

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.05.010

微热量热计法研究几种盐对硝酸铵晶变的影响^{*}

王树涛^① 霸书红^① 程秀莲^① 王 迪^② 施晓涵^②

①沈阳理工大学装备工程学院(辽宁沈阳,110159)

②北京北方车辆集团有限公司(北京,100072)

[摘 要] 硝酸铵(AN)中添加质量分数5%的无机盐并碾磨混合,通过微热量热计研究4种常用无机盐对AN晶型Ⅳ~Ⅰ型转变的影响。结果表明:两种氯盐使AN晶型Ⅱ~Ⅰ型开始转变的温度明显提前;4种无机盐使AN晶型Ⅳ~Ⅲ型转化温度降低;硝酸钾使AN晶型Ⅲ~Ⅱ型转变温度提高约7℃,氯化钾提高约3℃;氯化钾可以使AN晶型的Ⅳ~Ⅲ型、Ⅲ~Ⅱ型相转变焓降低,使晶型转变难度增大;氯化钠使AN晶型转变焓明显增大,促进AN晶型转变。

[关键词] 物理化学;晶型转变;微热量热计;AN;无机盐

[分类号] TQ564;TJ55

Effect of Four Inorganic Salts on Crystal Phase Transition of Ammonium Nitrate Detected by Micro Calorimeter

WANG Shutao^①, BA Shuhong^①, CHENG Xiulian^①, WANG Di^②, SHI Xiaohan^②

① Shenyang University of Science and Technology (Liaoning Shenyang, 110159)

② Beijing North Vehicle Group Co., Ltd. (Beijing, 100072)

[ABSTRACT] 5% (mass fraction) inorganic salt was added into ammonium nitrate (AN) and mixed under grinding. Effect of four common inorganic salts on the crystal transition (Ⅳ-Ⅰ) of AN was studied by micro calorimeter. The results show that transition temperature of Ⅱ-Ⅰ is obviously advanced by adding two kinds of chloride salts; transition temperature of Ⅳ-Ⅲ is reduced by addition of four inorganic salts. Transition temperature has been raised by about 7℃ by KNO₃, and by about 3℃ by KCl. Phase transition enthalpy in conversion of crystal type Ⅳ-Ⅲ and Ⅲ-Ⅱ could be reduced by addition of KCl, and it can increase the difficulty of crystal transition. Enthalpy of AN crystal transition increases and transformation of AN crystal is facilitated by NaCl.

[KEYWORDS] physical chemistry; crystal phase transition; micro calorimeter; AN; inorganic salt

引言

硝酸铵(AN)在炸药、化肥等领域有着非常重要的作用,是固体推进剂和工业炸药中主要的原材料。但由于AN在-17~170℃之间存在4种晶型,温度改变,晶型可能发生转换;特别是Ⅳ~Ⅱ型晶型转变时,AN的晶格体积和晶体结构发生变化,未烘干或者有杂质的AN在室温下也存在Ⅳ~Ⅲ型的转化,不利于AN储存;如果用在推进剂中,随着温度升高,晶型逐渐变换,并且体积也伴随变化,体积的变化导致推进剂产生裂缝或裂纹,严重时会影响推

进剂的力学性能、燃烧性能和储存稳定性^[1-2]。

为增加AN晶型转变的难度,李艺等^[3]通过加入柴油、木粉等物质,一定程度上消除了晶型转变热效应;刘东胜^[4]通过添加不同聚合物,防止硝酸铵的晶型转变;蔡敏敏^[5]、亓希国^[6]、唐磊^[7]、夏良洪^[8]等通过添加适量无机盐或者有机物改善硝酸铵的晶变和吸湿性;殷鹏刚等^[9]用十八胺/二甲苯包覆硝酸铵,使其晶型转变温度后移甚至消失。

工业炸药生产中常常用到硝酸钠、硝酸钾作为助氧化剂,氯化钠、氯化钾作为消焰剂。本文中,借助微热量热计(该仪器有极高的灵敏度,能检测微瓦级热流,可以测试试验过程中热量的细微变化;并

^{*} 收稿日期:2017-02-17

作者简介:王树涛(1988-),男,硕士,助理实验师,主要从事工业炸药的研究。E-mail:930644625@qq.com

且升温速率最小,可以为 0.1 ℃/h),探究 4 种常用盐对 AN 晶型Ⅳ~Ⅰ型转变的影响。

1 试验

1.1 药品及仪器

药品:AN,天津红岩试剂有限公司,AR;硝酸钾,广州市番禺力强化工厂,AR;硝酸钠,天津红岩试剂有限公司,AR;氯化钾,连云港中鸿化工有限公司,AR;氯化钠,天津致远化学试剂有限公司,AR。

