

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.04.007

不合格品乳化炸药破乳剂及破乳条件的选择*

申晴晴^① 张兴明^② 史艳敏^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] 利用 Op 10、Tween 80、十二烷基苯磺酸钠、Span 20 和石油醚对乳化炸药进行破乳,并且利用电导率及硝酸铵(AN)的析出率来表示破乳剂破乳效果的好坏。通过分析这些破乳剂破乳后的现象及测定电导率和 AN 的析出率,发现 Op 10、Tween 80 与石油醚的破乳效果较好,而且破乳条件比较好把握。该研究为今后工业处理废乳化炸药提供了参考。

[关键词] 乳化炸药;破乳剂;破乳条件

[分类号] TQ560.7;TD235.2⁺1

引言

乳化炸药是一种特殊的油包水型乳状液。一旦乳状液结构遭到破坏,乳化炸药将会成为不合格产品。目前,我国生产乳化炸药的企业占全国民用爆破器材企业的一半以上,年生产能力快速提高,但也存在很多不合格产品,这就给企业造成了很大的困扰,如何处理这些不合格产品成了人们关注的问题^[1]。目前企业对于不合格产品的处理大多利用掺和法、一次性再乳化方法、高温热解法、轮碾机回收法等,这些方法均存在一定的不足之处^[2-8],为了改善这些不足,本文运用化学破乳剂和溶剂法进行了破乳研究。

化学破乳剂法就是选择亲水性较强(即 HLB 值较大)的表面活性剂作为破乳剂,并加入一定量的蒸馏水作为溶剂,在加热、搅拌的条件下水包油结构被破坏,水滴相互聚结并沉降,最终油水分层,乳化炸药得以破乳。

溶剂法就是根据“相似相溶”原理选择石油醚作为破乳溶剂,石油醚进行破乳时不需要另外加热,这样就大大降低了实验的危险系数,而且也工业上应用此方法降低了成本和风险,更加节能环保。

1 实验与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:电子天平,上海精科天平仪器厂;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;DDS-11A 型电导率仪,上海盛磁仪

器有限公司;碱式滴定管。

试剂:Op 10、Tween 80、Span 20、十二烷基苯磺酸钠,均为化学纯;石油醚,分析纯。

1.2 方法与原理

1) 化学破乳剂法:用电子天平称取一定量的乳化炸药,将其放入烧杯中,并将烧杯放在设定好温度的水浴锅中加热,使乳化炸药软化。取一定量的表面活性剂加入水中,加热水并稍微搅拌,待破乳剂彻底溶解后,将此溶液倒入已软化的乳化炸药中,并低速搅拌至块状乳化炸药完全溶解,溶液上层有油状液体出现,然后停止加热搅拌,静置到室温后观察溶液现象,处理掉上层油相后并做破乳效果(电导率^[9]、铵离子质量分数^[10]、黏度等)测定。

2) 溶剂法:石油醚是根据“相似相溶”原理进行破乳的,所以石油醚进行破乳时,是先将石油醚与称量好的乳化炸药进行混合并搅拌,然后再加入一定量的水配制成所需比例,处理掉油相后做同样的破乳效果测定。

3) 电导率测试原理:电导率的倒数即为电阻率,电导率越大则导电性能越强,反之越小。导电性能的大小与溶液中的离子浓度有关,离子浓度越高,电导率越高,所以可以利用此特点来判定破乳剂的破乳情况。但是电导率与温度有很大的相关性。若要比破乳剂的破乳效果,必须设定一个共同的参考温度,这样在同一个水平上才能有效地比较出何种破乳剂的破乳效果好。

* 收稿日期:2013-11-18

作者简介:申晴晴(1987~),女,硕士,主要从事民爆器材的安全研究。E-mail:840165013@qq.com

通信作者:张兴明(1967~),男,工程师,主要从事民爆器材检验、爆炸嫌疑物分析与鉴定和安全生产培训与技术培训。E-mail:nlgzxm@sina.com

2 结果与分析

2.1 破乳效果分析

将不同的表面活性剂分别配制成质量分数 1%、2%、3% 的比例,并取 100 mL 对乳化炸药(5 g)进行破乳。

按 1.2 节中的溶剂法,配制质量分数 1%、2%、3% 的石油醚对乳化炸药进行破乳。在相同的破乳温度与相同的搅拌时间下,电导率和 AN 质量分数分别见图 1、图 2。

