

文章编号: 1006-9941(1999)02-0067-03

## 硝酸铵的改性

赵孝彬, 侯林法, 张小平

(湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 综述了硝酸铵改性的研究状况, 包括硝酸铵的相稳定、硝酸铵吸湿性的改善、硝酸铵能量特性的改善以及改善性能的工艺和方法。

**关键词:** 硝酸铵; 相稳定; 吸湿性; 能量特性

**中图分类号:** TQ113.74

**文献标识码:** A

### 1 引言

当前固体推进剂的发展趋势是高能、低特征信号、低易损性。复合固体推进剂中常用的高氯酸铵(AP)氧化剂, 虽然具有优良的燃烧性能, 但燃烧时所产生的HCl气体使火箭具有很强的特征信号, 同时还形成酸雨使土壤酸化, 对生态环境造成极大的危害。美国航天飞机一次发射可产生220 t的HCl气体, 如在大气中形成0.1%的HCl溶液, 那么可在220 km<sup>2</sup>的范围内形成1 mm的酸雨<sup>[1]</sup>。因此在研制低特征信号、低污染推进剂时, 硝酸铵是高氯酸铵氧化剂的理想替代物。

硝酸铵本身存在的多晶现象和极强的吸湿性, 使其在推进剂中的应用受到很大限制。经过众多研究者的不懈努力, 现已基本克服了硝酸铵在使用温度下的晶型转变, 并改善了它的吸湿性。尤其是在推进剂体系中引入含能粘合剂(如GAP、BAMO、AMMO)及含能增塑剂(NG、BTTN、TMETN), 弥补了硝酸铵能量低的不足<sup>[2,3]</sup>。相稳定硝酸铵(PSAN)不仅在高性能燃气发生器中获得了广泛的应用, 而且作为固体火箭发动机少烟、无烟复合推进剂的氧化剂也有广泛的应用前景。

为了使改性硝酸铵更好地应用于推进剂中, 获得优越的性能, 有必要研究硝酸铵的改性方法及改性后的物理化学性能。本文主要从三个方面阐述硝酸铵的改性方法。

### 2 硝酸铵的相稳定

硝酸铵的特点之一是具有多晶现象。固体硝酸铵

在-17~169.6℃的温度范围内, 在常压下有五种热力学稳定的结晶变体<sup>[4]</sup>, 每种结晶变体仅在一定温度范围内存在。硝酸铵由一种晶型转变为另一种晶型时, 体积将随着晶体结构和晶格体积的改变而改变, 如表1所示<sup>[5]</sup>。硝酸铵的宏观体变率最大可在13%左右, 而且是发生在推进剂生产、储存、使用温度范围内, 硝酸铵由斜方六面体向菱形单斜晶体转变。如果温度发生周期性变化, 就会使硝酸铵推进剂的药柱体积不断增加, 而且体积随温度的变化是不可逆的, 最终导致硝酸铵颗粒的破碎, 机械性能下降, 燃速升高。严重时会导致发动机非正常工作, 发生事故。

目前广泛应用的硝酸铵的相稳定剂主要有CuO、ZnO、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、KF、KNO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub>等<sup>[2,6]</sup>, 其中Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>应用比较广泛。几种相稳定硝酸铵中稳定剂的含量及密度如表2所示。

相稳定剂的加入能明显改变硝酸铵在使用温度范围内的晶变温度, 从而降低其宏观体变率。这是由于硝酸铵与相稳定剂形成固态溶液和化合物, 晶格单元的可移动性受到限制的缘故。表3是几种含不同相稳定剂的硝酸铵的晶变温度<sup>[6]</sup>。

相稳定硝酸铵的研制在德国起步较早, 美国、日本以及加拿大在这方面也做了大量的工作。由表3可以看出, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相稳定的硝酸铵的晶变温度为70℃, KF相稳定的硝酸铵的晶变温度大于95℃, 但是目前国内广泛使用的相稳定剂是镍的氧化物。KF相稳定的硝酸铵虽然具有更高的晶变温度, 但KF的加入会使硝酸铵推进剂的点火性能下降。氧化镍相稳定的硝酸铵国内已批量生产, 晶变温度达到70℃以上。制备相稳定硝酸铵可以采用如下工艺<sup>[4]</sup>:

