

改性硝酸铵爆轰安全性研究

I. CaCO_3 和 MgSO_4 对硝酸铵爆轰安全性的影响

唐双凌 刘祖亮 周新利 吕春绪*

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘要 将碳酸钙和硫酸镁改性的硝酸铵按照工业炸药配方配制成铵油(ANFO)炸药,以 8 号雷管起爆,对硝酸铵的爆轰安全性进行了评价。采用恒温热分解和示差扫描量热法,研究了改性硝酸铵及铵油炸药的热分解行为。测定了改性硝酸铵的比表面积以解释爆轰结果。得出如下结论:硝酸铵含 40% 的碳酸钙,或 25% 碳酸钙和 5% 硫酸镁的混合物,所配制的铵油炸药不能被 8 号雷管起爆。碳酸钙同硝酸铵发生复分解反应放出 NH_3 、 H_2O 和 CO_2 气体,反应程度与碳酸钙的含量、温度和时间成正比。虽然硝酸铵中加入碳酸钙后提高了 ANFO 炸药的热稳定性,但由于上述气体的逸出增加了改性硝酸铵的比表面积。因此,在硝酸铵中加入少量的碳酸钙不能达到爆轰安全性的要求。硫酸镁与硝酸铵形成复盐,可减缓硝酸铵和碳酸钙之间复分解反应的速度,有利于降低硝酸铵的起爆感度。

关键词 硝酸铵, 碳酸钙, 硫酸镁, 热分解, 爆轰安全性

中图分类号: O613.61

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)01-0064-06

硝酸铵(AN)是一种氮肥,又是矿产、水利等行业工业炸药的主要成分。由于硝酸铵同柴油、木粉经过简单混合可制成爆炸物品,它又成为不法分子从事恐怖活动的工具。硝酸铵的这种矛盾性引起了人们的高度重视和警惕。农用硝酸铵必须没有爆炸性,不能制成炸药,解决途径之一是将硝酸铵在熔融状态下添加碳酸钙,商品名硝酸铵钙,可补充农作物对钙的需要;中和土壤酸度,改良酸性土壤;用作底肥或追肥,可使多种农作物增产^[1]。英国规定在爱尔兰使用的硝酸铵氮肥,必须加有 21% 的白云石(碳酸钙和碳酸镁的一种复盐)^[2],但经过处理后仍可被起爆,只是爆炸威力有所降低。Oxley 等^[3]曾认为碳酸钙是最有可能消除硝酸铵爆炸性质的物质之一,但未得到实验室中小规模的爆轰实验的支持。我们按照爆轰感度较高的铵油工业炸药配方,将碳酸钙和硫酸镁含量不同的硝酸铵制成工业炸药,用 8 号电雷管起爆,根据起爆情况考察硝酸铵的爆轰安全性。采取热分析和比表面测定方法,以改性硝酸铵的热分解特性和比表面积,对爆轰结果进行解释,试图阐明碳酸钙的含量与硝酸铵的爆轰安全性之间的关系,以改造现有硝酸铵的生产。

1 实验部分

1.1 碳酸钙和硫酸镁改性硝酸铵的恒温热分解实验

硝酸铵(工业级)以少量水加热至 130 °C 溶解,加入一定量的碳酸钙(分析纯)和/或硫酸镁(分析纯)等添加剂,搅拌均匀,冷却后粉碎,在烘箱中于 80 °C 干燥 6 h 后备用。称取 1.800 0 g 改性硝酸铵于称量瓶中,开盖在烘箱中按设定温度加热一段时间后取出,在干燥器中自然冷却到室温后称量。根据加热前后的质量差计算分解率。每个数据平行测 3 次取平均值。考察碳酸钙和硫酸镁的含量、加热温度和时间对分解率的影响。

分解率按下式计算:

$$R_d = \frac{m_0 - m_s}{m_0} \times 100\%$$

式中, R_d 为分解率, m_0 为分解前样品质量, m_s 为分解后样品质量。

1.2 改性硝酸铵和铵油炸药的 DSC 分析

使用日本岛津 DSC-50 型差热分析仪, 测试条件: 普通坩埚样品池, N_2 气氛, 升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 样品量为 1.0 mg ; 高压密封坩埚样品池, 升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 样品量为 1.0 mg 。

