

改性硝酸铵自敏化结构特征

叶志文* 吕春绪 刘祖亮 王依林

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘 要 对经复合表面活性剂处理的改性硝酸铵及普通硝酸铵晶体进行电镜扫描,孔径孔容分布,粒径分布,比表面积测定,抗吸湿结块性,差示量热分析以及爆炸性能的实验研究.结果表明,与普通硝酸铵相比,改性硝酸铵的晶形歧化,比表面积大,富含气孔,大部分的有效孔径座落在介孔范围,有较好的粒度级配,晶变热降低,且晶变点后移,具备自敏化结构特征.并且有良好的抗吸湿结块性,用它代替普通硝酸铵所制得的粉状工业炸药具有良好的物理性能和爆炸性能.

关键词 硝酸铵,改性,结构,自敏化,炸药性能

中图分类号: O611.2; TQ560.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)02-0130-05

硝酸铵是一种成本低廉、来源广泛、燃烧时无烟或少烟的物质,广泛采用于工业炸药氧化剂,但硝酸铵的低起爆感度及严重的吸湿结块性,又影响其作为主要原料制成固体推进剂和工业炸药的使用性能^[1].为了克服上述缺点,已有一些行之有效的方法报道^[2,3].本文在一定的工艺条件下,将硝酸铵饱和溶液在优选的表面活性剂作用下,使硝酸铵重结晶,制得了轻质多孔的膨松状硝酸铵,即改性硝酸铵,其各项性能得到明显改善,并已应用于工业炸药领域.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

硝酸铵 (AR)、十六烷基三甲基溴化铵 (AR)、十二烷基硫酸钠 (AR)、蒸馏水.

将十六烷基三甲基溴化铵同十二烷基硫酸钠以摩尔比 1:1 混合,制成复合表面活性剂.

日本日立 S-2150 型扫描电子显微镜;美国 Coulter 孔径孔容分析仪;英国马尔文 Masterize-2000 粒径测试仪;Perkin-Elmer DSC-2 型差示量热分析仪,参比物为 Al_2O_3 ,升温速度为 $10^\circ C/min$;国产 DV-2 爆速测定仪;美国 NOV A 1000 型比表面积测定仪.

1.2 改性硝酸铵的制备

在质量分数为 8%~9% 的硝酸铵溶液中加入质量分数为 0.5%~1% 的复合表面活性剂,在溶液温度为 $125\sim 130^\circ C$,压力为 $-0.080\sim -0.095\text{ MPa}$ 条件下减压蒸发结晶 15~20 min,制得水分含量小于 0.03%、具有轻质多孔结构的膨松状硝酸铵,即为改性硝酸铵.

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为普通硝酸铵、改性硝酸铵的 SEM 照片.从图中可见,由于在改性结晶过程中表面活性剂的吸附,导致晶面大小比例的变化,致使改性硝酸铵晶形不规则,裂缝孔隙多,晶形歧化,富含微气孔.

根据炸药“热点”理论,当改性硝酸铵受到外界爆炸冲击作用时,颗粒内的微气泡就会被绝热压缩而形成高温高压的“热点”,使其体系的敏感度提高,而晶体表面的不规则又增加了爆炸反应的摩擦热,又形成了部分热点,使硝酸铵自身得到敏化.

2001-07-19 收稿, 2001-11-26 修回

国家科技成果重点推广计划资助项目 (96050102A)

