

文章编号:1006-9941(2024)10-1080-11

密闭环境中压力对现场混装乳化炸药微观结构和热稳定性的影响

潘长鑫,刘锋,毕如洁,代伟,朱正德,程雨航

(安徽理工大学化学工程学院,安徽淮南232001)

摘要: 为研究螺杆泵送和中深孔装药时伴随的高压作用对现场混装乳化炸药基质微观结构和热稳定性的影响,采用光学显微镜、激光粒度仪、水溶性实验、热重与微商热重联用技术、Kissinger法和Ozawa法、Coats-Redfern法和Šatava法,对常压、高压环境下基质的微观结构、粒径分布、析晶含量、热分解过程、热分解反应活化能、热分解机理函数和速率方程进行了研究。结果表明,从常压到高压,基质内相液滴出现聚合、破乳、析晶现象,粒径由3.717 μm 增大为4.474 μm ,硝酸铵晶体的析出量由0.0530 g增大为0.0640 g,乳液体系均一性减弱;基质的平均热分解起始温度 T_{onset} 由157.4 $^{\circ}\text{C}$ 升高为184.0 $^{\circ}\text{C}$,平均一阶微商热重峰温 T_p 由262.6 $^{\circ}\text{C}$ 升高为281.8 $^{\circ}\text{C}$,平均质量损失平均速率由0.1454 $\% \cdot \text{s}^{-1}$ 升高为0.1476 $\% \cdot \text{s}^{-1}$,反应活化能由108.49 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降低为84.74 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,高压下蒸发破乳释放的游离水可能造成了 T_{onset} 与 T_p 上升,热分解反应更容易发生;Ozawa法计算的活化能随着转化率增大的变化趋势不同,热分解反应的机理函数从Valensi方程变为反Jander方程,其速率方程也发生了变化。高压作用促进了基质内相液滴聚合、破乳、析晶过程,降低了热分解反应发生的活化能,减弱了体系均一性、热稳定性。

关键词: 高压作用;现场混装;乳化基质;微观结构;热分解动力学

中图分类号: Tj55;TQ560.72;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023219

0 引言

乳化炸药作为广泛应用的工业炸药之一,一直是研究的热点^[1-2]。目前,现场混装乳化炸药技术得到国家主管部门大力推广^[3],在爆破行业中的应用也越来越广,如露天矿山^[4]和井下矿山开采^[5]等。基于该技术的现场混装乳化炸药车(如BCRH-15B型)会采用螺杆泵泵送乳化基质^[6]、中深孔装药时需要在几十米甚至更深的炮孔中装填^[7],这两种应用场景都伴随着较高的压力和密闭的环境。而目前已知输送乳化炸药的螺杆泵自投入使用以来,曾发生过多起爆炸事故^[8-9],所以乳化炸药在这种密闭高压环境下的稳定性能变化就显得尤为重要,直接关系到工程人员的安全和项目的平稳开展。

目前已开展压力环境对乳化炸药稳定性影响的相关研究,如颜事龙等^[10]研究了不同动态压力对分散相粒径和减敏效应的影响,发现外界动态压力增大时,其分散相粒径增大,但起爆感度和爆炸性能下降,稳定性发生改变;徐志祥等^[11]利用高压加速量热仪测试了压力对乳化炸药热分解的影响,发现从常压到3.45 MPa(氩气气氛)下,乳化炸药的起始分解温度不变,硝酸铵的起始分解温度升高9.2 $^{\circ}\text{C}$,两者的分解速率显著加快,压力环境对于泵送事故影响大,增大水含量有助于生产安全。以上研究的对象是水含量10%的普通乳化炸药,对压力作用后乳化基质的微观结构变化研究不深,缺少对压力作用后乳化基质发生热危害的可能性评估。而地下矿山上向孔装药为避免“掉药”^[12]往往需要较高的装药压力^[13-14],较高的装药压力解决了掉药的问题,却忽视了压力对乳化基质稳定性能的影响。因此,需要开展压力作用前后乳化基质热分解反应机理和分解反应速率相关的研究,对压力条件下基质发生热危害进行安全性评估,判断压力作用下乳化基质发生爆炸反应的难易性,以便控制作业条件避免热危害的发生。

收稿日期:2023-10-21;修回日期:2023-12-04

网络出版日期:2024-01-16

基金项目:国家自然科学基金(51134012,51776010)

作者简介:潘长鑫(1999-),男,硕士研究生,主要从事乳化炸药性能研究。e-mail:2643403755@qq.com

通信联系人:刘锋(1975-),男,博士、副教授,主要从事爆炸作用及效应、乳化炸药性能研究。e-mail:hyli@aust.edu.cn

引用本文:潘长鑫,刘锋,毕如洁,等.密闭环境中压力对现场混装乳化炸药微观结构和热稳定性的影响[J].含能材料,2024,32(10):1080-1090.

PAN Chang-xin, LIU Feng, BI Ru-jie, et al. Effect of Confined Environment Pressure on the Microstructure and Thermal Stability of On-site Mixed Emulsion Explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(10):1080-1090.

为探明密闭高压环境下乳化炸药基质的稳定性能变化,研究搭建了给乳化基质加压的一体化装置,用以模拟密闭高压环境下乳化炸药基质的真实状态。通过加压前后的乳化基质来模拟常压(0.1 MPa)、高压(1 MPa)下的样品。采用光学显微镜和激光粒度仪研究了常压、高压下的现场混装乳化基质的微观结构和粒径分布,并采用水溶法分别测定了常压、高压下的硝酸铵析晶量。此外,还采用热重与微商热重联用技术(TG-DTG技术)研究了乳化基质在密闭高压环境、常压下的热分解性能变化,确定其在密闭高压和常压环境下的热分解反应活化能、最概然机理函数和分解反应速率方程。以上实验结果为明确密闭高压环境下现场混装乳化炸药基质稳定性能的变化提供了参考,有利于现场混装乳化炸药的安全生产与应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铵(AN),工业级,河南晋开化工投资控股集团有限责任公司;硝酸钠(SN),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;0#柴油,工业级,中国石化集团;SF15W-40机油,工业级,中国石化长城润滑油有限公司;石蜡,医药级,中国吉林市吉化江城油脂化工有限责任公司;Span-80,化学纯,中国上海阿拉丁试剂有限公司;0.01 mol·L⁻¹氢氧化钠标准溶液,纯甲醛与蒸馏水1:1的甲醛溶液,1%酚酞指示剂;高压氮气。

仪器:DSCQ2000型TG差示扫描量热分析仪,梅特勒-托利多公司;XSP-86系列无限远生物显微镜,上海田瞳光学科技公司;Malvern Mastersizer 2000激光粒度仪,英国Malvern公司;JFS-550型变频式乳化分散机,中国杭州齐威仪器有限公司;JY1002型电子天平,上海豪晟科学仪器有限公司;台式充氧仪、氧弹,河南宏大博宇科技有限公司。

1.2 乳化炸药基质的制备和加压

工业和信息化部安全生产司在2018年印发的《民爆行业安全管理水平提升三年专项行动计划》中第十四条要求严禁地面站乳化基质含水量低于15%,该法的实施使得现场混装乳化炸药在含水量上显著区别于普通乳化炸药(由文献[15]含水量一般为8%~15%)。北京矿冶研究总院的黄麟等^[16]就上向深孔装填混装乳化炸药配方的问题给出了各组分的取值范围,此处依据北京矿冶研究总院的研究经验拟定了硝酸

铵比例为73.3%,添加硝酸钠的比例为4.4%,水含量的比例为16%,复合油相(0#柴油、机油、石蜡、Span-80的比例分别为2.5%、1%、0.5%、2.3%)的比例为6.3%的炸药基质配方。

