

## مروری بر پایداری و روش‌های تخمین طول عمر امولسیون‌های انفجاری

علیرضا زارعی<sup>۱\*</sup>، میلاد محسنی<sup>۲</sup>، سعید بابایی<sup>۳</sup>

۱ و ۳ - دانشیار، ۲ - دانشجوی کارشناسی ارشد

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

\*Email: zareil349@gmail.com

(تاریخ وصول: ۹۶/۵/۱۰، تاریخ پذیرش: ۹۶/۷/۱۰)

### چکیده

امولسیون انفجاری دسته‌ای از امولسیون‌های آب در روغن با مخلوطی از سوخت و اکسید کننده و اجزاء دیگر می باشد. امولسیون‌ها نوع جدیدی از مواد منفجره صنعتی می‌باشند. امولسیون‌ها به دلیل پایداری، ایمنی بالا و عملکرد انفجاری خوبشان، به‌عنوان یک منبع انرژی قدرتمند و ارزان در بخش دفاعی و غیردفاعی به‌ویژه در معادن و راه‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از الزامات این ماده منفجره، برخورداری از پایداری مناسب در طول انبارداری در یک بازه یک‌ساله می‌باشد. عوامل متعددی باعث ایجاد ناپایداری در امولسیون‌های انفجاری می‌شوند که از جمله آن‌ها می‌توان به متغیرهای فرآیند تولید و شرایط انبارداری اشاره نمود. از عواقب ناپایداری و پیرشدگی امولسیون‌های انفجاری کاهش خواص مکانیکی، افت عملکرد و انفجار خودبه‌خودی خواهد بود. در این مقاله، ضمن معرفی اجمالی امولسیون‌های انفجاری و کاربردهای آن به عوامل موثر بر ناپایداری و عواقب آن اشاره و در ادامه روش‌های تخمین طول عمر این دسته از مهمات پرداخته خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: امولسیون‌های انفجاری، ناپایداری، پیرشدگی، کپولت تسریع یافته.

## A review of Stability and Lifetime Estimation of Emulsion Explosives

A.R. Zarei\*, M. Mohseni, S. Babae

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

(Received: 8/1/2017, Accepted: 10/2/2017)

### Abstract

Emulsion explosive is a form of water in oil emulsions. They include a mixture of fuel and oxidizer and other components. Emulsions are a new type of industrial explosive materials. Emulsions because of their stability, high safety and well explosive performance, are used as a powerful and inexpensive source of energy in agriculture, water conservancy, transportation, mining, building materials and etc. So their stability and lifetime is very important. Several factors are causing instability in the explosive emulsions. Aging is an inevitable phenomenon that in any case, it will happen. Emulsion explosives during storage, reducing mechanical properties, reducing performance and reducing lifetime, which ultimately leads to spontaneous explosions or the loss of their performance. In this study, factors affecting the stability of explosive emulsions, emulsions aging processes and methods of measuring the lifetime of emulsion explosives are reviewed. Also, Speed of aging processes of materials in the acceleration of environmental conditions, known as accelerated aging tests, pointed out.

**Keyword:** Emulsion Explosive, Instability, Aging, Accelerated Aging.

## ۱- مقدمه

دانش چنین ماده منفجره‌ای از طرف سایر کشورها (سوئد، چین و کانادا) وجود داشت. نخستین مقادیر تجاری مواد منفجره امولسیون در هند در سال ۱۹۷۱ م. ساخته شد. محصول ساخته شده در هند، محصولی با قطر کارتریج بزرگ و حساس به خرج میانی بود. چند سال بعد امولسیون‌های با قابلیت پمپ شدن و پس از آن محصولات حساس به چاشنی با قطر کوچک نیز در دسترس صنعت معدن‌کاری قرار گرفتند. در ابتدای این فناوری، فرمولاسیون‌های مورد استفاده برای تولید مواد منفجره امولسیونی با مشکلاتی همچون پایداری و حساسیت در زمان نگهداری، همچنین دشواری‌های فرایند و مسائل ایمنی مواجه بودند؛ اما در ۱۵ سال اخیر این مسائل به تدریج مرتفع شده‌اند و امروزه این فناوری کامل شده است و خود را به‌عنوان یک مفهوم پابرجا از ساخت مواد منفجره امولسیونی برای تأمین کردن اغلب نیازهای کاربر نهایی اثبات کرده است [۲].

به‌طور کلی منفجره‌های امولسیونی از چهار قسمت اصلی تشکیل شده‌اند:

الف- فاز ناپیوسته آبی که از ذرات مولکولی محلول یک نمک محلول در آب (آمونیم نیترات یا مخلوط آن با نمک‌هایی مثل سدیم نیترات و کلسیم نیترات) تشکیل شده است؛

ب- فاز آلی غیر محلول در آب یا همان فاز پیوسته که ذرات اکسنده (فاز ناپیوسته) در آن پخش شده‌اند و نقش سوخت را ایفا می‌کند؛

ج- امولسیفایر که امولسیونی از قطرات محلول اکسنده در سوخت را تشکیل می‌دهد یا به عبارتی باعث پایداری امولسیون می‌شود؛

د- یک فاز ناپیوسته گازی؛ به دلیل این که امولسیون‌ها به‌خودی‌خود غیرقابل انفجار هستند و باید به‌وسیله بعضی از انواع کنترل‌کننده‌های دانسیته (حباب‌های گاز)، حساس سازی شوند [۳].

## ۲- مفهوم پایداری و طول عمر

به‌طور کلی، مواد پراثری در زمان انبارداری، ترکیبات ناپایداری از خود آزاد می‌کنند که این امر موجب کاهش خواص مکانیکی، افت عملکرد، کاهش طول عمر و نهایتاً منجر به انفجارهای خودبه‌خودی می‌شود. پیرشدگی امری اجتناب‌ناپذیر است که در هر شرایطی اتفاق خواهد افتاد. در نظر گرفتن این مسائل است که اهمیت مطالعه پیرامون طول عمر مواد منفجره را بیش‌ازپیش پررنگ‌تر می‌کند [۴].

تغییر در ویژگی‌های فیزیکی یا شیمیایی یک ماده با زمان، در شرایط محیطی مشخص که منجر به بهبود یا افت ویژگی‌های آن می‌شود را کهولت یا پیرشدگی می‌گویند. کلیه مواد پراثری، در طول دوره نگهداری خود در اثر عوامل محیطی مختلف و برهمکنش بین اجزای فرمولاسیون‌ها دچار فرایندهای متنوع کهولت می‌شوند. این فرایندها موجب افت خواص عملکردی آن‌ها می‌گردند و می‌توانند سبب بروز انفجارهای خود به خودی نیز شوند. لذا داشتن اطلاعات دقیق درباره

ایجاد یک ارتباط نزدیک بین نمک اکسیدایزر و سوخت به شکل فیزیکی یک امولسیون و به‌قدر کافی حساس کردن آن برای عمل کردن به‌صورت یک ماده منفجره، اساس تولید مواد منفجره امولسیونی است. امولسیون‌ها از نظر تعریف، دیسپرسیون‌هایی از دو فاز امتزاج‌ناپذیر هستند. پایداری چنین مخلوطی به کامل بودن اختلاط و سازگاری فاز پراکنده شده و فاز پیوسته بستگی دارد. در مورد مواد منفجره امولسیونی آب در روغن<sup>۱</sup>، فاز ناپیوسته محلول اکسیدایزر است (نمک‌های اکسنده در آب) و مخلوط سوختی فاز پیوسته می‌باشد.

