DOI: 10.11883/1001-1455(2015)06-0825-07

几种典型添加剂对硝酸铵抗爆性能的影响*

吴秋洁[1,2],谭　柳[1],徐　森[1,2],刘大斌[1]

(1.南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094;
2.国家民用爆破器材质量监督检验中心,江苏 南京 210094)

摘要:选取几种典型添加剂加入硝酸铵,采用联合国隔板实验研究其加入量、混合方式等对硝酸铵抗爆性能的影响。实验结果表明添加氯化钾(KCl)、氯化钠(NaCl)和磷酸一铵($NH_4H_2PO_4$)均有一定的抗爆效果,当KCl添加量为20%(机械混合)或15%(溶液混合),NaCl添加量为35%(机械混合)或15%(溶液混合),$NH_4H_2PO_4$添加量为25%(机械混合)或30%(溶液混合)时,硝酸铵在联合国隔板实验条件下均不再传播爆轰。对氯化物添加剂,采用溶液混合方式有利于添加剂与硝酸铵的混合均匀,因此该种方式效果更好;而对具有酸性的磷酸一铵,由于溶液混合的酸性能加速硝酸铵热分解,因此机械混合方式的抗爆效果更优。

关键词:爆炸力学;抗爆性能;添加剂;硝酸铵

中图分类号:O389　　**国标学科代码**:13035　　**文献标志码**:A

硝酸铵简称硝铵(AN),是一种优质高效的肥料[1],同时,硝酸铵在常温下感度较低,但与可燃物混合后,具有良好的爆炸性能,因此也常被用于军用含能材料、民用爆破器材[2]等。然而正是由于硝酸铵的热分解温度较低,且在杂质(如铁屑[3]、Cl离子[4-6]等)的催化作用下,会变得更加敏感,极易发生事故。在硝酸铵的制造、运输及储存过程中发生过多起由于上述原因导致的爆炸事故,如2001年9月21日,法国南部城市Toul0use郊外的AZFGP化肥工厂不合格硝酸铵存储仓库由于混入杂质而发生的大规模硝酸铵爆炸事故[7],以及1993年8月5日深圳市清水河危险品仓库混装的硝酸铵与其他化学物品发生反应后发热自燃,继而导致的大爆炸。而同时,在硝酸铵中加入添加剂是常用的硝酸铵抗爆改性方法。本文中通过实验研究几种添加剂对硝酸铵传播爆轰特性的影响。

1　实　验

1.1　原料和试剂

原料和试剂包括:硝酸铵(工业级)、氯化钾(工业级)、氯化钠(工业级)和磷酸一铵(工业级)。

1.2　仪器与设备

按照联合国橘皮书的分类规则[8],采用联合国隔板实验研究添加剂对硝酸铵爆炸抗爆性能的影响。

实验钢管的材质为冷拉无缝碳钢管,钢管的外直径为(48±2) mm,壁厚为(4.0±0.1) mm,长度为(400±5) mm。验证板的材质为A3钢板,验证板的边长为(150±10) mm,厚度为(3.2±0.2) mm。隔离层为厚(1.6±0.2) mm的硬纸板垫圈,使钢管与验证板之间保持(1.6±0.2) mm的间隙。

传爆药柱为用160 g季戊炸药/梯恩梯(50/50)浇注而成的药柱,药柱的直径和长度都为(50±1) mm,药柱的密度为(1 600±50) kg/m^3。实验装置示意图如图1所示。

1.3　样品预处理

采用机械混合和溶液混合两种方式将添加剂加入到硝酸铵中,具体处理方法:

(1)机械混合:一定比例的硝酸铵(工业级)和添加剂经球磨混合20 min,置于烘箱中80 ℃下干燥备用;

* **收稿日期**:2014-05-13;**修回日期**:2014-07-14
基金项目:国家自然科学基金项目(51174120)
第一作者:吴秋洁(1981—　),女,博士研究生,工程师,adawuqiujie@163.com。

