

文章编号: 1006-9941(1999)01-0079-04

硝酸铵膨化过程中的结晶参数研究

陆明, 吕春绪, 刘祖亮

(南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094)

摘要: 研究了硝酸铵在专用表面活性剂作用下的析晶过程, 得到了饱和浓度和极限饱和浓度曲线; 测定了硝酸铵膨化过程中温度、水分、浓度的变化; 并对膨化过程中的硝酸铵晶核生成和晶体生长的动力学进行了初步探讨。

关键词: 膨化硝酸铵; 表面活性剂; 结晶参数

中图分类号: TQ 564.42; O74

文献标识码: A

1 引言

目前, 国内外广泛使用的粉状工业炸药主要是铵梯炸药。这类炸药存在以下缺点: (1) 含有较多的 TNT 作为敏化剂, 毒性大, 易对操作人员的身体造成危害和污染环境; (2) 产品易吸湿结块, 影响了贮存性能。针对以上问题, 在深入研究爆炸反应机理和表面化学理论的基础上认识到解决这些问题的有效途径是提高硝酸铵的自身敏感性。经过大量试验, 采用专用表面活性剂, 在真空强制析晶的条件下, 制得一种改性硝酸铵。这种改性硝酸铵含有许多微孔, 具有相当大的比表面, 且体积膨胀, 堆积密度小, 故称之为膨化硝酸铵, 其起爆感度明显提高, 具有自身敏化的爆炸特性。另外, 表面活性剂的包覆, 有效地降低了硝酸铵的吸湿和结块。

硝酸铵的膨化是硝酸铵自敏化改性过程^[1], 是硝酸铵-表面活性剂水溶液在真空状态下, 发生蒸发、结晶、和干燥的过程。首先将硝酸铵、专用表面活性剂和水在 125 ~ 135℃ 溶解成为不饱和溶液; 然后在真空状态下使溶液变成过饱和溶液, 使硝酸铵结晶; 当绝大部分硝酸铵析出后, 再进行真空干燥。整个生产过程约在 12 ~ 15min 内完成。为进一步了解膨化硝酸铵的膨化机理, 本文就有关膨化过程中的结晶化学问题作一些探讨。

2 硝酸铵-表面活性剂水溶液的饱和浓度和极限饱和浓度曲线

研究溶液的饱和浓度和极限饱和浓度曲线对膨化硝酸铵制备具有一定的实际意义。在结晶过程中, 晶核的生成和晶体成长同时进行。当过饱和度较高时, 体系中可供结晶的晶核多, 可得到很多小的晶体, 这时晶体的比表面就大。硝酸铵的膨化是通过真空蒸发, 使硝酸铵溶液达到较高的过饱和度, 从而得到粒径较小的、比表面较大的膨化硝酸铵晶体^[2]。

配制不同浓度的硝酸铵溶液, 在真空下进行蒸发, 测定开始结晶的温度。利用体系水分的减少、饱和浓度和温度的关系, 可计算浓度为 88% ~ 93% 的硝酸铵溶液在 100 ~ 112℃ 范围内的饱和浓度和极限饱和浓度, 其结果见表 1。

表 1 不同浓度的硝酸铵溶液析晶点数据
Table 1 Expanded crystallization point of AN
at different concentration

序号	AN + H ₂ O M/g	析晶时 间 t/s	失水量 V/g	析晶时温 度 T/℃	极限饱 和浓度/%	饱和浓 度 ^[3] /%
1	100 + 12	10.3	2.6	101.5	91.41	91.20
2	100 + 11	9.2	2.3	103.4	92.00	91.62
3	100 + 10	8.4	2.0	105.8	92.59	91.62
4	100 + 9	5.7	1.6	107.5	93.11	91.50
5	100 + 8	3.5	1.2	111.0	93.63	93.21

