

硝酸铵的一种敏化技术

惠君明 刘祖亮 吕春绪

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘要 介绍一种在表面活性剂作用下,采用真空改性结晶技术,制备膨松、轻质和多微孔隙硝酸铵的方法。用该硝酸铵混制的铵木油炸药,具有良好的起爆和传爆性能、作功能力大、爆速高,是一种可以取代铵梯炸药,适宜于工业生产和广泛用于工程爆破的炸药。

关键词 硝酸铵 铵梯炸药 敏化 工艺 性能

中图法分类号 TQ564.42

1 引言

硝酸铵是工业炸药最常用的氧化剂,粉状硝酸铵炸药是最主要的工业炸药。我国大量使用的粉状硝酸铵炸药为铵梯炸药的一类,其用量约占工业炸药总量的60%~70%。该类炸药组分中约含5%~18%的梯恩梯(简称TNT)作敏化剂,其作用是提高铵梯炸药的爆轰感和爆炸反应速率,使在小直径装药时仍具有雷管感度,并具有较好的爆炸性能。但由于含有TNT,带来毒性大,污染环境、危害健康、增加材料成本、增大不安全因素等缺点。

为了克服铵梯炸药的上述缺点,进行了深入的研究,表明:解决问题的根本途径是提高硝酸铵自身的敏感性,进而制造一种不含TNT或其它敏感性物质的硝酸铵炸药,并极大地提高其爆速和爆炸反应完全性。

2 技术原理

2.1 基本组分

作功能力和猛度是工业炸药最重要的爆炸性能参数,其值大小直接或间接与爆热相关。当硝酸铵为氧化剂、以木粉和矿物油为可燃剂,组成化学当量比(零氧平衡)的混合物时,其爆热和比容的理论计算值列于表1。

表1 几种爆炸混合物的爆热和比容计算值

Table 1 Calculated values of the explosion heat and specific volume of the AN mixtures

爆炸混合物组成	比容 v / (L/kg)	爆热 Q_v / (MJ/kg)
硝酸铵/木粉 87.5/12.5	947.5	3.88
硝酸铵/矿物油 94.2/5.8	973.5	4.01
硝酸铵/TNT/木粉 85/11/4	924.0	3.69

1994年12月12日收到原稿,1995年6月5日收到修改稿。

由表 1 数据可见,由铵油或铵木组成的混合物的爆炸潜能是高的,只要爆炸反应迅速和完全,它们的爆炸性能是可以高于铵梯炸药的。

2.2 技术途径

粉状硝酸炸药属于非均质氧化-还原型机械混合炸药。从其热点起爆机理以及混合反应和表面反应爆轰机理分析,当炸药受外界冲击波作用时,起爆能量易于聚集在一些空隙(或气泡)和晶体的缺陷上而形成热点。热点即起爆中心,爆炸反应由此开始并发展传播,逐步导致整体爆轰。爆炸反应的引发受空隙、颗粒度和歧化等对均质性产生偏差的因素影响和控制,而爆炸反应的发展和爆速受药粒的表面积、组分颗粒度和混合均匀度因素控制。只要硝酸炸药各组分的颗粒度足够细、比表面积足够大、微空隙足够多、混合充分均匀,是可以达到起爆容易、爆炸反应迅速和完全,爆轰参数较高的。特别是采用液相燃料油,以及制得具有类似活性炭微空隙结构的硝酸铵时,更显著增加了氧化剂与可燃剂的接触界面,对提高起爆感度、爆速和使爆轰反应完全是十分有利的。

3 实验与结果

3.1 硝酸铵膨化改性机理

具备上述性能要求的硝酸铵,靠简单机械粉碎是困难的,试图通过改性结晶实现。

硝酸铵膨化改性是一种特定的再结晶过程。结晶过程是与溶解度密切相关的,结晶只能发生在过饱和状态下,结晶析出与溶液的浓度、温度有一定的关系,这种关系可用溶液状态图 1 表示。

图 1 中 BB' 为溶解度曲线, CC' 为超溶解度曲线。利用该图可以表示结晶过程中溶液浓度、温度变化的情况。直线 ABC 表示降低溶液温度引起的结晶过程; 直线 $AB'C'$ 表示蒸发溶剂使体系增浓引起的结晶过程; 曲线 $AB''C''$ 是伴随降温和增浓两个途径发生的结晶过程。