1.3 改性硝酸铵的比表面测定

NOVA1000 型(Quantachrome Corporation, 康塔仪器公司, 美国)比表面测定仪, N_2 气作吸附剂, 液氮作冷阱。

1.4 改性硝酸铵的爆轰实验

按质量分数称取含 92% 硝酸铵的改性硝酸铵、4% 的木粉、1.6% 的石蜡和 2.4% 的 0# 柴油混合在一起, 于球磨机上磨 40 min, 保证 80% 以上的物料过 0.25 mm 筛, 包装成不同直径的炸药卷, 装药密度为 $1.0\sim 1.1\text{ g/mL}$, 用 8 号电雷管起爆, 做爆轰实验。以碳酸钙和硫酸镁等改性的硝酸铵配制铵油炸药, 添加量须换算成纯硝酸铵的量加入, 维持上述硝酸铵、木粉、石蜡和柴油的比例, 这样可保证所有样品都具有相同的氧平衡值。

2 结果与讨论

2.1 改性硝酸铵的恒温热分解实验结果

实验结果见表 1。由表中结果可以看出, 所有样品的分解率随着温度的升高和时间的延长而增大; 硝酸铵钙的分解率明显高于硝酸铵, 随碳酸钙含量的增大, 分解率升高。加有质量分数为 5% 硫酸镁的硝酸铵钙, 分解率有所降低, 但仍高于纯硝酸铵的分解率。

表 1 改性硝酸铵在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下分解率与时间的关系

Table 1 Decomposition of modified ammonium nitrate(AN) at different heating time

Heating temp./ $^\circ\text{C}$	Heating time/min	Decomposition degree/%			
		Pure AN/%	AN+10% CaCO_3 /%	AN+20% CaCO_3 /%	AN+20% CaCO_3 +5% MgSO_4 /%
120	30	0.09	0.54	2.73	0.75
	60	0.12	1.02	4.54	0.93
	90	0.30	1.49	5.68	1.13
	120	0.53	2.21	6.67	1.38
	150	0.78	2.63	7.01	1.71
150	30	0.24	1.95	4.26	1.37
	60	0.65	3.53	7.67	2.50
	90	1.05	5.26	9.38	3.42
	120	1.29	6.49	11.42	4.77
	150	1.54	7.21	13.37	5.65

* Additives in 100 part of ammonium nitrate the same to all.

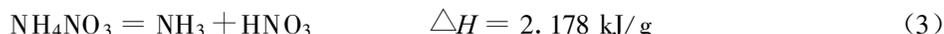
根据文献^[4], 当 CaCO_3 和硝酸铵熔融混合时, 有如下复分解反应:



$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的热稳定性差, 容易分解为 NH_3 、 CO_2 和 H_2O :



硝酸铵是一种强酸弱碱盐, 在稍微加热, 甚至在常温下就可发生以下质子转移分解反应:



因此, 硝酸铵与碱式盐碳酸钙的混合物在常温下就可发生复分解反应, 只是不太明显, 但在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时就有刺鼻的氨味; 在改性硝酸铵的制备过程中加入的少量水分使得复分解反应在溶液中进行, 氨味更为强烈。式(2)中的反应产物 NH_3 、 CO_2 和 H_2O 容易挥发损失, 故样品的分解率随着温度的升高和时间的延长而增大; 硝酸铵极易溶于水, 生成的水分使得碳酸钙表面被一层硝酸铵溶液包裹住, 可加速复分解反应。加有硫酸镁的硝酸铵钙, 分解率降低, 可能是镁离子降低了硝酸铵的溶解度, 减少了硝酸铵溶

液与碳酸钙发生复分解反应的程度。硝酸铵中添加硝酸镁后会降低在水中的溶解度³。

2.2 改性硝酸铵和铵油炸药的 DSC 测试结果

实验结果见图 1~图 6。比较普通坩埚和高压密封坩埚 DSC 曲线,可以发现,在 180 °C 后前者只有吸热峰,后者只有放热峰。原因是硝酸铵在熔融后(熔点 169.9 °C)会以气态形式挥发掉,伴随有吸热的质子转移反应(3)。普通坩埚密封性差,硝酸铵蒸汽不断溢出,故观察不到硝酸铵在更高温度下的放热分解反应。因此,不宜采用热重分析(TG)方法研究硝酸铵的热稳定性。高压密封坩埚 DSC 曲线上的放热峰是硝酸铵分解为氮化合物以及与木粉和柴油发生复杂的氧化还原反应的结果,这是爆炸反应的根本原因之一。

