

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.02.013

# 农用硝酸铵防爆剂试验研究<sup>\*</sup>

殷海权

郑州海鸿精细化工技术咨询有限公司(河南郑州, 450006)

[摘 要] 根据高塔喷雾造粒连续生产和防爆剂共晶钝化原理,采用动态连续法工艺,批量试生产出含有 4% 和 8% SGY-F 型水溶性防爆剂的农用防爆硝酸铵和农用防爆硝基复合肥;考核和检测了防爆剂在 175 ~ 178℃ 熔融态硝酸铵中共晶钝化时的工艺安全性和热相容性。文中还探讨了 SGY-F 型防爆剂质量分数为 1.0% ~ 5.0% 时与产品颗粒强度、爆轰感度的变化规律;测试结果证实,试制品农用防爆硝铵和防爆硝基复合肥的主要物化性能和抗爆性能均达到预定技术指标或行业标准要求。

[关键词] 农用硝酸铵 防爆剂 抗爆性能 颗粒强度 氮含量 热分解温度

[分类号] TQ441.12 O657

## 引言

硝酸铵(AN)是最广泛使用的农用化肥,在工业炸药中亦占主要地位<sup>[1-4]</sup>。近年来,研究人员进行了大量研究工作<sup>[5-6]</sup>,旨在不降低肥效的前提下,降低硝酸铵的爆炸性,使其继续为农业服务。中国工程院汪旭光院士等研究人员也开展了有关改性硝酸铵爆轰安全性、热稳定性等方面的大量工作,认为提高硝酸铵的热稳定性可降低其爆炸性<sup>[7-11]</sup>。在前人研究的基础上,作者经多年精心设计和反复科学试验,筛选出了 2 种新型防爆剂(撰名 SGY-F 和 SGY-S),并已於 2012 年获得两项国家发明专利<sup>[12-13]</sup>。在防爆剂中,添加长链脂肪胺阳离子表面活性剂作抗硬化剂,选用高热容阻燃剂和熄爆剂,并加入与硝酸铵生成保护性薄膜的隔爆剂。

硝酸铵用防爆剂的生命力,在于连续批量生产出抗爆性能合格的农用防爆硝酸铵。太原化工股份有限公司合成氨分公司(简称太化),在高塔生产硝酸铵的大生产线上,试验加入笔者研制、合作生产的 SGY-F 型防爆剂,使硝酸铵改性,制出批量农用防爆硝酸铵(代号 FAN-T-1)和农用防爆复合肥(代号 FAN-T-2)2 种防爆产品。

通过此项应用试验,试图考核该防爆剂批量生产农用防爆硝酸铵的安全性以及工艺可行性,并同时考察该防爆剂钝化硝酸铵的抗爆效果。

## 1 主要工艺参数

硝酸铵熔融态温度:175 ~ 178℃;硝酸铵流量:约 15 t/h;喷嘴转速:456r/min;真空压力:0.072 ~

0.078MPa;冷却条件:自然冷却;产品包装温度:≤ 44℃;SGY-F 型防爆剂添加浓度:防爆硝铵中添加 4%,防爆复合肥中添加 8%。

## 2 批量生产农用防爆硝酸铵和农用防爆复合肥的制备工艺

根据高塔喷雾造粒连续生产和防爆剂共晶钝化原理,在高塔硝酸铵大生产线上,采用动态连续法生产工艺,直接计量易水溶性固体粉状 SGY-F 型防爆剂,连续将其加入造粒喷头前的熔融态硝酸铵母液 2#混合槽中(生产时熔融态硝酸铵母液浓度约为 99.2% ~ 99.6%),混合后,经 2#混合槽底部倒淋入旋转喷头(喷头转速为 456 r/min),以每小时约 15t 造粒量,制得粒状防爆硝铵制品(制品标识号为 FAN-T-1)和农用防爆复合肥(代号 FAN-T-2);防爆制品经塔下皮带进入冷却床,再进入定量包装机,单包采用编织袋包装;在现场采集工厂常规分析用小样和检测抗爆性能用大样后,制品现场堆垛贮存,作贮存性能检测或观察用。

## 3 农用防爆硝铵制品性能检测

### 3.1 物理性能

按 GB2945—89 标准检测防爆硝铵和防爆复合肥主要物理性能,检测结果参见表 1。

表 1 数据表明,2 个制品的主要物理性能(水分、颗粒强度)均达到 GB2945—89 国标和设计技术指标。

### 3.2 热安定性

在 SGY-F 型防爆剂的热分解动力学检测中,西

\* 收稿日期:2012-11-13

作者简介:殷海权(1937 ~),男,研究员,主要从事硝酸铵、炸药和有关含能材料研究。E-mail:swangoose 2007@ 163.com

表 1 防爆硝酸铵和防爆复合肥主要物理性能检测

Tab.1 Physical properties of the explosion-proof for ammonium nitrate and composite fertilizer