1.2.1 乳化炸药基质的制备

依据拟定的配方,进行水相、油相制备。水相制备,用分析天平称量好对应质量的AN、SN和水,在同一个金属杯中混合,然后加热至90~100℃。油相制备,用分析天平称量好对应质量的0#柴油、机油、石蜡、Span-80,混匀并加热到80~90℃。

常压下,预先设定好分散器转速为1200 r·min⁻¹,在水、油相加热溶解完毕后,将油相杯置于分散器的剪切零件下方,启动分散器,在40 s内把水相溶液均匀缓缓地加入油相杯中,加入完成后继续保持均匀剪切3 min。最终得到常压乳化炸药基质样品0#。

1.2.2 乳化炸药基质加压与高压样品制备

通过高压氮气瓶、台式充氧仪和氧弹的一体化组合装置(图1)来模拟密闭高压环境,对乳化基质进行密闭高压氮气加压处理(下面称“加压”),来对应螺杆泵送和中深孔装药时的密闭高压环境下的乳化炸药基质状态。

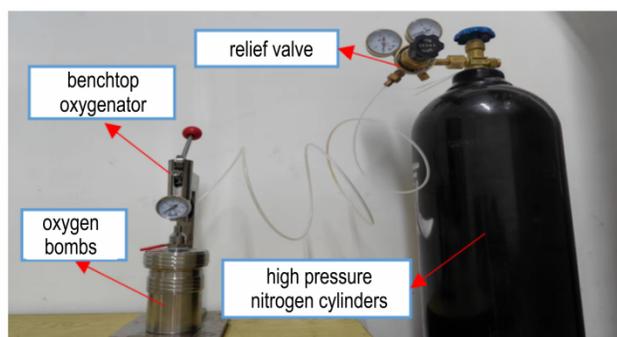


图1 模拟密闭高压环境的一体化组合装置

Fig.1 Integrated combination device simulating a closed high-pressure environment

高压乳化基质样品:乳化炸药基质加压过程为检查完氧弹气密性后,连接好一体化加压装置,将盛放乳化基质的培养皿放置在氧弹内,利用充氧仪给氧弹加压,压力设置为1 MPa,加压时间60 s,随后静置加压后的氧弹10 min,打开放气阀释放氧弹中的气体,取出培养皿,即得到对应高压乳化基质样品1#。

1.3 加压前后乳化基质的性能表征

1.3.1 微观结构

在深孔爆破作业时,静压作用会使炮孔底部装药的密度增加^[15],说明压力作用会改变气泡的分布情

况,为进一步明确气泡变化对基质结构的影响,采用光学显微镜分别观察加压前后乳化基质内的油包水结构变化情况。考虑到加压后气泡在压力作用下会向压力作用面移动,尤其在基质与空气的临界面处可能会有气泡逸散,气泡逸散释放气体的同时对表面的基质造成的扰动相比于在基质内部融合上浮造成的扰动更强。因此对加压后基质的内部和表面分布取样,命名为1[#]-1、1[#]-4,如图2所示。同时由于气泡在压力作用下发生融合上浮是一个连续的过程,期间气泡数量趋于减少、体积趋于增大,为探明气泡在此连续过程中的变化对基质结构的影响规律,在基质内部和表面之间等间距取样两次,命名为1[#]-2、1[#]-3。

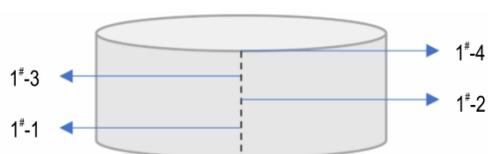


图2 加压后乳化基质样品1[#]的取样位置

Fig.2 Sampling position of emulsified matrix sample 1[#] after pressurization

加压前样品处于常压环境下,确定配方后性能只受生产工艺(如剪切速率)影响,当保持取样时间、温度与加压后样品基本一致时,可认为培养皿不同高度处基质性能基本无差异,故只取表面样0[#]。

加压前乳化炸药基质的观测:取微量样品0[#]置于干净的载玻片上,用胶头滴管取柴油浸没基质,并使基质均匀分散于柴油之中,盖上盖玻片,待测。

加压后乳化炸药基质的观测:依次取样品1[#]-1~1[#]-4,观测操作如加压前样品。

1.3.2 粒径分布

通过激光粒度仪研究加压前后基质的粒径分布情况。取制备好的0[#]样品0.1 g放置于烧杯中,添加柴油100 g,玻璃棒搅拌使基质均匀分散于柴油。用胶头滴管将制好的待测样品滴加到仪器样品池,记录仪器测得的索特平均直径 $D[3,2]$ 等。采用相同的方法依次测试样品1[#]-1~1[#]-4。

1.3.3 析晶含量

采用水溶性方法^[15]测试加压前后乳化基质的析晶含量。通过甲醛与溶液中存在一定物质的量的AN反应产生相同物质的量的硝酸,再通过物质的量1:1的酸碱中和反应里氢氧化钠的消耗量(甲醛法)来确定溶液中最初AN的含量^[17],析晶量计算公式为

$$m_{AN} = \frac{V \times 0.01 \times 0.08004 \times 180}{25} \quad (1)$$

式中, m_{AN} 是硝酸铵(AN)晶体的析出量,g; V 是滴定溶液出现微红色且不褪色时消耗的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠标准溶液,mL;0.08004是每毫克当量AN的克数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$;180是水溶性方法中加入的180 mL水;式中分母25指水溶性方法中滴定时取用的浸泡液25 mL。

1.3.4 热分解性能

利用TG-DTG技术测试了加压前后乳化基质的热失重。测试的样品质量是 $(2 \pm 0.1) \text{ mg}$;升温速率是 $5、10、15、20 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,升温区间是 $30 \sim 400 \text{ } ^\circ\text{C}$;使用氧化铝坩埚装载样品,在 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气气氛中进行测试。

2 结果与讨论

2.1 样品的微观结构

采用光学显微镜观察样品内油包水结构变化情况,结果如图3所示。

由图3可以看出,样品0[#]中液滴粒径较小且均匀,样品1[#]-1中出现了少量较大的液滴,样品1[#]-2中发生了液滴聚合现象,2个液滴正融合成一个更大的液滴,呈现梨形的形状,样品1[#]-3中小液滴团聚在大液滴周围,部分大液滴中出现了析晶,样品1[#]-4中的大液滴中

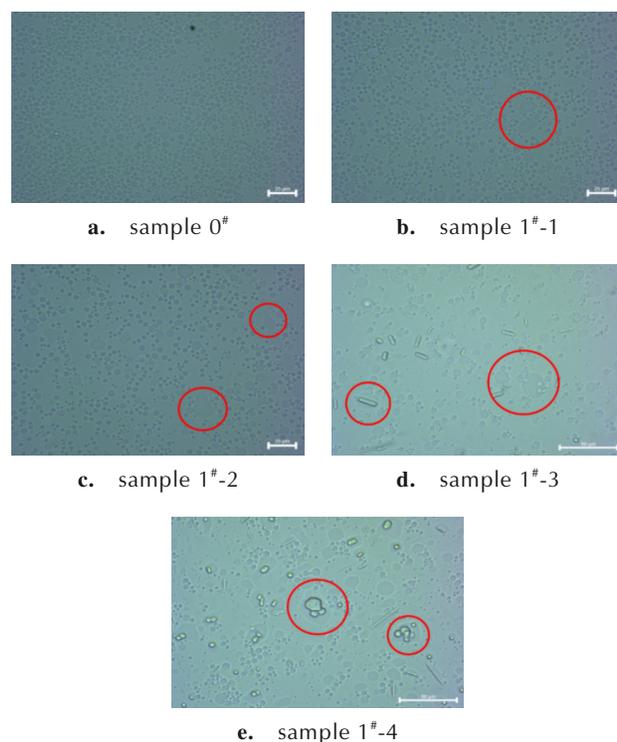


图3 常压和高压乳化炸药基质的显微镜图

Fig.3 Microscopic images of atmospheric-pressure and high-pressure emulsion explosive matrices

