

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.04.003

静态乳化器在包装型乳化炸药生产中的应用*

吴应飙 郭紫卿 王木申 任卫东 唐秋明
石家庄成功机电有限公司(河北石家庄,050000)

[摘 要] 介绍了静态乳化器在多条包装乳化炸药生产线中的应用情况,总结了不同使用条件下的各种技术参数。生产表明:CJFQ 型静态乳化器是一种没有机械搅拌、无螺杆泵输送基质的具有本质安全性的新型静态乳化器,可以满足 2.0~9.0 t/h 产能范围的包装炸药生产需求,乳化力强,乳胶粒子直径在 0.8 μm 左右,分布均匀。所产乳胶基质能适应化学敏化、复合敏化等各种敏化形式。敏化完成后,乳化炸药的各项性能参数均优于国家标准,储存稳定性优于动态乳化。

[关键词] 微流控;乳化器;包装乳化炸药;应用

[分类号] TQ560;TH69

Application of Static Emulsifier in Packaging Emulsion Explosive

WU Yingbiao, GUO Ziqing, WANG Mushen, REN Weidong, TANG Qiuming
Shijiazhuang Successful Electro-mechanical Co., Ltd. (Hebei Shijiazhuang, 050000)

[ABSTRACT] Application of static emulsifier in the production line of multiple package emulsion explosives was introduced, and technical parameters under different requirements were summarized. It shows that the CJFQ static emulsifier is a new type of static emulsifier with essential safety since no mechanical agitation and no screw pump delivery of matrix are involved. It can meet the production demand of packaging explosive with 2.0-9.0 t/h capacity range. The emulsifying ability is strong, and the diameter of latex particles is about 0.8 μm with uniform distribution. The emulsion matrix can adapt to various sensitization forms such as chemical sensitization and compound sensitization. After sensitization, all performance parameters of emulsion explosive are modified compared to those of national standard emulsion explosive, and its storage stability is better than that in dynamic emulsification.

[KEYWORDS] microfluidic; emulsifier; packaging emulsion explosive; application

引言

微流控乳化技术^[1]使用微管道处理或操纵微小流体,控制粒子大小和粒子分布,被认为一种高级的乳化设备^[2],已在涂料、化妆品等领域中广泛应用。本文介绍的 CJFQ 型静态乳化器^[3]是基于微流控乳化技术设计的全静态乳化炸药乳化设备,在其制乳过程中,乳胶基质与机械动力装置不产生接触,无需胶体泵输送,生成热极低,在乳化炸药生产行业中具有其他类型乳化设备无法比拟的安全特性^[4]。同时,可控制乳胶粒子各尺寸段的分布情况,降低乳胶粒子的大小,使乳化炸药更好地释放爆炸能量,获得优良的储存稳定性。并根据乳化炸药

对乳胶粒子的要求,大幅降低了微射流强度,进一步提高了生产安全性以及储存稳定性。现已在 5 个生产现场实际应用 4 a,累计生产超过 20 万 t 合格乳化炸药。

1 CJFQ 型静态乳化器原理与结构

乳胶粒子形成的必要条件有两个:油相、水相必须破碎成微米级的液滴;水相液滴要被油膜层包覆成封闭的结构。其中,液滴的破碎是乳化过程中关键的一步。通常的乳化形式是向乳化体系提供机械能,使水相、油相之间发生界面形变,形成较大的液滴,然后大的液滴进一步被破碎成小的液滴。