性能参数	含 SGY-F 型 防爆剂的防爆 硝酸铵 (FAN-T-1)	含 SGY-F 型 防爆剂的防爆 复合肥 (FAN-T-2)	技术指标或 设计要求指标
外 观	白色无光泽 颗粒	白色无光泽 颗粒	白色粒状
游离水质量 分数/%	0.5	0.6	≤1.0
颗粒强度/ N	10.7	14.6	≥10.0 (设计要求)
氮质量 分数/%	30.4	31.5	≥30.0 (设计要求)
防爆剂质量 分数/%	4.0	8.0	T-1:4.0、 T-2:8.0
制品包装 温度/℃	74~79 (塔下)	73 (塔下)	≤40

北大学化工学院采用美国 TA 公司 SDT—Q600 型差热扫描量热—热重分析联合仪(亦称 DSC—TGA 法)进行测试,其热分解温度参见表 2。

表 2 数据表明,SGY-F 防爆剂的热安定性良好,其热分解温度为 259.32℃,远高于硝酸铵的热分解温度,故生产过程安全。

3.3 电镜照片

在改性后的农用防爆硝酸铵(FAN-T-1)和防爆复合肥(FAN-T-2)晶形变化的研究中,由 213 所采用捷克 TVT 扫描电镜仪,按照 Q/AH0268—2003 标准,分析检测了改性后农用防爆硝酸铵(FAN-T-1)和防爆复合肥(FAN-T-2)的扫描电镜照片,并与未改性硝酸铵(AN)晶粒的电镜照片进行对比后发现,改性后的农用防爆硝酸铵(FAN-T-1)和防爆复合肥(FAN-T-2)颗粒表面出现与未改性硝酸铵(AN)形

貌不同的晶粒。  
图 1 和图 2 为未改性硝酸铵(AN)和含防爆剂的改性硝酸铵电镜照片。

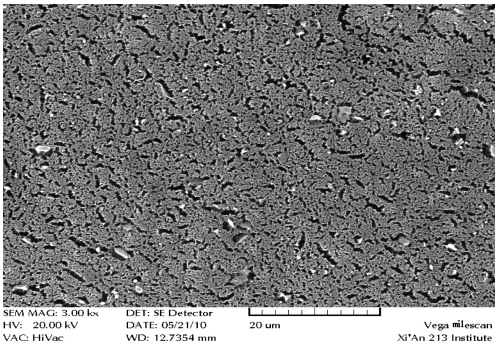


图 1 未改性硝酸铵电镜照片  
Fig.1 SEM picture of not-modified ammonium nitrate

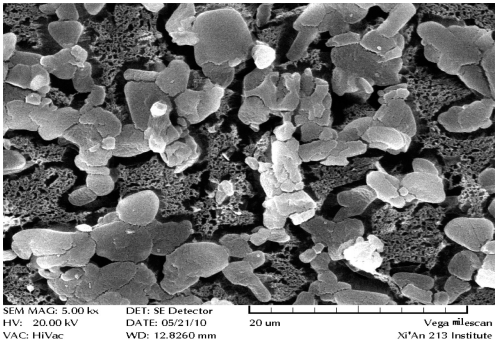


图 2 含防爆剂的改性硝酸铵电镜照片  
Fig.2 SEM picture of modified ammonium nitrate containing explosion-proof agent

3.4 抗爆性能

在抗爆性能研究中,采用兵器行业标准 WJ 9050—2006“农用硝酸铵抗爆性能试验方法及判定”,检测了二种改性硝酸铵制品的抗爆性能。农用防爆硝酸铵(FAN-T-1)试验结果表明:3发试验稳定,试验后钢质样品管均未爆裂、保持完整,验证板均无任何爆炸伤痕和击穿现象,故判定该试样具备抗爆性能。

表 2 SGY-F 型防爆剂及其制品防爆硝酸铵的热分解实验

Tab.2 Results of thermal decomposition for the SGY-F explosion-proof agent and its product for ammonium nitrate

样品名称	代号	外观	熔点/℃	初始热分解温度/℃	终点热分解温度/℃	样品来源	分析日期
防爆剂	SGY-F	白色固粉	不明显	259.32	411.14	同德公司 批量制	2009.12.23
硝酸铵	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	白色颗粒	169.45	213.64	281.85	兴化生产	2009.4.21

