

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.05.008

废弃动植物油脂在乳化炸药油相中的应用研究^{*}

吴彩洪

福建海峡科化股份有限公司(福建永安,366034)

[摘 要] 本文研究了一种用于乳化炸药的专用复合脂,是以废弃动植物油脂(地沟油及煎炸老油)为主要原料,经过一定的物理工艺处理,辅之以高热值并具有催化活性的材料对其改性制备而得。其物理性能指标为:针入度(0.1 mm)58,运动黏度 7.38 mm²/s,含油量(质量分数)30.2%,滴熔点 56 ℃,用其制备的乳化炸药的爆速为 4 980 m/s,殉爆距离为 5 cm,猛度为 18.5 mm,且成本低、理化性能合适,能够满足乳化炸药爆炸性能的同时,使我国问题繁多的“地沟油”得到了资源化利用,具有良好的经济及社会效益。

[关键词] 乳化炸药;复合蜡;理化性能;废弃动植物油脂;爆炸性能

[分类号] 235.2⁺¹

引言

乳化炸药因其较低的机械感度、热感度、火焰感度以及良好的爆炸性能、抗水性、低污染等特点,目前已成为我国工业炸药的主要产品。作为乳化炸药可燃剂的油相材料是乳化炸药 W/O 型乳状液的连续相,它赋予了乳化炸药良好的抗水性能、适宜的流变性及其外观状态,其质量和性能关系到乳化炸药的爆炸性能和贮存稳定性,因此,油相材料是乳化炸药关键组分之一^[1-2]。本文所研究的废弃动植物油脂与乳化炸药通常所用的石油复合蜡具有相近的热值,具备作为工业炸药还原剂、可燃剂的能量基础,且具备较好的乳化性能及防水性能,可针对乳化炸药可燃剂的要求^[3],将其改性成为乳化炸药复合蜡,通过配方的改善,调节制备出同乳化炸药复合蜡具有相近滴熔点、针入度、运动黏度及含油量的乳化炸药新型复合蜡,形成可再生资源,符合行业发展方向,减少民爆行业对石油产品的依赖性,并可持续发展,具有巨大的经济效益和社会效益。

1 试验

1.1 试验材料与仪器

材料:硝酸铵(工业级),硝酸钠(工业级),Span 80(工业级),地沟毛油及煎炸老油(自制,经过滤除杂、高温真空除水除味),减三线蜡下油(工业级),微晶蜡(工业级),聚乙烯(工业级)。

仪器:FM-I 型乳化机,DV-I 爆速测定仪,日立 S-2150 型扫描电子显微镜。

1.2 乳化炸药新型复合蜡的制备

将按比例称量的地沟毛油、煎炸老油、减三线蜡下油、微晶蜡加热到熔化,继续升温到 120 ℃,在低速下恒温搅拌 60 min,冷却到常温制得产品。

1.3 乳化炸药新型复合蜡物理性能测定

乳化炸药新型复合蜡性能测定^[4]:按 GB/T3554—2008 测定乳化炸药新型复合蜡的含油量;按 GB/T4985—1998 测定乳化炸药新型复合蜡的针入度;按 GB/T265—1988 测定乳化炸药新型复合蜡的运动黏度;按 GB/T8026—1987 测定乳化炸药新型复合蜡的滴熔点。

1.4 乳化炸药制备^[5]

以质量分数计。将 75.5% 的硝酸铵、8.0% 的硝酸钠及 10.0% 的水混合,于 90 ~ 100 ℃ 下加热溶解,形成水相,保温待用。将 4.3% 的乳化炸药新型复合蜡加热熔化后,加入 2.2% 的 Span 80 乳化剂混熔搅拌均匀,温度控制在 90 ~ 100 ℃。将溶好保温的水相溶液缓慢、匀速地加入油相中,开启乳化机搅拌,开始时转速为 600 r/min,25 s 后转速升至 1 200 r/min,继续搅拌 3 min,形成乳胶基质,冷却至 50 ~ 55 ℃,加入 0.25% 化学敏化剂(外加),搅拌均匀,即为乳化炸药。

