

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.06.009

乳化炸药稳定性及其破乳机理研究*

刘 杰^① 徐志祥^② 孔 煜^③

①安顺久联民爆有限责任公司(贵州安顺,561006)

②江苏大学能源与动力工程学院(江苏镇江,212000)

③贵州省经济和信息化委员会安全生产与民爆器材管理处(贵州贵阳,550001)

[摘 要] 为研究乳化炸药储存稳定性及其破乳机理,通过乳胶基质储存试验,采用显微照相法观测乳化炸药储存过程中乳状液的变化,采用甲醛还原法测定乳胶基质析晶量随时间的变化,并对硝酸铵的结晶进行理论分析。结果表明,乳化剂是影响乳化炸药储存稳定性的关键因素,提出了炸药乳状液破乳机理;析晶量随时间的关系也表明乳化剂是影响乳胶基质存储稳定性的重要因素。认为使用高分子乳化剂增强油膜厚度和抑制硝酸铵析晶是提高乳化炸药稳定性的有效方法,同时将研究结果与工业生产实际相结合,对得到的结论进行了检验。通过本文的研究,达到了深入认识影响乳化炸药储存稳定性的因素以及破乳机理的目的。

[关键词] 乳化炸药;硝酸铵;储存稳定性;破乳;析晶

[分类号] TD235.2+1

引言

乳化炸药具有相对钝感、爆炸性能优越的特性,在世界范围内得到了广泛的应用^[1]。由于乳化炸药是一类水相以硝酸铵(AN)为主要氧化剂的特殊乳状液,硝酸铵的结晶温度梯度较大,所以乳化炸药储存稳定性和普通乳状液有显著差别,硝酸铵结晶特性对炸药乳液稳定性有着重要的影响。

随着乳化炸药生产工艺技术的迅速发展,人们已经意识到乳化剂与水相电解质之间的相互作用^[2-5],这种相互作用显著影响乳状液的稳定性,但是关于其原因尚不清楚。目前关于乳化炸药储存稳定性及其破乳方面的研究相对较少。文献[6]认为老化是乳状液破乳的根本原因,但是影响老化的原因并没有交代。文献[7]认为乳化炸药的破乳是乳化炸药中的硝酸铵结晶后刺破油膜形成的破乳,但是关于破乳机理研究得并不深入。本文通过显微照相方法观测乳化炸药储存过程中乳状液的变化,以及通过测试储存过程中硝酸铵的析晶量,分析乳状液储存稳定性的差异,提出影响乳状液储存稳定性因素,并通过工业化生产实际检验其正确与否。

1 试验

1.1 硝酸铵样品制备

硝酸铵,工业级,70℃烘48h;Span80,化学纯;

PIBSA(聚异丁烯马来酸酐衍生物)乳化剂为自制。油相为0#柴油。

1.2 乳胶基质的制备

乳胶基质配方为(质量分数):硝酸铵76%,水17%,油相材料7%。其中,油相材料中乳化剂质量分数为2%。将水相加热到80℃后,缓慢加入到油相中,油相的保温温度为50℃,水相完全加入后,快速搅拌3min后停止。

1.3 显微照相

Nikon eclipse 55i 型电子显微镜,放大400倍。

1.4 黏度测试

Brookfield 黏度仪,DR-II + Pro 4号转子,常温下测试,转速50r/min。

2 结果与讨论

2.1 乳化炸药储存稳定性

乳化时间、搅拌速度机械作功等因素对乳状液的储存稳定性影响,已进行了比较深入的分析和研究。本文主要从配方角度分析乳化炸药的储存稳定性。因为乳化剂对于乳化炸药的储存稳定性有很重要的影响^[8-10],所以首先从乳化剂的影响进行了研究,见表1。其中,PIBSA为聚异丁烯马来酸酐与单乙醇胺反应产物。

从表1可以看出,乳化剂对于乳胶基质的储存

* 收稿日期:2015-03-12

作者简介:刘杰(1971~),男,高级工程师,主要从事工业炸药技术管理与研究工作。E-mail:liuj19711976@126.com

通信作者:徐志祥(1983~),男,讲师,主要从事工业炸药配方及安全性研究。E-mail:xzx820708@163.com

表 1 不同乳化剂的基质储存稳定性及黏度

Tab.1 Storage stability and viscosity of emulsion matrix with different surfactants

