

文章编号: 1006-9941(2000)04-0145-04

硝酸铵防吸湿性和防结块性研究

刘金河¹, 高仁孝², 陈智群², 王克勇², 胡荣祖², 孙在春¹

(1. 石油大学(华东)化学化工学院, 山东 东营 257062;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用十二烷基苯磺酸铯(CDBS)、硬脂酸铯(CSA)和十八烷胺硝酸盐(ON)等添加剂包覆硝酸铵(AN)以防其吸湿和结块,分析了添加剂降低AN吸湿性和结块性的原因。结果表明,与纯AN相比,添加CDBS、CSA和ON的AN的结块性和吸湿性明显降低,CDBS、CSA和ON组成的复合添加剂对AN的防潮、抗结块效果优于单一添加剂。液相包覆处理法优于机械混合法。包覆温度和复合添加剂的添加次序是影响抗结块效果的两个主要因素。

关键词: 硝酸铵; 添加剂; 结块性; 吸湿性

中图分类号: TQ560.71

文献标识码: A

1 引言

硝酸铵(AN)是工业硝酸炸药的主要成分,在国防和国民经济建设中占有极其重要的地位。具有较高表面能的AN颗粒有强烈吸附水分子聚结成块而变成低表面能的趋势,这种吸湿性归因于:(1)AN固体颗粒表面与水分子之间强烈的静电吸引作用;(2)AN以氢键的方式与水相结合^[1];(3)AN毛细孔孔径($r = 10 \sim 10^4 \text{ nm}$)远大于水分子的直径(0.50 nm),导致AN对水分子具有很大的吸附力^[2]。这种吸湿性和结块性在一定程度上妨碍了它在工业炸药中的使用。因此,开展AN吸湿性和结块性研究,采取措施防止AN的吸湿和结块对硝酸炸药具有重要的实际意义。

降低AN吸湿性和结块性的报道颇多^[3-7],但至今未从根本上解决问题。我们曾采用真空气相包覆AN,其防吸湿效果虽然良好,但工艺复杂,未被推广。本工作在文献[8]的基础上,用不同处理方式,对单一和复合表面活性剂降低AN的吸湿性和结块性进行了研究,结果表明,所采用的添加剂和处理方式可以有效地防止AN的吸湿和结块。

收稿日期: 2000-04-24; 修回日期: 2000-07-26

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-919-04-02)

作者简介: 刘金河(1970-),男,硕士,现在石油大学(华东)化学化工学院从事物理化学的教学与科研工作。

2 实验

2.1 实验材料

CDBS和CSA,自制;AN和ON,工业品;上述材料均烘干并过60目筛。

2.2 抗吸湿抗结块AN的制备

本研究所用的抗吸湿抗结块AN采用两种方法制备。(1)机械混合法:在30℃下将添加剂CDBS、CSA和ON与AN按一定比例混匀;(2)液相包覆处理法:用合适的溶剂将添加剂CDBS、CSA和ON配成溶液,把AN加入其中或把溶液喷到AN上,待溶剂挥发,得抗吸湿抗结块AN。

2.3 实验方法

2.3.1 AN抗结块性的表征方法

将70g抗结块AN注入 $>45 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 金属圆筒内,在75%RH的条件下,加载0.58MPa压力,经历48h两次20℃—60℃—20℃循环后,在材料试验机上测定抗压强度,抗压强度愈大,表征抗结块性愈差。

2.3.2 AN抗吸湿性的表征方法

将用0.2%添加剂处理过的AN,在80℃下干燥至恒重。分别称取一定量未经包覆处理的AN和含不同添加剂、不同方法处理过的AN样品,在25℃和75%RH的条件下,定期称量样品,测其增重,以增量值表征AN的吸湿性(用百分率表示)。

3 结果与讨论

3.1 添加剂对 AN 的抗结块作用

3.1.1 单一添加剂对 AN 的抗结块作用

CDBS、CSA 和 ON 及其添加量、添加方式对 AN 抗结块效果的影响示于表 1。

表 1 CDBS、CSA、ON 及其添加量、添加方式对 AN 抗结块性的影响

Table 1 Influence of different additive, their additive quantity and method on the anticaking capacity of AN

