

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.04.008

# 硝酸铵水溶液 pH 值在线自动检测的研究<sup>\*</sup>

陈 焘

福建海峡科化龙岩分公司(福建龙岩,364002)

[摘 要] 以硝酸铵电离理论为基础,建立乳化炸药硝酸铵水溶液 pH 值的计算公式,基于微机控制系统获得的数据,并与生产现场 pH 计检测结果进行对比分析,验证计算公式的可行性。结果表明:将国内民爆行业现有乳化炸药生产系统上流量计、温度计、密度计测得的数值代入公式计算,能实现硝酸铵水溶液 pH 值的在线自动检测,为进一步提高乳化炸药生产安全性提供依据。

[关键词] 乳化炸药;硝酸铵电离理论;pH 值;在线自动检测

[分类号] TQ560.72

## Online Automatic Detection of pH Value of Ammonium Nitrate Solution

CHEN Tao

Longyan Branch, Fujian Haixia Technology Co., Ltd. (Fujian Longyan, 364002)

[ABSTRACT] Based on electrolytic dissociation theory of ammonium nitrate (AN), the formula to calculate the pH value of AN solution in emulsion explosive was proposed. The data obtained from online microcomputer control system is comparable with the results read from pH meter in the production site, which ensures the feasibility of the calculation formula. Results show that when variables online measured by flow meter, thermometer, and densimeter in domestic industrial explosive are input into the formula, pH value of AN solution could be automatically derived. It provides evidence to improve the safety in emulsion explosive production.

[KEYWORDS] emulsion explosive; electrolytic dissociation theory of AN; pH value; online automatic detection

## 引言

近年来,随着运输技术的提高,炸药生产逐步以硝酸铵水溶液为主要原材料。硝酸铵水溶液通过管道输送入水相制备罐中,配制成乳化炸药所需的水相材料。因为需要保证硝酸铵水溶液在输送路程中不析晶,所以控制了其出厂温度在 120 ~ 140 ℃ 之间。目前,国内较为先进的乳化炸药生产系统有两种,分别是石家庄成功机电股份有限公司研发的全静态生产系统和深圳金奥博科技公司研发的半静态生产系统。这两种生产线为了抑制乳化炸药的后效而采用了快速敏化技术,因此,对硝酸铵水溶液 pH 值的在线自动检测的研究不仅能防止危险源导致人员伤亡事故,也能够对硝酸铵水溶液进行实时监控,以确保乳化炸药正常生产所需的酸碱环境。

目前,pH 值在线检测有模拟人工手动操作方式

实现 pH 值的自动检测<sup>[1]</sup>、基于图像处理技术的 pH 值检测<sup>[2]</sup>和成品硝酸铵水溶液 pH 值的控制装置检测<sup>[3]</sup>。检测 pH 值不但消耗大量人力,还需耗费大量物资改造现有生产线。若采用机器检测,则存在价格昂贵与标定困难的缺点。笔者将硝酸铵水溶液电离理论结合实际生产经验,得出硝酸铵水溶液 pH 值经验计算公式,将现有生产系统上流量计、温度计、密度计测得的数值代入计算,得出实时的 pH 值,并验证硝酸铵水溶液试验检测准确性和实现硝酸铵水溶液 pH 值在线自动检测的可行性。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与设备

JWL-Ⅲ型乳化炸药生产线硝酸铵水溶液 pH 值在线自动检测应用的仪器主要包括:pH 计、西门子流量计(可用于流量与密度的检测)、温度计、微机

<sup>\*</sup> 收稿日期:2016-03-10  
作者简介:陈焘(1990 - ),男,助理工程师,主要从事炸药生产工艺技术研究工作。E-mail:445738267@qq.com

控制系统中控显示屏等。

1.2 试验内容

首先,记录下乳化炸药微机控制系统中控屏上得到的硝酸铵水溶液的流量值、密度值、温度值,并带入 pH 值计算公式得出数值;同时,取硝酸铵水溶液样品若干,利用 pH 计检测其 pH 值。经过长时间对生产现场的跟踪与数据对比分析,建立符合乳化炸药硝酸铵水溶液 pH 值的计算公式。

2 理论分析

硝酸铵水溶液<sup>[4]</sup>主要由硝酸铵与水混合而成,其中,硝酸铵所占质量分数为 92%~94%。硝酸铵的分子式为 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>,相对分子质量为 80,极易溶于水,在水中的溶解度随温度的升高而增大。硝酸铵是氧化剂,同时也是非常钝感的爆炸性物质。