乳化剂	一个月	两个月	三个月	基质黏度/ (Pa·s)
PIBSA	无变化	无变化	无变化	18.20
Span80	有晶体析出	有大量晶体析出	有大量晶体析出	16.44

稳定性有显著的影响。为了阻止絮凝,乳化剂应有足够有效的液滴之间排斥力,排斥力取决于乳化剂的界面浓度,同时也与分子结构有关。乳化剂本身的化学结构特性和形成稳定油包水乳液的浓度,限制了乳状液液滴的聚集,乳化剂吸附在油水界面,降低了界面张力,提供有效的液滴界面排斥力,因此,能阻止液滴絮凝。由于 Span80 的极性基团主要是酯键、醚键和羟基,如果质量控制不好,可能羟基数量很少;而高分子乳化剂含有羧基、羟基和酯键等,所以极性基团多,而且极性 强。因此,高分子乳化剂相比 Span80 而言,一方面有较强的活性基团可以与硝酸铵水溶液形成强大的相互作用;另一方面大分子的亲油基团的存在增强了液滴之间排斥力,并且增强了乳胶基质的黏度,改变了流变学性质,所以提高了乳状液的储存稳定性。从表 1 可以看出,采用含高分子乳化剂的油相制备的乳胶基质的黏度显著高于含 Span80 制备的乳胶基质的黏度,乳胶基质稳定性也显著高于 Span80 制备的乳胶基质,与分析一致,所以高分子乳化剂能提高乳化炸药基质的储存稳定性。

另一方面乳胶基质内相配方的调整也是提高乳化炸药储存稳定性的重要方法。在乳化炸药生产中,某些配方会加入尿素,为了分析尿素对乳胶基质储存稳定性影响,通过试验进行了分析。为了便于用电子显微镜照相取得油包水结构图像以及硝酸铵破乳后油包水结构破坏图像,选择高含水的现场混装乳胶基质作为研究对象。配方为(质量分数):硝酸铵 74%,尿素 2%,水 17%,油相 5%,乳化剂 2%,测试结果见表 2。

从表2可以看出,尿素的存在显著提高了乳胶基质的储存稳定性。在相同乳化剂条件下,尿素的存在抑制了硝酸铵的结晶,使得硝酸铵晶体很难刺破油膜造成乳状液破乳^[7],从而提高乳胶基质储存稳定性。另一方面,硝酸铵的极性基团(硝基与氨基)与尿素和乳化剂之间弱的氢键作用,增强了液滴之间的排斥力,因此促进了乳胶基质的储存稳

表 2 添加尿素的基质储存稳定性及黏度

Tab.2 Storage stability and viscosity of emulsion matrix with or without urea

无机盐	一个月	两个月	三个月	基质黏度/ (Pa·s)
AN	无变化	有晶体析出	有大量晶体析出	19.20
AN + 尿素	无变化	无变化	无变化	17.63

定性。
综上所述,乳化炸药基质的稳定性除了与外相的乳化剂密切相关外,还与乳胶基质内相的氧化剂盐有很大关系。

2.2 乳化炸药破乳机理

由于乳化炸药为硝酸铵水溶液在乳化剂作用下形成的乳状液,所以破乳机理不一定与其他乳状液相似。为了分析乳化基质的破乳过程,通过显微镜观察乳胶基质在不同时期内的状态,分析乳胶基质的破乳过程。选择将乳胶基质在低温下储存,储存温度为 -10℃,测试时升温至室温。图 1 为相同乳化剂条件下电子显微镜观察的乳胶基质破乳图片。