添加剂 质量分数/%	抗压强度/MPa					
	CDBS(L)	CDBS(H)	CSA(L)	CSA(H)	ON(L)	ON(H)
0	1.23×10^{-1}	1.24×10^{-1}	1.23×10^{-1}	1.24×10^{-1}	1.23×10^{-1}	1.24×10^{-1}
0.05	3.7×10^{-2}	4.2×10^{-2}	3.2×10^{-2}	4.0×10^{-2}	3.6×10^{-2}	4.3×10^{-2}
0.1	2.1×10^{-2}	3.7×10^{-2}	1.9×10^{-2}	3.4×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.5×10^{-2}
0.2	1.9×10^{-2}	3.0×10^{-2}	1.6×10^{-2}	2.6×10^{-2}	1.7×10^{-2}	2.9×10^{-2}
0.5	1.7×10^{-2}	2.6×10^{-2}	1.2×10^{-2}	2.2×10^{-2}	1.4×10^{-2}	2.4×10^{-2}

注：L 系指用液相包覆法制取的 AN；H 系指用机械混合法制取的 AN；其中，CDBS 用无水乙醚配成溶液，CSA 用苯/丙酮混合溶剂溶解，ON 用丙酮/无水乙醇（少量）混合溶剂配成溶液。

3.1.2 复合添加剂对 AN 的抗结块作用

表 2 为复合添加剂（含 CDBS、CSA 和 ON 三种添加剂）对 AN 的抗压强度的影响结果。复合添加剂的添加次序为：ON、CDBS、CSA，处理方式为液相包覆法。

表 2 CDBS、CSA 和 ON 对 AN 的协同抗结块作用

Table 2 Effect of CDBS, CSA and ON on the cooperative anticaking capacity of AN

No.	质量分数/%			抗压强度/MPa
	ON	CDBS	CSA	
1	0	0	0	1.25×10^{-1}
2	—	0.1	0.1	1.60×10^{-2}
3	0.1	0.1	—	0.52×10^{-2}
4	0.1	—	0.1	0.42×10^{-2}
5	0.1	0.05	0.05	0.33×10^{-2}
6	0.2	0.1	0.1	0.31×10^{-2}

由表 2 数据可见，与单一 CDBS 或 CSA 对 AN 抗结块效果相比，CDBS 和 CSA 的协同作用效果不明显；ON 与 CDBS 或 CSA 的协同作用效果好于单一添加剂。而由 ON、CDBS 和 CSA 组成的复合添加剂的协同作用效果最佳。No. 5 和 No. 6 的两组结果比较，尽管后者添加剂用量比前者高一倍，但抗结块效果改善并不明显。因此，我们认为复合添加剂中 ON、CDBS、

由表 1 结果可知：（1）在相同的实验条件下，CDBS、CSA 和 ON 对 AN 均有较好的抗结块作用；（2）液相包覆处理法制得的 AN 的抗结块效果优于机械混合法制得的 AN。这是因为前一方法能使添加剂在 AN 颗粒表面分散均匀，形成憎水膜，降低 AN 颗粒表面能，阻止 AN 颗粒间的粘连有关。

CSA 的含量宜选 0.1%、0.05%、0.05%。

3.1.3 复合添加剂的添加次序对 AN 抗结块效果的影响

先用 CDBS 和 CSA 包覆 AN，后用 ON 包覆（三种添加剂的添加量分别为 0.05%、0.05%、0.1%）经处理后的 AN 的抗压强度为 8.2×10^{-3} MPa，与表 2 中的 No. 5 结果相比，证实添加次序确实对 AN 的抗结块性有较大的影响。这与 ON 中的阳离子与 AN 中的 NO_3^- 离子的静电作用力强于 CSA 和 CDBS 中的阴离子与 AN 中的 NH_4^+ 的作用力有关。