چون دو فاز - فاز آبی و روغنی - با یکدیگر مخلوط نمی‌شوند، بنابراین، تشکیل یک امولسیون آسان نیست مگر برای کاهش کشش سطحی، از عوامل امولسیون کننده استفاده گردد که در این صورت، اختلاط به‌سرعت انجام می‌شود که در صنایع آرایشی، رنگ و دارو که در آن‌ها امولسیون‌ها در مقادیر زیاد تهیه می‌شوند، شناخته شده است. اغلب امولسیون‌های تهیه شده در صنعت لوازم‌آرایشی، امولسیون‌های روغن در آب (O/W) هستند که در آن‌ها روغن در آب که فاز بیرونی پیوسته را تشکیل می‌دهد، پراکنده می‌شود. این ترکیبات تحت عنوان «گریس» شناخته می‌شوند. این امولسیون‌ها راحت‌تر از امولسیون‌های W/O تشکیل می‌شوند و پایداری از آن‌ها نیز هستند. در گریس‌ها محتوای آبی بسیار زیاد است، تقریباً ۹۵-۹۸ درصد؛ اما برای مواد منفجره، نمک‌های اکسیدایزر در فاز آبی با غلظت‌های بالا حضور دارند و نیازمند این هستند که با سوخت به‌صورت کاملاً نزدیکی تماس برقرار کنند. این حالت از طریق پراکنده کردن فاز اکسنده به کمک یک عامل امولسیون کننده مناسب، به‌صورت میکرو قطره‌ها در یک محیط توسعه‌یافته پیوسته از سوخت (فاز روغنی) حاصل می‌شود. تنها پراکنده‌سازی دو فاز برای تشکیل یک امولسیون جهت تولید یک ماده منفجره کافی نیست. حساس کننده‌ها درست همانند مورد ژل‌های آبی به‌منظور القا کردن حساسیت، به شکل میکرو حباب‌ها (هوا) بایستی در ماتریکس امولسیون حضور داشته باشند. صرف‌نظر از این، مواد منفجره امولسیونی همچنین ممکن است حاوی عناصر سازنده‌ای نظیر پودرهای فلزی (آلومینیوم)، مایعات آلی و موادی برای افزایش چگالی و قدرت انفجار باشند. همچنین ضروری است که امولسیون تشکیل شده به‌منظور حفظ خواص انفجاری‌اش به فازهای مجزا تفکیک نشود. قابلیت دسترسی به انواع مختلف امولسیون‌کننده‌ها و درک عملکردهای آن‌ها مسیری طولانی را در تصحیح بهره‌وری بهینه از عامل امولسیون کننده برای دستیابی به حساسیت و پایداری دلخواه پیموده است [۱].

از نظر تاریخی، ایالات متحده به‌عنوان نخستین دارنده مجموعه مواد منفجره امولسیونی در سال ۱۹۶۸ م. شناخته می‌شود، اگرچه ادعای

1 - Water in oil

2 - Oil in water

**ب: عمر اصلی**

عمر اصلی<sup>۴</sup> دوره زمانی است که در طول آن کلیه ویژگی‌های موردنیاز و اصلی ترکیب برآورده شود. کهولت شیمیایی و فیزیکی، عوامل مهمی هستند که عمر اصلی ماده را محدود می‌کنند.

**ج: عمر سرویس‌دهی**

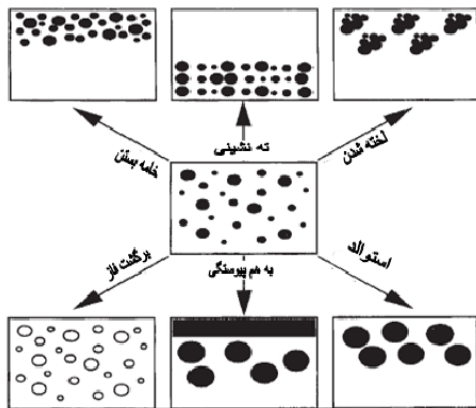
معمولاً به زمانی که در طول آن مواد منفجره می‌توانند ذخیره و جابجا شوند و بدون خطر استفاده شوند گفته می‌شود. عمر سرویس‌دهی<sup>۵</sup> شامل انبارداری ایمن و عمر اصلی است. طول عمر سرویس‌دهی مدت زمانی است که ویژگی‌های ایمنی، شیمیایی، فیزیکی-مکانیکی و عملکردی ماده منفجره در محدود قابل قبول باقی می‌ماند.

**د: طول عمر حرارتی (سینتیکی)**

طول عمر حرارتی با استفاده از تحلیل سینتیکی نتایج تکنیک‌های آنالیز حرارتی و مدل‌سازی ترموگرام‌های به‌دست‌آمده تعیین می‌شود و مدت زمانی است که حداکثر ۳٪ از وزن یا انرژی ماده منفجره (این مقادیر توافقی است)، در دمای نگهداری مرسوم تخریب شود [۶].

**۲-۲- فرایند کهولت**

به‌طور کلی، عبارت پایداری امولسیون برای نشان دادن تغییرات خواص امولسیون باگذشت زمان به‌کاربرده می‌شود. انواع سازوکارهای فیزیکی و شیمیایی وجود دارند که موجب تغییر خواص امولسیون می‌شوند. تعدادی از راهکارهای فیزیکی و عوامل بسیار مهم که موجب تخریب امولسیون می‌شوند در زیر بررسی می‌شوند، (شکل ۱) [۷].



شکل ۱- انواع سازوکارهایی تخریب امولسیون [۷].

**الف- خامه بستن و تله‌نشینی:** هر دو در نتیجه نیروهای خارجی به وجود می‌آیند و معمولاً از اشکال جدایش ثقلی هستند. زمانی که

خصوصیت و ماهیت فرایندهای شیمیایی و فیزیکی که بر روی فرمولاسیون‌های مختلفی که در حین کهولت رخ می‌دهد از اهمیت زیادی دارد. عوامل مختلفی چون دما، رطوبت، مهاجرت اجزاء، ارتعاشات و تنش‌های مکانیکی، ناسازگاری بین اجزاء، میکروارگانیسم-ها و موارد متنوع دیگر می‌توانند سبب به وجود آمدن تغییرات در خواص مواد پرانرژی یا به‌اصطلاح کهولت آن‌ها شوند. مواد منفجره، موادی غنی از انرژی هستند که قابلیت آزادسازی سریع انرژی خود را حتی در غیاب اکسیژن دارند. بیشتر این مواد تحت واکنش‌های تجزیه‌ای شیمیایی آهسته در دمای اتاق قرار می‌گیرند که سرعت آن-ها در دماهای بالاتر بیشتر می‌شود.

این مواد در طول مدت انبارداری بسته به شرایط محیطی دستخوش تغییراتی شده و به‌تدریج تجزیه و تخریب می‌شوند. محصولات حاصل از ترکیبات منفجره غالباً مخلوط‌های ناپایدار هستند که با توجه به کیفیت اولیه‌ی مواد، نوع فرمولاسیون، محیط انبارداری و غیره می‌توانند با مکانیسم‌های متفاوتی دچار پیری شوند. در نظر گرفتن این مسائل است که اهمیت مطالعه پیرامون طول عمر مواد منفجره را بیش‌ازپیش پررنگ‌تر می‌کند. بحث پایداری و تعیین طول عمر مواد پرانرژی به لحاظ کاهش هزینه‌های سنگین تولید، انهدام، انبارداری و به‌خصوص کاهش حوادث بسیار پراهمیت است و همواره یک چالش بزرگ برای دانشمندان این حوزه از علم بوده است [۴].

به‌طور کلی تغییرات در مواد منفجره ترکیبی در اثر کهولت و متناسب با شرایط محیطی مرتبط، بسیار پیچیده بوده و بر روی خواص فیزیکی، شیمیایی، انفجاری، ایمنی و مکانیکی آن‌ها تأثیر خواهد گذاشت.

**۲-۱- انواع طول عمر**

با توجه به مدت‌زمان تغییر خواص فیزیکی، شیمیایی، ایمنی، مکانیکی و عملکردی مواد منفجره تا یک حد مشخص (یک مقدار تجربی است که برای هر خاصیت می‌تواند به‌طور جداگانه تعیین گردد)، می‌توان طول عمرهای متفاوتی را تعریف نمود. در گزارش‌های علمی تعریف-های زیر برای طول عمر ترکیبات پرانرژی ارائه شده است [۵].

**الف: عمر انبارداری ایمن یا شیمیایی<sup>۱</sup>**

عمر انبارداری<sup>۲</sup>، دوره زمانی است که ترکیبات انفجاری می‌تواند خواص شیمیایی خود را حفظ نماید، بدون اینکه هیچ خطری برای محیط اطراف خود ایجاد کند. عمر ایمنی به‌وسیله واکنش‌های کهولت شیمیایی محدود می‌شود. از دیدگاه دیگر، می‌توان گفت طول عمر انبارداری ایمن<sup>۳</sup> مدت‌زمانی است که ویژگی‌های مهم ایمنی و شیمیایی ماده منفجره در محدوده قابل قبول باقی می‌ماند.

4- Main Life  
5- Service Life

1- Chemical Life  
2- Storage Life  
3- Safe Life

بررسی تأثیرات متقابل بین اجزاء داخل پیشرانه بسیار کار پیچیده‌ای است. در واقع اثر هر یک از مواد به‌تنهایی قابل‌بررسی نبوده و بایستی مجموعه در کنار یکدیگر مورد بررسی قرار گیرد، زیرا حتی کوچک‌ترین تغییر در نوع و میزان هر یک از مواد می‌تواند در مرحله تولید و حتی در مرحله انبارداری خواص پیشرانه را تحت تأثیر قرار دهد. مجموعه کل تغییر و تحولات داخلی رخ داده در پیشرانه در خواص نهایی آن نظیر خواص مکانیکی قابل‌بررسی است [۹].