注: 初始温度 125℃, 真空度 0.092MPa, 表面活性剂用量 0.15%, 表 2 同。

用表 1 中的极限饱和浓度和饱和浓度对析晶温度作图, 可以得到其极限饱和浓度和饱和浓度曲线, 如图 1。

收稿日期: 1998-10-30 修回日期: 1999-03-01

作者简介: 陆明, 男, 1963 年生, 副教授。曾获得多项国家、省部级奖励, 发表论文 30 余篇。

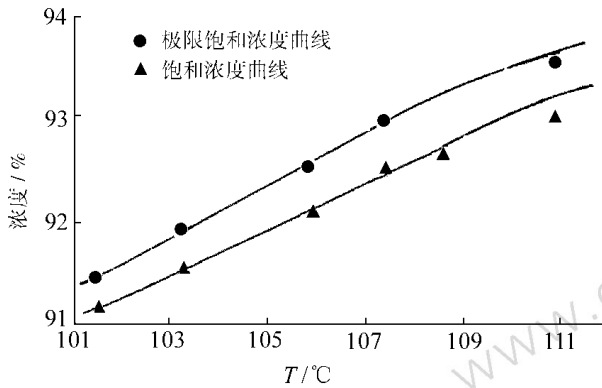


图1 硝酸铵的饱和浓度和极限饱和浓度曲线

Fig.1 Saturated concentration curve and ultimate saturated concentration curve of AN solution

3 膨化过程中有关参数的测量和计算

3.1 硝酸铵溶液比热容 C_s 的计算

硝酸铵水溶液的 C_s 值受浓度、温度影响很大,在 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ 范围内饱和硝酸铵水溶液的 C_s 可从 4.11 降至 2.17。在硝酸铵的膨化过程中,考虑到真空和较高温度环境 ($> 100^\circ\text{C}$),用实验方法和溶液析晶时能量衡算的原理来计算 C_s 值,以减小后面计算的误差。

表1中序号3的数据是实验室或工业生产中采用的工艺条件,假设硝酸铵析晶前其 C_s 值相同,由体系水的蒸发潜热应等于体系的温度下降所释放的热量,可求得 C_s ,即:

$$VQ_{\text{H}_2\text{O}} = C_s(T_0 - T)(M_{\text{AN}} + M_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (1)$$

式中, V 为水的蒸发量, g; $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ 为单位质量水的蒸发潜热, $2260\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; T_0 为溶液的初始温度, K; T 为析晶点的温度, K; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 为硝酸铵溶液中水的初始含量, g。将表1中序号3的数据代入(1)式得:

$$C_s = \frac{2.0 \times 2260}{(125 - 105.8)(100 + 10)} = 2.14\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.2 结晶参数的测定和计算

硝酸铵膨化结晶过程中,溶液的温度下降由水的蒸发引起,而水的蒸发又引发硝酸铵结晶放出结晶热。在此过程中,质量与能量相互关联,必须把物料和热量一并计算。

从溶质物料平衡上看,应有溶质的总量等于析出的溶质量与残留母液中溶质量之和。在 $t_1 \sim t_2$ 时间

内有下列关系存在:

$$WC_1 = \Delta Y + (W - \Delta V - \Delta Y)C_2 \quad (2)$$

式中, C_1 为 t_1 时刻硝酸铵的质量浓度, %; C_2 为 t_2 时刻硝酸铵的质量浓度, %; W 为 t_1 时刻硝酸铵溶液的质量, g; ΔV 为 $t_1 \sim t_2$ 时间内水的蒸发量, g; ΔY 为 $t_1 \sim t_2$ 时间内硝酸铵的结晶量, g。

从能量守恒上看,溶剂水的蒸发潜热应等于溶液的显热降、硝酸铵的结晶热和已结晶硝酸铵的显热降之和。同样在 $\Delta t = t_2 - t_1$ 时间间隔内,即有:

$$\Delta VQ_{\text{H}_2\text{O}} = C_s W \Delta T + Q_{\text{AN}} \Delta Y + C_{\text{AN}} Y \Delta T \quad (3)$$

式中, C_{AN} 为硝酸铵晶体的比热容,近似为 $1.76\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ΔT 为 Δt 时间间隔内的温度降, K; Q_{AN} 为硝酸铵结晶热,近似等于硝酸铵的熔融热与在 125°C 左右时的晶变热之和,即: $Q_{\text{AN}} = 12.24 + 16.72 = 28.96\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} = 121.0\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; Y 为已结晶的硝酸铵的总量, g; $\Delta V, Q_{\text{H}_2\text{O}}, C_s, W$ 及 ΔY 的物理意义与前面相同。

将有关数值代入(3)式,解出

$$\Delta Y = \frac{2260\Delta V - (2.14W\Delta T + 1.76Y\Delta T)}{121.0} \quad (4)$$