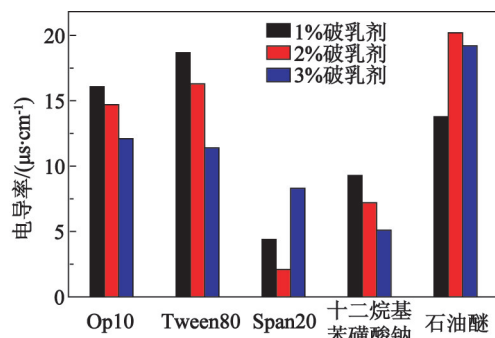


图 1 乳胶基质破乳后的电导率

Fig. 1 Electrical conductivity of emulsion matrix after demulsification

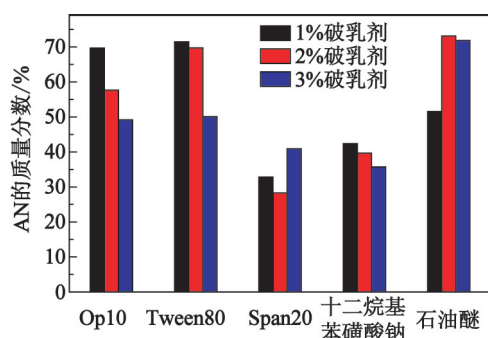


图 2 乳胶基质破乳后 AN 的质量分数

Fig. 2 Mass fraction of AN after demulsification of emulsion matrix

从图 1、图 2 中可以看出,在相同的温度、相同的搅拌时间下,Op 10、Tween 80、石油醚破乳后,乳胶基质的电导率和 AN 质量分数均相对比较大。

在加入质量分数为 1% 破乳剂时,Op 10、Tween 80 破乳后的 AN 质量分数明显大于石油醚破乳后 AN 的质量分数,说明 Op 10、Tween 80 的破乳效果好于石油醚,这是因为石油醚量较少,不能充分溶解油相材料。在加入质量分数为 2% 破乳剂时,Tween 80 的破乳效果变化不大,但是 Op 10 的破乳情况明显不好,可能是由于加入过多的破乳剂,使得破乳剂形成的胶束包覆了一部分离子。但此时石油醚的破乳情况最好,石油醚充分溶解了油相材料,测定 AN 的质量分数达 73.15%,破乳完全。在加入质量分

数为 3% 破乳剂时,Op 10、Tween 80 的破乳情况明显下降,此时破乳剂所形成的胶束包覆了部分铵离子。可石油醚的破乳情况变化不大,当石油醚已经充分溶解油相材料后,即使再增加石油醚的量也不会有什么太大的变化。

理论上,乳化炸药经破乳后 AN 溶解于水溶液中,这样测定 AN 的质量分数时应该接近于乳化炸药中 AN 的质量分数,可是实际上由于油水分离时,油相中仍会包覆少量的 AN 水溶液,这样测定时就会稍微低于乳化炸药中 AN 的质量分数。

由图 1、图 2 还可以看出,破乳剂的量对破乳效果也有较大的影响。从 Op 10 的破乳效果来看,加入质量分数为 1% 可以很好地破乳,加入质量分数为 2%、3% 时其破乳效果明显下降很多;Tween 80 加入质量分数为 1%~2% 时可以很好地破乳;石油醚加入质量分数 2% 可以很好地破乳。

对于 Tween 80,质量分数 1%~2% 时都可以破乳,且破乳效果相差不大,若过多使用破乳剂会造成原材料的浪费,增加成本,所以在保证破乳效果的前提下应尽量减少破乳剂的用量,则 Tween 80 加入质量分数为 1% 即可。

综上所述,Op 10、Tween 80 的用量(质量分数)保持在 1% 左右即可,石油醚的用量为 2% (质量分数)。虽然石油醚的用量差不多为 Op 10、Tween 80 的 2 倍,但是石油醚的价格比较便宜,仍可以考虑在工业上放大应用。

2.2 温度对破乳效果的影响

乳化炸药的破乳过程中,升温会加快破乳,但也增加了危险系数和能量的消耗,所以要选择一个合适的破乳温度。取最佳破乳剂的量(质量分数),改变破乳温度,观察破乳 30 min 的效果,见图 3。

