

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.04.009

环烷基侧线馏分油制备混装乳化炸药复合油*

牛 毓 吴 嫡 李 娜

中海油(青岛)重质油加工工程技术研究中心有限公司(山东青岛,266500)

[摘 要] 以环烷基原油 S 的侧线馏分油 A、B、C 为原料制备一种现场混装乳化炸药复合油产品,通过稳定性试验以及爆炸性能测试考察复合油产品的性能,并与国内同类型产品从性能及成本两方面进行比较。试验结果表明:采用原油 S 的减压侧线馏分油可以制得合格的混装乳化炸药复合油, $m(\text{馏分油 A}):m(\text{馏分油 C})$ 在 9:1~7:3 之间、 $m(\text{馏分油 B}):m(\text{馏分油 C})$ 在 9:1~8:2 之间都能得到可行的配方,其中 $m(\text{馏分油 B}):m(\text{馏分油 C})$ 为 9:1 时稳定性较好,是推荐的最佳配方;与国内炸药生产厂家普遍选用的油相材料产品相比,以原油 S 侧线油生产的复合油产品无论从性能还是生产成本上都具有明显的优势。

[关键词] 环烷基;侧线馏分油;混装乳化炸药;复合油;制备

[分类号] TD 235.2+1

引言

混装乳化炸药的生产方式^[1]要求形成炸药连续相的油相材料具备黏度低、易于泵送的特点;此外,油相材料的质量和性能还直接关系到乳化炸药的药态、爆炸性能和稳定性。目前,炸药厂多采购柴油和机油进行混合,生产混装乳化炸药油相材料,但由于混装乳化炸药在我国起步比较晚,没有一个专门的标准规范其油相材料产品,导致混装乳化炸药油相材料市场混乱^[2]。机油、柴油本身就是调合产品,各项指标均为满足产品本身的使用性能而设定。同一牌号的产品往往有不同的生产方案,即使同一厂家同一牌号产品,由于批次不同,其内部组成差别也会很大,而炸药厂又缺乏相应的分析测试手段,这些因素均导致乳化炸药质量不能得到有效保证^[3-4]。另外,这些石油产品价格较高,增加了炸药生产成本。因此,混装乳化炸药行业迫切需要质量稳定、价格适宜的油相材料。

为解决上述问题,笔者采用产自我国渤海湾的环烷基原油 S 的侧线馏分油为原料,开发了一种混装乳化炸药复合油产品。环烷基原油 S 的侧线馏分油凝点低、成膜性好、易乳化,具有生产混装乳化炸药油相材料的潜力。此外,侧线馏分油性质稳定,且不需要后续加工就可以直接作为原料生产混装乳化炸药的油相材料,与市售的柴油、机油相比,能够提高油相材料的质量,同时大幅度降低混装乳化炸药的生产成本。

1 试验方法

1.1 原料及试剂

原料:原油 S 经过常减压蒸馏工艺得到 A、B 和 C 3 种侧线馏分油;其中,馏分油 A 可以用于生产车用柴油调合组分,馏分油 B 可以生产润滑油基础油,馏分油 C 作为重质燃料油使用,这里以这 3 种侧线馏分油为原料制备复合油产品。

试剂:硝酸铵,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;乳化剂 D,化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 试验设备

主要设备:NPM400 型法国 Nomalab 闭口闪点测试仪;A510 型大连远东兴凝点测定仪;S-Flow1200 型荷兰 Omnitek 自动黏度测定仪;BX41 型日本 Olympus 光学显微镜。

1.3 研究方法

经过查阅文献资料^[5-7],考察目前市场上用于生产混装乳化炸药的各类油相产品的性能,并结合混装乳化炸药的生产及应用要求,确定混装乳化炸药复合油的性能指标:40℃运动黏度 8~25 mm²/s,凝点不高于-10℃,闭口闪点不低于 95℃。