通讯联系人:叶志文,男,1968 年生,讲师; E-mail: duyang@mail-njust.edu.cn 主要从事工业含能材料方面的研究

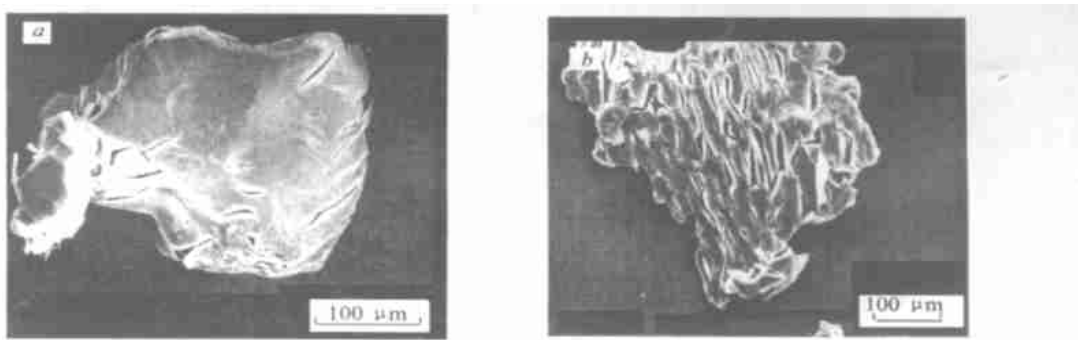


图 1 硝酸铵 SEM 图

Fig. 1 SEM photos of (a) common ammonium nitrate and (b) modified ammonium nitrate

2.2 孔径与孔容的分布

采用美国 Coulter 孔径孔容分析仪测定了改性硝酸铵孔半径与孔容的关系及孔半径分布,具体数据如表 1.

表 1 改性硝酸铵孔半径、孔容数据表

Table 1 Pore radius and pore volume of modified ammonium nitrate

Pore radius /nm	Pore volume /($\mu\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	(Pore volume ² : Total v volume) %
20~ 10	0.87	15.41
10~ 5.0	1.78	31.52
5.0~ 4.0	6.10	10.80
4.0~ 3.0	0.94	16.65
3.0~ 2.0	1.09	19.30
2.0~ 1.0	0.37	6.55

Not⁶ In the modified ammonium nitrate the pore having radius greater than 20 nm was not observed.

孔半径 R_p 大于 1.0 nm 的孔的总容积为 $5.68\mu\text{L/g}$.

根据 IUPAC 孔半径分级的标准认为^[5]: $R_p\geq 50\text{ nm}$ 的孔为粗孔, $R_p= 2.0\sim 50\text{ nm}$ 的孔为介孔, $R_p= 0.7\sim 2.0\text{ nm}$ 的孔为超细孔, $R_p\leq 0.7\text{ nm}$ 的孔为极细孔. 从表 1 可见,改性硝酸铵 95% 的微孔在介孔范围内. 准确的说法应是介孔,但习惯仍称之为微孔.

从改性硝酸铵自敏化效果分析,细孔(超细及极细孔)是无效的. 因为组成改性硝酸铵炸药时,改性硝酸铵还必须与木粉及油相混合,小于 2.0 nm 的微孔,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,成孔率太低直接影响到热点数,对自敏化效果也是不利的. 因此,介孔是最理想的孔径范围. 它即不会被细木粉及油相堵塞而使细木粉及油相均匀分布在孔面上,形成零氧平衡的接近分子状态的氧化剂与可燃物以大比表面积、高分散度的最佳状态混合,同时又有保持足够的孔数,进而保证足够的热点数,使之处于最佳起爆感度及最完全爆轰的状态.

改性硝酸铵与普通硝酸铵孔容大小及孔半径分布,结果如图 2 所示.

从图 2 明显看出,改性硝酸铵的孔容明显大于

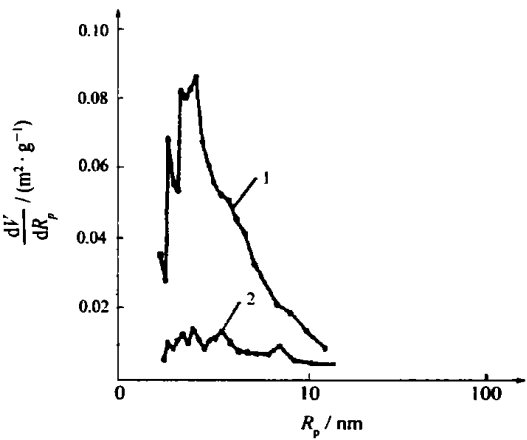


图 2 改性硝酸铵 (1) 与普通硝酸铵 (2) 的孔容与孔半径的关系

Fig. 2 Plots of dV/dR_p vs R_p
1. modified ammonium nitrate;
2. common ammonium nitrate

普通硝酸铵. 又从表 1 可知,改性硝酸铵的有效孔径 95% 以上坐落在介孔范围内,这对改性硝酸铵的有效起爆及完全爆轰十分有利.

