

# 膨化硝酸铵自敏化理论研究

吕春绪

(国防科技工业民用爆破器材研究所, 南京 210094)

**[摘要]** 膨化硝酸铵自敏化理论是膨化技术发明的核心, 它是基于热点理论把微气泡植入硝酸铵炸药中。微气泡临界热点温度热力学计算为自敏化提供理论依据。与普通硝酸铵及珍珠岩相比较, 微气泡在膨化硝酸铵内适当的分布为自敏化成功提供了有力的保证。

**[关键词]** 膨化硝酸铵; 自敏化; 微气泡

## 1 膨化硝酸铵自敏化理论设计

利用乳胶炸药敏化气泡的热点作用, 提高其起爆感度及冲击波感度的手段是成功而有效的。这些对开拓粉状炸药敏化方法起到重大启发及促进作用。

能否把气泡引进粉状炸药中, 显然要把气泡植入木粉或油相中是难以实现的, 但可以在硝酸铵晶体内产生气泡并连同晶体歧形化使其成为热点的载体, 这种构思就是硝酸铵自敏化设计的雏形。

硝酸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释放热量, 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微气泡绝热压缩, 或颗粒棱角之间的剧烈摩擦和碰撞形成。这就启示我们, 设法向硝酸铵颗粒中植入微气泡, 同时使颗粒歧形化、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。

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, 大量实践表明: 使硝酸铵自身敏化是实现粉状硝酸炸药无梯化的途径之一。

正是这种晶粒内部自敏化作用取代了敏化剂

TNT的敏化作用, 使膨化硝酸铵及其炸药的起爆感度及冲击波感度发生了较大的突变<sup>[1~5]</sup>。

## 2 膨化硝酸铵自敏化临界热点温度的热力学计算

膨化硝酸铵自敏化主要是依靠其内含的大量微气泡, 这些微气泡按热力学计算可能达到的临界温度是非常重要的, 也是人们十分关心的问题<sup>[6]</sup>。

由热力学公式

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - (C_p - C_v) \frac{dp}{p},$$

绝热过程中  $dS = 0$ ,

$$\text{则 } C_p \frac{dT}{T} = (C_p - C_v) \frac{dp}{p}.$$

$$\text{令 } \frac{C_p}{C_v} = r,$$

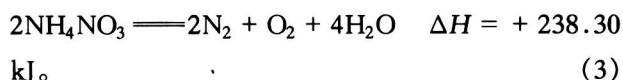
$$\text{则 } \frac{dT}{T} = \frac{r-1}{r} \times \frac{dp}{p},$$

$$\text{积分得: } \frac{T}{T_0} = \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{r-1}{r}}. \quad (1)$$

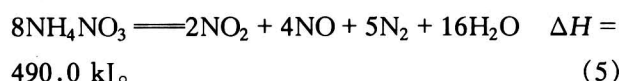
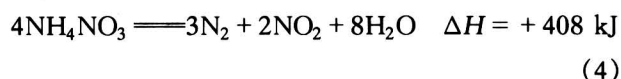
若膨化硝酸铵微气泡中的空气近似地看作是氮气, 则  $r = 1.4$ , 设  $T_0 = 25^\circ\text{C} = 298.2\text{K}$ , 起爆冲击波与微气泡的初始压力之比  $p/p_0$  为 1000, 则该微气泡作为热点其临界温度为:

$$T = T_0 \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\frac{r-1}{r}} = 2145.5\text{K} = 1872.3^\circ\text{C}$$

研究表明, 温度介于 185~270℃ 时, 硝酸铵热分解的主要形式是:



400℃ 以上时, 则依下列反应式以爆炸形式进行分解反应:



研究还表明, 硝酸铵的高温热分解是动力学二级反应和自催化反应, 反应中放出大量热量。

这样, 由于膨化工艺在硝酸铵内部造成的大量的、一定分布的微气泡, 在起爆冲击作用的绝热压缩中将全部作为热点, 温升至 1872℃, 足以引起

热点附近的硝酸铵被加热、分解、引爆以致爆轰。显然, 该热点的临界温度计算及分析是硝酸铵自敏化理论设计的依据与基础。

### 3 微气泡在膨化硝酸铵中的分布状态及规律

膨化工艺使膨化硝酸铵晶体内造成大量微孔, 晶体表面呈现极不规则的棱角、裂纹及毛刺, 这些在起爆冲击波作用下都是形成热点的源泉。人们除特别关注大量微孔的表面结构特征外<sup>[1,7]</sup>, 还十分重视它的分散状态及规律<sup>[8,9]</sup>。

