

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.01.005

粒状硝酸铵改性及其性能测试*

贾 凯 刘祖亮

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 文章对粒状硝酸铵的感度和吸湿性进行改性,用扫描电镜(SEM)、比表面积测试对改性粒状硝酸铵进行表征并测试其雷管感度和抗吸湿性能。结果表明:同粒状硝酸铵和普通多孔粒状硝酸铵相比,改性粒状硝酸铵比表面积明显提高,可达 $3183.26 \text{ cm}^2/\text{g}$,从而具有更高的吸油率,高达 13.9% ,并且具有良好的抗吸湿性。由改性粒状硝酸铵制成的铵油炸药感度明显提高,在装药直径为 40 mm 的条件下仍具有雷管感度且爆轰完全。

[关键词] 粒状硝酸铵 改性 比表面积 雷管感度 性能测试

[分类号] TQ560.4 TD235.2+1

引言

硝酸铵(AN)是一种无机盐,在推进剂和工业炸药等领域都得到广泛应用^[1-3]。由于其成本低以及燃烧产物对环境友好,在无氯推进剂中有很好的效果,是氧化剂高氯酸铵的替代物之一^[4-5]。铵油炸药(ANFO)自二十世纪50年代生产以来,一直是国内外生产与用量占首位的工业炸药品种,硝酸铵是ANFO的主要成分,占其质量的 $95\% \sim 96\%$ ^[6-7]。粒状硝酸铵因为其流动性较好,能以简便的冷混而直接加工成工业炸药,可在爆破现场实现机械化自动混装,在大爆破现场有很好的应用。但由于其感度很低,普通工业雷管不能使其爆炸,只有使用中间传爆药柱才能将其引爆^[8]。

孔隙结构是影响粒状硝酸铵炸药各种性能的最主要因素^[9]。多孔粒状硝酸铵由于具有多孔结构,在一定程度上解决了粒状硝酸铵感度低的问题。但是普通多孔粒状硝酸铵中粗孔过多,影响成孔率,进而直接影响到“热点”数^[10]。所以多孔粒状硝酸铵及其铵油炸药存在以下3方面的不足:

- 1)起爆感度低;
- 2)铵油炸药的临界直径大,只有在直径大于 80 mm 的大炮孔中才能起到爆破作用;
- 3)铵油炸药的爆轰不完全,难以达到理想的爆炸作用效果。

在工业炸药领域中,乳化炸药的出现解决了一般工业炸药抗水性差的问题,但由于使用习惯和成本的原因,粒状硝酸铵炸药仍占有一定的地位^[11-12]。

因为硝酸铵分子对外界的水分有极性分子间的静电引力以及能以氢键形式和水分子结合,导致粒状硝酸铵吸湿性很强,吸湿结块会导致工业炸药的爆轰性能降低甚至失去爆炸作用。因而提高硝酸铵的抗吸湿性能,延长工业炸药的储存周期成为该领域的研究热点之一^[13]。

本文中向粒状硝酸铵表面均匀喷洒一定量的复合表面活性剂溶液,并加热到一定的温度,在负压条件下使水分快速逸出,在粒状硝酸铵内部留下大量的细孔的同时,复合表面活性剂包裹在粒状硝酸铵表面。用改性粒状硝酸铵制成ANFO,并测试其感度和抗吸湿性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

粒状硝酸铵(湖北凯龙化工集团股份有限公司)、0#柴油、复合表面活性剂溶液(自制)。

S-4800 II FESEM 扫描电镜(日本日立先端科技股份有限公司);NOVA1000 比表面积测试仪(美国康塔仪器公司);X-4 熔点仪(巩义市予华仪器有限责任公司);可加热滚筒(订制)。

1.2 实验过程

1.2.1 改性粒状硝酸铵制备

首先,称取 $10 \sim 20$ 目筛($0.9 \sim 2.0 \text{ mm}$)之间的粒状硝酸铵约 200 g ,在其表面均匀喷洒一定量专用复合表面活性剂溶液,复合表面活性剂的用量占粒状硝酸铵质量的 0.15% 。然后,将其放在滚筒内混匀后加热至 80°C ,关闭加热装置,关闭滚筒,打开真