2.3 粒径分布

将改性硝酸铵及普通硝酸铵过 0.297 mm 筛,用激光测试仪分别测其粒径分布,测定结果如图 3 所示. 从图 3 可知,改性硝酸铵的粒径主要分布在 10~ 1 000 μm 范围内,而普通硝酸铵粒径主要分布在 100~ 1 000 μm 范围内,改性硝酸铵的平均粒径远远小于普通硝酸铵. 而且,改性硝酸铵比普通硝酸铵有更宽的粒径分布,更多的微粉,较好的级配,一旦同可燃剂混合,混合体系的均匀程度就越高,根据工业炸药的混合反应机理^[6],就越有利于提高混合炸药的爆轰反应速度和爆炸性能.

2.4 比表面积测定

测定改性硝酸铵的比表面积 (3 328.54 cm^2/g) 是普通硝酸铵比表面积 (758.76 cm^2/g) 的 4.4 倍,因而有利于提高爆炸反应速度和反应完成程度.

2.5 差示量热分析 (DSC)测定改性硝酸铵的晶变

常压下,硝酸铵具有 5 种热力学稳定的晶体结构,每一种结构在一定的温度范围内存在,若温度发生变化,则各晶型之间可以相互转变,而晶型的转变是硝酸铵结块的重要原因之一^[7],硝酸铵晶变时,能量会发生变化. 因此,利用 DSC 测定硝酸铵在某个温度下是否有能量变化,可以判断硝酸铵是否发生晶变以及晶变的程度.

表 2 结果表明,与普通硝酸铵相比,改性硝酸铵晶变数目减少,且晶变点后移. 这是由于改性硝酸铵中的表面活性剂分子极性基团通过静电作用与硝酸铵分子中的离子结合,在一定程度上“扰乱”了原先硝酸铵分子中的 NH_4^+ 及 NO_3^- 离子之间的作用,使得硝酸铵分子随温度的变化不易产生原先固有的晶变,从而阻止硝酸铵某些晶相转变,使得改性硝酸铵晶变数减少、晶变点后移.

表 2 硝酸铵 DSC 图谱数据

Table 2 DSC data of ammonium nitrate

Peak number	Common ammonium nitrate peak temperature / $^{\circ}\text{C}$			Transition heat /($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	Modified ammonium nitrate peak temperature / $^{\circ}\text{C}$			Transition heat /($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
	Start	End	High		Start	End	High	
1 [#]	46.5	62.8	54.4	21.1	50.9	64.8	56.6	23.7
2 [#]	89.4	101.4	95.5	9.9	126.6	135.8	129.8	55.1
3 [#]	125.2	133.8	129.6	55.7	166.9	178.1	172.8	76.3
4 [#]	163.4	175.2	171.3	76.4				

2.6 改性硝酸铵吸湿性研究

称取粒径在 0.45~ 0.60 mm (使各样品同环境接触面积大致相同) 之间的一定量干燥改性硝酸铵及普通硝酸铵,在室温 (23 $^{\circ}\text{C}$) 下,分别放入相对湿度为 70% 和 90% 的环境中,间隔一定时间,称量它们的吸湿增量,计算出各自的吸湿率,结果列于表 3. 表中结果可以看出,改性硝酸铵的吸湿率比普通硝酸铵的吸湿率降低约 60%. 这是因为经过复合表面活性剂处理的改性硝酸铵,表面活性剂分子中的极性基团与硝酸铵分子中的离子相结合,而非极性基团便在硝酸铵分子周围形成了一层致密的憎水薄膜,这层薄膜有效地阻止了外界水分子与硝酸铵分子的接触. 因此,用复合表面活性剂处理后的改性硝酸铵具有较低的吸湿性.