多数出现了析晶,析出的AN小晶体团聚在大晶体周围,AN晶体呈现成长态势。样品加压后(1[#]-1~1[#]-4)较加压前(0[#]),内相液滴出现了不同程度的聚合增大,取样高度较高的样品1[#]-3、1[#]-4中部分液滴聚合增大的同时还出现了硝酸铵析晶的现象。分析认为造成此现象的原因是外在的压力使得基质中存在的微量气泡(制备乳化基质时机械剪切会引入微量气体^[16])发生融合上浮,气泡上浮的过程中体积增大,而基质(不可压缩流体)在压力作用下总体积基本无变化,所以气泡上浮会对气泡附近的基质产生挤压作用,随着取样高度升高,挤压作用越强,而挤压作用迫使两个内相液滴间的距离减小、单位体积内的内相液滴数目增多,基质中的内相液滴更容易发生聚合,当聚合产生的大液滴足够形成晶核后,就会析出硝酸铵晶体。

2.2 粒径分布结果分析

激光粒度仪测试的常压(0[#])、高压(1[#]-1~1[#]-4)样品的粒子(内相液滴粒子、可能存在的硝酸铵晶体粒子)粒径大小与体积百分比关系、粒径大小与所有粒子累计体积百分比关系分别见图4、图5。对激光粒度仪测试的0[#]~1[#]-4样品粒径结果分析可得相关参数,结果见表1,其中: $D[3,2]$ 值为仪器输出值,其算法见式(2);size range为图4中单峰样品0[#]~1[#]-2的尺寸范围; PDI (多分散指数)为size range与 $D[3,2]$ 的比值,表示粒径分布的均匀程度; $d(0.1)$ 表示测试的样品中有10%的粒子小于 $d(0.1)$ 的粒径数值, $d(0.5)$ 、 $d(0.9)$ 同理; $span$ 为粒径的跨度^[18],其值为 $d(0.9)$ 与 $d(0.1)$ 的差值再除以 $d(0.5)$,其值越接近0,代表粒度越均匀、尺寸一致性越高。

分布在 n 个粒径区间的 $D[3,2]$ 的计算公式^[19-20]为

$$D[3,2] = 100 / (f_1/D_1 + f_2/D_2 + \dots + f_i/D_i + \dots + f_n/D_n) \quad (2)$$

式中, $D[3,2]$ 为索特平均直径, μm ; f_i 为第 i 个粒径区

间的百分含量,%; D_i 为第 i 个粒径区间的几何平均粒径, μm ; i 取 $1, 2, \dots, n$ 。由图4可知,样品0[#]、1[#]-1、1[#]-2是单峰分布,样品1[#]-3、1[#]-4是双峰分布,结合图3中样品0[#]~1[#]-4的油包水结构变化情况分析,认为单峰分布显示的是内相液滴的粒径,双峰分布显示的是内相液滴(第一个峰,内相峰)和硝酸铵晶体(第二个峰,析晶峰)的粒径。由图4、图5可知,样品0[#]~1[#]-4的曲线,内相峰由高变矮、由窄变宽,整体曲线均向右移,表明

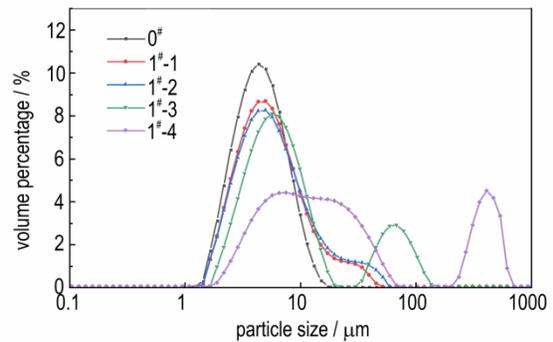


图4 常压、高压基质粒子粒径大小与体积百分比关系

Fig. 4 Relationship between particle size and volume percentage of atmospheric-pressure and high-pressure matrix particles

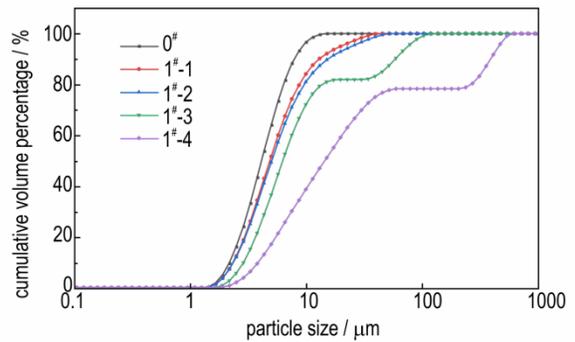


图5 常压、高压基质粒子粒径大小与所有粒子累计体积百分比关系

Fig. 5 Relationship between the particle size and the cumulative volume percentage of atmospheric-pressure and high-pressure matrix particles

表1 样品0[#]~1[#]-4粒径分布的相关参数

Table 1 Relevant parameters of particle size distribution for samples 0[#]~1[#]-4

sample	$D[3,2] / \mu\text{m}$	size range / μm	PDI	$d(0.1)$	$d(0.5)$	$d(0.9)$	$span$
0 [#]	3.717	1.096~17.378	4.380	2.20	4.15	7.92	1.38
1 [#] -1	4.329	1.259~45.709	10.268	2.36	4.88	13.05	2.19
1 [#] -2	4.474	1.259~60.256	13.187	2.38	5.07	15.51	2.59
1 [#] -3	5.705	—	—	2.90	6.32	59.36	8.94
1 [#] -4	9.656	—	—	3.88	14.60	395.90	26.86

Note: 1) $D[3,2]$ is Sauter mean diameter. 2) PDI stands for polydispersity index. 3) $d(p)$ means that 100p% of all particles are smaller than the size of $d(p)$, where $0 \leq p \leq 1$. 4) $span$ is the span of particle size.

样品 0[#]~1[#]-4 内相液滴的粒径在逐渐增大,小液滴粒子数目减少,大液滴粒子数目增加。图 5 中 1[#]-3、1[#]-4 样品在纵坐标约取 80% 时出现了一个平台,表明 1[#]-3、1[#]-4 样品中存在内相液滴和 AN 晶体两种粒子,这与图 3 中样品 1[#]-3、1[#]-4 的油包水结构变化一致。

分析表 1 可知,样品 0[#]~1[#]-4 的 $D[3,2]$ 、 $d(0.1)$ 、 $d(0.5)$ 、 $d(0.9)$ 都呈现逐步增大的趋势,定量的说明了样品加压后(1[#]-1~1[#]-4)较加压前(0[#]),其内相液滴的粒径增大,其中样品 1[#]-3、1[#]-4 的 $d(0.9)$ 分别为 59.36 μm 、395.90 μm ,远大于正常内相液滴的粒径,说明析出了硝酸铵晶体。随着取样高度上升,高压样品 1[#]-1~1[#]-4 的内相液滴粒径明显增大且出现破乳析晶,如图 4 中内相峰由高变矮、由窄变宽,样品 1[#]-3、1[#]-4 出现析晶峰。样品 0[#]~1[#]-2 的 PDI 由 4.380 增大为 13.187,样品 0[#]~1[#]-4 的 $span$ 由 1.38 增大为 26.86,说明高压作用减弱了内相液滴粒径的均匀性、尺寸的一致性。而上向深孔装药时,接触炮孔壁的基质、后装药与已装药接触面处的基质,其性能更接近压力作用后表面基质的性能。故在初步拟定炸药配方后,还应当明确压力环境下表面基质的性能,以从配方设计的角度减小装药压力等因素对性能的影响,提升生产应用的本质化安全水平。