#### • تأثیر اکسیدکننده

اکسیدکننده رطوبت را جذب کرده و نتیجه خواص مکانیکی را ضعیف می‌کند. نوع اکسیدکننده، مقدار، دانه‌بندی و درصد خلوص آن بر کپولت تأثیرگذار است.

#### • تأثیر سایر ترکیبات

عامل پخت، پلاستی‌سایزر، کاتالیزورهای سرعت سوزش نیز تأثیراتی بر کپولت دارند.

#### • تأثیر عوامل خارجی

عوامل خارجی را می‌توان به دما، رطوبت، میزان جریان هوا، میکرو ارگانیزم‌ها و غیره تقسیم‌بندی نمود. دمای بالا و افت و خیز آن از مهم‌ترین عوامل محیطی است که سرعت تجزیه شیمیایی و واکنش‌های پیر شدن شیمیایی را به‌اندازه مهاجرت اجزاء شیمیایی سرعت می‌بخشد. ثابت‌شده است که به ازای ۱۰ درجه سانتی‌گراد کاهش در دمای نگهداری سوخت، سرعت اکسیداسیون بیش از سه برابر کاهش می‌یابد. نور باعث شکستن پیوندهای شیمیایی شده و سبب کاهش جرم مولکولی آن می‌گردد؛ و رطوبت سرعت هیدرولیز برخی مواد سوخت را بالا می‌برد و سبب پیرشدگی آن می‌گردد [۱۰].

### ۴- آزمون‌های پایداری و تخمین طول عمر مواد پرانرژی

از آنجایی که پیرشدگی با پدیده‌هایی همچون آزاد شدن گاز، کاهش وزن مولکولی، کاهش غلظت اولیه پایدارکننده و غیره همراه است، می‌توان از این پدیده‌ها جهت تخمین طول عمر استفاده نمود. به‌طور کلی آزمون‌های پایداری به دودسته کلاسیک و مدرن طبقه‌بندی می‌شوند [۱۱].

#### ۴-۱- آزمون‌های کلاسیک

برخی از این روش‌ها شامل موارد زیر هستند:

- روش برگمن - یانگ
- تست آبل
- تست وزنی هلند
- تست کاهش وزن (ML)
- تست مراقبتی ۶۵/۵ درجه سلسیوس

نیروهای خارجی بر حرکت گرمایی قطره‌ها غلبه کنند، یک گرادیان غلظتی در سیستم ایجاد می‌شود که شبیه حرکت سریع قطرات بزرگ‌تر رو به پایین و یا رو به بالای آن‌ها است. سازوکار خامه بستن به دلیل حرکت رو به بالای قطراتی که دارای چگالی کمتری نسبت به فاز پیوسته هستند ایجاد می‌شود. درحالی‌که ته‌نشینی به علت حرکت رو به پایین قطرات امولسیون که نسبت به فاز پیوسته چگالی بیشتری دارند، رخ می‌دهد.

**ب- لخته شدن:** تجمع قطرات و الحاق آن‌ها به هم است به‌طوری‌که دو یا چند قطره برای تشکیل یک توده بزرگ‌تر به هم نزدیک می‌شوند و هر قطره تمام ویژگی خود را در توده حفظ می‌کند. این پدیده نتیجه برهم‌کنش‌های واندروالسی است که در تمام سیستم‌های پختی وجود دارد. لخته شدن زمانی اتفاق می‌افتد که یک نیروی دافعه کافی برای دور نگه‌داشتن قطرات از محدوده تأثیر نیروهای واندروالسی وجود نداشته باشد. گاهی اوقات قطرات به‌هم‌پیوسته، در هم نفوذ کرده و تبدیل به یک قطره بزرگ‌تر می‌شوند که این پدیده به‌هم‌پیوستگی نام دارد. در به‌هم‌پیوستگی ادامه الحاق قطرات به یکدیگر، در نهایت جدایش فاز روغن روی سطح امولسیون را به دنبال دارد که با عنوان پس‌دهی روغن مطرح می‌شود.

**ج- فرایند استوالد:** در نتیجه حلالیت محدود فازهای مایع در همدیگر اتفاق می‌افتد. این فرایند بیشتر در امولسیون‌هایی با اندازه قطرات متنوع روی می‌دهد. برخورد بین دو قطره به ایجاد یک قطره بزرگ‌تر و یک قطره کوچک‌تر منجر می‌شود. در نتیجه قطرات ریز، کوچک‌تر و مولکول‌های آن‌ها به تدریج در فاز پیوسته نفوذ کرده و حل می‌شوند.

**د- برگشت فاز:** یک جابجایی بین فازهای پیوسته و ناپیوسته است. برگشت فاز امولسیون، ممکن است بر اثر مواردی چون هم‌زدن مکانیکی، انجام فعل‌وانفعال شیمیایی و یا تغییر pH باشد [۷].

### ۳- عوامل مؤثر بر ناپایداری امولسیون‌ها

عواملی که در ناپایداری امولسیون‌ها مؤثرند، عبارت‌اند از [۸]:

- انتخاب نامناسب امولسیفایر؛
- وجود الکتروولیت‌ها؛
- توزیع و اندازه نامناسب قطرات در امولسیون؛
- غلظت نامناسب امولسیفایر؛
- شرایط نامناسب برای نگهداری امولسیون.
- نیروهای مکانیکی نامتوازن.
- پیوندهای شیمیایی غیراشباع.
- نسبت سطح به جرم (ضخامت).
- ناسازگاری اجزاء

#### ۴-۲- تست‌های پایداری اساسی و مدرن

این تست‌ها اغلب با استفاده از دستگاه‌های آنالیز و محاسبات سینتیکی هستند.

- روش کالری متری جریان گرما (HFC)
- روش کاهش جرم مولکولی
- روش‌های آنالیز حرارتی: با استفاده از آنالیز حرارتی گرماسنجی پیمایش دیفرانسیلی<sup>۲</sup> (DSC) یا وزن سنجی<sup>۳</sup> (TG).
- کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)

#### ۵- کِهولت تسریع یافته<sup>۵</sup>

با توجه به طول عمر نسبتاً بالای ترکیبات انفجاری و اجزای آن‌ها، می‌توان برای تخمین سریع‌تر طول عمر، سرعت فرایندهای کِهولت مواد را در شرایط محیطی شتاب دهی شده (مانند دما و رطوبت بالا)، معروف به کِهولت تسریع یافته (مصنوعی)، افزایش داد. سپس با برآوردهای سینتیکی مناسب، مدت‌زمان انحراف ویژگی‌های تعیین‌کننده را شرایط معمولی تخمین زد. تعیین عوامل محیطی تأثیرگذار بر کیفیت نمونه در آزمون‌های کِهولت تسریع یافته با توجه به اجزای تشکیل‌دهنده فرمولاسیون‌ها و شرایط نگهداری آن‌ها انتخاب می‌گردد. برخی از روش‌های پیرسازی مواد پُرانرژی شامل موارد زیر است [۱۲].

#### ۵-۱- آزمایش انبار در دماهای گرم

پایداری برای مواد منفجره بر پایه آمونیوم نیترات در شرایط انبارش داغ به معنی پایداری ساختار ژل یا امولسیون و برای آنفو پایداری خود آمونیوم نیترات است. این فرایند از طریق قرار دادن ماده منفجره در معرض حرارت ثابت  $60^{\circ}\text{C}$  در یک آون ضد انفجار انجام می‌شود و شرایط فیزیکی در فواصل زمانی مناسب بررسی می‌شوند. ماده منفجره همچنین می‌تواند به وسیله آتش زدن مورد ارزیابی قرار گیرد و سرعت انفجار پس‌ازاینکه ماده موردنظر به دمای اتاق رسید، اندازه‌گیری شود. این آزمایش بیشتر از نوع آزمایش پیرسازی است و برای پیش‌بینی پایداری طولانی‌مدت ماده منفجره مورد استفاده قرار می‌گیرد. رابطه دقیقی بین انبارش تسریع شده و انبارش در شرایط معمولی وجود ندارد اما یک شخص، با کسب تجربه می‌تواند به نتیجه معقولی از آن برسد. به‌عنوان مثال، دو هفته در انبار داغ برای ژل‌های آبدار/امولسیون‌ها تقریباً معادل سه ماه انبارش تحت شرایط معمولی است. در انبارش معمولی، شخص با تنوع شرایط مواجه می‌شود همانند

شرایط تغییر دمایی از فصلی به فصل دیگر و از کشوری به کشور دیگر [۱۳].