仪器:微热量热计,中国工程物理研究院绵阳中物热分析仪器有限公司,温度控制范围-200~200 ℃,升温速率0.1~50.0 ℃/h。

1.2 试样制备

称取适量 AN 和 4 种无机盐,分别烘干冷却至室温,按照质量比 95:5 机械混合研磨 30 min,再过 500 目筛 3 次,进一步混合均匀待用。

1.3 AN 晶型转变测试

称取同一条件下烘干的粒状 AN 和研磨过的细碎 AN 各一份,两份 AN 样品质量相等,均为 1~2 g。放到样品池,再将样品池放入微热量热计炉体,控制温度为 20 ℃,待样品池和参比池温度恒定后开始程序,控制升温,得到样品温度-电势差曲线,用设备自带软件计算 AN 的晶型转变焓变,导出样品温度与样品池、参比池电势差数据关系,并用 Origin 绘制曲线;本试验中,升温速率为 0.25 ℃/min,控制温度范围为 20~140 ℃。

2 结果与讨论

试验考察了普通粒状 AN 和细碎 AN 晶型转变的差别,微热量热计的测试以及对比结果见图 1。

由图1粒状AN晶型转变曲线可以看出,用微热量热仪测得的数据与文献[10]所得数据有所不同,原因是差热分析法(DTA)和差示扫描量热法

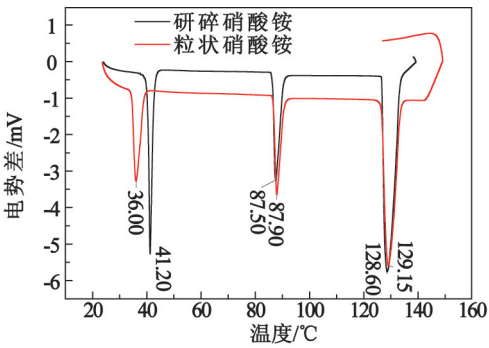


图1 粒度对 AN 晶型转变的影响
Fig. 1 Effect of particle size on crystal phase transition of AN

(DSC)均是直接或者间接地测量样品与参考物质的温度差或者补偿值,而样品池、匀热块、热电偶等都具有较好的热传导性能。于是,对于那些反应速度较缓慢、反应热效应较小的过程,测量可能会有些偏差,而微热量热计可以使待测样品在极其缓慢的升温速度下,连续均匀地加热。由于该仪器的灵敏度很高,样品池的容积较大,所以,在整个升温过程中,样品每一时刻的热效应变化规律都能够真实地反映出来。

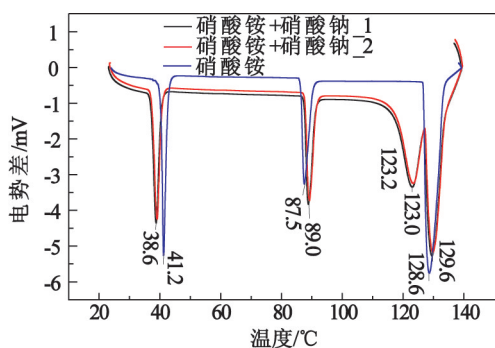
对比图1结果,粒度对 AN 的Ⅳ(α斜方晶型)~Ⅲ型(β斜方晶型)转变的影响非常明显,转变温度相差 5 ℃左右,对Ⅲ~Ⅱ(四方晶型)型、Ⅱ~Ⅰ(立方晶型)型的转变几乎无影响。原因可能是碾碎 AN 的部分粒子粒径达到纳米级,纳米颗粒存在显著的纳米效应,其热力学性质(如晶型转变温度)与粒状晶体有很大不同。所以,为保证下面试验的一致性,选用碾碎的 AN 晶型转变曲线。

试验分析了硝酸钠、硝酸钾、氯化钾、氯化钠 4 种常用盐对 AN 晶型转变的影响,测试以及对比结果见表 1 和图 2,其中,表 1 中的峰顶温度和晶型转变焓为两组样品的平均值。

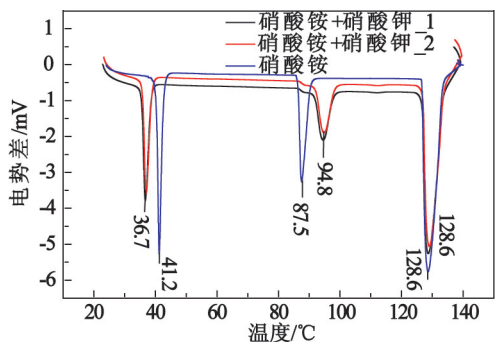
从表1及图2可以看出,在本试验条件下,纯 AN在41.2 ℃左右产生AN晶型从Ⅳ~Ⅲ型转变的吸热峰;87.5 ℃左右出现AN晶型从Ⅲ~Ⅱ型转变