3.1.4 添加剂的包覆温度对 AN 抗结块效果的影响

添加剂包覆温度对 AN 抗结块效果的影响，如表 3 所示。复合添加剂中 ON、CDBS、CSA 的含量依次为 0.1%、0.05%、0.05%。

表 3 复合添加剂的包覆温度对 AN 抗结块效果的影响

Table 3 Influence of coating temperature of composite additive on the anticaking effectiveness of AN

No.	包覆温度/°C	抗压强度/MPa
1	25	3.9×10^{-3}
2	30	3.4×10^{-3}
3	40	4.3×10^{-3}

由表 3 可见，包覆温度对添加剂的抗结块效果有

较大的影响。在一定的实验条件下,30 ℃时,添加剂的抗结块效果最好。这与此时溶剂挥发速度适中有关。包覆温度过低,溶剂挥发过慢,使包覆时间延长;温度过高,溶剂挥发速度过快,使 AN 尚未包覆完全,溶剂便耗尽,造成颗粒间粘结,出现包覆不均匀和板结

现象。因此,较适宜的包覆温度为 30 ℃。

3.2 添加剂对 AN 的抗吸湿作用

单一添加剂和复合添加剂对 AN 的抗吸湿作用实验结果示于表 4 和表 5。

表 4 含单一添加剂 AN 的平均吸湿率

Table 4 Average hygroscopic rate of AN containing single additive

样品	添加剂含量/%	样品质量/g	不同时间(h)下 AN 的平均吸湿率/%					
			1	2	4	6	8	12
AN	0	1.0782	0.84	1.70	3.69	5.91	7.99	12.31
AN + CDBS(L)	0.2	1.1002	0.68	1.25	2.71	4.25	6.36	9.37
AN + CDBS(H)	0.2	1.0823	0.73	4.41	2.85	4.63	6.81	10.11
AN + CSA(L)	0.2	1.1010	0.66	1.21	2.62	4.01	6.18	9.11
AN + CSA(H)	0.2	1.0681	0.70	1.35	2.70	4.52	6.73	9.89
AN + ON(L)	0.2	1.0872	0.64	1.18	2.57	3.96	6.10	9.03
AN + ON(H)	0.2	1.0652	0.71	1.39	2.90	4.71	7.01	10.35

表 5 含复合添加剂 AN 的平均吸湿率

Table 5 Average hygroscopic rate of AN containing composite additive

No.	添加剂含量/%			样品质量/g	不同时间(h)下 AN 的平均吸湿率/%					
	CDBS	CSA	ON		1	2	4	6	8	12
1	0	0	0	1.0503	0.82	1.71	3.68	5.92	7.95	12.25
2	0.1	0.1	0	1.0398	0.68	1.23	2.65	4.11	6.24	9.21
3	0.1	0	0.1	1.0467	0.62	1.12	2.50	3.86	5.96	8.75
4	0	0.1	0.1	1.0509	0.61	1.12	2.46	3.80	5.83	8.52
5	0.05	0.05	0.1	1.0431	0.59	1.11	2.39	3.77	5.73	8.31

注: 含复合添加剂 AN 用液相包覆法处理, 包覆次序为 ON, CDBS, CSA。

由表 4 和表 5 可见: (1) CDBS、CSA、ON 均有一定的防潮作用, ON 的效果最明显; (2) 液相包覆处理得到的 AN 的吸湿性明显低于机械混合处理的 AN; (3) 复合添加剂可使 AN 的吸湿性进一步降低; 以 ON、CDBS 和 CSA 复合添加剂的效果最好。

ON、CDBS 和 CSA 之所以能降低 AN 的吸湿性, 是它们分子中的亲水性的极性基团与 AN 分子中的离子之间存在着较强的静电作用, 以离子交换或离子对的方式吸附在 AN 颗粒的表面, 降低了 AN 的表面能, 削弱了 AN 与水分子之间的静电作用; 憎水性的非极性基团则指向 AN 颗粒的外围, 按一定的规律排布, 在 AN 表面形成一薄层憎水膜, 有效地阻止外界环境中水分子与 AN 颗粒间的接触。