* 收稿日期:2013-07-28

作者简介:贾凯(1987~),男,硕士研究生,主要从事工业炸药改性研究。E-mail:jk8736@126.com

通信作者:刘祖亮(1951~),男,博导,研究员,主要从事含能材料制备、配方与应用技术研究。E-mail:liuzl@mail.njust.edu.cn

空装置,使滚筒内形成 ≤ -0.05 MPa的压力,保持2~5 min后,打开滚筒,取出制备好的改性粒状硝酸铵,放在干燥器内冷却至室温,备用。

1.2.2 普通多孔粒状硝酸铵制备

同样称取10~20目筛之间的粒状硝酸铵约200 g,放置滚筒内,加热到80℃,取出放在干燥器内冷却至室温。上述步骤再循环5次,用多次变晶法^[9]制备出普通多孔硝酸铵,用于比较。

粒状硝酸铵、普通多孔粒状硝酸铵和改性粒状硝酸铵样品的编号分别为AN0、AN1、AN2。

1.2.3 形貌分析

本文采用日本日立先端科技股份有限公司生产的S-4800 II FESEM扫描电镜观察AN0、AN1、AN2的表面及内部形貌。

扫描电镜(SEM)具有分辨率高、视野大、景深长、成像富有立体感等优点,能够清晰地观察到样品表面各种裂缝、孔隙等细微结构,为样品微观结构的研究提供了有力的证据。

1.2.4 比表面积测定

粒状硝酸铵的爆炸性能与其比表面积有直接的关系。本文采用美国康塔仪器公司生产的NOVA1000比表面积测试仪测试AN0、AN1、AN2的比表面积。

1.2.5 吸油率测试

准确称取试样约10 g,精确至0.01 g,放入50 mL干燥干净的烧杯中,用新柴油浸湿并覆盖试样,不断搅拌5 min后倾入砂芯漏斗中,用真空泵抽滤5 min后称取试样,精确至0.01 g。

吸油率按下式计算:

$$x = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: x 为粒状硝酸铵吸油率,%; m_1 为试样吸油前的总质量,g; m_2 为试样吸油后的总质量,g。

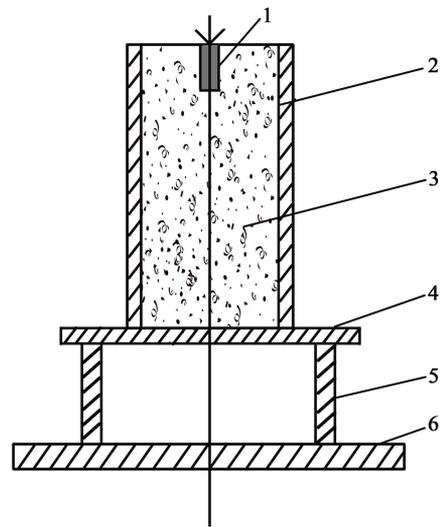
1.2.6 吸湿性测试

称取粒径在10~20目之间的一定量干燥粒状硝酸铵,在25℃下,放入相对湿度为90%的环境中,每间隔一定时间,称量它们吸湿后的增量,并计算出吸湿百分率。

1.2.7 雷管感度测试

根据GB/T 21582—2008《危险品雷管感度实验方法》规定的方法建立了如图1所示的实验装置。

根据验证板上的凹痕情况,来测试几种粒状硝酸铵的雷管起爆感度和做功能力^[14]。被测样品放于内径80 mm或40 mm、高160 mm、厚度小于1.5 mm的硬纸板圆筒中,用8#电雷管起爆,在试样顶端