آزمایش انبارش تسریع شده عمدتاً برای مقایسه پایداری انواع مواد منفجره ژل و امولسیونی به‌ویژه زمانی که فرمولاسیون‌های جدید با استفاده از ضخیم‌کننده‌ها، عوامل اتصال‌دهنده عرضی و امولسیون‌کننده‌های جدید مورد استفاده قرار می‌گیرند، به کار می‌رود. دمای یک انبار داغ  $60^{\circ}\text{C}$  ( $140^{\circ}\text{F}$ ) انتخاب می‌شود زیرا معلوم شده است که روزانه بسیاری از بخش‌های انبارهای مهمات دنیا در تابستان بزمی که آن‌ها بسته باشند، به این دما برای مدت سه ماه در سال می‌رسند [۱۳].

#### ۵-۲- آزمایش انبار در دماهای سرد

دقیقاً مشابه آزمایش داغ که در آن ماده منفجره تحت حرارت ثابت قرار می‌گرفت، در این آزمایش ماده منفجره در دمای ثابت  $0^{\circ}\text{C}$  انبار می‌شود و شرایط و عملکرد آن در فواصل زمانی مختلف بررسی می‌شود. مواد منفجره پس از رساندن دمای آن‌ها به دمای استاندارد  $21^{\circ}\text{C}$  ( $27^{\circ}\text{C}$ ) برای مناطق گرمسیری) آتش زده می‌شوند. این آزمایش برای بررسی حساسیت آغازگری نیست بلکه برای ارزیابی شرایط فیزیکی پس از انبار سرد طولانی است. آزمایش‌های دیگری برای تعیین حساسیت به دمای سرد، پس از طی یک چرخه بین دمای داغ و سرد، پس از چرخه‌های انجماد و یخ‌زدایی و پس از طی چرخه‌ای در  $32^{\circ}\text{C}$  وجود دارند [۱۴].

#### ۵-۳- آزمایش انبار در دماهای گرم و سرد

نمونه‌های تهیه‌شده باید پایدار باشند یعنی باگذشت زمان خواص خود اعم از خواص فیزیکی و شیمیایی مانند دانسیته، قابلیت انفجار، پایداری امولسیون و ... را از دست ندهند. یک منفجره امولسیونی پایدار، باید حداقل مدت شش ماه پایدار بوده و خواص خود را حفظ کند. برای این منظور از این روش که روش رایج و جاری در صنایع است استفاده شد.

نمونه‌های تازه تهیه‌شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد و سپس بلافاصله پس از خروج از محفظه با دمای فوق، به مدت ۲۴ ساعت هم در دمای صفر درجه سانتی‌گراد نگهداری می‌شوند. اگر نمونه پس‌ازاین ۴۸ ساعت پایداری خود را حفظ کرد، به‌صورت تجربی مشخص شده است که این منفجره حداقل به مدت یک ماه پایدار است. با تکرار این کار، به ازای هر ۴۸ ساعت موفقیت در آزمون، یک ماه به طول عمر منفجره امولسیونی اضافه خواهد شد و این کار تا زمانی ادامه خواهد داشت که بالاخره ماتریکس منفجره

- 1- Heat Flow Calorimetry
- 2- Differential Scanning Calorimetry
- 3- Termo Gravimetric
- 4- High-Performance Liquid Chromatography
- 5- Accelerated Aging Tests

که در آن  $k$  ثابت سرعت ویژه با واحد  $\text{min}^{-1}$  برای واکنش‌های مرتبه اول،  $A$  ضریب پیش‌نمایی،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی آرنیوس برای فرایند موردنظر به  $R$  ثابت گاز با برابر با  $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  و  $T$  دما برحسب کلون است.

برای سینتیک تغییرات شبه مرتبه صفر نمودار میزان افت در کمیت فیزیکی بعد از زمان  $t$  به مقدار اولیه کمیت فیزیکی  $(X/a)$  برحسب زمان رسم می‌گردد. شیب این نمودار در هر دما با ثابت سرعت در آن دما است. با توجه به رابطه آرنیوس داریم:

$$\ln k = \ln A - \left( \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

بنابراین با رسم  $k$  برحسب معکوس دماهای کهولت  $(1/T)$ ، می‌توان  $A$  و  $E_a$  را به دمای محیط بسط داده و از روی آن  $k$  مربوط به دمای دلخواه ( $k_b$ ) را به دست آورد. سپس با جایگذاری مقادیر  $k$  و  $a$  موردپذیرش،  $E_a$  و دماهای مربوطه، مدت‌زمان لازم برای از بین رفتن هر خاصیت موردنظر را تخمین زد [۱۷].

#### ۶-۲- تخمین طول عمر با استفاده از رابطه وانت-هوف

طول عمر شیمیایی (انبارداری ایمن)، عملکردی، حداقل زمان لازم برای برآورد سازی ویژگی‌های ایمنی و شیمیایی یا عملکردی در شرایط معمولی است که با اندازه‌گیری خواص مذکور در آزمون‌های کهولت تسریع یافته، با توجه به شرایط محیطی ارائه‌شده تخمین زده می‌شوند. ممکن است که در آزمون‌های مذکور یک یا چند ویژگی تعیین‌کننده باشد و مقدار گزینه‌های دیگر تغییرات فراوان در مدت‌زمان کهولت تسریع یافته نداشته باشند. در اینجا، عمر دوام هر ویژگی در دماهای بالا (مدت‌زمان لازم تا رسیدن به حد قابل‌پذیرش)، اندازه‌گیری می‌شود، سپس طول عمر با توجه به رابطه وانت هوف (معادله ۳) در دماهای معمولی تخمین زده می‌شود.

$$\frac{t_2}{t_1} = \gamma^{\frac{T_1 - T_2}{\Delta T}} \quad (3)$$

که در آن  $\Delta T = 10$  و  $T_2 > T_1$  (اختلاف دو دمای کهولت بالا)،  $T_1$ : دمای کهولت تسریع یافته شماره ۱ (درجه سلسیوس)،  $t_1$ : مدت‌زمان لازم برای انحراف هر کدام از ویژگی‌های اصلی ماده منفجره از مقدار قابل‌قبول در دمای  $T_1$  (با واحد: سال، ماه، روز)،  $T_2$ : دمای کهولت تسریع یافته شماره ۲ (درجه سلسیوس)،  $t_2$ : مدت‌زمان لازم برای انحراف هر کدام از ویژگی‌های اصلی ماده منفجره از مقدار قابل‌قبول در دمای  $T_2$  (با واحد سال، ماه، روز) و ضریب کهولت (بدون واحد) است [۱۸].

#### ۶-۳- سینتیک آزادسازی گاز با روش پایداری حرارتی در خلأ (VTS)

یکی از روش‌های مطرح در زمینه تخمین طول عمر شیمیایی خرج‌های انفجاری، استفاده از روش پایداری حرارتی در خلأ (VTS) است. در

امولسیون در یکی از این سیکل‌های دمایی، دستخوش تغییر و خرابی شود. (به‌عنوان مثال: دوفازی شدن، کریستاله شدن، خامه بستن، ته‌نشینی و ... از جمله اتفاقاتی است که ممکن است برای منفجره امولسیونی رخ دهد) [۱۵].

#### ۶- روش‌های استاندارد جهت اجرای آزمون‌های کهولت تسریع یافته [۲]

مطابق با استاندارد بین‌المللی AOP-7، مطالعات پیرشدگی تسریع یافته بر روی مواد منفجره جدید، باید بعد از تأیید مشخصات فیزیکی و شیمیایی انجام شود.

در ارزیابی‌های کهولت کلیه خواص اصلی فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و ایمنی باگذشت زمان کنترل می‌گردد. شرایط اعمال کهولت بر روی نمونه‌ها در دماهای کمتر از ۷۰ درجه سانتی‌گراد بوده و نمونه‌ها محبوس هستند. همچنین برای فرمولاسیون‌هایی که اجزای حساس به رطوبت دارند (احتمال واکنش اجزا با آب)، لازم است که تأثیر رطوبت نیز اعمال شده و از اعمال دماهای بالا پرهیز نمود. معیار انتخاب دماهای کهولت، عدم تغییر مکانیسم‌های پیرشدگی نسبت به دمای معمولی است، لذا هرچه دماها به مقدار محیط نزدیک باشند، بهتر است، اما زمان انجام آزمایش‌ها برای ارزیابی‌های سینتیکی مناسب و تخمین طول عمر افزایش خواهد یافت. در ادامه به مطالعه برخی از این روش‌ها پرداخته شده است.