用美国 Coulter 公司 OMNISORP (TM) 表面孔容测定仪详细而系统地研究了膨化硝酸铵中微孔的分布状态及规律。不同吸附压力下测定的微孔 Kelvin 半径、吸附层厚度、孔径、解吸气体的体积、解吸体积增量、孔表面积及总表面积百分数等列于表 1。

表 1 膨化硝酸铵微孔分布状态及规律

Table 1 Distribution state and regularity of micro-pore of expanded ammonium nitrate (AN)

吸附压比 $p/p_0$	Kelvin 半径 $R_k/10^{-10} \text{ m}$	吸附层厚度 $d/10^{-10} \text{ m}$	孔半径 $R_p/10^{-10} \text{ m}$	解析气体体积 $V_d/\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	解析体积增量 $V_{ad}/\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	孔表面积 $S_{sp}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	总表面积百分数 $S_{zsp}/\%$
0.9376	147.97	15.024	162.99	0.2402	0.00045	0.0544	2.117
0.9193	105.89	13.834	119.72	0.2033	0.00083	0.1482	7.889
0.8899	81.684	12.853	94.537	0.2119	0.00125	0.2545	17.80
0.8664	66.473	12.054	78.527	0.1941	0.00165	0.3910	33.02
0.8418	55.354	11.340	66.693	0.1665	0.00199	0.5840	55.77
0.8184	47.581	10.752	58.333	0.1520	0.00230	0.8819	90.11
0.7940	41.325	10.210	51.536	0.1484	0.00262	1.342	100.0
0.7697	36.427	9.7340	46.161	0.1480	0.00294	2.024	100.0
0.7454	32.449	9.3049	41.754	0.1338	0.00323	2.981	100.0
0.7214	29.185	8.9194	38.105	0.1255	0.00350	4.342	100.0
0.6975	26.465	8.5712	35.036	0.1093	0.00374	6.197	100.0
0.6729	24.064	8.2401	32.304	0.1053	0.00396	8.693	100.0
0.6493	22.071	7.9461	30.017	0.0961	0.00417	11.90	100.0
0.6246	20.257	7.6609	27.918	0.0982	0.00438	15.84	100.0
0.6011	18.730	7.4046	26.136	0.1022	0.00461	20.47	100.0
0.5768	17.322	7.1586	24.430	0.0940	0.00482	25.28	100.0
0.5518	16.034	6.9195	22.954	0.0868	0.00500	29.71	100.0
0.5277	14.914	6.7006	21.614	0.0795	0.00517	33.06	100.0
0.5032	13.880	6.4890	20.369	0.0590	0.00527	34.01	100.0
0.4794	12.966	6.2928	19.259	0.0551	0.00536	31.90	100.0
0.4546	12.093	6.0970	18.190	0.0610	0.00547	25.28	100.0
0.4311	11.328	5.9179	17.246	0.0386	0.00550	14.74	100.0
0.4065	10.590	5.7378	16.327	0.0415	0.00555	0.2149	100.0
0.3811	9.8821	5.7378	16.327	0.0415	0.00560	0.2149	100.0
0.3570	9.2548	5.7378	16.327	0.0415	0.00564	0.2149	100.0

还测定了膨化硝酸铵孔径与孔容的关系，具体数据如表 2：

表 2 膨化硝酸铵孔径与孔容的关系

Table 2 The relation between pore radium and pore volume of expanded AN

孔径/ $10^{-10}\text{m}$	孔容/ $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	占总容积的百分比/%
>200	0.00000	0.00
200~100	0.00087	15.4
100~50	0.00178	31.5
50~40	0.00061	10.8
40~30	0.00094	16.6
30~20	0.00109	19.3
20~10	0.00037	6.6

孔径  $R$  大于  $10 \times 10^{-10} \text{ m}$  的孔的总容积为  $0.00568 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