2.3 水溶性测试结果分析

对于加压前后的基质分别进行了水溶性测试,得到了加压前后基质的 AN 晶体含量,定量的分析了高压作用对基质中 AN 晶体析出量的影响。测试的结果显示,加压前、后基质的硝酸铵晶体析出量分别为 0.0530 g 和 0.0640 g,高压作用后析晶量变为常压的 1.21 倍,高压下多出的 AN 晶体说明基质发生了破乳,内相液滴的结构发生了变化,这与样品 1[#]-3、1[#]-4 在图 3 中油包水结构出现破乳析晶和图 4 中粒径测试出现双峰的测试结果一致。

2.4 加压前后基质性能变化原因分析

对于样品 0[#]~1[#]-4,图 3、4 和表 1 显示内相液滴粒径发生了增大、液滴出现破乳析晶,图 5 显示小液滴的数目减少,大液滴数目增多,AN 晶体析出并成长;水溶性测试显示加压后基质的 AN 析晶量增加。故可以认为,高压作用促进了内相液滴聚合、破乳、析晶的过程,导致内相液滴粒径增大,尺寸一致性变差,AN 晶体析出、成长,减弱了基质的稳定性。分析认为原因是压力作用使得原本分布于基质中的微量气泡发生融合、上浮,气泡在移动过程中对其周围基质产生的挤压作用影响了内相液滴聚合的过程、AN 析晶和成长的过程。

聚合的过程可结合 Einstein 扩散公式^[21](式(3))、Davies 和 Rideal 提出的乳化分散中球形液滴聚合速度定量描述的公式^[22](式(4))来理论分析内相液滴间聚合速度的变化。

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r_0 N_0} \quad (3)$$

$$-\frac{dn}{dt} = 4\pi D r_d n_1^2 \quad (4)$$

式中, D 为扩散系数,可由 Einstein 扩散公式确定; R 为摩尔气体常数,8.314 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; η 为基质的黏度; T 为绝对温度; r_0 为内相液滴粒子半径, μm ; N_0 为 Avogadro 常数,6.022 $\times 10^{23}$ mol^{-1} ; r_d 为碰撞距离(聚合开始时,两个内相液滴粒子中心之间的距离), μm ; n_1 为单位体积内的内相液滴粒子数; $-dn/dt$ 为球形粒子的聚合速度。

基质的 T 、 η 、 r_0 (发生聚合前)保持不变,由式(3)可知 D 不变,而气泡成长上浮产生的挤压作用使得 r_0 减小、 n_1 增大,分析式(4)等号右边的 $4\pi D r_d n_1^2$: r_d 是由很弱的挤压作用引起的,所以减小幅度小,且为一阶变量,对聚合速度的变化贡献弱; n_1 由于是粒子数目(多取整数),且为二阶变量,对聚合速度的变化贡献强。随着 1[#] 样品取样高度上升,上浮气泡占据的体积越大,气泡附近基质的 r_d 减小幅度和 n_1 增大就越大,根据式(4)可知聚合速度越大,所以在图 3 中的 1[#]-1~1[#]-4 呈现聚合加剧的现象。

AN 析晶、成长过程可结合晶核形成过程、晶体成长规律来理论分析 AN 晶体的变化。

内相液滴内部本质上是硝酸铵的过饱和溶液,在静电作用下, NH_4^+ 和 NO_3^- 缔合为离子对,离子对进一步结合 NH_4^+ 和 NO_3^- 形成离子群,当离子群吸附的离子达到一定数目时就会形成晶核^[23],由式(4)可知样品 1[#]-3、1[#]-4 位置处的聚合速度较大,更容易聚合产生粒径较大的内相液滴,大液滴中的 NH_4^+ 和 NO_3^- 离子数目足够形成晶核,晶核又会吸引附近的 NH_4^+ 和 NO_3^- 离子进一步聚集沉积在晶核表面,使晶核逐步成长为晶体微粒^[24]。最终形成的晶体微粒的形状、大小受晶体生长速度(晶体上各晶面生长速度的总和)的影响较大^[25]。晶体快速生长时:形状上形成细长的针状晶体,这与文献[24]的 AN 晶体呈现针状的实验现象相符;大小上会形成数量较多的晶核,而由晶核成长会形成数量较多、个体较小的粒状晶体。晶体缓慢生长时:形状上会形成比较完整的结晶多面体;大小上会使晶核之间相互吞并、几何淘汰,结果造成少部分晶核成长

为大晶体,成长中的大晶体也会吸引小晶体不断向上粘附^[25],这与Ostwald熟化^[26]和Kelvin方程^[27]揭示的AN大晶体成长会消耗小晶体的规律一致。Kelvin方程为

$$\ln \frac{a_r}{a_0} = \frac{2\sigma M}{\rho R T r} \quad (5)$$

式中, a_r 是热力学温度为 T 时普通晶体的活度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; a_0 是温度为 T 时的微晶活度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; σ 是晶体的表面张力, $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$; M 是晶体的摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; ρ 是晶体的密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; R 是普适气体常数; r 是微晶的半径, μm 。

根据Kelvin方程分析AN晶体成长过程,聚合产生的大液滴发生破乳,释放出大量过饱和硝酸铵溶液,AN晶体自发析出,晶体半径 r 增大,相应的活度减小,溶解度减小;同时较小的AN晶体 r 较小,依据开尔文方程可知活度较大,其表面的离子更容易溶解在溶剂中,而当溶剂中自由离子的浓度达到过饱和时,这些自由离子又会趋向于凝结到较大晶体的表面,使得AN大晶体吸收小晶体不断成长。

图3中的样品1#-4因为受气泡挤压的作用最强,内相液滴聚合的速度最大,内相液滴的尺寸变化最大(大液滴数量增多,小液滴数量减少),所以在不同尺寸的大液滴中形成了数量较多的晶核,不同的晶核在快速的晶体生长速度作用下形成细长的针状晶体和数量较多、个体较小的粒状晶体或者在缓慢的晶体生长速度作用下形成小晶体团聚在大晶体附近生长的现象。

2.5 热分解过程分析

对压力作用下的乳化基质发生剧烈热分解反应并引发爆炸事故的风险评估,应当要明确压力作用后稳定性能最弱的乳化基质发生意外爆炸的可能性,从而控制作业条件确保稳定性能最差的基质无爆炸危害,进而保证整体的安全性。由图3~4知,样品1#-4较1#其它样品油包水结构破乳更严重,体系均一性最差,还存在团聚成长的AN晶体,与常压样品0#相比,结构变化最大,稳定性能减弱幅度最大。所以此处选用样品1#-4作为模拟高压下热分解性能样品,并取0#样品作为常压对照组。

对样品0#、1#-4的热稳定性进行了研究,得到了对应的TG(热重)和DTG(一阶微商热重)曲线,结果分别见图6、图7。结合图6~7得到了样品在不同升温速率下的相关参数(起始分解温度 T_{onset} 、峰温 T_p 、质量损失平均速率 v),如表2所示。