2 结果与讨论

根据馏程、针入度及含油量等参数确定了调合组分为地沟毛油、煎炸老油、减三线蜡下油、微晶蜡,通过探索试验,得出初始配方中各种原料的适宜配

* 收稿日期:2015-05-07

基金项目:福建省 2013 年科技成果转化和产业化项目,战略性新兴产业项目。

作者简介:吴彩洪(1968~),男,在职硕士研究生,主要从事民用爆破器材技术管理与研究工作。E-mail:weh@hxkh.com

比范围(质量分数)为:地沟毛油 25%、煎炸老油 35%、减三线蜡下油 20%、微晶蜡 20%,在确定初始配方的基础上,又分别考察了各组分含量的变化对产品质量的影响。

2.1 地沟毛油含量的影响

保持煎炸老油、减三线蜡下油、微晶蜡用量不变,改变地沟毛油用量,性能影响见表 1。

表 1 地沟毛油含量对新型复合蜡性能的影响

Tab. 1 Effect of waste oil content on performances of the new compound wax

地沟毛油含量 (质量分数)/%	25	28	30	32
针入度(25℃,0.1 mm)	69.7	72.9	74.3	78.5
滴熔点/℃	54.9	54.5	54.3	53.9
含油量 (质量分数)/%	27.82	30.25	33.01	35.28
运动黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	6.31	6.24	6.19	6.01

从表 1 可见,随着地沟毛油含量的增加,新型复合蜡的针入度上升较快(变软),滴熔点稍许降低,但基本影响不大,含油量规律增长,运动黏度降低缓慢;适当增大地沟毛油用量,有利于提高新型复合蜡的含油量,利于乳化,当用量为 30%(质量分数)时,含油量为 33.01%(质量分数),此范围的含油量较适于乳化,此时滴熔点为 54.3℃,基本符合要求,但针入度(0.1 mm)74.3 偏大,运动黏度 6.19 mm²/s 偏小,应继续调和以确定其他原料的含量。

2.2 煎炸老油含量的影响

保持地沟毛油、减三线蜡下油、微晶蜡用量不变,改变煎炸老油用量,性能影响见表 2。

表 2 煎炸老油含量对新型复合蜡性能的影响

Tab. 2 Effect of fried waste oil content on performances of the new compound wax

煎炸老油含量 (质量分数)/%	28	30	32	35
针入度(25℃,0.1 mm)	68.6	68.9	69.2	69.7
滴熔点/℃	53.9	54.3	54.6	54.9
含油量 (质量分数)/%	31.97	30.40	29.58	27.82
运动黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	6.18	6.23	6.28	6.31

从表 2 可见,随着煎炸老油含量的增加,新型复合蜡的针入度、运动黏度、滴熔点略有增加,含油量降低缓慢,但都基本影响不大;煎炸老油熔点为 43.1℃,适当加入一定量的煎炸老油,有利于提高

新型复合蜡的滴熔点,利于乳化膜强度的增加,当用量(质量分数)为 30% 时,含油量(质量分数)为 30.40%,此范围的含油量也较适于乳化,此时滴熔点为 54.3℃,基本符合要求,但针入度(0.1 m)68.9 偏大,运动黏度 6.23 mm²/s 偏小,应继续调节配方以改善针入度及运动黏度指标。

2.3 减三线蜡下油含量的影响

保持地沟毛油、煎炸老油、微晶蜡用量不变,改变减三线蜡下油用量,性能影响见表 3。

表 3 减三线蜡下油含量对新型复合蜡性能的影响

Tab. 3 Effect of third vacuum dewaxing distillate content on performances of the new compound wax