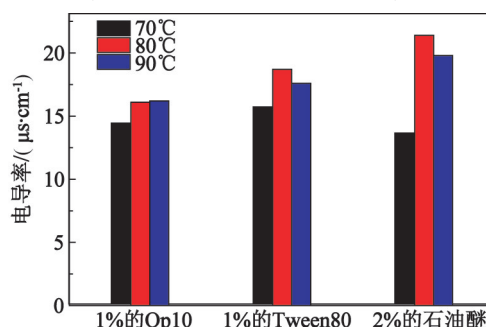


图 3 不同温度下乳胶基质破乳后的电导率

Fig. 3 Electrical conductivity of emulsion matrix after demulsification under different temperatures

由图 3 可以看出,温度对破乳剂的破乳有较大的影响。温度升高使得乳化剂的界面膜强度降低,有利于破乳剂快速破乳。Op 10 在 70 °C 条件下破

乳 30 min 时测得的电导率为 $14.4 \mu\text{s}/\text{cm}$, 80°C 时达到 $16.1 \mu\text{s}/\text{cm}$, 当温度升高到 90°C 时, 电导率为 $16.2 \mu\text{s}/\text{cm}$, 基本没有变化, 此时破乳剂已基本破坏掉乳化剂界面膜; Tween 80 在 70°C 条件下破乳 30 min 时测得的电导率为 $15.7 \mu\text{s}/\text{cm}$, 80°C 时达到 $18.7 \mu\text{s}/\text{cm}$; 石油醚在 70°C 条件下破乳 30 min 时测得电导率为 $13.6 \mu\text{s}/\text{cm}$, 80°C 时测得电导率为 $21.4 \mu\text{s}/\text{cm}$, 破乳基本完成, 90°C 时测得的电导率为 $19.8 \mu\text{s}/\text{cm}$, 有所下降。根据以上实验数据可得: Op 10、Tween 80 与石油醚在 80°C 时破乳效果都较好, 所以破乳实验可以在 80°C 条件下进行。

2.3 破乳时间对破乳效果的影响

取最佳破乳剂的量(质量分数), 固定破乳温度(80°C), 不同破乳时间下乳化炸药的电导率如图 4 所示。

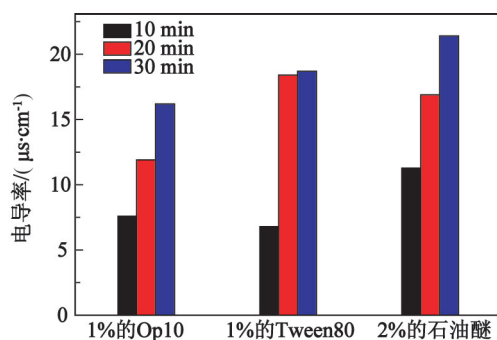


图 4 破乳时间对乳胶基质破乳后电导率的影响

Fig. 4 Influence of time to electrical conductivity of emulsion matrix after demulsification

由图 4 可以看出, 随着破乳时间的延长, 乳胶基质破乳后的电导率在逐步升高。Op 10 在破乳 10 min 时的电导率为 $7.6 \mu\text{s}/\text{cm}$, 20 min 时为 $11.9 \mu\text{s}/\text{cm}$, 30 min 时为 $16.2 \mu\text{s}/\text{cm}$, 破乳时间对 Op 10 的破乳效果影响较大。Tween 80 在破乳 20 min 时测定的电导率为 $18.4 \mu\text{s}/\text{cm}$, 30 min 时为 $18.7 \mu\text{s}/\text{cm}$, 再增加时间对 Tween 80 的破乳影响不大, 说明此时基质已基本破乳, 电导率不再显著增加, 即使再增加破乳时间对乳胶基质破乳效果也不会有显著影响; 从测试结果可以看出, 对于某一配方的乳胶基质而言, Tween 80 的破乳效果明显地优于 Op 10。石油醚在破乳 10 min 时电导率为 $11.3 \mu\text{s}/\text{cm}$, 20 min 时为 $16.9 \mu\text{s}/\text{cm}$, 30 min 时为 $21.4 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。随着时间的延长, 石油醚的破乳在不断地进行着。根据图 4 所示, 不同的破乳剂在相同的破乳时间内破乳情况也不相同, 由此可以说明破乳剂的破乳能力不同。在破乳 30 min 时, 石油醚的破乳效果最好, 基本上破乳完全。

3 破乳效果验证

采用 Span 80、聚异丁烯丁二酰亚胺(PIBs)以及二者的复配物作为乳化剂, 将利用自制乳化剂得到的乳胶基质用上文选出的较好的破乳剂进行破乳, 并用电导率及乳状液的黏度变化来确定破乳效果的好坏。

