

研究报告

硝酸铵膨化理论研究

吕春绪

(国防科技工业民用爆破器材研究所, 南京 210094)

[摘要] 描述了硝酸铵膨化过程, 计算与测定了其物理化学参数, 研究了膨化过程的影响因素, 并给出了膨化过程可能的机理。

[关键词] 膨化硝酸铵; 膨化理论; 物理化学参数; 影响因素

1 引言

硝酸铵膨化的实质是表面化学与结晶化学技术在粉状工业炸药上的实际应用, 它是一个在复合表面活性剂作用下强制发泡析晶, 以达到自敏化的物理化学过程^[1,2]。硝酸铵膨化理论是我们非常关心的主要问题之一, 对它的深入研究有利于进一步认识膨化技术, 并使其在生产实践中得到进一步的完善。

2 硝酸铵膨化过程的描述

在1 000 ml 磨口烧瓶中加入20 ml 的H₂O, 0.3 g 专用膨化表面活性剂, 一边用加热套加热, 一边摇动烧瓶, 同时慢慢加入经过粉碎的普通工业硝酸铵200 g, 待全部溶解后, 将溶液升温至130 ℃, 此时, 打开真空泵电源开关, 开始抽真空, 经30 s 后磨口烧瓶内的真空度达到0.095 MPa。在抽真空的同时, 用摄像机拍摄整个膨化过程。将所拍摄的录相带, 经编辑后用监视器播放。

从播放画面可以观察到硝酸铵膨化的一个近似微观过程。当真空容器内的压力低于硝酸铵溶液的饱和蒸气压时, 溶液沸腾, 由于表面活性剂在硝酸铵溶液中起降低表面张力和发泡剂的作用, 更增加了沸腾的剧烈状态。沸腾有利于水分的逸出, 随着

水分的不断逸出, 体系硝酸铵的浓度增大, 溶液的表面张力增加, 因此体系的沸腾状态减弱。随着水分的逸出和由此带来的温度下降, 促使硝酸铵溶液由不饱和状态转化到饱和状态, 进而达到过饱和状态。当达到过饱和状态后, 硝酸铵开始迅速结晶, 伴随结晶过程中硝酸铵结晶热的释放, 促使水分迅速蒸发, 导致整个体系体积迅速膨胀至原来的6~10倍, 从而使体系中形成许多间隙和空洞。随着绝大部分硝酸铵的析出, 体系进入硝酸铵的干燥阶段。

3 硝酸铵膨化过程中物理化学参数研究^[3,5]

3.1 硝酸铵溶液比热容 c 的计算

在硝酸铵的膨化过程中, 考虑到真空和较高的温度环境 (>100 ℃), 用实验的方法和溶液析晶时能量衡算的原理来求取 c 值, 以减小计算误差。

所进行的实验是实验室或工业生产中通常采用的工艺条件。假设硝酸铵析晶前后其 c 值相同, 由体系水的蒸发潜热应等于体系的温度下降所释放的热量, 可求得 c 值, 即:

$$m_v Q_{H_2O} = c(398 - T)(100 + m_{H_2O})$$
$$c = \frac{m_v Q_{H_2O}}{(398 - T)(100 + M_{H_2O})} \quad (1)$$

式中 m_V ——水的蒸发量, g

Q_{H_2O} ——单位质量水的蒸发潜热, 2260 kJ·kg⁻¹

T ——析晶点的温度, K

m_{H_2O} ——硝酸铵溶液中水的初始质量, g

则

$$c = \frac{2.0 \times 2260}{(398 - 378.8)(100 + 10)} = 2.14 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.2 硝酸铵膨化过程中有关结晶参数的测定和计算

硝酸铵膨化结晶过程中, 质量与能量相互关联, 应将物料和热量一并计算。从溶质物料平衡上看, 应有溶质的总量等于析出的溶质量与残留母液中溶质量之和。则在时间间隔 $\Delta t = t_2 - t_1$ 时间内有下列关系存在:

$$m_e w_1 = \Delta m_Y + (m_e - \Delta m_V - \Delta m_Y) w_2 \quad (2)$$

式中 w_1 —— t_1 时刻溶液中硝酸铵的质量分数, %

w_2 —— t_2 时刻硝酸铵的质量分数, %

m_e —— t_1 时刻硝酸铵溶液的质量, g

Δm_V —— Δt 时间内水的蒸发量, g

Δm_Y —— Δt 时间内硝酸铵的结晶量, g

从能量守恒上看, 溶剂水的蒸发潜热应等于溶液的显热降、硝酸铵的结晶热和已结晶硝酸铵的显热降之和。同样在 $\Delta t = t_2 - t_1$ 时间间隔内, 有

$$\Delta m_V Q_{H_2O} = c m_e \Delta T + Q_{AN} \Delta m_Y + c_{AN} m_Y \Delta T \quad (3)$$

式中 c_{AN} ——硝酸铵晶体的比热容, 近似为 1.76 kJ·kg⁻¹·K⁻¹;

ΔT —— Δt 时间间隔内的温度降, K

Q_{AN} ——硝酸铵结晶热, 近似等于硝酸铵的熔融热和在 398 K 左右时的晶变热之和, 即: $Q_{AN} = 12.24 + 16.7 = 28.96$ kcal·kg⁻¹ = 121.0 kJ·kg⁻¹

m_Y ——为已结晶的硝酸铵的总量, g

将有关数值代入 (3) 式, 解出

$$\Delta m_Y = \frac{2260 \Delta m_V - (2.14 m_e \Delta T + 1.76 m_Y \Delta T)}{121.0} \quad (4)$$

由式 (2) 可解出 w_2

$$w_2 = \frac{m_e w_1 - \Delta m_Y}{m_e - \Delta m_V - \Delta m_Y} \quad (5)$$

则绝对过饱和度:

$$\Delta w_S = w_2 - w_S \quad (6)$$

相对过饱和度:

$$\sigma = \frac{\Delta w_S}{w_S} = \frac{w_2 - w_S}{w_S} \quad (7)$$

式中 w_S 为 t_2 时刻对应温度 T_2 时硝酸铵溶液的饱和浓度, 可查表而知。

联立式 (2)、(3)、(4)、(5), 只要测量各时刻的温度和水的蒸发量, 就可解得结晶过程中一系列参数。有关测量和计算结果见表 1 和表 2。

比较表 1 和表 2 可知, 硝酸铵溶液的初始温度较高, 则在相同真空条件下水的蒸发速度快, 相应的体系的绝对过饱和度大, 体系中硝酸铵的结晶速度就快。当绝大部分硝酸铵结晶后, 这时体系可供结晶的晶核特别多, 溶液过饱和度下降, 甚至出现负值, 说明此时硝酸铵的干燥成为主体, 体系由结晶阶段进入干燥阶段。当然干燥时也有少量结晶产生。

表 1 初温 125 °C 时硝酸铵膨化过程结晶参数

Table 1 The parameters of crystallization during process of AN expansion at initial temperature of 125 °C

时间 /s	温度 T /K	失水量 m_V /g	结晶量 m_Y /g	溶液质量 m_e /g	硝酸铵质量分数 w /%	硝酸铵饱和质量分数 w_S /%	绝对过饱和度 Δw_S /%
8.4	378.8	2.0	0	108	92.59	92.00	0.59
15	377.0	2.6	9.42	97.98	92.45	91.70	0.75
30	375.0	3.6	25.03	81.37	92.13	91.40	0.73
60	372.4	5.0	45.65	59.35	91.58	90.67	0.91
90	369.8	6.1	61.66	42.24	90.77	90.07	0.70
120	367.5	6.8	70.90	30.30	90.01	89.58	0.43
150	365.8	7.4	79.36	23.24	89.81	89.55	0.26
180	364.2	7.8	84.31	17.89	88.91	88.81	0.10
210	363.0	8.1	88.05	13.85	87.95	88.43	-0.48

注: 表中温度 T 、失水量 m_V 为实测值, 硝酸铵饱和质量分数 w_S 为文献查取值, 实验用硝酸铵 100 g、水 10 g、膨化剂 0.15%, 真空度 0.092 MPa。

表2 初温 135 °C 时硝酸铵膨化过程结晶参数

Table 2 The parameters of crystallization during process of AN expansion at initial temperature of 135 °C

时间 /s	温度 T /K	失水量 m_v /g	结晶量 m_c /g	溶液质量 m_s /g	硝酸铵质量分数 w /%	硝酸铵饱和质量分数 w_s /%	绝对过饱和度 Δw_s /%
7.5	383.2	3.2	0	106.8	93.63	93.05	0.58
15	382.4	3.7	7.78	98.52	93.60	92.89	0.71
30	381.0	4.7	23.78	81.51	93.50	92.60	0.90
60	378.4	6.4	50.79	52.81	93.18	92.27	0.91
90	377.2	7.1	71.38	41.28	92.84	91.80	1.04
120	376.2	7.7	79.44	30.92	92.56	91.58	0.98
150	375.4	8.2	79.44	22.36	91.94	91.40	0.54
180	374.6	8.6	89.40	12.00	91.33	91.21	0.12
210	374.0	9.1	93.71	7.19	90.05	90.73	-0.23

注：表中温度 T 、失水量 m_v 为实测值，硝酸铵饱和质量分数 w_s 为文献值，实验用硝酸铵 100 g、水 10 g、膨化剂 0.15%，真空度 0.092 MPa。

4 硝酸铵膨化机理及影响因素^[2,6~9]

4.1 空白膨化实验研究

空白膨化是指不加任何表面活性剂条件下强制析晶过程。我们研究了其溶液浓度、温度和真空度等对膨化的影响，其实验结果如表 3、4、5 所示：

由表 3 的实验结果可知，只有当溶液浓度增大到一定程度时，在一定的温度及真空度下，硝酸铵溶液中的水分立即汽化成水蒸汽，水蒸汽挥发后形成气缝，同时快速结晶出来的硝酸铵晶体互相不规则连接，使硝酸铵结晶体产生了部分“气穴”及“孔隙”，结晶硝酸铵表面略显“粗糙”，初步形成多孔膨化硝酸铵。此即为所提出的无表面活性剂存在时的空白硝酸铵膨化机理。

表3 溶液初始浓度对硝酸铵空白膨化效果的影响
Table 3 The influence of solution initial concentration on effect of AN expansion without surfactant

硝酸铵质量分数/%	溶解时间 /min	析晶时间 /min	膨化后 AN 体 积膨胀倍数	膨化情况
<85	<15	>20	2	AN 硬而密实，基本无膨化
85~88	15	10~14	3.2	稍膨化，仍硬
88~92	15~16	3~5	5.5	膨化，稍疏松
92~95	24~27	3	5.0	膨化，但不疏松
>95	>28	1~2	4.3	AN 硬，部分膨化

注：实验是在溶液温度为 130 °C、真空度为 0.092 MPa 情况下，减压析晶。

同样，表 4、表 5 的实验结果亦可基于此膨化

机理得到解释。

表 4 结果表明，一定浓度及真空度下，溶液温度的提高，有利于硝酸铵饱和和溶液水分的快速蒸发，缩短析晶时间，避免硝酸铵晶体之间“盐桥”的出现，使硝酸铵膨化效果较好。而当溶液温度提高到一定程度后，硝酸铵结晶的同时，要放出结晶热，这部分结晶热同时参与硝酸铵晶体内部水分的汽化蒸发，所以，继续提高溶液温度对膨化效果影响不大。

表4 溶液温度对硝酸铵空白膨化的影响

Table 4 The influence of solution temperature on effect of AN expansion without surfactant

溶液温度 T /K	析晶时间 /min	膨化后 AN 体 积膨胀倍数	膨化情况
378	16	2.5	AN 硬而实，基本无膨化
383	12	3.0	稍膨化，较硬
388	5~7	3.7	稍膨化，较硬
398	3	5.3	膨化，但不疏松
403	3	5.6	膨化，稍疏松
408	2~3	5.5	膨化，稍疏松
413	2	5.7	膨化，稍疏松

注：实验是在初始溶液硝酸铵质量分数为 90%，真空度为 0.092 MPa 情况下，减压蒸发结晶。

表 5 结果表明，只有在较高真空度下，才能使硝酸铵结晶体形成相对较好的多孔膨松状。因为高真空度下有利于水分的快速蒸发及抽走。否则，低真空度下导致析晶时间较长，硝酸铵颗粒之间出现

“盐桥”，致使硝酸铵膨化效果差。

表5 真空度对硝酸铵空白膨化的影响

Table 5 The influence of vacuum on effect of AN expansion without surfactant

真空度 /MPa	析晶时间 /min	AN膨化后体 积膨胀倍数	膨化情况
0.080	15~17	2.6	AN 硬实, 基本无膨化
0.085	7~10	3.5	较硬, 稍膨化
0.088	5~6	4.6	较硬, 部分膨化
0.090	3~5	5.1	膨化, 但不疏松
0.092	3~5	5.3	膨化, 但不疏松
0.094	3	5.3	膨化, 但不疏松
0.096	1~3	5.5	膨化, 稍疏松

注：实验是在溶液初始硝酸铵质量分数为90%，溶液温度为130℃下的减压蒸发结晶。

实验研究表明，在溶液初始硝酸铵质量分数为90%，溶液温度为130℃，结晶真空度为0.092 MPa时，硝酸铵膨化后体积膨胀倍数可达5倍之多。扫描电镜（SEM）观察此条件下空白膨化硝酸铵（无表面活性剂作用）颗粒形貌，表面仅有裂纹及棱角，而无大量孔穴（见图1）。

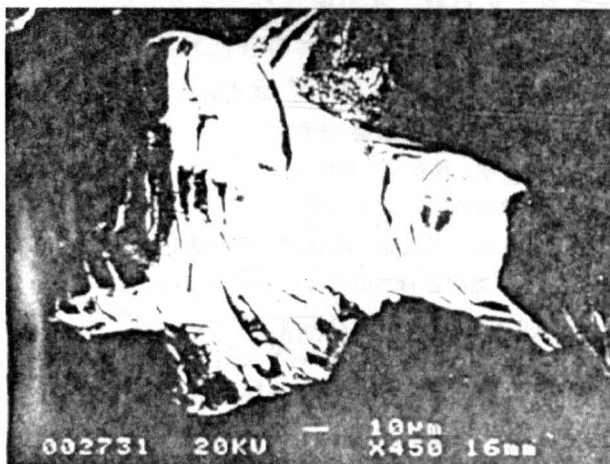


图1 空白膨化硝酸铵

Fig.1 Micro-structure of expanded AN without surfactant

因此，基于所提出的无表面活性剂作用的空白硝酸铵膨化机理及上述分析，一般将硝酸铵膨化处理工艺即减压蒸发结晶过程的工艺条件选择为：溶液中硝酸铵质量分数为86%~94%、溶液温度为110~140℃、结晶真空度 ≥ 0.085 MPa。

尽管空白膨化硝酸铵质地不疏松、较硬，表面多裂缝、少孔，但它已是我们膨化硝酸铵的雏型，上述空白膨化工艺条件都为后来形成的最佳膨化工艺条件奠定了基础。

4.2 膨化剂用量对膨化的影响

膨化剂在硝酸铵结晶过程中能有效地降低溶液的表面能，使溶液体系的介稳区变窄，并“干扰”晶体的生长，使结晶过程中产生大量的晶形“歧化”的细晶。尤其在水分快速蒸发时，会在其晶体上留下空隙并使表面更加粗糙，有较大的比表面，同时将微气泡引入到硝酸铵晶体内部，造成起爆热点。由此可见膨化剂对硝酸铵的膨化起着至关重要的作用。膨化剂用量对膨化效果的影响见表6。

表6 膨化剂用量对膨化效果的影响

Table 6 The influence of expanding agent dosage on effect of AN expansion

膨化剂质 量分数/%	<0.10	0.10	0.12	0.15	>0.15
膨化倍数	<6	7~8	8~9	9~10	9~10
比表面积 /cm ² ·g ⁻¹	<1 590	1 710~ 2 180	2 140~ 2 770	2 550~ 3 120	2 550~ 3 120

在表6中，膨化剂用量指加入的膨化剂作硝酸铵的质量百分比；膨化倍数是指硝酸铵膨化后的体积与膨化前溶液体积之比；比表面积是采用透气法测定出来的，普通硝酸铵的比表面积为758 cm²·g⁻¹（文献值）。膨化过程中真空度为0.092 MPa，膨化硝酸铵中水的质量分数均低于0.15%。

4.3 溶液浓度、温度和真空度对膨化的影响

硝酸铵的膨化是硝酸铵饱和溶液在膨化剂作用下的真空结晶过程。根据溶解度—超溶解度曲线，晶体的析出与溶液浓度、温度有一定的关系，结晶只能发生在过饱和状态下。在一定真空条件下，当外界压力低于硝酸铵溶液的平衡饱和蒸发压时，水即从溶液中快速蒸发出来，并吸收汽化热，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，溶液就进入过饱和状态，并逐步析出结晶，同时释放出结晶热，又促使溶液蒸发。这样在不断蒸发水的同时，不断产生结晶。大量实验表明，硝酸铵质量分数为90%的溶液在温度为125~135℃时不需要另外加热，即可减压蒸发制得水的质量分数小于0.15%的膨化硝酸铵。溶液浓度偏

低则膨化硝酸铵的水分含量超标, 浓度偏高则要求相应的溶解度升高, 会造成硝酸铵膨化后发粘, 硬度变大, 不利于后续加工。

硝酸铵在膨化的同时也被干燥。真空条件一方面使硝酸铵溶液的沸点降低以利于析晶, 另一方面将其中的水分带走, 因此真空是硝酸铵膨化必须具备的条件。从理论上讲, 真空度越高, 能促使硝酸铵溶液的沸点降低并加速水分的蒸发, 从而缩短膨化过程所需时间, 膨化效果越好。但高真空条件往往对设备的要求较高, 因此在膨化硝酸铵的生产中需要给出合适的真空度下限(见表7)。

表7 真空度对膨化效果的影响

Table 7 The influence of vacuum on effect of AN expansion

真空度 /MPa	≤0.070	0.075	0.080	0.085	0.090	≥0.092
膨化倍数	1	2~3	4~5	7~8	9~10	9~10
水质量分数/%	≥0.80	0.50	0.20	0.12	0.07	0.06

注: 实验膨化剂质量分数均为0.15%

综上所述, 作者认为硝酸铵膨化的最佳工艺条件应为:

饱和溶液的硝酸铵质量分数在86%~94%之间; 温度控制在110~140℃; 膨化剂质量分数0.12%~0.15%, 兼顾生产安全性与膨化效果, 在实际生产中膨化剂质量分数控制在0.12%左右; 真空度0.085~0.095 MPa就可以获得最佳膨化效果, 并使膨化硝酸铵中水的质量分数小于0.15%以满足炸药生产的要求。

4.4 硝酸铵膨化过程可能的机理

通过对工艺条件及表面活性剂起泡性对硝酸铵膨化效果影响的研究, 目前认为硝酸铵膨化机理可能是: 在一定的温度及真空度作用下, 硝酸铵饱和溶液中的水分汽化, 生成气泡, 在表面活性剂的作用下形成大量的相对稳定的泡沫。但当温度、真空度达到特定值情况下, 泡沫破裂, 水蒸汽快速蒸

发, 由于水分子快速逸出, 在硝酸铵晶体内部形成大量“孔、洞、隙”, 快速析晶出的硝酸铵粒子表面也极不平整, 造成硝酸铵粒子之间以极不规则的方式连接, 形成一种轻质、多孔、疏松的膨化硝酸铵。

5 结 语

膨化理论研究, 特别是它的物理化学参数计算与测定、表面活性剂的作用、膨化影响因素及膨化机理研究等为膨化工艺途径提出及确定提供重要理论基础, 为膨化技术的有效实施提供可靠保证。

