

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.03.012

硝酸铵溶液析晶点测量方法研究^{*}

刘万义^① 耿图禹^① 徐森^① 孙伟博^{②③} 王燕^{②③}

①鞍钢矿业爆破有限公司(辽宁鞍山,114046)

②西安科技大学能源学院(陕西西安,710054)

③教育部西部矿井开采及灾害防治重点实验室(陕西西安,710054)

[摘要] 快速、准确地检测硝酸铵溶液析晶点对乳化炸药生产质量控制十分重要。为研究硝酸铵溶液析晶点的快速、准确的测量方法,从理论上分析了利用温度变化测量硝酸铵溶液析晶点的原理,设计了相应的测量实验装置,对硝酸铵溶液降温过程的温度变化进行了测量。结果表明:硝酸铵溶液降温过程中,在温度降低到析晶点前,溶液一直保持降温状态,当到达析晶点并析出硝酸铵晶体时,溶液温度在短时间内会有一个小幅度上升,升温幅度在0.3℃左右。硝酸铵溶液在有水浴的条件下比在空气中降温的测量结果更为准确。根据此原理设计的自动测量装置可以快速测量硝酸铵溶液的析晶点,能够满足炸药生产企业对硝酸铵溶液析晶点快速、准确测量的要求。

[关键词] 硝酸铵;析晶点;测量;温度

[分类号] TQ560

Study on Measurement Method of Crystallization Point of Ammonium Nitrate Solution

LIU Wanyi^①, GENG Tuyu^①, XU Sen^①, SUN WeiBo^{②③}, WANG Yan^{②③}

① Ansteel Mineral Industry Blasting Co., Ltd. (Liaoning Anshan, 114046)

② School of Energy Engineering, Xi'an University of Science and Technology (Shaanxi Xi'an, 710054)

③ Key Laboratory of Western Mine Exploitation and Hazard Prevention, Ministry of Education (Shaanxi Xi'an, 710054)

[ABSTRACT] Quick and accurate detection of the crystallization point of ammonium nitrate solution is very important for the quality control of emulsion explosive production. In order to study the method for measuring the crystallization point of ammonium nitrate solution, the principle of measuring the crystallization point of ammonium nitrate solution by temperature change was analyzed, and a corresponding measurement experimental device was designed. The temperature change of the ammonium nitrate solution during cooling was measured. During the temperature reduction of ammonium nitrate solution, the temperature of the solution will remain cool until the temperature drops to the crystallization point. When the ammonium nitrate solution reaches the crystallization point and separates out the ammonium nitrate crystal, the temperature of solution will rise slightly in a short period of time, the rising range is around 0.3℃. The measurement results of ammonium nitrate solution with water bath are more accurate than that cooled in air. The automatic measuring device designed based on this principle can quickly measure the crystallization point of ammonium nitrate solution, which can meet the requirements of explosive manufacturers for fast and accurate measurement of the crystallization point of ammonium nitrate solution.

[KEYWORDS] ammonium nitrate; crystallization point; measurement; temperature

引言

乳化炸药是矿山开采常用的工业炸药,其主要成分是以硝酸铵为主的无机盐氧化剂为内相(水

相)、以复合燃料油为外相的W/O型乳化基质,再配以少量敏化剂^[1]。硝酸铵从水相溶液中析出的温度称为析晶点。水相溶液的组分和配比一旦确定,其析晶点就是一个定值。因此,准确测量硝酸铵溶液的析晶点,是乳化炸药生产过程中控制产品质

^{*} 收稿日期:2020-04-03
第一作者:刘万义(1984-),男,学士,工程师,主要研究方向为现场混装炸药制备技术及管理。E-mail: 50845444@qq.com
通信作者:孙伟博(1979-),男,博士,讲师,主要研究方向为数字化爆破、矿山爆破技术及爆破装备。E-mail: sweibo@163.com

量非常重要的环节。目前,乳化炸药生产企业一般采用人工手摇锥形瓶观测的方法测量硝酸铵溶液的析晶点。这种方法由于检测人员素质不同、操作方法不同等因素,常常存在硝酸铵析晶点测量不准确的情况^[2-4]。使用胶体化学中的丁达尔(Tyndall)法,以缓慢冷却速度($\leq 10\text{ }^{\circ}\text{C/h}$)测定硝酸铵溶液析晶点^[5],或者采用将硝酸铵溶液放置在试管中,用石蜡油封装试管,将试管放置到装有水的烧杯中的模拟 W/O 法测量硝酸铵溶液析晶点^[6],可以获得较为准确的测量结果;但是由于测量方法较为复杂、测量周期较长、操作较为繁琐,难以在炸药生产企业,特别是产能较大、对快速析晶点检测有要求的现场混装炸药地面站水相溶液质量检测中推广使用。