(2)溶液混合:一定比例的硝酸铵(工业级)和添加剂逐步加入一定量水中,边加热边搅拌致完全溶解,冷却后干燥粉碎,置于烘箱中 80 ℃下干燥备用。

1.4 实验步骤

将试样放入样品管内,试样的密度要达到敲拍样品管时观察不到试样下沉,密度应尽可能接近运输时的密度,最后使试样顶面与管口平齐。按图 1 所示放置好实验装置。用起爆器起爆雷管,观察记录验证板的破坏情况。

实验进行 2 次,但只要有 1 次实验的验证板被炸穿或样品管完全破裂,即可停止实验。

验证板被炸穿或样品管完全破裂,实验结果记录为"+",否则结果记录为"-"。

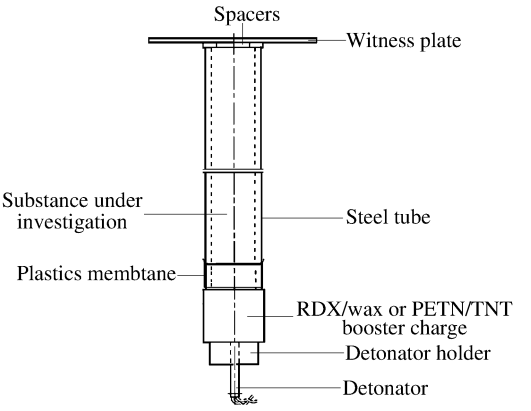

图 1 联合国隔板实验示意图

Fig. 1 Sketch map of UN gap test

2 实验结果与分析

2.1 添加 KCl

硝酸铵中添加 KCl 的实验结果如表 1 所示,未添加任何添加剂的纯硝酸铵做相应对比实验。表中 φ(KCl)表示 KCl 占总样品的质量分数,m 为装药质量,ρ 为装药密度,l_r 为钢管残留长度。实验结果实物如图 2~3 所示。

由表 1 可知,KCl 的加入有利于提高硝酸铵的抗爆性能,当 KCl 添加量为 20%(机械混合)或 15%(溶液混合)时,实验结果为"-",即硝酸铵不再传播爆轰。



图 2 纯硝酸铵的联合国隔板实验实物结果图

Fig. 2 Physical map of UN gap test for pure AN



图 3 添加 KCl 的硝酸铵联合国隔板实验实物结果图

Fig. 3 Physical map of UN gap test for AN added with KCl

表 1 添加 KCl 的硝酸铵样品的联合国隔板实验结果

Table 1 UN gap test results of AN added with KCl

实验号	混合方式	φ(KCl)/%	m/g	ρ/(g·cm^{-3})	验证板是否击穿	l_r/cm	实验结果
1		0	424	0.84	是	0	+
2	机械混合	10	410	0.82	是	0	+
3	机械混合	10	432	0.86			
4	机械混合	15	428	0.85	否	0	+
5	机械混合	15	414	0.82			
6	机械混合	20	545	1.08	否	>10	−
7	机械混合	20	468	0.93	否	约 4	−
8	溶液混合	10	452	0.90	否	0	+
9	溶液混合	10	451	0.90			
10	溶液混合	15	461	0.92	否	>10	−
11	溶液混合	15	461	0.92	否	>10	−

硝酸铵热分解被认为是个自催化反应,其反应机理大体如下式所示:

$$NH_4NO_3 \rightleftharpoons NH_3 + HNO_3 \tag{1}$$

$$HNO_3 + HA \overset{-A^-}{\rightleftharpoons} H_2ONO_2^+ \rightarrow NO_2^+ + H_2O \tag{2}$$

式中:HA= NH_4^+,H_3O^+,HNO_3。

$$NO_2^+ + NH_3 \xrightarrow{slow} [NH_3NO_3^+] \rightarrow N_2O + H_3O^+ \tag{3}$$

