

硝酸铵长期存放后热稳定性研究

王 霁

中国人民武装警察部队学院消防工程系,廊坊 065000

摘要 利用绝热加速量热仪对在室温下存放不同时间的硝酸铵的热分解参数进行了实验测定,结果显示,存放 10a 和 20a 的硝酸铵与新生产的硝酸铵相比,初始放热温度分别降低了 42.26℃和 58.02℃,最高温度分别升高了 20.28℃和 197.55℃,绝热温升分别提高了 62.54℃和 255.57℃,最大温升速率分别提高了 31.1 倍和 99.3 倍。常温下长时间存放的硝酸铵热危险性增大,主要是因为含有使其活性增大的硝酸和水分。研究结果为硝酸铵的安全储存提供了有益的数据参考。

关键词 硝酸铵;长期存放;热稳定性;加速量热仪

中图分类号 X932

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.01.011

Study on Thermal Characteristics of Ammonium Nitrate After Long-term Storage

WANG Ji

Department of Fire Protection Engineering, Chinese People's Armed Police Fore Academy, Langfang 065000, Hebei Province, China

Abstract Development and implementation of security measures for storage of ammonium nitrate are lack of appropriate reference data, because of few studies for thermal characteristics of ammonium nitrate after long-term storage. In order to address this situation, the thermal decomposing parameters of ammonium nitrate, which have been stored for 10 years, 20 years, and new produced, were measured by using adiabatic accelerating rate calorimeter. The test data was amended by means of thermal inertia factor Φ . It was showed that when compared with the new produced ammonium nitrate, the initial decomposition temperature of ammonium nitrate stored for 10 years and 20 years was reduced by 42.26℃, 58.02℃ respectively; the maximum decomposition temperature was improved by 20.28℃ and 179.55℃; the temperature rise was increased by 62.54℃ and 255.57℃; the maximum rate of temperature rise was improved by 31.1 times and 99.3 times. Through the mechanism analysis of the long-term storage of ammonium nitrate, due to the dual catalytic nitric acid and water, the ammonium nitrate contained nitric acid and water, which led the thermal hazard of ammonium nitrate after long stored in room temperature deteriorated. The tests conclusions can be the beneficial reference for the store safety of ammonium nitrate.

Keywords ammonium nitrate; long-term storage; thermal stability; accelerating rate calorimeter

0 引言

硝酸铵作为一种弱爆性的氧化物,是军用含能材料、民用爆炸品的基本原料,同时在农业生产中,硝酸铵又是一种优质高效肥,在农业和国防领域具有广泛的用途。虽然硝酸铵在常温下的化学性质相对稳定,但由于硝酸铵的自反应性及强氧化特性,国内外曾经发生过多起重大事故^[1-2]。为此,中国于 2002 年 9 月 30 日发布了国务院 52 号文件,明确将硝酸铵分为工业硝酸铵和农用硝酸铵。工业硝酸铵国家按危险品

控制,而农用硝酸铵必须改性成不爆炸物质且不可还原,方可作为化肥销售、使用。2006 年 2 月 20 日颁布实施了强制性行业标准《农用硝酸铵抗爆性能试验方法及判定》(WJ 9050—2006)^[3],要求农用硝酸铵必须符合该标准方可作为农资物品生产、流通和使用。

关于硝酸铵热稳定性的研究人们已经作了大量的工作,主要包括纯硝酸铵的热稳定性、分解机理,各种杂质对硝酸铵热稳定性性能的影响,以及添加剂对硝酸铵拒爆性能的影响

收稿日期:2011-04-27;修回日期:2011-11-02

作者简介:王霁,讲师,研究方向为消防工程,电子信箱:wanghutty@163.com

等^[4-8]。但由于实验周期的原因,硝酸铵经过长期存放后其热危险性将发生什么变化却未见报道,使硝酸铵在储存过程中安全措施的设计和缺乏相应数据参考。而部分人会出于直觉,认为化学危险品存放一段时间后会因变质而不再有害,对仓库中长期存放的硝酸铵疏于管理,为火灾、爆炸事故的发生埋下了隐患。本文利用绝热加速量热仪对比研究了新生产的、存放 10a 和 20a 的硝酸铵的热危险性,可为硝酸铵的安全存储提供参考。