因此,针对炸药生产企业快速、准确测量硝酸铵析晶点的需要,需研究快速、自动测量硝酸铵溶液析晶点的方法。

1 实验原理与方法

1.1 实验原理

硝酸铵溶于水的过程是一个吸热过程。根据平衡移动原理,当饱和硝酸铵溶液温度降低、晶体析出时,化学平衡被打破,平衡将向着能够减弱这种改变的方向移动。所以,晶体析出过程是一个放热过程,会使溶液温度升高。根据文献[7],硝酸铵在不同温度的水中的溶解度如图 1 所示。

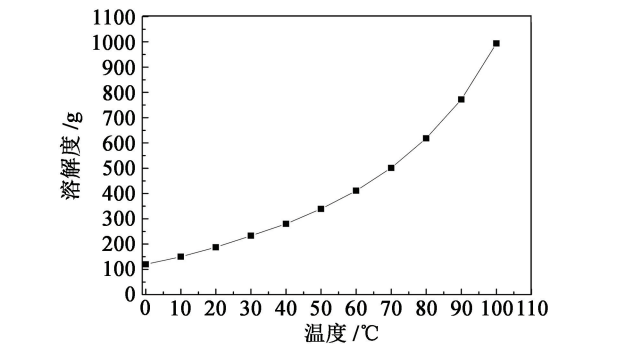


图 1 硝酸铵在水中的溶解度

Fig. 1 Solubility of ammonium nitrate in water

将不同温度时硝酸铵的溶解度用多项式进行数据拟合,可以得到硝酸铵在水中的溶解度 y 与温度 x 的关系为

$$y = 112.587\,4 + 4.928\,1x - 0.059\,4x^2 + 0.001\,0x^3. \tag{1}$$

60 °C 饱和硝酸铵水溶液[$m(\text{硝酸铵}) : m(\text{水}) = 4 : 1$]降温到 59 °C 时,根据式(1)可知,会析出硝酸铵 1.632 6 g。

已知水的比热容 $4.186\text{ J/(g} \cdot \text{K)}$,硝酸铵的比热容 $1.740\text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ 以及硝酸铵的溶解热 321.25 J/g 。假设析出硝酸铵放出的热量在较短的时间全部用于加热硝酸铵溶液,那么,硝酸铵溶液的温度将升高 $2.353\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。硝酸铵晶体析出时放出的热量在实际情况不会全部用于加热硝酸铵溶液,需要用实验来验证硝酸铵晶体析出对溶液温度的影响。

1.2 实验材料与实验方法

根据 1.1 实验原理,设计测量硝酸铵溶液析晶点的实验。

实验材料:硝酸铵(分析纯)、蒸馏水。

实验仪器:磁力搅拌器、WIKA 温度传感器、精密天平、烧杯、锥形瓶等。

用精密天平称量 80 g 硝酸铵,用量筒称量 20 g 水,按 $m(\text{硝酸铵}) : m(\text{水}) = 4 : 1$ 的比例配置硝酸铵溶液。用电加热板将硝酸铵溶液加热到 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,倒入到放置磁棒的锥形瓶中,将温度传感器放置在锥形瓶中。

实验分为两部分。第 1 部分,对比有、无水浴条件下硝酸铵溶液温度的变化规律。首先,将锥形瓶放置在盛有水的烧杯中,在烧杯中加入 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的温水,将烧杯放置在磁力搅拌器上,启动磁力搅拌器,控制锥形瓶中的磁棒缓慢旋转,使硝酸铵溶液温度均匀,通过温度传感器记录温度变化。然后,按同样配比将锥形瓶直接放置在磁力搅拌器上,通过温度传感器记录温度变化。第 2 部分,进行重复实验,根据第 1 部分实验的结果,按照测量效果好的方法进行重复实验。

2 实验结果与分析

2.1 有、无水浴对比实验

有水浴情况下,第 1 组实验结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,第 1 组实验析晶点为 64.3