防爆复合肥(FAN-T-2) 试验结果则表明:3 发试验稳定,试验后钢质样品管均未爆裂、保持完整,验证板均无任何爆炸伤痕和击穿现象,故判定该试样也具备抗爆性能。

图 3 和图 4 为钢质样品管和验证板照片。



图 3 试验后样品管和验证板照片

Fig. 3 Photo of tube of the sample and witness plate after the test



图 4 试验后验证板照片

Fig. 4 Photo of witness plate after the test

4 讨论

通过此工业性试验实施及试验结果证实,采用 SGY-F 型农用硝酸铵防爆剂,利用现有生产设备和工艺条件,可在高塔生产硝酸铵的大生产线上,安全生产出粒状农用防爆硝酸铵和粒状防爆复合肥 2 种制品。在上述研究基础上,对 SGY-F 防爆剂添加浓度、SGY-F 的热行为和 AN 的相容性、农用防爆 AN (FAN) 与可燃剂的热相容性进行了探索性研究。

4.1 SGY-F 防爆剂质量分数的影响

在 AN 中加入不同质量分数( $w_0$ ) 防爆剂后,得到防爆 AN(FAN)不同的颗粒强度( $P$ ),发现所制成的铵油炸药具有明显不同的爆轰感度,其结果参见表 3。

对表 3 数据进行回归分析,可分别求出  $w_0$  与  $P$ 、 $w_0$  与  $I$  的关系方程:

$$P = A + Bw_0 \tag{1}$$

$$I = C + Dw_0 \tag{2}$$

式 (1) 和式 (2) 中: $P$  为颗粒强度; $I$  为爆轰感度;

表 3 防爆剂质量分数对颗粒强度( $P$ ) 和爆轰感度( $I$ ) 影响

Tab. 3 Effect of the content of the explosion-proof agent on particle strength( $P$ ) and detonation sensitivity( $I$ )

质量分数 $w_0/\%$	颗粒强度 $P/\text{N}$	爆轰感度 $I/\%$
0	5	100
1	7	80
2	9	60
3	11	40
4	13	20
5	15	0

$w_0$  为质量分数。

用最小二乘法求得常数  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ :

$$A = 5, B = 2, C = 100, D = -20;$$

则关系方程为:

$$P = 5 + 2w_0 \tag{3}$$

$$I = 100 - 20 w_0 \tag{4}$$

由式 (3)、式 (4) 可绘制出如图 5 和图 6 所示的关系曲线。

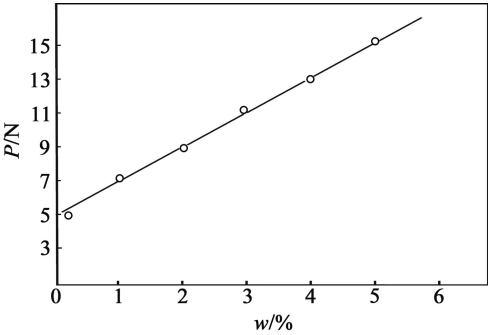


图 5 SGY-F 质量分数  $w_0$  与颗粒强度  $P$  关系曲线

Fig. 5 The content of SGY-F( $w_0$ )-particle strength( $P$ ) relation curve

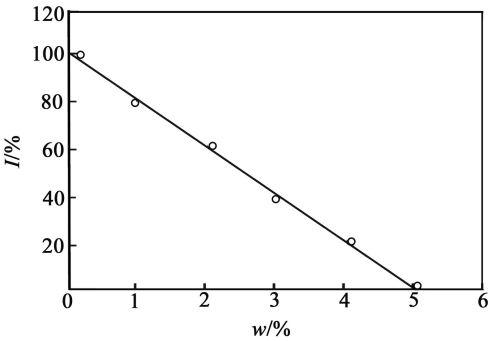


图 6 SGY-F 质量分数  $w_0$  与爆轰感度  $I$  关系曲线

Fig. 6 The content of SGY-F( $w_0$ )-detonation sensitivity( $I$ ) relation curve

随着防爆剂添加量的增加,颗粒强度也随之增



加,相应降低了爆轰感度。

4.2 SGY-F 的热行为和 AN 的相容性探讨

在温度呈线性增加的条件下,采用 DSC—TGA 法研究 SGY-F 及其混合物的热分解动力学,根据表 4 实验数据制得热谱图(图 7)。检测单位西北大学。

从表4和图7中可以看到,SGY-F的热分解温度超过300℃,远高于高塔生产AN时AN熔融态温度(170℃),故SGY-F在生产使用时不会分解,加工过程安全;同时可以看出,在SGY-F中加入AN后,防爆AN的热分解温度高于AN55℃,说明该系统是可相容的。

