

文章编号:1671-6833(2003)01-0047-04

硝酸铵热稳定性的研究

王光龙, 许秀成

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 研究了硝酸铵在 100~150 ℃ 之间热分解的机理和影响因素, 并定量分析了使系统活化的物质和稳定剂的作用. 研究表明: 水分、硝酸、硫酸、磷酸可降低系统的热稳定性, 其质量含量达 0.5% 可以使硝酸铵感应期缩短 50% 以上; 添加 3% 氧化锌和氢氧化铝能够有效抑制分解反应; 对于碳酸钙和氯化钾, 只有当质量含量达到 15% 时, 分解反应不再进行; 尿素是一种良好的硝酸铵稳定剂, 在 130 ℃, 含量 1% 即可抑制分解反应.

关键词: 硝酸铵; 热稳定性; 分解

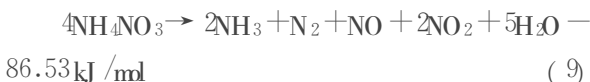
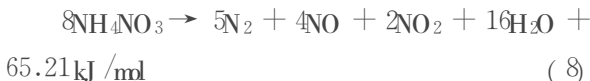
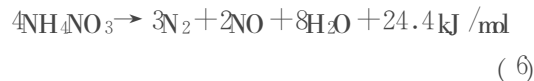
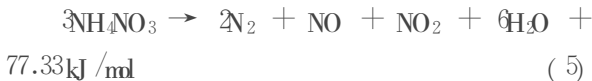
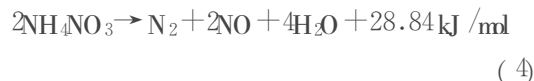
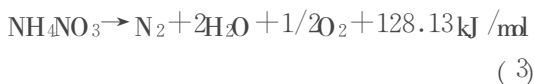
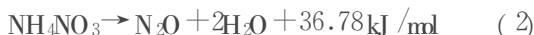
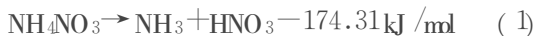
中图分类号: TQ 113.7⁺⁹ **文献标识码:** A

0 引言

硝酸铵是一种在农业和工业上有广泛用途的化学品. 它在常温下是稳定的, 但随着温度的提高以及杂质的作用, 会发生分解, 从而严重影响和改变其物理和化学性能, 甚至导致燃烧或爆炸. 因此研究其热稳定性, 特别是较低温度下、存在非纯净物时的热分解规律, 对硝酸铵安全、有效的生产和使用有重要的实际意义.

1 硝酸铵的热分解过程

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 . 从理论上分析, 纯净硝酸铵可能的分解反应有:



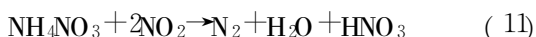
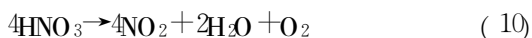
除反应(1)外, 其余均为氧化还原的分解反应. 上述反应的产物还可能继续相互作用, 如硝酸和氨在气相中反应生成氮气、氨同氮氧化物的反应等. 由于热分解过程是在较高温度下进行的, 而实验中一般往往只能全面分析冷却后的系统状况, 这与冷却前的状况有很大的区别, 因此确切证实热分解过程是十分困难的. 已被实验证明实际存在的反应只有(1)、(2)和(3). 反应(1)在 110 ℃ 开始, 在 150~200 ℃ 显著; 当温度在 200~270 ℃ 范围时, 分解反应(2)是基本反应; 而当温度进一步升高到 400 ℃ 以上时, 硝酸铵按式(3)进行分解, 且速度急剧加快, 已具有爆炸式分解的特点^[1,4]. 反应式(4)~(9)实质上并不是实际存在的热分解反应, 只是根据分解物的分析结果来解释反应过程的说明公式. 系统中最终生成的产物及其比例, 取决于温度、加热速度、系统压力和硝酸铵的质量等热分解的条件^[1~9].

反应(1)是吸热反应, (2)和(3)均为放热反应, 结合上述反应存在的温度条件, 理论上过程的转换存在着能量障碍(热障), 即在温度低于 150 ℃ 时, 硝酸铵的自行热分解不可能发生. 但实

收稿日期: 2002-11-18; 修订日期: 2002-12-20

作者简介: 王光龙(1951-), 男, 安徽省泾县人, 郑州大学副教授, 主要从事化学反应工程与化学肥料工艺的教学和研究.
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

际上在低于此温度,甚至仅稍高于常温的情况下也会发生分解,尤其是在含有不同杂质的情况下.研究表明,在上述条件下,导致硝酸铵分解的最重要原因是反应(1)所生成的硝酸的热分解,该反应在 100 °C 时就可以明显进行.而作为硝酸分解产物的二氧化氮(或四氧化二氮)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.实验证明,硝酸铵在 150 °C 以下系统中热分解的机理为



2 影响热分解的因素

2.1 评价热稳定性的方法

感应期测定法:称取一定数量的硝酸铵,封闭、静置于某温度下,测定直至自燃所需要的时间.这段时间称为感应期,或自燃阻滞期.