由式(2)可解出 C_2 :

$$C_2 = \frac{WC_1 - \Delta Y}{W - \Delta V - \Delta Y} \quad (5)$$

则绝对过饱和度:

$$\Delta S = C_2 - S \quad (6)$$

式中 S 为 t_2 时刻对应温度 T_2 时硝酸铵溶液的饱和浓度,可查表得知^[3]。

相对过饱和度:

$$\sigma = \frac{\Delta S}{S} \quad (7)$$

联立式(2)、(3)、(4)、(5),只要测量各时刻的温度和水的蒸发量,即可计算结晶过程中一系列参数。有关测量和计算结果见表2和表3。

比较表2和表3可知,硝酸铵溶液的初始温度较高,在相同真空条件下水的蒸发速度快,相应体系的绝对过饱和度大,体系中硝酸铵的结晶速度就快。绝大部分硝酸铵结晶后,体系可供结晶的晶核特别多,溶液过饱和度下降,甚至出现负值,说明此时硝酸铵的干燥成为主体,体系由结晶阶段进入干燥阶段。当然干燥时也有少量结晶产生。

表 2 硝酸铵膨化过程结晶参数(1)

Table 2 Crystallization parameter of AN in expansion process(1)

时间 <i>t/s</i>	温度 <i>T/°C</i>	失水量 <i>V/g</i>	结晶量 <i>Y/g</i>	溶液量 <i>W/g</i>	溶液浓度 <i>C/g</i>	对应温度饱和浓度 <i>S/%</i>	绝对过饱和度 $\Delta S/%$
8.4	105.8	2.0	0	108	92.59	92.00	0.59
15	104.0	2.6	9.42	97.98	92.45	91.70	0.75
30	102.4	3.6	25.03	81.37	92.13	91.40	0.73
60	99.4	5.0	45.65	59.35	91.58	90.67	0.91
90	96.8	6.1	61.66	42.24	90.77	90.07	0.70
120	94.5	6.8	70.90	30.30	90.01	89.58	0.43
150	92.8	7.4	79.36	23.24	89.81	89.55	0.26
180	91.2	7.8	84.31	17.89	88.91	88.81	0.10
210	90.0	8.1	88.05	13.85	87.95	88.43	-0.48

注:表中温度 *T*、失水量 *V* 为实测值,溶液饱和浓度 *S* 为文献值^[3],其余为计算值,实验用硝酸铵 100g、水 10g,表 3 同。

表 3 硝酸铵膨化过程结晶参数(2)

Table 3 Crystallization parameter of AN in expansion process(2)

时间 <i>t/s</i>	温度 <i>T/°C</i>	失水量 <i>V/g</i>	结晶量 <i>Y/g</i>	溶液量 <i>W/g</i>	溶液浓度 <i>C/g</i>	对应温度饱和浓度 <i>S/%</i>	绝对过饱和度 $\Delta S/%$
7.5	110.2	3.2	0	106.8	93.63	93.05	0.58
15	109.4	3.7	7.78	98.52	93.60	92.89	0.71
30	108	4.7	23.79	81.51	93.50	92.60	0.90
60	105.4	6.4	50.79	52.81	93.18	92.27	0.91
90	104.2	7.1	71.38	41.28	92.84	91.80	1.04
120	103.2	7.7	79.44	30.92	92.56	91.58	0.98
150	102.4	8.2	79.44	22.36	91.94	91.40	0.54
180	101.6	8.6	89.40	12.00	91.33	91.21	0.12
210	101.0	9.1	93.71	7.19	90.05	90.73	-0.23

注:初温 135°C,真空度 0.092MPa,表面活性剂 0.15%。

4 膨化硝酸铵的结晶动力学的讨论

4.1 晶核形成

结晶过程分为三步:一是体系达到过饱和状态;二是晶核形成;三是晶体生长。

晶核是很小的晶体颗粒,一般由十几到几千个分子组成。硝酸铵膨化结晶过程中,晶核形成为均相成核。在溶液中硝酸铵以晶体形态析出引起体系自由能的变化为:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_y \quad (8)$$

式中, ΔG_s 为新生成的固液界面所增加的界面能; ΔG_y 为硝酸铵从溶液中转变为晶体时相变的自由能。

显然 ΔG_s 正比于固体颗粒的表面积, ΔG_y 正比于其体积。假定该晶核为球形,半径为 r ,则生成一个晶核的 ΔG 为:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_u \quad (9)$$