图 2 带水浴实验过程中的温度变化

Fig. 2 Temperature change in experiment with water bath

℃,析晶后溶液温度开始上升。第 1 组实验溶液温度随时间的变化曲线如图 3 所示。

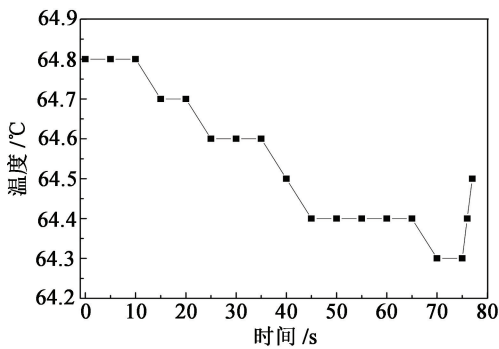
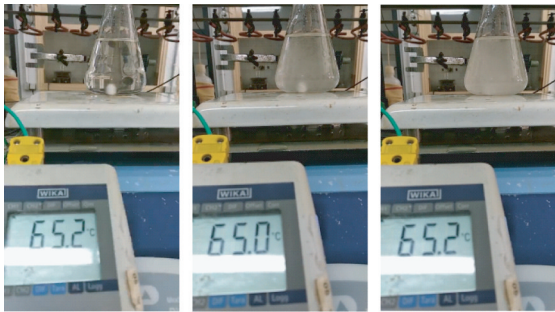


图 3 第 1 组实验温度变化曲线

Fig. 3 Temperature change curve of Group 1

从图 3 可以看出:在溶液析晶之前,溶液温度一直呈下降趋势;在出现析晶后,溶液温度开始上升,温度上升 0.2 ℃。

无水浴情况下,第 2 组实验结果如图 4 所示。



(a) 高于析晶点时 (b) 刚析晶时 (c) 大量析晶时

图 4 无水浴实验过程中的温度变化

Fig. 4 Temperature change in experiment without water bath

从图 4 可以看出:硝酸铵溶液析晶点为 65.0 ℃;在析晶后,溶液温度上升到 65.2 ℃。第 2 组实验溶液温度随时间的变化曲线如图 5 所示。

从图 5 可以看出:与第 1 组实验现象一致,在析晶前,溶液温度一直下降;析晶后,溶液温度上升。由于没有外层水浴,硝酸铵溶液温度变化的速度较快,过快的温度变化可能会引起溶液内部温度不均匀,影响析晶点的测量精度。所以,有必要在水浴状态下进行测量,保证测量结果的准确性。

2.2 重复性实验

在带有水浴的条件下进行了第3、4、5组实验,实验结果如图6所示。图6中,每组实验图片自左至右分别为硝酸铵溶液在高于析晶点时的降温过程、刚析晶时的温度、大量析晶时的温度。3次实验的析晶点分别为64.1、63.7 ℃和 63.6 ℃;析晶后,溶液

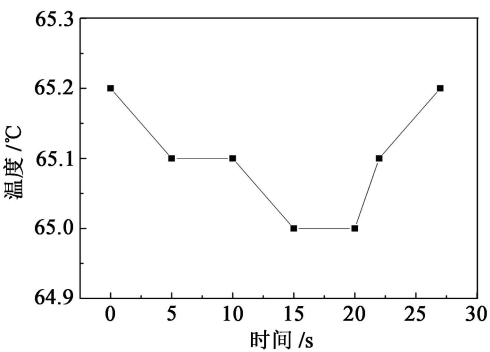
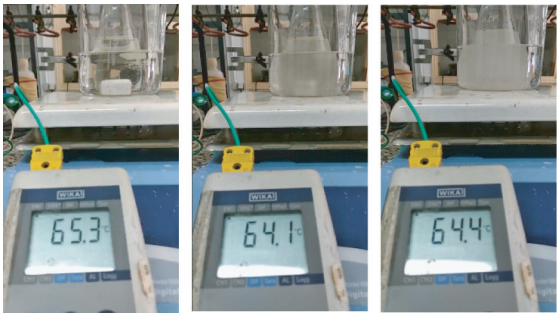
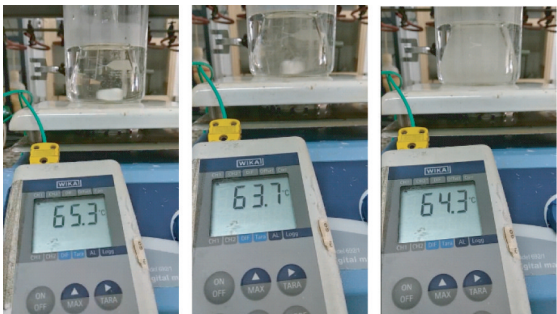