1 实验部分

1.1 实验仪器及实验条件

绝热量热分析法近年来在国际上逐步得到推广和使用,该方法利用绝热加速量热仪对热爆炸危险性物质进行测试分析,广泛应用于反应性物质的稳定性研究、放热过程危险性评估、各种放热反应引起的火灾爆炸事故原因分析、反应性物质的宏观放热反应动力学参数的确定等诸多方面^[10-11]。本实验使用的绝热加速量热仪(ARC)由英国热危险技术公司(Thermal Hazard Technology)生产,实验过程的温度范围设定为 130—300℃,测试敏感度设定为 0.02℃/min。

1.2 实验样品

3 种实验样品硝酸铵的存放时间分别为新生产、10a 和 20a,存放条件为实验室常温盖盖存放,相对湿度为 27%,存放于玻璃窗试剂柜内,密封包装已打开,均为分析纯。3 种样品的生产厂家分别为:天津市钟表二厂(原南开化工厂)、北京刘李店化工厂和天津市红岩化工厂,具体的生产日期和实验用量见表 1。

表 1 实验样品生产日期及用量

Table 1 Manufacture date and mass of the samples

样品序号	生产日期	样品球质量/g	样品质量/g
1	1990-09-21	8.7701	0.9930
2	2000-06-06	8.7826	0.9239
3	2010-04-29	8.7552	0.9136

1.3 实验结果与分析

实验得出的 3 种样品的放热过程热分解曲线分别如图 1—图 3,其热分解特性参数如表 2。

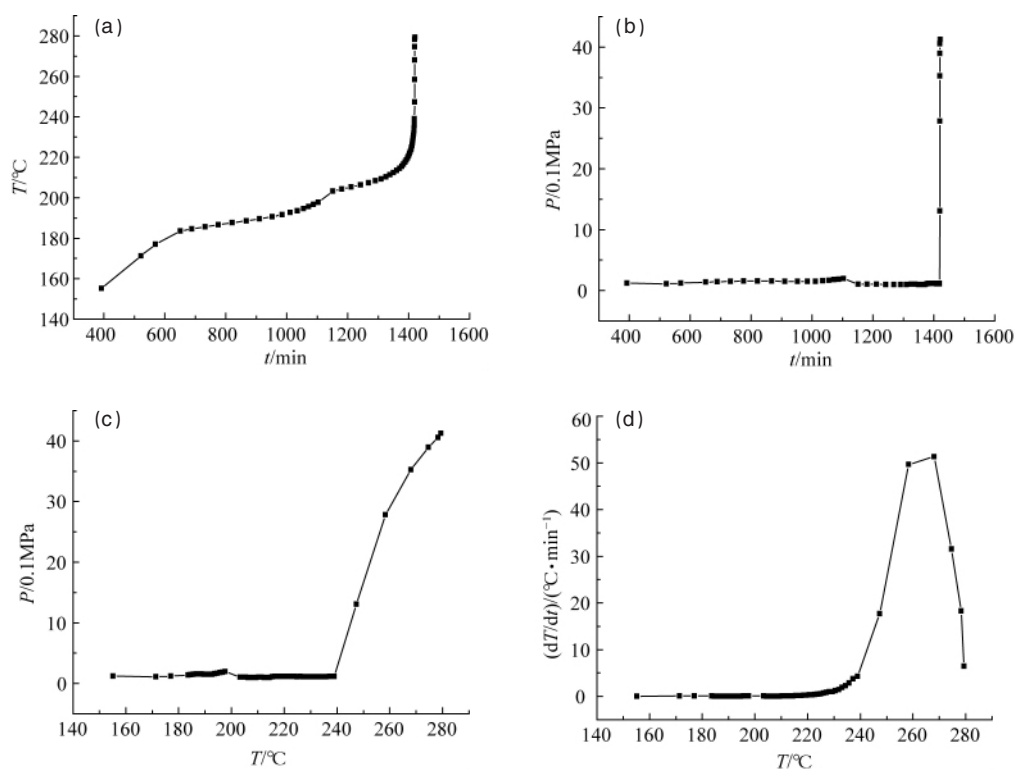


图 1 样品 1 放热过程分解曲线

Fig. 1 Exothermic decomposition curves of sample 1

图 1—图 3 中,子图(a)为温度-时间曲线,子图(b)为压力-时间曲线,子图(c)为压力-温度曲线,子图(d)为温升速率-温度曲线。

通过图 1—图 3 的对比可以发现,存放时间较长的硝酸

铵初始分解温度明显低于新生产的硝酸铵,且当前两者温度升高到 210℃左右时温度和压力会陡然上升,而新生产的硝酸铵温度和压力上升平缓,且幅度较小。说明硝酸铵长期存放后在较低温度就会产生放热反应,且当温度升高到新硝酸