表1 4种盐对 AN 晶型转变的影响
Tab. 1 Effect of four salts on crystal phase transition of AN

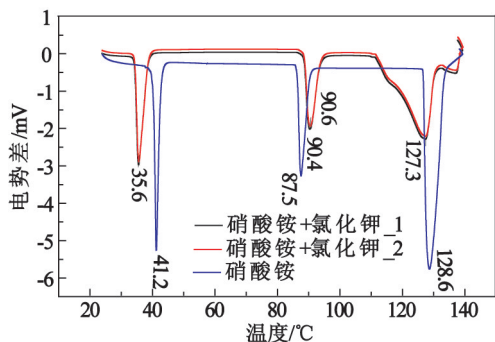
序号	添加物	峰 1		峰 2		峰 3	
		t/℃	ΔH/(J·g ⁻¹)	t/℃	ΔH/(J·g ⁻¹)	t/℃	ΔH/(J·g ⁻¹)
1 [#]		41.2	15.92	87.5	13.90	128.6	55.15
2 [#]	硝酸钠	38.6	18.63	89.0	19.82	129.0	
3 [#]	硝酸钾	36.7	17.37	94.8	19.42	128.6	56.05
4 [#]	氯化钾	35.6	5.34	90.5	9.96	127.3	54.58
5 [#]	氯化钠	38.9	23.62	89.6	37.78	128.0	133.21



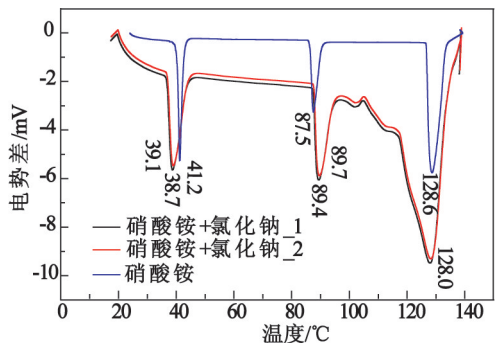
(a) 硝酸钠



(b) 硝酸钾



(c) 氯化钾



(d) 氯化钠

图 2 4 种盐对 AN 晶型转变的影响

Fig. 2 Effect of four salts on crystal phase transition of AN

加硝酸钠、硝酸钾的样品与纯硝酸铵相比,AN 晶型 II ~ I 型转变峰的位置相似,表明这两种硝酸盐对 AN 在 129 °C 左右 II ~ I 型的转变温度影响较小,图 2(a) 中,II ~ I 型转变峰形状发生了变化,多出一个吸热峰,原因可能是硝酸钠与硝酸铵研磨混合部分形成低熔点晶体,使硝酸铵的熔化温度降低,也可能是低熔点晶体的熔化吸热峰;图 2(c) 和图 2(d) 中,AN 晶型 II ~ I 型的转变峰明显变宽并向低温处移动,说明这两种氯盐使 AN 晶型 II ~ I 型转变的温度降低,但转变速度也变慢。对 AN 的 IV ~ III 型转变影响看,硝酸钠、氯化钠使其转变温度降低约 3.5 °C,硝酸钾、氯化钾降低约 7.0 °C,说明这 4 种常用盐对 AN 晶型 IV ~ III 型的转变有促进作用,钾盐促进作用比钠盐强。

与纯硝酸铵相比,硝酸钠、硝酸钾、氯化钠的加入使 AN 在升温初始阶段就开始发生缓慢的晶型转变,添加氯化钾的曲线在 AN 升温初始阶段未发生吸热现象。从对 AN 的 III ~ II 型转变的影响看,硝酸钠、氯化钠使其转变温度升高约 2 °C,硝酸钾升高约 7 °C、氯化钾升高约 3 °C,以上数据表明,硝酸钾能显著防止 AN 晶型 III ~ II 型转变,氯化钾次之,硝酸钠、氯化钠效果没有硝酸钾效果明显;从峰型看,添加氯化钾、氯化钠、硝酸钠的峰型与纯硝酸铵相似,添加硝酸钾使 AN 晶型 III ~ II 型转变峰的峰型变宽,晶型转变变缓。