在结晶过程中,硝酸铵表面活性剂的作用主要是干扰晶体的生长。同一种物质,在不同的结晶环境条件下,由于各晶面表面能不同,结晶具有不同可见形态。研究表明,加入优选的表面活性剂可显著使其介稳区变窄。这就更加速了结晶过程,更易获得变异的细晶。表面活性剂还易于吸附在新生晶体表面上,使结晶硝酸铵改变了物理化学性能。

膨化改性硝酸铵采用真空蒸发结晶工艺制备,将溶解有优选表面活性剂的硝酸铵溶液,在真空条件下快速蒸发结晶。当外界压力低于溶液的平衡饱和蒸气压时,水即从溶液中以沸腾的形式蒸发,并吸收汽化热,其综合效果是使溶液温度下降和浓度提高;当温度降至低于饱和溶液相应的温度时,溶液进入过饱和状态,并迅速结晶,结晶过程伴随着释

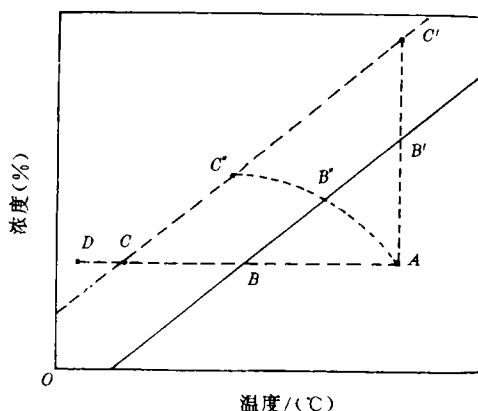


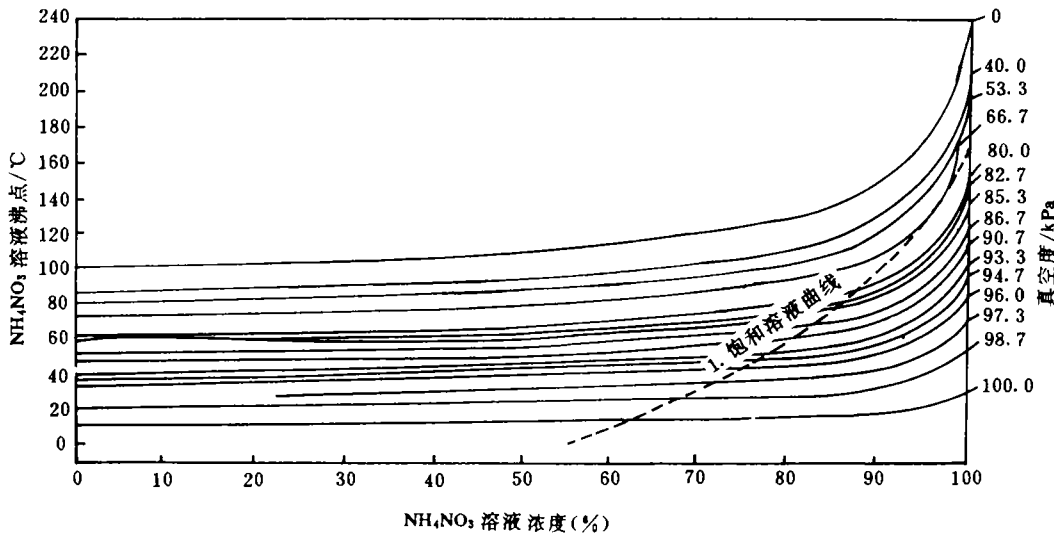
图 1 溶液的溶解度-超溶解度曲线示意图

Fig. 1 Solubility and Ultra-solubility curves

放结晶热,以补偿蒸发所需热量又促进溶液蒸发进行。这样在不断蒸发水的同时,不断产生结晶。蒸气的升腾鼓泡作用和表面活性剂作用,使全部结晶时形成膨化硝酸铵。

溶液能否蒸发结晶主要决定于浓度、温度和压力(真空度),其数值及关系由以下几个条件确定:

(1)不同真空度条件下,溶液的沸点与对应浓度下饱和溶液的温度关系见图2所示^[1]。若前者温度低于后者,则在蒸发条件下,溶液进入过饱和状态,可得到结晶。显然,真空改性结晶可利用区域为图2所示饱和溶液曲线的右下部三角区内。



---- 1. Solubility curves of AN

图2 不同真空度下硝酸铵溶液的沸点曲线与饱和溶液曲线

Fig. 2 Boiling point curves of AN solution at different degrees of vacuum and solubility curves of AN

(2)工程上得到高真空度会增加困难和运行费用,因此一般控制在中等真空度,即高于0.085 MPa,最终达0.096 MPa。

(3)从热平衡计算考虑,结晶热必须稍大于该溶液中所需蒸发水分的汽化热,才能保证溶液中水分的快速蒸发。

(4)制得改性硝酸铵的温度宜控制在100℃左右。

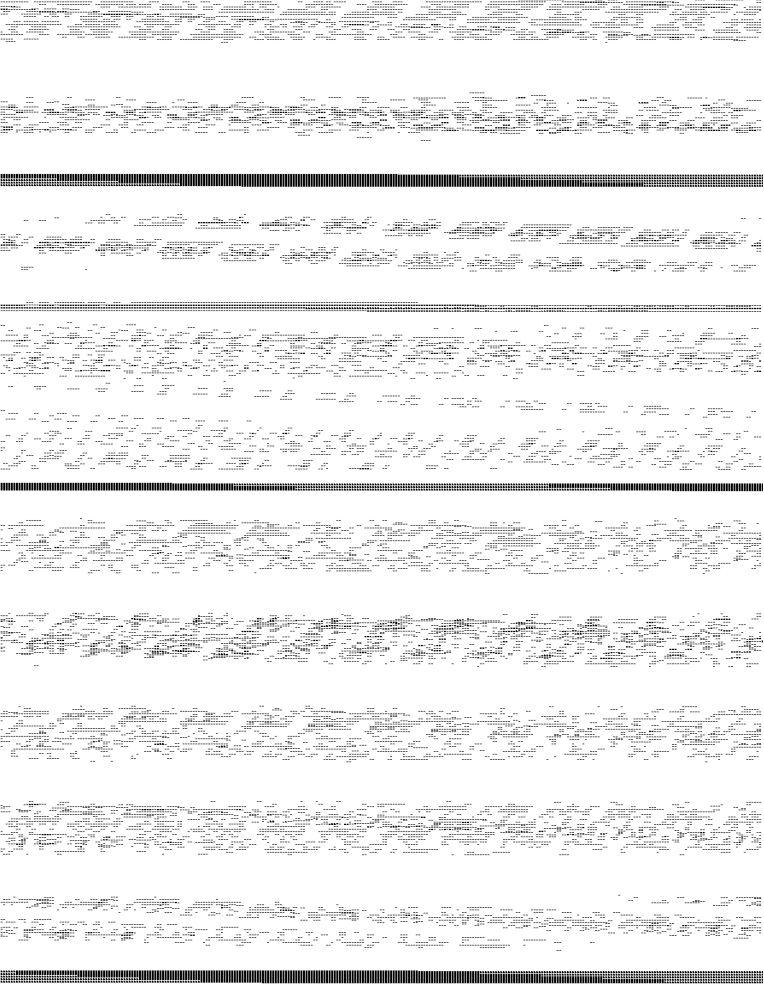
3.2 膨化硝酸铵的制备^[2]

综合上述条件,确定的制备膨化硝酸铵的工艺过程是。

(1)将普通硝酸铵溶于水,同时加入优选的表面活性剂,加入量为硝酸铵总质量的0.05%~0.3%,得到浓度为88%~93%,温度为110~130℃的硝酸铵水溶液;

(2)将上述硝酸铵水溶液放入真空结晶机内,在真空度为0.085~0.096 MPa条件下,进行真空结晶;