2.1 pH 值的计算方法

水是一种极弱的电解质,可以发生微弱的电离,其电离方程式为:

$$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-;$$

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w。$$

式中: $K_w$  称作水的离子积常数, $10^{-14}$ ;  $c(\text{H}^+)$  和  $c(\text{OH}^-)$  分别是指整个溶液中  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的总物质的量浓度, mol/L。氢离子浓度指数<sup>[5]</sup> 俗称 pH 值,是表示溶液酸碱性的一种量度,数值以  $\text{H}^+$  浓度的常用对数的负值表示。表示为:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)。$$

硝酸铵水溶液中, $\text{H}^+$  的来源主要通过两个步骤实现:

第一步,硝酸铵的电离反应<sup>[6]</sup>

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-;$$

第二步,铵根离子的水解反应

$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+。$$

通过对硝酸铵水溶液中氢离子来源的了解,可以得出,要计算硝酸铵水溶液的 pH 值,就需要对硝酸铵电离与铵根离子水解反应进行计算,从而得出氢离子的浓度。

2.2 硝酸铵水溶液(25℃)pH 值计算

硝酸铵水溶液中硝酸铵的浓度为  $c_{\text{硝}}$ ,通过对硝酸铵电离与铵根离子水解反应<sup>[7]</sup> 整理可得:

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{c_{\text{硝}} \times \frac{K_w}{K_B}}。$$

式中: $c(\text{H}^+)$  为  $\text{H}^+$  物质的量浓度, mol/L;  $c_{\text{硝}}$  为硝酸铵水溶液中硝酸铵的浓度, mol/L;  $K_w$  为水的离子积

常数,  $10^{-14}$ ;  $K_B$  为水合铵的电离平衡常数,  $1.8 \times 10^{-5}$ 。

代入式(3),硝酸铵水溶液 pH 值的计算公式表示为:

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{c_{\text{硝}} \times \frac{K_w}{K_B}}。$$

由能斯特公式<sup>[8]</sup> 得:温度每升高 1℃,电位将增加 0.2 mV。用 pH 值表示,则每升高 1℃,pH 值减小 0.003 3。则可以对高于 25℃ 温度时硝酸铵水溶液进行温度补偿,用公式表示为:

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{c_{\text{硝}} \times \frac{K_w}{K_B}} - 0.003\,3\Delta t。$$

由于生产实际需要的硝酸铵水溶液的 pH 值为 4.5~5.5 之间,故硝酸铵水溶液中可能存在有过量硝酸。因此,根据生产实际,并应用硝酸铵水溶液浓度与密度的关系表和 pH 值变化曲线,得到 pH 值变化率  $X_0 = 0.07$ 。经生产现场检测,总结 pH 实际值与理论值的差值的平均值  $X_1 = 0.38$ ,则可以获得实际值与理论值之间的偏差值  $X$ ,表示为:

$$X = X_1 + \frac{RT}{nF} \ln X_0。$$

式中: $R$  为气体常数, 8.314 J/(k·mol);  $T$  为温度, K;  $n$  为化合价,此处取 1;  $F$  为法拉第常数, 96.487 kJ/(V·mol)。

因此,当知道硝酸铵水溶液的浓度和温度时,可以代入公式:

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{c_{\text{硝}} \times \frac{K_w}{K_B}} - 0.003\,3\Delta t - X。$$

由此,可以计算出硝酸铵水溶液的 pH 值。

3 理论与实际的数据对比

对福建邵武化工有限公司所生产的硝酸铵水溶液 pH 值的实际检测(稀释 10 倍)与理论值进行对比,结果见表 1。

由表 1 可得,当硝酸铵水溶液中硝酸铵质量分数为 93%~94%,温度为 130~135℃ 时,实际检测的 pH 值与理论计算的 pH 值的误差在 0.02~0.12 之间,根据 GB2945—1989 硝酸铵规定<sup>[9]</sup>, pH 值误差的允许范围在 0~1 之间,故该误差值符合标准要求。

表 2 为硝酸铵水溶液在 130℃ 时实际 pH 值和理论 pH 值的对比。由表 2 可以看出,当水相温度在 130℃ 时,硝酸铵质量分数为 93%~94% 时,实

表 1 实际检测 pH 值与理论计算 pH 对比  
Tab. 1 Comparison of test pH value and theoretical calculating pH value

硝酸铵质量 分数/%	温度/ ℃	实际检测 pH 值	理论计算 pH 值
93.8	132	4.80	4.88
93.5	133	5.00	4.88
93.7	133	4.90	4.88
93.6	134	4.85	4.87
93.7	134	4.89	4.87
93.7	135	4.99	4.87

