

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.05.010

FR 型专用复合蜡在粉状乳化炸药中的应用*

张志银

抚顺石油化工研究院(辽宁抚顺,113001)

[摘 要] 以含蜡馏分油为原料,添加 FR 专用乳化剂和其他添加剂,利用均匀设计技术进行配方优化试验,着重考察复合蜡的滴点、黏度、含油量对粉状乳化炸药储存稳定性及抗水性的影响。试验结果表明,复合蜡适宜的滴点为 70~85℃,适宜的黏度为 75~85 mm²/s,适宜的含油量(质量分数)为 20%~30%。通过工业应用试验结果表明,以 FR 型专用复合蜡为油相材料生产的粉状乳化炸药,爆炸性能满足 WJ9025—2004 岩石粉状乳化炸药标准的要求,可完全替代 T-155、石蜡和微晶蜡等油相材料。

[关键词] 含蜡馏分油;乳化剂;粉状乳化炸药;复合蜡

[分类号] TD235.2⁺1

引言

粉状乳化炸药是我国 20 世纪 90 年代末发明的一种具有国际先进水平的新型民用炸药,它是由过饱和氧化剂溶液和油相在乳化剂的作用下,在 130℃左右乳化,经过喷雾干燥制成的粉状炸药^[1]。它既具有乳化炸药抗水性能优良、爆速高、猛度高的特点,又具备粉状铵梯炸药储存稳定、爆力(做功能力)高、使用较灵活方便等固体形态特征的优点^[2]。

目前,粉状乳化炸药厂基本都采用石蜡、微晶蜡和树脂为油相,T-155 为乳化剂,乳化效果较差,乳化颗粒一般在 8 μm 以上,还有部分游离水相,致使炸药爆轰性能和装药密度偏低,而且原材料成本较高;而价格较低的普通原料由于含油量较高,不能满足使用要求。因此,本项技术关键在于如何在配方中引入石油馏分作为主要原料,最大限度降低成本,并能满足使用要求。

通过采用某院开发的 FR 型专用乳化剂^[3],即以石油馏分为基础原料,添加 FR 型专用乳化剂和其他添加剂制备的专用复合蜡,不仅提高了乳化效果,而且实现了与石油馏分的完美结合,完全满足粉状乳化炸药的使用要求。

1 试验部分

1.1 FR 型专用乳化剂的制备

粉状乳化炸药的含水量较低,质量分数仅为 4%左右,乳化温度 130℃左右。传统的 Span80 等 W/O 型乳化剂在高温下乳化效果较差,因此,粉状乳化炸药必须采用高分子乳化剂。目前,国内使用

较多的是丁二酰亚胺类高分子乳化剂,是由聚异丁烯基马来酸酐与三乙烯四胺或四乙烯五胺等多乙烯胺反应制得,即 T-153、T-154、T-155 等。众所周知,T-153、T-154、T-155 等的主要用途为润滑油无灰分散剂,以防止积碳沉积和分散微量水分。由于丁二酰亚胺具有分子结构较高、空间位阻较大、极性基团亲水性较差等特点,用于生产粉状乳化炸药时,难以达到较高的乳化强度,往往会造成部分水相不能完全乳化,影响粉状乳化炸药发挥最大的爆炸威力。因此,必须采用新型高分子乳化剂,才能真正使粉状乳化炸药的性能有较大突破。

某院以烃基羧酸或烃基酸酐为原料与醇胺类化合物混合,在催化剂存在下进行反应,制备的粉状乳化炸药专用高分子乳化剂,减小了合成反应中的位阻效应,可以使乳化剂获得更大的亲水基团,并且这种亲水基团性质稳定,可提高粉状乳化炸药在生产 and 储存过程中的性能和稳定性。

制备工艺为:将聚烯烃和烃基酸酐加热至 110℃,开始搅拌并通入氯气,3 h 内缓慢升温至 200℃,恒温反应 1 h,停止通入氯气,将反应温度降至 180℃,加入醇胺类化合物及催化剂,在 -0.02 MPa 条件下反应 4~6 h,待指标合格后停止反应。

1.2 复合蜡生产工艺流程

一般来说,凡是碳氢化合物都可用作粉状乳化炸药的油相材料,包括各种油、蜡和聚合物。

大量的试验结果表明,作为粉状乳化炸药的油相材料(复合蜡),必须具有较合适的碳数分布和正

* 收稿日期:2015-07-28

作者简介:张志银(1969-),男,大学本科,高级工程师,主要从事特种蜡、特种油产品开发。E-mail:zhangzhiyin.fshy@sinopec.com

异构烃含量。对炼油厂所生产的各种含蜡馏分产品进行性能分析和探索试验发现,单独一种原料无法满足粉状乳化炸药的生产要求,必须由含石蜡组分、微晶蜡组分和馏分油等多种原料进行调配。选取炼油加工中几种较典型的石油馏分,其性能见表 1。