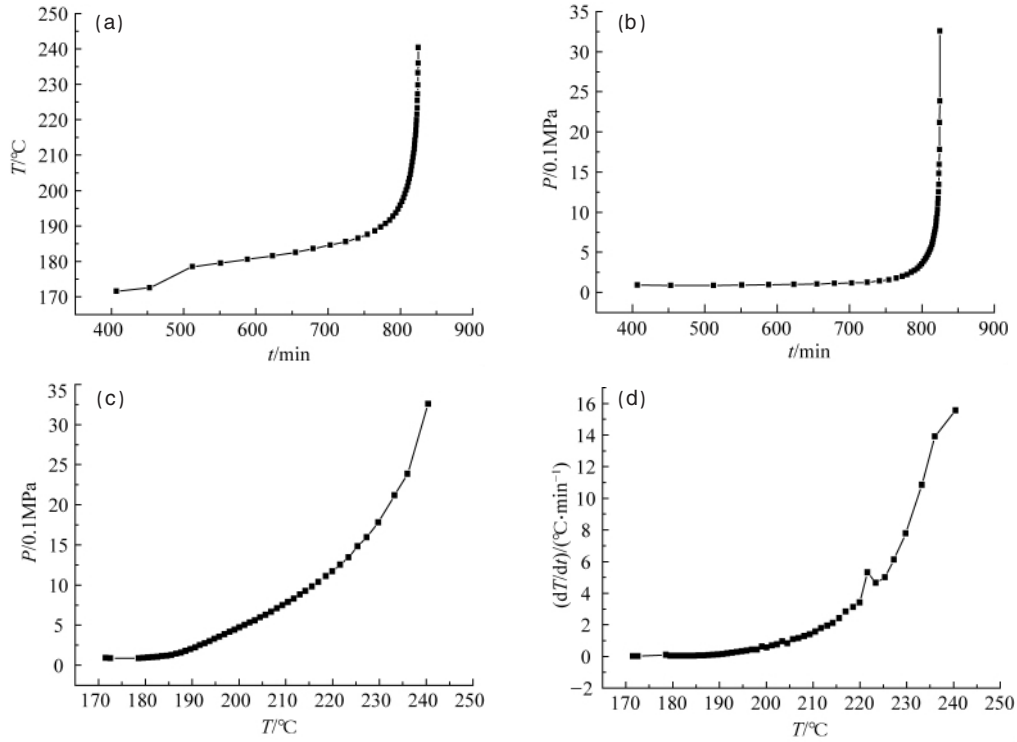


图 2 样品 2 放热过程分解曲线

Fig. 2 Exothermic decomposition cures of sample 2

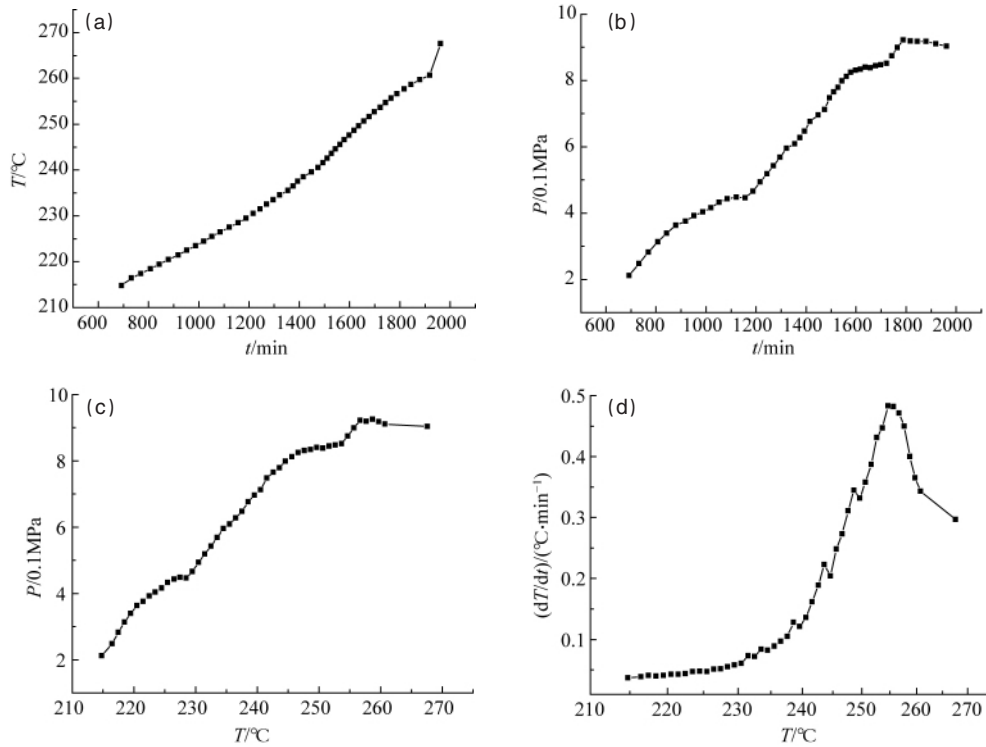


图 3 样品 3 放热过程分解曲线

Fig. 3 Exothermic decomposition cures of sample 3

铵的初始放热温度时,长期存放后的硝酸铵反应更加剧烈,危险性更大。

从表 2 可以看出,新生产的硝酸铵热稳定性相对较好,初

始分解温度为 214.76°C,绝热温升为 52.82°C,最大温升速率为 0.483°C/min,单位质量最大压力为 $10.09 \times 10^5 \text{ Pa/g}$;当硝酸铵存放 10a 和 20a 后,初始分解温度分别降低 43.22°C 和

表 2 实验样品热分解特性参数

Table 2 Measured thermal decomposition characteristic data of samples

样品序号	初始放热温度/°C	初始温升速率/(°C·min ⁻¹)	最高温度/°C	绝热温升/°C	最大温升速率/(°C·min ⁻¹)	最大温升速率温度/°C	最大反压力/10 ⁵ Pa	单位质量最大压力/(10 ⁵ Pa·g ⁻¹)
1	155.15	0.026	279.36	124.21	51.34	268.06	41.26	41.55
2	171.54	0.022	240.42	68.88	15.56	240.42	32.56	35.24
3	214.76	0.037	267.58	52.82	0.483	254.67	9.22	10.09

59.61°C, 绝热温升分别提高 16.06°C 和 71.39°C, 最大温升速率分别提高 31.2 倍和 105.3 倍, 单位质量最大压力分别提高 3.5 倍和 4.1 倍。说明硝酸铵经过长时间的存放后热危险性会提高, 且存放时间越长, 危险性就越大。