表 2 130 ℃ 时硝酸铵水溶液  
实际 pH 值与理论 pH 值对比  
Tab. 2 Comparison of test pH value and theoretical calculating pH value at 130 ℃

硝酸铵质量 分数/%	温度/ ℃	实际检测 pH 值	理论计算 pH 值
93.6	130	5.00	4.89
93.7	130	5.00	4.89
93.9	130	5.00	4.89
94.0	130	4.86	4.88

际检测 pH 值和理论计算 pH 值基本保持一致。这是由于在温度相同的情况下,硝酸铵水溶液 pH 值主要由硝酸铵的浓度决定。

表 3 为硝酸铵水溶液在质量分数 94% 时实际 pH 值与理论 pH 值的对比。由表 3 可以看出,当硝酸铵水溶液中硝酸铵质量分数在 94% 时,随着温度的升高,硝酸铵水溶液实际检测的 pH 值呈现波动变化。这是因为,随着温度的升高,硝酸铵水溶液中硝酸铵与氢离子的电离方程式向着正反应方向进行,温度的升高对反应有促进作用。所以当温度由 130 ℃ 升高到 131 ℃ 时,实际检测 pH 值与理论计算 pH 值呈下降趋势;然而当温度由 132 ℃ 升高到 133

表 3 质量分数 94% 时硝酸铵水溶液  
实际 pH 值与理论 pH 值对比  
Tab. 3 Comparison of test pH value and theoretical calculating pH value with mass fraction of AN of 94%

硝酸铵质量 分数/%	温度/ ℃	实际检测 pH 值	理论计算 pH 值
94	130	4.86	4.88
94	131	4.80	4.88
94	132	4.86	4.88
94	133	5.00	4.88
94	134	4.90	4.87

℃ 时,实际检测的 pH 值反倒呈现上升的趋势,这是由于在生产检测过程中,取不同的硝酸铵水溶液进行检测,当硝酸铵水溶液中含有的过量硝酸在温度升高时电离出更多的氢离子,硝酸电离的氢离子抑制了硝酸铵向氢离子方向的电离。因此,在检测过程中若出现 pH 值波动,这种情况可以采取多次检测,以减少检测中出现的误差。

## 4 实际生产中的应用

### 4.1 硝酸铵水溶液 pH 值的检测方法验证

一般情况下,检测硝酸铵水溶液 pH 值的方法主要是取适量硝酸铵水溶液稀释 10 倍,稀释途径有质量稀释或者体积稀释。但是这两种稀释方式在检测过程中存在偏差,现在应用 pH 值的计算分析两种方法的误差,以确定使用何种稀释方式,对比结果见表 4。

表 4 硝酸铵水溶液质量稀释与体积稀释对比  
Tab. 4 Comparison of quality dilution and volume dilution of AN solution

稀释方式	硝酸铵 质量分 数/%	密度/ (g · cm <sup>-3</sup> )	温度/ ℃	c(H <sup>+</sup> )/ (mol · L <sup>-1</sup> )	pH 值
质量稀释 (取 1 g)	94	1.40	125	2.39 × 10 <sup>-5</sup>	4.29
体积稀释 (取 1 mL)	94	1.40	125	3.02 × 10 <sup>-5</sup>	4.19

由表 4 可得,当在检测硝酸铵水溶液时,选择质量稀释或者是体积稀释,两者之间的误差基本控制在 0.1 ~ 0.2 的范围之内。为了检测的准确性,应该尽量减少人为误差。硝酸铵水溶液在温度急剧变化时,会出现较为明显的析晶现象,若采取体积稀释,在操作过程中不能保证准确地量取体积,所以,应该尽量采取质量稀释的方法以保证检测的准确性。通过上述计算,可以获得硝酸铵水溶液稀释 10 倍后的 pH 值。

### 4.2 生产线上的应用

JWL-Ⅲ 型乳化炸药生产线全线采用微机自动控制系统,因此,在中控显示屏上可以读取水相流量值、水相温度和水相密度,通过对参数的采集与编程计算,可以快速地检测出所用水相的 pH 值。

表 5 为 2<sup>#</sup> 岩石乳化炸药水相的配比。根据表 5 中的配比,假设硝酸铵的质量分数为 76%,水相流量为 90 kg/min,水相密度为 1.41 g/cm<sup>3</sup>,水相温度为 90 ℃。