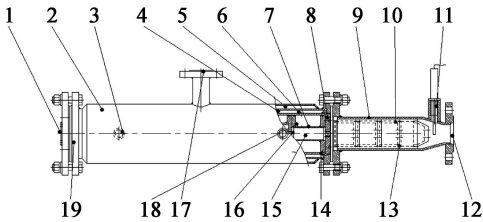
CJFQ 型静态乳化器乳化形式是将水相逐级分

* 收稿日期:2018-02-01
作者简介:吴应飙(1976-),男,工程师,主要从事工业炸药的研究。E-mail: 312664405@qq.com

次通过分水孔,射流进入乳化内芯中,形成小液滴;油相通过油相分散孔,射流进入乳化内芯,也形成小液滴。水相和油相接触之后形成漩涡场,在乳化过程中,使油相包裹水相,形成油膜层较厚的大乳胶液滴;大乳胶液滴经下一级油相分散孔的射流,进一步分裂成小液滴进入下一级乳化内芯,并与这一级的水相形成漩涡场,再次包裹水相。以此类推,直到水相完全加入,则完成乳化。在这个过程中,乳胶液滴做为连续相包裹水相,乳胶粒子在破碎分散时,其总面积必然会增大,表面能上升,因此,必须有外界对其做功。在乳化内芯中通过水相的加入对乳胶粒子做功。水相分5次以上加入油相中,这种加入方式控制了水相的射流速度和每次的加入量,使能量的输入在每一次的乳胶液滴破碎过程中显得绰绰有余,从而使乳胶液滴尽可能地小^[5-18]。

CJFQ 型静态乳化器中,局部富油基质(大乳胶液滴)直到最后一级内芯中射流完成后才会形成最终的乳胶基质(尽可能小的乳胶液滴)。全部乳化过程利用物料本身流速,无需外界能量参与。

CJFQ 型静态乳化器分为初乳和精乳两部分,其中,初乳部分为5~9级,精乳部分为1~6级,如图1所示。



1 - 油相进口;2 - 外筒;3 - 保温热水进出口;4 - 水相层;5 - 保温热水层;6 - 水相一级分水孔;7 - 初乳芯;8 - 前喷嘴板;9 - 精乳外筒;10 - 精乳芯;11 - 远程温度计口;12 - 基质出口;13,14 - O 型圈;15 - 阻隔室;16 - 乳化喷射孔;17 - 水相进口;18 - 水相二级分水孔;19 - 油相喷射孔板。

图1 CJFQ 型静态乳化器结构示意图

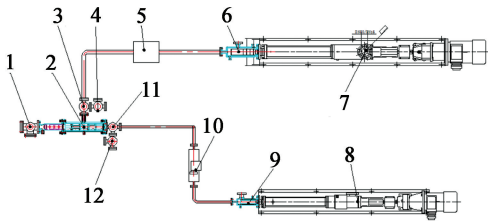
Fig.1 Structure of CJFQ static emulsifier

2 CJFQ 型静态乳化器的生产线应用

2.1 静态乳化工序现场安装形式

图2为CJFQ型静态乳化器现场布置形式(吉林某生产线),水相泵、油相泵分别通过各自的输送管道与静态乳化器连接,水、油相可通过各自的进料三通阀和循环三通阀切换实现自循环回储罐或进入静态乳化器,出口直接置于冷却器皮带或钢带上方。

实际应用时,一般选用两台不同产能的静态乳化器并联以实现在线产能切换。



1 - 基质出料阀;2 - 静态乳化器;3 - 水相进料阀;4 - 水相循环阀;5 - 水相流量计;6 - 水相泵后过滤器;7 - 水相泵级;8 - 油相泵;9 - 油相泵后过滤器;10 - 油相流量计;11 - 油相进料阀;12 - 油相循环阀。

图2 CJFQ 型静态乳化器安装示意

Fig.2 Installation of CJFQ static emulsifier

工艺参数:乳化基质温度 80~115℃(可根据炸药品种的不同发生变化);乳化基质密度 1.36~1.45 g/cm³;普通炸药乳化压力 <1.2 MPa,高威力炸药乳化压力 <1.6 MPa;普通炸药水相泵输出压力 <1.6 MPa,高威力炸药水相泵输出压力 <2.0 MPa;普通炸药油相泵输出压力 <1.6 MPa,高威力炸药油相泵输出压力 <2.0 MPa。

图3为CJFQ型静态乳化器的安装使用情况,进口与水、油相管路直联,出口胶体直接落到冷却器上,所有物料管道接口处均安装法兰护罩,防止泄漏、喷射。设备质量 100 kg,采用槽钢支架直接支撑,不锈钢板装饰。生产线主要配套设备有水、油相输送泵(螺杆泵)、CJFQ 型静态乳化器、冷却机、敞开式敏化器。生产时不振动、无噪音。



图3 CJFQ 型静态乳化器的应用

Fig.3 Application of CJFQ static emulsifier

2.2 乳化操作流程

在原材料配置完成并达到相关的工艺要求后,点动各相关设备,确认达到生产要求后,准备生产:

- 1) 预热工艺管道;
- 2) 将相关阀门开启到循环位置,水相、油相进行循环;
- 3) 水相、油相达到设定流量后,先打开油相进

料阀门,5 s 后打开水相进料阀,使油相、水相在静态乳化器中进行乳化。上述阀门切换,也可通过程序设定,实现自动一键开机,同时,自动开启原料循环管道的压缩空气,对循环管道进行吹扫,以防止堵塞管道;

4)生产结束,启动一键停机,切换原料循环阀、清洗水阀后,对水相管道及静态乳化器进行冲洗。

2.3 乳化系统的各项参数监测及安全配置

1)在泵后过滤器上安装有远传压力表,以监测水相输送压力和油相输送压力,以此反映乳化系统的实际压力。

2)为了防止因静态乳化器或者输送管道的堵塞造成的系统压力过高而产生的危险性,设备在运行时采取了两点措施:在乳化控制程序中设置了压力超限报警停机;在泵后过滤器上安装有安全阀,当压力达到上限值时,安全阀自动开启泄压。

3)在乳化开始前,水相、油相要进行物料的循环,在水相、油相的流量达到各自的设定值时,开启进料阀门,进入静态乳化器中进行乳化。这个循环过程可以大幅度地降低甚至杜绝开始乳化时废料的产生。生产过程中短暂中止制药时,也采用上述循环模式,水相泵、油相泵不停机。这种情况下,再乳化时没有废料产生。

4)乳胶基质出口处安装有远程温度计,实时监控乳胶基质的温度,在控制程序上设置有超温报警停机功能。

5)在生产完毕后,为了防止静态乳化器内残存物料堵塞油相分散孔和水相分散孔,设置有水冲洗系统,将静态乳化器内残存物料清理干净。水、油相循环管道设置有压缩空气清扫装置。

2.4 静态乳化工艺特点

工业化应用过程中发现,CJFQ 型静态乳化器在工艺配方、工艺参数、设备配置、自动监控方式等方面均具有自身特点:

1)乳化停留时间短(2 ~ 5 s),对乳化剂的成乳能力要求较高,射流速度在 15 m/s 左右时,纯度较高的 Span80 类乳化剂表现较好;当复合乳化剂内高

分子乳化剂质量分数超过 30% 时,射流速度必须保持在 18 m/s 以上,才能保证稳定成乳。

2)水相、油相流速由输送泵提供,输送泵承载的压力需求较高,正常生产压力在 1.2 ~ 2.0 MPa 之间,需要选用能在 2.4 MPa 压力以下稳定输送的输送泵。

3)静态乳化器射流孔径一般在 2 ~ 4 mm,对水、油相半成品洁净度要求较高,输送泵前、后均需设置过滤器。

4)静态乳化对水、油相流量稳定性要求较高,需要设置水、油相自循环系统以保证开机时的流量稳定,生产时需对水、油相流量进行实时监控、精确调整。启停机及生产过程控制手动操作较复杂,需设置全程自动化程序控制。

5)静态乳化器无动力转动滑动装置以及其他热源,乳化过程无升温现象,安全监控方面主要针对水、油相输送压力和流量,无需振动位移、冷却水流量等监控措施,安全监控手段相对简洁有效。

6)生产过程中,实时产能决定水、油相实时流速,流速对产品质量影响很大,因此,同一台静态乳化器在线产能调整范围较窄,不宜超过 10%,如需在线大范围调整产能,则需并联多台不同产能的静态乳化器。

表 1、表 2 为 2[#]岩石型乳化炸药的生产线及炸药性能参数,2[#]岩石型乳化炸药产能为 30 000 t/a,水相析晶点为 82 ℃,水相、油相设定的体积比为 93.2 : 6.8。

3 效果与分析

已应用 CJFQ 型静态乳化器的生产线类型广泛,包括 SGR-3 型乳化炸药生产线、SGR-FL 型乳化炸药生产线以及其他类型乳化炸药生产线。生产线延续其原有工艺配方及原材料,涉及化学敏化、物理敏化、复合敏化、动态敏化、静态敏化等多种敏化方式,产能从 2.0 t/h 到 9.0 t/h 均可以满足。应用范围可涵盖所有常规的乳化炸药生产线。