1—8#电雷管;2—样品管;3—试样;
4—验证板;5—铁环支架;6—底座

图1 试验装置示意图

Fig. 1 Sketch of the experimental device

的中心位置沿轴线方向插入一发雷管,插入的深度与雷管长度一致。实验进行3次,除非被测样品发生爆轰。

判断标准是以验证板是否扯裂或者其他形式的穿透为依据。如果扯裂或穿透,测试结果描述为“+”,否则为“-”。

根据氧平衡计算得到ANFO的组成(质量分数):硝酸铵为94.5%,柴油为5.5%。按此比例将粒状硝酸铵与柴油充分混合均匀,得到ANFO试样。

2 结果与讨论

2.1 SEM测试结果

图2为AN0、AN1、AN2的SEM照片,从图2(a)中可见,未处理的粒状硝酸铵表面虽不光滑,但其表面也少有孔隙。

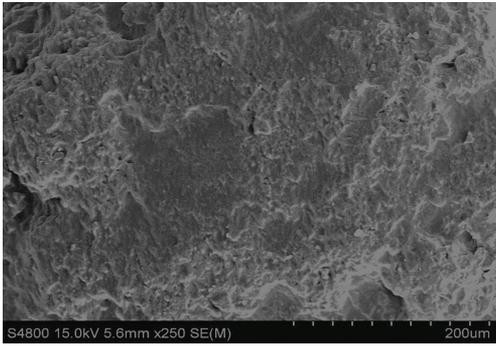
图2(b)显示由多次变晶制得的普通多孔硝酸铵,表面仅有因晶变过程中体积变化而产生的裂缝。

图2(c)可以看出改性粒状硝酸铵表面均有突起颗粒,颗粒及周围布满细孔。这是由于在负压条件下,复合表面活性剂水溶液中水分在表面活性剂的帮助下快速逸出留下大量的细孔,有助于形成“热点”和提高吸油率。

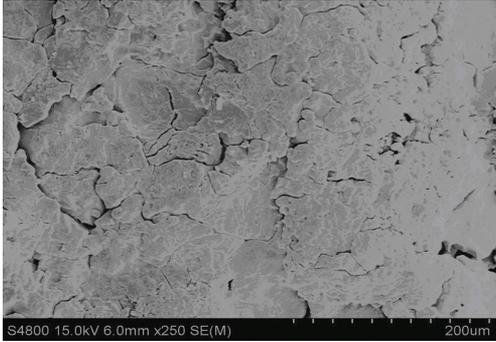
图2(d)可以看出改性粒状硝酸铵内部也充满细孔。

2.2 比表面积测试结果

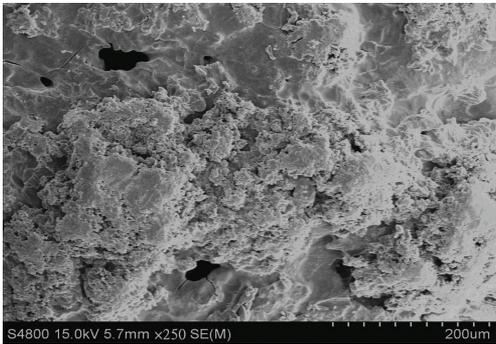
AN0、AN1和AN2的比表面积测试结果为:改性粒状硝酸铵(AN2)的比表面积达到3183.26 cm²/g,约是粒状硝酸铵(AN0)比表面积(650.74



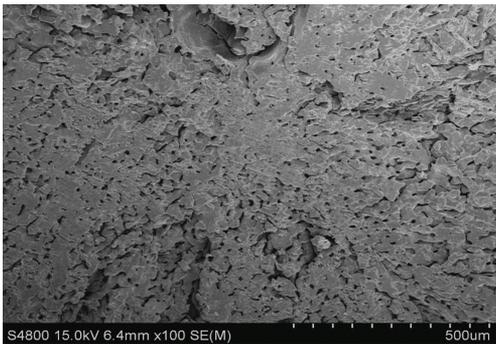
(a)



(b)



(c)



(d)

(a) AN0 表面; (b) AN1 表面; (c) AN2 表面;
(d) AN2 剖面

图 2 硝酸铵的 SEM

Fig. 2 SEM images of ammonium nitrate

cm^2/g) 的 4.9 倍, 普通多孔硝酸铵 (AN1) 比表面积 ($1020.94 \text{ cm}^2/\text{g}$) 的 3.1 倍, 因而有利于提高吸油率和爆炸反应速度以及反应完成程度。

2.3 吸油率测试结果

ANO、AN1、AN2 的吸油率如表 1 所示。

表 1 硝酸铵的吸油率

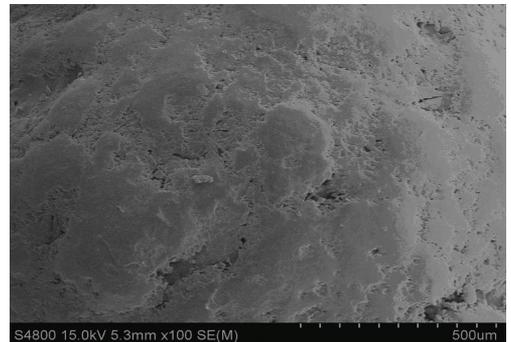
Tab. 1 Oil absorption rate of ammonium nitrate