表 1 基础原料的性能

Tab. 1 Performances of the raw material				
原 料	A	B	C	
正构烷烃质量分数/%	3.0	45.1	34.0	
滴点/℃	70	59	64	
黏度(100 ℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	19.69	6.22	8.68	
针入度(25 ℃,0.1 mm)	115	48	75	

以表 1 中的原料为基础进行加工。对所选取的几种原料进行预处理,即将原料加热至其滴点以上 20~30 ℃,采用膜过滤工艺,以脱除原料中的机杂、重金属和水分,使其达到粉状乳化炸药专用蜡的原料性能要求,加入添加剂,在 120~130 ℃ 温度下加热熔化后,加入 FR 型专用乳化剂,搅拌 30 min,成型并进行性能测试,其流程见图 1。

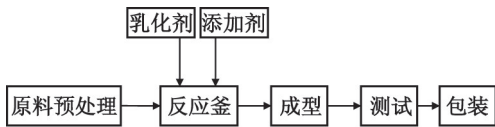


图 1 FR 专用复合蜡生产流程框图

Fig. 1 Production flow of FR special compound wax

1.3 FR 型专用复合蜡使用评价方法

粉状乳化炸药是由氧化剂盐水溶液、油相材料、乳化剂形成的一种油包水型乳化体系,然后经过喷

雾制粉形成粉状乳化炸药,其实质是乳化炸药^[4]。因此,在试验室可按照乳化炸药的基质评价方法来评价粉状乳化炸药。评价乳化炸药基质的参数主要有硝酸铵(简称 AN)析出量(析出 AN 的质量分数)、炸药基质高低温循环次数。

以原料馏分油、FR 型高分子乳化剂及添加剂为原料,按照 2[#]岩石乳化炸药配方,在线速度 9 m/s 的乳化器中制成 600 g 乳化炸药,然后再进行喷雾成粉,制成粉状乳化炸药。分别测试其 AN 析出量和炸药基质高低温循环次数。AN 析出量表征炸药的抗水性能,析出量大,表示其抗水性差,反之则抗水性好;炸药基质高低温循环次数表征炸药的稳定性能,(-45 ℃,16 h)到(+50 ℃,8 h)为一个循环,循环次数大,表示炸药稳定性好,反之则表示稳定性差。炸药的抗水性能和稳定性能的好坏可决定复合蜡的优劣^[5]。

2 结果与讨论

选取表 1 中所列 3 种基础原料,进行 10 水平的 $U_{10}(10^2)$ 均匀设计试验^[6],考察复合蜡质量指标对其使用性能的影响。其中,各复合蜡配方均含等量的添加剂。配方试验见表 2。

2.1 复合蜡滴点对使用性能的影响

图 2 为复合蜡滴点对使用性能的影响。从图 2 可见,随着滴点升高,AN 析出量降低,炸药高低温循环次数增大;但是滴点太高,炸药高低温循环次数反而下降。这是因为,滴点的升高主要是由复合蜡中长链大分子碳氢化合物含量增加引起的,其形成的乳化膜强度增大,从而提高了炸药的抗水性能;而滴点过高,说明复合蜡中的长链大分子碳氢化合物含量过高,使得乳化时分散难度增大,降低了乳化性

表 2 复合蜡配方试验

Tab. 2 Formula experiment of compound wax								
序号	原料质量分数/%			滴点/℃	黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	含油量(质量分数)/%	AN 析出量/%	高低温循环次数
	A	B	C					
1 [#]	1	8	7	70	66.35	20.13	0.156 0	9
2 [#]	2	10	3	72	68.79	20.64	0.148 6	9
3 [#]	3	4	10	73	70.45	21.56	0.142 5	10
4 [#]	4	6	6	75	73.12	21.89	0.134 6	10
5 [#]	5	9	2	77	75.36	22.43	0.118 7	11
6 [#]	6	2	9	79	76.24	23.87	0.106 9	11
7 [#]	7	5	5	82	77.68	25.31	0.098 6	12
8 [#]	8	7	1	84	79.00	26.50	0.091 3	14
9 [#]	9	1	8	85	82.31	27.15	0.105 2	12
10 [#]	10	3	4	90	86.14	28.65	0.119 7	8