结合图6~7分析可知,乳化基质在常压(0#样品)和高压(1#-4样品)下的热失重过程可分为三个主要阶

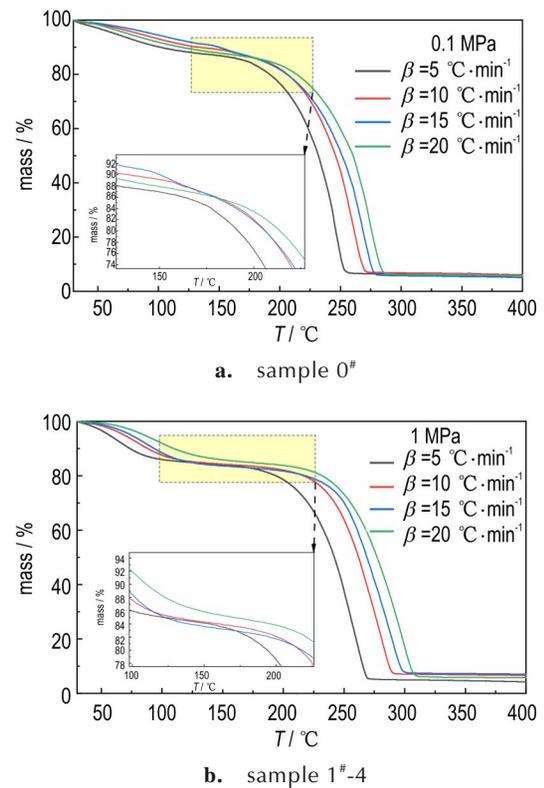


图6 样品0#、1#-4的TG曲线
Fig.6 TG curves of samples 0# and 1#-4

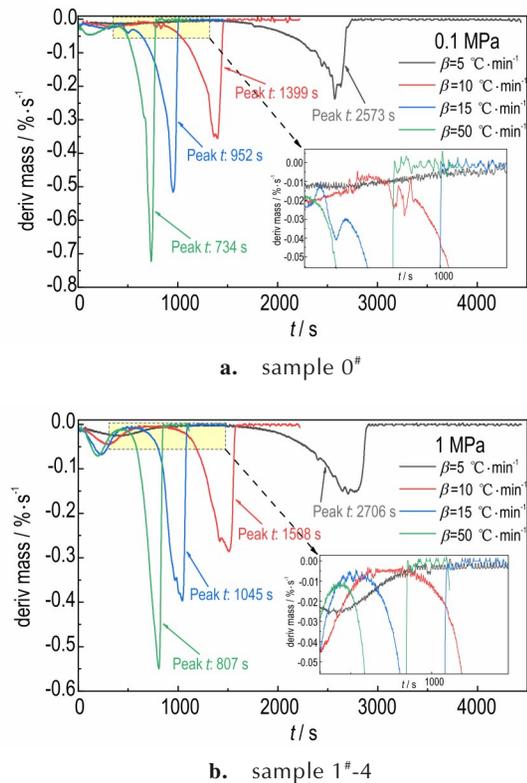


图7 样品0#、1#-4的DTG曲线
Fig.7 DTG curves of samples 0# and 1#-4

表2 第三阶段的热分解参数

Table 2 Thermal decomposition parameters for the third stage

$\beta / ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$		$T_p / ^\circ\text{C}$		$v / 10^3 \times \% \cdot \text{s}^{-1}$	
	sample 0 [#]	sample 1 [#] -4	sample 0 [#]	sample 1 [#] -4	sample 0 [#]	sample 1 [#] -4
5	143.7	159.8	244.4	255.5	59.1	59.4
10	150.4	178.7	263.2	281.3	112.3	112.7
15	159.5	192.9	268.0	291.3	171.1	173.4
20	175.9	204.7	274.7	299.0	238.9	244.8

Note: T_{onset} is the thermal decomposition onset temperature. T_p is the peak temperature of the DTG. v is the average rate of mass loss.

段,以升温速率 β 取 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的样品做示例分析。

第一阶段是 $30\sim 114.7^\circ\text{C}$,TG曲线出现基线漂移、失重小台阶,DTG曲线出现热失重小峰,由图6可知,从常压到高压,质量损失率由11.0%上升至14.8%,分析认为是脱去游离于油相中的水、少量不稳定基质破乳释放的水导致失重小台阶出现,高压作用促进了基质破乳,进而增大了游离水含量导致质量损失率增大。

第二阶段是 $114.7\sim 159.8^\circ\text{C}$,TG、DTG曲线较为平缓,热分解缓慢,没有明显的质量损失,由图7可知,从常压到高压,该阶段持续时间由363 s上升至541 s,该阶段高压的热积累时间更长。

第三阶段是 $159.8\sim 269.3^\circ\text{C}$,TG曲线走势急速下降,DTG曲线出现一个尖锐的大峰,由图6~7可知,从常压到高压,质量损失率约为75%~83%,随着 β 增大,TG曲线均向高温区平移,DTG曲线上的尖峰出现的时间依次减小。样品0[#]、1[#]-4在4种 β 下的DTG的峰温(T_p)和第三阶段的热分解起始温度(T_{onset})、质量损失平均速率(v)见表2,由表2可知, T_{onset} 、 T_p 、 v 随 β 升高而升高,高压组始终大于常压组,分析认为,样品高压下发生破乳析晶,可能是蒸发多出的游离水和分解少部分AN晶体(110°C 时AN分解是吸热反应)的综合作用下导致 T_{onset} 、 T_p 上升,析出的AN晶体受热分解会产生大量气体,新生成气体产物充当反应的热点,促进了基质的分解反应,加速了解析进程,使得 v 升高。

2.6 反应活化能计算

为进一步明确高压作用后基质的热稳定性,在 α 取20%~90%的范围内,结合TG-DTG的实验数据采用Kissinger法^[28]和Ozawa法^[29]两种方法分别计算了常压、高压下反应的活化能。

2.6.1 Kissinger最大失重法

采用Kissinger法算得常压下基质热分解活化能为 $98.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,线性相关度为0.97188;高压下活化能为 $69.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,线性相关度为0.98152。高压较

常压活化能降低了 $28.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,降幅达29.3%,说明高压下基质热分解反应更容易发生。

结合图4中压后基质1[#]-4的内相峰粒径增大的结果可知,高压促使基质粒径增大、降低了发生分解反应所需的活化能,该趋势符合文献[28]中粒径增大活化能降低的规律。基于上述分析,可以得出结论:高压下的基质 T_{onset} 和 T_p 升高可能是由于需要蒸发更多的游离水导致的,而在 α 取20%~90%时,基质大量分解,高压下活化能下降,质量损失平均速率上升,使得热分解反应更容易发生、反应更剧烈,减弱了基质的热稳定性。

2.6.2 Ozawa等转化率法

Ozawa等转化率法利用相同转化率对应不同升温速率的温度数据计算活化能,积分方程^[29]为:

$$\lg\beta = \lg\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567\frac{E}{RT} \quad (6)$$

$$\alpha = 100 - \alpha_t \quad (7)$$

式中, $G(\alpha)$ 为积分机理函数; α 为转化率,也称质量损失率,%; α_t 为 t 时刻样品剩余的质量百分数,%; A 为指前因子, s^{-1} ; E 为热分解反应活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

由式(7)计算转化率,结合式(6)作 $\lg\beta$ 与 $10^3/T$ 图,以 α 取0.20时如何确定四点来拟合直线为例,由TG数据易知 α 为0.20时4种 β 对应的温度,将此温度的倒数乘以一千作为横坐标(共4个横坐标),而由 $\lg\beta$ 知4个纵坐标,相同 β 的横纵坐标组合在一起作为拟合直线点,可得 α 取0.20时的拟合直线,同理可得 α 取0.25,0.30, ..., 0.90的拟合直线,如图8所示。

