

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.04.008

糠蜡在乳化炸药中的应用*

张 毓^① 卫延安^{①②} 苏丽娟^① 陈 龙^①

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 选用糠蜡与石油副产物制备复合油相。用 Span80、T152 与油胺配比为 4 : 1 : 1 的复合乳化剂和复合油相按配方制备乳化炸药。测试结果显示,乳胶基质黏度比较高,且 50℃时的黏度小于 25℃时的黏度。经过 13 次高低温循环后,乳胶基质电导率变化较小。在转速 8000r/min 时离心,乳胶基质破乳程度相对弱。SEM 图显示乳胶基质粒子分布相对均匀,大部分粒子粒径在 1μm 左右。DSC 实验分析得分解温度在 270 ~ 280℃之间,相对较高。乳化炸药爆速、猛度都比较高,距离为 3cm 的殉爆测试,能保证 100% 爆轰。

[关键词] 糠蜡 复合油相 稳定性 乳化炸药

[分类号] TQ561 TD235.2+1

引言

我国乳化炸药所用油相材料主要集中在石油产品上。随着石油大量开采,石油资源日益减少,产品供应比较紧张。为缓解该状况,人们开始提高对石油资源的利用率,重视石油副产物的再开发利用。但这不能从根本上解决石油资源紧张的现状,于是人们开始着眼于对可再生资源的研究,植物蜡就成为研究的重点。已经有文献报导^[1],用棕榈油、大豆油、菜籽油等加氢精制后,与石油产品混合制备植物乳化炸药专用复合蜡。

糠蜡^[2]是提炼米糠油过程的副产物,来源丰富且价格低廉。糠蜡主要由长碳链脂肪酸酯组成,具有较强的抗水性,且可以乳化制成稳定的乳化物。

本文选用糠蜡与石油副产物蜡下油及微晶蜡制备复合油相,与一定配比的 Span80、T152 和油胺的复合乳化剂按配方制备乳化炸药。测定乳胶基质黏度、分散相分布以及动态稳定性,并对制备的乳化炸药进行 DSC 分析、高低温电导率及爆速与殉爆距离等性能测试。与商品型乳化炸药专用油相 NY 复合蜡制备的乳化炸药作对比。分析评价糠蜡复配的复合油相对乳化炸药性能的影响。

1 含糠蜡油相及乳化炸药的制备

1.1 糠蜡性能

糠蜡是提炼米糠油工艺的副产物,与矿物油、蜡具有良好的兼容性,可以改善乳化炸药油相的性能,并且来源广泛,价格低廉。实验测得糠蜡的含油质

量分数、滴熔点、运动黏度及针入度等指标如表 1 所示。

表 1 糠蜡的主要质量性质

Tab. 1 Main quality properties of bran wax

项目	油质量 分数/%	滴熔点/ ℃	运动黏度 (100℃)/ (mm ² ·s ⁻¹)	针入度 (25℃)/ (1/10mm)
粗制糠蜡	3.8	77.4	23.7	10
精制糠蜡	2.7	77.9	17.4	8

从表 1 中可以看出,糠蜡的含油量很低,其滴熔点、运动黏度相对较高,糠蜡蜡质较硬,针入度小。

1.2 复合油相

参照乳化炸药专用复合蜡的技术指标以及各组分性能^[3],预设一个复合油相配方:糠蜡 40%、减二线蜡下油 20%、减四线蜡下油 35%、微晶蜡 5%。按比例进行油相复配,测定该复合油相的性能指标,并观察各组分对复合油相性能的影响^[1],进行配方优化,最终确定复合油相的配方为:糠蜡 30% ~ 40%,减二线蜡下油 20% ~ 30%,减四线蜡下油 35% ~ 40%,微晶蜡 5% 左右。

1.3 乳化炸药制备

配制 Span80 与聚异丁烯丁二酰亚胺 T152 为 4 : 1 的混合乳化剂^[4],然后添加油胺,制成 Span80、T152 与油胺配比为 4 : 1 : 1 的复合乳化剂。

* 收稿日期: 2013-05-28
作者简介: 张毓(1989 ~),女,硕士。E-mail:zhangyu_qingdao@163.com
通信作者: 卫延安(1969 ~),男,副教授。主要从事含能材料、安全评价和应用化学研究。E-mail:weiya_69@163.com

结合一些典型乳化炸药配方,进行配方设计优化^[5-6],确定所需乳化炸药配方,见表 2。

表 2 乳化炸药的实验配方

Tab.2 Experimental formula of emulsion explosives

组分	硝酸铵	硝酸钠	水	复合蜡	乳化剂	敏化剂 (外加)
质量 分数	73.5	9.0	11.5	4.0	2.0	4.0

根据表 2 实验配方,按比例称取原材料。水相恒定在 100 ~ 110℃ 备用,油相混合后恒定在 90 ~ 95℃ 之间。乳化器乳化后进行物理敏化,向乳胶基质中加入适量敏化剂玻璃微球,搅拌使敏化剂与乳胶基质混合均匀。

2 乳化基质性能分析

2.1 乳胶基质黏度测试

用 SNB 数字式黏度计分别测定糠蜡复合油相(以下简称 KL 复合油相)和 NY 复合蜡制备的乳胶基质在转速为 1 r/min、25℃ 和在转速为 2 r/min、50℃ 条件下的黏度。结果如表 3 列出。

表 3 乳胶基质的黏度

Tab.3 Viscosity of emulsion matrix

油相	黏度/(Pa·s)	
	25℃、1r/min	50℃、2r/min
KL 复合油相	5792	936
NY 复合蜡	5878	891

由表 3 可知,制备的两种乳胶基质,其黏度都比较高,一定程度上可以反映出制备的乳胶基质有较高的稳定性。50℃ 下的黏度小于 25℃ 下的黏度,满足乳化炸药黏度的要求,随温度变化有不同的黏度,且温度高时黏度低,利于敏化和装药。

2.2 乳胶基质的储存稳定性

将 KL 复合油相制备的乳胶基质做高低温—电导率分析。先将乳胶基质在 - 30℃ 下储存 16h,然后移到 40℃ 下放置 8h。取 40g 乳胶基质加入 100ml 水,25℃ 下静置 2h 后测定该溶液的电导率。如上述继续做高低温循环,每隔 2 次高低温循环,测定乳胶基质的电导率。

从图 1 可以看出,由 KL 复合油相制备的乳胶基质与 NY 复合蜡制备的乳胶基质,经过高低温循环后测定的电导率变化基本一致,经过 13 次高低温循环后,NY 制备的乳胶基质电导率变化小于 KL 复合油相制备的乳胶基质的电导率变化,可能是 NY 复合蜡的抗水性能比 KL 复合油相的好。总体看,

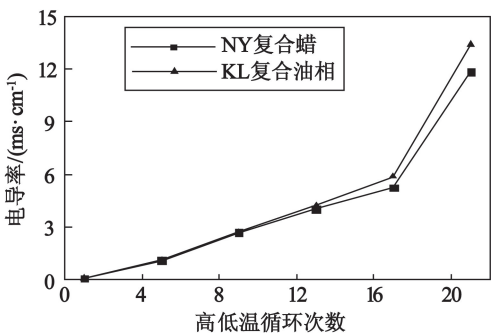


图 1 乳胶基质的电导率

Fig.1 Conductivity of the emulsion matrix

两种油相制备的乳胶基质都有较好的稳定性能。

2.3 乳胶基质的动态稳定性

本实验采用加速老化试验来观察乳胶体系的动态稳定性^[7]。准备 4 个样品,样品 1、2 为 KL 复合油相制备的乳胶基质,样品 3、4 为 NY 复合蜡制备的乳胶基质。转速 4000r/min 离心 1h 后,样品 4 管中开始出现白点,有微量硝酸铵析出。离心 2h 后样品 4 的斑点变大,硝酸铵析出增加。转速提高到 8000r/min 时,观察样品情况,如图 2 所示。



(a)



(b)

(a) 离心 1h; (b) 离心 2h

图 2 离心后的乳胶基质(8000r/min)

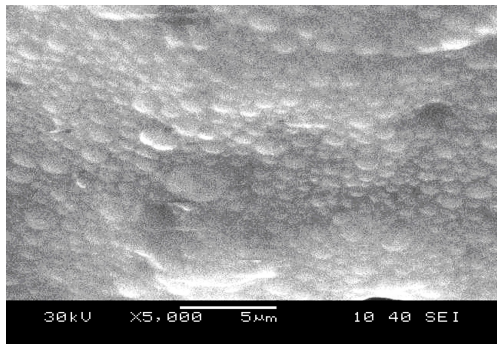
Fig.2 Centrifuged emulsion matrix (8000r/min)

由图 2 看出,更高转速加快了乳胶基质的破乳。图 2(a) 中,样品 2 有很小的硝酸铵白点出现,样品 4 中则出现了较大的斑点,有更多量的硝酸铵析出。样品 1、3 没有太大变化。比较图 2(a) 的样品可以

