

改性硝酸铵性能研究

陈天云 吕春绪 叶志文 王依林
(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要 应用表面活性剂技术对工业硝酸铵进行处理制得了改性硝酸铵, 研究了改性硝酸铵的物理性能和爆炸性能。研究结果表明, 改性硝酸铵比工业硝酸铵具有更优良的性能, 更适合于作为微烟、少烟工业炸药的氧化剂。

关键词 硝酸铵 吸湿 结块 吸油 爆炸

1 引言

硝酸铵(AN)是一种成本低廉、来源广泛、低爆轰性、燃烧时无烟或少烟的物质, 它可用作微烟或少烟工业炸药的氧化剂, 但由于硝酸铵容易吸湿结块, 影响以其作为主要原料制成的固体推进剂和工业炸药的使用性能及应用, 严重时还会出现燃烧不完全或拒爆。为了克服硝酸铵的上述缺点, 许多科技工作者做了大量的研究工作, 采取了一些行之有效的措施^[1~3], 但至今仍未能彻底解决这一问题。

应用表面活性理论和技术, 将复合型表面活性剂加入硝酸铵溶液中, 在一定条件下, 使硝酸铵重新结晶。由于表面活性剂的作用, 硝酸铵的结构发生了变化^[4]。这种改性硝酸铵的吸湿性和结块性明显降低, 用它代替工业硝酸铵所制得的粉状工业炸药具有优良的防潮性能和爆炸性能^[5]。

2 实验

2.1 改性硝酸铵的制备

在温度为125℃、质量浓度为90%的工业硝酸铵溶液中加入4%的复合型表面活性剂, 在绝热蒸发的条件下使硝酸铵重新结晶, 结晶后的硝酸铵具有多微孔膨松的片状结构, 脆性大, 易粉碎, 这种硝酸铵即为改性硝酸铵。

2.2 改性硝酸铵吸湿性研究

将改性硝酸铵和工业硝酸铵粉碎过40目筛, 在烘箱中干燥至恒重, 称取一定质量的干燥过的改性硝酸铵和工业硝酸铵, 在一定温度下, 分别放入相对湿度为70%和90%的环境中, 间隔一定时间, 称量它们的吸湿增量, 计算出各自的吸湿百分率。

实验结果表明, 改性硝酸铵的吸湿率比工业硝酸铵的吸湿率降低60%, 如表1所示。

表 1 在 25℃下两种硝酸铵的吸湿率

Table 1 Absorptivity of different AN at 25°C (%)

样品 名称	平均 质量 (g)	相对 湿度 (%)	吸湿时间/(h)						
			1	2	4	6	8	12	20
工业 AN	2.4671	70	0.31	0.60	1.19	1.90	2.48	4.14	6.37
	2.5012	90	1.20	2.31	4.23	6.11	8.35	10.72	14.13
改性 AN	2.4173	70	0.12	0.24	0.45	0.72	0.93	1.47	2.22
	2.3995	90	0.45	0.47	1.60	2.47	3.35	3.86	4.80

2.3 改性硝酸铵抗结块性研究

2.3.1 DSC 差热分析测定改性硝酸铵的晶变

在常压下, 硝酸铵具有五种热力学稳定的晶体结构^[6], 每一种结构仅在一定的温度范围内存在, 若温度发生变化, 则各晶型之间可以相互转变。当晶型改变时, 硝酸铵的密度、比容等一系列物理性质也随之变化, 因此, 可以利用 DSC 差热分析仪来测定硝酸铵随温度变化的情况, 根据有无吸热峰或放热峰以及峰的大小就可以判断硝酸铵是否发生晶变以及晶变的程度。实验结果表明, 随着温度的变化, 改性硝酸铵出现晶变的数目减少、晶变点后移, 实验结果如表 2 所示。

表 2 硝酸铵 DSC 图谱的数据

Table 2 DSC spectrum of AN

峰 号	工业 AN				改性 AN			
	峰的位置/(°C)			晶变热 (J/g)	峰的位置/(°C)			晶变热 (J/g)
	起点	终点	最大点		起点	终点	最大点	
1	46.5	62.8	54.4	21.1	50.9	64.8	56.5	23.7
2	89.4	101.4	95.5	9.9	126.6	135.8	129.8	55.1
3	125.2	133.8	129.6	55.7	166.9	178.1	172.8	76.3
4	163.4	175.2	171.3	76.4				

注: 样品的水分含量为 0.03%, 参比物为 Al_2O_3 。

2.3.2 改性硝酸铵抗结块性试验

在 1.47 MPa 压力下, 将工业硝酸铵和改性硝酸铵在同一模具中压制成型, 放入烘箱中干燥数小时后再放入干燥器中冷却至室温, 然后取出进行抗压试验, 其破坏力可作为抗结块性指标。若破坏力大, 则说明易结块; 反之, 则不易结块。实验结果表明, 改性硝酸铵抗结块性明显优于工业硝酸铵, 如表 3 所示。