仪器: SNB-3 数字式黏度计, 上海尼润智能科技有限公司。

3.1 自制不同乳化剂得到的乳胶基质

1) W/O 型的乳状液各组分的比质量: $w(\text{水相}) : w(\text{乳化剂}) : w(\text{油相}) = 90 : 3 : 7$ 。

2) 制备各种油包水乳状液样品。I 号样品为 Span 80; II 号样品 $w(\text{Span 80}) : w(\text{PIBs}) = 1 : 1$; III 号样品 $w(\text{Span 80}) : w(\text{PIBs}) = 1 : 2$; IV 号样品 $w(\text{Span 80}) : w(\text{PIBs}) = 2 : 1$; V 号样品为 PIBs。

各样品中乳胶基质的乳化情况及初始黏度如表 1 所示。

表 1 乳胶基质的乳化情况及黏度

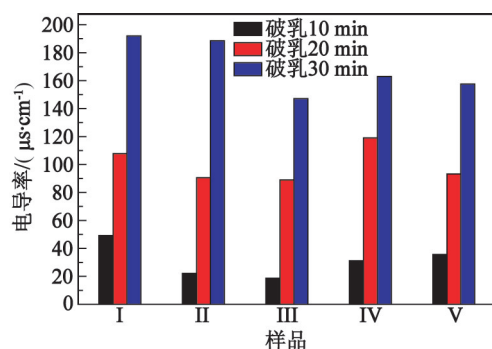
Tab. 1 Emulsification and viscosity of the emulsion matrix

样品	乳化效果	黏度/(Pa · s)
I	乳化较快, 胶体柔软透亮	203.3
II	乳化容易, 胶体黏稠透亮	391.4
III	乳化容易, 胶体黏稠透亮	420.7
IV	乳化较易, 胶体透亮稀软	358.4
V	乳化较快, 胶体黏稠透亮	315.2

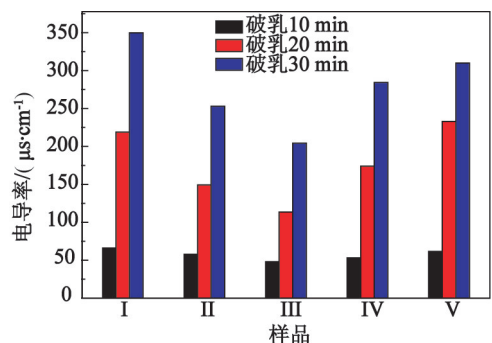
3.2 结果分析

利用上文实验所得较好的破乳剂及破乳条件来对模型乳状液进行破乳, 并测定破乳后的电导率以及黏度, 结果见图 5 ~ 图 6。由于基质有明显分层时, 无法测试其黏度, 图 6 中未列出结果。

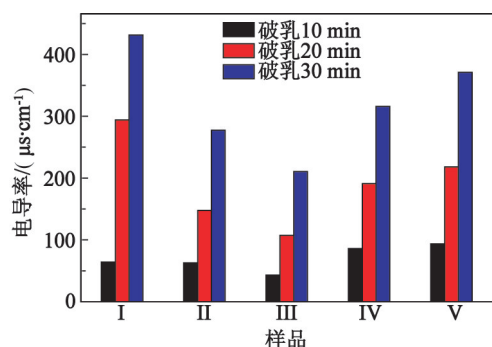
由图 5 ~ 图 6 相互对比来看, Tween 80、Op 10 与石油醚的破乳情况相差较大, 石油醚的破乳效果要好于 Tween 80、Op 10。石油醚根据“相似相溶”原理, 可以溶解油相材料, 破坏界面膜使得膜内部的小液滴渗透出来, 油水两相分离, 乳化炸药才得以破乳。Tween 80、Op 10 是水包油型的乳化剂, 该乳化剂分子吸附在乳胶基质的界面上, 破坏油包水的结构, 将膜内水释放出来并将原来的油包水结构变为水包油结构, 又因为原乳胶基质是高内相比, 并且在加热的情况下, 使得水包油结构很难长时间稳定存在, 由此才破乳, 油水分离。但是由于乳化剂的乳化能力有所不同, 所以在 Tween 80 与 Op 10 的破乳时, 实际上是与 PIBs 以及 Span 80 这些油包水型乳化剂乳化能力的较量, 不可避免仍有部分油包水结