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_3 + H_2ONO_2 \tag{4}$$

$$H_2ONO_2 \xrightarrow{slow} HO\cdot + NO_2\cdot \tag{5}$$

$$HO\cdot + NH_3 \rightarrow H_2O + NH_2\cdot \tag{6}$$

$$NH_2\cdot + NO_2\cdot \rightarrow NH_2NO_2 \xrightarrow{fast} N_2O + H_3O \tag{7}$$

在 200~300 ℃下是离子反应机理[4](式(1)~(3)),决定速率的步骤是 NO_2^+ 的生成反应,酸性物质如 NH_4^+、H_3O^+ 及 HNO_3 将促进分解,而 NH_3 或 H_2O 等碱性物质则会减慢分解;而在 290 ℃以上的硝酸铵分解则是自由基反应机理(式(4)~(7)),决定速率的步骤为 HNO_3 的均裂。基于硝酸铵的热分解机理,普遍认为硝酸铵的爆炸特性与热稳定性有密切关系[1,4-6,9],通过提高其热稳定性,使得在冲击波作用下硝酸铵的局部分解不能快速传递放大,就有可能通过加入少量添加剂消除硝酸铵的爆炸性。这也是进行抗爆硝酸铵改性的重要理论基础之一。

$$NO_2^+ + Cl^- \rightarrow NO_2 + Cl\cdot \tag{8}$$

$$NH_4^+ + Cl\cdot \rightarrow NH_3^+ + HCl \tag{9}$$

$$NO_2 + NH_3^+ \rightarrow [O_2NNH_3^+] \xrightarrow{fast} N_2O + H_3O^+ \tag{10}$$

$$NO^+ + Cl^- \rightarrow NO + Cl\cdot \tag{11}$$

$$NH_3 + Cl\cdot \rightarrow NH_2\cdot + HCl \tag{12}$$

$$NO + NH_2\cdot \rightarrow [ONNH_2] \xrightarrow{fast} N_2 + H_2O \tag{13}$$

氯化物(或者氯离子)是非常显著影响硝酸铵热分解的一种物质,文献[4-6]指出,氯离子对硝酸铵的热分解有显著的催化作用(式(8)~(13)),氯离子与硝酸铵分解产生的少量 NO_2^+ 与 NO^+ 反应加速了硝酸铵的分解,但酸的存在对反应的催化作用是必需的,并且需要一定的时间。如果含氯离子的硝酸铵水溶液不含酸,在 180 ℃时仍观察不到氯离子催化效应,因此氯离子本身并不促进硝酸铵的分解,氯离子与酸反应的中间产物才是促使硝酸铵加速分解的真正催化剂[10-11]。在酸性条件下,氯化物可大大加速硝酸铵的分解,没有硝酸存在时,随着温度的增加,氯离子有抑制分解的作用[12]。

如上所述，氯离子在低温状态下虽表现为对硝酸铵热分解起促进作用，但其催化作用需要一定的反应时间，而爆轰反应是一个高温及快速的反应，氯离子对硝酸铵热分解的催化尚来不及起作用，在高温下反而表现为抑制作用[12]。同时，KCl 本身熔点很高，本身不会热分解，因而其添加也类似惰性物质在物理上有效减低了硝酸铵的浓度，因而达到抗爆的效果，从这一点来说 KCl 对硝酸铵的爆炸反应的抑制作用可认为是一种物理抑制作用。

