

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.05.007

乳化炸药不合格品返工工艺的研究*

李仕洪 肖师宇 李建设 李宏位 田 伟

贵州久联民爆器材发展股份有限公司思南生产分公司(贵州思南,565100)

[摘 要] 文章利用“水中溶化固体物质后其溶液的沸点大于纯水的沸点”的这一原理,设计了一种在机械搅拌和切割的作用下利用临近沸点的热硝酸铵溶液对不合格乳化炸药进行加热破乳,以提高加热体系的温度和受热均匀性,然后再分液回收利用水、油相材料的乳化炸药返工处理工艺,并设计确定了破乳时硝酸铵水溶液的加入量和破乳设备的制作方案,对新工艺的破乳效果、安全性、返工产品性能的稳定性进行了分析和讨论。

[关键词] 乳化炸药 不合格品 破乳 返工 工艺技术

[分类号] TD235.2+1 TQ56

引言

在我国乳化炸药生产、贮存过程中,由于各种原因均可能会产生一定量的不合格品,有时甚至是成批量不合格^[1]。针对这些不合格品的处理,国内大致分为回收利用和燃烧销毁两大类。但是,国内现行的几种回收利用方法存在着返工产品性能不稳定、返工处理能力小、工艺不匹配、工艺温度要求较高、安全性差等不同的缺陷,一些企业只好被动地选择燃烧销毁。然而燃烧销毁乳化炸药既会对大气环境产生污染,又造成原材料浪费。为此,笔者在总结他人经验的基础上,对乳化炸药不合格品的返工回收利用提出一种新的技术方案,供同行参考。

1 不合格乳化炸药回收利用的理论依据

乳化炸药是碳氢复合油相包裹过饱和硝酸盐溶液微滴形成的高度分散的亚稳定体系,由于多方面的原因,在其生产、贮存过程中,可能会出现乳胶体部分破乳而产生氧化剂析晶现象,形成不合格品。虽然乳化炸药不合格品的乳化体系遭到破坏,但其原料本身的性质却不会发生改变,这给回收利用提供了充分依据。由于乳化炸药是一种热力学不稳定体系,在机械作用和温度变化等条件下,这个亚稳定体系会变得更不稳定,会加速乳胶体的破坏,使水、油相分层,便于实现回收利用^[2]。本文重点分析讨论如何实现乳化炸药不合格品快速破乳而实现水、油相分层分离回收利用的问题。

2 现行回收利用方法分析

2.1 直接掺和法^[3]

直接掺和法是在乳胶基质冷却钢带前端添加适

量的不合格品,与正常生产过程中的乳胶基质一起混合进行再敏化。该方法简单,但不合格品的加入量如果控制不好,则会导致新的不合格品的产生,且在高温敏化的乳化炸药生产线上难以实施。

2.2 一次性再乳化法^[4-5]

将定量的已经破乳的不合格乳化炸药加入配制好的水相溶液中,加热使其完全溶化,再与定量的油相溶液一起进行重新乳化。该方法仅适用于间断式乳化生产工艺中,且返工的产品性能也不稳定,同时不能适用于物理敏化的乳化炸药。

2.3 轮碾工艺回收法^[6]

将不合格乳化炸药放入轮碾机中加热碾压,使乳胶基质的结构发生改变而破乳、析晶,去除水分,再少量掺入其它粉状炸药中。该方法主要适用于企业同时具有间断式轮碾工艺粉状铵梯(油)炸药生产线,随着铵梯炸药和间断式轮碾生产工艺技术的淘汰,这种方式现在已经不能再实施。

2.4 高温热解分液回收法^[7]

将不合格乳化炸药在机械搅拌条件下直接加热破乳,然后再静置分层分液,从而回收利用硝酸盐水溶液和油相材料。但破乳溶解过程须在 120℃ 以上高温条件下进行,且加热温度难以控制,不易对物料进行搅拌,由于纯硝酸铵加热至 110℃ 以上时将会发生分解反应,生成 HNO_3 和 NH_3 ,并吸收大量的热,因此该方法不利于安全生产,能耗较高。

2.5 化学破乳法^[8]