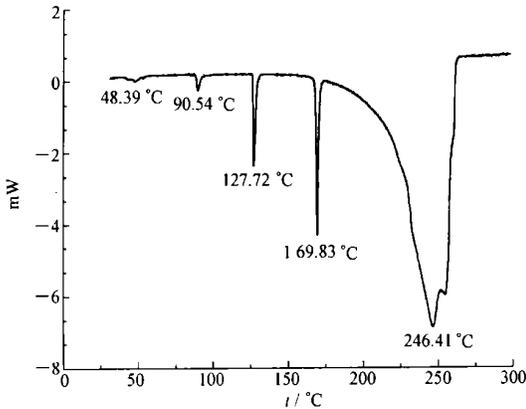


图 1 NH_4NO_3 (AN) 在普通坩埚中的 DSC 分析

Fig. 1 DSC curve of NH_4NO_3 in common crucible

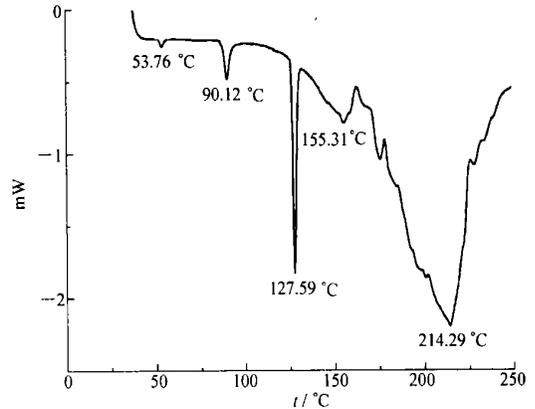


图 2 AN 含 20% CaCO_3 在普通坩埚的 DSC 分析

Fig. 2 DSC curve of 20% CaCO_3 modified AN in common crucible

图 1 纯硝酸铵的普通坩埚 DSC 曲线上,有 5 个明显的吸热峰,其中包含硝酸铵的 3 个晶型转变峰,分别位于 48.39、90.54 和 127.72 °C,这是由硝酸铵具有多种晶体结构^[6]造成的;1 个熔融峰位于 169.83 °C,1 个挥发分解峰位于 246.41 °C。从图 2 的 DSC 曲线可以看出,碳酸钙降低了硝酸铵的熔融温度(熔融峰位于 155.31 °C),原因是硝酸铵在熔融之前已经与碳酸钙发生了复分解反应,生成的少量水分降低了硝酸铵的熔点。碳酸钙改性的硝酸铵的熔融峰和挥发分解峰紧密相接,不易区分,而且很不规则,说明熔融后的复分解反应比较剧烈。