2.2 添加 NaCl

硝酸铵中添加 NaCl 的实验结果如表 2 所示，与未添加任何添加剂的纯硝酸铵做相应对比实验。实验结果实物如图 4 所示。

表 2 添加 NaCl 的硝酸铵样品的联合国隔板实验结果

Table 2 UN gap test results of AN added with NaCl

实验号	混合方式	φ(NaCl)/%	m/g	ρ/(g·cm^{-3})	验证板是否击穿	l_r/cm	实验结果
1		0	424	0.84	是	0	+
2	机械混合	20	442	0.88	否	0	+
3	机械混合	20	458	0.91	否	0	+
4	机械混合	30	445	0.89	是	0	+
5	机械混合	30	447	0.89			
6	机械混合	35	465	0.93	否	>10	−
7	机械混合	35	471	0.94	否	约 4	−
8	溶液混合	10	421	0.84	否	0	+
9	溶液混合	10	423	0.84			
10	溶液混合	15	409	0.81	否	约 10	−
11	溶液混合	15	422	0.84	否	约 10	−
12	溶液混合	20	453	0.90	否	>10	−
13	溶液混合	20	451	0.90	否	>10	−



图 4 添加 NaCl 的硝酸铵联合国隔板实验实物结果图

Fig. 4 Physical map of UN gap test for AN added with NaCl

由表 2 可知 NaCl 的加入同样有利于提高硝酸铵的抗爆性能，当 NaCl 添加量为 35%（机械混合）或 15%（溶液混合）时，实验结果为－，即硝酸铵不再传播爆轰。NaCl 与 KCl 的添加对硝酸铵抗爆性能的影响原因相似，由于其本身的熔点均很高，不参与分解，在快速而高温的爆轰反应中，氯离子的催化作用无法体现，表现为物理意义上降低硝酸铵浓度，从而达到抗爆效果。然而 NaCl 溶液混合方式结果与 KCl 相同，而在机械混合情况下，达到抗爆效果所需添加的量（35%）比 KCl 的添加量（20%）要高出许多，其原因尚无法明确，需进一步的探索研究。

2.3 添加 $NH_4H_2PO_4$

加入 $NH_4H_2PO_4$ 的硝酸铵样品的联合国隔板实验结果见表 3 及图 5。

表 3 添加 $NH_4H_2PO_4$ 的硝酸铵样品的联合国隔板实验结果

Table 3 UN gap test results of AN added with $NH_4H_2PO_4$

实验号	混合方式	$\varphi(NH_4H_2PO_4)$/%	m/g	ρ/(g·cm^{-3})	验证板是否击穿	l_r/cm	实验结果
1		0	424	0.84	是	0	＋
2	机械混合	20	432	0.86	否	0	＋
3	机械混合	20	426	0.85	否	0	＋
4	机械混合	25	445	0.89	否	＜10	－
5	机械混合	25	445	0.89	否	＜10	－
6	机械混合	30	437	0.87	否	＜10	－
7	机械混合	30	438	0.87	否	＜10	－
8	溶液混合	20	449	0.89	是	0	＋
9	溶液混合	20	448	0.89			
10	溶液混合	25	427	0.85	否	约 2	－
11	溶液混合	25	427	0.85	否	0	＋
12	溶液混合	30	438	0.87	否	＜10	－
13	溶液混合	30	434	0.86	否	＜10	－



图 5 添加 $NH_4H_2PO_4$ 的硝酸铵联合国隔板实验实物结果图

Fig. 5 Physical map of UN gap test for AN added with $NH_4H_2PO_4$

由表 3 可知，当 $NH_4H_2PO_4$ 添加量为 25%(机械混合)或 30%(溶液混合)时，硝酸铵不再能传播爆轰。这表明 $NH_4H_2PO_4$ 同样表现出良好的对硝酸铵的抗爆效果。文献[4]指出，大部分含氧酸根离子，除硫酸氢根以外，均能提高硝酸铵的热分解温度，延缓其热分解。$NH_4H_2PO_4$ 的热分解比较缓慢，不涉及复杂的氧化还原反应，可认为是惰性物质[13]，其与硝酸铵形成复盐，将铵根离子和硝酸根离子隔开，不利于电子从−3 价的铵态氮向+5 价的硝态氮转移，有效地降低了还原性的铵离子和氧化性的硝酸根离子直接发生氧化还原反应的有效碰撞几率，因此硝酸铵的热分解被延缓，从而达到阻爆目的。

