

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO SÁP PHỨC HỢP DÙNG TRONG SẢN XUẤT THUỐC NỔ NHŨ TƯƠNG

HÀ NGỌC THIÊN ⁽¹⁾, VƯƠNG VĂN TRƯỜNG ⁽¹⁾, NGUYỄN ĐỨC NGHĨA ⁽¹⁾,
NGUYỄN THỌ TRƯỜNG ⁽²⁾, LÊ KHẮC ĐẠO ⁽²⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ngày nay, thuốc nổ nhũ tương (TNNT) đã trở thành loại thuốc nổ công nghiệp chủ yếu được nhiều nước trên thế giới sử dụng để thay thế cho các loại thuốc nổ công nghiệp cổ điển nhờ tính ưu việt như: an toàn, khả năng chịu nước cao, dễ dàng cơ giới hoá trong khâu nạp nổ mìn, giá thành rẻ và sạch với môi trường. Một trong những hướng nghiên cứu chính thuộc lĩnh vực này là chế tạo TNNT có đặc trưng năng lượng và ổn định cao hơn có thể phá hủy các loại đất đá có độ cứng cao, đồng thời có thời gian sử dụng dài hơn.

Ở nước ta, nhu cầu về thuốc nổ, đặc biệt là TNNT công nghiệp là rất lớn. Hàng năm, các nhà máy trong nước sản xuất hàng trăm ngàn tấn thuốc nổ, hầu như thay thế hoàn toàn việc nhập ngoại. TNNT chủ yếu được sản xuất từ các thành phần là chất oxy hóa (các muối vô cơ mà chủ yếu là amoni nitrat), nước, dầu nhiên liệu, chất tạo nhũ, chất tăng nhạy [10, 11]. Hiện nay, TNNT thường được sản xuất từ hai hợp phần là dung dịch chất oxy hóa và sáp phức hợp (SPH gồm pha dầu, chất nhũ hóa...). Đã có những công trình nghiên cứu chế tạo TNNT năng lượng cao sử dụng MgH_2 [3] và bột nhôm [2] làm phụ gia tăng nhạy, tuy nhiên chưa có thông tin về độ ổn định cũng như khả năng ứng dụng thực tế. Các nghiên cứu trong nước chế tạo SPH dùng trong sản xuất TNNT nhằm nâng cao đặc trưng năng lượng và ổn định của TNNT vẫn còn rất hạn chế. Trong bài báo này, nhóm tác giả giới thiệu một số kết quả nghiên cứu chế tạo SPH dùng trong sản xuất TNNT có hiệu năng và độ ổn định cao, góp phần chủ động nguồn nguyên liệu sản xuất và nâng cao chất lượng TNNT.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị thí nghiệm

2.1.1. Hóa chất thí nghiệm

Span-80 (hàm lượng 98%, trị số axit ≤ 5 mg KOH/g, Nhật Bản); parafin (nhiệt độ nhỏ giọt $58\div 60^\circ\text{C}$, trị số axit ≤ 3 mg KOH/g, điểm chớp cháy cốc hở $\geq 220^\circ\text{C}$, Việt Nam); vaselin (nhiệt độ nhỏ giọt $62\div 66^\circ\text{C}$, Trung Quốc); dầu BS 150 (độ nhớt độ $25\div 30$ cSt ở 40°C , điểm chớp cháy cốc hở $\geq 205^\circ\text{C}$); ammoni nitrat NH_4NO_3 (độ tinh khiết $\geq 99\%$, Việt Nam); natri nitrat $NaNO_3$ (độ tinh khiết $\geq 99\%$, Trung Quốc); natri nitrit $NaNO_2$ (độ tinh khiết $\geq 99\%$, Trung Quốc); axit H_3PO_4 , etyl axetat, isopropanol, methanol, n-hexan. Các hóa chất được sử dụng là hóa chất công nghiệp.

2.1.2. Thiết bị, dụng cụ

Bếp điện TC-15 nhiệt độ $50\div 200^{\circ}\text{C}$; máy khuấy cơ hăng FD (Trung Quốc) model 60-F2 có tốc độ quay $0\div 6000$ vòng/phút; cốc thủy tinh dày tạo nhũ dung tích 300ml; bình ổn nhiệt, cốc thủy tinh dung tích 100ml, 250ml, 500ml, thiết bị gia nhiệt SANYO 157L; cân kỹ thuật; kính hiển vi quang học Model MBL2000-30W (Đức); tủ sấy; nhiệt kế; thiết bị đo tốc độ nổ TDV5-SH:06082013.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chế tạo SPH: SPH được tạo ra bằng cách gia nhiệt ở 90°C và khuấy các thành phần theo đơn pha chế để thu được hệ đồng nhất (SPH). Sản phẩm SPH được đóng gói trong túi ni-lông và chứa trong thùng cacton hoặc bao PP.

