

硝酸铵膨化技术及应用

吕春绪

(中国兵器工业民用爆破器材研究所, 南京 210094)

[摘要] 硝酸铵膨化技术是一创新技术, 创新设计的指导思想是硝酸铵自敏化, 硝酸铵自敏化的提出是对国内外传统方法的突破。实施自敏化的技术途径是硝酸铵的膨化, 其实质是表面活性技术在粉状炸药中的应用, 是一个强制析晶的物理化学过程。文章重点讨论了硝酸铵膨化机理及膨化硝酸铵的技术特征, 显示其独特的优点。硝酸铵膨化技术主要应用是岩石膨化硝酸铵炸药, 给出了岩石膨化硝酸铵炸药的爆炸与物理特征数据, 并与其它工业炸药做了比较。同时也推广应用在煤矿许用型炸药中。

[关键词] 膨化硝酸铵; 岩石; 炸药; 微结构; 机理

1 硝酸铵膨化创新设计与技术途径

1.1 研制背景

尽管含水乳化炸药、重 ANFO、ANFO 在世界范围内获得了重大进展, 市场占有率越来越大, 但是以 TNT 或 NG 敏化的粉状硝酸铵炸药仍占有一定的比例, 这类炸药存在以下缺点: (1) 含有较多的 TNT, 毒性较大, 易造成对职工身体的毒害和对环境的污染; (2) 产品成本较高; (3) 生产安全性较差; (4) 产品的物理性能不良, 吸湿结块严重。

一百多年来, 国内外的许多研究者一直致力于这此问题的研究, 先后提出添加掺粉剂和晶型改变剂、包覆表面活性剂和憎水剂、改进装药和包装等方法来改善硝酸铵和炸药的物理性能, 采用黑索今、硝酸脲和金属粉等物质试图取代梯恩梯。尽管这些途径有的是有效果的, 但却是片面的和不经济的, 没有从根本上解决问题。也就是说, 这些问题长期以来急需解决, 而又未能解决。

1.2 基本设计思想

经过对国内外粉状工业炸药技术分析和多种方案探索以后, 我们认为: 只有硝酸铵自身敏化才能使粉状硝酸铵炸药发生质的突破, 才是实现粉状硝酸

炸药无梯化的根本途径。其理论依据是: 硝酸铵炸药的爆轰是一种非理想爆轰。在外界能量作用下, 首先在炸药某些不均匀的局部形成能量集中的“热点”, “热点”内炸药快速分解放出热量, 再引起周围炸药反应, 直至形成整个体系的爆炸。“热点”可以由体系内的“气泡”绝热压缩, 或颗粒棱角之间的剧烈摩擦和碰撞形成。这就启示我们, 设法在硝酸铵颗粒中引入“微气泡”, 同时使颗粒“畸形”化、“粗糙”化, 当受到外界强烈激发作用时, 这些不均匀的局部就可能形成高温高压的“热点”, 进而发展成为爆炸, 达到自敏化目的。

1.3 自敏化理论的提出

炸药爆炸理论中, “热点”起爆机理是一致公认和极其重要的。它不但较好地解释了炸药在极少的外界能量作用下能够爆炸的原因, 而且指导了调整炸药安全性的途径、指导了液体炸药、乳化炸药等粘塑性、粘流性爆炸体系的感度设计。

采用特殊技术途径将“微气泡”引入硝酸铵晶粒中, 当起爆能量作用时, 这些“微气泡”瞬间受到绝热压缩形成高温高压的“热点”; 同时“畸形”化颗粒的棱角之间剧烈“摩擦”和“碰撞”, 也导致“热点”形成。正是这种晶粒内部自敏化的作用取代了敏化剂 TNT 的敏化作用, 使硝酸铵及其炸

[收稿日期] 1999-06-28; **[修回日期]** 1999-12-03

[基金项目] 国家科技成果重点推广计划项目 (96050102A)

[作者简介] 吕春绪 (1943-), 男, 河北乐亭县人, 南京理工大学教授, 博士生导师

药的起爆感度发生了质的变化。

1.4 自敏化实施技术途径是硝酸铵的膨化

要使硝酸铵粒子内含有“微气泡”和形成“歧形”颗粒只能使硝酸铵在高度“沸腾”状态下快速析晶。在深入研究表面活性技术基础上，经反复试验合成出一种新型复合表面活性剂，能有效降低硝酸铵溶液及固体的表面张力，在减压高温工艺条件下，可在硝酸铵晶粒内部形成大量的“孔、洞、隙”，在外部形成极不规则的“活性表面”——这就是膨化硝酸铵。实践表明，硝酸铵自敏化的设计思想和控制析晶的技术途径是正确、有效的。

无梯膨化硝酸铵炸药的关键技术是硝酸铵的膨化，膨化实质是表面活性技术，是一个包含了在复合表面活性剂作用下强制发泡析晶的物理化学过程。

硝酸铵改性国内外一直是走包覆、外加组分、分散乳化等途径，笔者冲出这个范围走了一条崭新的路，从而使硝酸铵自敏化获得成功。

2 硝酸铵膨化机理

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^[1-4]：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相对稳定的泡沫。但当温度、真空度达到特定值时，泡沫破裂，水蒸气快速蒸发，在硝酸铵晶体内部形成大量“孔、洞、隙”，快速晶析出的硝酸铵粒子表面也极不规整，造成硝酸铵粒子之间也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。

研究表明，减压蒸发本身对硝酸铵膨化有一定的作用，而表面活性剂的起泡性更增强了硝酸铵膨化效果。实验表明，硝酸铵膨化效果同表面活性剂起泡性的好坏基本对应。

研究还表明，复配表面活性剂对硝酸铵饱和溶液具有较好的起泡性能，其中，以复配两性表面活性剂体系的表面活性最高，起泡性最好。实验结果还表明，复配表面活性剂在硝酸铵饱和溶液中具有较好的相互增效作用，其中复配两性表面活性剂在硝酸铵饱和溶液中相互作用参数最大，作用最强。表面活性剂在硝酸铵膨化改性处理过程中，主要起了发泡剂、包覆剂和晶形改变剂的作用。

3 膨化硝酸铵的技术特征

通过表面活性剂处理而获得的膨化硝酸铵具有蜂窝状的多孔结构，用电镜显微观察的膨化硝酸铵的微结构如图1所示^[4,5]。

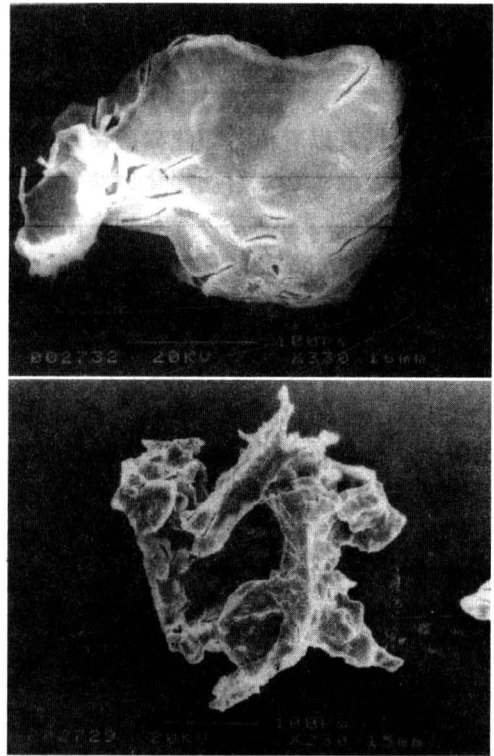


图1 硝酸铵的微结构图

- (a) 普通硝酸铵 (放大 900 倍);
(b) 膨化硝酸铵 (放大 850 倍)

Fig.1 Micro-structure of Ammonium Nitrate (AN)

- (a) Common AN (900 times enlarged);
(b) Expanded AN (850 times enlarged)

与普通粉状、粒状及多孔粒状硝酸铵相比较，膨化硝酸铵具有以下特征：

(1) 具有相当大的比表面。用阻力降法测定膨化硝酸铵比表面为 $3328.54 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，与其相比较，相同测试条件下普通硝酸铵是 $758.76 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，比表面增大近 4.4 倍。

(2) 在颗粒内部有相当多的微气孔。从图中可以非常清楚地看出，膨化硝酸铵内部孔隙多、裂纹多，在表面多毛刺、多棱角。这是膨化硝酸铵自身气泡敏化，可以不加 TNT 的物质基础。

(3) 吸湿结块性有所降低^[6]。20℃，相对湿度 93% 时测得的吸湿增量数据如表 1。

表1 硝酸铵的吸湿增量 (%)
Table 1 Hygroscopic increment of Ammonium Nitrate (%)

| 吸湿时间/h | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 纯硝酸铵 | 0.5832 | 1.1084 | 1.5792 | 2.0660 | 2.5370 |
| 膨化硝酸铵 | 0.4258 | 0.7697 | 1.1212 | 1.4829 | 1.8746 |
| 2号岩石铵梯炸药 | 0.5569 | 1.1100 | 1.5456 | 2.0001 | 2.4811 |
| 岩石膨化硝酸铵炸药 | 0.3958 | 0.6432 | 0.9397 | 1.3025 | 1.5904 |

从表1数据可以看出,膨化硝酸铵平均吸湿度是普通硝酸铵的1/2左右。膨化硝酸铵与普通硝酸铵在高温80℃放置3h,再冷却到室温,反复实验5次后测定其所能承受的最大压力,具体数据如表2所示。

表2 循环实验后药柱所能承受的压力

Table 2 The Pressure undergone by charge through cycling test

| 装药 | 所承受的最大压力/MPa | | | | 所承受的平均压力/MPa |
|-------|--------------|------|------|------|--------------|
| | 8.06 | 8.11 | 7.99 | 8.02 | 8.06 |
| 普通硝酸铵 | 8.06 | 8.11 | 7.99 | 8.02 | 8.06 |
| 膨化硝酸铵 | 0.81 | 0.81 | 0.80 | 0.83 | 0.813 |

表3 三种粉状工业炸药的配方

Table 3 Composition of three kinds of powder explosive

| 炸药名称 | w(硝酸铵)/% | w(梯恩梯)/% | w(木粉)/% | w(油相)/% | w(外加添加剂)/% |
|-----------|----------|----------|---------|---------|-------------|
| 2号岩石铵梯炸药 | 85.0±1.5 | 11.0±1.0 | 4.0±0.5 | — | — |
| 2号岩石铵梯油炸药 | 87.5±1.5 | 7.0±0.7 | 4.0±0.5 | 1.5±0.3 | 0.100±0.005 |
| 岩石膨化硝酸铵炸药 | 92.0±2.0 | — | 4.0±0.5 | 4.0±0.5 | 0.120±0.005 |

表4 三种粉状工业炸药的爆炸性能

Table 4 Explosion properties of three kinds of powder explosives

| 项目 | 2号岩石铵梯炸药 | 2号岩石铵梯油炸药 | 岩石膨化硝酸铵炸药 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 药卷密度/(g·cm ⁻²) | 0.95~1.10 | 0.95~1.05 | 0.85~1.00 |
| 殉爆距离/cm | ≥4 | ≥4 | ≥5 |
| 猛度/mm | ≥12 | ≥12 | 14.5~16.0 |
| 作功能力/ml | ≥320 | ≥320 | 330~380 |
| 爆速/(m·s ⁻¹) | ≥3200 | ≥3300 | 3200~3500 |
| w(水分)/% | ≤0.30 | ≤0.30 | ≤0.30 |
| 炸药有效期/a | 0.5 | 0.5 | 0.5 |

从表4明显看出,岩石膨化硝酸铵炸药的爆炸特性数据达到和超过2号岩石铵梯炸药和2号岩石铵梯油炸药性能数据指标。

岩石膨化硝酸铵炸药另一个重要特色是它具有非常显著的经济效益。因为去除了梯恩梯,原材料成

从表2数据可以看出,膨化硝酸铵承受的最大压力是普通硝酸铵的1/8~1/9,所以我们认为膨化硝酸铵有非常好的抗结块能力。

(4)具有质脆性,极易加工成微细粉末。刚制得的膨化硝酸铵,随着温度的降低而变得又脆又易破碎,这样直接进轮碾机只要轻轻碾压20min,90%的膨化硝酸铵粒子将小于250μm,较好地满足硝酸铵细度要求。

4 膨化硝酸铵技术的应用

4.1 岩石膨化硝酸铵炸药

0.15%表面活性剂LC-2被溶解在普通硝酸铵中以形成溶液,该溶液蒸发、析晶的同时,就是一个膨化过程,而得到膨化硝酸铵。在60℃下,92%膨化硝酸铵、4%木粉和4%复合油相被加入到轮碾机中,混合20min,便得到岩石膨化硝酸铵炸药^[7]。

它与2号岩石铵梯炸药以及2号岩石铵梯油炸药的配方及性能参数数据如表3、表4所示。

本约降低300~500元/t,产品的利润大幅度增加。此外,由于不使用梯恩梯,还省去了梯恩梯球磨工序的设备厂房投资、废水处理站的投资,生产人员及动力消耗等。

岩石膨化硝酸铵炸药,去除了对人体有害成分梯

恩梯，减少了对环境的污染，具有显著的社会效益。

4.2 煤矿许用膨化硝酸铵炸药

煤矿许用膨化硝酸铵炸药是膨化硝酸铵炸药系列化产品，配方为膨化硝酸铵 79%、油 3%、食盐 15%、木粉 3%。

目前该项技术已有徐州矿务局化工厂等煤矿炸药厂进行了试生产，该项技术受到煤炭工业局的重视，已被列为“煤炭行业‘九五’重点推广计划项目”。

4.3 膨化硝酸铵震源药柱

研究表明，可以用膨化硝酸铵代替震源药柱中的普通硝酸铵。在不改变原有爆炸性能及其它性能的前提下，膨化硝酸铵震源药柱的成本大幅度降低，提高生产安全性，减轻环境污染，具有显著的经济效益和社会效益。

膨化硝酸铵震源药柱已在湖北襄沙化工厂建成 5000 t 生产线，并已生产近 4000 t 产品，经过工业试验和用户使用证明，性能优良，稳定可靠。

5 结论

(1) 根据硝酸铵自敏化总体设计思想，采用表面活性技术，在复合表面活性剂作用下制得膨化硝酸铵，它具有多微孔、大比表面和不易吸湿、结块等特性；膨化技术具有新颖性、创造性，为粉状工业炸药研究和应用开辟了新途径，属国内外首创。

由膨化硝酸铵制得岩石膨化硝酸铵炸药，尽管不含梯恩梯，却具有良好的爆炸与物理特性，达到国际

先进水平。

(2) 岩石膨化硝酸铵炸药具有原材料来源丰富，成本低廉且生产过程简单等特点，特别是由于成本降低产生较大的经济效益及由于去除毒性梯恩梯带来显著的社会效益。

(3) 岩石膨化硝酸铵炸药，已被 60 多个工厂所采用。全国粉状铵梯炸药年生产量约 850 kt，有 213 个生产企业，膨化硝酸铵炸药技术将具有非常广阔的推广应用前景。

参考文献

- [1] 吕春绪. 膨化硝酸铵表面化学研究 [J]. 南京大学学报, 1995 (31): 286
- [2] 丁芸. 表面活性剂对硝酸铵改性的影响 [D]. 南京: 华东工学院, 1990
- [3] 惠君明, 刘祖亮, 吕春绪. 粉状硝酸铵炸药及其制法 [P]. DN91107051. 1991-06
- [4] 叶志文. 硝酸铵膨化机理研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 1995
- [5] Liu Zuliang, Lü Chunxu, Lu ming, Chen Tianyun. Research and application of expanded AN [A]. Proceedings of ISPE [C]. Beijing, 1995. 220
- [6] 陈天云. 硝酸铵表面特性研究 [D]. 南京: 华东工学院, 1992
- [7] 刘祖亮, 惠君明, 吕春绪, 王依林. 轻质硝酸铵及 HF 型粉状硝酸铵炸药 [J]. 爆破器材, 1991 (5): 5
- [8] 吕春绪, 刘祖亮, 倪欧琪. 工业炸药 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994

Expanded Technology of Ammonium Nitrate and its Application

Lü Chunxu

(Institute of Industrial Explosive Materials, China Ordnance Industry, Nanjing 210094, China)

[Abstract] The expansion of Ammonium Nitrate (AN) is a novel technology. The guideline of this innovation is the self-sensitization of AN. It is a breakthrough form classic method. The approach to self-sensitization is the expansion of AN. Its essence is a surface active technology applied to powder industrial explosive, and it is a physical chemistry process under coercive crystallization.

In this paper, the mechanism and technical characteristics of expansion are discussed and its unique advantage is shown. The expanding technology of AN is mainly applied to rock expanded AN explosive and its comparison with other industry explosives is given. The expanding technology is also used in manufacturing of permitted explosive for coal mine.

[Key words] expanded ammonium nitrate; rock; explosive; micro structure; mechanism