃下烘至恒重，按式（12-25）计算试样的失重量（X_{10}）（计算精确至0.01%）

$$X_{10} = \frac{G_1 - G_2}{m_0} \times 100\% \tag{12-25}$$

式中　G_1——试样加坩埚质量，g；

G_2——有机不溶物加坩埚质量，g；

m_0——试样质量，g。

12.5.3　丙酮相中微量硝酸铵含量测定

由于用丙酮溶解试样中TNT及复合油相时，少量的硝酸铵也随之溶解，因此必须在丙酮溶液中进行硝酸铵的测定。

12.5.3.1　方法原理

硝酸铵与甲醛有如下反应：

$$4NH_4NO_3 + 6HCHO \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 4HNO_3 + 6H_2O$$

反应后生成硝酸的量与反应前硝酸铵的量相当，故可用标准氢氧化钠溶液滴定求得相应的硝酸铵的含量。

12.5.3.2　试剂与仪器

（1）试剂。

1）甲基红指示剂：取0.1甲基红溶于60mL无水乙醇中，用水稀释至100mL。

2）酚酞指示剂：取1g酚酞溶于60mL无水乙醇中，用水稀释至100mL。

3）甲醛溶液：（1∶1）：将甲醛溶于等体积的水中，使用前必须以酚酞为指示剂用氢氧化钠溶液滴定至粉红色以中和其中的游离酸。

4）氢氧化钠标准溶液：称取1.2g氢氧化钠溶于1000mL水中，储于塑料瓶中，必须标定后方可使用。

（2）仪器。

锥形瓶：250mL；碱式滴定管：50mL、10mL（微量滴定管）；移液管：10mL。

12.5.3.3　检验步骤

移取复合油相含量的测定试验中丙酮洗涤滤液10mL于250mL锥形瓶中，加入50mL水，滴加两滴甲基红溶液。如溶液显红色，滴加氢氧化钠至黄色，然后加入10mL甲醛溶液（1∶1），放置3～5min，再加入两滴酚酞溶液，用标准氢氧化钠溶液滴定至溶液由红色变为黄色，又出现红色为终点。同时取10mL丙酮作空白试验。

12.5.3.4　计算

丙酮相中硝酸铵含量（质量分数）（X_{11}）按式（12-26）计算：

$$X_{11} = \frac{c_{NaOH}(V - V_0) \times 0.08004 \times 10}{m_0} \tag{12-26}$$

式中　V——试样消耗氢氧化钠的量，mL；

V_0——空白消耗氢氧化钠的量，mL；

0.08004——硝酸铵的毫摩尔质量，g/mmol；

m_0——试样质量，g；

计算精确至0.01%。

试样中复合油相含量计算：

$$X_{12} = X_{10} - (X_3 + X_9 + X_{11}) \tag{12-27}$$

式中　X_{12}——试样中复合油相含量，%；

X_{10}——试样经有机相抽取后的失重，%；

X_3——试样的含水量，%；

X_9——试样中梯恩梯的含量，%；

X_{11}——丙酮洗滤液中的硝酸铵的含量，%。

平行测定两个结果，允许误差不大于0.3%，计算精确至0.01%。

12.5.4　硝酸铵含量的测定

12.5.4.1　检验步骤

试样经有机相抽取后的不溶物，经干燥，恒重后，用热水将硝酸铵洗净（每次用水5~10mL，约洗5次，用1%二苯胺硫酸溶液检查，不显蓝色为止），将水不溶物置烘箱内(110±5)℃下烘至恒重。

12.5.4.2　检验结果计算

硝酸铵的含量（X_{13}）按式（12-28）计算：

$$X_{13} = \frac{G_3 - G_4}{m_0} \times 100\% + X_{11} \tag{12-28}$$

式中　X_{13}——试样中硝酸铵的含量，%；

G_3——有机不溶物加坩埚质量，g；

G_4——水不溶物加坩埚质量，g；

m_0——试样质量，g；

X_{11}——丙酮相中硝酸铵的含量，%。

平行测定两个结果，允许误差不大于0.5%，计算精确至0.01%。

12.5.5　木粉含量的测定

试样中木粉含量（X_{14}）按式（12-29）计算：

$$X_{14} = \frac{G_4 - G_1}{m_0} \times 100\% \tag{12-29}$$

式中　G_1——空坩埚质量，g；

G_4——水溶物加坩埚质量，g；

m_0——试样质量，g。

平行测定两个结果，允许误差不大于0.3%，计算精确至0.01%。

高清PDF原创 www.gqpdf.com

12.5.6　食盐含量的测定

12.5.6.1　原理

在有铬酸钾指示剂存在下，用硝酸银标准溶液滴定氯化钠，生成氯化银沉淀，当过量的硝酸银与铬酸钾作用生成砖红色铬酸银时，即为终点。根据硝酸银的浓度和消耗的体积计算食盐含量。