(3)经过一定时间的真空结晶,即制得含水量小于0.2%的膨化硝酸铵。该硝酸铵可



3.3.3 DSC 热分析试验

用膨化硝酸铵和普通硝酸铵分别测量 40~280℃ 范围内的 DSC 图谱,由图 4 所示温度-放热速度曲线可见,膨化硝酸铵与普通硝酸铵具有相当的热稳定性。

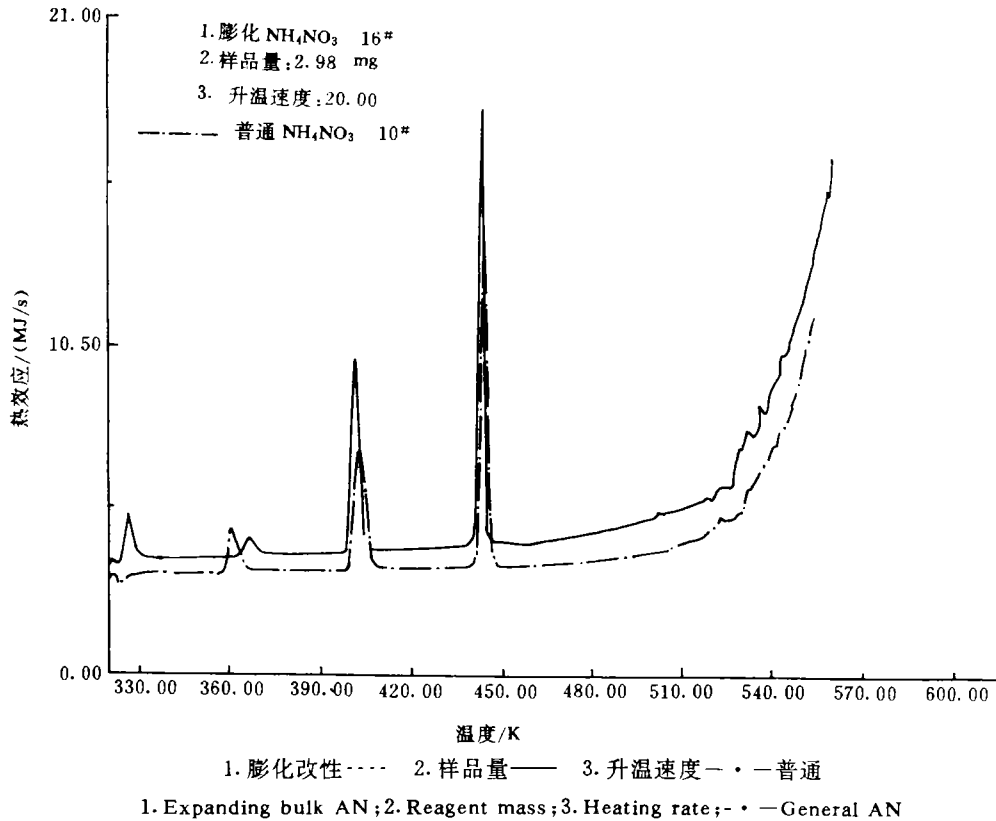


图 4 膨化硝酸铵与普通硝酸铵的 DSC 曲线

Fig. 4 Comparison of DSC curves of expanding bulk AN with that of general AN

3.3.4 抗结块试验

将硝酸铵(含水量控制在 0.3%)或铵木油混合物在一定压力下模压成药柱,然后置于 80℃ 烘箱加热 3 h,再冷却至室温 3 h;经五次加热—冷却循环后,将药模的药柱取出放在材料试验机上测试抗压强度,即为硝酸铵的结块强度。表 4 给出硝酸铵及其铵木油炸药的五次热循环的结块强度。可见膨化硝酸铵的结块强度比普通硝酸铵降低了许多。

表 4 五次热循环硝酸铵及其铵木油炸药的结块强度

Table 4 Agglomerative strength of the AN and AN-Wood-Oil explosives

试样条件	普通工业硝酸铵			膨化硝酸铵		
	AN	AN/木/油	92/4/4	AN	AN/油/木	92/4/4
结块强度(N)	474.0		470.1	93.6		77.9

3.3.5 膨化硝酸铵炸药的爆炸性能与原材料成本

用本技术制备的膨化硝酸铵,我们研究了三种岩石粉状硝酸铵炸药,它们的原材料成本及其爆炸性能分别列于表 5 和表 6。为便于比较,表中同时列入 2[#] 岩石铵梯炸药和铵梯油炸药的对应参数^[3,4]。

