

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.02.009

# 微米级硝酸钾粉体的制备及防结块研究<sup>\*</sup>

施金秋 邓国栋 汪庆华 尹作柱 殷求实

南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 为了获得高分散性的微米级硝酸钾( $\text{KNO}_3$ )粉体,首先对  $\text{KNO}_3$  原料用 GQF-1 型气流粉碎机进行超细粉碎,然后用十八烷胺对微米级  $\text{KNO}_3$  粉体进行包覆处理;运用激光粒度仪和 X 射线粉末衍射(XRD)对微米级  $\text{KNO}_3$  粉体的粒径分布及晶型进行了表征;采用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对微米级  $\text{KNO}_3$  粉体及十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体的形貌及官能团进行了分析;通过吸湿率和接触角测试研究了其吸湿性;使用差示扫描量热法(DSC)分析其热分解特性。研究表明:微米级  $\text{KNO}_3$  平均粒径  $d_{50}$  为  $2.767\ \mu\text{m}$ ,并保持与原料一样的晶型;用十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体具有良好的分散性,吸湿率也有所降低,但  $\text{KNO}_3$  热分解受到影响,所以应将十八烷胺占  $\text{KNO}_3$  质量的比例控制在 1% 以内。

[关键词] 硝酸钾;气流粉碎;微米级粉体;十八烷胺;分散性;吸湿性

[分类号] TQ56

## 引言

硝酸钾<sup>[1-2]</sup> ( $\text{KNO}_3$ ) 是一种重要的工业原料。它作为一种强氧化剂已经广泛使用在含能材料,尤其是各种烟火剂<sup>[3-4]</sup> (占烟火剂组分质量的 70% 以上)。目前提高烟火剂性能的主要途径之一是加入超细氧化剂。氧化剂粒度对点火药影响较大,将氧化剂  $\text{KNO}_3$  超细化之后,具有较大的比表面积,与可燃剂反应更完全、更彻底,可以有效地提高烟火剂的燃烧性能。因此,超细化技术在含能材料领域中也受到了越来越多的关注。有研究表明<sup>[5]</sup>,火炸药及含能固体成分经过超细化后,由于表面能提高,表面活性增大,因此,它们的燃烧和爆炸性能都有了很大的改善。

但是  $\text{KNO}_3$  经超细化后,粉体的比表面积会不断增大,即颗粒的表面激活点增多,使得颗粒变得不稳定,颗粒之间就会迅速发生团聚而结块<sup>[6]</sup>;其次,  $\text{KNO}_3$  表面与水分子之间有很强的静电吸引作用,而且  $\text{KNO}_3$  以氢键的方式与水相结合,微米级  $\text{KNO}_3$  粉体能够强烈吸附水分子聚结成块<sup>[7]</sup>。因此,  $\text{KNO}_3$  团聚结块会引起点火药组分混合不均匀,导致点火药的各种性能降低。要想提高微米级粉体的分散性,可以对这些团聚的微米级粉体进行表面改性处理<sup>[8-11]</sup>。

考虑到微米级  $\text{KNO}_3$  制备过程中的危险性,因

此,本文选择扁平式气流粉碎机<sup>[12-14]</sup> 对  $\text{KNO}_3$  进行超细粉碎。然后用十八烷胺对  $\text{KNO}_3$  进行表面改性,得到具有良好的分散性的微米级  $\text{KNO}_3$ 。

## 1 试验

### 1.1 试剂与仪器

原料:  $\text{KNO}_3$  原料,粒径尺寸  $d_{50} = 181.554\ \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 464.401\ \mu\text{m}$ ,中国庆阳化学工业公司,分析纯。十八烷胺、氯仿、丙酮均为分析纯。

仪器: GQF-1 型扁平式气流粉碎机,国家特种超细粉体工程技术研究中心研制; Malvern Master Sizer 激光粒度仪; Tecnai G2 F30 S-Tiwn 型扫描电子显微镜(SEM); Thermo Nicolet Is-10 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), KBr 压片; Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD); DSA30 型接触角测试仪,德国克吕士公司制造; TA Model Q600 热重/差示扫描量热分析仪(TG/DSC),温度范围  $20 \sim 800\ ^\circ\text{C}$ ,升温速率  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $25\ \text{mL}/\text{min}$  的  $\text{N}_2$  气氛。