式中, σ 为固-液界面的比表面能 (>0); ΔG_u 为单位体积的溶质在其晶态时与处于该浓度的溶液中时两种状态自由能之差 (<0)。

由(9)式求得 ΔG ,在 r_c 处取得极大值 ΔG_{\max} 。

$$r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta G_u} \quad (10)$$

$$\Delta G_{\max} = \frac{4}{3}\pi r_c^2 \sigma \quad (11)$$

式中, r_c 为晶核的临界直径。只有当 $r > r_c$ 时晶核才能自发地成长为较大的晶体。由于硝酸铵溶液中含有 0.15% 的表面活性剂,表面活性剂的存在使固-液界面的比表面能降低^[4],则 r_c 减少,也就是溶液中晶核易形成,从而使硝酸铵的结晶过程加速。

4.2 晶体生长

影响结晶生长速率的因素很多。对于硝酸铵的膨化结晶,影响生长速率的主要因素有绝对过饱和度、真空度和温度等^[5]。根据扩散理论,硝酸铵的生长过程大致由三个步骤组成:

(1) 硝酸铵分子由溶液扩散到硝酸铵晶体表面附近的静止层。

(2) 硝酸铵分子穿过静止液层后,到达晶体的表面,生长在晶体表面上,晶体增大,同时放出结晶热。

(3) 释放出的结晶热再扩散到溶液主体中去。

对扩散过程有:

$$G_m = \frac{dM}{Adt} = k_d(C_2 - C_i) \quad (12)$$

式中, G_m 为晶体生长速率; k_d 为扩散传质系数; $C_2 - C_i$ 为扩散推动力。

对表面反应过程有:

$$G_m = \frac{dM}{Adt} = k_r(C_i - S) \quad (13)$$

式中, G_m 为晶体生长速率; k_r 为表面反应速率常数; $C_i - S$ 为表面反应推动力。

联立(12)、(13)两式,得

$$G_m = \frac{dM}{Adt} = \frac{k_d k_r}{k_d + k_r}(C_2 - S) \quad (14)$$

令 $k_c = \frac{k_d k_r}{k_d + k_r}$; $\Delta S = C_2 - S$, ΔS 为绝对过饱和度。则

$$G_m = k_c \Delta S \quad (15)$$

由式(15)可知,晶体生长速率除与扩散传质系数和表面反应速度常数有关外,最主要的是由绝对过饱

和度所决定的。因此,为提高结晶速率,应提高体系的初始温度和真空度,以增加水的蒸发速率,同时由此引起体系的温度下降速率加快,这些都有利于提高绝对过饱和度。

5 结论

(1) 研究了膨化专用表面活性剂作用下的不同浓度硝酸铵析晶过程,得到了其饱和浓度和极限饱和浓度曲线。

(2) 研究了两种温度下硝酸铵的膨化结晶过程,发现在同一真空度下,初温较高,水的蒸发速度快,体系的绝对过饱和度大,硝酸铵的膨化结晶速度就快。

(3) 表面活性剂的存在,使晶核易形成;晶体生长速率主要是由绝对过饱和度决定的。

参 考 文 献

- [1] LIU Zu-liang, LU Chun-xu. Research and application of expanded ammonium nitrate [C]. Proceeding of the 22th IPS. Beijing, 220 ~ 224
- [2] 中国民用爆破器材学会编. 民用爆破器材新进展(4) [M]. 北京:兵器工业出版社,1995,6 ~ 10.
- [3] 汪旭光. 乳化炸药[M]. 北京:冶金工业出版社,1993, 125.
- [4] 叶志文. 硝酸铵膨化机理的研究[学位论文][D]. 南京:南京理工大学,1995.
- [5] E. B. 哈姆斯基著. 化学工业中的结晶[M]. 古涛,叶铁林译. 北京:化学工业出版社,1984.

A Study on the Crystallization Parameter in the Expansion Process of Ammonium Nitrate

LU Ming, Lü Chun-xu, LIU Zu-liang

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The saturated concentration curve and ultimate saturated concentration curve of ammonium nitrate under the action of a special surfactant in expansion process are researched, including the change of temperature, the content of water and concentration of ammonium nitrate therein, and the kinetics of crystal nucleus formation and growth of ammonium nitrate in the said process are discussed as well.

Key words: crystallization parameter; expanded ammonium nitrate; surfactant