表 3 结块硝酸铵的抗压数据

Table 3 Compression resistance of different AN

样品名称	破坏力/(N)					平均
	1	2	3	4	5	
工业 AN	479.2	480.2	477.5	475.9	477.4	478.0
改性 AN	86.9	87.7	83.4	81.2	84.1	84.7

2.4 改性硝酸铵吸油性和渗油性研究

硝酸铵可作为铵油炸药、2号岩石铵梯油炸药以及岩石膨化硝铵炸药的主要原料,由于这些炸药中均含有一定量的油相,为了保证其具有稳定的爆炸性能,要求这些炸药中的硝酸铵具有良好的吸油性和较低的渗油性。

2.4.1 硝酸铵吸油性试验

分别将改性和工业硝酸铵粉碎烘干,过40目筛,然后分别称取100g,在搅拌条件下加入纯柴油,柴油全部浸湿并覆盖硝酸铵,10min后,真空抽滤10min,然后称其质量并计算其吸油百分含量。实验结果表明,改性硝酸铵具有很高的吸油性,如表4所示。

表 4 在 20℃下硝酸铵的吸油率

Table 4 Oil absorbability of AN at 20°C

样品名称	吸油率/ (%)					平均
	1	2	3	4	5	
工业 AN	8.8	9.1	8.4	8.7	9.5	8.9
改性 AN	54.7	56.3	55.5	56.5	56.0	55.8

2.4.2 硝酸铵渗油性试验

分别称取已干燥且过40目筛的改性和工业硝酸铵各100g,在充分搅拌的条件下加入8g纯柴油,用直径和高均为40mm的一端敞口的容器装满上述硝酸铵,并使其密度达到0.95~1.00g/cm³,然后将容器的敞口端放在滤纸上,在一定温度下,每隔一定时间测量滤纸上油迹的面积。油迹的面积越大,则渗油性越大。实验结果表明,改性硝酸铵的渗油性很小,几乎不渗油,如表5所示。

2.5 硝酸铵雷管敏感度试验

雷管敏感度是衡量可爆炸物质对冲击波敏感性的重要指标。对于工业炸药来说,希望硝酸铵具有适当的雷管敏感度,这样,在制备工业炸药时就不需加入其它的敏化剂来敏化硝酸铵。

按照雷管敏感度的试验方法^[7],对工业硝酸铵和改性硝酸铵的雷管敏感度进行了测试。试样密度为0.7~0.9g/cm³。试验结果表明,改性硝酸铵雷管敏感度高,易于起爆,如表6所示。

表 5 漫油硝酸铵的渗油面积

Table 5 Oil-exuding area of oiled AN ($\times 10^3 \text{ mm}^2$)

样品 名称	温度 (℃)	放置时间/(h)				
		1	6	7	24	45
工业 AN	20	49	79	108	188	299
	35	53	90	122	265	440
改性 AN	20	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0

表 6 硝酸铵雷管敏感度

Table 6 Initiation sensitivity of AN

样品名称	温度 (℃)	试验结果		
		1	2	3
工业 AN	25	—	—	—
	80	—	—	—
改性 AN	25	+	+	+
	80	+	+	+

注：“+”表示对雷管敏感，“—”表示对雷管不敏感。

3 结果讨论

(1) 采用特殊的处理方法将阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂进行复合而制得的复合表面活性剂，克服了单一型离子表面活性剂的缺点，具有很强的表面活性。用复合型表面活性剂处理硝酸铵，表面活性剂分子中的极性基团与硝酸铵分子中的离子相结合，而非极性基团便在硝酸铵分子周围形成了一层致密的憎水薄膜，这层薄膜有效地阻止了外界的水分子与硝酸铵分子的接触，因此，用复合型表面活性剂处理后的改性硝酸铵具有很低的吸湿性。

(2) 用复合型表面活性剂处理后的改性硝酸铵，由于表面活性剂分子中的极性基团通过静电作用而与硝酸铵分子中的离子紧密结合起来，从而在一定程度上“搅乱”了原先硝酸铵分子中的 NH_4^+ 与 NO_3^- 离子之间的作用，使得硝酸铵分子随温度的变化不易产生原先固有的晶变，从而阻止了硝酸铵某些晶相转变，使得改性硝酸铵晶变的数量减少，晶变点后移。

(3) 对工业硝酸铵和改性硝酸铵样品进行放大观察后发现，在未用表面活性剂处理的工业硝酸铵中，其颗粒之间是通过“柱状”形式连接的，当外界条件发生变化时，硝酸铵晶型的改变使其体积发生变化，晶体的内凝聚力作用使“柱状”连接更加牢固，强度也增

加,这种硝酸铵在外界作用下不易粉碎,因而易结块。而用表面活性剂处理后的改性硝酸铵,其颗粒之间是通过细小的“枝状”形式连接的,这种“枝状”结构很疏松、不牢固,在外界作用下很容易被粉碎、强度低、因而不易结块,因此,用复合型表面活性剂处理的硝酸铵抗结块性好。