表 5 膨化硝酸铵炸药的配比与原材料成本

Table 5 AN explosive formulations and cost of raw and processed materials

炸药型号	普通 AN	膨化 AN	燃料油	木粉	TNT	添加剂	原材料成本 (元/t)
HF-0		92	4	4		0.15	946
HF-1		88.5	3	3	5.5	0.15	1250
HF-2		90.5	3.5	3.5	2.5	0.15	1084
2 [#] 岩石铵梯	85			4	11		1488
2 [#] 铵梯油	87.5		1.5	4	7	0.1	1295.5

表 6 膨化硝酸铵炸药的爆炸性能

Table 6 Detonation parameters of the expanding bulk AN explosives

炸药 型号	性能 性质	密度 /(g/cm ³)	作功能力 (mL)	猛度 /(mm)	爆速 /(m/s ¹)	殉爆距离 /(cm)	撞击感度 (%)	摩擦感度 (%)
HF-0	技术指标	≥0.9	≥320	≥12	≥3200	≥4		
	鉴定监测	0.91	347	15.8	3518	4	0	0
HF-1	技术指标	0.9~1.0	≥350	≥14	≥3500	≥6		
	鉴定监测	0.96	403	16.3	3633	6	2	8
HF-2	技术指标	0.9~1.0	≥320	≥13	≥3300	≥5		
	鉴定监测	1.0	406	16.2	3560	5	0	0
2 [#] 铵梯	技术指标	0.95~1.05	≥320	≥12	≥3200	≥5		
2 [#] 铵梯油	技术指标	0.95~1.05	≥320	≥12	≥3200	≥4		

4 结 论

(1) 采用真空结晶改性技术制得的膨化硝酸铵,易粉碎,多气泡和微空隙,比表面积大,可显著提高冲击波感度,但热感度、机械感度增幅很小。用膨化硝酸铵制造粉状硝酸铵炸药;在不含 TNT 等任何敏化剂时,小直径药卷具有雷管感度和良好的传爆性能,作功能力大、猛度高,爆速大,是一种可以替代铵梯炸药的产品。

(2) 硝酸铵改性工序是其溶液在真空条件下的快速沸腾蒸发过程,仅数分钟即完成膨化结晶,操作简便、生产效率很高,适宜于工业化大生产。

(3) 膨化硝酸铵与可燃剂混合碾压温度比铵梯炸药降低 20℃ 左右,因此生产过程更安全。

(4) 硝酸铵敏化技术,使粉状硝酸铵炸药从根本上克服 TNT 了的缺点,使生产成本大幅度降低,彻底消除 TNT 的毒害和污染,具有显著的经济效益和社会效益。

参 考 文 献

- 1 吉林化学工业公司化肥厂编. 硝酸铵生产工艺与操作. 北京: 化学工业出版社, 1980
- 2 惠君明, 刘祖亮, 吕春绪, 等. 粉状硝酸炸药及其制造方法. 中国, 中国专利, 91107051. 6, 1991
- 3 国营庆阳化工厂, 张桂华. GB1243-90. 工业粉状铵梯炸药. 北京: 标准出版社, 1990
- 4 长沙矿冶研究院. 机电部爆(1989)1479号(文). 岩石粉状铵梯油炸药技术条件. 北京: 中华人民共和国机械电子工业部, 1989

A SENSITIZING TECHNOLOGY OF AMMONIUM NITRATE

Hui Junming, Liu Zuliang, Lu Chunxu

(*Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094*)

ABSTRACT In this paper, the method for preparing bulky light and porous ammonium nitrate (AN) by use of surface active agents and technology of vacuum improved crystals is introduced. The AN-wood-oil mixing explosive made from the improved AN possesses which properties are excellent for initiation and transmission of detonation with high power and high detonation velocity. It is a kind of new explosive which may substitutes for AN/TNT mixing explosive and suitable for industry manufacture, as well as may extensively used for engineering blast.

KEY WORDS Ammonium nitrate, Ammonium nitrate explosive, sensitivity, Technology, properties