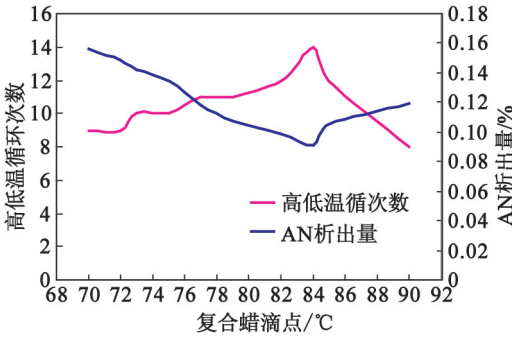


图 2 复合蜡滴点对使用性能的影响

Fig. 2 Influence of drop-point of compound wax on use properties

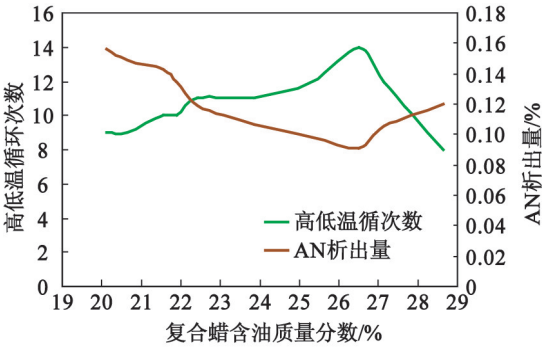


图 4 复合蜡含油量对使用性能的影响

Fig. 4 Influence of oil content of compound wax on use properties

能,从而影响炸药的稳定性。因此,复合蜡滴点应控制在 70 ~ 85 ℃ 之间为宜。

2.2 复合蜡黏度对使用性能的影响

复合蜡黏度对使用性能的影响见图 3。

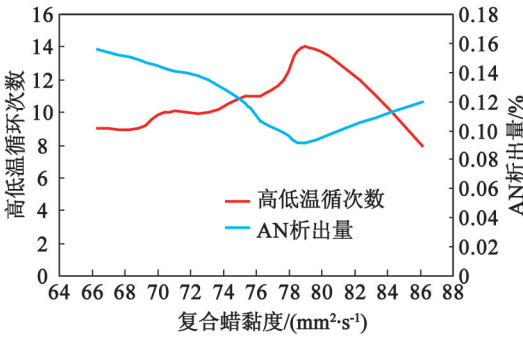


图 3 复合蜡黏度对使用性能的影响

Fig. 3 Influence of viscosity of compound wax on use properties

从图 3 可见,随着黏度的增大,AN 析出量随之降低,炸药高低温循环次数增大。但黏度过高,AN 析出量反而升高,炸药高低温循环次数反而下降。这是因为,在乳化强度满足要求的前提下,黏度提高有利于提高乳化膜强度,从而提高了炸药的抗水性和稳定性。而黏度过高,则乳化膜强度变差,乳化颗粒变大,造成炸药的抗水性和稳定性下降,因此,复合蜡黏度应控制在 75 ~ 85 mm²/s 之间为宜。

2.3 复合蜡含油量对使用性能的影响

复合蜡含油量对使用性能的影响见图 4。

由图 4 可见,随复合蜡含油量的增加,AN 析出量降低,炸药高低温循环次数增加。而在含油量较高的情况下,AN 析出量升高,炸药高低温循环次数降低。这是因为,油的分子链较短,易分散,乳化性能较好,但油分子形成的乳化膜强度较低,在含油量较高的情况下,反而会影响炸药的抗水性和稳定性。因此,复合蜡含油质量分数应控制在 20% ~ 30% 之

间为宜。
综上所述,通过对复合蜡配方进行优化,同时根据粉状乳化炸药生产工艺要求,确定 FR 型粉状乳化炸药专用复合蜡的技术指标,见表 3。

表 3 FR 型专用复合蜡技术指标

Tab. 3 Technical indicators of FR special compound wax

项 目	技术指标	分析方法
滴点/℃	70 ~ 85	SH/T0115
黏度(100 ℃)/(mm ² · s ⁻¹)	75 ~ 85	GB/T265
含油量(质量分数)/%	20 ~ 30	SH/T0556
针入度(25 ℃,0.1 mm)	55 ~ 75	GB/T4985
闪点/℃	> 230	GB/T3536
氧平衡数/(g · g ⁻¹)	-3.50 ~ -3.30	SH/T0656
水分/%	0	GB/T260

3 使用试验

以 FR 型专用复合蜡在北方某炸药厂进行生产线工业应用试验,替代包括 T-155、石蜡和微晶蜡等油相材料^[7]。试验操作工艺条件(质量分数)为:无机氧化剂盐 90%,水 4%,FR 专用复合蜡 5%,黏度调节剂 1%。乳化温度 130 ℃。试验结果见表 4。

生产过程中,以 FR 专用复合蜡生产的乳胶基质光亮细腻,水相全部乳化,无游离的 AN 溶液出现,乳胶粒径为 2 ~ 4 μm,远远低于炸药厂现有产品,使氧化剂(无机氧化剂盐)与还原剂(专用复合蜡)接触面积成倍增加,因而制备炸药的爆轰性能提高^[8]。装药密度越大,相应单位体积炮孔装药量越大,即单位体积炮孔装药后爆炸产生的能量越大,因此,在一定范围内,装药密度越大越好。乳胶粒径小,使喷雾成粉的颗粒粒径变小成为可能,使药卷装药密度增加。通过表 4 试验结果对比表明,以 FR