表 4 SGY-F 及其混合物的热分解实验  
Tab.4 The results of thermal decomposition for the SGY-F and its product

样品名称	熔点/℃	热分解温度/℃
SGY-F	56.70	322.46
FAN	173.77	310.08
AN	170.15	255.13

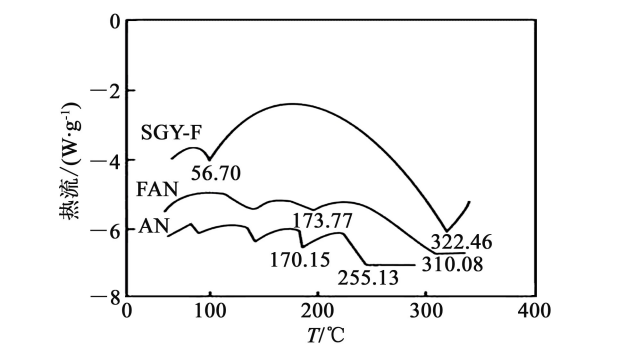


图 7 SGY-F 及其混合物的热谱图  
Fig.7 Schematic diagram of traces for SGY-F and its compounds

4.3 农用防爆 AN(FAN) 与可燃剂的热相容性

依标准 GJB5891.16—2006,在 100℃、40h 条件下,测得防爆 AN(FAN)与 2<sup>#</sup>铵油炸药主要组分可燃剂木粉、柴油的产气量,以此来判定它们的热相容性,结果参见表 5。

从表5中可以看到,FAN与柴油净增气体量为 0.29mL,远低于相容标准值(<0.5 mL),故FAN与柴油相容;同样,FAN与木粉净增气体量为0.15 mL,也远低于相容标准值(<0.5mL),故FAN与木粉热相容;进一步可以认为:防爆AN不但颗粒坚硬、晶形致密,且颗粒表面有保护性隔爆膜,大大降低了柴油在氧化剂中的渗透水平,因而使2<sup>#</sup>铵油炸药的爆轰感度大大下降,这也是防爆AN的抗爆性能得到提高的机理。

表 5 防爆 AN(FAN) 与木粉、柴油的热相容实验  
Tab.5 The results of thermal compatibility for explosion-proof and woodpowder and diesel oil

样 品	产气量/mL
FAN	0.25
柴油	0.10
FAN 与柴油	0.06
木粉	0.16
FAN 与木粉	0.26

5 结论

1)根据高塔喷雾造粒连续生产和防爆剂共晶钝化原理,可以安全和可靠地批量试生产出含有 4% 和 8% SGY-F 型水溶性防爆剂的农用防爆硝铵和系列农用防爆硝基复合肥;

2) SGY-F 型防爆剂的初始热分解温度(>300℃)远高于高塔生产 AN 时熔融态 AN 的温度(170℃),故 SGY-F 防爆剂在生产使用时不会分解,加工过程安全;试验测试结果证实:在 SGY-F 防爆剂中加入 AN 后,防爆硝铵(FAN)的热分解温度高于 AN 55℃,说明该系统是可相容的。

3)研究表明:伴随加入 4% 和 8% 水溶性防爆剂和熔融态硝铵共晶后,制品颗粒强度得到了提高。由于制品颗粒强度明显提高,阻止了爆轰波在硝酸铵中传递,降低了可燃剂柴油在氧化剂硝酸铵中渗透水平,因而大大降低了铵油炸药的爆轰感度,故制品农用防爆硝铵和防爆硝基复合肥的抗爆性能达到预定技术指标或行业标准要求。

参 考 文 献

[1] 殷海权,王国良,贡桂红,等. 工业炸药的现状及其发展方向[J]. 火炸药,1996(1): 21-25.  
Yin Haiquan, Wang Guoliang, Gong Guihong, et al. Present conditions and developmental directions of industrial explosives [J]. Explosives & Propellants, 1996 (1): 21-25.  
[2] Yin Haiquan, Wang Guoliang, Gong Guihong, et al. Non-TNT ammonium nitrate explosive [J]. CA, 1993, 119:120714h.  
[3] 殷海权,王国良,杜凤沛,等. 无梯岩石铵脲炸药研究[J]. 含能材料,1994,12(4):12-19.  
Yin Haiquan, Wang Guoliang, Du Fengpei, et al. Research for rock urea ammonium dynamite without TNT [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 1994, 12 (4):12-19.  
[4] 殷海权,孙莉霞,胡荣祖,等. AN-Y-1 炸药的热行为和相容性[C]//第十届火炸药安定性相关化学问题,瑞典:1995.