依据 α 取20%~90%时 $\lg\beta-10^3/T$ 拟合直线的斜率(图8)计算了相对应的分解活化能,并给出了拟合相关度,结果见表3。由不同转化率和其对应的活化能绘制了 $E-\alpha$ 折线趋势图,如图9所示。

图8中的样品0[#]、1[#]-4在 α 取20%~90%时,初期拟合直线偏离拟合点的程度较大,表3中线性相关度 R^2 稍差,后期拟合直线偏离拟合点程度小,相关度很高,整体来看线性相关度较好;由表3可知Ozawa法

计算的常压、高压 1 MPa 下的平均活化能分别为 108.49, 84.74 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与 Kissinger 法计算的 98.6,

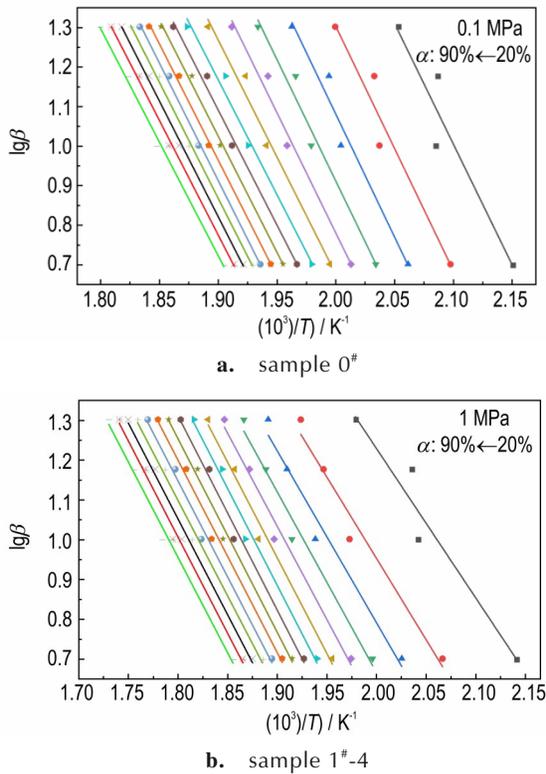


图 8 样品 0[#]、1[#]-4 的 $\lg \beta - (1000/T)$
 Fig.8 $\lg \beta - (1000/T)$ plots of samples 0[#] and 1[#]-4

表 3 Ozawa 法所得常压、高压下不同转化率的活化能
 Table 3 Activation energy with different conversion rates under atmospheric and high pressures obtained by the Ozawa method

$\alpha / \%$	0.1 MPa		1 MPa	
	$E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2	$E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
20	111.28	0.9159	68.45	0.9426
25	112.70	0.9453	74.52	0.9722
30	113.38	0.9681	78.75	0.9753
35	112.03	0.9765	82.85	0.9812
40	110.83	0.9833	85.33	0.9856
45	108.03	0.9843	87.61	0.9875
50	106.04	0.9865	88.74	0.9886
55	106.17	0.9923	89.05	0.9911
60	107.18	0.9963	88.73	0.9925
65	107.18	0.9976	88.18	0.9921
70	108.32	0.9980	88.02	0.9927
75	107.06	0.9981	87.49	0.9931
80	106.65	0.9980	87.80	0.9930
85	105.70	0.9978	88.12	0.9937
90	104.73	0.9961	87.43	0.9937
average	108.49	—	84.74	—

69.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 相比,活化能数值有所不同但变化趋势一致,由常压到高压 1 MPa 基质发生热分解反应的活化能均大幅下降。此外,由图 9 可知在常压和高压 1 MPa 下,由 Ozawa 法计算的活化能随 α 增大的变化规律不同。常压下基质分解的活化能随转化率增大先呈现小幅度降低,后趋于稳定;高压下基质分解的活化能随转化率增大先呈现对数式上升,后趋于稳定,但高压 1 MPa 下稳定后的活化能值远低于常压,表明高压下基质热分解反应更容易发生,热稳定性减小。

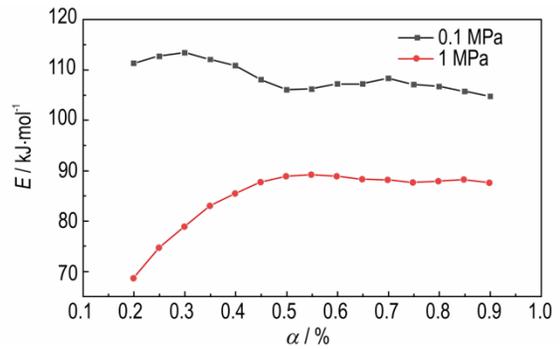


图 9 Ozawa 法所得常压、高压下 $E-\alpha$ 趋势图
 Fig.9 $E-\alpha$ trend chart under atmospheric and high pressures obtained by Ozawa method

2.7 动力学最概然机理函数模型和分解反应速率方程

将升温速率取 5, 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时对应的转化率和温度代入 Coats-Redfern 法^[30]常用的 48 种机理函数^[31], 求解确定最概然机理函数 $G(\alpha)$ 。Coats-Redfern 方程和 Šatava 方程^[31-32]分别为:

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

$$\lg [G(\alpha)] = \lg\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (9)$$

对于固定的升温速率和每个机理函数,根据式(8)拟合的直线斜率可计算相应的活化能 E ,结合 Ozawa 法计算的活化能 E_0 ,若满足 $|(E_0 - E)/E_0| \leq 0.1$,且在不同升温速率时都有相同的机理函数,则此机理函数大概率为反应的最概然机理函数^[33-34],再用 Šatava 法计算此机理函数下的 E 值,若满足 E 约等于 E_0 ,则认为先前确定的机理函数为最概然机理函数^[31]。在 α 取 20%~90% 时,常压(0[#])、高压(1[#]~4[#])基质热分解反应的最概然动力学机理函数见表 4。

分析表 4 可知,由常压变为高压,样品分解的机理函数由 2 号函数变为 8 号函数,查常用的 48 种机理函数表可知:常压基质分解遵循 Valensi 方程,反应的机

表4 样品0[#]、1[#]~4[#]的最概然动力学机理函数Table 4 The most probable kinetic mechanism function of samples 0[#] and 1[#]~4[#]

sample	serial number	function name	reaction mechanism	G(α)
0 [#]	2	valensi	2D diffusion cylindrical symmetry	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
1 [#] ~4 [#]	8	anti-Jander	3D diffusion	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$

表5 Coats-Redfern and Šatava方法所得不同升温速率下的动力学参数

Table 5 Kinetic parameters obtained by the methods of the Coats-Redfern and Šatava at different heating rates

sample	β / °C·min ⁻¹	f(α)No.	E / kJ·mol ⁻¹		lgA / s ⁻¹		R ²	
			Coats-Redfern	Šatava	Coats-Redfern	Šatava	Coats-Redfern	Šatava
0 [#]	5	2	111.4	113.8	10.20	10.51	0.9727	0.9759
	10	2	115.9	118.3	10.62	10.92	0.9818	0.9839
	15	2	102.4	105.5	9.27	9.69	0.9767	0.9797
	20	2	107.1	110.1	9.71	10.10	0.9698	0.9736
average	—	—	109.2	111.9	10.21	10.31	—	—
1 [#] ~4 [#]	5	8	75.3	78.7	5.22	5.88	0.9779	0.9815
	10	8	85.3	89.5	6.22	6.80	0.9818	0.9846
	15	8	80.0	84.5	5.73	6.37	0.9642	0.9701
	20	8	85.7	90.0	6.29	6.90	0.9934	0.9943
average	—	—	81.6	85.7	6.03	6.49	—	—