2.2.2. Phương pháp chế tạo mẫu TNNT: Cân 147g NH_4NO_3 (73,5%), 17g NaNO_3 (8,5%) và 23g nước (11,5%) với độ chính xác 10^{-2} g cho vào cốc thủy tinh chịu nhiệt 250ml, tiến hành hòa tan hoàn toàn ở nhiệt độ 95°C trên bếp cách thủy. Pha dầu được chuẩn bị bằng cách cân khoảng 13g SPH (6,5%) cho vào cốc thủy tinh chuyên dụng dung tích 300ml và gia nhiệt đến 90°C . Tiếp theo cho từ từ pha nước vào pha dầu, đồng thời tăng đều tốc độ khuấy lên 1500 vòng/phút và duy trì nhiệt độ ở 90°C trong khoảng 5 phút. Sau đó nhũ tương được để nguội đến nhiệt độ $55\div 60^{\circ}\text{C}$ thì tiến hành trộn thêm dung dịch chất tăng nhậy và chất tạo bọt thu được TNNT.

2.2.3. Phương pháp xác định độ bền nhũ: Độ bền nhũ hay còn được gọi là thời gian sống của nhũ tương được xác định theo chu kỳ nhiệt [5]. TNNT sản xuất sau 24 giờ được lấy mẫu để thử nghiệm chu kỳ nhiệt. Mẫu TNNT được cho vào ống thủy tinh hình trụ có kích thước $25 \times 200\text{mm}$ đến $2/3$ ống. Mỗi chu kỳ nhiệt được bắt đầu bằng pha lạnh ở nhiệt độ -18°C trong 24 giờ, kết thúc bằng pha nóng ở $+60^{\circ}\text{C}$ trong 24 giờ. Nhũ được cho là hỏng (chết) khi có dấu hiệu tách lớp hoặc có hiện tượng kết tinh của các muối oxy hóa.

2.2.4. Phương pháp đo tốc độ nổ trên thiết bị TDV5-SH:06082013 (Thực hiện tại Nhà máy Z114/TCCNQP): Cân khoảng 200g TNNT, sau đó nhồi vào ống giấy dầu đường kính 32mm, dài 220mm, tại hai đầu thổi thuốc có dùi hai lỗ nhỏ cách nhau 180mm để nối cáp truyền vào thiết bị đo tốc độ nổ TDV5-SH:06082013. Tiến hành kích nổ liều nổ bằng kip điện số 8, ghi lại giá trị tốc độ nổ của thuốc nổ trên thiết bị đo.

2.2.5. Phương pháp đo sức nén trụ chì (Thực hiện tại Nhà máy Z114/TCCNQP): Cân 50g TNNT với độ chính xác 10^{-2} g, sau đó nhồi vào ống giấy dầu đường kính 32mm, khối thuốc nổ được đặt trên đầu trụ chì tiêu chuẩn ($32 \times 60\text{mm}$). Đo chiều cao của trụ chì bằng thước kẹp. Tiến hành kích nổ liều nổ bằng kip điện số 8, đo lại chiều cao của trụ chì sau khi nổ tại 4 vị trí rồi tính chiều cao trung bình của trụ chì, từ đó xác định được sức nén trụ chì của TNNT.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lựa chọn các thành phần ban đầu cho SPH

Nhiều công nghệ sản xuất TNNT công nghiệp hiện nay không sử dụng riêng lẻ các thành phần nhiên liệu và chất nhũ hoá mà sử dụng sản phẩm được pha chế từ chúng theo tỷ lệ thích hợp dưới tên gọi là SPH. Chất lượng của SPH được đánh giá thông qua chất lượng TNNT. Ảnh hưởng của SPH đến chất lượng TNNT được phản ánh thông qua ảnh hưởng của từng thành phần nhiên liệu và chất nhũ hóa cũng như hàm lượng của chúng. Dựa trên các tài liệu tham khảo [4÷7, 9, 10], nhóm tác giả lựa chọn các thành phần để sản xuất SPH như trong bảng 1.