12.5.6.2　试剂

硝酸银：参照 GB670，分析纯，标准滴定溶液 $c_{AgNO_3}=0.1mol/L$；

铬酸钾：参照 HG3-918，分析纯，10%（质量分数）水溶液；

二苯胺：参照 GB618；硫酸：参照 GB625，分析纯；

二苯胺硫酸溶液：称取二苯胺 1g（精确至 0.1g），溶于 100mL 浓硫酸中。

12.5.6.3　仪器

吸滤瓶：1000mL 或 500mL；锥形瓶：250mL；大肚吸管：50mL；滴定管（茶色）：50mL；容量瓶：500mL。

12.5.6.4　试验步骤

将测定完梯恩梯和抗水剂总量的残渣用热蒸馏水溶洗，直至滤液中不含硝酸根和氯根为止（用二苯胺硫酸溶液检查不呈蓝色，用硝酸银检查无白色沉淀）。将滤液收集于 500mL 容量瓶中，待其冷却至室温后用蒸馏水稀释至刻线，振荡均匀备用。

用大肚吸管吸取 50mL 滤液于锥形瓶中，加 4 滴铬酸钾溶液，用硝酸银标准溶液滴定，直至溶液由黄白色变为砖红色，且振荡后仍不消失为止。

12.5.6.5　计算

食盐含量（质量分数）（X_6）按式（12-30）计算：

$$X_6=\frac{c_{AgNO_3}V\times 0.05846\times 50}{m(1-X_1)\times 500}\times 100\% \tag{12-30}$$

式中　c_{AgNO_3}——硝酸根标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V——消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，mL；

m——试样质量，g；

X_1——试样水分，%；

0.05846——与 1.00mL 硝酸银标准滴定溶液[$c_{AgNO_3}=1.00mol/L$]相当的以克表示的食盐的质量。

平行测定两个结果，允许差不大于 0.5%，精确至 0.1%。

附　　录

附表 1　改性铵油炸药生产专用设备目录

名　称	规格型号	性能参数	生 产 企 业
硝铵粗碎机	34937-0	产能：5t/h； 转速：2940r/min	阜新矿区圣火专用设备厂
		产能：5t/h； 转速：2940r/min	云南民爆集团有限责任公司
	XFC-2	产能：3t/h； 转速：2940r/min	湖北省广水市民爆设备有限责任公司
	W9154	产能：3t/h； 转速：2940r/min	新乡宇隆机械制造有限责任公司
	FS600	产能：3t/h； 转速：2940r/min	杭州强立机械有限公司
	9D51012	产能：4t/h； 转速：2940r/min	长沙亦川机电设备科技有限责任公司
	JGF	产能：2.5 ~5t/h	深圳金奥博科技有限公司
粗碎硝铵缓冲螺带机	LSJ	产能：6 ~8t/h	长沙亦川机电设备科技有限责任公司
	JGS	产能：4 ~8t/h	深圳金奥博科技有限公司
改性炸药球磨混凉药机	HYJ. 00	产能：4t/h； P =30kW	长沙亦川机电设备科技有限责任公司
油相配制槽罐、输送泵	YB. 00	产能：6 ~8t/h	长沙亦川机电设备科技有限责任公司
	JGX	产能：4 ~8t/h	深圳金奥博科技有限公司
空心桨叶混凉药机	JGKL	转速：5 ~125r/min	深圳金奥博科技有限公司
物料输送螺旋	各种规格	转速：5 ~125r/min	长沙亦川机电设备科技有限责任公司
	JGL	转速：5 ~125r/min	深圳金奥博科技有限公司
装药机	FZ10A	产能 12 支/min； P =7.5kW	杭州强立机械有限公司
	AHPACK/12	产能 144 支/min	云南民爆集团有限责任公司
	ZYW10X	产能 150 支/min； P =5.5kW	新时代（济南）民爆科技产业有限公司
	AHPACK2000	产能 24 包/min； P =11kW	云南民爆集团有限责任公司
自动包装机	KNAAPM-3	产能 30 包/min； P =12kW	湖南金能科技股份有限公司
	MGEPL	产能 20 包/min； P =11kW	深圳金奥博科技有限公司
	RT-1	产能 30 包/min； P =18.5kW	武汉人天包装技术有限公司
	MRZ-011	产能 20 包/min； P =4kW（不含辅助）	广东梅州振声包装技术有限公司
	XFZB	产能 20 包/min； P =4kW（不含辅助）	新疆雪峰民用爆破器材有限公司