(a) Tween 80



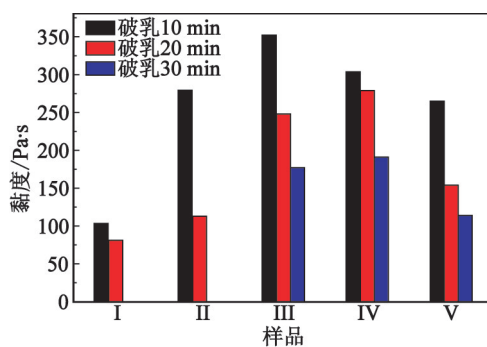
(b) Op 10



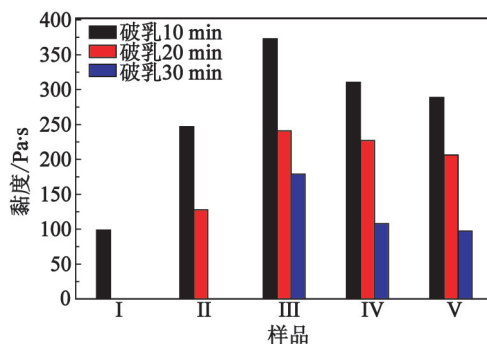
(c) 石油醚

图 5 不同破乳剂破乳后样品的电导率

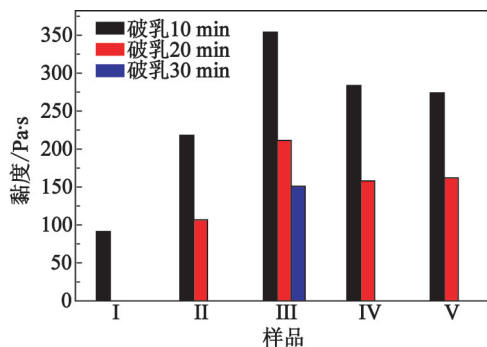
Fig. 5 Electrical conductivity of samples after demulsification by different demulsifiers



(a) Tween 80



(b) Op 10



(c) 石油醚

图 6 不同破乳剂破乳后样品的黏度

Fig. 6 Viscosity of samples after demulsification by different demulsifiers

构存在,这就使得用 Tween 80 与 Op 10 破乳时测得的电导率比用石油醚破乳时测得的电导率低。

破乳剂加入之后,随着时间的变化,乳胶基质的黏度也在不停地发生变化,并逐渐减小,说明乳胶体系中油包水结构破坏,水相渗出,减小了体系的黏度,体系中电导率也随着破乳时间逐渐增大,共同说明了基质的破乳情况。石油醚加入到乳胶基质中后,基质的黏度变化最大,30 min 后体系分层也最为明显,说明了石油醚的破乳效果最好,这与石油醚破乳时测定的电导率最大相辅相成,互相补充说明石油醚破乳的效果最好。

4 结论

1) 较佳的破乳条件:破乳温度在 80℃ 时,破乳剂 Tween 80 和 Op 10 的质量分数为 1%、石油醚为

2% 时破乳效果较好;破乳时间 Tween 80 为 20 min 较好,Op 10、石油醚为 30 min 最佳。

2) 以 Span 80、PIBs 以及二者的复配物作为乳化剂制备乳胶基质模型,通过测定体系破乳后的电导率以及体系的黏度变化,进一步验证了破乳剂的破乳效果。实验结果表明:石油醚的破乳效果要好于 Tween 80、Op 10,其破乳后基质的电导率及黏度变化最大。

参 考 文 献

- [1] 宋锦泉,熊代余,汪旭光. 不合格乳化炸药的回收处理[J]. 金属矿山, 2001(6): 20-22, 44.
Song Jinquan, Xiong Daiyu, Wang Xuguang. Recycle technology of unqualified emulsion explosives[J]. Metal Mine, 2001(6): 20-22, 44.
- [2] 王胜利,杨福军. 乳化铵油炸药不合格品处理方法的