从相转变焓来看,氯化钾可以使 AN 的 IV ~ III 型、III ~ II 型相转变焓降低;氯化钠使 AN 晶型 IV ~ I 型相转变焓明显增大;原因在于 NH_4^+ 与 K^+ 半径大小相似,在 AN 晶型转变过程中, K^+ 可以将 AN 晶格中部分 NH_4^+ 代替,又因为 K^+ 半径比 NH_4^+ 稍小,这使得新产生的晶胞与原体积相比变小,结果使晶体结构更牢固, NO_3^- 的振动得到削弱,分子间氢键得到加强。因此,AN 晶型 III ~ II 型相转变温度上升,且晶型转变需要的时间更长。

3 结论

1) 两种氯盐使 AN 晶型 II ~ I 型开始转变的温度提前,对 AN 晶型 II ~ I 型转变起促进作用。

2) 4 种常用盐对 AN 晶型 IV ~ III 型转变有促进作用,钾盐促进作用比钠盐强。

3) 硝酸钾能够显著提高 AN 晶型 III ~ II 型的转变温度,氯化钾次之;钾盐可以增大 III ~ II 型的转变难度。

4) 从相转变焓来看,氯化钾可以使 AN 晶型的

的吸热峰;128.6 °C 左右出现 AN 晶型从 II ~ I 型转变的吸热峰。从图 2(a) 和图 2(b) 可以看到,添

Ⅳ ~ Ⅲ型、Ⅲ ~ Ⅱ型相转变焓降低,适量添加氯化钾,有望抑制Ⅲ ~ Ⅱ型相转变。氯化钠使 AN 晶型Ⅳ ~ Ⅰ型相转变焓明显增大,不宜将氯化钠与 AN 混合。

参 考 文 献

[1] 叶方青,曾贵玉,吕春绪,等. 聚合物对硝酸铵相转变的影响[J]. 含能材料,2008,16(1):77-79.
YE F Q, ZENG G Y, LÜ C X, et al. Effect of polymer on phase transition of ammonium nitrate [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(1):77-79.

[2] 张杰,杨荣杰,刘云飞,等. 聚乙烯醇缩丁醛包覆硝酸铵的性能研究[J]. 火炸药学报,2001,24(1):41-43.
ZHANG J, YANG R J, LIU Y F, et al. Study on properties of the coated AN with polyvinyl butyral[J]. Chinese Journal of Explosive and Propellants, 2001, 24(1):41-43.

[3] 李艺,惠君明. 几种添加剂对硝酸铵热稳定性的影响[J]. 火炸药学报,2005,28(1):76-80.
LI Y, HUI J M. Effect of several additives on thermal characteristics of ammonium nitrate[J]. Chinese Journal of Explosive and Propellants, 2005, 28(1):76-80.

[4] 刘东胜. 相稳定硝酸铵相转变影响因素研究[D]. 南京:南京理工大学,2008.
LIU D S. Effects of on phase transition of phase-stable AN[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.

[5] 蔡敏敏,陈天云,黄建祯,等. 无机盐添加剂对硝酸铵晶变及结块性的影响[J]. 南京理工大学学报,2000,24(1):76-79.
CAI M M, CHEN T Y, HUANG J Z, et al. Effect of inorganic additives on AN polymorphism and caking[J].

Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2000,24(1):76-79.

[6] 亓希国,汪旭光,夏柏如. 利用 DSC 曲线表征添加剂对防爆硝酸铵晶变的影响[J]. 爆破器材,2005,34(2):1-3.
QI X G, WANG X G, XIA B R. Effect of additives on crystal transition of anti-explosive ammonium nitrate using DSC curves[J]. Explosive Materials, 2005, 34(2):1-3.

[7] 唐磊. 不同杂质对高温高浓度硝酸铵溶液热安定性的影响[D]. 淮南:安徽理工大学,2016
TANG L. Impact of various impurities on thermal stability of high temperature and high concentration ammonium nitrate aqueous solution [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2016.

[8] 夏良洪. 典型添加剂对硝酸铵基础性能的影响研究[D]. 南京:南京理工大学,2015.
XIA L H. The effect of typical additives on the basis performance of ammonium nitrate [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.

[9] 殷鹏刚,靳国良,张韞宏,等. 硝酸铵表面单分子层自组装膜的结构表征[J]. 北京理工大学学报,2000,20(5):643-646.
YIN P G, JIN G L, ZHANG Y H, et al. Structure characterization of self-assembled monolayer film on the surface of ammonium nitrate [D]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2000,20(5):643-646.

[10] 曾贵玉,周建华,吕春绪,等. 无机物对硝酸铵相转变的影响[J]. 含能材料,2007,15(4):400-403.
ZENG G Y, ZHOU J H, LÜ C X, et al. Effect of inorganic additives on phase transition of ammonium nitrate [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(4):400-403.