收稿日期: 1997-06-02 修回日期: 1998-10-10

作者简介: 赵孝彬, 男, 25岁, 硕士, 助理工程师。

表1 硝酸铵晶体的晶型转变参数

Table 1 Parameters of AN crystal transformation

| 变体  | 变体存在的温度范围/°C  | 对称形式  | 转变                          | 转变温度/°C | 体积改变/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> |
|-----|---------------|-------|-----------------------------|---------|---------------------------------------|
| I   | 169.6 ~ 125.2 | 立方晶体  | 熔融物 $\rightleftharpoons$ I  | 169.6   | 0.054                                 |
| II  | 125.2 ~ 84.2  | 正方晶体  | I $\rightleftharpoons$ II   | 125.2   | 0.013                                 |
| III | 84.2 ~ 32.3   | 菱形晶体  | II $\rightleftharpoons$ III | 84.1    | 0.008                                 |
| IV  |               | 斜方六面体 | III $\rightleftharpoons$ IV | 32.3    | 0.022                                 |
| V   | -17 ~ 50      | 四面体菱形 | II $\rightleftharpoons$ IV  | 50.2    | -                                     |

表2 几种相稳定硝酸铵的密度

Table 2 Density of phase-stable AN

| 相稳定硝酸铵                | AN    | AN/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | AN/CuO | AN/ZnO | AN/KNO <sub>3</sub> | AN/KF               |
|-----------------------|-------|-----------------------------------|--------|--------|---------------------|---------------------|
| 相稳定剂含量/%              | -     | 3                                 | 3      | 3      | 7                   | 3                   |
| 密度/g·cm <sup>-3</sup> | 1.688 | 1.732                             | 1.742  | 1.709  | 1.660 <sup>1)</sup> | 1.699 <sup>2)</sup> |

注: 1) 粒度为 55 $\mu$ m; 2) 粒度为 30 $\mu$ m, 其余粒度为 160 $\mu$ m。

表3 几种相稳定硝酸铵的晶变温度

Table 3 Temperature of crystal transformation of phase-stable AN

| 相稳定硝酸铵   | AN/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | AN/CuO | AN/ZnO | AN/KNO <sub>3</sub> | AN/CsNO <sub>3</sub> | AN/KF           |
|----------|-----------------------------------|--------|--------|---------------------|----------------------|-----------------|
| 相稳定剂含量/% | 3                                 | 2      | 3      | 1 <sup>1)</sup>     | 1 <sup>1)</sup>      | 3 <sup>1)</sup> |
| 晶变温度/°C  | 70                                | 52     | 55     | 50                  | 50                   | >95             |

注: 1) 表示摩尔百分数。

① 采用熔融方法和喷雾技术将 KNO<sub>3</sub> 加入到 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 中, 或从三元体系 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 中重结晶得到硝酸铵, 其效果与前者是相同的, 可在较宽的温度范围内解决体积变化问题。

② 铜、镍、锌的氧化物的二氨络合物加入到硝酸铵溶液中, 可制备性能良好的相稳定硝酸铵。工艺方法是: 将上述氧化物和硝酸铵混合, 再通入少量氨气, 然后喷雾固化。

### 3 硝酸铵吸湿性的改善

硝酸铵的特点之二是具有极强的吸湿性, 放置在空气中表面会形成硝酸铵的饱和溶液, 这与硝酸铵的晶体结构有关。硝酸铵是一种易溶于水的无机盐, 颗粒和晶体表面具有多毛细孔状结构, 因此具有比较大的比表面和剩余力场, 这就使硝酸铵对水分子具有很强的吸附作用<sup>[7]</sup>。国外用水银气孔法对硝酸铵孔隙进行了测定<sup>[8]</sup>, 结果发现, 大孔的孔隙有效半径为 10<sup>3</sup>·, 过渡型孔隙为 25 ~ 10<sup>3</sup>·, 微孔孔隙小于 25·。文献[5]报道, 无机盐添加剂有助于减少硝酸铵的孔隙率。无机盐添加剂对硝酸铵孔隙率的影响如表4所示。