表 5 2#岩石乳化炸药水相的配比  
Tab.5 Formula of aqueous phase in 2# rock

	emulsion explosive			%
材料名称	硝酸铵	硝酸钠	水	
质量分数	74 ~ 78	8 ~ 12	9 ~ 13	

设每秒流过流量计的硝酸铵水溶液中：  
$$c(\text{H}^+) = \sqrt{13.39 \times 5.55 \times 10^{-10}} = 8.62 \times 10^{-5}$$
  
(mol/L)；  
$$\text{pH 理论值} = -\lg c(\text{H}^+) - 0.003 \ 3\Delta t = 4.06 - 0.21 = 3.85；$$
  
$$\text{pH 实际值} = 3.81 - 0.31 = 3.50。$$

将此硝酸铵水溶液 pH 值在线检测的方法应用于生产线上后得出的数据与用 pH 计检测得到的数据进行对比,结果见表 6 和图 1。

表 6 在线自动检测与 pH 计检测值对比  
Tab.6 Result comparison of online automatic detection and pH meter test

组别	流量/ (kg · min <sup>-1</sup> )	温度/ ℃	密度/ (g · cm <sup>-3</sup> )	在线自动 检测 pH 值	pH 计 检测值
1	62.47	97	1.401	3.52	3.50
2	62.75	91	1.388	3.54	3.31
3	68.79	98	1.396	3.51	3.45
4	62.63	93	1.403	3.53	3.57
5	109.74	96	1.396	3.52	3.57
6	109.41	99	1.398	3.51	3.40
7	109.94	95	1.399	3.52	3.52
8	101.81	98	1.399	3.51	3.51
9	109.63	99	1.357	3.52	4.07

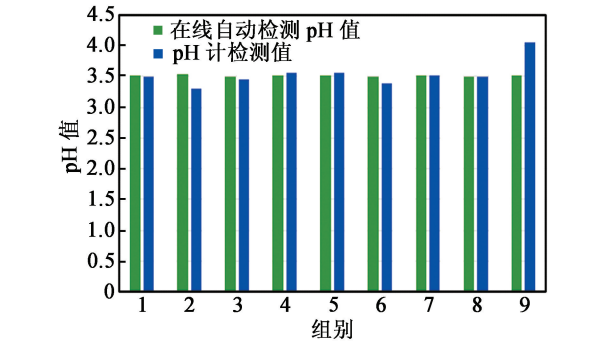


图 1 在线自动检测与 pH 计检测对比  
Fig.1 Comparison of on-line automatic detection and pH meter test

由表 6、图 1 可得,由于取样过程存在差别操作,因此,硝酸铵水溶液在线自动检测的数值与 pH 计检测值存在误差,但可以看出,硝酸铵水溶液在线自动检测的新方法与 pH 计检测值的误差是在 0 ~ 1

的允许范围之中。  
当下硝酸铵水溶液检测的办法主要有专门的机器检测和人工检测,其中,机器检测存在成本昂贵、标定困难,导致实际应用过程中出现误差等缺点,人工检测存在取样困难、检验过程有烫伤腐蚀的危险。当应用硝酸铵水溶液在线检测时,只需要将已有的流量计、温度计、密度计测得的数值代入进行计算,则可以轻松地得出实时的 pH 值。

5 总结

本文中,通过对硝酸铵水溶液 pH 值在线自动检测的研究,得出了如下结论:

1) 当已知硝酸铵水溶液中硝酸铵的浓度时,可以代入公式:

$$X = X_1 + \frac{RT}{nF} \ln X_0；$$
$$\text{pH} = -\lg \sqrt{c_{\text{硝}} \times \frac{K_w}{K_B}} - 0.003 \ 3\Delta t - X。$$

计算出硝酸铵水溶液的 pH 值。

2) 通过计算,发现硝酸铵水溶液质量稀释或体积稀释得出的结果差距不明显,为了检测的准确性,从减少人为误差的角度考虑,优先选择质量稀释。

3) 通过对流量、温度、密度进行计算,能够实现乳化炸药生产线上 pH 值的实时监控,从而提高了乳化炸药的生产安全性。

参 考 文 献

[1] 陆丽园,王倩倩,王作鹏. 一种硝酸甲胺制造工序的 pH 值在线检测方法[J]. 火工品,2016(3):48-50.  
LU L Y,WANG Q Q,WANG Z P. An on-line detection method for pH in methylamine nitrate manufacturing process [J]. Initiating & Pyrotechnics,2016(3):48-50.  
[2] 张荣标,徐长琴,王中鑫. 一种基于图像处理的 pH 值检测方法和装置;CN102879393A[P]. 2013-01-16.  
[3] 孙虎. 一种成品硝酸铵水溶液 pH 值的控制方法及其装置;CN103497078A[P]. 2014-01-08.  
SUN H. An on-line method and device for controlling pH value of finished ammonium nitrate aqueous solution; CN103497078A [P]. 2014-01-08.  
[4] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社,2008.  
WANG X G. Emulsion explosives[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press,2008.