### 1.2 微米级 $\text{KNO}_3$ 粉体的制备

微米级  $\text{KNO}_3$  由 GQF-1 型扁平式气流粉碎机制备,粉碎机结构如图 1 所示。首先,原料  $\text{KNO}_3$  在一个恒定的速率下通过进料口 6 进入粉碎室 2,辅气流 5 辅助  $\text{KNO}_3$  进入。然后,主气流 1 进入气流分配室(环形壁),以每秒几百米的气流速度使得  $\text{KNO}_3$  粒子之间相互碰撞而断裂,从而降低它们的

\* 收稿日期:2015-06-10

作者简介:施金秋(1990~),女,硕士研究生,研究方向为含能材料。E-mail:shijinxiu@126.com

通信作者:邓国栋(1965~),男,高级工程师,研究方向为含能材料微纳米化制备。E-mail:dypdgd@126.com

尺寸。最后,微米级  $\text{KNO}_3$  在窝旋气流带动下被导入粉碎机磨腔中心出口,经出料管 3 进入收集袋。

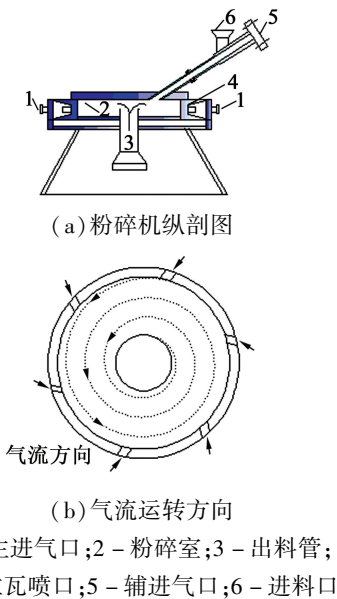


图1 扁平式气流粉碎机结构  
Fig.1 Structure of flat jet mill

1.3 十八烷胺包覆微米级  $\text{KNO}_3$  粉体

分别称取占微米级  $\text{KNO}_3$  粉体质量 1.0% 的十八烷胺(1<sup>#</sup>),占微米级  $\text{KNO}_3$  粉体质量 1.5% 十八烷胺(2<sup>#</sup>),溶于少量的氯仿中,在 45 ℃ 下缓慢滴加到高速搅拌的  $\text{KNO}_3$ /丙酮( $\text{KNO}_3$  的非溶剂)分散体系中,保温反应 5 h。然后,用旋转蒸发仪将体系溶剂蒸发,再于 45 ℃ 下真空干燥 3 h,制得十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体。

2 结果与讨论

2.1 粒径分布及晶型

微米级  $\text{KNO}_3$  和原料的粒径分布如图 2 所示。从图 2 可看出,微米级  $\text{KNO}_3$  的平均粒径  $d_{50}$  为 2.767  $\mu\text{m}$ ,部分颗粒小于 1  $\mu\text{m}$ ,粒径分布窄;原料的平均粒径  $d_{50}$  为 181.554  $\mu\text{m}$ ,且粒径分布很宽(100 ~ 1 000  $\mu\text{m}$ )。结果表明:GQF-1 型扁平式气流粉碎机的粉碎效果好,能够实现微米级  $\text{KNO}_3$  粉体的批

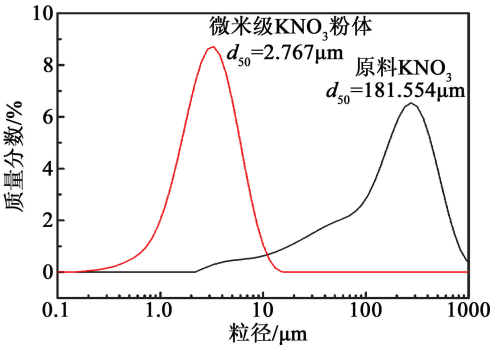


图2  $\text{KNO}_3$  的粒径分布

Fig.2 Particle size distribution of  $\text{KNO}_3$

量制备。

$\text{KNO}_3$  的平均粒径  $d_{50}$  随气流压强的变化规律如图 3 所示。从图 3 可看出,  $\text{KNO}_3$  的平均粒径随气流压强的增大而减小。气流压强越大,粉碎就越充分。当气流压强增大到一定程度时(1 MPa),  $\text{KNO}_3$  粒径可达 2.6  $\mu\text{m}$ 。气流压强继续增大(> 1.0 MPa),  $\text{KNO}_3$  的平均粒径  $d_{50}$  的变化趋势将不明显。