#### ۶-۱- ارزیابی سینتیکی فرایندهای کهولت تسریع یافته در دماهای متفاوت به روش آرنیوس

بررسی پیرشدگی در دماهای متفاوت (بین ۴۰ تا ۷۰ درجه سلسیوس) برای دوره‌های زمانی نسبتاً طولانی (ماه‌ها تا سال‌ها) که مطابق با آزمون‌های ارائه‌شده در AOP-7 و AOP-48 قابل انجام هستند و تحلیل سینتیکی آن‌ها یکی از قابل‌اطمینان‌ترین روش‌ها در ارزیابی طول عمر عملکردی مواد منفجره است؛ اما مدت‌زمان بالا و هزینه‌های اجرایی هنگامت این روش‌ها، کاربرد آن‌ها را محدود می‌سازد. در اینجا می‌توان با در نظر گرفتن ویژگی‌های تعیین‌کننده و مدهای بحرانی، تعداد آزمون‌ها را به حداقل رساند [۱۶].

هدف نهایی کهولت تسریع یافته، به دست آوردن سرعت تغییر در ویژگی‌های شیمیایی (کاهش وزن بایندر یا نمونه، درصد اجزاء و موارد دیگر)، فیزیکی-مکانیکی (مانند پلاستیسیته، تنش درکشش ماکزیمم، سختی) ایمنی (میزان حساسیت به ضربه و اصطکاک) و خواص انفجاری ترکیبات در دماهای مشخص است. به‌منظور به دست آوردن رابطه‌ای برای سرعت فرایند کهولت از روش معادله آرنیوس (معادله ۱) استفاده می‌شود:

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

و کشش با تغییر در پارامترهای مؤثر اندازه‌گیری شده و از مقایسه نتایج مقدار مطلوب به‌دست‌آمده است. ویسکوزیته توسط ابزاری همچون پیکنومتر یا ویسکومتر استوالد اندازه‌گیری شده است [۲۰]. طبق این پژوهش درصد مناسب امولسیفایر برای پایداری امولسیون ضروری دانسته شده و استفاده ۵ درصد نمک NaCl و ۱۰۰۰ ppm از پلیمر موجب افزایش پایداری شده است. پایداری امولسیون با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند و سطح‌فعال مواد مورد استفاده از عوامل مؤثر در شکل‌گیری امولسیون‌های آب در روغن است. مواد مورد استفاده در این تحقیق عبارت‌اند از: سورفکتانت Triton X-100<sup>۱</sup>، پلیمر AF1235 با مقادیر ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm با دانسیته ۸۰۰ kg/m<sup>۳</sup> است. ابتدا خواص فیزیکی امولسیون با درصد ترکیب‌های متفاوت w/o در جدول (۱) اندازه‌گیری شده است. با تغییر درصد آب مورد استفاده خواص فیزیکی اندازه‌گیری شده است:

جدول ۱- خواص فیزیکی امولسیون با نسبت‌های متفاوت w/o [۲۰].

کشش سطحی IFT (m N/m) <sup>۲</sup>	ویسکوزیته (mPas)	دانسیته (kg/m <sup>3</sup> )	امولسیون w/o
۴۳/۵	۴/۱	۸۳۳	۱۰/۹۰
۴۳/۵	۳/۷	۸۴۹	۲۰/۸۰
۴۳/۵	۳/۲	۸۷۴	۳۰/۷۰
۴۳/۵	۲/۷	۸۹۳	۴۰/۶۰
۴۳/۵	۲/۳	۹۰۸	۵۰/۵۰

در مرحله بعدی فرمولاسیون‌هایی از امولسیون با درصد‌های متفاوت از نمک مورد بررسی قرار گرفته‌اند:

جدول ۲- خواص فیزیکی امولسیون با درصد نمک متفاوت [۲۰].

کشش سطحی IFT (m N/m)	ویسکوزیته (m Pas)	دانسیته (kg/m <sup>3</sup> )	درصد نمک	امولسیون w/o
۶۱	۵/۱	۸۴۰	۱	۱۰/۹۰
۳۳/۵	۵/۵	۸۴۹	۵	۱۰/۹۰
۶۱	۲/۴	۹۱۶	۱	۵۰/۵۰
۳۳/۵	۲/۸	۹۳۰	۵	۵۰/۵۰

استفاده از سورفکتانت با درصد‌های متفاوت از دیگر پارامترهای مورد بررسی بوده که نتایج آن را در جدول (۳) مشاهده می‌کنیم. رفتار امولسیون در غیاب سورفکتانت را در شکل (۲) مشاهده می‌شود. تأثیر سورفکتانت بر روی رفتار امولسیون با گذشت زمان طبق شکل (۳) است.

این روش طول عمر مدت‌زمانی در نظر گرفته می‌شود که ماده منفجره تا حد فراوانی تخریب شود و خواص اصلی خود (استحکام، پایداری و موارد دیگر) را از دست بدهد. VTS به‌صورت حجم گاز آزاد شده در دمای مشخص با واحد  $\text{ml g}^{-1} \text{day}^{-1}$  و سرعت آزاد شدن گاز به‌صورت رابطه (۴) تعریف می‌شود. در اینجا وزن مشخصی از نمونه، در چندین دما حرارت داده شده و میزان گاز آزاد شده از آن‌ها ثبت می‌گردد. با فرض اینکه یک مول گاز در شرایط استاندارد، ۴/۲۲ mL حجم داشته باشد می‌توان نتیجه گرفت که سرعت آزادسازی گاز برای یک گرم از مواد منفجره 1000/M مول: که در آن M وزن مولکولی ماده است) برابر است با:

$$\text{Rate}(\text{day}) = \frac{\text{mol gas}}{(\text{mol explosive})\text{day}} = \frac{1000(\text{VTS})}{22.4M} = \frac{44.6(\text{VTS})}{M} \quad (4)$$

رابطه بین  $\gamma$  و T، با استفاده از رابطه آرنیوس قابل بیان است:

$$\log \gamma = A - \frac{B}{T} \rightarrow \log \gamma_{25} = A - \frac{B}{298} \quad (5)$$

که در آن A و B ثابت هستند و  $\gamma_{25}$  سرعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس است. مطابق با تجربیات موجود، طول عمر برای تخریب مواد منفجره، با مدت‌زمان لازم برای تفکیک ۵٪ وزنی آن  $t_{1/5}$  نزدیک است. این دوره زمانی به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$t_{(5\%)} = \frac{0.0513}{\gamma_{25}} \quad (6)$$

در حقیقت مواد منفجره موجود در مهمات، همیشه در فضای بسته استفاده می‌شوند؛ لذا تخمین طول عمر با استفاده از VTS که در محیط باز انجام می‌شود، می‌تواند منجر به ایجاد خطا در تخمین طول عمر شود.

در این روش از عمر دهی مصنوعی تنها در یک دما (عموماً بین ۱۰۰ تا درجه سلسیوس) و برای یک دوره زمانی کوتاه (معمولاً دو روز) استفاده می‌شود. این نتایج صحت کمتری برای پیش‌بینی دارند. معمولاً این تست تعیین می‌کنند که عمر شیمیایی باقیمانده کمتر یا بیشتر از ۵ تا ۱۰ سال در دمای درجه سلسیوس است. چون زمان تست و هزینه آن متعادل است، این نوع تست اساساً برای کمی سازی منفجره‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و به‌ندرت برای کنترل کیفیت مقادیر زیاد منفجره تولید شده یا نظارت بر انبارها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۹].

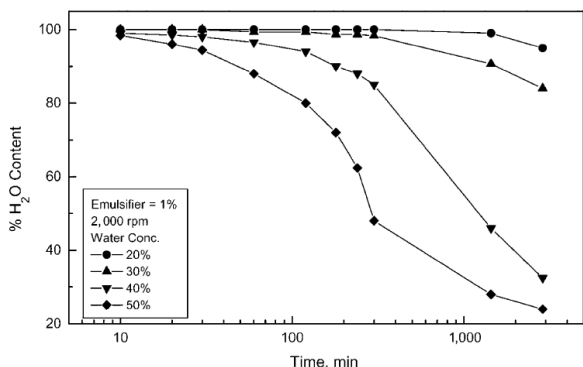
## ۷- مروری بر پژوهش‌های اخیر

در سال ۲۰۰۷ م. دانشمندان به بررسی عوامل مؤثر بر پایداری امولسیون آب در روغن پرداخته‌اند و پارامترهای مؤثر بر پایداری امولسیون‌ها از قبیل درصد آب، در صد سورفکتانت، سرعت اختلاط، درصد نمک و درصد و طبیعت پلیمر و همچنین دما را بررسی کرده‌اند. در این مقاله خواص فیزیکی امولسیون‌ها همچون ویسکوزیته

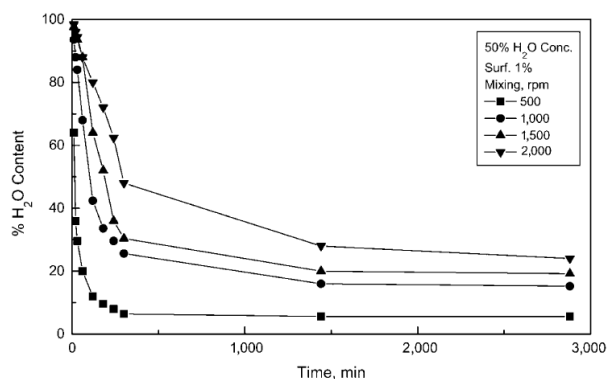
1- Polyethylene Glycol P-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-Phenyl Ether  
2- Interfacial Tension Measurement

جدول ۳- خواص فیزیکی امولسیون w/o با مقادیر مختلف سورفکتانت [۲۰].