硝酸铵膨化技术已经比较成熟, 是一种完全能够被工厂接受的, 受操作工人欢迎的“绿色”生产技术, 在进一步完善工艺过程的连续化及遥控化、连续混药工艺及自动化包装技术以后, 必将使我国粉状硝酸铵炸药生产技术走在世界前列。

参 考 文 献

- [1] 吕春绪. 表面活性剂理论与技术[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1991
- [2] 吕春绪. 膨化硝酸铵表面化学研究[J]. 南京大学学报, 1995(31): 286
- [3] 陆明. 膨化硝酸铵炸药研究[D]. 南京: 南京理工大学, 1999
- [4] 陆明, 吕春绪, 刘祖亮. 膨化硝酸铵的膨化过程研究[J]. 火炸药学报. 1999(3): 15
- [5] 陆明, 吕春绪, 刘祖亮. 硝酸铵膨化过程中的结晶参数研究[J]. 含能材料, 1999(2): 79
- [6] 吕春绪, 刘祖亮, 惠君明. 岩石膨化硝酸铵炸药研究[J]. 爆破器材. 1997(1): 5
- [7] Lü Chunxu, Liu Zuliang. Research on Expanding Mechanism of Ammonium Nitrate [A]. Proceedings of the 23th International Pyrotechnics Seminar (IPS) [C]. Tsukuba, Japan. 1997: 483
- [8] Lü Chunxu. Research on Expansion Technology of Ammonium Nitrate [A]. Proceedings of the 26th IPS [C]. Nanjing China. 1999: 344
- [9] 胡炳成, 刘祖亮, 吕春绪. 影响膨化硝酸铵性能的因素[J]. 爆破器材. 2000(2): 16

Research on Expansion Theory of Ammonium Nitrate

Lü Chunxu

(*Institute of Industrial Explosive Materials, Nanjing 210094, China*)

[**Abstract**] In this paper, expansion process of AN is described, its physical chemical parameters are calculated and determined, the influencing factors of AN expansion process are studied and a possible mechanism of expansion process is also given.

[**Key words**] expanded ammonium nitrate; expansion theory; physical chemical parameter; influencing factor

(上接第40页)

(3)开展基础研究基本了解有毒化学品污染对人体健康及生态环境的影响,进行化学品环境风险评估研究。

(4)研究建立国家有毒化学品污染控制方案。研究提出重点控制名录、行业、减排目标及措施;研究拟淘汰的落后产品、生产工艺的清单及实施步骤;提出调整产业结构、开发和推广清洁生产工艺的规划。

(5)建立环境监督管理体系。在以上工作基础上尽快制订国家的有毒有害化学品污染防治法;建立监测方法体系,首先制订重点化学品的监测分析方法;制订控制法规、标准体系,加强监督管理,控制有毒化学品污染。

参考文献

- [1] 魏复盛.关于有毒有害化学物质污染及其应用[J].中国环境监测,1999,(特刊):1~4
- [2] 王玉平,王莉.中国环境监测,1990,6(5):42~46
- [3] 王玉萍,苏克曼,胡慧青,等.中国环境科学,1992,12(2):146
- [4] 麦碧娴,林峥,张干,等.环境科学研究,2001,14(1):19~23
- [5] 包志成,王克欧,康君行,等.环境科学,1994,13(6):409~414
- [6] 徐晓白,戴树桂,黄玉瑶主编.环境化学污染物在环境中的变化及生态效应[M].北京:科学出版社,1998.205~206
- [7] 何兴舟,蓝青,杨儒道,等.卫生研究,1995,24(4):203~206

Suggestion on Prevention About Environmental Pollution and Safety of Toxic Chemistry Substances

Wei Fusheng

(*China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China*)

[**Abstract**] This paper briefly introduces the current situation and tendency of environmental pollution research on toxic chemicals and its prevention at home and abroad. Also, it analyzes the domestic pollution status about environmental carriers. It points out that toxic chemical substance pollution is a safety problem of a country and illustrates its importance and urgency. It makes a suggestion to carry out investigation, and collect enough information so as to formulate regulation and standards and enhance supervision and prevention.

[**Key words**] toxic chemical substance; environmental pollution; suggestion on prevention