以环烷基原油 S 的侧线馏分油为原料,通过调合试验、乳胶基质稳定性考察以及产品实际应用性能考察,确定适宜的复合油配方,使得到的复合油产品满足上述性能指标。产品开发过程中涉及到的测试方法:

* 收稿日期:2016-01-06

作者简介:牛毓(1986-),女,工程师,主要从事原油评价、新产品开发等工作。E-mail:172806233@qq.com

1)油品性质分析。对原料及调合试验得到的油品进行性质分析。运动黏度执行 GB/T 265—1988 标准;凝点执行 GB/T 510—1983 标准;闭口闪点执行 GB/T 261—2008 标准。

2)乳胶基质制备。硝酸铵溶于水中,作为水相,水相温度控制在 85 ~ 90 ℃ 之间;乳化剂加入调合油中,作为油相,油相温度控制在 50 ℃ 左右。将水相倒入油相中,并保持搅拌;当水相完全加入油相后,继续搅拌 1 min,结束乳胶基质制备过程。

3)乳胶基质稳定性考察。采用自然储存试验、动态离心机试验以及高低温循环试验考察乳胶基质的稳定性,动态离心机试验和高低温循环试验没有相应的方法标准,分别对这 2 种测试方法描述如下。

动态离心机试验^[8]:取 10 g 乳胶基质样品放入离心管中,并对称置于离心机中,启动离心机,由低到高调整转速直至 4 000 r/min,离心 30 min,再静置 30 min,如此算一个循环。

高低温循环试验^[8]:乳胶基质在 -10 ~ -15 ℃ 低温下冷冻 16 h,在 30 ~ 50 ℃ 高温下保存 8 h,一冷一热为一次高低温循环,以乳胶体不被破坏所经受的循环次数判断其稳定性好坏。

4)产品实际应用性能考察。以复合油为油相材料制备混装乳化炸药,并测试其实际应用性能,主要关注两个指标:爆速(执行 GB/T 13228—2015 标准)及殉爆距离(执行 MT/T 932—2005 标准)。

2. 结果与讨论

2.1 原料性质分析

以馏分油 A、馏分油 B 和馏分油 C 为原料,对它们进行分析,数据列于表 1。

表 1 原料性质

Tab. 1 Properties of raw materials

| 分析项目 | 凝点/℃ | 运动黏度(40 ℃)/ (mm ² · s ⁻¹) | 闭口闪点/℃ |
|-------|-------|-----------------------------------------------------|--------|
| 馏分油 A | < -35 | 8.798 | 128 |
| 馏分油 B | -35 | 13.640 | 140 |
| 馏分油 C | -9 | 1 399.000 | >200 |

从原料的运动黏度来看,调整调合比例,能够制备出 40 ℃ 运动黏度在 8 ~ 25 mm²/s 范围内的复合油,且馏分油 A 和馏分油 B 的凝点较低,有利于制备低凝点的油样。

2.2 调合试验

馏分油 A 和馏分油 B 具有更高的产品附加值,销售价格明显高于馏分油 C。为了降低原料成本,同时增加馏分油 C 的附加值,考虑向馏分油 A 和馏分油 B 中掺入一定量的馏分油 C,制备复合油。

将馏分油 A 和馏分油 C、馏分油 B 和馏分油 C 按不同比例调合,得到一系列 40 ℃ 运动黏度在 8 ~ 25 mm²/s 范围内的调合油,并对符合黏度要求的油品进行性质分析,数据列于表 2。

由表 2 数据可知: $m(\text{馏分油 A}):m(\text{馏分油 C})$ 在 9:1 ~ 7:3 之间以及 $m(\text{馏分油 B}):m(\text{馏分油 C})$ 在 9:1 ~ 8:2 之间时,能够得到满足产品指标要求的复合油样品,且油品的各项性质均优于规定的指标要求。