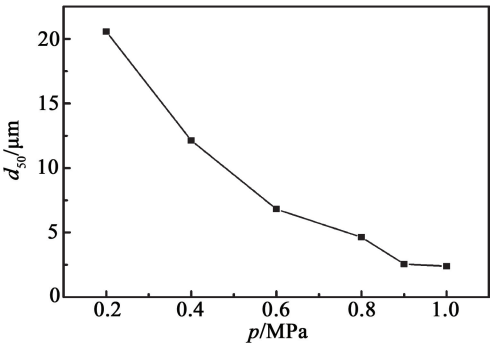


图3  $\text{KNO}_3$  的粒径与气流压强的关系  
Fig.3 Relationship between particle size of  $\text{KNO}_3$  and air pressure

分别对  $\text{KNO}_3$  微米级粉体及原料进行了 XRD 表征,结果如图 4 所示。由图 4 可见,微米级  $\text{KNO}_3$  粉体和原料都属于斜方晶系,而且粉碎过程中没有任何杂质。这表明气流粉碎是一个物理的过程,没有明显的相变。因为气流粉碎中的气流可以起到一个冷却的作用,使得最少热量进入气流粉碎机内

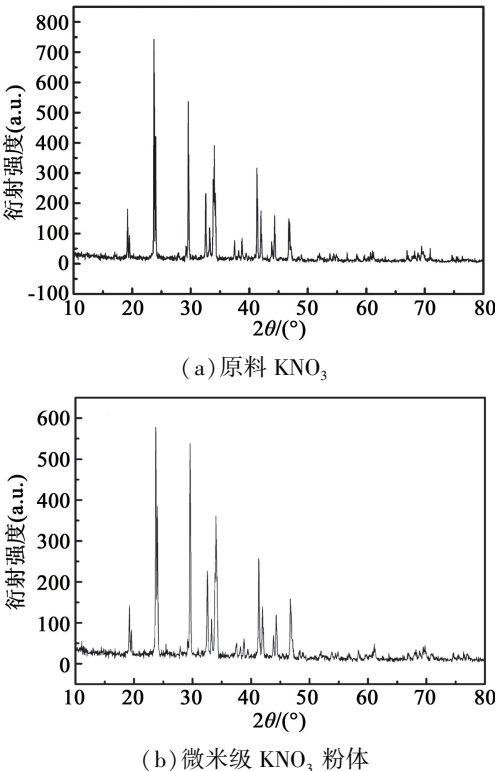


图4  $\text{KNO}_3$  的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of  $\text{KNO}_3$

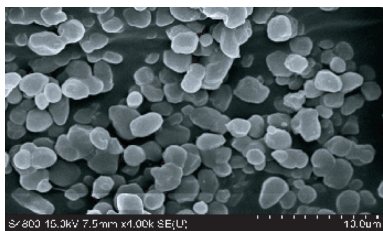
部<sup>[15]</sup>。与原料相比,微米级  $\text{KNO}_3$  的衍射峰强度有所减弱,特别是  $23.84^\circ$  和  $41.15^\circ$  这两处峰的强度,这可能是由于衍射峰强度随着颗粒尺寸的减小而变弱<sup>[16]</sup>。

## 2.2 扫描电镜 (SEM) 分析

在气流粉碎过程中,微米级  $\text{KNO}_3$  粉体的比表面积会不断增大,使得颗粒之间发生团聚。其次,  $\text{KNO}_3$  具有严重的吸湿性,也会使  $\text{KNO}_3$  微米级粉体发生团聚性。分别对  $\text{KNO}_3$  微米级粉体及包覆的  $\text{KNO}_3$  微米级粉体进行 SEM 表征。由图 5 可知,微米级  $\text{KNO}_3$  粉体表面较粗糙,外形不规则,易团聚;而十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体,与微米级  $\text{KNO}_3$  粉体相比,粉体表面更光滑,外形接近球形。由于粉体表面有十八烷胺包覆层,既阻止了粉体间“盐桥”形成,又阻止了  $\text{KNO}_3$  微米级粉体的吸潮,有效地防止了颗粒的团聚结块。



(a) 微米级  $\text{KNO}_3$  粉体



(b) 包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体

图 5 不同微米级  $\text{KNO}_3$  样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photos of different micron  $\text{KNO}_3$  samples