表 1 某生产线乳化工艺参数

Tab. 1 Process parameters of Emulsification in a production line

产能/ (t · h ⁻¹)	水相流量/ (L · min ⁻¹)	油相流量/ (kg · min ⁻¹)	水相压力/ MPa	油相压力/ MPa	基质温度/ ℃	基质密度/ (g · cm ⁻³)	敏化密度/ (g · cm ⁻³)	药卷密度/ (g · cm ⁻³)
6	63.2	6.75	1.15	1.19	95.0	1.47	1.36	1.20
7	72.9	7.81	1.26	1.28	94.6	1.47	1.35	1.19
8	83.2	8.87	1.35	1.47	95.5	1.47	1.36	1.20

表2 乳化炸药静态乳化生产线自然储存爆炸性能
Tab.2 Natural storage explosive property of emulsion explosive in static emulsification production line

储存 时间/月	密度/ (g·cm ⁻³)	猛度/ mm	殉爆距离/ cm	爆速/ (m·s ⁻¹)
0	1.17	20.56	5	5 155
1	1.16	19.72	5	5 102
2	1.21	19.26	5	4 978
3	1.19	16.63	5	4 854
4	1.18	17.31	4	4 854
5	1.19	18.56	5	4 907
6	1.19	17.71	4	4 854

3.1 安全性分析

在正常生产或出现异常(如压力超限)等状况下,乳化过程中静态乳化出口温度始终与水、油相温度基本持平或略低,证明乳化过程无升温现象。如表3所示。

表3 基质在不同输送压力、乳化压力下
的温度变化

Tab.3 Temperature changes of emulsion matrix under different conveying pressures and emulsifying pressures

压力/MPa			温度/℃		
水相输送	油相输送	乳化	水相	油相	基质
1.32	1.33	0.81	97.2	93.3	96.9
1.46	1.48	1.05	97.1	93.6	96.9
1.70	1.71	1.30	96.9	93.5	96.5
1.85	1.88	1.53	97.2	93.1	96.8

应用过程中出现设备异常如水、油相泵故障、断流等情况时,静态乳化器内物料处于静止状态,不会产生升温而导致燃烧爆炸等危险发生。

分析极端情况下,水相泵长时间断料空运转会将硝酸铵溶液中的水分蒸干,导致水相泵内硝酸铵热分解甚至爆炸,但通过水相管道内的硝酸铵溶液引燃或殉爆到静态乳化器内物料的概率较低。且水相泵设有电流、压力和流量保护,极端情况出现的概率极低。

3.2 生产参数与产品质量关系

在实际生产中,静态乳化的压力参数分为两部分:输送压力和乳化压力。输送压力检测设在水、油相泵出口处,乳化压力检测设在静态乳化器初乳部分和精乳之间。

通过生产实践可以看出:在精乳级数增加时,乳化压力随着增大,乳胶基质黏度也随之增加;当精乳级数达到3级以上时,乳胶基质黏度开始下降,乳化

压力也开始下降。这说明在达到一定的乳化级数时,乳胶基质开始受到破坏,所以黏度下降,同时压力也下降。图4和图5为同一射流速度下,静态乳化器乳化压力、乳胶基质黏度与精乳级数的关系。