附表 2　膨化炸药生产专用设备目录

名　称	规格型号	性能参数	生 产 企 业
膨化结晶机	SY04	P = 7.5kW	湖北省广水市民爆设备有限责任公司
物料输送螺旋	各种规格	转速：5 ~ 125r/min	湖北省广水市民爆设备有限责任公司
	各种规格	转速：5 ~ 125r/min	新疆机械研究院
	各种规格	转速：5 ~ 125r/min	长沙亦川机电设备科技有限责任公司
旋风分离器	750-84	外形尺寸：ϕ750 × 5325	湖北省广水市民爆设备有限责任公司
	CLK-500	产能：2t/h	长沙亦川机电设备科技有限责任公司
	QX1.4 ~ 1.7 ϕ1600/1400	产能：2.5 ~ 5t/h	无锡市林州干燥机厂
装药机	FZ10A	产能：120 支/min； P = 7.5kW	杭州强立机械有限公司
	AHPACK/12	产能：144 支/min； P = 7.5kW	云南民爆集团有限责任公司
	ZYW10X	产能：140 ~ 150 支/min； P = 4.0kW	新时代（济南）民爆科技产业有限公司
自动包装机	MGEPL	产能：20 包/min； P = 11kW	深圳金奥博科技有限公司
	KNAAPM-3	产能：30 包/min； P = 12kW	湖南金能科技股份有限公司
	AHPACK2000	产能：24 包/min； P = 11kW	云南民爆集团有限责任公司
	XFZB	产能：20 包/min； P = 4kW（不含辅助）	新疆雪峰民用爆破器材有限公司
	RT-1	产能：30 包/min； P = 18.5kW	武汉人天包装技术有限公司
	MRZ-011	产能：20 包/min； P = 4kW（不含辅助）	广东梅州振声包装技术有限公司

高清PDF原创 www.gqpdf.com

附表 3　胶状乳化炸药生产专用设备目录

名　称	规格型号	性 能 参 数	生产企业
精乳器	SR120-1WS	产能 2.0t/h；P = 5.5 ~ 7.5kW；工作转速：1450r/min；线速度：9.1m/s；单边径向间隙：2.5mm；轴向间隙：3mm；出口口径：52mm；有效容积：2L	上海市化工装备研究所
	SR165-1WS	产能 3.5t/h；P = 11 ~ 15kW；工作转速：1450r/min；线速度：12.5m/s；单边径向间隙：2.5mm；轴向间隙：3mm；出口口径：52mm；有效容积：2.3L	
	SR200-1WS	产能 7.0t/h；P = 22 ~ 30kW；工作转速：1400r/min；线速度：14.6m/s；单边径向间隙：2.5mm；轴向间隙：3mm；出口口径：52mm；有效容积：3.5L	