2 测试数据的修正

测试系统是由实验样品和样品容器构成的, 实验条件下, 尽管样品球温度与样品温度一致, 样品不向环境散失热量, 但样品的热量除用来加热自身以外, 还有一部分用来加热盛装样品的样品球, 所以测试条件下得出的结果是样品和样品室组成的整个反应系统的温度。因此, 测试系统存在热惰性, 需要引入热惰性因子 Φ 修正测试数据^[2], 使结果更加准确。

$$\Phi = \frac{M\bar{C}_v + M_b\bar{C}_{v,b}}{M\bar{C}_v} \quad (1)$$

其中, Φ 为热惰性因子; M 为样品质量, g; \bar{C}_v 为样品平均比热, J/(g·°C); M_b 为样品球质量, g; $\bar{C}_{v,b}$ 为样品球平均比热, J/(g·°C)。

2.1 动力学参数的计算

本文采用伪逆矩阵法对各样品体系的动力学参数进行计算^[3], 计算结果见表 3。表中 E 为活化能, A 为指前因子, n 为反应级数。

表 3 实验样品动力学参数

Table 3 Dynamic parameter data of samples

样品序号	E /(kJ·mol ⁻¹)	A /s ⁻¹	n
1	148.63	3.84×10^{21}	0.4
2	159.24	3.19×10^{16}	1.4
3	179.47	1.44×10^{13}	1.5

从表 3 可以看出, 新生产的硝酸铵的活化能最大, 为 179.47 kJ/mol, 存放 10a 和 20a 后的硝酸铵的活化能分别减小了 20.23 kJ/mol 和 30.84 kJ/mol, 指前因子增大了 3 个和 8 个数量级, 反应级数也有所减小, 因此, 硝酸铵存放时间越久越容易发生分解放热反应, 热危险性也就越大。

2.2 测试数据的修正

在已知反应动力学参数的基础上, 引入惰性因子即可对反应各参数进行绝热修正。绝热初始放热温度 T_0 、系统温升速率 m_T 、绝热最高放热温度 T_I 以及绝热温升 ΔT_{ad} 与测量值