2.3 乳胶基质稳定性考察

将 5 个复合油样品制备成乳胶基质,开展稳定性考察试验,制备得到的乳胶基质样品编号与复合油样品编号一致(表 2)。通过 3 种方式对 5 个样品进行考察。

2.3.1 自然储存

取新鲜制备的 5 个乳胶基质样品各 400 g,放于玻璃瓶中密封,在自然条件下静置储存,连续测定乳胶基质电导率,同时观察乳胶基质的外观变化情况。见图 1 所示。

由乳胶基质电导率变化趋势可知:前 8 d 时,5 个样品的电导率近似为 0,认为乳胶基质中没有晶体析出,用手触及乳胶基质无颗粒感,此时整个基质体系处于一个比较稳定的状态;到第 9 d 时,电导率有升高的趋势,说明乳胶基质体系稳定状态被打破,内部开始出现破乳析晶,用手触及乳胶基质时能够有细小颗粒感;之后随着储存时间的延长,电导率升高趋势愈加明显,硝酸铵析晶速度加快,到第 15 d

表 2 复合油性质

Tab. 2 Properties of the composite oil

| 特性 | 指标 | $m(\text{馏分油 A}):m(\text{馏分油 C})$ | | | $m(\text{馏分油 B}):m(\text{馏分油 C})$ | |
|-------------------------------------------------|--------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|
| | | 9:1 | 8:2 | 7:3 | 9:1 | 8:2 |
| | | (1-1 [#]) | (1-2 [#]) | (1-3 [#]) | (2-1 [#]) | (2-2 [#]) |
| 运动黏度(40 ℃)/(mm ² · s ⁻¹) | 8 ~ 25 | 11.72 | 16.00 | 22.76 | 18.08 | 24.56 |
| 凝点/℃ | ≤ -10 | < -35 | < -35 | < -35 | -31 | -30 |
| 闭口闪点/℃ | ≥ 95 | 130 | 130 | 132 | 142 | 146 |

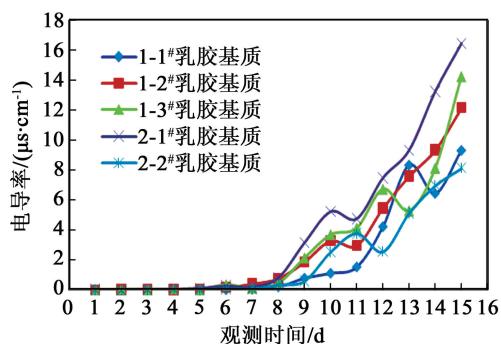


图1 乳胶基质电导率变化情况

Fig. 1 Conductivity variation of the emulsion matrix

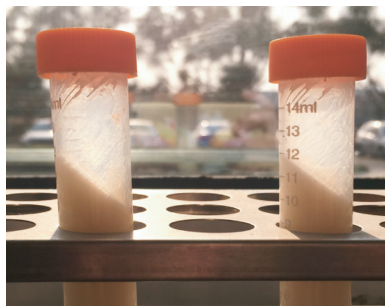
时已经可以在乳胶基质中发现明显的固体块状物质。

在制造混装乳化炸药时,厂家多采用乳胶基质的自然储存时间作为判断稳定性好坏的指标。一般自然条件下,储存时间超过3 d就能够满足实际需要。因此根据上面的情况,5个样品稳定性能都可满足要求。

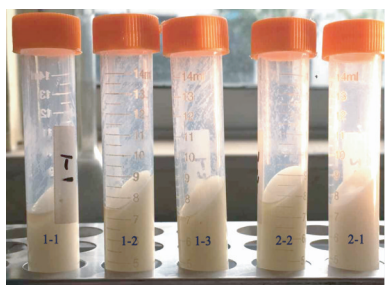
为进一步考察样品之间稳定性的差别,又对5个样品进行离心机动态试验和高低温循环试验。

2.3.2 离心机动态试验

按照描述的方法对样品开展离心机动态试验,在第5次循环后,发现除了编号为2-1#的样品没有出现油水分离现象,其余4个样品表层均出现油水分离现象(图2)。



(a) 离心试验前



(b) 离心试验后

图2 离心试验现象

Fig. 2 Centrifugal test

2.3.3 高低温循环试验

4次循环后发现,1-1#、1-2#、1-3#和2-2#4个样

品均出现表面析晶现象,表面结成硬壳,但内部情况均良好,没有出现细小颗粒。2-1#样品状态良好,表面和内部均没有出现析晶现象。7次循环后,1-1#、1-2#、1-3#样品内部出现析晶现象,能够明显地感觉到块状物体存在;2-2#样品也出现内部析晶现象,但不如1-1#、1-2#和1-3#样品明显;2-1#样品情况仍较好,无颗粒感。

通过离心机动态试验和高低温循环试验发现,5个复合油样品制备的乳胶基质在稳定性上存在一定差别:利用馏分油A+馏分油C复合油制得的乳胶基质稳定性不如馏分油B+馏分油C复合油制得的乳胶基质;同样都是用馏分油B+馏分油C复合油制备的乳胶基质,馏分油B所占比例高时得到的乳胶基质稳定性更好。

2.4 与同类型产品比较

目前,国内炸药生产厂家普遍使用的混装乳化炸药油相材料多是由柴油和机油调合而成,因此从性能和生产成本两方面对复合油产品与炸药厂家使用的产品进行对比。对比中选用的复合油样品为复合油1-1#、2-1#,对照组用油为炸药厂家在用的机油与柴油的混合油, $m(\text{机油}):m(\text{柴油})=50:50$ 。

1) 乳化效果表征。乳胶粒子大小及分布能够直观地表征乳胶基质的乳化效果,粒子粒径越小、分布越均匀,基质质量越好^[9-10]。笔者采用光学显微镜对复合油及炸药厂用油制备的乳胶基质的乳化效果进行表征。

显微镜观测乳胶基质分散相(图3),乳胶粒子大都呈现球形或者椭球形,分散相粒子没有发生硝酸铵结晶的现象,具有很明显的油包水结构。与炸药厂用油制备的乳胶基质相比,利用复合油制备的乳胶基质样品粒子粒径更小,分布更加均匀,乳化效果更佳。

2) 爆炸性能测试。爆速和殉爆距离是衡量炸药爆炸性能的2个重要指标。通过这2个指标反映复合油和炸药厂用油实际应用性能上的差别,测试结果见表3。由测试数据可知,复合油制得的混装乳化炸药爆炸性能优于目前炸药厂在用的机油/柴油混合油制得的产品。

3) 生产成本。以柴油、机油或是侧线馏分油为原料生产油相材料的方式均为调合,因此炸药厂常规油相材料与复合油产品的成本差异主要体现在原料成本上。柴油批发价为4 800~5 500元/吨,机油批发价4 200~4 500元/吨,馏分油A、馏分油B批发价为3 700~3 800元/吨,馏分油C批发价为3 400~3 600元/吨。根据常规油相材料的配比及