2.4 不同混合方式的影响

由前述实验结果可知，在相同添加剂情况下，不同的混合方式对硝酸铵的抗爆效果不同。无论是 KCl 还是 NaCl，溶液混合方式均表现稍优一些。这应该是与样品混合的均匀性相关。对于固体样品，简单机械混合通常不能很好地有效分散。而通过加一定量的水溶解再结晶干燥的方式，能够有效地更均匀地分散硝酸铵和添加剂，增加添加剂对抑制硝酸铵分解的有效性。

而对 $NH_4H_2PO_4$，其效果与氯化物的结果相反，反而是溶液法混合的方式效果略差一些。其原因是由于 $NH_4H_2PO_4$ 具有酸性，与硝酸铵一起溶解在水中成为过饱和溶液后再结晶出来的这种制备方式，很可能使 H^+ 促进硝酸铵分解的作用更加明显，因而相较机械混合方式，这种方式的硝酸铵需更多的添加剂才能不再发生爆轰反应。

3 结 论

(1)KCl、NaCl 以及 $NH_4H_2PO_4$ 几种添加剂对硝酸铵均有一定的抗爆作用。当 KCl 添加量为 20%(机械混合)或 15%(溶液混合)，NaCl 添加量为 35%(机械混合)或 15%(溶液混合)，$NH_4H_2PO_4$ 添加量为 25%(机械混合)或 30%(溶液混合)时，硝酸铵在联合国隔板实验条件下均不再传播爆轰。

(2)氯离子虽然是众所周知的一种有效的促进硝酸铵热分解的催化剂，但由于硝酸铵的爆轰反应是一个高温而极速的反应过程，氯离子来不及起到促进热分解的作用，实验结果表明其反而表现为物理意义上的稀释硝酸铵的作用从而达到抗爆效果。

(3)$NH_4H_2PO_4$ 由于其本身热分解缓慢可认为是一种惰性物质，与硝酸铵可形成复盐从而有效降低还原性的铵离子和氧化性的硝酸根离子直接发生氧化还原反应的有效碰撞几率，从而达到阻爆目的。

(4)添加剂与硝酸铵的混合方式不同，其抗爆效果也不同。混合越均匀，对添加剂的抗爆效果越有利，因而对氯化物添加剂，溶液混合方式均更优。但由于 $NH_4H_2PO_4$ 具有酸性，对硝酸铵热分解起到加速作用，因此溶液混合方式的抗爆效果反而不及机械混合方式。

参考文献：

[1] 戴志谦，周国成，李天文，等. 添加剂对硝酸铵热稳定性及爆炸性的影响[J]. 上海化工，2008，33(3)：11-15.
Dai Zhi-qian, Zhou Guo-cheng, Li Tian-wen, et al. The effects of additives on thermal stability and explosivity of ammonium Nitrate[J]. Shanghai Chemical Industry, 2008,33(3):11-15.

[2] 吕春绪，刘祖亮，倪欧琪. 工业炸药[M]. 北京：兵器工业出版社，1994：218.

[3] 徐志祥，胡毅亭，刘大斌，等. 铁离子对硝酸铵热行为的影响[J]. 火炸药学报，2010，33(3)：34-37；50.
Xu Zhi-xiang, Hu Yi-ting, Liu Da-bin, et al. Influence of iron ion on thermal behavior of ammonium nitrate[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010,33(3):34-37;50.

[4] Oxley J C, Smith James L, Rogers Evan, et al. Ammonium nitrate: Thermal stability and explosivity modifiers [J]. Thermochimica Acta, 2002,384:23-45.

[5] Keenan A G, Dimitriades B. Mechanism for the chloride-catalyzed thermal decomposition of ammonium nitrate[J]. The Journal of Chemical Physics, 1962,37(8):1583-1586.

[6] Keenan A G, Notz K, Franco N B. Synergistic catalysis of ammonium nitrate decomposition[J]. Journal of the American Chemical Society, 1969,91:3168-3171.