减三线蜡下油含量 (质量分数)/%	15	20	25	30
针入度(25℃,0.1 mm)	67.9	68.4	68.8	69.1
滴熔点/℃	54.0	54.2	54.5	54.9
含油量 (质量分数)/%	31.21	30.70	30.57	30.16
运动黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	6.20	6.31	6.42	6.61

从表 3 可见,随着减三线蜡下油含量的增加,新型复合蜡的针入度、运动黏度、滴熔点略有增加,含油量降低缓慢,但基本影响不大;减三线蜡下油为溶剂脱蜡生产润滑油基础油的副产物,熔点为 54.9℃,含油量为 29.8%(质量分数),适当加入一定量的减三线蜡下油,有利于提高新型复合蜡的滴熔点,利于乳化膜强度的增加,当用量(质量分数)为 25% 时,含油量(质量分数)为 30.57%,此范围的含油量也较适于乳化,此时滴熔点为 54.5℃,基本符合要求,但针入度(0.1 mm)68.8 偏大,运动黏度 6.42 mm²/s 偏小,应继续调节配方以改善针入度及运动黏度指标。

2.4 微晶蜡含量的影响

保持地沟毛油、煎炸老油、减三线蜡下油用量不变,改变微晶蜡用量,性能影响见表 4。

从表 4 可见,随着微晶蜡含量的增加,新型复合蜡的运动黏度、滴熔点增加,含油量降低;微晶蜡是一种近似微晶性质的精制合成蜡,具有光泽好、熔点高、色泽浅的特点,其结构紧密,坚而滑润,能与各种天然油脂互溶,并能提高其低度蜡的熔点,改进粗性蜡的性能^[6]。熔点为 60.5℃,运动黏度(99℃)为 9.2~25.0 mm²/s,适当加入一定量的微晶蜡,有利于提高新型复合蜡的滴熔点,利于乳化膜强度的增加,当用量(质量分数)为 15% 时,含油量(质量分

表 4 微晶蜡含量对新型复合蜡性能的影响

Tab.4 Effect of f microcrystal wax content on performances of the new compound wax

微晶蜡含量 (质量分数)/%	5	10	15	20
针入度(25℃,0.1 mm)	69.9	68.6	68.2	68.1
滴熔点/℃	52.8	53.4	54.2	54.9
含油量 (质量分数)/%	31.02	30.66	30.14	30.01
运动黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	6.22	6.31	6.62	6.71

数)为 30.14%,此范围的含油量适于乳化,此时滴熔点为 54.2℃,基本符合要求,针入度略有降低,运动黏度略有增高,为 6.62 mm²/s,仍然偏小,应继续调节配方以改善针入度及运动黏度指标。

2.5 配方的完善及确定

综上研究,确定乳化炸药新型复合蜡的初步配方(质量分数)为:地沟毛油 30%、煎炸老油 30%、减三线蜡下油 25%、微晶蜡 15%。此配方调和出的新型复合蜡具有如下性能范围:针入度(0.1 mm)68~69,滴熔点 54~55℃,含油量(质量分数)30~31%,运动黏度 6.3~6.7 mm²/s。从几项性能分析,作为乳化炸药专用复合蜡,其针入度略微偏高,运动黏度偏小。此外,配方中的地沟毛油及煎炸老油,含有一定量的不饱和脂肪酸,在生产、储存、使用过程中易氧化变质,需在配方中采取适当措施予以克服。

采用在配方中添加聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、石油树脂、乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物的一种或几种混合物。聚乙烯是一种乙炔基的直链状聚合物,相对分子质量为 5 000~20 000 的聚乙烯效果较为理想,可提高油脂的硬度、滴点及密封强度,降低油脂的锥入度,提高油脂的黏度,从而改善乳化炸药的外观状态,增强乳化炸药的弹塑性^[7]。用量一般不超过 5%。