图 5 第 2 组实验温度变化曲线

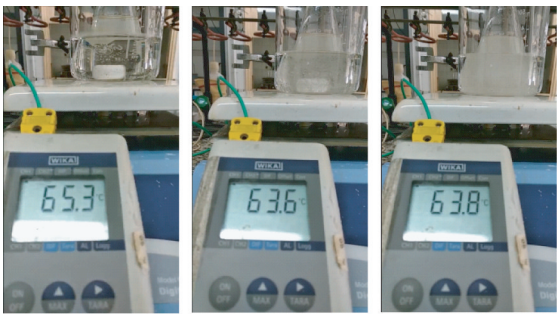
Fig. 5 Temperature change curve of Group 2



(a) 第 3 组



(b) 第 4 组

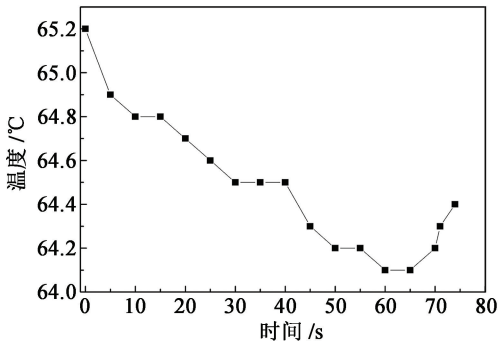


(c) 第 5 组

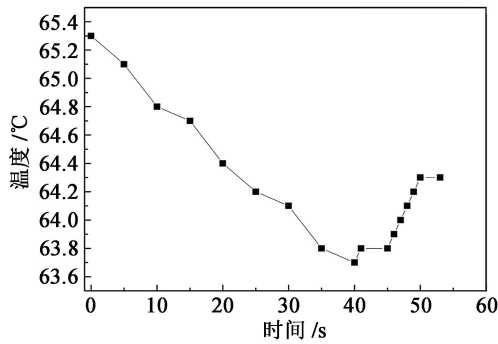
图 6 3 组实验过程中温度的变化

Fig. 6 Temperature changes of three groups in experiment

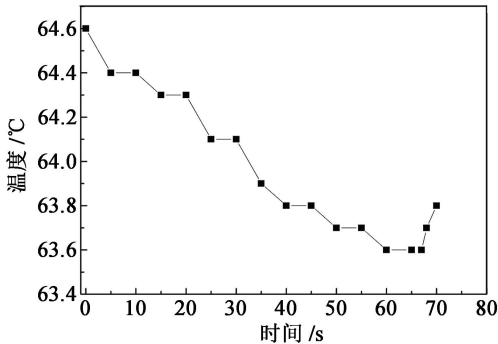
温度分别上升到 64.4、64.3 ℃和 63.8 ℃。这 3 组实验的溶液温度随时间的变化曲线如图 7 所示。



(a)第3组



(b)第4组



(c)第5组

图7 3组实验温度的变化曲线

Fig. 7 Temperature change curves of three groups

从这3组温度-时间曲线可以看出:在硝酸铵溶液的温度降到析晶点并出现晶体析出后,硝酸铵溶液会有一个短暂升温的过程;在这个过程中,不断有晶体析出。统计5组实验数据可知:硝酸铵溶液析晶后,溶液平均升温为0.3℃,升温平均持续时间4.8 s;然后,溶液温度会持续下降。

根据实验结果可以看出,只要能够精确测量硝酸铵溶液降温过程的温度,从温度变化曲线上可以得到硝酸铵溶液析晶时的温度。

2.3 自动测量实验

根据实验结果,使用测量精度优于±0.1℃、采样周期小于1 s的温度传感器,加上磁力搅拌器、夹

套量杯、水浴系统和温度数据自动采集的电脑等设计了硝酸铵溶液析晶点自动测量装置,如图8所示。



图8 自动测量装置及测量结果

Fig. 8 Automatic measuring device and the measurement results

使用自动测量装置在炸药地面站测量硝酸铵溶液(质量分数:硝酸铵79.5%,水20.5%,硫脲0.045%)的析晶点。水浴温度按-0.25℃/min的速度均匀下降。当温度出现上升时,水浴停止降温,电脑实时采集硝酸铵溶液温度,并对两次采样测量的温度进行差值计算,自动判定析晶点。

进行20次重复实验,在达到硝酸铵溶液析晶点后,溶液温度平均上升了0.35℃,温度上升时间平均持续23 s;测量结果与人工手摇锥形瓶观测测量结果误差小于1.00℃。自动测量系统可以测量到硝酸铵溶液降温过程中温度反弹的现象,通过对温度差值的计算,可以自动得出硝酸铵溶液的析晶点。测量过程无人工干预,通过调整水浴降温温度可以调节测量时间。利用这一装置可以满足炸药生产企业快速、自动测量硝酸铵溶液析晶点的要求。