## 2.3 红外分析

图 6 为微米级  $\text{KNO}_3$  粉体及十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体的红外谱图。由微米级  $\text{KNO}_3$  粉体红外谱图可知,位于  $1\,363.55$ 、 $1\,083.70$ 、 $822.57\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{NO}_3^-$  的伸缩振动峰。由十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体红外光谱图可知,在  $3\,678.16\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{N—H}$  的伸缩振动峰,在  $892.78\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{N—H}$  是摇摆振动峰。在  $2\,980.11$ 、 $2\,906.34\text{ cm}^{-1}$  处有十八烷胺的甲基、亚甲基峰,  $1\,191.20\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{C—N}$  伸缩振动峰。在  $1\,363.11$ 、 $1\,063.94$ 、 $822.01\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{NO}_3^-$  的伸缩振动峰。相对于纯  $\text{KNO}_3$ ,特征峰略有偏移,这是因为存在十八烷胺的原因。由此可知,十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  在兼有硝基峰的同时,

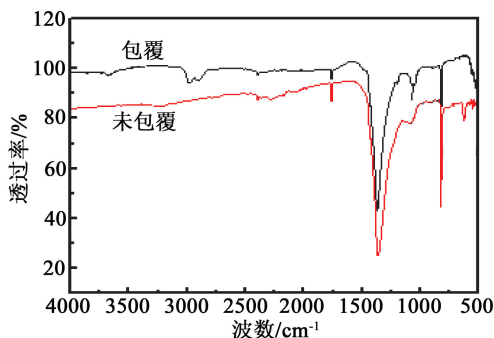


图 6 不同微米级  $\text{KNO}_3$  样品的红外谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of different micron  $\text{KNO}_3$  samples

还有十八烷胺的特征峰,表明十八烷胺已包覆于  $\text{KNO}_3$  表面。

## 2.4 接触角测试和吸湿率

图 7 为微米级  $\text{KNO}_3$  粉体处理前后与水的接触角 (WCA)。从图 7(a) 可见,  $\text{KNO}_3$  处理前与水的接触角为  $0^\circ$ , 可能是因为  $\text{KNO}_3$  极易溶解于水, 在其压片成型后其表面水能够很快溶解渗透  $\text{KNO}_3$  的缘故。图 7(b) 是 1<sup>#</sup> 十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体压片后的接触角, 为  $(32.24 \pm 1.00)^\circ$ 。图 7(c) 是 2<sup>#</sup> 十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体压片后的接触角, 为  $(38.02 \pm 1)^\circ$ 。这表明, 十八烷胺具有一定的憎水性, 能够有效防止微米级  $\text{KNO}_3$  粉体结块, 而且含量越多, 分散性就越好。



(a) 处理前



(b) 1<sup>#</sup> 十八烷胺包覆



(c) 2<sup>#</sup> 十八烷胺包覆

图 7 不同微米级  $\text{KNO}_3$  样品水的接触角

Fig. 7 Water contact angle (WCA) of different micron  $\text{KNO}_3$  samples

十八烷胺防团聚的机理<sup>[17]</sup>: 十八烷胺  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{NH}_2]$  是一种表面活性剂, 分子中具有明显的亲水基团和憎水基团。当它包覆于  $\text{KNO}_3$  颗粒表面时, 亲水基团与  $\text{KNO}_3$  之间由于存在着较强的静电作用, 以离子交换或离子对的形式吸附在  $\text{KNO}_3$  颗粒的表面, 降低了  $\text{KNO}_3$  的表面能, 削弱了  $\text{KNO}_3$  与水分子之间的静电作用; 而憎水的非极性链烃指向外围, 形成一层憎水膜, 可减缓吸湿速率。

$(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度约为 59% 时, 不同存放时间下, 不同  $\text{KNO}_3$  粉体样品吸湿率随时间变化如



图 8 所示。用十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体吸湿率对于微米级  $\text{KNO}_3$  粉体来说,有明显的降低。用 1<sup>#</sup>十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体,在 12 h 后吸湿率比微米级  $\text{KNO}_3$  粉体降低了 1.46%;用 2<sup>#</sup>十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体,在 12 h 后吸湿率比微米级  $\text{KNO}_3$  粉体降低了 2.00%。