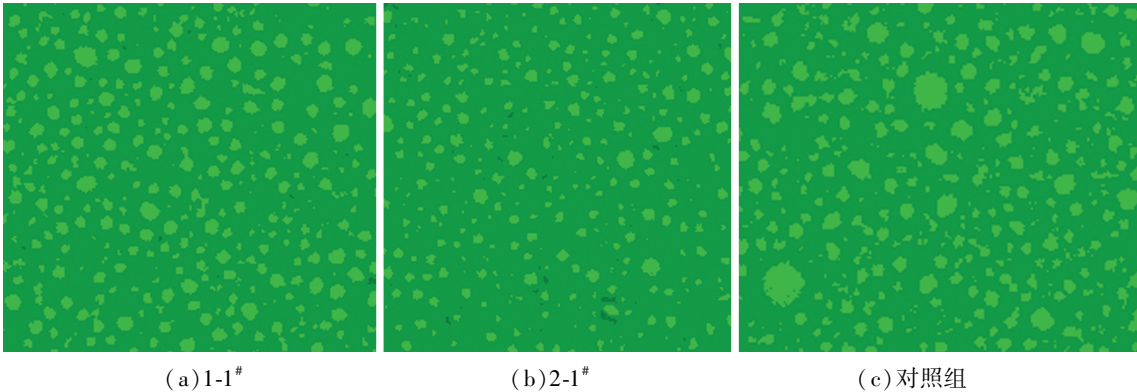


图 3 乳胶基质微观图

Fig. 3 Microgram of the emulsion matrix

表 3 爆炸试验结果

Tab. 3 Explosion test results

| 次数 | 爆速/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) | | | 殉爆距离/cm | | |
|-----|---------------------------------------|----------------------|---------|----------------------|----------------------|-----|
| | 复合油 1-1 [#] | 复合油 2-1 [#] | 对照组 | 复合油 1-1 [#] | 复合油 2-1 [#] | 对照组 |
| 1 | 4 766 | 4 784 | 4 386 | 6.3 | 6.4 | 6.0 |
| 2 | 4 835 | 4 854 | 4 301 | 6.5 | 6.5 | 6.0 |
| 3 | 4 801 | 4 881 | 4 412 | 6.5 | 6.5 | 6.1 |
| 4 | 4 734 | 4 832 | 4 356 | 6.3 | 6.5 | 6.0 |
| 5 | 4 851 | 4 756 | 4 445 | 6.4 | 6.3 | 6.1 |
| 平均值 | 4 797.4 | 4 821.4 | 4 380.0 | 6.4 | 6.4 | 6.0 |

复合油产品的配比估算,常规油相材料原料成本约为 4 500 元/吨~5 000 元/吨,复合油产品原料成本约为 3 600 元/吨~3 800 元/吨,复合油产品成本优势明显。

3 结 论

- 1)采用环烷基原油 S 的侧线馏分油可以制得合格的混装乳化炸药复合油产品;
- 2)综合考虑产品的性能和生产成本后,认为 $m(\text{馏分油 A}):m(\text{馏分油 C})$ 在 9:1~7:3 之间、 $m(\text{馏分油 B}):m(\text{馏分油 C})$ 在 9:1~8:2 之间都是生产复合油产品可行的配方,其中, $m(\text{馏分油 B}):m(\text{馏分油 C})$ 为 9:1 时稳定性较好,是推荐的最佳配方;
- 3)与国内炸药生产厂家普遍选用的油相产品相比,采用环烷基侧线馏分油开发的复合油产品无论从性能还是生产成本上都具有明显的优势。

参 考 文 献

[1] 叶图强,郑旭炳,汪旭光,等.装药车制乳化炸药配方的优化研究[J].中国矿业,2008,17(7):77-81,99.
YE T Q,ZHENG X B,WANG X G,et al. Optimized formulation study on emulsion explosive made by loading machine[J]. China Mining Magazine,2008,17(7):77-81,99.

[2] 米铃.乳化炸药的发展及现状[J].路基工程,2008(4):18-19.

[3] 龙德权.探寻统一乳化炸药油相材料的研究[J].爆破器材,2000,29(3):12-15.
LONG D Q. A search and unification of oil phase materials for emulsion explosives [J]. Explosive Materials, 2000,29(3):12-15.

[4] 姚安梅,吴永欣,姚海洋,等.乳化炸药专用蜡开发进展及市场预测[J].精细石油化工进展,2012,13(3):45-48.
YAO A M,WU Y X,YAO H Y,et al. Development progress and market forecast of special wax for emulsion explosive[J]. Advances in Fine Petrochemicals,2012,13(3):45-48.

[5] 张东杰,张现亭,陆丽园,等.现场混装乳化炸药油相材料对乳胶基质黏度影响的研究[J].火工品,2013(1):42-45.
ZHANG D J,ZHANG X T,LU L Y,et al. Study on influence of oily material on emulsion matrix viscosity of on-site mixing explosive [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2013(1):42-45.