料,造成严重的冲孔现象。采用定性对比分析法和控制变量法,并通过现场试验和研究分析得出,混合材料的炮孔堵塞抗剪强度高,炮孔应力大,炸药能量在炮孔中作用时间长,有效地增大了炸药的做功能力和提高了炸药的利用率,减少了炮孔上部大块的产生。

### 参 考 文 献

- [1] 宗琦. 炮孔堵塞物运动规律的理论探讨[J]. 爆破, 1996,13(1):8-11.  
ZONG Q. Investigation into move regulavity about stemmed material in hole charge blasting[J]. Blasting, 1996, 13(1):8-11.
- [2] 陆文,张志呈. 钻孔爆破中炮孔堵塞作用机理研究[J]. 爆破,2001,18(1):26-29.  
LU W,ZHANG Z C. Study on stemming function of bore-hole explosion[J]. Blasting, 2001,18(1):26-29.
- [3] 朱泽云. 炮孔堵塞的研究[J]. 爆破,1993,10(1):42-46,59.
- [4] 于妍宁,徐振洋,郭连军,等. 岩石动态特性对爆破振动能量分布的影响[J]. 爆破器材,2015,44(6):15-19.  
YU Y N,XU Z Y,GUO L J, et al. Influence of rock dynamic characteristics on distribution of blasting vibration[J]. Explosive Materials,2015,44(6):15-19.
- [5] 谢兴博,钟明寿,陈勇,等. 爆破振动速度与加速度的

等效换算研究[J]. 爆破器材,2015,44(5):51-55.

- XIE X B,ZHONG M S,CHEN Y, et al. Research on the equivalent conversion of blasting vibration velocity and acceleration[J]. Explosive Materials, 2015,44(5):51-55.
- [6] 罗勇,沈兆武. 炮孔合理堵塞长度的研究[J]. 岩土工程技术,2006,20(1):25-28.  
LUO Y,SHEN Z W. Study on stemming length in hole-charged blasting [J]. Geotechnical Engineering Technology, 2006,20(1):25-28.
- [7] 王玉杰. 爆破工程[M]. 武汉:武汉理工大学出版社, 2009:174-180.
- [8] 贾光辉,王志军,张国伟,等. 爆炸过程中的应力波[J]. 爆破器材,2001,30(1):1-4.  
JIA G H,WANG Z J,ZHANG G W, et al. Stress wave in blasting [J]. Explosive Materials, 2001,30(1):1-4.
- [9] 陈建平,高文学. 爆破工程地质学[M]. 北京:科学出版社,2005:300-315.
- [10] 罗勇,沈兆武. 钻孔爆破中炮孔堵塞效果及堵塞长度的研究[J]. 力学与实践,2006,28(2):48-52.  
LUO Y,SHEN Z W. Investigation on length of stemming material and its effect in hole-charged blasting [J]. Mechanics in Engineering, 2006,28(2):48-52.
- [11] 陈怀宇,刘锡禄. 炮孔堵塞质量对爆破效果的影响[J]. 工业安全与防尘,1987(2):17-20,16.

(上接第 41 页)

- [5] 朱仁. 无机化学[M]. 3 版. 北京:高等教育出版社, 1993.  
ZHU R. Inorganic chemistry[M]. 3rd ed. Beijing:Higher Education Press,1993.
- [6] 姜龙飞. 化学电离质谱学[J]. 质谱学杂志,1983,4(1):41-56.  
JIANG L F. On chemical ionization mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 1983,4(1):41-56.
- [7] 王约瑟夫. 分析电化学[M]. 朱永春,张玲,译. 北京:化学工业出版社,2008.  
WANG J. Analytical electrochemistry [M]. ZHU Y C,

ZHANG L, translated. Beijing:Chemical Industry Press, 2008.

- [8] 廖斯达,贾志军,马洪运,等. 电化学基础(Ⅱ):热力学平衡与能斯特方程及其应用[J]. 储能科学与技术, 2013,2(1):63-68.  
LIAO S D,JIA Z J,MA H Y, et al. Fundamentals of electrochemistry (Ⅱ): thermodynamic equilibrium and Nernst Equation[J]. Energy Storage Science and Technology, 2013,2(1):63-68.
- [9] 吉林化学工业公司化肥厂,化学工业部上海化工研究院. 硝酸铵:GB2945—1989[S]. 北京:国家技术监督局,1990.