利用样品0[#]、1[#]~4[#]在不同β时计算的E和A的均值给出第三分解阶段的分解反应的速率方程^[29]。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (10)$$

式中,dα/dT表示转化率温度的变化率;f(α)是机理函数的微分形式,可查48种机理函数表获得。

由式(10)结合表5数据(E的均值、A的均值以及f(α))可以分别得到样品0[#]、1[#]~4[#]的分解反应速率方程,如式(11)、(12)。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{10.21}}{\beta} [-\ln(1-\alpha)]^{-1} e^{\frac{-1.3133 \times 10^4}{T}} \quad (11)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{6.21}}{\beta} (1+\alpha)^{\frac{2}{3}} [(1+\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^{-1} e^{\frac{-9.8136 \times 10^4}{T}} \quad (12)$$

3 结论

(1)高压下,基质的内相液滴更容易发生聚合、破裂、析晶,越接近压力作用面,内相液滴的聚合速度越大,AN晶体越容易析出、成长,乳液体系的均一性越容易下降,油包水结构稳定性下降得越多。

(2)从常压到高压,Kissinger法和Ozawa法计算的活化能分别为98.6,69.7 kJ·mol⁻¹和108.49,84.74 kJ·mol⁻¹,分别降低29.3%、28.0%,高压下热分

解反应更容易发生,热稳定性减弱。
(3)从常压到高压,基质热分解机理由二维扩散的Valensi方程变为三维扩散的反Jander方程,其热分解反应的速率方程发生了变化。

理为二维扩散圆柱形对称模型;高压基质分解遵循反Jander方程,反应的机理为三维扩散模型。在α取20%~90%范围内,依据表4确定的最概然机理函数对样品0[#]、1[#]~4[#]在4种升温速率下分别利用Coats-Redfern法、Šatava法计算的热分解动力学参数如表5所示,容易发现不同升温速率下,两种方法计算的活化能基本一致,拟合的相关度较好。

参考文献:

- [1] 方华,程扬帆,李进,等.储氢型乳化震源弹配方设计及爆轰性能研究[J].火炸药学报,2018,41(4): 363-368.
FANG Hua, CHENG Yang-fan, LI Jin, et al. Formulation design and detonation performance of hydrogen storage emulsion source bomb[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(4): 363-368.
- [2] 李子涵,程扬帆,王浩,等.负压环境对乳化炸药爆炸温度场和有害效应的影响[J].爆炸与冲击,2023,43(8): 30-42.
LI Zi-han, CHENG Yang-fan, WANG Hao, et al. Effect of negative pressure environment on explosion temperature field and harmful effects of emulsion explosives [J]. *Explosion and Shock*, 2023, 43(8): 30-42.
- [3] 据楠松,任斌,龚兵,等.现场混装乳化炸药车出口压力控制技术[J].矿冶,2021,30(1): 6-10.
JU Nan-song, REN Bin, GONG Bing, et al. On-site mixed emulsion explosive vehicle outlet pressure control technology [J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(1): 6-10.
- [4] 李鑫,查正清,龚兵,等.BGRIMM炸药现场混装技术新进展[J].有色金属工程,2015,5(3): 75-77.
LI Xin, ZHA Zheng-qing, GONG Bing, et al. New progress of BGRIMM explosives on-site mixing technology [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2015, 5(3): 75-77.

- [5] 秦虎, 龚兵, 熊代余, 等. 地下矿用炸药现场混装技术的新进展[J]. 金属矿山, 2009(09): 152-154+164.
QIN Hu, GONG Bing, XIONG Dai-yu, et al. New progress of on-site mixing technology of underground mine explosives[J]. *Metal Mine*, 2009(09): 152-154+164.
- [6] 唐秋明, 张爱军, 任卫东, 等. 乳化炸药乳化的爆炸危险性研究[J]. 爆破器材, 2018, 47(1): 1-9.
TANG Qiu-ming, ZHANG Ai-jun, REN Wei-dong, et al. [J] *Blasting Equipment*, 2018, 47(1): 1-9.
- [7] 李鑫, 查正清, 臧怀壮, 等. 地下矿用乳化炸药混装车的安全设计与现场应用[J]. 工程爆破, 2015, 21(6): 47-50.
LI Xin, ZHA Zheng-qing, ZANG Huai-zhuang, et al. Safety design and field application of mixed vehicle of emulsion explosives for underground mines[J]. *Engineering Blasting Vehicle*, 2015, 21(6): 47-50.
- [8] 江小波, 肖青松. 从爆炸事故谈提高乳化炸药生产本质安全[J]. 爆破, 2014, 31(3): 159-162.
JIANG Xiao-bo, XIAO Qing-song. Talking about improving essence of safety in emulsion explosive production from blasting accidents[J]. *Blasting*, 2014, 31(3): 159-162.
- [9] 吴晓梦. 包装型乳化炸药生产线重大危险源分析及预防措施[J]. 中国工程科学, 2014, 16(11): 82-85+102.
WU Xiao-meng. Major hazard sources analysis and prevention measures of packaging emulsion explosive production line[J]. *Strategic Study of CAE*, 2014, 16(11): 82-85+102.
- [10] 颜事龙, 陈东梁, 王尹军. 动态压力对乳化炸药分散相粒径变化和减敏效应的影响[J]. 煤炭学报, 2004(06): 676-679.
YAN Shi-long, CHEN Dong-liang, WANG Yin-jun. The effect of dynamic pressure on the desensitization and particle diameters changes of the dispersive phase of emulsion explosives[J]. *Journal of China Coal Society*, 2004(6): 676-679.
- [11] 徐志祥, 刘大斌, 胡毅亭. 乳化炸药高压热分解试验研究[J]. 中国安全科学学报, 2010, 20(12): 57-62.
XU Zhi-xiang, LIU Da-bin, HU Yi-ting. Experimental study on thermal decomposition of emulsion explosives under high pressure[J]. *China Safety Science Journal*, 2010, 20(12): 57-62.
- [12] 程扬帆, 陶臣, 夏煜, 等. 基于增稠微囊的地下矿用乳化炸药配方设计及性能表征[J]. 金属矿山, 2022(01): 142-147.
CHENG Yang-fan, TAO Chen, XIA Yu, et al. Formulation design and performance characterization of emulsion explosives for underground mines based on thickened microcapsules[J]. *Metal Mine*, 2022(01): 142-147.
- [13] 熊言涛, 魏善太, 吴继昌, 等. 一种上向深孔现场混装用乳胶基质的研究[J]. 爆破器材, 2020, 49(4): 39-44.
XIONG Yan-tao, WEI Shan-tai, WU Ji-chang, et al. Research on a latex matrix for on-site mixing of upward deep holes[J]. *Blasting Equipment*, 2020, 49(4): 39-44.
- [14] 张小勇, 薛里. 现场混装乳化炸药静态敏化器混合特性研究[J]. 工程爆破, 2021, 27(6): 104-109+126.
ZHANG Xiao-yong, XUE Li. Research on the mixing characteristics of static sensitizer of mixed emulsion explosives in the field[J]. *Engineering Blasting*, 2021, 27(6): 104-109+126.
- [15] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 4+102+534+802-803.
WANG Xu-guang. Emulsion explosive[M]. 2nd Edition. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 4+102+534+802-803.
- [16] 黄麟, 花宝玲, 查正清, 等. 上向深孔装填混装乳化炸药工艺技术
- 的开发及应用[J]. 矿冶, 2017, 26(4): 15-18.
HUANG Lin, HUA Bao-ling, ZHA Zheng-qing, et al. Development and application of process technology of upward deep hole filling mixed emulsion explosives[J]. *Mining and Metallurgy*, 2017, 26(4): 15-18.
- [17] 吴攀宇, 刘锋, 魏国, 等. 动态挤压对现场混装乳化炸药稳定性的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(12): 1160-1167.
WU Pan-yu, LIU Feng, WEI Guo, et al. Influence of dynamic extrusion on stability of field mixed emulsion explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(12): 1160-1167.
- [18] CHENG Yang-fan, SONG Shi-xiang, MA Hong-hao, et al. Hybrid H₂/Ti dust explosion hazards during the production of metal hydride TiH₂ in a closed vessel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(21): 11145-11152.
- [19] 汤其建, 秦汝祥, 戴广龙. 索特平均直径对煤粉及其在瓦斯气氛下爆炸特性的影响[J]. 煤炭学报, 2021, 46(2): 489-497.
TANG Qi-jian, QIN Ru-xiang, DAI Guang-long. Effect of Sauter mean diameter of coal dust on its explosibility with and without methane gas[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(2): 489-497.
- [20] ÜNAL A. Effect of processing variables on particle in gas atom-ization of rapidly solidified aluminium powders[J]. *Materials Science and Technology*, 1987, 3: 1029-1039.
- [21] 李葵英. 界面与胶体的物理化学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998: 6-7.
LI Kui-ying. Physicochemistry of interfaces and colloids[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1998: 6-7.
- [22] DAVIES J T, RIDEAL E K, Interfacial Phenomena[M]. 2nd Edition. Academic Press, 1961: 343-450.
- [23] 张洁, 俞蓉, 翁增荣. 降低硝酸铵饱和溶液析晶点的方法[C]//中国兵工学会民用爆破器材专业委员会. 民用爆破器材理论与实践——中国兵工学会民用爆破器材专业委员会第七届学术年会论文集. 兵器工业出版社, 2012: 4.
ZHANG Jie, YU Rong, WENG Zeng-rong. Method for reducing the crystallization point of ammonium nitrate saturated solution[C]//Civil Blasting Equipment Professional Committee of China Ordnance Engineering Society. Theory and Practice of Civil Explosives: Proceedings of the 7th Academic Annual Meeting of the Civil Explosives Professional Committee of the Chinese Ordnance Society. Ordnance Industry Press, 2012: 4.
- [24] 成新法, 王丽琼, 冯长根. 降低乳化炸药水相-硝酸铵溶液析晶点的研究[J]. 火炸药学报, 1999(04): 14-17.
CHENG Xin-fa, WANG Li-qiong, FENG Chang-gen. Study on the crystallization point of aqueous phase-ammonium nitrate solution of emulsion explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999(04): 14-17.
- [25] 姚连增. 晶体生长基础[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1995: 412-413.
YAO Lian-zeng, Fundamentals of crystal growth[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1995: 412-413.
- [26] LEAL-CALDERON F, SCHMITT V, BIBETTE J M. Emulsion Science: Basic Principles[M]. New York, NY: Springer, 2007.
- [27] TADROS T F. An introduction to surfactants[M]. Berlin: Walter de Gruyter, 2014.
- [28] 吴攀宇, 刘锋, 魏国, 等. 内相粒径对现场混装乳化炸药非等温热分解特性的影响[J]. 火炸药学报, 2022, 45(2): 249-256.