[7] 李新蕊，古积博. 法国硝酸铵化肥工厂爆炸事故介绍及调查[J]. 爆破器材，2003，32(4)：31-36.

Li Xin-rui, Koseki H. The accident and its investigations of the ammonium nitrate explosion in Toulouse's France [J]. Explosive Materials, 2003,32(4):31-36.

[8] United Nations. Recommendations on the transport of dangerous goods. Model regulations[S]. New York and Geneva: UN, 2003.

[9] 唐双凌,刘祖亮,朱广军,等.添加剂对硝酸铵爆轰安全性和热稳定性的影响[J].化肥工业,2003,30(4):28-29;32.
Tang Shuang-ling, Liu Zu-liang, Zhu Guang-jun, et al. Effect of additives on detonation safety and heat stability of ammonium nitrate [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2003,30(4):28-29;32.

[10] 张为鹏,张亦安,赵省向.杂质的影响及硝铵生产中爆炸事故的预防[J].化肥工业,1999,27(1):40-42.
Zhang Wei-peng, Zhang Yi-an, Zhao Sheng-xiang. Effect of impurities and prevention of explosion accident in production of ammonium nitrate[J]. Chemical Fertilizer Industry, 1999,27(1):40-42.

[11] 张为鹏,赵省向,张亦安.杂质对硝酸铵溶液热分解特性的影响[J].化肥工业,2000,28(4):12-14;45.
Zhang Wei-peng, Zhao Sheng-xiang, Zhang Yi-an. Effect of impurities on thermal decomposition properties of ammonium nitrate solution[J]. Chemical Fertilizer Industry, 2000,28(4):12-14;45.

[12] 陈网桦,陈利平,吴燕,等.硝酸及氯离子对高温硝酸铵水溶液热危险性的影响研究[J].中国安全科学学报,2007,17(5):101-105.
Chen Wang-hua, Chen Li-ping, Wu Yan, et al. Influence of nitrate acid and chlorine ion on the decomposition of ammonium nitrate in aqueous solution with high temperature [J]. China Safety Science Journal, 2007,17(5):101-105.

[13] 唐双凌,吕春绪,周新利,等.改性硝酸铵爆炸安全性研究——Ⅱ.无机化学肥料对硝酸铵爆轰安全性的影响[J].应用化学,2004,21(4):400-404.
Tang Shuang-ling, Lü Chun-xu, Zhou Xin-li, et al. Studies on the detonation safety of modified ammonium nitrate —Ⅱ. The influence of inorganic chemical fertilizer[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004,21(4):400-404.

Effects of typical additives on the anti-explosion performance of ammonium nitrate

Wu Qiu-jie[1,2], Tan Liu[1], Xu Sen[1,2], Liu Da-bin[1]

(1. *School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *Jiangsu, China*;
2. *China National Quality Supervision Testing Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing* 210094, *Jiangsu, China*)

Abstract: Several typical additives were selected and added to ammonium nitrate (AN), and UN gap test was conducted to study the effects of the added amount and mixing method on the anti-explosion performance of AN. Experimental results obtained indicate improvement of certain anti-explosion performance on AN for potassium chlorate (KCl), sodium chloride (NaCl) and monoammonium phosphate ($NH_4H_2PO_4$) added. When the added amount of KCl is 20% by mechanical mixing or 15% by solution mixing, that of NaCl is 35% or 15%, and that of $NH_4H_2PO_4$ is 25% or 30%, AN ceases to propagate detonation. As to the chloride additives, solution mixing can mix AN and additives more evenly, thus obtaining better anti-explosion performance. In addition, as the acidity of $NH_4H_2PO_4$ added to AN by solution mixing could accelerate thermal decomposition, better anti-explosion performance for that is also achieved by mechanical mixing.

Key words: mechanics of explosion; anti-explosion performance; additives; ammonium nitrate

(责任编辑　曾月蓉)