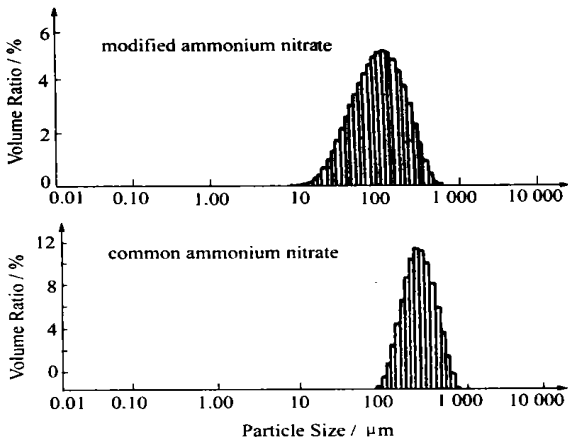


图 3 硝酸铵粒度分布曲线
Fig. 3 Particle size distribution of ammonium nitrate

表 3 粒径在 0.45~ 0.60 mm硝酸铵的吸湿率(%)

Table 3 Hygroscopicity of ammonium nitrate particles sized from 0.45~ 0.60 mm(%)

Sample	Average mass /g	Relative humidity %	Hyg ros copic time /h					
			2	4	6	8	20	30
Common ammonium nitrate	2.467 1	70	0.61	1.19	1.90	2.48	6.37	8.93
	2.501 2	90	2.30	4.23	6.11	8.35	14.13	17.01
Modified ammonium nitrate	2.417 3	70	0.24	0.45	0.72	0.93	2.22	2.94
	2.399 5	90	0.47	1.60	2.47	3.35	4.80	5.27

Test temperature 23℃.

2.7 改性硝酸铵抗结块性测定

在 1.47 MPa 压力下,将改性硝酸铵及普通硝酸铵在同一模具中压制成型,然后取出进行抗压性试验,其破坏力可作为抗结块性指标.破坏力大,说明易结块;反之,则不易结块.

分别对改性硝酸铵、普通硝酸铵进行 5 次抗压性实验.实验测定的破坏力结果为:改性硝酸铵 5 次平均值为 (84.7±0.1) N,普通硝酸铵 5 次平均值为 (478.0±1.0) N.结果表明,改性硝酸铵抗结块性明显优于普通硝酸铵.

从 SEM 照片(图 1)可以看出,普通硝酸铵晶体较为密实,其颗粒之间通过“盐桥”紧密相接,而硝酸铵固有的晶变及吸湿性使这种连接更加牢固,因而易结块.改性硝酸铵颗粒之间是通过细小的“枝状”形成连接,这种“枝状结构”疏松,不牢固,而且在表面活性剂作用下改性硝酸铵又改善了硝酸铵的吸湿性及晶变,因而,改性硝酸铵具有更好的抗结块性.

2.8 爆炸性能

将普通硝酸铵(粒径<0.45 mm)和改性硝酸铵作为氧化剂,分别同还原剂木粉及燃料油以质量比为 92:4:4 的比例在轮碾机中混合制成工业炸药,爆炸性能见表 4.

表 4 爆炸性能

Table 4 Property of the explosives

Composition of explosive (mass fraction)	Loading density / (g·cm ⁻³)	Detonation velocity /(m·s ⁻¹)	Gas distance / cm	Brisance / mm	Storage life /month
Common ammonium nitrate 92% Wood powder 4% Fuel oil 4%	0.90~0.95	2 600±50	2	9±1	6
Modified ammonium nitrate 92% Wood powder 4% Fuel oil 4%	0.90~0.95	3 300±50	6	14±1	12

从表 4 可知,用改性硝酸铵代替普通硝酸铵所制得了粉状工业炸药,爆炸性能明显提高.