- 探讨[J]. 爆破器材, 1999, 28(3): 15-16.
- [3] 许军英, 梁秀英, 赵玉芬. 废乳化炸药回收利用方法的探讨[J]. 爆破器材, 2001, 30(1): 11-13.
Xu Junying, Liang Xiuying, Zhao Yufen. Study on the method of recovery and utilization of waste emulsion explosive[J]. Explosive Materials, 2001, 30(1): 11-13.
- [4] 葛建敏. 乳化炸药不合格品的处理方法研究[J]. 爆破器材, 1995, 24(1): 12-14.
- [5] 毕焰, 王成禹. 废乳化炸药的回收处理[J]. 爆破器材, 1990, 19(5): 13-14.
- [6] 刘德全, 黄文尧, 郭子如. 不合格乳化炸药的轮碾机回收处理[J]. 煤矿爆破, 1999(4): 9-10.
- [7] 李仕洪, 肖师宇, 李建设, 等. 乳化炸药不合格品返工工艺的研究[J]. 爆破器材, 2013, 42(5): 31-34.
Li Shihong, Xiao Shiyu, Li Jianshe, et al. Research on the rework process of unqualified emulsion explosives [J]. Explosive Materials, 2013, 42(5): 31-34.
- [8] 成新法, 王丽琼. 过期变质乳化炸药回收利用研究[J]. 爆破器材, 1995, 24(5): 8-11, 34.
Cheng Xinfu, Wang Liqiong. Study of recovery and utilization of out-of-date and deteriorated emulsion explosives [J]. Explosive Materials, 1995, 24(5): 8-11, 34.
- [9] 陈丽梅, 程敏熙, 肖晓芳, 等. 盐溶液电导率与浓度和温度的关系测量[J]. 实验室研究与探索, 2010, 29(5): 39-42.
Chen Limei, Cheng Minxi, Xiao Xiaofang, et al. Measurement of the relationship between conductivity of salt solution and concentration and temperature[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2010, 29(5): 39-42.
- [10] 王进. 乳胶体系的稳定性及破乳方法研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.

Selection of Demulsifier and Demulsification Conditions for Waste Emulsion Explosive

SHEN Qingqing^①, ZHANG Xingming^②, SHI Yanmin^①

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of science and technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②China National Quality Supervision Testing Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Op 10, Tween 80, sodium dodecyl benzene sulfonate, Span 20 and petroleum ether were used in demulsification of emulsion explosive. Electrical conductivity and ammonium nitrate (AN) exhalation rate were used to represent the demulsification effect of demulsifiers. By analyzing the experimental phenomena of demulsification and determining the conductivity and exhalation rate of ammonium nitrate, the results show Op 10, Tween 80 and petroleum ether exhibit better demulsification effects and more easily controlled demulsification condition. This study provides reference for the industry processing of waste emulsion explosive in the future.

[KEY WORDS] emulsion explosive; demulsifier; demulsification conditions

第十六届中国科协年会第九分会场 “含能材料与绿色民爆产业发展”论坛胜利召开

第十六届中国科协年会第九分会场“含能材料及绿色民爆产业发展”论坛,由中国兵工学会、南京理工大学承办,联合承办单位有云南省国防科技工业局、中国兵器工业集团公司科技部、中国兵器工业第二〇四研究所、中国工程物理研究院化工材料研究所、北京理工大学火炸药研究院、北方特种能源集团有限公司、云南省民爆集团等。全国从事含能材料及民爆器材研究、设计、教学、生产、使用、安全评价、工程爆破和管理工作的广大科技人员积极投稿,论坛收到论文 150 篇。经行业专家评审,选出优秀论文 30 篇,70 余篇论文上报中国科协,进入第十六届中国科协年会电子版论文集。为方便广大读者的阅读和参考,中国兵工学会和南京理工大学还将收到的 150 篇论文编辑、印制了纸质版的《论文集》。

2014 年春夏交会之际,5 月 24—26 日,第十六届中国科协年会第九分会场“含能材料与绿色民爆产业发展”论坛,在美丽的春城昆明召开,这是一次火炸药和民用爆破技术领域的高端学术盛会,我国含能材料和民爆器材领域的专家们齐聚云安会都国际会议中心。参加本次会议的有我国从事兵器国防事业的院士老前辈,以及火炸药、火工品、民爆器材的学科带头人、行业首席等业内著名的专家教授,可以说此次会议是代表当今我国含能材料和民爆器材领域的最高水平的全国性学术会议。会议邀请了 15 位专家做了专题报告,包括院士 2 人、外籍专家 2 人、兵器首席科学家 1 人、前中国科协副主席 1 人、民爆上市公司董事长和总裁 2 人。国内专题报告专家来自中国科学院、中国工程物理研究院、有关高等院校、兵器行业研究所、民爆行业研究院和大型企业等。这次会议的举办将会给各位参会代表带来新的思路,将促进含能材料与民爆行业的技术发展和绿色化水平的提高。

(陆 明)