将不合格乳化炸药加热软化后,加入表面活性剂 Tween80(山梨糖醇酐单油酸酯聚氧乙烯醚)或

* 收稿日期: 2013-04-23

作者简介: 李仕洪(1970~),男,总工程师,主要从事工业炸药生产工艺技术的研究与管理。E-mail: lsh3419@163.com

OP-10(烷基酚聚氧乙烯醚)等水溶液,搅拌破乳。该方法目前处于实验室研究阶段,尚未用于工业化生产,且 Tween80、OP-10 价格较贵,会增大回收成本。

3 乳化炸药返工新工艺简述

在破乳罐中预先配制适量的 50% 硝酸铵水溶液加热至沸,开启搅拌装置,将不合格乳化炸药通过送料螺旋渐渐加入罐中,继续加热至接近硝酸铵溶液的沸点并保温,在机械搅拌和机械切割的作用下,使乳化炸药或乳胶基质由 W/O 型乳状液变为 O/W 型乳状液,直至乳胶基质破乳—熔化—溶解,然后静置分层分液回收使用。为了确保乳胶基质完全破乳—分层,对于用聚异丁烯丁二酸酐衍生物为主要原料的高分子复合乳化剂的乳化炸药,需同时加入适当适量的化学破乳剂。分离出来的油相材料放入冷却盘中冷却凝固,待温度降至 45℃ 左右,油相材料基本凝固成型时,再次进行水油相分离,将凝固的油相置入另一熔化罐中,继续加热至 120℃ 左右,搅拌驱除残留水分,过滤清除玻璃空心微球或膨胀珍珠岩微粒等(也可以采取将油相静置冷却至凝固点,待油相表面凝固后再清除与油相同时凝固的玻璃空心微球或膨胀珍珠岩微粒),再在油相中按正常配比加入适量乳化剂,搅拌混匀后进入油相材料配制使用流程。对于化学敏化的乳化炸药,则在驱除残留水分后直接加入乳化剂,混匀后进入油相材料配制使用流程;油相分离后剩余的水相溶液,检测其氧化剂浓度后,经过过滤再作为生产过程中水相溶剂定量输入水相溶化罐中使用,按炸药配比计算添加新料配制水相溶液。工艺及设备流程见图 1。

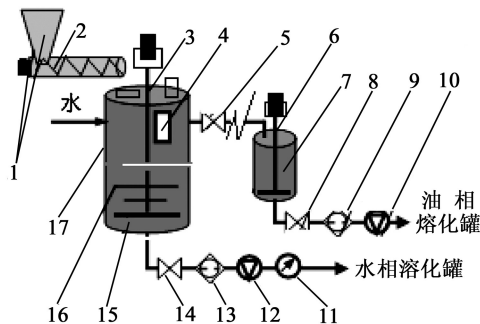
4 工艺技术方案

4.1 预先加入硝酸铵水溶液量 M 的确定

硝酸铵水溶液的加入量 M 的确定主要考虑 3 个方面的因素:一是保证不合格品投入后破乳初始状态下能够有良好的搅拌效果,应淹没立式搅拌器底层刮板叶片;二是破乳溶解完成后水相溶液硝酸盐的浓度 C ,结合硝酸铵的溶解度和返工效率考虑,通常 C 值比乳化炸药中硝酸铵的配比低 5% 左右;三是一次返工不合格品的总量 W ,根据生产线每天正常情况下产生的废品量和一次返工所需的时间确定,且 W 应考虑较大的冗余空间,一般情况可考虑设计为 1000kg。

$$C - \frac{W \times C + 50\% M}{W + M} = 5\% \quad (1)$$

式中: C 为乳化炸药中硝酸铵的配比,%; M 为破乳预先加入硝酸铵溶液量,kg; W 为一次返工不合格品



1 - 不合格品加料斗;2 - 送料螺旋;3 - 破乳搅拌器;4 - 水油相液位观察孔;5 - 油相分液阀;6 - 搅拌器;7 - 油相提煉罐;8 - 油相阀;9 - 油相过滤器;10 - 油相泵;11 - 水相流量计;12 - 水相泵;13 - 水相过滤器;14 - 水相分液阀;15 - 搅拌器刮板;16 - 破乳溶化罐;17 - 破乳溶化罐;

图 1 乳化炸药返工处理工艺及设备流程示意图

Fig. 1 Rework process technology and equipment process diagrams of emulsion explosive

的总量,kg。50% 为预先加入硝酸铵溶液的质量分数。

由式(1)则可导出:

$$M = \frac{5\% W}{C - 55\%} \quad (2)$$

式(2)中各符号意义同式(1)。

4.2 破乳溶化罐容积 V 的确定

破乳溶化罐的容积 V 主要与一次返工不合格品总量 W 和预先加入水量 M 有关,还应考虑一定冗余空间,通常 V 可按式(3)计算:

$$V = \left(\frac{W}{\rho_1} + \frac{M}{\rho_2} \right) / 0.9 \quad (3)$$

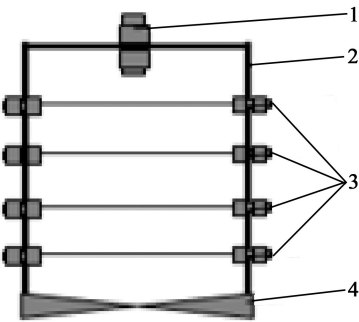
式中: V 为破乳溶化罐的容积,L; W 、 M 的意义与式(1)相同; ρ_1 为乳化炸药的密度,g/cm³; ρ_2 为质量分数 50% 硝酸铵溶液的密度,g/cm³;0.9 系容积冗余系数。

4.3 破乳罐中搅拌器的设计

为了保证破乳过程中搅拌和切割的效果,搅拌器结构设计如图 2 所示。底部刮板加工成螺旋桨叶片状,使其对沉入罐底的乳化炸药搅拌时始终有一个向上托的作用力,便于完成多次切割,而多层切割线的设计保障了乳化炸药初始加入时的切割作用,促进乳胶基质界面膜的快速破裂,从而加速乳胶基质的破乳。切割线可选择 $\varnothing 1.2 \sim \varnothing 1.6$ mm 的钢丝锯,也可以采用 $\varnothing 0.5$ mm 以下的高强度钢丝。搅拌器转速宜保持中低速,可调节。

4.4 破乳剂的选择和加量的确定

由于各个生产企业选择的工艺、乳化剂及油相



1 - 主轴;2 - 搅拌器支架;3 - 钢丝锯;4 - 刮板叶片

图 2 搅拌器结构图

Fig. 2 Structure diagram of agitator

材料存在差异,乳胶基质的稳定性各不相同,故破乳难度也各不相同,当物理途径不能完全破乳时,则可以加入适当适量的化学破乳剂,化学破乳剂的选择应根据乳化炸药中乳化剂及油相材料性质而确定。由于乳化炸药的连续相均是以石油蜡系物为主,加上油包水型乳化剂及乳化促进剂、晶型改性剂和乳胶稳定剂等材料共同组成,其特性与原油极为相似,因此乳化炸药的破乳机理近似于原油破乳机理,按照原油反向破乳机理理论^[9],凡是 O/W 型乳化剂 (HLB 等于 12.0 ~ 16.0 的表面活性剂) 均可作为乳化炸药的破乳剂。破乳剂的选择应根据成本效益比确定^[10-11]。

5 方案讨论

5.1 破乳效果分析

由于乳化炸药是一种热导性较差的物质,按照传统的高温热解分液回收法在熔化罐中直接加热破乳,初始状态下因受热接触面小,热传导不充分,加之乳化炸药有较大的黏度而不易搅拌,从而导致破乳速度很慢。预先加入硝酸铵水溶液,可以使乳化炸药体系迅速由 W/O 型结构转化为 O/W 型结构,有利于增大乳化炸药的受热接触面,提高机械搅拌和热传导的作用效率。

由于水中溶解了固体硝酸铵,溶液的沸点会比纯水有较大幅度的升高。实验测得质量分数 50% 硝酸铵水溶液的沸点为 108℃。随着硝酸铵质量分数的升高,沸点也会提高;当质量分数达到 70% 的时候,其沸点可达 118℃,沸点的升高可以提高乳化炸药的初始环境加热温度,并有效地抑制水的蒸发,在工艺条件下可以保持受热体系始终处于液体状态,保障了受热的均匀性。

实践证明,乳化炸药的破乳速度主要取决于乳化炸药中油相的熔化速度和水相中氧化剂的溶解速度,而熔化速度和溶解速度又同时取决于加热体系

的热传导速度和机械搅拌条件,在搅拌过程中同时加入机械切割作用,有利于降低扩散层厚度,从而加速乳化炸药的熔化和溶解。

化学破乳剂的介入,使其与炸药中的乳化剂发生中和作用,取代吸附在油水界面上的乳化剂,使界面膜的弹性和黏性降低,从而降低其强度,加快液滴的聚结速度,当体系温度升高时,被包裹的水相溶液发生膨胀,使乳化膜破裂,从而实现破乳。通过物理途径与化学方法配合使用,使具有较好稳定性的乳胶基质的破乳效果得到充分保障。

笔者在实验室分别对 1[#](复合乳化剂以 Span80 为主)和 2[#](复合乳化剂以聚异丁烯丁二酸酐衍生物为主)乳化炸药(100g 样品)加入不同的液体进行加热破乳试验,结果见表 1。

表 1 不同条件下破乳效果对比
Tab. 1 Comparison table of demulsification effect in different conditions

条件	T/℃	t/min	破乳效果
加 25mL 蒸馏水	100	60	1 [#] 、2 [#] 不能破乳
加 25mL 50% 硝酸溶液	108 ~ 110	30	1 [#] 水油相完全分层,水相清澈
加 25mL 50% 硝酸溶液	108 ~ 110	30	2 [#] 水油相明显分层,水相微浊
加 25mL 50% 硝酸溶液和 1.0 g 破乳剂	108 ~ 110	30	2 [#] 水油相完全分层,水相清澈

5.2 安全性分析

乳化炸药通常使用的复合油相的密度约为 0.85 g/cm³,水相溶液的密度约为 1.45 g/cm³,而作为物理敏化剂的玻璃空心微球和膨胀珍珠岩微粒的密度均 < 0.4g/cm³,因此,当乳化炸药完全破乳以后停止搅拌,保温静置,由于各相密度差异较大,玻璃空心微球或膨胀珍珠岩微粒会吸附在油相表面,浮在水相液面上。油相分离时,要确保水相液位高于油相溢流管位置,进而保证水相溶液中不再含有油相材料。当物理敏化剂随着油相一起流入冷却盘冷却凝固后,再次与水相溶液发生二次分离,在工艺温度条件下,硝酸盐溶液也不会产生析晶而混入油相中。敏化剂与油相材料的混合凝固物投入油相提炼罐,再加热提炼去除微量水分,然后再除去物理敏化剂,如此则完成了各相物质的完全分离。确保了水、油相材料再利用的安全性。采用硝酸铵溶液间接加热,加热温度容易控制,确保了破乳过程的本质安全性。需要注意的是,由于破乳分离后的水相中硝酸

铵溶液的质量分数高达 70% 以上,在完成水、油相分离以后应调节水相温度至 95℃ 左右保温备用,使用完毕后应关闭加热蒸汽阀,在破乳罐中注入清水淹没蛇形加热盘管,并泵送少量清水进入水相溶化罐以清洗管道输送系统,防止硝酸铵溶液冷却后析晶而堵塞。

由于不合格乳化炸药的返工加料是渐进式和间断式的,当废药进入硝酸铵水溶液中加热以后,在机械搅拌和切割的作用下基质表面不断吸收水相溶液,逐渐分层破乳变软而形成泡沫块状悬浮在水相中,很快失去爆轰能力,且正常生产过程中需要返工处理的量不大,故该过程不需要单独设置操作人员,可由制药巡视人员完成。当批量处理不合格品时,不合格品可以根据工房设计的定量标准有计划地分批次送入。因此,该工艺在同一工房内与制药工艺配套设计,不会改变制药工房的定员定量设计,反而还可以利用水、油相储罐的加热尾汽对破乳罐进行加热或保温,达到节约能源的目的。

6 结论

分析及试验表明,新的乳化炸药不合格品返工处理工艺具有高效、安全、产品性能优良等特点,适用于各种乳化炸药生产工艺在生产、贮存过程中产生的各种类型的不合格品的返工处理,也可以对清洗工艺设备管道而清理出的积料进行回收处理。

参 考 文 献

- [1] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社, 2008.
Wang Xuguang. Emulsion explosives[M]. 2nd ed. Bei Jing: Metallurgy Industry Press, 2008.
- [2] 宋锦泉,熊代余,汪旭光. 不合格乳化炸药的回收处理[J]. 金属矿山, 2001(6): 20-22, 44.
Song Jinquan, Xiong Daiyu, Wang Xuguang. Recycle technology of unqualified emulsion explosives[J]. Metal Mine, 2001(6): 20-22, 44.
- [3] 王胜利,杨福军. 乳化铵油炸药不合格品处理方法的

探索[J]. 爆破器材, 1999, 28(3): 15-16.

- [4] 许军英,梁秀荣,赵玉芬. 废乳化炸药回收利用方法的探讨[J]. 爆破器材, 2001, 30(1): 11-13.
Xu Junying, Liang Xiurong, Zhao Yufen. Study on the methods of recovery and utilization of waste emulsion explosive[J]. Explosive Materials, 2001, 30(1): 11-13.
- [5] 潘涛,龙玉国. 乳化炸药返工药回收工艺技术[J]. 煤矿爆破, 2006(1): 33-34.
Pan Tao, Long Yuguo. Techniques on recycling the rejected emulsion explosive[J]. Coal Mine Blasting, 2006(1): 33-34.
- [6] 成新法,王丽琼. 过期变质乳化炸药回收利用研究[J]. 爆破器材, 1995, 24(5): 8-11, 34.
Cheng Xinfu, Wang Liqiong. Study of recovery and utilization of out-of-date and deteriorated emulsion explosives[J]. Explosive Materials, 1995, 24(5): 8-11, 34.
- [7] 龙明喜,占必文,俞蓉,等. 粉状乳化炸药废药回收技术的研究[J]. 爆破器材, 2012, 41(1): 15-17.
Long Mingxi, Zhan Biwen, Yu Rong, et al. Research on waste-propellant recovery technology of powdery emulsion explosive[J]. Explosive Materials, 2012, 41(1): 15-17.
- [8] 王 进. 乳胶体系的稳定性及破乳方法研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
Wang Jin. Research on latex system stability and demulsification methods[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [9] 牟建海. 原油破乳机理研究与破乳剂的发展[J]. 化工科技市场, 2002, 25(4): 26-28, 30.
- [10] 沈拥. 原油破乳剂制造基础理论及现状研究[J]. 辽宁化工, 2009, 38(2): 133-135, 138.
Shen Yong. Basic theory of manufacturing crude oil emulsion breaker and present situation of research[J]. Liaoning Chemical Industry, 2009, 38(2): 133-135, 138.
- [11] 罗信智,张荣兰,王伟. 原油破乳剂的研究进展[J]. 内蒙古石油化工, 2009(8): 17-18.

Research on the Rework Process of Unqualified Emulsion Explosives

Li Shihong, Xiao Shiyu, Li Jianshe, Li Hongwei, Tian Wei

Sinan Branch, GuiZhou JiuLian Industrial Explosive Materials Development Co., Ltd. (GuiZhou Sinan, 565100)

[ABSTRACT] Based on the principle that boiling point of the solution after dissolved solid materials in water is higher than that of pure water, a rework process of emulsion explosives is designed in this paper. The hot ammonium nitrate solution near boiling point is used for heating and demulsifying the unqualified emulsion explosives by mechanical stirring and cutting, in order to enhance the temperature and heating uniformity. And then water and oil phase are recycled by skimming. The added amount of ammonium nitrate solution when demulsification and the production plan of demulsification equipment are conformed. The demulsification effects, safety, the stability of rework product performances are also analyzed and discussed.

[KEY WORDS] emulsion explosive, unqualified products, demulsification, rework, process technology