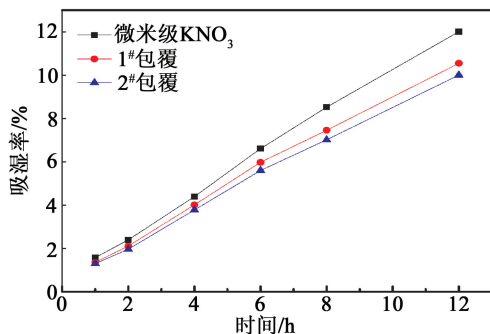


图 8 不同微米级  $\text{KNO}_3$  样品的吸湿曲线

Fig. 8 Moisture absorption curves of different micron  $\text{KNO}_3$  samples

## 2.5 差示扫描量热法(DSC)分析

采用差示扫描量热分析仪(DSC)测定纯微米级  $\text{KNO}_3$  粉体以及十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体样品。由图 9 可知,微米级  $\text{KNO}_3$  粉体以及十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体的热分析曲线上都有 3 个特征峰:第一个峰为吸热峰,这是一个由菱形晶系向三角形晶系的晶型转变过程;第二个峰为吸热峰,它是由于  $\text{KNO}_3$  的熔化;第三个峰也是吸热峰,这是  $\text{KNO}_3$  在高温下进行分解。微米级  $\text{KNO}_3$  与包覆后的微米级  $\text{KNO}_3$  的晶型转换峰温度都在 138 °C 左右,而且两个的熔化峰也都在 338 °C 左右,只有分解峰有差异。微米级  $\text{KNO}_3$  的分解温度为 656.4 °C,而包覆后的微米级  $\text{KNO}_3$  的分解温度分别为 669.9、683.1 °C,这是由于十八烷胺为非含能组分,吸收一定能量后,自己先会分解,这也影响了改性后的微米级  $\text{KNO}_3$  粒子的高温分解温度,使其分解温度延后。因此,应将十八烷胺占  $\text{KNO}_3$  质量的比例控制在 1%

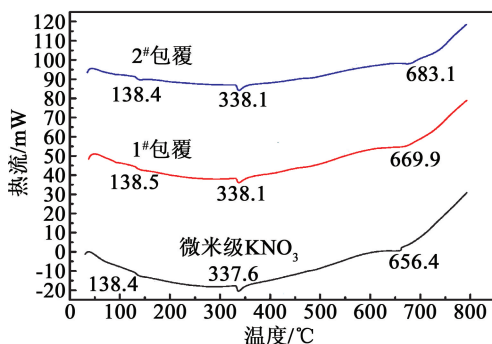


图 9 不同微米级  $\text{KNO}_3$  样品的 DSC 曲线

Fig. 9 DSC curves of different micron  $\text{KNO}_3$  samples

以内。

## 3 结论

1) 采用 GQF-1 型扁平式气流粉碎机成功地制备了平均粒径  $d_{50}$  为 2.767  $\mu\text{m}$  的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体。制备过程中,  $\text{KNO}_3$  未发生明显的晶型转变,有望大批量生产。

2) 1<sup>#</sup>十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体压片后的接触角为  $(32.24 \pm 1.00)^\circ$ , 且 12 h 后的吸湿率降低 1.46%; 2<sup>#</sup>十八烷胺包覆的微米级  $\text{KNO}_3$  粉体压片后的接触角为  $(38.02 \pm 1.00)^\circ$ , 且 12 h 后的吸湿率降低 2.00%。表明十八烷胺具有一定的憎水性,能够有效防止微米级  $\text{KNO}_3$  粉体团聚结块,对含能材料的防团聚研究具有参考作用。

3) 十八烷胺改性后的  $\text{KNO}_3$  具有良好的分散性,但它的热分解的峰温延后,且十八烷胺过多会降低  $\text{KNO}_3$  的纯度,因此,应将十八烷胺占  $\text{KNO}_3$  质量的比例控制在 1% 以内。

## 参考文献

- [1] RUGUNANAN R A, BROWN M E. Combustion of binary and ternary silicon/oxidant pyrotechnic systems, Part II: binary systems with  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{KNO}_3$  as oxidants[J]. Combustion Science and Technology, 1993, 95(1-6):85-99.
- [2] KAYA C, HIGGS D. Supplementary potassium nitrate improves salt tolerance in bell pepper plants[J]. Journal of Plant Nutrition, 2003, 26(7):1367-1382.
- [3] ESLAMI A, HOSSEINI S G, POURMORTAZAVI S M. Thermoanalytical investigation on some boron-fuelled binary pyrotechnic systems[J]. Fuel, 2008, 87(15/16):3339-3343.
- [4] 臧娜, 钱新明. 三种爆竹类药剂的热安全性研究[J]. 含能材料, 2007, 15(2):172-174.  
ZANG N, QIAN X M. Thermal safety of three kinds of firework[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(2):172-174.
- [5] IVANOV Y F, OSMONOLIEV M N, SEDOI V S, et al. Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(6):319-333.
- [6] 李琳, 刘天一, 李小雨, 等. 超微茶粉的制备与性能[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(1):53-56.  
LI L, LIU T Y, LI X Y, et al. Processing and properties of ultrafine tea powder[J]. Food Research And Development, 2011, 32(1):53-56.
- [7] 吴昊, 李兆乾, 裴重华. 高氯酸铵疏水表面的制备及表征[J]. 含能材料, 2014, 22(4):482-486.  
WU H, LI Z Q, PEI C H. Preparation and characterization of hydrophobic surface of ammonium perchlorate[J]. Chi-