续附表3

名　称	规格型号	性能参数	生产企业
精乳器	DRJ-Ⅰ	产能4.0t/h；P=18.5kW；工作转速：1470r/min；线速度：14.6m/s；单边径向间隙：3.5mm；轴向间隙：3mm；出口口径：50mm；有效容积：0.7L	煤炭科学总院爆破技术研究所
	DRJ-Ⅱ	产能4.6t/h；P=18.5kW；工作转速：1470r/min；线速度：14.6m/s；单边径向间隙：3.5mm；轴向间隙：2.5mm；出口口径：50mm；有效容积：0.7L	
	AE-HLCII	产能3.5～15t/h；P=15kW；工作转速：960～1440r/min；线速度：9～15m/s；单边径向间隙：4.0mm；轴向间隙：8.0mm；出口口径：60mm；有效容积：5.0L	湖南金能科技股份有限公司
	CKR	产能6t/h；P=15kW；工作转速：970～1470r/min；线速度：10～14.4m/s；单边径向间隙：5.25mm；轴向间隙：15.5mm；出口口径：50mm；有效容积：0.7L	石家庄成功机电有限公司
	CYJ-Ⅰ	产能6t/h；P=22kW；工作转速：690～970r/min；线速度：9.6～14.4m/s；单边径向间隙：10.5mm；轴向间隙：10.5mm；出口口径：50mm；有效容积：5.5L	
	CYJ-Ⅱ	产能4t/h；P=15kW；工作转速：970r/min；线速度：9.6m/s；单边径向间隙：7.0mm；轴向间隙：7.0mm；出口口径：50mm；有效容积：2.0L	
	JWL-Ⅰ	流量：3～4.5t/h；P=15kW；工作转速：1470r/min；线速度：15.0m/s；单边径向间隙：2.5mm；轴向间隙：4.0mm；出口口径：50mm；有效容积：2.7L	深圳金奥博科技有限公司
	JWL-Ⅱ	流量：4.5～7t/h；P=18.5kW；工作转速：1470r/min；线速度：15.0m/s；单边径向间隙：2.5mm；轴向间隙：4.0mm；出口口径：50mm；有效容积：5L	
	JRJ-130	产能：4t/h；P=11kW；工作转速：1450r/min；线速度：11.4m/s；无交叉齿，转子与筒体单边间隙3mm；出口口径：50mm；有效容积：5.0L	北京星宇惠龙科技发展有限公司
	JRJ-180	产能：6t/h；P=22kW；工作转速：1450r/min；线速度：11.4m/s；无交叉齿，转子与筒体单边间隙3mm；出口口径：50mm；有效容积：5.0L	
螺杆泵	Nm045SY04S24	流量：3m³/h；P=4kW	湖南金能科技股份有限公司
	NM038SY02S12B	流量：3m³/h；P=4kW	杭州强立机械有限公司
	NM021SY02S12B	流量：0.2m³/h；P=4kW	
	AE1N200-1D	流量：3m³/h；P=4kW	
	AE4N200-1D	流量：3m³/h；P=4kW	

高清PDF版 www.gaopdf.com

续附表 3

名　称	规格型号	性 能 参 数	生产企业
敏化器（敞开式）	LM	产能：1～3t/h；P=7.5kW	中钢集团马鞍山矿山研究院
	RLMJ-II	产能：1.8t/h；P=7.5kW	煤炭科学总院爆破技术研究所
	CHMW-I	产能：4～6t/h；P=5.5kW	石家庄成功机电有限公司
	AEH-3.5 AE-HLC-6.0	产能：6t/h；P=7.5kW	湖南金能科技股份有限公司
	JWL-N1	产能：3.5t/h；P=7.5kW	深圳金奥博科技有限公司
	JWL-N2	产能：5.0t/h；P=7.5kW	
	MHJ-120	产能：6t/h；P=11kW	北京星宇惠龙科技发展有限公司
	GHQ-80	产能：4t/h；P=7.5kW	
	LMQ3-5.0	产能：6.0t/h；P=7.5kW	浙江永进化工有限公司
冷却器（敞开式）	CJL-Ⅱ-8.4 AEL-2750	产能：3～9t/h；P=7.5kW	石家庄成功机电有限公司
	DL1-3	产能：1～8t/h；P=4.1kW	中钢集团马鞍山矿山研究院
装药机	ZDR-2	ϕ27～120：400～2500t/h；P=7.5kW	北京京煤化工有限公司
	EL20-1	ϕ32：1200t/h；ϕ35：1500t/h；P=7.5kW	萍乡金源恒业火工技有限公司
	EL 塑筒	ϕ27～120：400～6000t/h；P=7.5kW	
	RZZY6000	直径：50mm 以上；产能大于 2500t/h；P=8.0kW	石家庄晓进机械制造科技有限公司
自动包装机	ZYDB-Ⅰ/Ⅱ	产能：12 包/min（单工位）；P=5.0kW	济南舜安机器制造有限公司
	AHPACK2000	产能：24 包/min；P=11kW	云南民爆集团有限责任公司
	RT-1	产能：30 包/min；P=18.5kW	武汉人天包装技术有限公司
	GZB-1	产能：10 包/min（单工位）；P=5.5kW	煤炭科学总院爆破技术研究所
	BCBZ-Ⅱ/Ⅲ	产能：15 包/min（塑膜药卷包装）；P=5.5kW	北京柏创科技有限公司
	KNAAPM-3	产能：30 包/min；P=12kW	湖南金能科技股份有限公司
	MRZ-011	产能：20 包/min（单工位）；P=4kW（不含辅助）	广东梅州振声包装技术有限公司
	XFZB	产能：20 包/min；P=4kW（不含辅助）	新疆雪峰民用爆破器材有限公司
	MGEPL	产能：20 包/min；P=11kW	深圳金奥博科技有限公司