之间的关系如式(2)~式(5)所示^[9-10]。式中, 下标 s 表示修正前样品与样品球整个体系的实验数值。

$$T_0 = \left[\frac{1}{T_{0,s}} + \frac{R}{E} \ln \Phi \right]^{-1} \quad (2)$$

$$m_T = \Phi \cdot m_{T,s} \quad (3)$$

$$T_I = \Phi \Delta T_{ad,s} + \left[\frac{1}{T_{0,s}} + \frac{R}{E} \ln \Phi \right]^{-1} \quad (4)$$

$$\Delta T_{ad} = \Phi \cdot \Delta T_{ad,s} \quad (5)$$

经热惰性因子修正后, 各样品在绝热条件下的热分解特性参数如表 4 所示。

表 4 修正后的实验样品的热分解特性参数

Table 4 Thermal decomposition characteristic data of samples modified by thermal inertia factor

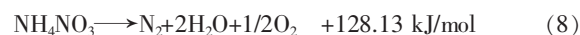
样品序号	热惰性因子	初始放热温度/°C	初始温升速率/(°C·min ⁻¹)	最高温度/°C	绝热温升/°C	最大温升速率/(°C·min ⁻¹)
1	3.75	142.02	0.098	607.81	465.79	192.53
2	3.96	157.78	0.087	430.54	272.76	61.62
3	3.98	200.04	0.147	410.26	210.22	1.92

从修正后的数据看, 硝酸铵存放 10a 和 20a 后较之新生产的, 初始放热温度分别降低了 42.26°C 和 58.02°C, 最高温度分别升高了 20.28°C 和 197.55°C, 绝热温升分别提高 62.54°C 和 255.57°C, 最大温升速率分别提高 31.1 倍和 99.3 倍。说明硝酸铵长时间存放后其热稳定性会显著降低, 危险性增大。

3 机理分析

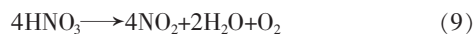
3.1 硝酸的催化作用

硝酸铵的分子中同时存在氧化基和还原基, 因而分子间的氧化还原反应可以生成 N_2O , N_2 , NO , NO_2 , 纯净的硝酸铵发生的分解反应有如下 3 种:



一般认为, 式(6)反应在 110°C 开始, 在 150—200°C 显著; 当温度在 200—270°C 范围时, 式(7)分解反应是基本反应; 而当温度进一步升高到 400°C 以上时, 硝酸铵按式(8)进行分解, 且速度急剧加快, 已具有爆炸式分解的特点^[4]。而在常温

下,硝酸铵也可按照反应式(6)进行缓慢的分解,生成硝酸和氨气^[4],本研究中选用的样品在室温下存放,虽然盖着盖子,但密封包装已拆开,缓慢分解生成的氨气除小部分与硝酸再次反应外,大部分可以散失到空气中。随着时间的积累,硝酸铵中会由于自身分解而含有少量的硝酸,当体系温度升高至 100℃时,硝酸就可以进行热分解,而作为硝酸分解产物的二氧化氮可以与硝酸铵剧烈反应,当浓度高时,甚至带有爆炸的特点,分解过程的最终产物是氮气和水。即硝酸对硝酸铵的分解具有催化作用,反应机理为:



因此,当硝酸铵长期存放后,即便是在室温、无外部杂质的情况下,也会由于自身的缓慢分解而含有硝酸,硝酸作为硝酸铵热分解的催化剂,会使硝酸铵的热稳定性明显降低。

3.2 水的催化作用

硝酸铵是一种极易潮解的物质,吸湿性很强,因此在长期存放过程中会吸收空气中的水分,研究表明,纯净干燥的硝酸铵,即使加热到 300℃也不分解,而由于水的存在,硝酸铵的分解反应加速,从而对过程表现出催化作用。如王光龙等^[4]通过实验发现,水分可使硝酸铵热稳定性降低,在 120℃时,当水分含量从 0.1%提高到 0.5%时,自燃感应期缩短了 50%,这种作用随着温度的提高而减弱^[5]。所以,当硝酸铵长期存放时,由于其吸湿性,会增加水分的含量,使其热危险性增加。