- WU Pan-yu, LIU Feng, WEI Guo, et al. Effect of particle size of internal phase on non-isothermal thermal decomposition characteristics of field mixed emulsion explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2022, 45(2): 249–256.
- [29] 朱帅,刘锋,汪猛,等.新型复合油相乳化炸药基质的非等温热分解特性[J].火炸药学报,2017,40(3): 47–52.
- ZHU Shuai, LIU Feng, WANG Meng. Non-isothermal Decomposition Characteristics of Emulsion Explosive Matrix Prepared by the New Type of Complex Oil Phase [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(3): 47–52.
- [30] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data [J]. *Nature*, 1964, 201(4914): 68–69.
- [31] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2008: 138+151–155.
- HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal Analysis Kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2008: 138+151–155.
- [32] Šatava V. Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces [J]. *Thermochimica Acta*, 1971, 2(5): 423–428.
- [33] 周彩荣,石晓华,王海峰,等.DL-2-萘普生热分解过程和非等温热分解动力学研究[J].高校化学工程学报,2011,25(3): 442–446.
- ZHOU Cai-rong, SHI Xiao-hua, WANG Hai-feng, et al. Thermal decomposition and the non-isothermal decomposition kinetics of DL-2-Naproxen [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2011, 25(3): 442–446.
- [34] 谭德新,王艳丽,唐玲,等.聚乙烯基三苯乙炔基硅烷的热分解动力学[J].材料科学与工艺,2015,23(4): 81–86.
- TAN De-xin, WANG Yan-li, TANG Ling, et al. The thermal decomposition kinetics of poly(vinyltri-(phenylethynyl)silane)s [J]. *Materials Science and Technology*, 2015, 23(4): 81–86.

Effect of Confined Environment Pressure on the Microstructure and Thermal Stability of On-site Mixed Emulsion Explosives

PAN Chang-xin, LIU Feng, BI Ru-jie, DAI Wei, ZHU Zheng-de, CHENG Yu-hang

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: In order to study the effect of high pressure from screw pumping and medium deep hole charging on the microstructure and thermal stability of the on-site mixed emulsion explosive matrix, the microstructure, particle size distribution, crystallization content, thermal decomposition process, thermal decomposition reaction activation energy, thermal decomposition mechanism function and rate equation of the matrix under atmospheric and high pressures were studied by optical microscope, laser particle size analyzer, water solubility experiment, thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG-DTG) couple method, Kissinger method and Ozawa method, Coats-Redfern method and Šatava method. The results show that from atmospheric pressure to high pressure, polymerization, demulsification and crystallization of the intra-matrix phase droplets appeared, the particle size increased from 3.717 μm to 4.474 μm , the precipitation amount of ammonium nitrate crystals increased from 0.0530 g to 0.0640 g, and the uniformity of the emulsion system was weakened. The average thermal decomposition onset temperature of the matrix T_{onset} increased from 157.4 $^{\circ}\text{C}$ to 184.0 $^{\circ}\text{C}$, the average first-order derivative thermogravimetric peak temperature T_p increased from 262.6 $^{\circ}\text{C}$ to 281.8 $^{\circ}\text{C}$, the average mass loss rate increased from 0.1454 $\% \cdot \text{s}^{-1}$ to 0.1476 $\% \cdot \text{s}^{-1}$, and the reaction activation energy decreased from 108.49 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ to 84.74 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The free water released by evaporative demulsification under high pressure might cause the rise of T_{onset} and T_p , and the thermal decomposition reaction was more likely to occur. The activation energy calculated by the Ozawa method had a different trend with the increase of conversion rate, and the thermal decomposition reaction mechanism function changed from Valensi equation to inverse Jinder equation and the rate equation also changed. The high pressure promotes the process of droplet polymerization, demulsification and crystallization of the intra-matrix phase, reduces the activation energy of the thermal decomposition reaction, and weakens the homogeneity and thermal stability of the system.

Key words: high-pressure effect; on-site mixed assembly; emulsified matrix; microstructure; thermal decomposition kinetics

CLC number: TJ55; TQ560.72; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023219

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos. 51134012, 51776010)

(责编:姜梅)