- nese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(4): 482-486.
- [8] 刘金河,高仁孝,陈智群,等. 硝酸铵防吸湿性和防结块性研究[J]. 含能材料, 2000, 8(4): 145-148.  
LIU J H, GAO R X, CHEN Z Q, et al. Study on the antihygroscopicity and anticaking capacity of ammonium nitrate[J]. Energetic Materials, 2000, 8(4): 145-148.
- [9] 沙恒,李凤生,宋洪昌,等. 超细高氯酸铵表面改性及对高燃速推进剂性能的影响[J]. 含能材料, 1995, 3(2): 26-30.  
SHA H, LI F S, SONG H C, et al. Surface modification of ultra-fine AP and its influence on the high burning rate propella[J]. Energetic Materials, 1995, 3(2): 26-30.
- [10] 施金秋,邓国栋,朱陈森,等. 降低超细高氯酸铵感度的方法研究[J]. 爆破器材, 2014, 43(3): 9-13.  
SHI J Q, DENG G D, ZHU C S, et al. Study on the method of reducing the sensitivity of ammonium perchlorate superfine powder[J]. Explosive Materials, 2014, 43(3): 9-13.
- [11] 裴浩. 超细高氯酸铵表面包覆及其性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2013.
- [12] PALANIANDY S, AZIZLI K A M. Mechanochemical effects on talc during fine grinding process in a jet mill [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 92 (1/2): 22-33.
- [13] NYKAMP G, CARSTENSEN U, MÜLLER B W. Jet milling—a new technique for microparticle preparation [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242 (112): 79-86.
- [14] RAO N V R, HADJIPANAYIS G C. Influence of jet milling process parameters on particle size, phase formation and magnetic properties of MnBi alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 629: 80-83.
- [15] SUN H F, HOHL B, CAO Y Z, et al. Jet mill grinding of portland cement, limestone, and fly ash: impact on particle size, hydration rate, and strength [J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 44: 41-49.
- [16] WANG J Y, HUANG H, XU W Z, et al. Prefilming twin-fluid nozzle assisted precipitation method for preparing nanocrystalline HNS and its characterization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(213): 842-847.
- [17] 胡企强,黄文尧,郭子如. 提高十八烷胺防硝酸胺结块能力初探[J]. 淮南矿业学院学报, 1994, 14(2): 55-60.  
HU Q Q, HUANG W Y, GUO Z R. Improvement of AN anti-caking ability by using stearic amine [J]. Journal of Huainan Mining Institute, 1994, 14(2): 55-60.

## Preparation and Anti-caking Study on Micron Potassium Nitrate Powder

SHI Jinqiu, DENG Guodong, WANG Qinghua, YIN Zuozhu, YIN Qiushi

National Special Superfine Powder Engineering Research Center,

Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] To obtain highly dispersed micron potassium nitrate( $\text{KNO}_3$ ) powder,  $\text{KNO}_3$  was firstly ground through jet mill and then was coated by octadecylamine. The laser particle size analyzer and XRD were used to characterize the particle size, size distribution and phase transition of micron  $\text{KNO}_3$  powder. Morphology and functional groups of micron  $\text{KNO}_3$  powder and coated micron  $\text{KNO}_3$  powder were characterized by SEM and FT-IR, respectively. Moisture absorption was studied by the moisture absorption rate and water contact angle (WCA). Thermal decomposition of samples was analyzed by DSC. Results show that average size ( $d_{50}$ ) of micron  $\text{KNO}_3$  powders is about 2.767  $\mu\text{m}$ , and the crystal form consists with the raw materials. With octadecylamine coated  $\text{KNO}_3$  micron powder presents good dispersibility and the moisture absorption rate is also decreased. However, the mass fraction of octadecylamine should be controlled less than 1% to avoid affecting the thermal decomposition of  $\text{KNO}_3$ .

[KEY WORDS] potassium nitrate; jet mill; micron powder; octadecylamine; dispersion; moisture absorption