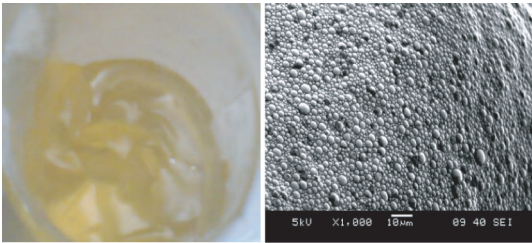
采用在配方中添加抗氧化剂包括丁基羟基茴香醚(BHA)、四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(1010)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、2,4,6-三叔丁基苯酚(246)、三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯(168)的一种或几种混合物^[8]。当其在油脂中少量存在时,可延缓或抑制油脂氧化过程的进行,从而阻止油脂的酸败或老化,实际使用经常为几种抗氧化剂的复合,以利用各种助剂之长,配合使用,产生协同效应,考虑性能及成本间平衡,一般用量(质量分数)不超过 0.5%。

经过大量试验研究确定的乳化炸药新型复合蜡配方为(质量分数):地沟毛油 25%,煎炸老油 30%,减三线蜡下油 25%,微晶蜡 15%,聚合物 4.5%,抗氧化剂 0.5%。

按上述配方制备的乳化炸药新型复合蜡的含油量、针入度、运动黏度和滴熔点的性能测定结果为:针入度(0.1 mm)58,运动黏度 7.38 mm²/s,含油量(质量分数)30.2%,滴熔点 56℃。

2.6 新型复合蜡制备乳化炸药性能研究

以新型复合蜡制得的乳胶基质 SEM 见图 1。



(a) 乳胶基质照片 (b) 乳胶基质SEM

图 1 新型复合蜡乳胶基质照片及 SEM

Fig.1 Picture and SEM of emulsion matrix prepared by the new compound wax

从扫描电镜图可知,用乳化炸药新型复合蜡制得的乳化基质在扫描电子显微镜下为细小球状颗粒,即为新型乳化炸药的 W/O 粒子。颗粒分布均匀,基本符合正态分布^[9],粒径大多分布在 1.0~2.0 μm。由于在乳化炸药中,无机氧化剂盐水溶液(分散相)液滴越小,表面积急剧增大,界面自由能也必然增加,从而影响氧化剂盐的晶析↔溶解平衡,阻止结晶的形成。因为当粒子变小时,表面积对粒子体积比,即界面能对结晶核内能的比增大,溶解状态稳定,从而使乳化基质稳定^[10]。由此也说明新型复合蜡得的乳化炸药具有良好的储存稳定性。

将 3 种乳化炸药专用蜡制备的乳化炸药分别测定性能如表 5。

通过 3 种乳化炸药爆炸性能来看,以废弃动植物油脂制备的乳化炸药新型复合蜡同石油蜡制成的乳化炸药都符合 GB18095—2000《乳化炸药》的要求,可作为乳化炸药理想的连续相。

3 结论

1) 所研制的以废弃动植物油脂为主制备的乳化炸药新型复合蜡的基本配方(质量分数)为:地沟毛油 25%,煎炸老油 30%,减三线蜡下油 25%,微晶蜡 15%,聚合物 4.5%,抗氧化剂 0.5%;其理化性能为:针入度(0.1 mm)58,运动黏度 7.38 mm²/s,含油量(质量分数)30.2%,滴熔点 56℃。

2) 以乳化炸药新型复合蜡制备的乳化炸药,具

表 5 3 种乳化炸药性能比较
Tab.5 Performance comparison of
three emulsion explosives

油样	新型 复合蜡	广东茂名 复合蜡	河南南阳 复合蜡
外观	弹塑态	胶态、较硬	胶态、较硬
装药密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.15 ~ 1.20	1.15 ~ 1.20	1.15 ~ 1.20
殉爆距离/cm	5	5	5
爆速/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	4 980	5 020	4 965
猛度/mm	18.5	18.8	18.5
高低温循环次数	12	12	12

有良好的爆炸性能,符合 GB18095—2000《乳化炸药》的要求。

3)以废弃动植物油脂制备乳化炸药专用蜡,一定程度上减少了民爆行业对石油产品的依赖性,使问题繁多的“地沟油”得到了资源化利用,具有良好的经济及社会效益。

参 考 文 献

[1] 吕春绪,等. 工业炸药理论[M]. 北京:兵器工业出版社,2003.