4 结论

(1) 本文使用绝热加速量热仪,对在室温下存放不同时间的硝酸铵的热分解参数进行了实验测定,结果显示,存放 10a 和 20a 的硝酸铵与新生产的硝酸铵相比,初始放热温度分别降低了 42.26℃和 58.02℃,最高温度分别升高了 20.28℃和 197.55℃,绝热温升分别提高了 62.54℃和 255.57℃,最大温升速率分别提高了 31.1 倍和 99.3 倍。说明硝酸铵长时间存放后其热稳定性会显著降低,危险性增大。

(2) 常温下长时间存放的硝酸铵热危险性增大,主要是因为含有使其活性增大的硝酸和水分,二者为硝酸铵分解反应的催化剂。硝酸是硝酸铵缓慢分解的产物,水分是由于硝酸铵极强的吸湿性而吸收的空气中的水分。

(3) 由于硝酸铵长时间存放后,热稳定性会明显降低,在储存硝酸铵时除了要避免外界杂质的混入外,对存放时间较长的硝酸铵要采取更加严格的安全防范措施,储存环境要通风良好,温度相对较低,堆积体积尽量小,避免硝酸铵蓄热达到分解放热温度。

参考文献 (References)

- [1] 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 Xinrui, Gu Jibo. *Explosive Materials*, 2003, 32(4): 31-36.

- [2] 王小红, 郭子如. 硝酸铵的热分解和热稳定性研究现状 [J]. 煤矿爆破, 2004, 64(1): 27-30.
Wang Xiaohong, Guo Ziru. *Mine Blasting*, 2004, 64(1): 27-30.
- [3] 国防科学技术工业委员会. 农用硝酸铵抗爆性能试验方法及判定[S]. 北京: 中国兵器工业标准化研究所, 2006.
National Defense Science Technology and Industry Committee. Test method and criteria of anti-detonation property of farming ammonium nitrals [S]. Beijing: Institute of China Ordnance Industry Standardization, 2006.
- [4] 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): 28-32.
Tang Shuangling, Liu Zuliang, Zhu Guangjun, et al. *Journal of The Chemical Fertilizer Industry*, 2003, 30(4): 28-32.
- [5] 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 Zhiqian, Zhou Guocheng, Li Tianwen, et al. *Shanghai Chemical Industry*, 2008, 33(3): 11-15.
- [6] 赵东风, 彭力, 王文东. 无机添加剂对硝酸铵拒爆性的影响研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(1): 113-116.
Zhao Dongfeng, Peng Li, Wang Wendong. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, 34(1): 113-116.
- [7] 孙占辉, 孙金华, 陆守香, 等. 无机酸对硝酸铵热稳定性影响的研究[J]. 中国安全科学学报, 2005, 15(9): 57-63.
Sun Zhanhui, Sun Jinhua, Lu Shouxiang, et al. *China Safety Science Journal*, 2005, 15(9): 57-63.
- [8] 徐志祥, 胡毅亨, 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): 34-38.
Xu Zhixiang, Hu Yiting, Liu Dabin, et al. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(3): 34-38.
- [9] 郭子如, 尹利, 王小红. 木粉与硝酸铵混合物热分解动力学分析[J]. 爆破器材, 2005, 34(5): 12-14.
Guo Ziru, Yin Li, Wang Xiaohong. *Explosive Materials*, 2005, 34(5): 12-14.
- [10] 蒋慧灵, 卢文清, 孙斌, 等. 苯甲酰肼与对硝基苯肼的热稳定性分析 [J]. 化学研究与应用, 2005, 18(12): 1424-1427.
Jiang Huiling, Lu Wenqing, Sun Bin, et al. *Chemical Research and Application*, 2005, 18 (12): 1424-1427.
- [11] 傅智敏. 绝热加速量热法在反应性物质热稳定性评价中的应用[D]. 北京: 北京理工大学, 2002.
Fu Zhimin. Evaluating thermal stability for reactive chemical by accelerating rate calorimeter [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2002.
- [12] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter[J]. *Thermochimica Acta*, 1980, 37(1): 1-30.
- [13] 朱华桥, 钱新明, 傅智敏. 伪逆矩阵法处理绝热测试数据 [J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 78-80.
Zhu Huaqiao, Qian Xinming, Fu Zhimin. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 78-80.
- [14] 王光龙, 许秀成. 硝酸铵热稳定性的研究 [J]. 郑州大学学报: 工学版, 2003, 24(1): 47-51.
Wang Guanglong, Xu Xiucheng. *Journal of Zhengzhou University: Engineering Science*, 2003, 24(1): 47-51.
- [15] 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 Yi, Hui Junming. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(1): 76-80.

(责任编辑 岳臣)