Bảng 1. Các thành phần để sản xuất SPH

TT	Tên các thành phần	Phần khối lượng, %
1	Span-80	15-30
2	Vaselin (đã bổ sung 10% phụ gia ổn định nhũ)	15-40
3	Parafin	30- 55
4	Dầu	5-25

Như vậy, SPH (pha nhiên liệu) được chế tạo từ 4 thành phần, trong đó sử dụng span-80 làm chất tạo nhũ. Thành phần vaselin đã được bổ sung thêm 10% phụ gia ổn định nhũ. Tiếp theo, nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu tối ưu hóa các tỷ phần của các thành phần đã được lựa chọn.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng span-80 đến khả năng nhũ hóa

Các nhũ dạng nước trong dầu không được ổn định về mặt nhiệt động, nếu không sử dụng chất tạo nhũ thì các thành phần sẽ tách ra và kết tinh. Các chất tạo nhũ được sử dụng phổ biến bao gồm xà phòng lỏng, các este của axit không no và pentaerythritol, các chất hoạt động bề mặt cao phân tử và este của các axit no (span-80, polyisobutenyl succinic anhydride...), axit carboxylic hoặc các dẫn xuất amide của nó, polymer và copolymer... [4, 8]. Nhóm tác giả lựa chọn chất tạo nhũ là Span-80 do có khả năng tạo nhũ tốt và phổ biến trên thị trường. Việc tối ưu hóa tỷ lệ của nó trong hỗn hợp là nhiệm vụ quan trọng trong việc sản xuất SPH để đảm bảo thuốc nổ có hiệu năng và độ ổn định cao.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng span-80 đến quá trình tạo nhũ trong TNNT, nhóm tác giả đã tiến hành thay đổi hàm lượng span-80 trong đơn pha chế tạo SPH và quan sát khả năng tạo nhũ chế thử TNNT. Kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng hàm lượng span-80 đến khả năng nhũ hóa

TT	SPH (các thành phần tính theo phần khối lượng)				Khả năng tạo nhũ khi tạo TNNT
	Span-80	Parafin	Dầu	Vaselin	
V1	10	40	15	25	Không tạo được nhũ
V2	15	40	15	25	Tạo được nhũ chậm, nhũ tạo ra lỏng
V3	17,5	40	15	25	Nhũ tạo ra lỏng
V4	20	40	15	25	Tạo nhũ tốt
V5	25	40	15	25	Tạo nhũ tốt

Nhóm tác giả đã tiến hành chế thử TNNT sử dụng SPH có các thành phần theo mẫu V4 và sử dụng SPH nhập khẩu từ Trung Quốc do Z114 cung cấp làm mẫu đối chứng để thử độ bền nhũ theo chu kỳ nhiệt. Kết quả thử nghiệm được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Độ bền nhũ của các mẫu thuốc nổ theo chu kỳ nhiệt

TT	Mẫu sáp sử dụng	Tỷ trọng, g/cm ³		Độ bền nhũ, chu kỳ	Ghi chú
		Sau 24h	Sau 72h		
1	Mẫu đối chứng	1,11	1,11	3	Tách lớp ở cuối pha nóng chu kỳ 3
2	Mẫu sáp V4	1,12	1,12	6	Tách lớp ở cuối pha nóng chu kỳ 6

Từ kết quả bảng 3 cho thấy, tỷ trọng của thuốc nổ không thay đổi sau 1 ngày tạo mẫu. Thuốc nổ sử dụng mẫu sáp V4 có độ bền nhũ qua 6 chu kỳ, cao hơn so với mẫu đối chứng có độ bền nhũ qua 3 chu kỳ ở cùng điều kiện. Qua đó có thể đánh giá với tỷ lệ 20 phần khối lượng span-80 trong SPH cho khả năng tạo nhũ tốt, thuốc nổ được chế tạo có thời gian lưu giữ dài hơn so với mẫu đối chứng.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng vaselin trong SPH đến chất lượng TNNT

Mặc dù hỗn hợp TNNT gồm nhiều pha khác nhau nhưng cần là một thể thống nhất đối với phản ứng nổ. Vaseline có vai trò là chất trợ cấu trúc (giữ cho cấu trúc của nhũ ổn định sau khi trộn phụ gia tạo bọt khí), nó cũng có khả năng hỗ trợ tạo nhũ, làm tăng độ bền của nhũ [6, 11]. Về mặt lý thuyết, hàm lượng vaselin càng tăng (thậm chí vượt qua mức tối ưu) thì chất lượng và độ ổn định của nhũ cũng tăng. Tuy nhiên đây là thành phần có giá thành cao, vì vậy yêu cầu sử dụng với số lượng tối thiểu cho phép để có được các tính chất cần thiết của nhũ. Khảo sát ảnh hưởng của vaselin được trình bày trong bảng 4 dưới đây.