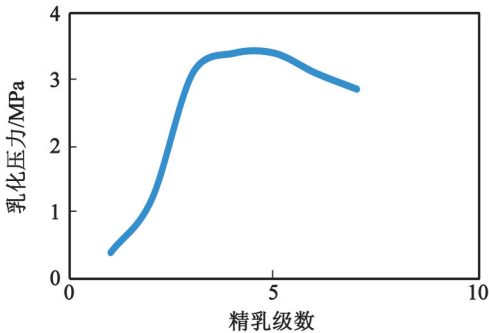


图4 乳化压力-精乳级数曲线

Fig.4 Pressure-emulsion series curve

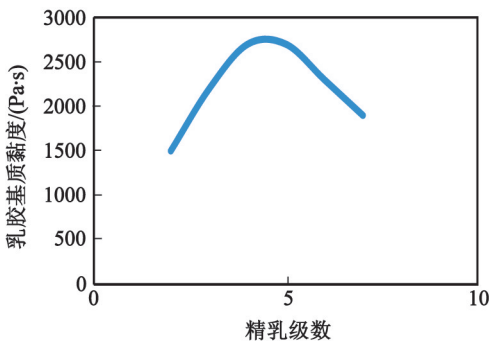


图5 乳胶基质黏度-精乳级数曲线

Fig.5 Latex matrix viscosity-emulsion series curve

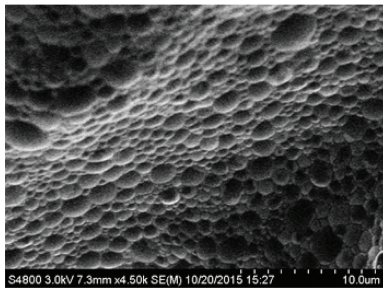
静态乳化制乳方式所产乳胶基质的乳胶粒子直径在0.1~1.5 μm之间。通过SEM图像能看出大部分离子直径在0.8 μm左右。如图6所示。

表4为不同产能下乳胶粒子分布情况。通过表4的数据分析,可以看出当产能为2.0、5.0、9.0 t/h时,乳胶粒子的直径分布比较均匀,变化幅度不大。反映出了乳化质量的稳定性很高。

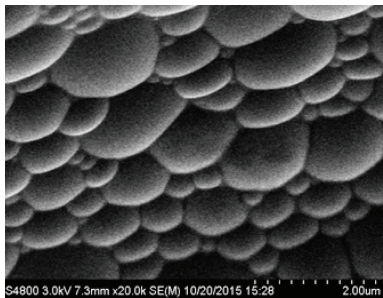
3.3 生产中遇到的问题及解决方法

1)乳化材料。部分现场因为油相材料的不稳定出现了不乳化的情况,通过对所使用的油相材料分析发现,其中杂质含量较高,造成了静态乳化器的堵塞。或者这些材料里乳化剂含量不够而造成不乳化。因此,必须要保证油相材料的稳定。

2)水相螺杆泵。微流控乳化系统相对动态乳化来说,成乳系统压力较高,所以螺杆泵的选择很重要,尤其是水相螺杆泵。通过各个应用现场反馈的情况来看,螺杆泵的维修频率在4到6个月一次,大多数是连杆处折断和定子磨损严重。在更换挠性轴连杆和耐磨定子后,螺杆泵的维修频率降低到12个月一次,甚至更低。



(a)4 500 倍



(b) 20 000 倍

图 6 静态乳化器生产的乳胶粒子
在不同倍数下的电镜照片

Fig. 6 SEM photos of emulsion particles produced
by static emulsifier

表 4 不同产能下乳胶粒子分布情况

Tab.4 Distribution of emulsion particles with
different deliverability

序号	产能/(t·h ⁻¹)			μm
	2.0	5.0	9.0	
1	0.80	1.00	0.95	
2	0.65	0.95	0.65	
3	0.80	0.75	0.80	
4	0.75	0.80	0.75	
5	0.80	0.80	0.70	
6	0.80	0.80	0.80	
7	0.85	0.80	0.80	
8	0.95	0.90	0.80	
平均值	0.80000	0.85000	0.78125	
标准偏差	0.084 515	0.088 641	0.088 388	
CV 值	9.465 728	9.589 293	8.838 835	

3)产能。在产能调整范围小时,可以直接进行预定产能的生产,或者通过调整静态乳化器的精乳级数进行产能的调整。当产能变换幅度较大时,需要使用双精乳系统或者双静态乳化器系统进行产能的调整。

4 结论

1)CJFQ 型静态乳化器是一种没有机械搅拌、无螺杆泵输送基质的具有本质安全性的新型静态乳化器。

2) CJFQ 型静态乳化器可以满足 2.0 ~ 9.0 t/h 产能范围的包装炸药生产需求。

3) CJFQ 型静态乳化器乳化力强,乳胶粒子直径在 0.8 μm 左右,分布均匀。乳胶基质能适应化学敏化、复合敏化等各种敏化形式。敏化完成后,乳化炸药的各项性能参数均优于国家标准,储存稳定性优于动态乳化。

4)通过 5 个生产现场 4 a 共 20 万 t 乳化炸药的生产经验可以看到,CJFQ 型静态乳化器是一种现场安装简单方便、系统生产平稳可靠、生产炸药质量优秀的乳化设备。

致谢:感谢四川通达化工有限公司、吉林三三零五机械厂化工材料分厂、福建省民爆化工股份有限公司、广西金建华民用爆破器材有限公司、河北京煤太行化工有限公司等单位在相关工艺参数的测定、现场生产线的改进等方面提供的支持。

参 考 文 献

[1] 任平伟,褚良银.膜乳化和微流控法制备单分散 W/O 乳液的研究[J].广州化工,2009,37(2):63-65.
REN P W, CHU L Y. Preparation of monodisperse water-in-oil emulsions using membrane emulsification and microfluidic emulsification methods[J]. Guangzhou Chemical Industry,2009,37(2):63-65.