高清PDF原创 www.gqpdf.com

附表4　粉状乳化炸药生产专用设备目录

名　称	规格型号	性能参数	生产企业
乳化器	CYJ-Ⅱ	产能4t/h；P=15kW；转子直径：193mm；工作转速：970r/min；线速度：9.8m/s；单边径向间隙：6.0mm；轴向间隙：15.5mm；敞口；有效容积：1.8L	石家庄成功机电有限公司
	RHQ-160	产能4t/h；P=7.5kW；转子直径：150mm；工作转速：700r/min；线速度：5.5m/s；单边径向间隙：8mm；轴向间隙：5mm；敞口；有效容积：5L	北京星宇惠龙科技发展有限公司
	SRF200-2WS	产能2~7.0t/h；P=11~18.5kW；工作转速：955r/min；线速度：9.2m/s；单边径向间隙：6.5mm；轴向间隙：11.5mm；出口口径：52mm；有效容积：3.5L	上海市化工装备研究所
	粗乳器 JINCR	产能4t/h；P=5.5kW；工作转速：720r/min；转子直径：98mm；线速度：3.7m/s；单边径向间隙：3.5mm；轴向间隙：5.0mm；出口口径：50mm；有效容积：3.0L	湖南金能科技股份有限公司
	精乳器 JINCR	产能4t/h；P=7.5kW；工作转速：1480r/min；转子直径：98mm；线速度：7.6m/s；单边径向间隙：3.5mm；轴向间隙：5.0mm；出口口径：50mm；有效容积：3.0L	
	一级乳化器 AE-HLCIⅡ	产能3.5~6t/h；P=15kW；工作转速：960r/min；转子直径：180mm；线速度：9m/s；单边径向间隙：4mm；轴向间隙：8.0mm；出口口径：50mm；有效容积：3.0L	
三流式雾化器	GF16-45ZDS 714-0	产能：3~5t/h	杭州强立机械有限公司
	ZDS714-00	产能：3~5t/h	无锡市林州干燥机厂
制粉塔雾化器	PQ-0	产能：2.5~5.0t/h	杭州强立机械有限公司
	PQ-0	产能：2.5~5.0t/h	无锡市林州干燥机厂
旋风分离器	GF16~45ZDS714-00	产能：3~5t/h	杭州强立机械有限公司
	ZDS714-00	产能：2.5~5.0t/h	无锡市林州干燥机厂
流化床冷却塔	LHC-9500	产能：1~3t/h	北京星宇惠龙科技发展有限公司
装药机	FZ10A	产能：120支/min；P=7.5kW	杭州强立机械有限公司
	ZYW10X	产能：100支/min；P=5.5kW	新时代（济南）民爆科技产业有限公司
自动包装机	KNAAPM-3	产能：30包/min；P=12kW	湖南金能科技股份有限公司
	AHPACK2000	产能：24包/min；P=11kW	云南民爆集团有限责任公司
	RT-1	产能：30包/min；P=18.5kW	武汉人天包装技术有限公司
	MRZ-011	产能：20包/min；P=4kW（不含辅助）	广东梅州振声包装技术有限公司
	XFZB	产能：20包/min；P=4kW（不含辅助）	新疆雪峰民用爆破器材有限公司
	MGEPL	产能：20包/min；P=11kW	深圳金奥博科技有限公司