[2] 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, Lü Quanhai, Hu Jingna, et al. Study on vegetable compound wax for emulsion explosive [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2008, 39(5): 59-61.

[3] 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 Zhenhao. Study on oil phase of emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2006, 35(2): 8-10.

[4] 张建雨,吕全海,唐芳珍,等. 一种用于乳化炸药的植

物型专用蜡及其制备方法:中国,CN101108917[P]. 2008-01-23.

[5] 叶志文,吕春绪,刘祖亮. 聚异丁烯双丁二酰亚胺作为乳化炸药乳化剂的技术特点研究[J]. 精细石油化工, 2003, 38(1):54-56. Ye Zhiwen, Lü Chunxu, Liu Zuliang. Research on technological character of using polysobutylene-bis-succinimide as emulsifier in emulsion explosive [J]. Speciality Petrochemicals, 2003, 38(1):54-56.

[6] 张晓成,旷成. 烟火药钝感技术的研究[J]. 火炮科技与市场,2011,25(3):5-10.

[7] 胡坤伦,李光,尤奎,等. 影响乳化炸药稳定性物理性能试验研究[J]. 爆破器材,2010,39(4):15-17. Hu Kunlun, Li Guang, You Kui, et al. Experimental study on physical properties affecting the stability of emulsion explosives[J]. Explosive Materials, 2010, 39(4):15-17.

[8] 张红骏,叶志文. 抗氧剂 1520 的合成[J]. 精细化工, 2014, 31(4):493-495. Zhang Hongjun, Ye Zhiwen. Synthesis of irganox 1520 [J]. Fine Chemicals, 2014, 31(4):493-495.

[9] 钱华,刘大斌,叶志文. 丙烯酸酯 Span80 的合成及在乳化炸药中的应用[J]. 火炸药学报,2009,3(2):11-13,20. Qian Hua, Liu Dabin, Ye Zhiwen. Synthesis of acrylated Span80 and its application in emulsion explosive [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 3(2):11-13,20.

[10] 叶志文,吕春绪,刘大斌. 新型高能乳化炸药的制备及性能[J]. 火炸药学报,2011,34(6):41-44. Ye Zhiwen, Lü Chunxu, Liu Dabin. Preparation and properties of new high strength emulsion explosive [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(6):41-44.

Application of Waste Vegetable Oils and Animal Fats Used for Emulsion Explosive

WU Caihong

Fujian Haixia Technology Co., Ltd. (Fujian Yongan, 366034)

[ABSTRACT] In this paper, a special compound wax used for emulsion explosive was studied. It mainly consists of abandoned animal and vegetable oil (waste oils and fried oil), and was prepared by a certain physical process and modified by materials with high calorific value and high catalytic activity. Its physical properties are as follows: the penetration (0.1 mm) is 58, the kinematic viscosity is $7.38 \text{ mm}^2/\text{s}$, the mass fraction of oil is 30.2% and the drop melting point is 56°C . Detonation performances of the emulsion explosive prepared by the special compound wax are as follows: the detonation velocity is $4\,980 \text{ m/s}$, the gap distance is 5 cm and the brisance is 18.5 mm. The special compound wax has the advantages of low cost and appropriate physical and chemical properties, and it enables to meet the detonation performances of emulsion explosives, which not only effectively utilize waste oil with a wide range of problems but also has numerous economic and social benefits.

[KEY WORDS] emulsion explosive; compound wax; physical and chemical property; waste vegetable oil and animal fats; detonation performance