Bảng 4. Ảnh hưởng của hàm lượng vaselin đến quá trình nhũ hóa

TT	SPH (các thành phần tính theo phần khối lượng)				Tỷ trọng g/cm ³
	Span-80	Vaseline	Parafin	Dầu	
V6	20	15	40	15	1.04
V7	20	20	40	15	1.06
V8	20	25	40	15	1.12
V9	20	30	40	15	1,13
V10	20	35	40	15	1,13

Khi tiến hành quan sát bọt khí dưới kính hiển vi quang học ở độ phóng đại 400 lần, TNNT từ các mẫu V8, V9 và V10 có các bọt khí tròn đều với mật độ dày hơn so với mẫu V6 và V7. Như vậy tỷ phần khối lượng vaselin phù hợp được lựa chọn trong thành phần SPH là 25 phần khối lượng.

3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng parafin và dầu nhiên liệu

Dầu được sử dụng làm môi trường phân tán trong TNNT, có thể sử dụng xăng, toluene, benzen, xylene, dầu diesel, mỡ béo, dầu parafin, sáp, axit béo, dầu gốc, dầu công nghiệp, dầu mazut... [1]. Ở đây, nhóm tác giả lựa chọn dầu gốc SN 150 nhờ có độ nhớt cao giúp ổn định các thành phần trong thuốc nổ và tăng độ nhớt của thuốc nổ cũng như giá thành thấp và dễ mua.

Dầu và parafin là các sản phẩm dầu mỏ có bản chất hóa học tương đồng do đó nhóm tác giả lựa chọn khảo sát cùng lúc. Kết quả khảo sát được trình bày được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng của hàm lượng parafin và dầu nhiên liệu đến chất lượng TNNT

TT	SPH (các thành phần tính theo % khối lượng)				Tỷ trọng g/cm ³
	Span-80	Parafin	Dầu	Vaselin	
V11	20	30	25	25	1.22
V12	20	35	20	25	1.16
V13	20	40	15	25	1.12
V14	20	45	10	25	1,11
V15	20	50	5	25	0,97

Từ bảng 5 thấy rằng, khi tăng hàm lượng dầu nhiên liệu (dầu dạng lỏng) và giảm hàm lượng parafin tương ứng thì tỷ trọng của TNNT tăng lên. Sử dụng mẫu SPH V15 cho TNNT có tỷ trọng thấp (0,97 g/cm³), cấu trúc xốp và không ổn định. Đối với mẫu SPH V11 và V12 cho thuốc nổ có tỷ trọng cao hơn (tương ứng là 1,22 và 1,16), tuy vẫn trong giới hạn nhưng mật độ bột khí thấp và không đều.

Như vậy SPH với các thành phần và tỷ phần các thành phần như mẫu V13, V14 được nhóm tác giả lựa chọn.

3.5. Thử nghiệm các đặc tính nổ của TNNT

Nhóm tác giả đã tiến hành tính toán lý thuyết dự đoán các thông số nổ của TNNT được sản xuất (mục 2.2.2), sử dụng SPH theo đơn V13 (ký hiệu là SVN-01) [1]. Kết quả kiểm tra các chỉ tiêu kỹ thuật của TNNT sau khi sản xuất và sau 7 tháng theo dõi cũng như kết quả tính toán lý thuyết được đưa ra trong bảng 6.

Bảng 6. Đặc tính nổ của TNNT sử dụng sáp SVN-01

Các đặc trưng năng lượng	Kết quả						
Thuốc nổ sau khi sản xuất							
Tốc độ nổ, m/s	5818						
Sức nén trụ chỉ, mm	19,5						
Cự ly nổ lây, cm	5						
Thuốc nổ trong quá trình theo dõi (7 tháng)							
Sau thời gian, tháng	1	2	3	4	5	6	7
Tốc độ nổ, m/s	5517	5465	5667	5544	5426	5802	5624
Cự ly nổ lây, cm	6	5	—	—	4	4	4

Các thông số tính toán lý thuyết	
Cân bằng oxy, %	-3,75
Tốc độ nổ lý tưởng, m/s	6136
Thể tích riêng sản phẩm nổ, l/kg	934,8
Nhiệt độ trên mặt sóng nổ, K	1989
Áp suất trên mặt sóng nổ, GPa	9,8

Như vậy đặc trưng năng lượng nổ của TNNT sử dụng sáp SVN-01 ở mức cao. Tốc độ nổ tương đương và cao hơn so với khi bổ sung vào TNNT đến 10% hàm lượng bột nhôm (ở mức khoảng trên 5000 m/s) trong trường hợp sử dụng sáp phức hợp thông thường [2].