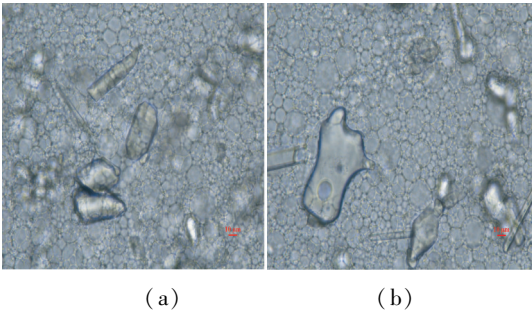


图 1 乳胶基质破乳电子显微镜

Fig.1 SEM of demulsion of emulsion matrix

图 1 为储存时间达到 1 个月的乳胶基质样品在不同位置取样得到的电子显微图,结果说明此时乳胶基质已破坏,图 1(a)能清晰地观察到硝酸铵晶体的存在,但是图 1(b)也说明乳胶基质不是整体遭到破坏,而是部分乳胶基质先遭到破坏,其他乳胶基质仍然完好。乳胶基质的破乳为硝酸铵析晶后刺破周边液滴的油膜,导致周边硝酸铵氧化剂迅速析晶,周边成片硝酸铵晶体析出,加速了乳胶基质的破乳,观察结果与文献[7]一致。另一方面也说明,硝酸铵晶体的存在并不意味着乳胶基质所有的液滴都已发生破乳,在某一阶段,乳液和晶体共存。

从图2可以看出,随着储存时间的延长,乳胶液滴半径在慢慢地变大。同时图2中也能看到大的乳胶液滴周边聚结了很多小的液滴,小液滴聚结在

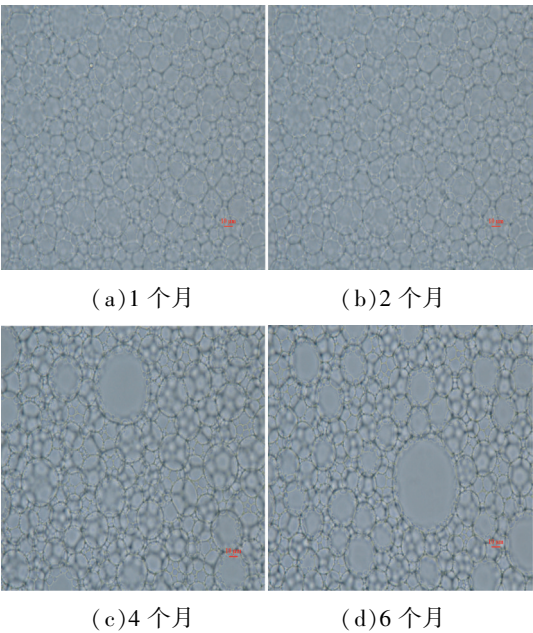
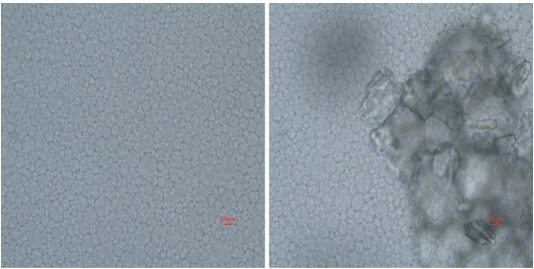


图 2 乳胶基质储存期间电子显微图

Fig.2 SEM of emulsion matrix in different storage period

大液滴周边,促使大的液滴不断地长大。这是因为当硝酸铵过饱和水溶液中的晶体未刺破液滴的油膜时,小液滴就不断地聚集在大液滴周边,导致大液滴不断地长大。一旦硝酸铵晶体刺破油膜时,硝酸铵水溶液瞬间结晶成硝酸铵晶体,并刺破周边的油膜,导致乳胶基质迅速成片地结晶。文献[11]的观察结果也发现乳胶液滴有一个不断长大的过程。

试验过程中同时也发现,并非所有的乳胶液滴都存在聚结过程,在试验中观察 Span80 乳胶液滴时,就发现显著的差异。图 3 为 Span80 乳化剂的乳胶基质。



(a) 刚制备 (b) 制备一周

图 3 Span80 乳化剂的乳胶基质

Fig.3 Emulsion matrix with Span80

从图 3(b) 可以看出,乳胶基质的大小基本一致,但是已有明显的硝酸铵晶体析出,说明此时乳胶液滴并无聚结过程,也看不出小液滴聚结在大液滴周边的情况,大液滴还没有来得及形成,硝酸铵晶体已经刺破液滴的油膜形成结晶,并造成周边的油膜一起被破坏,导致乳胶基质破乳。