相对吸湿点是表征硝酸铵吸湿性的重要参数。硝酸铵在某一温度下的相对吸湿点是指在这一温度下,

环境湿度在相对湿度以下, 硝酸铵不吸湿; 大于该相对湿度则开始吸湿。相对吸湿点可以表示为:

$$X = p_h/p \times 100$$

式中,  $p_h$  为物质饱和溶液上的水蒸气分压;  $p$  为该温度下水的饱和蒸气分压;  $X$  为空气的相对湿度, %。

纯硝酸铵在各种温度下的相对吸湿点如表5所示。

表4 无机盐添加剂对硝酸铵孔隙率的影响

Table 4 Influence of inorganic salts on porosity of AN

| 添加剂   | 孔隙率/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> |       |       |
|---|--------------------------------------|-------|-------|
|   | 过渡型孔                                 | 大孔    | 合计    |
| 无   | 0.020                                | 0.040 | 0.060 |
| 0.3% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0.044                                | 0.008 | 0.052 |
| 0.18% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>+ 0.3% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.040                                | 0.007 | 0.047 |
| 1.2% Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + (0.33% MgO)  | 0.025                                | 0.015 | 0.040 |

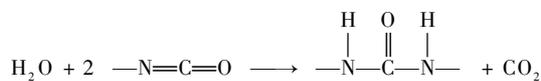
表5 纯硝酸铵在各种温度下的相对吸湿点

Table 5 Relative hygroscopic point of AN under different temperatures

| 温度/°C   | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 40   | 50   |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| 相对吸湿点/% | 75.3 | 69.8 | 66.9 | 62.7 | 59.4 | 52.5 | 48.4 |

研究表明<sup>[5,9]</sup>,相稳定剂及无机盐添加剂的加入会使硝酸铵的相对吸湿点降低,从而使硝酸铵的吸湿性增强。如添加 1.2% 的硝酸镁会使硝酸铵在 25℃ 的相对吸湿点由 62.7% 降至 57.3%; 含有 3% 氧化镍的相稳定硝酸铵在 25℃ 下的相对吸湿点降至 50% ~ 53%。

实践表明,要使硝酸铵满足推进剂生产的需要,必须严格控制硝酸铵中的水分含量,使其小于 0.2%,否则将影响推进剂的点火和燃烧,甚至干扰推进剂的固化体系,使推进剂不能正常固化。因为硝酸铵中的水很容易与异氰酸酯发生反应<sup>[10]</sup>,影响交联网络结构的形成。反应如下:



吸湿性经过改善的 AN/KNO<sub>3</sub>、AN/CsNO<sub>3</sub> 的含水量在 0.02% ~ 0.04% 之间,AN/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AN/CuO、AN/ZnO 的含水量在 0.1% ~ 0.2% 之间<sup>[2]</sup>。

硝酸铵吸湿的后果之一是结块,导致无法使用。防止硝酸铵的吸湿和结块,关键在于改变结构,提高憎水性。各国都采取了很多措施,方法如下<sup>[11]</sup>:

① 采用 1% ~ 3% 的甲基或二甲基萘磺酸钠与 SiO<sub>2</sub> (或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 组成的双组分混合物包覆硝酸铵。

② 采用 0.01% ~ 0.04% 的芳烷基聚酯混合物处理硝酸铵颗粒表面,可将吸湿速率降低 37.5%。

③ 用甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯及甲苯二异氰酸酯的混合物对烘干的硝酸铵进行包覆,包覆剂占硝酸铵的 4% ~ 5%,吸湿性可降低 50%,这种硝酸铵贮存两年半仍能保持松散和结晶形态。

#### 4 硝酸铵能量特性的改善

硝酸铵的缺点是能量低,制得的推进剂无法得到理想的比冲和高的燃速。相稳定硝酸铵的晶型转变问题虽然解决,但是相稳定剂的加入,又显著降低了它的能量,也限制了它在推进剂中的应用。为了达到相稳定又不致降低能量,可以采取如下措施: ① 在硝酸铵中加入一定量的超细 AP 有利于推进剂的点火燃烧及燃速的提高<sup>[12]</sup>; ② 在硝酸铵中添加百分之十的 ADN (二硝酰胺铵) 与之共晶,既可解决相稳定问题,也能提高推进剂的燃速和铝粉的燃烧效率<sup>[4]</sup>; ③ 加入一些含能化合物,如: 甲基硝基胍、二乙撑三硝酸酯等,使之形成低共熔混合物<sup>[4]</sup>。