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng được đơn chế tạo SPH gồm các thành phần dùng trong sản xuất TNNT nâng cao đặc trưng năng lượng và ổn định của TNNT. Sáp phức hợp SVN-01 gồm các thành phần span-80 (20%), paraffin (40÷45%), vaselin có bổ sung phụ gia ổn định nhũ (25%) và dầu (10÷15%) sản xuất được TNNT có đặc trưng năng lượng như tốc độ nổ, sức nén trụ chỉ, cự ly nổ lấy ở mức cao. Độ ổn định của thuốc nổ đạt được đến 6 chu kỳ nhiệt so với mẫu đối chứng là 3 chu kỳ nhiệt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đàm Quang Sang, Nguyễn Văn Xá, Nguyễn Trung Toàn, Nguyễn Văn Tuấn, Hoàng Trung Hữu, Nguyễn Ngọc Hiền, *Dự đoán các thông số trên mặt sóng nổ của thuốc nổ chứa C,H,O và N*, Tạp chí khoa học và kỹ thuật, 2014, 163:1-11.
2. Nguyễn Văn Tính, Đàm Quang Sang, *Nghiên cứu ảnh hưởng của bột nhôm đến một số tính chất của thuốc nổ nhũ tương*, Tạp chí khoa học và công nghệ nhiệt đới, 2016, 11:44-52.
3. Cheng Ya. F., Ma H. H., Shen Zh. W., *Detonation characteristics of emulsion explosives sensitized by MgH₂*, Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2013, **49**:614-619.
4. Liqiong Wang and Jie Fang, *Rheological properties and water - in - oil structural stability of emulsion matrixes*, Central European J. of En. Mat., 2013.
5. Fumio Takeuchi, Masao takahashi, *US Patent 4394198, Water - in - oil explosives composition*, 1981.
6. Lee F. McKenzie, *US Patent 4931110, Emulsion explosives containing a polymeric emulsifier*, 1990..

7. Richard W. Jahnke, *US Patent 5920031, Water - in - oil emulsion*, 1997.
8. John B. Halander, *US Patent 6113715, Method for forming an emulsion explosive composition*, 1998.
9. Генералов М.Б., *Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ: Учебное пособие для вузов*, М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
10. Колганов Е.В., Соснин В.А., *Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества*, - 1-я книга, - Дзержинск Нижегородской обл.: Изд-во ГосНИИ «Кристалл», 2009. John B. Halander, *US Patent 6113715, Method for forming an emulsion explosive composition*, 1998.
11. Колганов Е.В., Соснин В.А., *Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества*. - 2-я книга, - Дзержинск Нижегородской обл.: Изд-во ГосНИИ «Кристалл», 2010.
12. Крысин Р.С., Домничев В.Н., *Современные взрывчатые вещества местного приготовления*, Днепропетровск: «Наука и образование», 1998.

SUMMARY

STUDYING ON COMPOUND WAX USED IN THE MANUFACTURE OF EMULSION EXPLOSIVES

Compound wax is an important component which plays role as fuel phase, emulsifier in the manufacture of emulsion explosives. In this article, we reported the results of studying on the effects of the content of span-80, paraffin, mineral oil in the compound wax to its emulsifying ability, density and porosity of emulsion explosives. Emulsify explosive produced on the compound wax SVN-01 (20% span-80, 40% paraffin, 25% vaselin and 15% mineral oil) was characterized as high explosive velocity, compressible degree of the lead cylinder. The stability of the explosive in 6 thermal cycles (24 hours at -18°C and 24 hours at $+60^{\circ}\text{C}$) compared to the control sample of 3 thermal cycles.

Keywords: Compound wax, emulsion explosives, high-power emulsion explosives.

Nhận bài ngày 21 tháng 6 năm 2017

Hoàn thiện ngày 9 tháng 10 năm 2017

⁽¹⁾ *Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga*

⁽²⁾ *Nhà máy Z114, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng*