

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.02.006

# “层内爆炸”技术用硝基甲烷 改性液体炸药的配方研究\*

刘家通<sup>①</sup> 周 征<sup>①③</sup> 李战军<sup>②</sup> 崔晓荣<sup>②</sup> 钱 华<sup>①③</sup><sup>①</sup>南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)<sup>②</sup>广东宏大爆破股份有限公司(广东广州,510623)<sup>③</sup>国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 根据“层内爆炸”技术对液体炸药理化性能、安全性能和爆轰性能的要求,采用单因素法对硝基甲烷液体炸药进行改性研究,确定硝基甲烷改性液体炸药配方的质量分数为:硝基甲烷 76%、乙二胺 5%、醋酸纤维素 5%、片状铝粉 14%。该配方硝基甲烷改性液体炸药的主要性能指标为:黏度 1 342 mPa·s, pH 值 8.0,挥发率 2.0%,机械感度 0,临界传爆直径 2.5~3.0 mm,爆容 662 L/kg,爆热 5 749 kJ/kg,爆速 4 233 m/s,满足“层内爆炸”技术开采低渗透油气藏的使用要求。

[关键词] 液体炸药;硝基甲烷;层内爆炸;油气藏;低渗透

[分类号] TD235.2<sup>+</sup>1;TE38

## 引言

“层内爆炸”是低渗透油气藏开采领域最具应用前景的开采技术之一。该技术通过水力压裂方式将液体炸药压入岩石裂缝,利用炸药爆轰后形成的冲击波、应力波及气体对储层进行压裂,促使裂缝延伸拓展,增加储层渗透率,提高油气采收率<sup>[1-2]</sup>。其中液体炸药的性能是影响增产效果的关键。

自 1946 年发展至今,国内外研究人员研发了多种油气藏开采用液体炸药,主要包括硝化甘油基液体炸药、水基稠化液体炸药和硝基甲烷基液体炸药三大类<sup>[3-8]</sup>。硝化甘油基液体炸药感度高、危险性大;水基稠化液体炸药的起爆和传爆可靠性低,添加大量的高能炸药组分后成本增加,安全性差;硝基甲烷基液体炸药传爆直径大,添加高能炸药后有利于传爆直径的降低<sup>[9]</sup>,但导致体系的爆速过高,岩石易形成压实粉碎区,储层渗透性反而下降。

为此,根据“层内爆炸”技术对液体炸药的性能要求,研究了一种安全性高、爆轰性能适宜、成本低廉的硝基甲烷改性液体炸药。

## 1 “层内爆炸”技术对液体炸药的性能要求

结合“层内爆炸”技术的施工工艺及复合射孔技术、高能气体压裂技术,液体炸药需满足以下性能要求<sup>[9-12]</sup>:

1) 适当的黏度和近似中性的 pH 值:可连续泵送至井下,对施工器具无腐蚀;

2) 机械感度低,操作安全;

3) 起爆可靠,传爆直径小,可在细小裂缝中稳定传爆;

4) 高爆容,高爆热,有效压裂储层,提高储层渗透率;

5) 适中爆速,确保岩石开裂的同时减少对储层的压实作用,延长裂隙区。

## 2 配方研究

### 2.1 主爆成分

硝基甲烷是一种低感度的液体炸药,一般情况下单独使用雷管不能完全引爆,爆速 6 320 m/s( $\rho = 1.13 \text{ g/cm}^3$ ),爆热 4 544 kJ/kg,易挥发<sup>[13]</sup>。为满足“层内爆炸”技术的使用要求,向硝基甲烷中添加乙二胺以提高起爆和传爆可靠性;添加凝胶剂以降低液体炸药的挥发性,增加体系的悬浮性;添加金属粉以降低液体炸药的爆速,并提高爆热。该配方摒弃了以往添加高能炸药的敏化方式,不仅降低成本,提高本质安全性,而且有利于爆速的控制,防止岩石形成压实粉碎区。

### 2.2 敏化剂

根据敏化机理的不同,液体炸药用敏化剂可分

\* 收稿日期:2014-09-01

作者简介:刘家通(1988~),男,硕士,主要从事爆破器材的研究。E-mail:ljt.888.hi@163.com

通信作者:钱华(1981~),男,硕士,副研究员,主要从事含能材料和民爆器材的研究。E-mail:njqianhua@gmail.com

为以下几类:

- 1) 可与液体炸药组分形成敏感性物质;
- 2) 本身为较敏感的固体炸药;
- 3) 可在液体炸药中形成“热点”的固体物。

因此,选用乙酸、乙二胺、黑索今、太安和铝粉等几种典型敏化物质作为硝基甲烷的敏化剂,对各种混合炸药进行了 8#雷管感度测试,测试装置示意图如图 1。结果发现,乙二胺对硝基甲烷的敏化效果最佳。

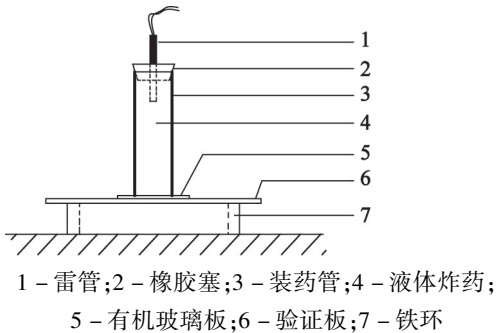


图 1 雷管感度测试装置示意图

此外,还对不同乙二胺含量的硝基甲烷液体炸药的机械感度和临界传爆直径进行了测试。临界传爆直径测试装置示意图如图 2,钢管壁厚为 1.5 mm,内径由大到小依次为 12.0、10.0、8.0、6.0、3.0、2.5 mm。

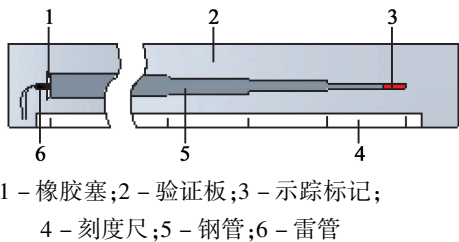


图 2 临界传爆直径测试装置示意图

爆炸后将验证板上的爆痕、钢管残留端与刻度尺进行比对,得出液体炸药的临界传爆直径。测试

结果如表 1。表 1 中,撞击感度测试参照 GJB 772A—1997 中 601.1,落锤为 10 kg,落高为 500 mm;摩擦感度测试参照 GJB 772A—1997 中 602.1,摆角为 96°,表压为 4.90 MPa;采用 8#雷管和 20 g 彭托利特药柱对硝基甲烷进行起爆。

由表 1 可知,加入质量分数为 0.25% 的乙二胺,硝基甲烷即具有 8#雷管感度,传爆临界直径由 (21.0 ~ 26.0) mm 降至 (10.0 ~ 12.0) mm;随着乙二胺质量分数的增加,临界直径降低;当乙二胺质量分数为 5.00% 时,临界直径降低至 2.5 mm 以下,且硝基甲烷-乙二胺液体炸药机械感度仍为 0。

### 2.3 凝胶剂

选取气相二氧化硅和醋酸纤维素作为凝胶剂,并对其触变性、黏度和挥发性进行测试。

#### 2.3.1 触变性

##### 2.3.1.1 凝胶的制备

气相二氧化硅凝胶 (SiO<sub>2</sub>-NM) 的制备:将 10 g 气相二氧化硅加入到 240 g 硝基甲烷中,高速搅拌 10 min,密封,静置 30 min,即得所需 SiO<sub>2</sub>-NM 凝胶,固体质量分数为 4%。

醋酸纤维素凝胶 (CA-NM) 的制备:将 10 g 醋酸纤维素颗粒置于烧杯中,加入 240 g 硝基甲烷,密封,待醋酸纤维素完全溶胀后,高速搅拌 10 min,静置 30 min,即得所需 CA-NM 凝胶,固体质量分数为 4%。

##### 2.3.1.2 触变性测试

采用触变指数 ( $I_t$ ) 来衡量 2 种凝胶在高低剪切力作用下结构被破坏后恢复原有结构的能力。高低搅拌速度分别为 2 000 r/min 和 60 r/min,搅拌时间均为 5 min。采用数字式黏度计 (SNB-3) 快速测定 2 种凝胶的黏度,结果如表 2。

由表 2 可知,醋酸纤维素凝胶的触变指数大于气相二氧化硅凝胶的触变指数,表现出良好的剪切稀化性,有利于炸药的输送;同时在移除剪切速率

表 1 乙二胺质量分数对硝基甲烷性能的影响

Tab. 1 Effect of different amount of ethylenediamine on properties of nitromethane

乙二胺 质量分数/%	8#雷管感度		机械感度/%		传爆临界 直径/mm
	PVC 管 (Ø14 mm, 壁厚 1.3 mm)	无缝钢管 (Ø26 mm, 壁厚 3.5 mm)	撞击 感度	摩擦 感度	
0	—	—	0	0	21.0 ~ 26.0
0.25	+	+	0	0	10.0 ~ 12.0
0.50	+	+	0	0	6.0 ~ 8.0
1.00	+	+	0	0	2.5 ~ 3.0
5.00	+	+	0	0	<2.5

表 2 2 种凝胶的触变性

Tab.2 Thixotropy of two types of gels

凝胶	$\eta_{60}/$ (mPa · s)	$\eta_{2\,000}/$ (mPa · s)	$I_1$
气相二氧化硅	901	757	1.19
醋酸纤维素	312	177	1.76

后,黏度能迅速恢复,有利于不溶组分的悬浮,提高体系的均一性。因此,醋酸纤维素凝胶相对于气相二氧化硅凝胶,触变性能更优。

2.3.2 黏度

室温下,制备一系列不同含量凝胶剂的气相二氧化硅凝胶和醋酸纤维素凝胶,在 90 r/min 的转速下搅拌 5 min 后,采用数字式黏度计(SNB-3)快速测定各凝胶的黏度,结果如图 3。

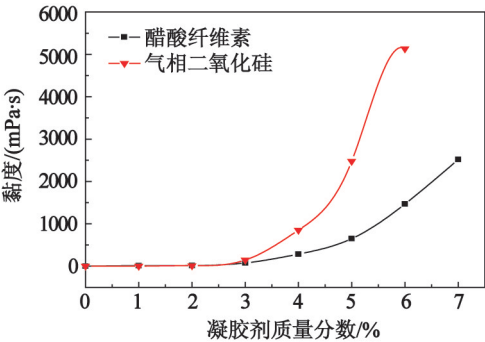


图 3 凝胶剂质量分数对黏度的影响

Fig.3 Effect of different amount of gels on the viscosity

由图 3 可知,随着凝胶剂质量分数的增加,凝胶的黏度增加。当凝胶剂质量分数在 0~3% 时,凝胶的黏度增加幅度较小;当凝胶剂质量分数超过 3% 时,凝胶的黏度剧增,且气相二氧化硅系列凝胶黏度的增加速率大于醋酸纤维素系列凝胶的增加速率。

液体炸药黏度的提高有利于体系的悬浮稳定性,但过高的黏度导致泵送困难,故黏度值通常控制在 1 500 mPa · s 以内,因此气相二氧化硅的质量分数应控制在 4.5% 以下,醋酸纤维素的质量分数应控制在 6.0% 以下。

2.3.3 挥发性

硝基甲烷具有挥发性,当空气中浓度过高时,会对人体造成伤害。

凝胶剂可降低硝基甲烷的挥发性。室温下,制备一系列不同凝胶剂含量的气相二氧化硅凝胶和醋酸纤维素凝胶,将预配置的凝胶置于  $\varnothing 30\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  的称量瓶中,敞口置于 30 ℃ 恒温水浴中,恒温 3 h 后称其质量。根据质量变化计算挥发率,曲线如图 4。

由图 4 可知,纯硝基甲烷在 30 ℃ 时的挥发率为

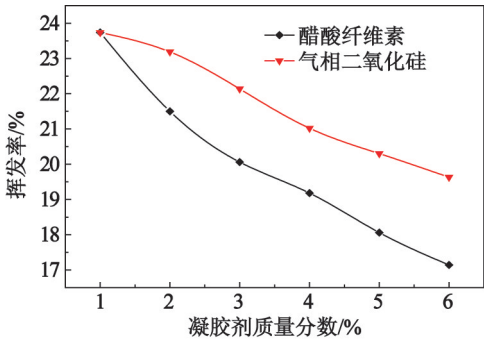


图 4 凝胶剂质量分数对挥发性的影响

Fig.4 Effect of different amount of gels on the volatility

23.8%。加入凝胶剂后,挥发率下降,且醋酸纤维素降低挥发率的效果好于气相二氧化硅。当醋酸纤维素的加入质量分数为 5% 时,挥发性可降低 25%。

从触变性、黏度和挥发性等方面可知,醋酸纤维素更适合于本体系,原因如下:

- 1) 较优的触变性;
- 2) 适中的体系黏度;
- 3) 高效抑制硝基甲烷的挥发;
- 4) 较好的工作环境(粉尘状气相二氧化硅污染严重)。

因此,选择醋酸纤维素作为本体系的凝胶剂,添加质量分数为 5% 左右。

2.4 金属粉添加剂

选择添加片状铝粉以降低炸药的爆速,并提高爆热。铝粉有沉降倾向,需加入凝胶剂提高体系的悬浮性。通常,铝粉加入质量分数宜在 8%~15% 之间;而根据体系黏度要求,醋酸纤维素的加入量应在 6% 以下,因此,考察了不同铝粉、醋酸纤维素含量的硝基甲烷液体炸药的沉降情况,结果发现醋酸纤维素质量分数为 5% 时,铝粉的悬浮性较好。因此,确定体系中醋酸纤维的添加质量分数为 5%。

将质量分数 5% 的醋酸纤维素、质量分数 5% 的乙二胺、不同含量铝粉和硝基甲烷的混合液体炸药装于内径 14 mm、壁厚 2 mm 的 PVC 管中(图 5),参照 GB/T 13228—1991 进行爆速测试。结果如图 6。

液体炸药的爆速需要在确保不破坏井筒的前提下

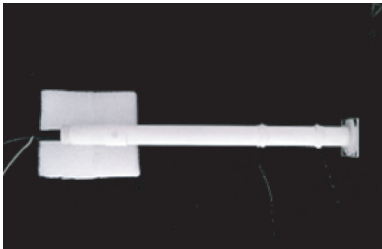


图 5 爆速测试装置图

Fig.5 Diagram of detonation velocity testing device

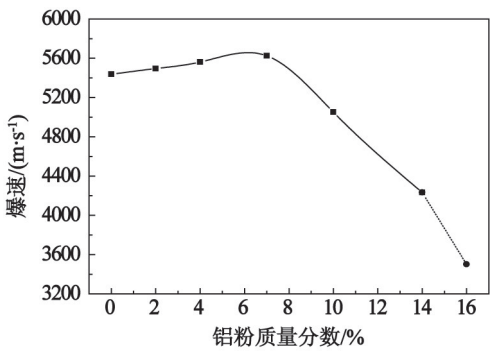


图 6 铝粉添加量对爆速的影响

Fig. 6 Effect of different amount of aluminum on the detonation velocity

下压裂岩石,达到增产的目的。爆速过高,对岩石产生强烈的压缩破坏作用而形成压实的粉碎区,反而降低储层渗透性。为有效压裂储层、减少粉碎区,爆速控制在4 000 m/s左右的中等爆速为宜。由图6可知,随着铝粉含量的增加,炸药的爆速先略微增加,后急剧降低。当铝粉质量分数为14%时,爆速降低到4 200 m/s;进一步增加铝粉含量,爆速值仍会进一步降低,但传爆直径会大幅度升高。因此,铝粉添加质量分数为14%。

3 性能测试

通过以上分析,得出硝基甲烷改性液体混合炸药的最终配方,即硝基甲烷/乙二胺/醋酸纤维素/铝粉质量比为76/5/5/14,并对该配方液体炸药进行了主要性能测试,结果如表3。测试标准参照GJB772A—1997、GB12440—1990、GB12436—1990。

表 3 最终配方硝基甲烷改性液体炸药的主要性能

Tab. 3 Main properties of modified nitromethane liquid explosive with the optimum formulation	
黏度/(mPa·s)	1 342
pH 值	8.0
挥发率/%	2.0
撞击感度/%	0
摩擦感度/%	0
相容性/mL	0.74(相容)
临界传爆直径/mm	2.5~3.0
爆容/(L·kg <sup>-1</sup> )	662
爆热/(kJ·kg <sup>-1</sup> )	5 749
爆速/(m·s <sup>-1</sup> )	4 233
猛度/mm	23.1
作功能力/mL	357

该配方液体炸药黏度和机械感度低、挥发性小,

适用于长距离泵送,安全性好;中等强度爆速在确保井筒完好的前提下有利于岩层裂缝的形成,提高储层渗透率;较高的爆容、爆热和作功能力,能够有效地压裂储层,解除裂缝中的堵塞物;此外,低临界传爆直径能确保液体炸药在细小裂缝中的稳定传爆。因此,该配方液体炸药满足油气藏开采用液体炸药的性能要求。

4 结论

通过试验确定了硝基甲烷改性液体混合炸药的配方(质量分数):硝基甲烷76%,乙二胺5%,醋酸纤维素5%,铝粉14%;该配方下的硝基甲烷改性液体炸药黏度1 342 mPa·s,pH值8.0,挥发率2.0%,机械感度0,临界直径2.5~3.0 mm,爆容662 L/kg,爆热5 749 kJ/kg,爆速4 233 m/s,满足“层内爆炸”技术开采低渗透油气藏的使用要求。

参 考 文 献

[1] 丁雁生,陈力,谢燮,等.低渗透油气田“层内爆炸”增产技术研究[J].石油勘探与开发,2001,28(2):90-96,106.  
Ding Yansheng, Chen Li, Xie Xie, et al. On the stimulation with "exploding in fractures" in low permeability reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2001, 28(2):90-96,106.

[2] 赵志红,郭建春.层内爆炸压裂技术原理及分析[J].石油天然气学报,2008,30(2):297-299.

[3] 李传乐,王仕安,李文魁.国外油气井“层内爆炸”增产技术概述及分析[J].石油钻采工艺,2001,23(6):77-78.  
Li Chuanle, Wang Shi'an, Li Wenkui. Summarising and analyzing about "explode in formation" using in oil and gas well of overseas[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2001, 23(6):77-78.

[4] Asaoka L K. Well-fracturing explosive composition: US, 4038112A[P]. 1977-07-26.

[5] Roberts L N. Liquid explosive for well fracturing: US, 3659652A[P]. 1972-05-02.

[6] 田和金,张新庆,张杰,等.液体药高能气体压裂技术[J].天然气工业,2004,24(9):75-79.  
Tian Hejin, Zhang Xinqing, Zhang Jie, et al. Liquid propellant high energy gas fracturing technique [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(9):75-79.

[7] 丁伟兴,姬月萍,吴腾芳,等.液体炸药的发展及现状[J].爆破器材,2010,39(1):32-36.  
Ding Weixing, Ji Yueping, Wu Tengfang, et al. Development and present situation of liquid explosive[J]. Explosive Materials, 2010, 39(1):32-36.