[6] 白代文,江利民,蔡永刚,等.油相材料对乳化炸药性能的影响[J].江西化工,2013(1):120-122.

- on the thermal characteristics and burning characteristics of tungsten type delay composition [J]. Explosive Materials, 2009, 38(3): 25-27.
- [5] 陈世雄. 雷管用超细毫秒延时药实验研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2014.
- CHEN S X. Experimental study on detonator with super-fine millisecond delay composition [D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2014.
- [6] 沈兆武, 马宏昊. 高精度高安全无起爆药延期雷管的关键技术 [C] // 中国爆破新技术 II. 青岛, 2008: 690-695.
- SHEN Z W, MA H H. The key technique of high-precision high-safe non-precise delay detonator [C] // New Technology of Blasting Engineering in China II. Qingdao, 2008: 690-695.

Influence of Middle Chucking on the Delay Accuracy of Nonel Detonator

NIE Xiangjin^①, CHEN Shixiong^①, PENG Wenlin^①, DU Weilan^①, LI Rui^②

① Guizhou Jiulian Industrial Explosive Materials Development Co., Ltd. (Guizhou Guiyang, 550000)

② Ministerial Key Laboratory of ZNDY, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Influence of middle chucking on delay accuracy of the detonator was studied by changing size and position of middle chucking. Results show that combustion rate and combustion stability of the delay element are affected by the middle chucking technique. With the same structures of the delay element, the larger the middle chucking size, the faster the combustion rate; then, the smaller the jam effect of gas, the more stable the combustion, and the higher the accuracy of delay detonator. With all the same other conditions, when the middle chucking is moved from the top to the bottom of the delay element, combustion rate of the delay element becomes slower and the gas pressure inflection is smaller, so that it could have a more stable combustion and higher delay accuracy. In addition, while the size or position of middle chunking changes, amplitude of the delay accuracy would be affected by the core diameter.

[KEYWORDS] size of middle chucking; position of middle chucking; detonator; delay accuracy; boron-based delay charge

(上接第 44 页)

- [7] 刘桢昊. 关于乳化炸药油相材料的研究 [J]. 爆破器材, 2006, 35(2): 8-10.
- LIU Z H. Study on oil phase of emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2006, 35(2): 8-10.
- [8] 汪旭光. 乳化炸药 [M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 384-386.
- [9] 李冰. 乳化炸药的稳定性及其表征方法的研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2008.
- LI B. Study on the stability of the emulsion explosive and the method of characterizations [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2008.
- [10] 宋锦泉, 汪旭光. 乳化炸药的稳定性探讨 [J]. 火炸药学报, 2002, 25(1): 36-40.
- SONG J Q, WANG X G. Discussion on stability of emulsion explosives [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2002, 25(1): 36-40.

Preparation of Composite Oil for the On-site Mixed Emulsion Explosive with Naphthenic Side Stream Distillate

NIU Yu, WU Di, LI Na

CNOOC (Qingdao) Heavy Oil Process Engineering & Technology Research Center Co., Ltd. (Shandong Qingdao, 266500)

[ABSTRACT] Side streams distillate (stream A, stream B, stream C) of naphthenic crude oil S were used as raw materials to prepare composite oil for the on-site mixed emulsion explosive. Performances of the composite oil were investigated by stability test and blasting test. Performances and cost were also compared with the domestic similar products. Results show that qualified composite oil can be produced with the side stream distillate as raw materials; both $m(\text{stream A}) : m(\text{stream C})$ between 9 : 1 and 7 : 3 and $m(\text{stream B}) : m(\text{stream C})$ between 9 : 1 and 8 : 2 are the feasible formulations, and $m(\text{stream B}) : m(\text{stream C}) = 9 : 1$ is the best formulation. Compared with the oil product adopted widely by explosive manufactories, the composite oil produced with side stream distillate of naphthenic crude oil S has obvious advantages in performance and production cost.

[KEYWORDS] naphthenic base; side streams distillate; on-site mixed emulsion explosive; composite oil; preparation