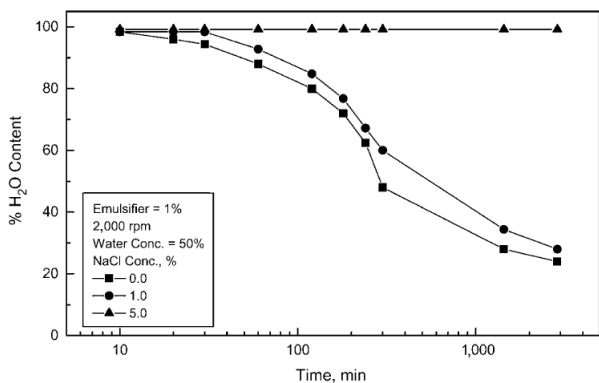
امولسیون w/o	درصد سورفکتانت	دانسیته (kg/m <sup>3</sup> )	ویسکوزیته (m Pas)	IFT (m N/m)
۱۰/۹۰	۰/۱	۸۴۱	۳/۶۵	۱/۳۱
۱۰/۹۰	۰/۲	۸۴۵	۳/۷۱	۱/۲۹
۱۰/۹۰	۰/۵	۸۵۱	۳/۷۸	۱/۱۹
۱۰/۹۰	۱	۸۶۲	۳/۹۰	۱/۱۰
۵۰/۵۰	۰/۱	۹۱۰	۲/۵	۱/۳۱
۵۰/۵۰	۰/۲	۹۱۴	۲/۴	۱/۲۹
۵۰/۵۰	۰/۵	۹۱۷	۲/۳	۱/۱۹
۵۰/۵۰	۱	۹۲۵	۲/۲	۱/۱۰



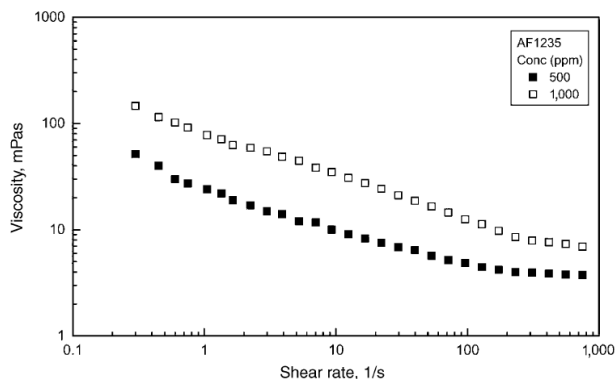
شکل ۴- نمودار اثر درصد آب در امولسیون‌های w/o [۲۰].



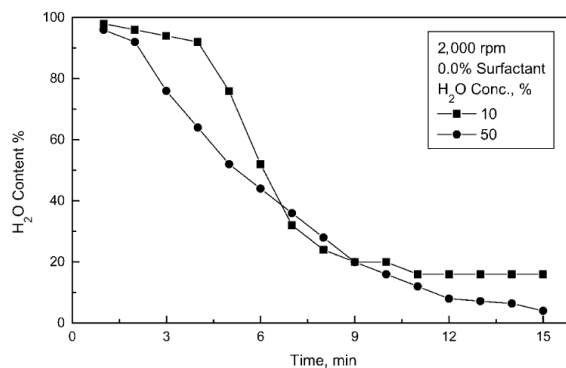
شکل ۵- اثر سرعت چرخش فرایند تولید بر خواص امولسیون [۲۰].



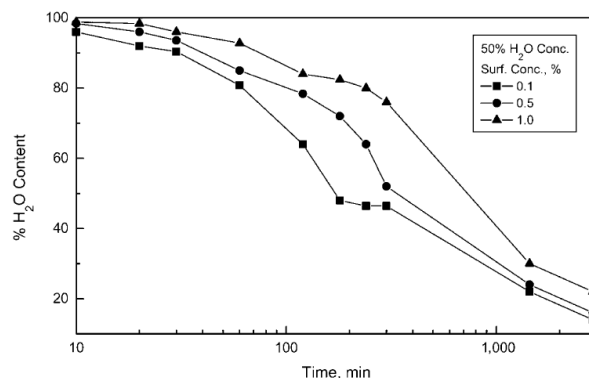
شکل ۶- نمودار تأثیر درصد نمک بر روی امولسیون‌ها.



شکل ۷- نمودار اثر تغییر مقدار پلیمر بر خواص امولسیون w/o [۲۰].



شکل ۲- نمودار تغییرات فاز آب با گذشت زمان در غیاب سورفکتانت [۲۰].



شکل ۳- نمودار تغییرات فاز آب با زمان در حضور سورفکتانت [۲۰].

در شکل (۴) اثر درصد آب بر روی امولسیون‌ها نشان داده شده است. در ادامه تأثیر سرعت چرخش در هنگام آماده‌سازی در شکل (۵) بررسی شده است.

شکل (۶) نشان‌دهنده تأثیر درصد نمک در فرمولاسیون است. در مرحله بعدی با تغییر در مقادیر پلیمر با مقادیر ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm تغییرات ویسکوزیته نسبت به نرخ برش مورد بررسی قرار گرفته است و نمودار این تغییرات در شکل (۷) مشاهده می‌شود [۲۰].

و در نهایت یکی از پارامترهای مهم یعنی اثر دما بر روی امولسیون‌های w/o بررسی شده و به صورت شکل (۸) است.



فیلم سطحی تشکیل شده در امولسیون حاوی سوربیتان مونو اولئات ضعیف است در نتیجه فیلم سطحی راحت‌تر تشکیل می‌شود و پایداری ماتریکس امولسیونی کاهش می‌یابد.

مدول ذخیره شده در طی طول عمر امولسیون انفجاری تقریباً ثابت است و میزان رسوب آمونیوم نیترات وقتی که ماتریس پلیمری پایدار شده باشد پایین‌تر است. این نشان می‌دهد که ماتریس تشکیل شده با سورفکتانت مخلوط شده از پایداری امولسیون حاوی یک سورفکتانت بهتر است. این تغییرات را می‌توان در شکل (۹) مشاهده نمود [۲۱].

در این مقاله امولسیون انفجاری حاوی آمونیوم نیترات به مقدار ۷۷/۵ درصد وزنی، ۶ درصد وزنی آب و ۵ درصد وزنی از روغن معدنی (ویسکوزیته  $34/2 \text{ mm}^2/\text{s}$  و دمای ۴۰ درجه سلسیوس) مورد آزمایش قرار گرفته است. همچنین سورفکتانت‌های مختلف با درصد‌های وزنی ۱/۵ استفاده شده است. مشخصات این سورفکتانت‌ها به شرح زیر است:

۱- PIBSA-TEA: حاصل واکنش PIBSA با تری اتانول آمین با نسبت ۱:۲ در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و حاوی گروه عاملی استری است. وزن مولکولی این امولسیفایر ۱۳۶۰ گرم برمول است.

۲- PIBSA-IMIDEA: حاصل واکنش PIBSA با تترا اتیلن پنتامین با نسبت ۱:۲ در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و حاوی گروه عاملی ایمیدی است. وزن مولکولی این امولسیفایر ۲۱۵۰ گرم بر مول است.

۳- سوربیتان مونو اولئات از دیگر سورفکتانت‌های مورد استفاده در این پژوهش است. وزن مولکولی آن ۲۴۸ گرم برمول است.

۴- سورفکتانت حاصل از اختلاط سوربیتان مونو اولئات و PIBSA-TEA با نسبت ۳:۷ مورد استفاده قرار می‌گیرد.