根据 IUPAC 孔径分级的标准认为：

$R \geq 500 \times 10^{-10} \text{ m}$  的孔为粗孔；

$R = 20 \times 10^{-10} \sim 500 \times 10^{-10} \text{ m}$  的孔为介孔；

$R = 7 \times 10^{-10} \sim 20 \times 10^{-10} \text{ m}$  的孔为超细孔；

$R \leq 7 \times 10^{-10} \text{ m}$  的孔为极细孔。

可以看到，膨化硝酸铵中 95% 的微孔在介孔范围内。因此，更准确的说应是介孔，但我们习惯还称之为微孔。

从膨化硝酸铵自敏化理论而言，细孔（超细及极细孔）是无效的。因为组成膨化硝酸铵炸药时，膨化硝酸铵还必须与木粉及油相混合，孔径小于  $20 \times 10^{-10} \text{ m}$  的细孔，即使形成也会被细木粉，特别是油相灌满而堵塞，使孔不复存在。粗孔也是要避免的，显然，太多的粗孔将会影响成孔率，成孔率太低会直接影响到热点数，对自敏化也是不利的。因此，介孔是最理想的孔径范围。它既不会被细木粉及油相堵塞，而却使细木粉及油相均匀直接分布在含氧化剂孔的表面上，形成氧化剂与可燃物大面积紧密相贴的最佳混合状态，同时又能保持足够孔数，以保证足够的热点数，使之处于最佳起爆感度及爆轰的状态，这就是自敏化理论获得成功并被实际应用的物质基础。

测试了膨化硝酸铵静态吸附及解析等温线，如图 1 所示：它不存在平台，表示它不在细孔区内，而刚好落于介孔区域中。

图 2 是膨化硝酸铵静态吸附及解吸等温线与普通硝酸铵的对比情况：

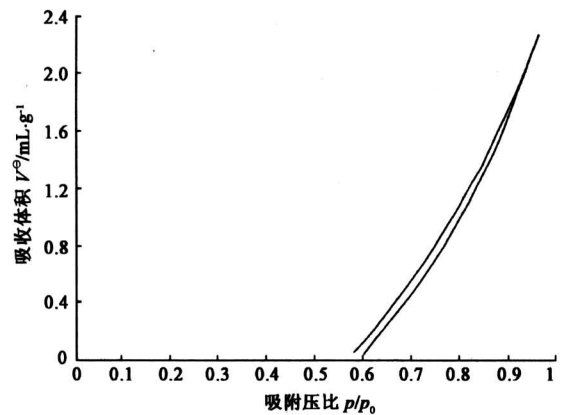


图 1 膨化硝酸铵静态吸附及解析等温线

Fig.1 The static adsorption and desorption isotherms of expanded AN

由图 2 明显看出，膨化硝酸铵在同样比压下，有更大的吸附体积，比普通硝酸铵有更多的有效介孔，从而成为绝热压缩条件下能够形成热点的基础和保证。

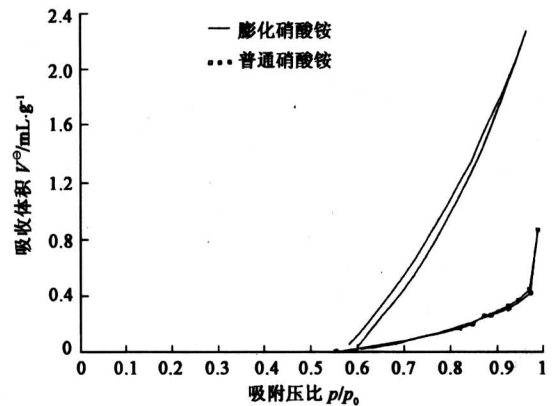


图 2 膨化硝酸铵静态吸附及解析等温线与普通硝酸铵比较图

Fig.2 The comparison between static adsorption and desorption isotherms of expanded AN and common AN

继而研究了孔容与孔径的关系，如图 3 所示。

从图 3 可看出，膨化硝酸铵的孔大部分落在  $10 \times 10^{-10} \sim 200 \times 10^{-10} \text{ m}$  孔径的范围内。