参 考 文 献

1 LÜ Chun-Xu(吕春绪), LIU Zu-Liang(刘祖亮), NI Ou-Qi(倪欧琪). Industrial Explosive(工业炸药) [M]. Beijing(北京): Weapon Industry Press(兵器工业出版社), 1994: 2

2 Banski U. US 3 619 365, 1971

3 BAO Chang-Huo(包昌火). Explosive Mater(爆破材料) [J], 1965, (2): 39

4 YE Zhi-Wen(叶志文). Explosive Device(爆破器材) [J], 2000, 29(5): 1

5 FU Xian-Cai(付献彩), SHEN Wen-Xia(沈文霞), YAO Tian-Yang(姚天杨). Physical Chemistry(物理化学), Last (下册) [M]. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1996: 98

6 HUI Jun-Ming(惠君明), CHEN Tian-Yun(陈天云). Explosive Explosion Theory(炸药爆炸理论) [M]. Nanjing(南京): Jiang Su Science and Technology Press(江苏科学技术出版社), 1995: 118

7 Alefusk B M Auth(著). WANG Ling-Yi(王令仪) Trans(译). Ammonium Nitrate Technology(硝酸铵工艺学) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1983: 6

Self-sensitizable Characteristics of Modified Ammonium Nitrate

YE Zhi-Wen^{*}, LU Chun-Xu, LIU Zu-Liang, WANG Yi-Lin

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract Ammonium nitrate has been modified by evaporative recrystallization from its mixture solution with hexadecyl trimethyl ammonium bromide and sodium dodecyl sulfate. The physical property of the modified compound has been investigated by SEM, DSC, specific surface area and explosibility measurements. The results show that in comparison with common ammonium nitrate, the modified ammonium nitrate has an irregular crystal shape, greater specific surface area, better particle size distribution, lower heat of crystal pattern transition and higher transition temperature. These indicate the modified ammonium nitrate has a mesoporous structure with good self-sensitizable, anti-hygroscopic and anticaking performance as an industrial explosive agent.

Keywords ammonium nitrate, modification, structure, explosive property

中国化学会和巴斯夫公司共同设立
“中国化学会-巴斯夫公司青年知识创新奖”
和“中国化学会-巴斯夫公司青年国际会议交流资助项目”

近日,中国化学会和巴斯夫公司经过认真讨论,决定共同设立“中国化学会-巴斯夫公司青年知识创新奖(以下简称‘创新奖’)”和“中国化学会-巴斯夫公司青年国际会议交流资助项目(以下简称‘交流项目’)”。奖励与资助旨在:进一步加强巴斯夫公司和中国化学界的联系,鼓励中国青年化学工作者开拓创新的科学研究工作及为科研人员到国外参加知名的国际科学会议,汲取、更新知识提供机会。

“创新奖”的对象是从事石油化工、高分子材料、精细化工、天然产物及有机合成、表面及胶体化学、生物工程(农作物保护剂、饲料添加剂)的研究工作,年龄在 45 周岁以下的优秀的青年科学家。其条件是:在其研究领域中,确有新的发现或创新发展,观点明确,数据完整,结论可靠;或其研究工作及成果在相应的应用领域中,有独创和革新,可解决相应技术难题,对生产及经济发展有一定意义;或在研究工作中提出新的理论或观点,确属首创,有一定的发展潜力。要求必须是在国内,由本人独立完成或主持的研究工作。

奖励自 2002 年开始实行,每两年评选一次,奖励优秀青年科学家 4 名,奖励金额为每人 10000 美元,其中包括科研经费 8000 美元和个人奖励 2000 美元。

“交流项目”用于资助被国际会议接受的口头报告或担任(即将担任国际组织相应学科专业委员会委员及国家代表职务,从事石油化工、高分子材料、精细化工、天然产物及有机合成、表面及胶体化学、生物工程(农作物保护剂、饲料添加剂)研究工作,年龄在 45 周岁以下的优秀的青年科学家。

资助自 2001 年开始实行,每年资助 5~10 位人员,费用包括国际往返机票、会议注册费和会议期间住宿费。“创新奖”申请和“交流项目”中,担任(即将担任国际组织相应学科专业委员会委员及国家代表职务者)申请资助,与中国化学会办公室联系;“交流项目”中,参加学术报告者与 BASF(中国)有限公司科技合作部联系。

中国化学会办公室