乳胶基质的破乳机理可以理解为乳化剂一定时,且乳化剂浓度满足乳状液稳定最低要求时,乳胶液滴存在一个聚结过程,但是并无其他分离、沉淀等过程,一旦硝酸铵晶体刺破油膜时,硝酸铵晶体迅速结晶,导致乳胶液滴成片结晶,造成乳胶液滴破乳。当乳化剂的液滴排斥力较小时,聚结过程也不一定存在,一旦过饱和溶液中有硝酸铵晶体析出,并刺破油膜时,硝酸铵过饱和溶液中的硝酸铵迅速结晶,并刺破周边油膜,导致乳胶液滴成片结晶,造成乳胶液滴破乳。

2.3 乳化炸药硝酸铵析晶量与时间关系

为了更进一步分析不同乳化剂对炸药乳液储存稳定性关系,采用甲醛还原法测试了乳胶基质硝酸铵析晶量与时间的关系。为了加快硝酸铵析晶破乳,选择在低温下储存,储存温度为 -30℃,选择不同时间测试硝酸铵的析晶量,测试结果见图 4 和表 3。可以看出,采用 Span80 乳化剂制成的乳胶基质,其稳定性比高分子乳化剂制成的乳胶基质稳定性要差,说明 Span80 与硝酸铵水溶液之间的相互作用比高分子乳化剂差。测试结果也说明乳化剂的性质对于乳状液的稳定性有着至关重要的影响。

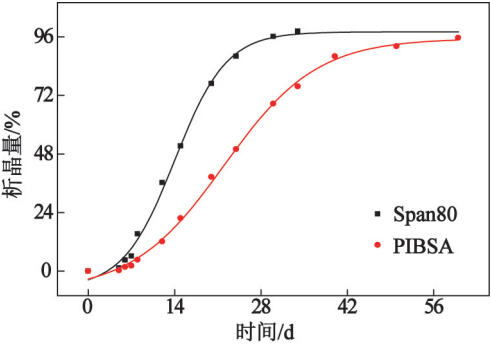


图 4 乳胶基质硝酸铵析晶量与储存时间关系

Fig.4 Relationship between crystallization of ammonium nitrate and storage time

表 3 乳胶基质硝酸铵析晶量与储存时间关系

Tab.3 Relationship between storage crystallization of ammonium nitrate and storage time

时间/d	0	5	6	7
Span80/%	0	1.270	4.532	6.208
PIBSA/%	0	0.324	1.683	2.179
8	12	15	20	24
15.262	36.273	51.273	76.854	87.973
4.641	12.182	21.657	38.593	49.954
30	34	40	50	60
96.125	98.265	—	—	—
68.583	75.682	87.963	92.127	95.587

2.4 影响乳化炸药破乳的因素

目前普遍认为,乳化剂在乳状液乳化过程中降低界面张力,降低拉普拉斯压力并降低乳胶液滴分散力,阻止新形成的液滴聚结^[12-14]。前文研究发现,虽然 Span80 乳化剂表面张力低于高分子乳化剂,但是形成的乳胶液滴并不稳定。因此,对于同一种乳化剂而言,在相同浓度时乳化炸药储存稳定性与内相硝酸铵结晶程度有着密切的联系。

乳胶液滴水相为过饱和的硝酸铵溶液,硝酸铵溶液要想形成晶体,只有硝酸铵晶核的半径大于 r^* 时,晶核才能进一步生长成核和晶体^[15],其中 r^* 为:

$$r^* = \frac{2r_{32}\Omega}{kT\ln S}。$$

(1)

式中: r_{32} 为表面能, mJ/m^2 ; Ω 为每个生长单元的体积, m^3 ; S 为饱和度, %; k 为波尔兹曼常数; T 为温度, K。

在一定的温度条件下,式(1)中, k 、 T 是一定的,表面能与表面张力有直接的联系, Ω 也是一定的,所以硝酸铵的饱和度对硝酸铵成核和析晶有重要影响。当乳胶液滴配方中加入了尿素时,尿素的存在降低了硝酸铵的析晶点,改变了硝酸铵的饱和度,抑制了硝酸铵成核和结晶,所以在相同条件下含有尿素的乳化炸药配方储存稳定性好。当乳胶液滴从高温向低温条件转变时,硝酸铵溶质未变,但溶解度随温度降低而下降,所以硝酸铵更容易成核结晶,容易刺破油膜,从而导致乳胶基质破乳,所以低温条件下乳胶基质储存稳定性差。