高清PDF原创 www.gqpdf.com

附表 5　炸药专用生产设备危险程度分类及安全使用年限

炸药名称	设备名称	危险类别	安全使用年限/年
改性铵油炸药	硝铵粗碎机	Ⅲ	15
	硝铵改性机	Ⅲ	15
	粗碎硝铵缓冲螺带机	Ⅲ	15
	改性炸药球磨混凉药机	Ⅲ	15
	油相配制槽罐、输送泵	Ⅲ	15
	空心桨叶混凉药机	Ⅰ	10
	筛药机	Ⅰ	10
	物料输送螺旋	Ⅱ	12
	装药机	Ⅱ	12
膨化硝铵炸药	膨化结晶机	Ⅱ	12
	膨化硝铵粉碎机	Ⅱ	12
	三料混药机	Ⅰ	10
	凉药机	Ⅱ	12
	筛药机	Ⅱ	12
	物料输送螺旋	Ⅱ	12
	装药机	Ⅱ	12
	自动包装机	Ⅲ	15
胶状乳化炸药	粗乳器	Ⅰ	10
	精乳器	0	5
	螺杆泵	0	5
	敏化器（敞开式）	Ⅰ	10
	冷却器（敞开式）	Ⅱ	12
	装药机	Ⅱ	12
	自动包装机	Ⅲ	12
粉状乳化炸药	乳化器	0	5
	螺杆泵	0	5
	三流式雾化器	Ⅰ	10
	制粉塔出料器	Ⅰ	10
	旋风分离器	Ⅰ	10
	流化床冷却器	Ⅱ	12
	装药机	Ⅱ	12
	自动包装机	Ⅲ	15
水胶炸药	硝酸甲胺反应器	Ⅰ	10
	硝酸甲胺输送泵	Ⅰ	10
	硝酸甲胺贮槽	Ⅱ	12
	硝酸浓缩槽	Ⅰ	10
	混合机	Ⅱ	12
	螺杆泵	Ⅰ	10
	装药机	Ⅱ	12
	药卷卡口机	Ⅲ	15

高清PDF原创 www.gqpdf.com

参 考 文 献

[1] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京：北京理工大学出版社，2006.

[2] 淮南矿业学院煤矿火工品教研室. 单质炸药讲义（内部资料），1984.

[3] 孙国祥. 高分子混合炸药[M]. 北京：国防工业出版社，1985.

[4] 汪旭光. 乳化炸药（第2版）[M]. 北京：冶金工业出版社，2008.

[5] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 北京：兵器工业出版社，2003.

[6] 刘荣海，等. 猛炸药的化学与工艺学[M]. 北京：国防工业出版社，1983.

[7] 李名能. 国外主要工业炸药公司及其产品介绍[J]. 爆破器材，2003，4（32）：10~16.

[8] 吕春绪，刘祖亮，倪欧琪. 工业炸药[M]. 北京：兵器工业出版社，1994.

[9] [美] 库克（Cook），著. 工业炸药学[M]. 陈正衡译. 北京：煤炭工业出版社，1987.

[10] 吕春绪，刘祖亮. 膨化硝铵炸药[M]. 北京：兵器工业出版社，2001.

[11] 汪旭光. 乳化炸药（第1版）[M]. 北京：冶金工业出版社，1993.

[12] 陆明. 工业炸药配方设计[M]. 北京：北京理工大学出版社，2002.

[13] 广东工学院精细化工教研室. 精细化工基本生产技术及其应用[M]. 广州：广东科技出版社，1995.

[14] 陆明. 工业炸药生产中的混合理论及其技术[J]. 爆破器材，2005，34（6）：8~11.

[15] 汪旭光，等. 浆状炸药的理论与实践[M]. 北京：冶金工业出版社，1985.

[16] 陆明. 硝酸铵炸药生产中的粉碎理论及其技术[J]. 爆破器材，2005，34（5）：8~11.

[17] 炸药理论编写组. 炸药理论[M]. 北京：国防工业出版社，1982.

[18] 刘荣海. 膨化硝酸铵生产工序的危险等级分级研究[J]. 爆破器材，1997，26（2）：32~36.

[19] 陈天云. 自敏化硝酸铵的安全性能和应用[J]. 兵工学报，2001，22（3）：393~396.

[20] 周康波，李满源. 岩石型粉状硝酸铵（无梯）炸药的研究[J]. 爆破器材，2000，29（4）：22~23.

[21] 周新利，刘祖亮. 粉状硝铵炸药用木粉的比表面和孔径分布测定[J]. 爆破器材，2002，30（3）：1~3.