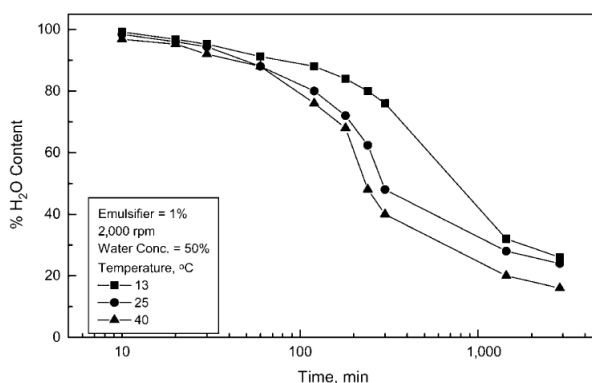
برای مطالعه پایداری آمونیوم نیترات رسوب داده شده در ماتریکسی امولسیون انفجاری با گذشت زمان مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرند. امولسیون‌های بعد از گذشت زمان‌های متفاوت در یک بطری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب خالص برای ۱۰ ساعت قرار گرفتند. سپس غلظت آمونیوم نیترات آب خالص به وسیله تیتراسیون اندازه‌گیری می‌شود.

نتایج حاصل از مطالعات آزمایشگاهی سیستماتیک خواص ساختاری و پایداری ماتریکس امولسیون انفجاری به شرح زیر است:

- ویسکوزیته امولسیون انفجاری بر اثر اعمال تنش برشی کاهش می‌یابد و غیر نیوتونی است.

- نمودار تنش- کرنش نشان می‌دهد که تنش با اعمال کشش کاهش می‌یابد.

- در نهایت نتیجه گرفته شد که طول عمر ماتریکس امولسیون انفجاری تحت تأثیر طبیعت سورفکتانت است. افزایش مدول ذخیره شده با زمان نشان‌دهنده افزایش خواص شبه جامد ماتریکس امولسیون انفجاری است. میزان رسوب آمونیوم نیترات با افزایش طول عمر نشان می‌دهد که فیلم تشکیل شده با سوربیتان مونو اولئات نسبت به ۳ سورفکتانت دیگر ضعیف‌تر است و در نتیجه پایداری آن کمتر است [۲۱].



شکل ۸- نمودار تغییرات محتوای آب امولسیون در اثر افزایش دما [۲۰].

نتایج حاصل از این پژوهش عبارت‌اند از [۲۰]:

- عدم حضور عامل امولسیونی باعث ایجاد ناپایداری شدید امولسیون‌های آب در روغن می‌شود.

- پایداری امولسیون‌ها به‌طور قابل توجهی با افزودن Triton X-100 افزایش می‌یابد.

- پایداری امولسیون با افزایش غلظت آب به تدریج کاهش می‌یابد.

- پایداری امولسیون‌ها با افزودن سورفکتانت Triton X-100 به مقدار ۰/۲ و ۱/۰ درصد بهترین خواص را به همراه دارد.

- افزایش سرعت مخلوط کردن باعث بهبود پایداری امولسیون می‌شود.

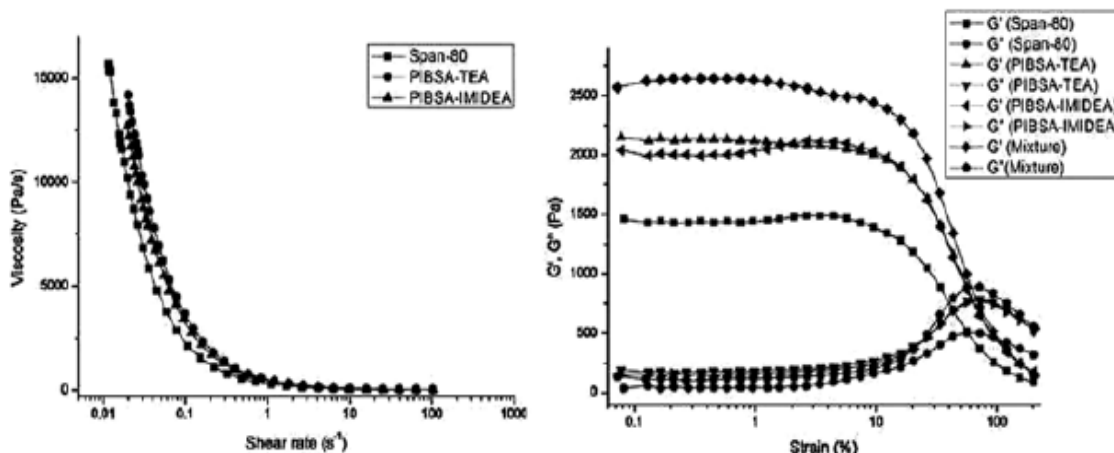
- افزودن نمک NaCl پایداری و عملکرد امولسیون‌ها می‌شود و با افزودن ۵ درصد از نمک به پایداری ۱۰۰ درصدی می‌رسد.

- درصد پلیمر به مقدار قابل توجهی بر روی پایداری امولسیون‌ها تأثیرگذار است.

- دماهای بالا موجب کاهش پایداری امولسیون‌ها می‌شود [۲۰].

در سال ۲۰۱۴ م. پژوهشی توسط دانشمندان چینی با موضوع خواص رئولوژیکی و پایداری ماتریکس امولسیون‌های انفجاری انجام شد و طی آن خواص ساختاری و پایداری امولسیون‌ها با تغییر در ماهیت سورفکتانت مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش از یک اولیگومر از PIBSA با گروه عاملی‌های متفاوت و همچنین از سوربیتان مونو اولئات‌های با وزن مولکولی پایین (Span80) به عنوان سورفکتانت استفاده شده است [۲۱]. طبق این پژوهش پایداری یک امولسیون انفجاری با ویسکوزیته، تنش-کرنش و مدول ذخیره شده ارتباط دارد. ویسکوزیته ماتریکس امولسیون انفجاری حاوی سوربیتان مونو اولئات نسبت به ویسکوزیته ماتریکس امولسیونی حاوی سورفکتانت PIBSA و مخصوصاً سورفکتانت حاصل از مخلوط کردن سوربیتان مونو اولئات و PIBSA-TEA پایین‌تر است. نتایج حاصل از رسوب آمونیوم نیترات و تغییر در مدول ذخیره شده با گذشت زمان نشان می‌دهد که استحکام

1- Polyisobutylene Succinic Anhydride  
2- Sorbitane Monooleate



شکل ۹- نمودارهای تغییرات ویسکوزیته و مدول ذخیره شده در امولسیون‌های انفجاری حاوی سورفکتانت‌های متفاوت [۲۱].

پیگیری کردند تا امولسیون ناپایدار شود و به حداقل سرعت انفجار استاندارد برای امولسیون‌های انفجاری برسد. در ادامه با ایجاد ارتباط بین تعداد سیکل‌های دمایی و تعداد روزهای انبارداری طبیعی مطابق جدول (۷) توانستند طول عمر یک امولسیون انفجاری مجهول را پیش‌بینی کنند. در شکل (۱۰) نمودار تغییرات سرعت انفجار طی انبارداری طبیعی و سیکل‌های دمایی نشان داده شده است [۲۲].

در سال ۲۰۱۴ دانشمندان به دنبال روشی برای ایجاد ارتباط بین طول عمر امولسیون انفجاری و سرعت انفجار آن بودند. در این روش ابتدا تغییرات سرعت انفجار در طی انبارداری طبیعی برای امولسیون انفجاری با میکروبالن شیشه‌ای را اندازه‌گیری شده (جدول ۵) و سپس نمونه‌های همان امولسیون انفجاری را در سیکل‌های دمایی گرم و سرد قرار دادند (جدول ۶) و تغییرات سرعت انفجار را در آن‌ها

جدول ۵- تغییرات سرعت انفجار طی انبارداری طبیعی [۲۲].