(4) 改性硝酸铵具有多微孔膨松结构(如图1所示),其比表面积较大(实验测得每克改性硝酸铵的比表面积是工业硝酸铵的4~5倍)。此外,表面活性剂分子中的非极性基团在硝酸铵颗粒表面形成了一层憎水薄膜。当加入油相时,油相分子既可以在硝酸铵颗粒表面通过润湿而吸附,又可以和颗粒表面的憎水薄膜通过范德华力作用被吸附,而后的吸附是较牢固的,也是主要的。当外界条件发生变化时,被吸附的油相也不易渗透下来,因此,改性后的硝酸铵比工业硝酸铵具有较大的吸油性和较低的渗油性。

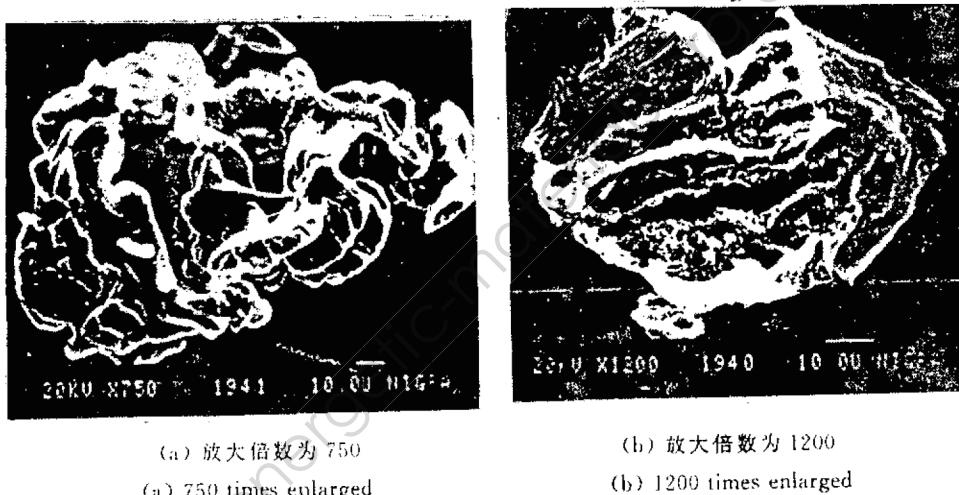


图1 改性硝酸铵颗粒电子显微照相
Fig. 1 Photomicrograph of modified ammonium nitrate

(5) 改性后的硝酸铵,由于颗粒内部含有大量的微气孔,在外界能量作用下很容易形成微气泡。当改性硝酸铵受到爆炸冲击作用时,颗粒内的微气泡就会被绝热压缩而形成高温高压的“热点”,使其体系敏感度提高,即改性硝酸铵由于受到自身颗粒内部气泡的敏化而具有一定的雷管感度。

4 结 论

用复合型表面活性剂处理的硝酸铵与未经处理的硝酸铵相比具有较小的吸湿性、较好的抗结块性、较大的吸油性和较低的渗油性,具有较高的雷管感度,可以用作工业炸药中的氧化剂。

参考文献

- 1 Tsuchiya Y N. 硝酸铵晶体性能的改进研究. 工业火药, 1960(21):18
- 2 包昌火. 国外硝铵炸药防潮和防结块的概况. 爆破材料, 1965(2):39~43
- 3 混合炸药编写组. 猛炸药的化学与工艺学(下册). 北京: 国防工业出版社, 1983.
- 4 陈天云. 硝酸铵表面特性及其应用研究[硕士学位论文]. 南京: 华东工学院, 1992.
- 5 刘祖亮等. 轻质多孔膨松硝酸铵及其粉状硝铵炸药. 爆破器材, 1991, 20(5):24~26
- 6 阿列夫斯基 B M. 硝酸铵工艺学. 王令仪等译. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- 7 联合国编. 危险货物的运输. 华东工学院民用爆破器材研究所译. 北京: 国防工业出版社, 1988.

PROPERTIES OF MODIFIED AMMONIUM NITRATE

Chen Tianyun Lü Chunxu Ye Zhiwen Wang Yilin

(School of Chemical Engineering, NUST, Nanjing 210094)

ABSTRACT The commercial ammonium nitrate (AN) was modified by using surfactants and the physical and explosive properties of the modified product were experimentally investigated. The results show that the properties of modified AN are better than those of the commercial one and can be used as a good oxygenant in solid propellant and industrial explosives.

KEYWORDS absorptivity, ammonium nitrate, caking, explosive, oil-absorbing.



作者简介 陈天云, 32岁, 1986年毕业于华东工学院, 硕士讲师, 现在南京理工大学化工学院从事科研与教学工作。出版教材两本, 发表论文20余篇。