#### 5 结 论

硝酸铵的改性方法有很多,用于硝酸铵改性的添加剂也是多种多样的。但是,不管采取什么方法,加入何种添加剂,其最终目的都是使硝酸铵相稳定,减弱吸湿性,改善能量性能。

金属氧化物如 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、CuO 及一些硝酸盐如 KNO<sub>3</sub>、CsNO<sub>3</sub> 的加入能消除硝酸铵在使用温度范围内的晶型转变现象,使之达到相稳定。

一些表面活性剂的加入能显著改善硝酸铵的吸湿性,满足推进剂生产的需要。

加入 AP、ADN 等既能使硝酸铵达到相稳定又能提高其能量水平。

#### 参 考 文 献

- [1] Akira et al. GAP/AN/AP/Al-Mg propellants for low pollution and waste cost and their application to >70mm motor [C]. 23rd ICT, Karlsruhe, Germany, 1992.
- [2] Klaus Menke et al. Characteristic properties of GAP/AN propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1996, 21: 139 ~ 145.
- [3] Yoshio Oyumi et al. Insensitive munitions (IM) and combustion characteristics of GAP/AN propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1996, 21: 271 ~ 275.
- [4] 张海燕. 低特征信号推进剂的氧化剂——相稳定硝酸铵 [J]. 飞航导弹, 1996(2): 38 ~ 41.
- [5] 李君励. 复合推进剂中使用的改性硝酸铵 [J]. 推进剂技术, 1994(1): 58.
- [6] Walter Engel et al. Ammonium nitrate, a less polluting oxidizer [C]. 24th ICT, Karlsruhe, Germany, 1993.
- [7] 陆明等. 表面活性剂改善硝酸铵物化性能和爆炸性能的研究 [J]. 火炸药, 1996(3): 5 ~ 8.
- [8] Оневский В М 著. 硝酸铵工艺学 [M]. 王令信译. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- [9] 陈天云等. 硝酸铵防吸湿性研究 [J]. 爆破器材, 1994(5): 30 ~ 33.
- [10] Yoshio Oyumi et al. Urethane reaction mechanism on the amorphous boron surface in GAP propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992, 17: 278 ~ 282.
- [11] 侯林法等. 复合固体推进剂 [M]. 北京: 宇航出版社, 1992.
- [12] 李君励. 硝酸铵推进剂关键技术研究 [C]. 固体火箭推进技术学术讨论会. 延吉, 1995.

(下转第 73 页)

## 参 考 文 献

- [1] 马政生. 交联改性双基推进剂(XLDB)降低压力指数的研究: [硕士学位论文][D]. 中国兵器工业第二〇四研究所, 1992.
- [2] 刘所恩, 赵凤起, 李上文等. 改性双基推进剂主要组分的高压热分解特性[J]. 火炸药学报, 1998(2): 27 ~ 29.
- [3] Maruizumi H, Fukuma D et al. Thermal decomposition of RDX composite propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1982(7): 40 ~ 45.
- [4] 姚子云. 硝化甘油压力下的热分解和催化热分解的研究: [硕士学位论文][D]. 北京工业学院, 1995.
- [5] Kuo K K and Summerfield M eds. Fundamentals of solid propellant combustion. Progress in Aeronautics and Astronautics, Vol. 90, American Institute of Aeronautics and Astronautics, New York, USA, 1984.

## Investigation on Thermal Decomposition Characteristics of High Energy RDX-XLDB Propellants with or without Catalyst

ZHAO Feng-qi, LI Li, LI Shang-wen, YIN Cui-mei, LIU Zi-ru  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The thermal decomposition characteristics of high energy RDX-XLDB propellants with or without catalyst were investigated by means of DSC under different pressures. The results show that the decomposition peak of RDX is the main in the propellant decomposition process and peak temperature shifts to lower temperature with the increase of pressure. The lower the main peak temperature, the higher burning rates of the propellant. The main peak temperature of the propellant with catalysts is lower and, therefore, getting a higher burning rate.

**Key words:** catalyst; RDX-XLDB propellant; thermal decomposition

(上接第 69 页)

## Modification of Ammonium Nitrate

ZHAO Xiao-bin, HOU Lin-fa, ZHANG Xiao-ping  
(Red Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** Recent studies on the modification of ammonium nitrate are reviewed, including the phase stabilization of ammonium nitrate and the improvement of hygroscopicity and energy characteristic of ammonium nitrate. Ammonium nitrate propellants will be the development trend of smokeless, low signal and low polluting propellants.

**Key words:** ammonium nitrate; energy characteristic; hygroscopicity; phase stability