编号	ANO	AN1	AN2	%
吸油率	4.2	8.2	13.9	

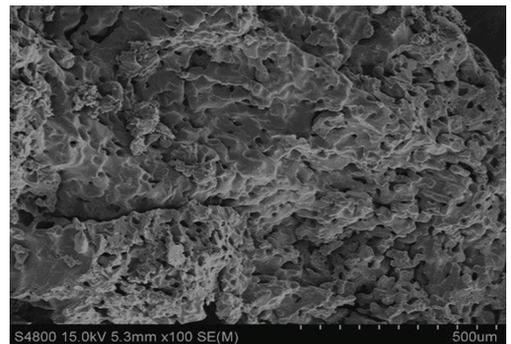
从表 1 中可以看出经处理后粒状硝酸铵吸油率都明显提高。普通多孔硝酸铵吸油率提高到 8.2%, 但其步骤多、耗时长。改性粒状硝酸铵步骤简单、耗时短, 并且吸油率提高幅度更大, 约是普通多孔粒状硝酸铵的 1.7 倍。

2.4 吸湿性测试结果

硝酸铵在运输、储存与使用过程中容易吸湿, 硝酸铵吸湿后影响其应用于炸药时的爆轰性能。所以在增加孔隙的同时还要保证吸湿性不能随之升高。在步骤 1.2.1 中, 使滚筒内形成 $\leq -0.05 \text{ MPa}$ 压力时, 不关闭滚筒。因为复合表面活性剂溶液中有低熔点组分, 等水分逸出结束, 该组分便是熔融状态 (实测熔点为 $63 \sim 66^\circ\text{C}$), 随滚筒的转动均匀分布在硝酸铵颗粒表面, 在孔外形成一层薄膜, 而不影响内部孔隙结构。此时生成的改性硝酸铵编号 MAN, 其包裹情况以及内部结构如图 3 所示。



(a)



(b)

(a) 表面; (b) 剖面

图 3 新工艺改性硝酸铵 (MAN) 表面和剖面的 SEM

Fig. 3 SEM images of the modified ammonium nitrate using new technology

吸湿情况如表2所示。改性粒状硝酸铵、普通多孔粒状硝酸铵与粒状硝酸铵中,改性粒状硝酸铵的吸湿性最低。普通多孔硝酸铵因为孔隙的增加,吸湿性也进一步加剧。而改性粒状硝酸铵的吸湿性并没有因为孔隙的增加而增加。因为改性粒状硝酸铵表面喷有一层复合表面活性剂,在粒状硝酸铵表面,表面活性剂分子中亲水性基团与硝酸铵分子中的离子通过静电作用而相互吸引,而亲油性基团便在粒状硝酸铵表面形成了一层致密的疏水薄膜,阻止了外界水分子与硝酸铵分子的相互接触。外面有一层低熔点的表面活性剂包裹,所以改性粒状硝酸铵的吸湿率很小。

表2 硝酸铵的吸湿率

Tab.2 Moisture absorption rate of ammonium nitrate

样品	样品质量/ g	吸湿时间/h					%
		2	4	6	8	20	
ANO	3.1250	1.05	1.67	3.14	4.15	16.49	
AN1	3.1472	1.87	3.01	5.72	8.01	31.68	
MAN	3.0938	0.28	0.55	0.95	1.45	7.02	

2.5 雷管感度测试结果

雷管感度测试具体实验条件及结果如表3所示。

表3结合图4可知,粒状硝酸铵(ANO)G1经8#电雷管作用后在验证板上仅留下了燃烧痕迹,说明ANO对8#电雷管作用比较钝感,仅发生了爆燃。G2可以看出ANO加了柴油后感度略有提升。G3和G5说明AN1和MAN未加柴油也没用雷管感度。