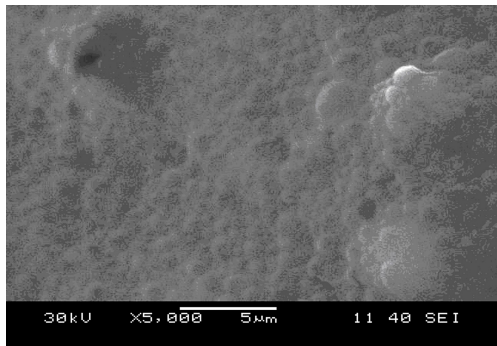
看出,样品 1、2 稳定性比样品 3、4 的好一些。从图 2(b)看,样品 2、3 和 4 均有不同程度的破乳,样品 4 破乳较为严重,样品 3 中有相对大斑点的硝酸铵析出,而样品 2 有少量小白点出现,破乳程度相对弱。样品 1 中仍未有较大变化。上述比较可以得出,样品 1、2 乳胶基质的稳定性比样品 3、4 好。可以得出,自制的复合油相制备的乳胶基质稳定性较好。

2.4 乳胶基质分散相液滴大小及分布

本实验采用电子扫描显微镜对乳胶基质粒子大小与分布进行观测^[8],借助自动照相系统获得粒子的透光照片以观察其分布状况,通过测微尺可以粗略测量粒子大小^[9],见图 3。



(a)



(b)

(a) KL 复合油相;(b) NY 复合蜡

图 3 乳胶基质的 SEM 图

Fig.3 SEM diagram of emulsion matrix

由图 3 可以看出,两种乳胶基质大部分粒子粒径在 $1\mu\text{m}$ 左右。颗粒大小及分布程度与稳定性有关,可以说两种乳胶基质都有较高的稳定性。

3 炸药性能分析

3.1 乳化炸药的热稳定性

用差示扫描量热法对乳化炸药进行热稳定性和相容性分析。DSC 实验分析条件:样品质量控制在 $1.10\sim 1.20\text{mg}$ 间;流速为 $20\text{mL}/\text{min}$ 的 N_2 的工作氛围;升温速率 β 设定为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ^[10];起始测定温度为 50°C 。图 4 为 KL 复合油相和 NY 复合蜡制备的乳化炸药的 DSC 曲线。KL 复合油相的总放热量为

1807.03mJ ,单位放热量为 $1440.51\text{J}/\text{g}$,起始分解温度为 270.98°C ,峰值温度为 280.47°C ;NY 复合蜡制备的乳化炸药的总放热量为 1782.52mJ ,单位放热量为 $1442.12\text{J}/\text{g}$,起始分解温度为 277.60°C ,峰值温度为 285.06°C 。

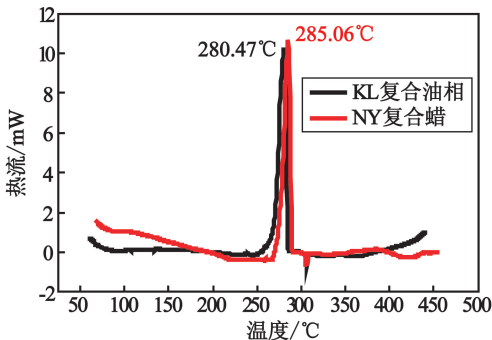


图 4 KL 复合油相和 NY 复合蜡制备的乳化炸药的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curve of emulsion explosive prepared by KL composite oil and NY composite wax

通常乳化炸药的起始分解温度在 $245\sim 282^\circ\text{C}$ 之间,放热峰值温度在 $280\sim 305^\circ\text{C}$ 间。由图 4 可见,两个样品的起始分解温度与放热峰值温度相当,并未出现温度提前的状况,表明油相材料与炸药的其它组分相容性良好。两曲线比较,两个试样的 DSC 曲线走势一致。起始分解温度都在 $270\sim 280^\circ\text{C}$ 之间,相对较高,这因为油相材料中大分子链碳氢化合物含量较高,其分子键断裂需要较高的能量,增加了乳化炸药的热稳定性。放热峰的峰形也比较相似,都属于比较狭窄且尖锐的峰,说明乳化炸药中水油两相混合均匀,分散粒径小,比表面积大,外界能量作用下反应开始并能够迅速完成;KL 复合油相和 NY 复合蜡的总放热量分别为 1807.03mJ 和 1782.52mJ ,峰面积大小几乎相等,即放热量近似相等。可以看出,不同油相材料对乳化炸药的热稳定性影响差异不大。

3.2 乳化炸药的爆轰性能

将制好的乳化炸药装入规格 $\varnothing 32\text{mm}$ 的纸筒中制成药卷。炸药的性能测试结果如表 4 所示。

从表 4 的测试结果看,由 KL 复合油相制备的乳化炸药能够完全满足 GB18095—2000 的要求^[11]。

4 结论

将 KL 复合油相应用于乳化炸药中,从多个方面测定其性能,并与商品型复合蜡制备的乳化炸药性能对比,得出如下结论:

1) 乳胶基质黏度比较高,且温度高时黏度低;高低温—电导率分析,乳胶基质电导率变化较小,储存性能良好;加速老化实验显示,在转速 $8000\text{ r}/\text{min}$

表 4 乳化炸药的爆轰性能

Tab. 4 Detonation performance of emulsion explosive

油相	炸药密度/ (g·cm ⁻³)	装药密度/ (g·cm ⁻³)	爆速/ (m·s ⁻¹)	猛度/ mm	殉爆 距离/ cm
KL 复合蜡	1.17	1.09	4950	19.8	[3] 3/3
NY 复合蜡	1.18	1.10	4879	16.3	[3] 3/3

下离心,乳胶基质破乳程度相对弱,稳定性较好;电镜显示乳胶基质颗粒分布均匀,粒径基本都在 1μm 左右,也验证了乳胶基质有较高的稳定性。

2)实验表明,KL 复合油相制备的乳化炸药热稳定性和相容性较好,爆轰性能符合《乳化炸药》(GB18095—2000)的要求。

参 考 文 献

[1] 张建雨,吕全海,胡景娜,等. 植物型乳化炸药专用复合蜡的研究[J]. 石油炼制与化工,2008,39(5):59-61.
Zhang Jianyu, Lv Quanhai, Hu Jingna, et al. Study on vegetable compound wax for emulsion explosive [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2008, 39(5): 59-61.

[2] Garcia A, de Lucas A , Rincon J,et al. Supercritical carbon dioxide extraction of fatty and waxy material from rice bran [J]. Journal of the American Oil Chemists Society,1996,73(9):1127-1131.

[3] 李国红. 乳化炸药专用复合蜡的研制[D]. 天津:天津大学,2005.
Li Guohong. A search of complex wax for emulsion explosive [D]. Tianjin:Tianjin University, 2005.

[4] 陈粮良. 影响乳化炸药稳定性的因素分析[J]. 爆破器材,2011,40(2):17-19.
Chen Yinliang. Analysis on the factors affecting the sta-

bility of emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2011, 40(2):17-19.

[5] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社, 2008:181-183.

[6] 熊家权,林华岱. 影响乳化炸药性能因素探讨[J]. 爆破器材,2010,39(1):13-14,17.
Xiong Jiaquan, Lin Huadai. Discussion on factors affecting the performance of emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2010, 39(1):13-14,17.

[7] 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 Bing. Study on the stability of the emulsion explosive and the method of characterizations [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2008.

[8] Munoz V A , Mikula R J . Applying the microscope to researching the characteristic of emulsion and suspension in petroleum industry [J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1997,36(11):17-18.

[9] 徐国财. 乳化炸药基本粒子的测试与表征[J]. 爆破器材,1996, 25(5):1-4.
Xu Guocai. Determination and characterization of macro latex particle of emulsion explosive [J]. Explosive Materials,1996, 25(5):1-4.

[10] 马志刚,周易坤,王瑾. 乳化炸药基质含水量对其热分解的影响及动力学参数的计算[J]. 火炸药学报, 2009,32(1):44-47.
Ma Zhigang, Zhou Yikun, Wang Jin. Influence of water content in emulsion explosive basic substance on their thermal decomposition and calculation of kinetic parameters [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(1):44-47.

[11] 吴文秀,夏斌,董春海,等. GB18095—2000 乳化炸药[S]. 北京:中国标准出版社,2000:5-8.

The Application of Bran Wax in Emulsion Explosive

ZHANG Yu^①, WEI Yan'an^{①②}, SU Lijuan^①, CHEN Long^①

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

②National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials(Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Bran wax was selected to prepare composite oil phase with petroleum byproducts. Thereby, emulsion explosive was prepared by using the emulsifier with the ratio of Span80, T152 and oil amine 4:1:1 and composite oil phase according to the recipe. The test results show that the viscosity of the emulsion matrix is relatively high and the viscosity at 50℃ is less than that at 25℃. The variation of the conductivity of emulsion matrix is minor after temperature alters high and low for 13 times. The demulsification of emulsion matrix is relatively weak when centrifugal speed is 8000r/min. SEM images show that the distribution of emulsion matrix particles is relatively uniform, and most of the particle diameter is about 1μm. Experimental analysis of DSC shows that the decomposition temperature is relatively high, between 270℃ to 280℃. The detonation velocity and brisance of emulsion explosive are relatively high, and the sympathetic detonation test at a distance of 3cm can ensure 100% detonation.

[KEY WORDS] bran wax, composite oil phase, stability, emulsion explosive