图 4 给出了孔容对孔径微分值与孔径的关系曲线，更直观的看出孔径的分布状态。

为了深入理解膨化硝酸铵内孔径的分布状态及其规律，进一步认识膨化硝酸铵与普通硝酸铵的区别，还研究了普通硝酸铵孔分布状态及规律，并对

它们的孔容及孔径分布进行了比较, 见表 3、图 5。

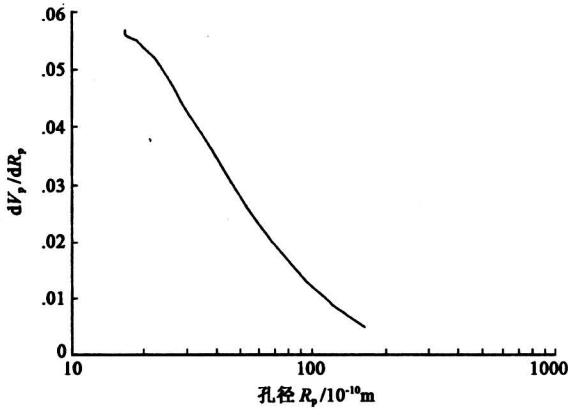


图 3 膨化硝酸铵累积孔容与孔径关系

Fig.3 Accumulated pore

volume vs pore radius of expanded AN

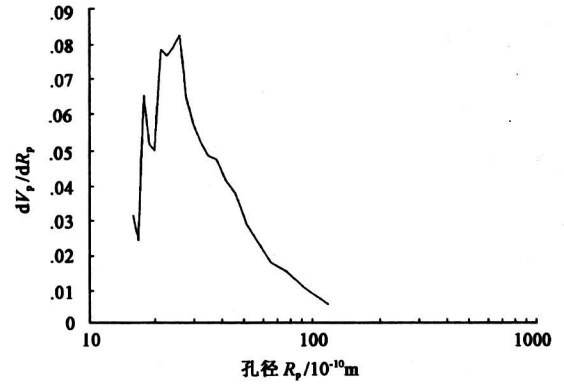


图 4 膨化硝酸铵孔径分布状态图

Fig.4 Pore radius distribution of expanded AN

表 3 普通硝酸铵微孔分布状态及规律表

Table 3 Distribution and regularity of micro-pore of common AN

吸附压比 $p/p_0$	Kelvin 半径 $R_k/10^{-10} \text{ m}$	吸附层厚度 $d/10^{-10} \text{ m}$	孔半径 $R_p/10^{-10} \text{ m}$	解析气体积 $V_d/\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	解析体积增量 $V_{ad}/\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	孔表面积 $S_{dp}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	总表面积百分数 $S_{zdp}/\%$
0.9455	170.09	15.485	185.58	0.07258	0.00013	0.01422	3.854
0.9205	115.04	14.138	129.17	0.04857	0.00022	0.03305	12.81
0.8953	86.227	13.060	99.288	0.03739	0.00029	0.04712	25.58
0.8704	68.692	12.182	80.874	0.03090	0.00035	0.06967	44.45
0.8453	56.714	11.434	68.148	0.05768	0.00047	0.1422	83.00
0.8208	48.272	10.808	59.080	0.02634	0.00053	0.1785	100.0
0.7945	41.434	10.221	51.655	0.02265	0.00057	0.2664	100.0
0.7689	36.277	9.7186	45.996	0.01995	0.00061	0.3952	100.0
0.7443	32.281	9.2858	41.567	0.01679	0.00064	0.5781	100.0
0.7178	28.747	8.8651	37.613	0.02058	0.00069	0.8487	100.0
0.6922	25.915	8.4974	34.412	0.02397	0.00074	1.2183	100.0
0.6677	23.596	8.1728	31.769	0.01642	0.00078	1.6782	100.0
0.6411	21.441	7.8490	29.290	0.01564	0.00081	2.2627	100.0
0.6151	19.614	7.5550	27.169	0.01052	0.00083	2.9365	100.0
0.5894	18.034	7.2857	25.320	0.01197	0.00085	3.6883	100.0
0.5642	16.654	7.0361	23.690	0.01332	0.00088	4.4253	100.0
0.5381	15.384	6.7938	22.178	0.00959	0.00089	4.9724	100.0
0.5120	14.241	6.5640	20.805	0.01067	0.00091	5.1923	100.0
0.4870	13.247	6.3540	19.601	0.00868	0.00093	4.9277	100.0
0.4610	12.310	6.1466	18.457	0.00726	0.00094	3.9588	100.0
0.4345	11.437	5.9439	17.380	0.00779	0.00095	2.2324	100.0
0.4096	10.679	5.7602	16.440	0.00530	0.00095	0.0274	100.0
0.3827	9.9242	5.7602	16.440	0.00530	0.00095	0.0274	100.0
0.3568	9.2489	5.7602	16.440	0.00530	0.00095	0.0274	100.0