从以上分析可以看出,在一定的条件下,降低硝酸铵过饱和度也是提高乳化炸药储存稳定性的有效方法。在乳化炸药生产过程中,影响乳化炸药储存稳定性和破乳的关键因素是乳化剂的选择,合适的乳化剂能显著地提高乳化剂和硝酸铵水溶液的相互作用;增强油膜厚度,抑制硝酸铵晶体刺破油膜。同时合适的配方设计也很重要。

综上所述,影响乳状液储存稳定性关键因素是乳化剂和硝酸铵结晶。为了提高乳胶基质储存稳定性,必须选择合适的乳化剂和合适的硝酸铵浓度。

2.5 乳化炸药产品储存稳定性

上文分析了油包水型乳化炸药特殊乳液的液滴稳定性机理,由于现场混装乳化炸药和包装型乳化炸药都为油包水型乳状液,所以该结果可以用于包装型乳化炸药。在包装型乳化炸药实际生产过程中,乳化炸药产品时常会出现储存期内爆炸性能衰减,达不到 GB18095—2000《乳化炸药》的要求。为了对上文的理论进行验证,在生产条件下,通过调整水油质量比和油相中乳化剂含量验证了储存稳定性试验结论。验证结果见表 4。

从表 4 可以看出,当油相比例较小,且油相中乳化剂含量较低时,乳化炸药产品储存稳定性很差,储存至第 3 个月时,产品出现拒爆。在提高油相比例或油相中乳化剂含量时,乳化炸药产品储存稳定性明显改善,在乳化剂质量相同的情况下,提高油相比例生产的产品的储存期性能相对稳定。说明乳化剂在乳胶基质储存过程中起着关键的作用,同时由于目前国内 Span80 乳化剂的质量相对较差,所以适当提高乳化剂比例可以提高乳化剂液滴间排斥力,从而提高乳化炸药储存稳定性。稍微提高油相含量,可以增加液滴的油膜强度,可以提高乳化炸药的储存稳定性。

3 结论

通过对乳化炸药储存稳定性和破乳机理进行分析,得到结论如下:

- 1) 乳化剂是影响乳化炸药储存稳定性的关键因素;在乳化剂一定的条件下,乳胶基质内相的硝酸铵浓度是影响乳化炸药储存稳定性的重要因素。
- 2) 乳化炸药破乳机理为:当乳化剂浓度较低或者排斥力较小时,液滴中硝酸铵迅速结晶后刺破周围油膜形成大片硝酸铵结晶,导致破乳。当乳化剂浓度较高或者排斥力较大时,乳胶液滴存在聚结过程,液滴有一个不断增大的过程,但是并不存在其他破乳现象。
- 3) 实际生产条件下,可以通过提高油相比例或增加油相中乳化剂含量的办法显著改善产品储存期性能。

表 4 不同水油比和不同乳化剂含量的油相生产的乳化炸药储存期性能

Tab. 4 Explosion performance of emulsion explosives at different storage times with different formation

水油 质量比	Span80/ %	生产当天		1 个月		2 个月		3 个月		4 个月		6 个月	
		爆速/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	猛度/ mm	爆速/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	猛度/ mm	爆速/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	猛度/ mm	爆速/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	猛度/ mm	爆速/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	猛度/ mm	爆速/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	猛度/ mm
93.8 : 6.2	2.0	4 700	15.7	4 200	14.5	3 400	12.7	拒爆	—	—	—	—	—
93.5 : 6.5	2.0	4 900	18.4	5 200	18.6	5 100	18.2	4 800	17.7	4 900	17.6	4 700	17.5
93.8 : 6.2	2.5	4 700	17.5	4 800	16.7	4 600	16.4	4 400	16.5	4 300	16.1	4 100	15.7