3 结论

利用实验装置测量了硝酸铵溶液的降温析晶过程,可以得到以下结论:

- 1) 硝酸铵溶液降温过程中,在温度降低到析晶点前,溶液一直保持降温状态;当达到析晶点并析出硝酸铵晶体时,溶液温度在短时间内会有一个小幅度的上升。按 $m(\text{硝酸铵}):m(\text{水})=4:1$ 的比例配置硝酸铵溶液,升温幅度在0.3℃左右。
- 2) 使用测量精度优于±0.1℃的温度传感器构建的硝酸铵溶液析晶点自动测量装置可以自动测量硝酸铵溶液的析晶点,可作为硝酸铵溶液析晶点快速测量的一种方法。

参 考 文 献

[1] 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.
- [2] 黄丽芹. 测试乳化炸药水相溶液析晶点的几点建议[J]. 鸡西大学学报, 2007, 7(1): 42-43.
- HUANG L Q. Several advices on how to test emulsion explosive's crystalline temperature of the solution of the aqueous phase[J]. Journal of Jixi University, 2007, 7(1): 42-43.
- [3] 马耀川. 全连续乳化生产线影响炸药爆炸性能的几个因素[J]. 爆破器材, 2010, 39(5): 20-21.
- MA Y C. Several factors affecting the performance of emulsion explosive in continuous production line[J]. Explosive Materials, 2010, 39(5): 20-21.
- [4] 石葱岭. 硝酸铵水溶液析晶点测试误差分析及对策[J]. 煤矿爆破, 2014(3): 32-33.
- SHI C L. Measurement error analysis of ammonium nitrate solution crystallization and solutions[J]. Coal Mine Blasting, 2014(3): 32-33.
- [5] 张茂煜. 水相析晶点对乳化炸药稳定性的影响[J]. 爆破器材, 2003, 32(6): 14-17.
- ZHANG M Y. The influence of crystallization point of water phase on the stability of emulsion explosives[J]. Explosive Materials, 2003, 32(6): 14-17.
- [6] 汪宏祥, 曲桂梅, 黄文尧, 等. 模拟 W/O 法测乳化炸药水相析晶点的研究[J]. 爆破器材, 2016, 45(5): 42-45.
- WANG H X, QU G M, HUANG W Y, et al. Study on the crystallization point of water phase of emulsion explosive by simulating W/O method[J]. Explosive Materials, 2016, 45(5): 42-45.
- [7] PATNAIK P. Handbook of inorganic chemicals[M]. New York: McGraw-Hill, 2002.
- lands stabilized with diphenylamine[J]. Thermochimica Acta, 2019, 680: 178347.
- [12] 刘子如, 邵颖惠, 任晓宁, 等. 预估火炸药寿命的数学模型及其计算[J]. 火炸药学报, 2016, 39(2): 1-7.
- LIU Z R, SHAO Y H, REN X N, et al. Mathematical models and its calculations for predicting the life of explosives and propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016, 39(2): 1-7.
- [13] 宋力骞, 刘大斌, 钱华, 等. 某三基发射药的老化寿命评估[J]. 火炸药学报, 2018, 41(6): 627-631.
- SONG L Q, LIU D B, QIAN H, et al. Aging life evaluation of a tri-base gun propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2018, 41(6): 627-631.
- [14] 贾昊楠, 安振涛, 路桂娥, 等. 某新型改性双基推进剂的热安全性[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(5): 662-665, 683.
- JIA H N, AN Z T, LU G E, et al. Thermal safety of one new-type CMDB propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2014, 37(5): 662-665, 683.
- [15] 刘子如. 火炸药老化失效模式及机理[J]. 火炸药学报, 2018, 41(5): 425-433.
- LIU Z R. Failure modes and failure mechanisms for aged propellants and explosives[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2018, 41(5): 425-433.
- [16] CHIN A, ELLISON D S, POEHLEIN S K, et al. Investigation of the decomposition mechanism and thermal stability of nitrocellulose/nitroglycerine based propellants by electron spin resonance[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, 32(2): 117-126.
- [17] 张军, 路桂娥, 庄钰. 环境湿度对双基发射药热分解的影响[J]. 四川兵工学报, 2008, 29(6): 53-55.