表 4 FR 型专用复合蜡使用试验结果对比

Tab.4 Test result comparison of special wax used for FR powdery emulsion explosive

项 目	FR 专用复合蜡	现有产品	标准要求
爆速/(m·s ⁻¹)	4 237	3 876	≥3 400
猛度/mm	18.88	17.55	≥15.00
殉爆距离/cm	7	5	≥5
装药密度/(g·cm ⁻³)	1.00	0.96	0.85~1.05
乳胶粒径/μm	2~4	8~12	
乳胶基质表面	光亮细腻	较暗,且有部分游离 AN	

专用复合蜡制备的粉状乳化炸药各项指标均满足 WJ9025—2004 岩石粉状乳化炸药的标准要求,且优于该厂现有产品^[9]。

4 结论

- 1)以含蜡馏分油为主要原料,添加 FR 专用乳化剂和其他添加剂,制备的 FR 型专用复合蜡,具有合适的滴点、黏度、含油量。
- 2)试验结果表明,专用复合蜡适宜的滴点范围为 70~85℃、适宜的黏度范围为 75~85 mm²/s、适宜的含油量(质量分数)范围为 20%~30%。
- 3)工业应用试验表明,以 FR 型专用复合蜡做为油相材料生产的粉状乳化炸药,爆炸性能满足 WJ9025—2004 岩石粉状乳化炸药的标准要求。
- 4)FR 型专用复合蜡可替代包括 T-155、石蜡和微晶蜡等油相材料,在降低原材料成本的同时,也充分利用了含蜡资源,具有较好的经济效益。

参 考 文 献

[1] 帖选勋,乌永江,宋磊.浅析粉状乳化炸药的发展[J].现代矿业,2009(12):114-115.

[2] 刘建宇,王德军,杨卫亚,等. DT 型粉状炸药专用蜡的研制[J]. 爆破器材,2002,31(3):34-38.

LIU J Y,WANG D J,YANG W Y, et al. The research of the DT-type specical compound wax for low TNT powder explosive[J]. Explosive Materials, 2002,31(3):34-38.

[3] 王德军,张志银,孟淑香,等. 一种粉状乳化炸药用乳化剂及其制备方法:CN1609079A[P]. 2005-04-27.

[4] 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.

NI O Q,YU M X. The research and development of powdery emulsion explosive[J]. Explosive Materials, 2000,29(2):12-15.

[5] 胡伟龙,王德军,张志银,等. MF 系列乳化炸药专用复合蜡的研究[J]. 爆破器材,2000,29(1):11-15.

HU W L,WANG D J,ZHANG Z Y, et al. The research of MF series special compound wax for emulsion explosives[J]. Explosive Materials, 2000,29(1):11-15.

[6] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京:科学出版社,1994:71.

[7] 俞明熊,倪欧琪,罗鹏翼,等. 乳化粉状硝酸铵炸药及其制造方法:CN1061213[P]. 1992-05-20.

[8] 刘建军. 粉状乳化炸药工艺研究[J]. 山西化工,2006,26(4):19-20.

LIU J J. Study on technology of powdery emulsion explosive[J]. Shanxi Chemical Industry,2006,26(4):19-20.

[9] 康廷璋,张晓智,李子强,等. 粉状乳化炸药的生产与应用[J]. 工程爆破,2003,9(1):48-52.

KANG T Z,ZHANG X Z,LI Z Q, et al. Production and application of powdery emulsion explosive[J]. Engineering Blasting, 2003,9(1):48-52.

Application of FR Special Compound Wax in Preparation of Powdery Emulsion Explosive

ZHANG Zhiyin

Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemical,SINOPEC (Liaoning Fushun, 113001)

[ABSTRACT] Waxy distillate was used as the raw material of powdery emulsion explosive, in which FR emulsifying agent and other additives were added. Formula optimization test with uniform design technology was used to study the influence of drop point, viscosity and oil content of composite wax on storage stability and water resistance of powdery emulsion explosive. Experimental results show that the best drop point of compound wax is 70-85℃, the most suitable viscosity is 75-85 mm²/s, and the superior mass fraction of oil is 20%-30%. Experimental results show that, in industrial application, detonation properties of powdery emulsion explosive using FR special compound wax as oil phase materials meet the requirement of WJ9025—2004 standard *Rock Powdery Emulsion Explosive*. It could completely replace oil phase materials such as T-155, paraffin wax and microcrystalline wax.

[KEYWORDS] waxy distillate; emulsifier; powdery emulsion explosive; compound wax