[8] Roberts L N. Method of fracturing a formation using a liq-



- uid explosive; US, 3747679A[P]. 1973-07-24.
- [9] 洪有秋, 王又新. 液体炸药及其应用[J]. 爆破器材, 1980(1):4-10.
- [10] 吴晋军. 低渗油层层内深度爆炸技术作用机理及工艺试验研究[J]. 西安石油大学学报:自然科学版, 2011, 26(1):48-50.
- [11] 吴晋军, 刘长松, 耿新中, 等. 爆炸技术在修复变形套管中的应用[J]. 西安石油学院学报:自然科学版, 2001, 16(5):19-21.
- Wu Jinjun, Liu Changsong, Geng Xinzong, et al. Application of explosion technology to the repair of deformed casing [J]. Journal of Xi'an Petroleum Institute: Natural Science Edition, 2001, 16(5):19-21.
- [12] 吴晋军, 廖红伟, 张杰. 水平井液体药高能气体压裂技术试验应用研究[J]. 钻采工艺, 2007, 30(1):50-53.
- [13] 吕春绪, 等. 工业炸药理论[M]. 北京:兵器工业出版社, 2003:441-442.

## Formulation of Modified Nitromethane Liquid Explosives Using Stimulation Technology of Exploding in Fracture

LIU Jiatong<sup>①</sup>, ZHOU Zheng<sup>①③</sup>, LI Zhanjun<sup>②</sup>, CUI Xiaorong<sup>②</sup>, QIAN Hua<sup>①③</sup>

① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② Guangdong Hongda Blasting Co., Ltd. (Guangdong Guangzhou, 510623)

③ National Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The research on the modification of nitromethane explosive using the single factor was performed and the optimum formulation of modified nitromethane liquid explosive with nitromethane 76%, ethylenediamine 5%, cellulose acetate 5%, aluminum powder 14% (mass fraction) was confirmed, based on the requirements of stimulation technology of exploding in fracture for the safety, physic-chemical properties and detonation of liquid explosive. The main properties of this modified nitromethane liquid explosive include viscosity 1342 mPa · s, pH value 8.0, volatilization ratio 2.0%, mechanical sensitivity 0, critical diameter of booster less than 2.5-3.0 mm, detonation volume 662 L/kg, explosion heat 5 749 kJ/kg, and detonation velocity 4 233 m/s. The results show that its properties met the requirements of stimulation technology of exploding in fracture to produce oil or gas in low-permeability reservoir.

[KEY WORDS] liquid explosive; nitromethane; exploding in fracture; reservoir; low-permeability

(上接第 22 页)

## Simulation and Analysis of the Sintering Process of Aluminum Powder Coated by Teflon

TAO Jun, WANG Xiaofeng, WANG Cailing, HAN Zhongxi, HUANG Yafeng, DIAO Xiaoqiang

Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to analyze the effects of sintering process on the properties of aluminium powder coated by teflon (PTFE), the binding energy of PTFE on the 6 × 6 crystal layer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001), (010) and (100) crystal plane at 298 K and 678 K were calculated by molecular dynamics method, and the mesoscopic state of PTFE-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at different times at 298 K and 678 K were simulated by dissipative particle dynamics method. Calculation and simulation results show that the binding energy of PTFE on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001), (010) and (100) crystal plane at 298 K is 2 782.67, 5 582.97 kJ/mol and 4 634.32 kJ/mol, respectively; while at 678 K it is 2 835.29, 5 537.54 kJ/mol and 4 608.49 kJ/mol, respectively. The compatibility of PTFE and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is poor at low temperature, for which the two substances are separated. At elevated temperature PTFE and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> present better compatibility, without obvious phase separation. The sintering process promotes the diffusion of PTFE in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and also can increase the miscibility of the polymer and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. However, PTFE has little effect on the strength of coated aluminium powder.

[KEY WORDS] molecular dynamics; dissipative particle dynamics; PTFE; binding energy; miscibility