[22] 陆明，刘祖亮，吕春绪. 膨化硝铵炸药连续生产工艺与安全性研究[J]. 爆破器材，2007，36（2）：9~12.

[23] 张立. 爆破器材性能与爆炸效应测试[M]. 合肥：中国科学技术出版社，2006.

[24] 杨永琦. 矿山爆破技术与安全[M]. 北京：煤炭工业出版社，1991.

[25] 陆明，吕春绪. 乳化炸药配方设计的数学方法[J]. 爆破器材，2003（3）：1~4.

[26] 沈钟，赵振国，王果庭. 胶体与表面化学（第3版）[M]. 北京：化学工业出版社，2008.

[27] 谢永祥，韩承坤，郭洋. H发泡剂和亚硝酸钠发泡剂的应用[J]. 爆破器材，2005，34（4）：10~12.

[28] 何劲松，何欣扬. 对乳化基质快速敏化的几点认识[J]. 爆破器材，2008，37（1）：12~14.

[29] 谈选民，唐秋明. 乳化器和螺杆泵爆炸事故原因分析及其防范对策[J]. 爆破器材，2007，36（3）：31~33.

[30] 陆明，吕春绪. 硝酸铵的膨化机理研究[J]. 兵工学报，2002，23（1）：30~34.

[31] 倪欧琪，俞明熊. 粉状乳化炸药的研究与发展[J]. 爆破器材，2000，29（2）：12~15.

[32] 康廷章，张晓智. 粉状乳化炸药的生产与应用[J]. 工程爆破，2003，（3）：1~3.

[33] 粟峰雷. 粉状乳化炸药成粉工艺再探[J]. 煤矿爆破，2005，（3）：1~3.

[34] 张兴明，倪欧琪. 煤矿许用粉状乳化炸药的设计与研究[J]. 爆破器材，2004，33（2）：8~11.

[35] 郭宜祜，王喜忠. 喷雾干燥[M]. 北京：化学工业出版社，1983.

[36] 白建明. 粉状乳化炸药制粉的影响因素研究[J]. 爆破器材，2006，35（1）：14~15.

高清PDF原创 www.ggpdf.com

[37] 叶涛，耿一平．高威力（一级）岩石乳化炸药的研制[J]．爆破器材，2000，29（3）：8～11.
[38] 褚万伟，李志武．复合油相材料的物化性质对乳化炸药性能的影响[J]．爆破器材，2003，32（2）：9～12.
[39] 耿一平，杜明阳．二级煤矿许用高威力乳化炸药的研制[J]．爆破器材，2006，35（3）：11～14.
[40] 陆明，于立志．粉状工业炸药中可燃剂木粉的改性研究[J]．爆破器材，2003，32（1）：5～7.
[41] 赵昱东．露天矿炸药混装车在我国的应用与展望[J]．爆破，1998，15（2）：49～54.
[42] 赵江农，刘明德．BC 型铵油炸药混装车及其装药量计量误差[J]．矿山机械．2001，29（2）：11～13.
[43] 赵江农，范微波，李晓燕．BC 型多孔粒状铵油炸药混装车及其计量控制装置[J]．矿山机械．2000，28（12）：13～14.
[44] 丁玉光．BC 系列粒状铵油炸药装药车在矿山爆破工程中的应用[J]．工程爆破，1995，1（1）：66～70.
[45] 陈毅培．露天铵油炸药混装车液压系统设计[J]．矿业快报，2002，（4）：15.
[46] 马斌，智永红．BC-7 型粒状铵油炸药混制装药车的设计[J]．山西机械，1997，（2）：18～20.
[47] 丁玉光．BC-12 型铵油炸药混制装药车混药系统介绍[J]．化工矿山技术，1995，24（6）：43～45.
[48] 曾震．BC 型露天装药车的炸药计量控制[J]．江西冶金，2003，23（3）：28～30.
[49] 赵艳美．现场混装粒状铵油炸药的应用[J]．大众标准化，2003，（5）：45～46.
[50] 赵昱东．我国露天矿炮孔排水和装药机械化发展历程[J]．矿冶，1998，7（4）：1～6.
[51] 汤茂礼．露天矿浆状炸药装药车的研制[J]．湖南有色金属，1997，13（4）：1～4.
[52] 段明．乳化炸药混装车在三峡工程中的应用[J]．水利水电技术，1996，（3）：38～42.
[53] 刘利军．三峡永久船闸工程开挖爆破施工技术[J]．爆破，2000，17（增刊）：152～157
[54] 许志壮，李子强，刘涛．露天矿用混装乳化炸药车技术[J]．有色金属（矿山部分），2001（6）：45～47.
[55] 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[J]．矿山机械，2004（9）：58～61.
[56] 饶辉灿，李宏兵．高威力抗水混装乳化炸药的研制[J]．爆破器材，2007，36（5）：13～17.
[57] 熊代余，李国仲．BCJ 系列乳化炸药现场混装车的研制与应用[J]．爆破器材，2004，33（6）：12～16.
[58] 姚桂勋．BCJ 现场混装乳化炸药车的应用[J]．矿业快报，2006，（12）：65～67.
[59] 杨疾风．BCRH-15 型乳化炸药混装车故障浅析[J]．海南矿冶，2000，10（2）：19～20.
[60] 张贤荣，范小雄，邹招保．BDS 系列安全乳化炸药在德兴铜矿预装药爆破中的应用[J]．铜业工程，2003，（3）：13～17.
[61] 刘军．BDS 车制乳化炸药的生产工艺和现场质量控制[J]．世界采矿快报，2000，16（10/11）：351～353.
[62] 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[J]．有色金属（冶炼部分），2003，（5）：41～43.
[63] 徐成光．乳化炸药现场混装技术的新进展[J]．贵州水力发电，2005，19（5）：56～59.
[64] 周桂松，卢军，樵平．铵油炸药混装车在中小型水电站中的应用研究[J]．长江科学院院报，2003，20（增刊）：128～130.
[65] 筱崎宏．金属焊接用炸药：日本，7824010[P]. 1979.
[66] 石谷幸保．金属焊接用炸药：日本，79138110[P]. 1979.
[67] 黄文尧．震源药柱用低爆炸药的研制[J]．爆破器材，2001，30（2）：12～15.
[68] 袁山．低爆速无梯混合炸药及制法：中国，082526[P]. 1994.