表3 雷管感度实验条件及结果

Tab.3 Conditions and results of detonator sensitivity test

编号	试样	圆筒直径/ mm	装药密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	结果
G1	ANO	80	0.75 ~ 0.78	-
G2	ANO + 柴油	80	0.79 ~ 0.83	-
G3	AN1	80	0.67 ~ 0.69	-
G4	AN1 + 柴油	80	0.71 ~ 0.73	-
G5	MAN	80	0.73 ~ 0.74	-
G6	MAN + 柴油	80	0.77 ~ 0.78	+
G7	MAN + 柴油	40	0.77 ~ 0.78	+

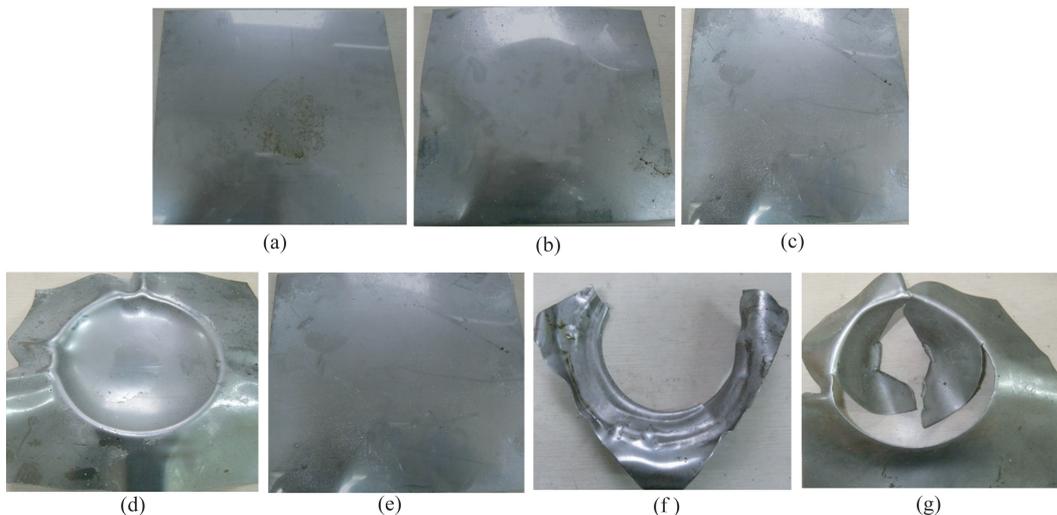
从G4可以看出,加了柴油后,AN1雷管感度增强,但爆轰不完全,没有炸穿验证板。G6为MAN加柴油以后,ANFO有雷管感度,且作功能力很强,炸碎了验证板和铁环支架。G7为装药直径减小至40mm后,依然有雷管感度,且爆轰完全。说明改性粒状硝酸铵在较小的装药直径(40mm)下仍具有雷管感度且爆轰完全。