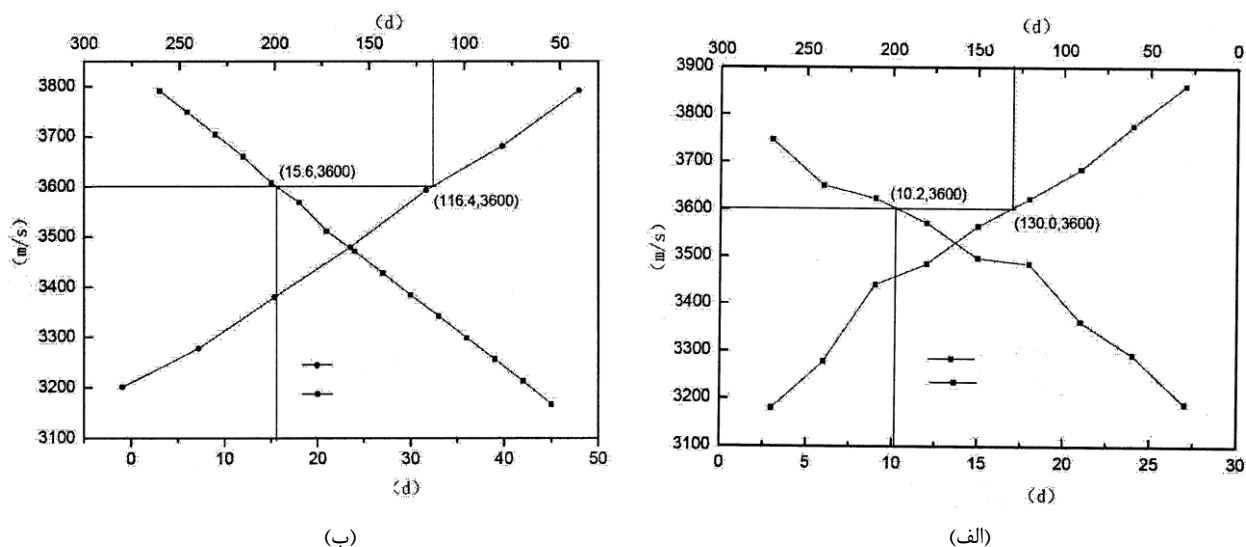
شماره نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
تعداد روز انبارداری	۳۰	۶۰	۹۰	۱۲۰	۱۵۰	۱۸۰	۲۱۰	۲۴۰	۲۷۰
سرعت انفجار (m/s)	۳۸۵۸	۳۷۷۶	۳۶۸۴	۳۶۲۲	۳۵۶۴	۳۴۸۴	۳۴۴۰	۳۲۷۸	۳۱۸۰

جدول ۶- تغییرات سرعت انفجار با تعداد سیکل دمایی [۲۲].

شماره نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
تعداد سیکل دمایی	۳	۶	۹	۱۲	۱۵	۱۸	۲۱	۲۴	۲۷
سرعت انفجار (m/s)	۳۷۴۶	۳۶۵۰	۳۶۲۳	۳۵۷۱	۳۴۹۶	۳۴۸۴	۳۳۶۲	۳۲۹۲	۳۱۸۹

جدول ۷- ارتباط بین تعداد سیکل دمایی و تعداد روز انبارداری طبیعی [۲۲].

تعداد روز انبارداری	تعداد سیکل دمایی
۶۱	۳
۸۴	۶
۱۱۶	۹
۱۴۹	۱۲
۱۷۷	۱۵
۱۸۵	۱۸
۲۲۵	۲۱
۲۳۶	۲۴
۲۶۳	۲۷



شکل ۱۰- نمودار تغییرات سرعت انفجار با تعداد روز انبارداری طبیعی و تعداد سیکل دمایی، (الف) سیکل دمایی +۶۵ و -۱۵ درجه سلسیوس، (ب) سیکل دمایی +۴۵ و -۵ درجه سلسیوس [۲۲].

استاندارد است. بررسی‌های متنوع صورت گرفته در این تحقیق نشان می‌دهد که با تغییر در نوع و درصد اجزاء فرمولاسیون امولسیون‌های انفجاری می‌توان به پایداری و طول عمر مطلوب برای این مواد رسید. پارامترهایی که در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفتند شامل: نوع و درصد سورفکتانت یا امولسیفایر، نمک‌ها، پلیمرها، میکروبالن‌ها، سرعت چرخش میکسر و ... است. این پارامترها باعث تغییر در خواصی از قبیل: ویسکوزیته، مدول ذخیره شده، درصد آب باقیمانده، مطالعات سینتیکی و سرعت انفجار بوده است. استفاده از سرعت انفجار جهت تخمین طول عمر امولسیون‌های انفجاری یکی از روش‌های رایج در تعیین طول عمر امولسیون‌های انفجاری است ولی با توجه به زمان‌بر بودن، هزینه‌های بالا و مسائل ایمنی در سالیان اخیر تحقیقات برای تعیین پایداری و طول عمر با استفاده از روش‌های آنالیز حرارتی و مطالعات سینتیکی افزایش یافته است.

با توجه به نمودار شکل (۱۰) می‌توان مشاهده کرد سرعت انفجار با افزایش روز انبارداری و تعداد سیکل‌های دمایی کاهش می‌یابد و همچنین هرچه فاصله دمایی در سیکل دمایی کمتر باشد نمودار تغییرات خطی‌تر است و طول عمر تخمین زده شده برای امولسیون‌های انفجاری مجهول دقیق‌تر خواهد بود [۲۲].

## ۸- نتیجه‌گیری

بررسی‌های متنوع صورت گرفته در این تحقیق نشان می‌دهد با در نظر گرفتن تعدادی از خواص مهم و تعیین‌کننده فیزیکی، شیمیایی، ایمنی، مکانیکی و عملکردی برای فرمولاسیون‌های انفجاری و اعمال شرایط کھولت‌های مصنوعی و تسریع یافته، می‌توان رفتار مواد را از نظر سینتیکی تحلیل نمود و طول عمر آن‌ها را تخمین زد. تخمین طول عمر امولسیون‌های انفجاری بسیار پیچیده است و طول عمرهای گزارشی منوط به نگهداری مواد در شرایط بسته‌بندی و نگهداری

## مراجع

- [1] Tadros, F. "Emulsion Science and Technology", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2009).
- [2] Fordham, S. "High Explosives and Propellant", 2ed, William Clowes (Beccles) Limited, Beccles and London, 1980.
- [3] Zhongji, P. Li.; Guibao, S.; Shiyi, Wu.; Xiangqun, Xu. "Chemically Foamed Emulsion Explosive Composition and Process for its Preparation", US Pat. 49, 921, 18, 1991.
- [4] Liyuan, H.; Guohu, ZH.; Daihong, T.; Yuyan, LI.; Ran, ZH.; Hua, QI. AN.; Feng, P. "Testing Method Study on the Stability of Emulsion Explosives", J. Explos. Mater, 2013, 34-36.
- [5] شعبانی، وحید؛ ملکی، علی؛ "مروری بر روش‌های تعیین طول عمر در استاندارد سازی مواد منفجره نانو سائز"، فصل نامه علمی- ترویجی مدیریت استاندارد و کیفیت، ۱۳۹۵، ۳، ۷۴-۵۶.
- [6] ASTM E1641- 16, "Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method"
- [7] Tharwat F. Tadros, Emulsion Science and Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [8] SPE International, "Stability of Emulsions", [http://Petrowiki.org/Stability\\_of\\_oil\\_emulsions](http://Petrowiki.org/Stability_of_oil_emulsions), 2014.

- [9] Yang, M., Stewart, A. C., & Davies, G. A. "Interactions between Chemical Additives and Their Effects on Emulsion Separation", J. Soc. Petro. Engine, 1996, 48-64.
- [10] Kokal, S. and Al-Juraid, J., "Quantification of Various Factors Affecting Emulsion Stability: Watercut, Temperature, Shear, Asphaltene Content, Demulsifier Dosage and Mixing Different Crudes", Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 1999.
- [۱۱] شریفی، حمیدرضا، "تخمین طول عمر پیشراندهای جامد دوپایه راکت ۲۲ میلی متری"، پایان نامه دوره کارشناسی ارشد، ۱۳۹۴، ۲۸-۳۰.
- [12] Drug development services, "Emulsions Stability and Testing", Particle Sciences, 2011, 2, 37-40.
- [13] STANAG 4582, "Use of TAM for stability testing of propellants".
- [14] ASTM D3709- 89, "Standard Test Method for Stability of Water-in-Oil Emulsions Under Low to Ambient Temperature Cycling Conditions."
- [15] ASTM D3707- 89, "Standard Test Method for Storage Stability of Water-in-Oil Emulsions by the Oven Test Method".
- [16] Fabiano, B.; "Experimental and Theoretical Approach to the Assessment of Stability Criteria for Safe Transport of Ammonium Nitrate Based Emulsion", J. Chem. Biochem. Eng. 2013, 27 (3) 307-317.
- [17] ASTM E698 11, "Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method", ASTM International Standard, 2014.
- [18] Wang, Li.; Fang, J. "Rheological Properties and Water-in-Oil Structural Stability of Emulsion Matrixes", J. Ener. Mater. 2013, 10(1), 87-102.
- [۱۹] دمیری، سجاد؛ "مروری بر فرآیندهای کهولت و روشهای تخمین طول عمر مواد منفجره پلاستیکی"، نشریه تحقیق و توسعه مواد پراورزی، ۱۳۹۲.
- [20] Mamdouh, T. Gh.; "Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Investigation", Petroleum Science and Technology, 23:5-6, 649-667, 2007.
- [21] Zhang, K.; Ouqi, N. "Rheological Properties and Stability of Emulsion Explosive Matrix ", J. Dis. Sci. Techno., 2014.
- [22] Wang, Lu.; Liu, Sh. "Experimental Study on the Stability of Emulsion Explosive Emulsified at Low Temperature", J. Engine. Blast. 2014, 02, 40-46.