在图 3 的 DSC 曲线上,加入质量分数为 5% 硫酸镁后,硝酸铵钙的熔融峰和挥发分解峰很容易区分

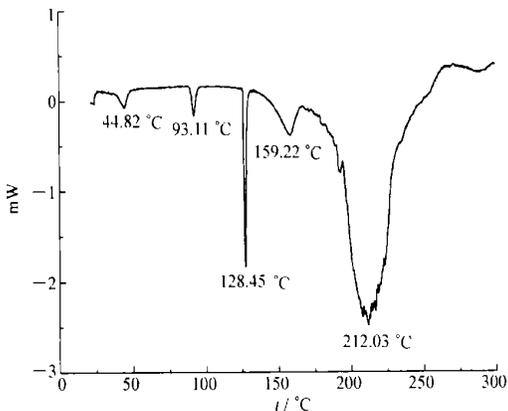


图 3 AN 含质量分数为 5% MgSO_4 和 20% CaCO_3 普通坩埚 DSC 分析

Fig. 3 DSC curve of 5% MgSO_4 and 20% CaCO_3 modified AN in common crucible

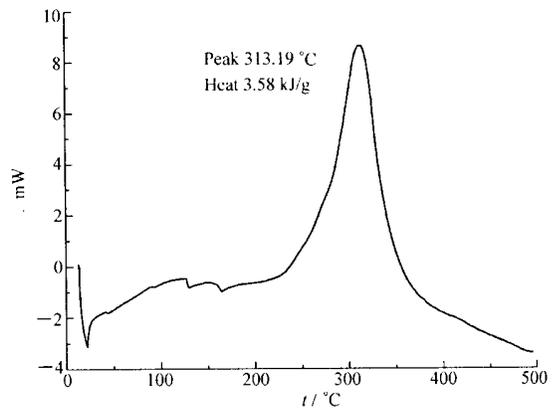


图 4 ANFO 高压密封坩埚 DSC 分析

Fig. 4 DSC curve of ANFO in anti-pressure seal crucible

开, 挥发分解阶段的曲线比较规则, 说明熔融后的复分解反应比较温和。但相比纯硝酸铵, DSC 曲线不够平滑, 说明也在发生复分解反应。

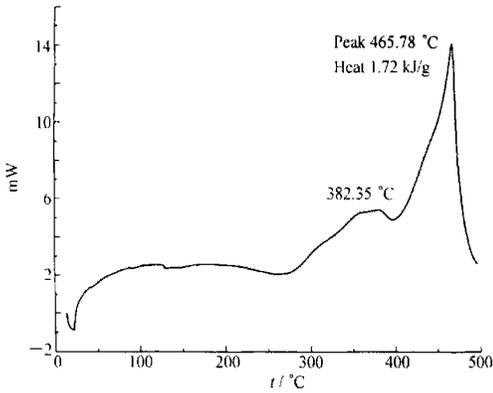


图 5 ANFO 含质量分数为 20% CaCO₃
高压密封坩埚 DSC 分析

Fig. 5 DSC curve of 20% CaCO₃ modified ANFO
in anti-pressure seal crucible

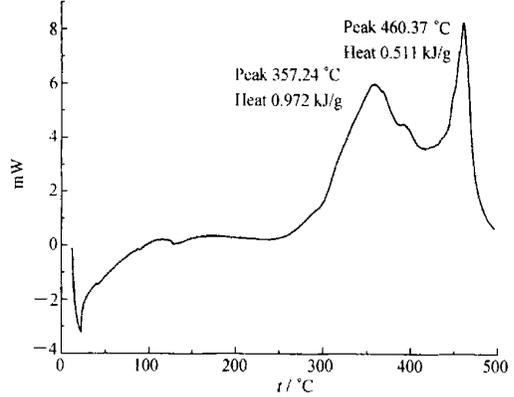


图 6 ANFO 含质量分数为 20% CaCO₃ 和 5% MgSO₄
高压密封坩埚 DSC 分析

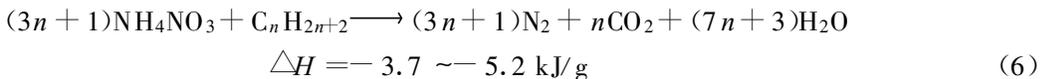
Fig. 6 DSC curve of 20% CaCO₃ and 5% MgSO₄ modified
ANFO in anti-pressure seal crucible

图 4 ~ 图 6 为高压密封坩埚中的 DSC 曲线。纯铵油炸药 (ANFO) 只有 1 个放热峰, 所有反应热在 313.19 °C 附近放出。20% CaCO₃ 改性的铵油炸药 (图 5), 分裂成不太明显的 2 个放热峰, 放热量为 1.72 kJ/g, 反应热主要在第 2 个放热峰。在质量分数为 20% CaCO₃ 和 5% MgSO₄ 改性的铵油炸药 (图 6), 放热峰明显分裂成 2 个, 放热量各为 0.972 kJ/g 和 0.511 kJ/g, 反应热主要在第 1 个放热峰。

硝酸铵分解的一些可能途径有^[7]:



反应 (4) 和 (5) 中硝酸铵分解为 N₂、N₂O、NO 和 H₂O, NH₄⁺ 中的 N³⁺ 与 NO₃⁻ 中的 N⁵⁺ 发生了氧化还原反应, 是放热过程。硝酸铵分解产生的氮氧化物可将柴油和木粉等可燃剂氧化成 CO₂, 放出更多的热量, 典型反应如下:



ANFO 炸药中的 NO₃⁻ 与 NH₄⁺ 和可燃剂直接在熔融液中进行氧化还原反应。图 4 中的放热峰只有 1 个, 温度较低。图 5 中含质量分数为 20% 碳酸钙的 ANFO 炸药, 碳酸钙与硝酸铵发生复分解反应, 使得硝酸铵中的部分 NH₄⁺ 变成 NH₃, NO₃⁻ 与 Ca²⁺ 结合, 同时生成了 H₂O 和 CO₂。这样, NO₃⁻ 与 NH₄⁺ 和可燃剂在熔融液中的氧化还原反应由于 NH₄⁺ 浓度的降低和 Ca²⁺ 对 NO₃⁻ 的静电吸引作用而加大了反应难度, 第 1 个放热峰向高温方向移动; 第 2 个放热峰是 NO₃⁻ 与 NH₃ 气和可燃剂的氧化还原反应, 由于 H₂O 和 CO₂ 气体对氨气有稀释作用并且可以抑制柴油和木粉的氧化, 使得反应温度更高。图 6 中含质量分数为 5% 硫酸镁的硝酸铵钙配制的铵油炸药, 则由于硫酸镁延缓了碳酸钙与硝酸铵的复分解反应, 熔融液中 NH₄⁺ 浓度较高, 而且与 Ca²⁺ 结合的 NO₃⁻ 较少, NO₃⁻ 与 NH₄⁺ 和可燃剂在熔融液中的氧化还原反应易于进行, 故第 1 个放热峰温度有所降低, 放热量较大; 第 2 个放热峰对应的同样是 NO₃⁻ 与氨气和可燃剂的氧化还原反应。

2.3 改性硝酸铵的比表面测定结果

硝酸铵经碳酸钙改性后, 比表面积显著增加, 碳酸钙含量越高, 比表面积越大 (见表 2)。原因是碳酸钙和硝酸铵反应, 放出气体产物 NH₃ 和 CO₂, 形成了大量的微气泡, 从而大大增加了硝酸铵的比表面积。

表 2 碳酸钙改性硝酸铵的比表面积

Table 2 Specific surface area of CaCO₃ modified ammonium nitrate

$\omega(\text{CaCO}_3/\%)$	Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/ nm	10^3 Total pore volume/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
0	0.47	2.94	0.69
5	0.84	4.01	1.68
10	1.36	5.17	3.52
20	1.47	5.28	3.87
20%CaCO ₃ +5%MgSO ₄	1.39	5.20	3.60

2.4 碳酸钙和硫酸镁改性后的铵油炸药爆轰实验

从表 3 可以看出, 炸药装药直径越大, 越容易起爆。碳酸钙对铵油炸药的阻爆效果较差, 在质量分数为 20% 的添加量以内都能正常起爆, 65 mm 大直径药卷阻爆的添加质量分数为 40%。硫酸镁对铵油炸药的阻爆效果较好, 质量分数为 5% 的添加量就可使 32 mm 小直径药卷拒爆, 65 mm 大直径药卷阻爆的添加质量分数为 25%。碳酸钙和硫酸镁并用, 对铵油炸药的阻爆效果有提高, 添加质量分数为 5% 的硫酸镁, 添加质量分数为 25% 的碳酸钙, 就可使 65 mm 大直径药卷拒爆。

表 3 碳酸钙和硫酸镁改性的铵油炸药起爆情况

Table 4 Detonation results of CaCO₃ and MgSO₄ modified ammonium nitrate fuel oil explosives

Additive	Amount added/ %	Diameter of explosive charger		
		32 mm	45 mm	65 mm
CaCO ₃	5	√*	√	√
	10	√	√	√
	15	√	√	√
	20	√	√	√
	25	×	√	√
MgSO ₄	40	×	×	×
	5	×	√	√
	10	×	√	√
CaCO ₃ +MgSO ₄	25	×	×	×
	5+5	×	√	√
	10+5	×	√	√
	20+5	×	×	√
	25+5	×	×	×

*“√” detonated successfully; “×” does not detonate.