[2] 景文珩,周丽芹,金万勤,等.二次射流膜乳化法制备单分散乳液模板的研究[C]//第二届全国化学工程与生物化工年会.北京:2005.
JING W H,ZHOU L Q,JIN W Q,et al. Emulsion template prepared by two-stage membrane jet-flow emulsification[C]//2nd Annual Meeting of National Chemical Engineering and Biological Chemical Industry. Beijing: 2005.

[3] 石家庄成功机电有限公司.一种乳化炸药的乳化方法和设备:CN103664424A[P].2014-03-26.

[4] 汪旭光.乳化炸药[M].北京:冶金工业出版社,1986.

[5] 贾进宝,成志强.乳化炸药连续乳化器的研究[J].爆破器材,1998,27(4):15-18.
JIA J B, CHENG Z Q. Study of continuous emulsifier for emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 1998, 27 (4):15-18.

[6] 唐秋明,张爱军,任卫东,等. 乳化炸药乳化的爆炸危险性研究[J]. 爆破器材,2018,47(1):1-9.
TANG Q M, ZHANG A J, REN W D, et al. Study on explosion hazard of emulsification of emulsion explosive [J]. Explosive Materials,2018,47(1):1-9.

[7] 广东宏大爆破股份有限公司. 乳化炸药静态混合器乳化系统:CN203095905U[P]. 2012-07-31.

[8] 张静. 静态混合器在乳化炸药生产中的应用[J]. 有色金属(矿山部分),2016,68(3):63-65,69.
ZHANG J. Application of the static mixer in emulsion explosives production[J]. Nonferrous Metals (Mining Section),2016,68(3):63-65,69.

[9] 陶氏环球科技有限公司. 静态混合器:CN106659993A[P]. 2017-05-10.

[10] 王泽斌,宋涛,张春梅. SV 型静态混合器数值模拟湍流模型选择[J]. 当代化工, 2016,45(1):166-168,188.
WANG Z B, SONG T, ZHANG C M. The turbulence model choice of SV static mixer [J]. Contemporary Chemical Industry,2016,45(1):166-168,188.

[11] 唐秋明,张爱军,王木申,等. 静态乳化、无螺杆泵、无叶片泵:高安全乳化炸药生产线的研究[C]//中国爆破器材行业协会乳化炸药安全技术交流会论文集. 昆明:中国爆破器材行业协会,2013.

[12] NIE Z, XU S, SEO M, et al. Polymer particles with various shapes and morphologies produced in continuous microfluidic reactors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015,127(22):8058-8063.

[13] CHU L Y, UTADA A S, SHAH R K, et al. Controllable monodisperse multiple emulsions[J]. Angewandte Chemie International Edition,2007,46(47):8970-8974.

[14] NAKASHIMA T, SHIMIZU M, KUKIZAKI M. Membrane emulsification by microporous glass[J]. Key Engineering Materials,1992,61/62:513-516.

[15] FORGIARINI A, ESQUENA J, GONZÁLEZ C, et al. Formation of nano-emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature [J]. Langmuir, 2001,17(7):2076-2083.

[16] LYE G J, STUCKEY D C. Structure and stability of colloidal liquid aphrons[J]. Colloids & Surfaces A:Physicochemical & Engineering Aspects,1998,131(1/2/3):119-136.

[17] GEIGER S, TOKGOZ S,FRCTUS A, et al. Kinetics of swelling-breakdown of a W/O/W multiple emulsion: possible mechanisms for the lipophilic surfactant effect [J]. Journal of Controlled Release,1998,52(1/2):99-107.

[18] WANG Y D, CHEN M, XU L L, et al. Removal of phenol from dilute solutions by predispersed solvent extraction[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2000,2(2):103-107.