高清PDF原创 www.gaopdf.com

[69] 张金城，黄文尧．低密度粒状乳化炸药：中国，034264[P]. 1989.
[70] Richard L F. Low Detonation Velocity Explosive Composition: US, 4490196[P]. 1984.
[71] Kramemer S. Explosive of Reduced Capacity Cotaioning Siliceous Foam Particles. US, 3895978[P]. 1975.
[72] 陆明，吕春绪，刘祖亮，等．高性能粉状铵油炸药及其制法：中国，1291951C[P]. 2004.
[73] 唐秋明．一种改性铵油炸药负压静态连续生产方法：中国，101139236A. 2008.

高清PDF原创
www.gqpdf.com

冶金工业出版社部分图书推荐

高清PDF 原创 www.gqpdf.com

书　名	定价（元）
乳化炸药（第 2 版）	150.00
中国爆破新技术Ⅱ	200.00
中国典型爆破工程与技术	260.00
采矿手册（第 1 卷至第 7 卷）	695.00
选矿手册（第 1 卷至第 8 卷共 14 分册）	637.50
选矿设计手册	140.00
矿山地质手册（上、下）	160.00
冶金矿山地质技术管理手册	58.00
非金属矿加工技术与应用	119.00
工程爆破实用手册（第 2 版）	60.00
中国冶金百科全书·采矿	180.00
中国冶金百科全书·选矿	140.00
中国冶金百科全书·安全环保	120.00
中国爆破新技术	200.00
工程爆破新进展（全英文版）	190.00
有岩爆倾向硬岩矿床采矿理论与技术	18.00
矿山工程设备技术	79.00
充填采矿技术与应用	55.00
矿山废料胶结充填	42.00
现代矿山企业安全控制创新理论与支撑体系	75.00
矿井风流流动与控制	30.00
拆除爆破	16.00
特种爆破技术	35.00
露天矿山台阶中深孔爆破开采技术	25.00
采矿知识问答	35.00
选矿知识 600 问	38.00
选矿知识问答（第 2 版）	22.00
常用有色金属资源开发与加工	88.00
金属矿山尾矿综合利用与资源化	16.00
采矿概论	28.00
地下采矿技术	36.00
球团矿生产技术	36.00
球团矿生产知识问答	19.00
采矿学	39.80