- Yin Haiquan, Sun Lixia, Hu Rongzu, et al. The thermal behaviour and compatibility of the explosive of AN-Y-I [C]// The 10th chemistry problems related stability of powder and explosif, Sweden;1995.
- [5] 西安近代化学研究所,陕西兴化化学股份有限公司. 农用防爆硝酸铵:中国,200410042733.8[P]. 2008-02-13.  
Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Shaanxi Xing Hua Chemistry Col., Ltd. Agricultural explosion-proof ammonium nitrate; CN, 200410042733.8[P]. 2008-02-13.
- [6] 闫勇勇,马忠亮,李永祥,等. 农用硝酸铵的爆炸控制技术[J]. 爆破器材,2004,33(增刊):26-28.  
Yan Yongyong, Ma Zhongliang, Zhang Yongxiang, et al. Research for the control of explosion of the agricultural ammonium nitrate [J]. Explosive Materials, 2004, 33 (Supp.):26-28.
- [7] 汪旭光,沈立晋. 非爆炸且不可还原农用硝酸铵的热稳定性[J]. 中国工程科学,2004,6(11):53-57.  
Wang Xuguang, Shen Lijin. Thermal stability of non-explosion and inrestorable fertilizer-grade ammonium nitrate [J]. Engineering Science, 2004, 6(11):53-57.
- [8] 唐双凌,刘祖亮,周新利,等. 改性硝酸铵爆轰安全性研究[J]. 应用化学,2004,21(1):64-69.  
Tang Shuangling, Liu Zuliang, Zhou Xinli, et al. Research for the security of detonation of the modified ammonium nitrate[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004, 21(1):64-69.
- [9] 唐双凌,刘祖亮,朱广军,等. 添加剂对硝酸铵爆轰安全性和热稳定性的影响[J]. 化肥工业,2003,30(4):28-32.  
Tang Shuangling, Liu Zuliang, Zhu Guangjun, et al. Effect of the additive for the security of detonation and the thermal stability of the ammonium nitrate[J]. The Chemical Fertilizer Industry[J]. 化肥工业,2003,30(4):28-32.
- [10] 钱新明,傅智敏,张文明,等. 硝酸铵和过氯酸铵的绝热分解研究[J]. 含能材料,2001,9(4):156-160.  
Qian Xinming, Fu Zhimin, Zhang Wenming, et al. Study on the thermal decomposition of ammonium nitrate and Ammonium Perchlorate by Accelerating rate calorimeter[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2001, 9(4):156-160.
- [11] 王国利,李建军,汪旭光,等. 采用加速度量热法评价工业炸药热安全性的研究[J]. 爆破器材,1997,26(6):1-5.  
Wang Guoli, Li Jianjun, Wang Xuguang, et al. Study on the thermal safety evaluation of industrial explosive by accelerating rate calorimetry [J]. Explosive Materials, 1997, 26(6):1-5.
- [12] 殷海权,山西同德化工股份有限公司. 硝酸铵用防爆剂:中国,200810000654.9[P]. 2012-07-04.  
Yin Haiquan, Shanxi Tongde Chemistry Col., Ltd. Explosion-proof ammonium nitrate; CN, 200810000654.9[P]. 2012-07-04.
- [13] 殷海权. 含水溶性防爆剂的松散性农用防爆硝酸铵及其制备方法:中国,200910177950.4[P]. 2012-05-23.  
Yin Haiquan. Water soluble explosion-proof ammonium nitrate and its preparation; CN, 200910177950.4[P]. 2012-05-23.

## Test Research of Explosion-proof Agent for Agricultural Ammonium Nitrate

YIN Haiquan

Zhengzhou Swangoose Fine Chemical Technology Consulting Co., Ltd. (He'nan Zhengzhou, 450006)

[ABSTRACT] Based on the continuous production process of the tower spray granulation and the eutectic passivation theory, a batch of the fertilizer-grade explosion-proof ammonium nitrate and agricultural explosion-proof nitro compound fertilizer, which contain 4% and 8% water soluble explosion-proof agent of type SGY-F, was produce by the continuous process. The technology safety and thermal compatibility of the explosion-proof agent were tested during the eutectic passivation of ammonium nitrate with the molten state at 175 ~ 178℃. The change laws of the product particle strength and detonation sensitivity in addition 1.0% ~ 5.0% SGY-F explosion-proof were also discussed in this paper. The test results confirmed that its physicochemical properties and antiknock performance conform to the predetermined technical indicators and the trade standards.

[KEY WORDS] agricultural ammonium nitrate, explosion-proof agent, antiknock performance, particle strength, nitrogen content, thermal decomposition temperature