对于复合表面活性剂, 其阴、阳性表面活性剂的离

子之间可以发生强烈的静电作用, 作用的本质是电性相反的表面活性剂之间的静电作用以及憎水基团之间的相互作用, 增强添加剂在 AN 颗粒表面的吸附, 更有效地降低 AN 的表面能, 使憎水基团在 AN 颗粒表面形成更紧密的憎水层, 因而更有效地阻止空气中的水分子进入 AN 颗粒中。因此, 采用复合添加剂有序包覆 AN, 能明显降低 AN 的吸湿性。

4 结论

用 CDBS、CSA 和 ON 作添加剂对 AN 进行处理, 能明显降低 AN 的吸湿性和结块性; 添加 CDBS、CSA 和 ON 的复合添加剂对 AN 的抗结块和防潮效果优于单一添加剂。含有 CDBS、CSA 和 ON 的复合添加剂的 AN 基本不结块, 吸湿性比纯 AN 降低 32% 左右。液

相包覆处理法优于机械混合法；包覆温度和添加剂的添加次序是影响抗结块效果的两个主要因素。

参考文献：

- [1] B. M. 阿列夫斯基. 硝酸铵工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- [2] 张克从. 近代晶体学基础[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [3] CN 1114948[P]. 1996.
- [4] US 4551185[P]. 1985.
- [5] 宋元达, 汪旭光. 添加剂对粉状硝酸铵抗结块研究[J]. 爆破器材, 1992, (1): 24 - 25.
- [6] 陈天云. 表面活性剂改善 AN 吸湿性研究[J]. 南京理工大学学报, 1994, (2): 58 - 61.
- [7] 沙恒, 李凤生, 宋洪昌, 等. 超细 AP 表面改性和对高燃速推进剂的影响[J]. 含能材料, 1995, 3(2): 26 - 30.
- [8] 刘金河, 高仁孝, 胡荣祖. CDBS 和 CSA 与硝酸铵的相容性和物理作用[J]. 含能材料, 2000, 8(1): 37 - 41.

Study on the Antihygroscopicity and Anticaking Capacity of Ammonium Nitrate

LIU Jin-he¹, GAO Ren-xiao², CHEN Zhi-qun², WANG Ke-yong², HU Rong-zu², SUN Zai-chun¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering of Petroleum University (East China), Dongying 257062, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The antihygroscopicity and anticaking capacity of ammonium nitrate (AN) coated with cerium (III) n-dodecylbenzene sulfonate (CDBS), cerium (III) stearate (CSA) and octadecylamine nitrate (ON) were studied. The results show that compared with pure AN, the hygroscopicity and caking capacity of AN coated CDBS, CSA and ON decrease obviously. And the reasons of reducing the hygroscopicity and caking capacity of AN were theoretically analyzed. The composite additive composed of CDBS, CSA and ON has more anticaking capacity and antihygroscopicity than their single additive and the efficiency of the liquid coating is better than that of the mechanical mixing. The coating temperature and adding order of composite additive are two principal factors affecting the anticaking capacity.

Key words: ammonium nitrate; additive; caking capacity; hygroscopicity

本刊加入万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群的声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化,推进科技信息交流的网络化进程,我刊现已入网“万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群”,所以,向本刊投稿并录用的文章,将一律由编辑部统一纳入万方数据资源系统 (ChinaInfo),进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者,请另投它刊。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群是国家“九五”重点科技攻关项目,截止 1999 年 7 月已有 600 种期刊全文上网 (网址: <http://www.chinainfo.gov.cn/periodical>),将在年内增至 1000 余种科技期刊。本刊全文内容按照统一格式制作编入万方数据资源系统 (ChinaInfo),读者可上因特网进入万方数据资源系统 (ChinaInfo) 免费 (一年后开始酌情收费) 查询浏览本刊内容,也欢迎各界朋友通过万方数据资源系统 (ChinaInfo) 向我刊提出宝贵意见、建议或征订本刊。