从图 5 可看出: 膨化硝酸铵比普通硝酸铵具有大得多的孔容, 且 95% 以上的有效孔径落在介孔范围内, 对有效起爆及完全爆轰是十分有利的。

为引入敏化气泡, 膨胀珍珠岩也是一个很好的

载体, 人们十分关心它们的孔径及微孔总体积, 经测试, 结果如下:

膨化硝酸铵颗粒内的微孔孔径分布在  $10 \times 10^{-10} \sim 200 \times 10^{-10} \text{ m}$  的占 99.5% 以上, 而孔径在

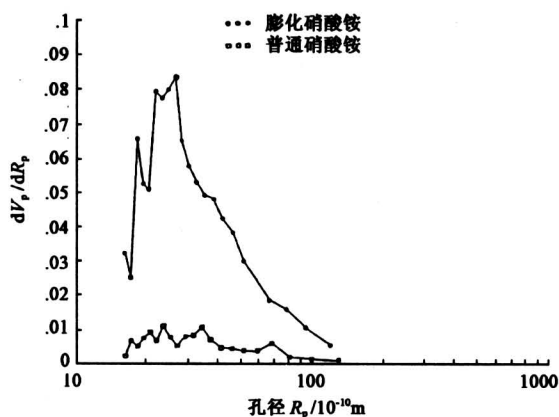


图 5 膨化硝酸铵与普通硝酸铵微孔分布状态比较图

Fig.5 Comparison between expanded AN and common AN for micro pore size distribution state

$10 \times 10^{-10} \text{m}$  以上微孔的总体积为  $0.00568 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ，而膨胀珍珠微孔在  $10 \times 10^{-10} \text{m}$  以上的微孔约占总孔数的 90% 左右，其总体积约为  $0.00331 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ，显然，膨化硝酸铵的微孔数及有效微孔体积高于膨胀珍珠岩。

#### 参考文献

- [1] 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
- [2] 吕春绪. 表面活性理论与技术 [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1991
- [3] 惠君明, 刘祖亮, 吕春绪. 粉状硝酸铵炸药及其制法 [P]. CN91107051.1991
- [4] 刘祖亮, 惠君明, 吕春绪, 等. 轻质硝酸铵及 HF 型硝酸铵炸药 [J]. 爆破器材, 1991 (5): 5
- [5] 陈天云. 硝酸铵表面特性研究 [D]. 南京: 华东工学院, 1992
- [6] 陆明. 膨化硝酸铵炸药研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 1999
- [7] 叶志文. 硝酸铵膨化机理研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 1995
- [8] 吕春绪. 膨化硝酸铵表面化学研究 [J]. 南京大学学报, 1995 (31): 286
- [9] 陈天云, 吕春绪, 叶志文. 改性硝酸铵性能研究 [J]. 含能材料, 1996 (4): 169

## Research on Self-sensitization Theory of Expanded Ammonium Nitrate

Lü Chunxu

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

[Abstract] Self-sensitization theory of expanded ammonium nitrate (AN) is the key point of the present innovation. On the basis of heat points initiating mechanism of explosion, micro air bubble is embedded in explosive of expanded AN. the theoretical basis of self-sensitization is provided through calculation of critical heat point temperature of micro air bubble. Comparing expanded AN with common AN and pearlstone, the micro air bubble distribution and its regularity in expanded AN are given which provide powerful basis assurance for its success of self-sensitization.

[Key words] expanded AN; self-sensitization theory; micro air bubble

\* \* \* \* \*

(Cont. from p.34)

## Gas Hydrate: A New Future Energy

Jin Qinghuan

(*Guangzhou Marine Geological Survey, Ministry of Land & Resources, Guangzhou 510075, China*)

[Abstract] After nearly 30 years investigation, 82 gas hydrate mineral fields have been discovered in different oceans in the world. It is estimated by the geo-scientists that the bearing amount of carbon in methane in gas hydrate is twice of that in all cruel oil, natural gas and coal in the world. The reserve resources of petroleum and natural gas, may exist at most several decades in the future. Thus the scientists have regard gas hydrate as a new future energy. According to the result of the investigation by high-resolution seismic methods, the continental slope area in northern South China Sea demonstrates obvious geophysical mark of bearing gas hydrate.

[Key words] gas hydrate; future energy; Slope in Northern South China Sea