3 结论

1) 本文的实验方法制备的改性粒状硝酸铵与粒状硝酸铵、普通多孔粒状硝酸铵相比较,改性粒状硝酸铵内部富含细孔,具有优良的自敏化结构,雷管感度明显提高。

2) 由于表面有复合表面活性剂包裹,改性粒状硝酸铵具有一定的抗吸湿性能。

3) 改性粒状硝酸铵能在较小装药直径下爆轰完全,正好满足小直径装药的要求,这将扩展ANFO



(a) G1; (b) G2; (c) G3; (d) G4; (e) G5; (f) G6; (g) G7

图4 雷管起爆感度测试结果

Fig.4 Results of detonator initiation sensitivity test

的使用范围和场合。

参 考 文 献

- [1] 陆明. 硝酸铵炸药的性能及其在爆破工程中的作用[J]. 含能材料, 2002, 10(3): 142-144.
Lu Ming. Properties of ammonium nitrate explosives and their function in the blasting engineering [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2002, 10(3): 142-144.
- [2] 张杰, 杨荣杰, 刘云飞, 等. 硝酸铵喷雾干燥表面改性[J]. 推进剂技术, 2002, 23(6): 521-524.
Zhang Jie, Yang Rongjie, Liu Yunfei, et al. Ammonium nitrate surface modification through spraying and drying technology [J]. Journal of Propulsion technology, 2002, 23(6): 521-524.
- [3] 殷海权. 改性硝酸铵研究进展及其发展方向[J]. 化肥工业, 2012, 39(1): 23-29.
Yin Haiquan. Progress in study of modified ammonium nitrate and growth trend [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2012, 39(1): 23-29.
- [4] Remya Sudhakar A O, Mathew S. Thermal behaviour of CuO doped phase-stabilised ammonium nitrate [J]. Thermochimica Acta, 2006, 451(1-2): 5-9.
- [5] Golovina N I, Nechiporenko G N, Nemtsev G G, et al. Phase state stabilization of ammonium nitrate for creating an oxidizing agent for smokeless gas-generating formulations yielding no toxic combustion products [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2007, 80(1): 24-30.
- [6] 谭杜艳. 多孔粒状硝酸铵生产工艺的发展概况[J]. 矿业研究与开发, 1996, 16(3): 85-87.
Tan Duyan. Development of manufacturing technology of porous prilled ammonium nitrate [J]. Mining Research and Development, 1996, 16(3): 85-87.
- [7] 陆明. 提高硝酸铵炸药威力的途径研究[J]. 爆破器材, 2011, 40(5): 1-4.
Lu Ming. Study on the improving strength for ammonium nitrate explosive [J]. Explosive Materials, 2011, 40(5): 1-4.
- [8] 吕春绪, 刘祖亮, 陆明, 等. 膨化硝酸铵炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2001.
- [9] Zygmunt B, Buczkowski D. Influence of ammonium nitrate prills' properties on detonation velocity of ANFO [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, 32(5): 411-414.
- [10] 叶志文, 吕春绪, 刘祖亮. Gemini 表面活性剂对硝酸铵的改性研究[J]. 化学通报, 2004, 67: 1-6.
Ye Zhiwen, Lü Chunxu, Liu Zuliang. Study on modification of ammonium nitrate by gemini surfactants [J]. Chemistry, 2004, 67: 1-6.
- [11] 宋敬埔, 吴红梅. 我国乳化炸药的研究近况及发展建议[J]. 爆破器材, 2003, 32(4): 5-9.
Song Jingpu, Wu Hongmei. The recent research and development advice on the emulsion explosives in our country [J]. Explosive Materials, 2003, 32(4): 5-9.
- [12] 胡坤伦, 罗宁, 黄文尧, 等. 硝酸铵表面包覆改性的实验研究[J]. 爆破器材, 2006, 35(5): 14-17.
Hu Kunlun, Luo Ling, Huang Wenyao, et al. Test and study on the modification of ammonium nitrate by coating its surface [J]. Explosive Materials, 2006, 35(5): 14-17.
- [13] Arczewski A, Alin J, Nygaard E C. WR-ANFO-the explosive for light and medium water conditions [C]// Holmberg R. Proceedings of the EFEE 2nd World Conference. Prague, 2003: 369-372.
- [14] 曾贵玉, 黄辉, 高大元, 等. 添加剂对 ANFO 雷管起爆感度及作功能力的影响 [J]. 爆炸与冲击, 2008, 28(5): 467-470.
Zeng Guiyu, Huang Hui, Gao Dayuan, et al. Effects of additives on detonator initiation sensitivity and work capacity of ANFO [J]. Explosion and Shock Waves, 2008, 28(5): 467-470.

Modification of Granular Ammonium Nitrate and Its Performance Testing

JIA Kai, LIU Zuliang

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

[ABSTRACT] The detonator sensitivity and hygroscopicity of granular ammonium nitrate were modified. The modified granular ammonium nitrate was characterized by scanning electron microscope (SEM), specific surface area and oil absorption test, respectively. Moreover, its anti-hygroscopy performance and detonators sensitivity were also tested. Results show that, compared with the counterparts, such as granular or ordinary porous granular ones, modified granular ammonium nitrate presents advantageous properties, in that bigger specific surface area of $3183.26 \text{ cm}^2/\text{g}$, higher oil absorption rate up to 13.9% and better performance of anti-hygroscopy are obtained. The detonator sensitivity of ANFO containing the modified ammonium nitrate is improved significantly. Even when the charge diameter reaches 40mm, the ANFO still maintains modest detonator sensitivity and enables to detonate completely.

[KEY WORDS] granular ammonium nitrate, modification, specific surface area, detonator sensitivity, performance testing