硝酸铵中碳酸钙和硫酸镁含量增加到一定程度都可使铵油工业炸药失去雷管感度。由于炸药的起爆是一个非常快速的链式反应, 碳酸钙和硫酸镁本身没有爆炸性, 是惰性物质, 它们可以阻止或延缓链式反应的快速进行, 从而达到阻爆目的。硫酸镁可以同硝酸铵形成复盐, 降低了还原性的铵离子和氧化性的硝酸根离子直接发生氧化还原反应的有效碰撞几率, 而这是爆炸反应的本质所在。碳酸钙和硝酸铵发生复分解反应, 放出气体产物 NH₃和 CO₂, 在硝酸铵中形成了大量的微气泡。根据工业炸药爆轰反应的表面反应机理, 炸药中的微小气泡受到冲击波的压缩, 类似于绝热压缩过程, 温度很高, 会成为起爆中心引发炸药的快速分解, 提高工业炸药的雷管感度^[8,9]。因此, 以碳酸钙改性的硝酸铵配制的铵油炸药起爆感度较高, 含质量分数为 20% 仍可使 32 mm 小直径药卷起爆。在制定有关硝酸铵的产业政策时, 对此应予以重视。

参 考 文 献

- 1 LI Hao-Guan(李好管), GUO Shao-Oing(郭少青). *Fertilizer Ind*(化肥工业)[J], 2001, 28(2): 12
- 2 Foulger B Hubbard P J. A Review of Techniques Examined by UK Authorities to Prevent or Inhibit the Illegal use Fertilizer in Terrorist devices[C]. In: Proceedings of the International Explosives Symposium, Fairfax, Virginia 1995: 129
- 3 Oxley J C, Smith J L, Rogers E *et al.* *Thermochem Acta*[J], 2002, 384(1): 23

- 4 OñeBeku B M, Auth. WANG Ling-Yi(王令仪), XIE Jun-Fang(谢君方), XIA Kai-Qi(夏开琦), Trans(译). Industrial Technology of Ammonium Nitrate(硝酸铵工艺学)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1983: 308
- 5 Lǐ Chun-Xu(吕春绪), Auths(著). Nitration Theory(硝化理论)[M]. Nanjing(南京): Jiangsu Science and Technology Press(江苏科学技术出版社), 1993: 39
- 6 Ingman J S, Kearley G J, Kettle S F. *J Chem Soc Faraday Trans J*, 1982, 1 78: 1 817
- 7 Taylor J, Sillitto G P. Third International Symposium on Combustion, The Williams & Wilkins, Baltimore[C], 1949: 572
- 8 Lǐ Chun-Xu(吕春绪), Auths(著). Expand Ammonium Nitrate Explosives(膨化硝酸铵炸药)[M]. Beijing(北京): Military Industry Press(兵器工业出版社), 2001: 74
- 9 YE Zhi-Wen(叶志文), Lǐ Chun-Xu(吕春绪), LIU Zu-Liang(刘祖亮), et al. *Chin J Appl Chem(应用化学)*[J], 2002, 19(2): 130

Detonation Safety of Modified Ammonium Nitrate

I .The Influences of Calcium Carbonate and Magnesium Sulfate

TANG Shuang-Ling, LIU Zu-Liang, ZHOU Xin-Li, Lǐ Chun-Xu *

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract Ammonium nitrate (AN) is modified by calcium carbonate and magnesium sulfate, and then mixed with fuel oil and sawdust to make ANFO explosives. The explosives are initiated by No. 8 detonator. The thermal decomposition of the modified AN and ANFO explosives have been studied by isothermal and DSC method. Specific surface area of the modified AN is determined to explain the detonation result. It is concluded that ANFO explosives can not be detonated with addition of 40% calcium carbonate or a mixture of 5% magnesium sulfate and 25% calcium carbonate. The double decomposition reaction between calcium carbonate and ammonium nitrate produces volatile gases such as NH₃, H₂O and CO₂ and the decomposition rate is proportional to the calcium carbonate content, temperature and time. Although the thermal stability of ANFO explosives could be improved by calcium carbonate, requirement of detonation safety is not met by adding low amount of calcium carbonate into ammonium nitrate because the specific surface area of the modified AN is increased greatly by the volatilization from mentioned gases. The double salt formed from magnesium sulfate and ammonium nitrate could decrease the double decomposition reaction rate and reduce the detonation sensitivity of the modified AN.

Keywords ammonium nitrate, calcium carbonate, magnesium sulfate, thermal decomposition, detonation safety