参 考 文 献

- [1] MAHADEVAN E G. Ammonium nitrate explosives for civil applications: slurries, emulsions and ammonium nitrate fuel oils [M]. John Wiley & Sons, 2013.
- [2] EXEROWA D, GOTCHEV G, KOLAROV T, et al. Interaction forces in thin liquid films stabilized by hydrophobically modified inulin polymeric surfactant 2. Emulsion films[J]. *Langmuir*, 2007, 23(4):1711-1715.
- [3] TIKHONOV A M, PATEL H, GARDE S, et al. Tail ordering due to headgroup hydrogen bonding interactions in surfactant monolayers at the water-oil interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(39): 19093-19096.
- [4] MAHESHWARI R, DHATHATHREYAN A. Investigation of surface properties of amino acids: polarity scale for amino acids as a means to predict surface exposed residues in films of proteins [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277(1):79-83.
- [5] CHATTOPADHYAY A K, GHAIHA L, OH S G, et al, Salt effects on monolayers and their contribution to surface viscosity[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(15):6509-6513.
- [6] MASALOVA I, MALKIN A Y. A new mechanism of aging of highly concentrated emulsions; correlation between crystallization and plasticity[J]. *Colloid Journal*, 2007, 69(2):198-202.
- [7] MASALOVA I, MALKIN A Y, FERG E, et al. Evolution of rheological properties of highly concentrated emulsions with aging—Emulsion-to-suspension transition[J]. *Journal of Rheology*(1978-present), 2006, 50(4):435-451.
- [8] MASALOVA I, FOUDAZI R, MALKIN A Y. The rheology of highly concentrated emulsions stabilized with different surfactants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 375(1):76-86.
- [9] TSHILUMBU N N, FERG E E, MASALOVA I. Instability of highly concentrated emulsions with oversaturated dispersed phase. Role of a Surfactant1[J]. *Colloid Journal*, 2010, 72(4):569-573.
- [10] MUDEME S, MASALOVA I, HALDENWANG R. Kinetics of emulsification and rheological properties of highly concentrated explosive emulsions [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2010, 49(5):468-475.
- [11] GANGULY S, MOHAN V K, BHASU V C J, et al. Surfactant-electrolyte interactions in concentrated water-in-oil emulsions: FT-IR spectroscopic and low-temperature differential scanning calorimetric studies [J]. *Colloid and Surfaces*, 1992, 65(4):243-256.
- [12] TADROS T F. Emulsion science and technology: a general introduction[M]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [13] TADROS T F. Emulsion formation and stability[M]. First Edition. John Wiley & Sons, 2013.
- [14] 唐睿康. 表面能与晶体生长/溶解动力学研究的新动向[J]. *化学进展*, 2005, 17(2):368-376.
- TANG R K. Progress in the studies of interfacial energy and kinetics of crystal growth/dissolution[J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17(2):368-376.

Storage Stability and Demulsion Mechanism of Emulsion Explosives

LIU Jie^①, XU Zhixiang^②, KONG Yu^③^①Anshun Jiulian Industrial Explosive Co., Ltd. (Guizhou Anshun, 561006)^②School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University (Jiangsu Zhenjiang, 212013)^③Production Safety & Civil Explosive Materials Administrative Office, Economic & Information Commission of Guizhou Province (Guizhou Guiyang, 550001)

[ABSTRACT] In order to investigate the storage stability and demulsion mechanism of emulsion explosives (EE), stability experiments of EE were carried out, micrograph was used to observe the changes of emulsion droplets, and crystallization process of ammonium nitrate (AN) with time were also tested and analyzed. The results show that surfactant is a key factor to affect the storage stability of EE, which is also confirmed by the relationship of crystallization and time. The demulsion mechanism of EE was proposed. Enhancement of oil film strength with PIBSA surfactant and inhibition crystallization of AN are the fundamental means to increase the storage stability of EE. The experiment results were also analyzed by production of EE. The research have significant implication in the understanding of storage stability and breaking mechanism of EE.

[KEY WORDS] emulsion explosives; ammonium nitrate; storage stability; demulsion; crystallization