压力测定法:称取一定数量的硝酸铵,封闭、静置于某温度下,测定系统压力的变化,再用微分法确定分解速度随时间的变化关系.

两种方法研究热稳定性的结果彼此符合,本文所用为感应期测定法,并不考虑大量硝酸铵堆积时的热量积累作用.

2.2 温度范围的选择

根据前述过程机理,本文着重讨论 150 °C 以下硝酸铵的热分解和稳定性.虽然这样的分解反应可以在稍高于常温的情况下发生,但考虑到过程速度和实验时间的限制,为保证过程在有限的时间内有较显著的变化,又较远地偏离分解反应(2)的温度下限,研究的温度范围选为 100 ~ 150 °C.

2.3 影响因素

2.3.1 温度

在 100 ~ 150 °C 的范围内,随着温度的提高,感应期缩短,图 1 为感应期与温度的关系.

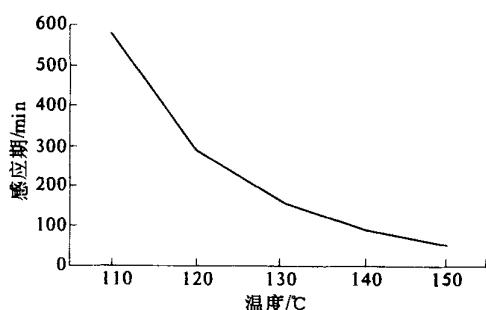


图 1 感应期与温度的关系

Fig. 1 Relationship between induction time and temperature

根据退化爆炸理论,推导出感应期 t 与温度 T 的关系为

$$t = Ae^{(E/RT)} \quad (13)$$

式中:活化能 E 在纯净硝酸铵时为 73.15 kJ/mol; A 为 10^{-7} .而当系统中含有不同杂质时, E 和 A 的数值有很大变化,需要实验测定.

2.3.2 杂质

大量和系统的实验表明,在上述温度范围内,对硝酸铵热分解影响显著的物质有四类:

(1) 使系统活化的物质.如作为自催化反应剂的硝酸和它的分解产物二氧化氮和水,以及可以与硝酸盐反应生成硝酸的物质^[6,7].

(2) 惰性物质.这类物质不影响系统热分解,一般不溶解于水,如硅石的不同变体(沙、硅藻土)、聚硅酸盐(高岭土、滑石、石棉、玻璃等)、硫酸钡、硫酸铝.

(3) 钝化物.当其在系统中大量存在时(含量为 30% ~ 50% 或更高),可以阻碍热分解反应.很多可溶于水的盐,如碱金属的硝酸盐、硫酸盐(硫酸铵)等属于这一类.这种物质的钝化作用很弱,其产生钝化作用的原因是与硝酸铵混合后形成混合晶体,或者发生某种程度的复分解反应.

(4) 稳定剂.在混合物中的含量很小时就可以阻止硝酸铵的自行分解.其主要作用机理为可以与硝酸和二氧化氮结合,从而使分解过程无法继续.许多金属氧化物,如镁、碱金属、锌、镉、铅、镍等的氧化物和铝的氢氧化物;碱金属、镁和其他金属的碳酸盐、尿素和卤化物(氯化钠、氯化钾和氯化铵)等,都属于这一类.

从对过程本质的了解和工程应用的角度出发,本文重点讨论几种常见的使系统活化的物质以及稳定剂的影响.

2.4 使系统活化的物质的影响

2.4.1 水分

硝酸铵临界相对湿度仅为 63.3%(20 °C),因此是吸湿性很强的盐.研究表明,纯净干燥的硝酸铵,即使加热到 300 °C 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,水对其他铵盐也同样有这样的作用.由表 1 可见,水分使系统热稳定性降低.在 120 °C 时,当水分质量含量从 0.1% 提高到 0.5% 时,感应期缩短了 50%,这种作用随着温度的提高而减弱.当水分含量超过 1.0% 以后,水对硝酸铵分解过程的催化作用不再明显.

表 1 水分对硝酸铵热稳定性的影响
Tab.1 Effect of misture on thermal stability
of ammonium nitrate

w(水分) / %	120 ℃	130 ℃
	感应期/min	感应期/min
<0.1	>300	>150
0.1~0.3	250	120
0.3~0.5	210	120
0.5~1.0	150	90
1.0~5.0	150	90

2.4.2 硝酸

表 2 是硝酸对分解反应感应期的影响情况. 由于硝酸可以按照式 (10) 进行反应并进一步引发分解, 当其加入量达到 1% 时, 130 ℃ 的感应期缩短了 3/4, 表现出非常明显的加快过程分解速度的作用.

表 2 硝酸对硝酸铵热稳定性的影响
Tal.2 Effect of nitric acid on thermal stability
of ammonium nitrate

温度/℃	w(硝酸) / %					min
	0	0.1	0.5	1.0	3.0	
100	—	—	—	∞	30	
110	—	—	∞	35	25	
120	∞	—	40	28	21	
130	80	—	30	20	15	
140	45	43	25	15	10	

2.4.3 硫酸和磷酸

能够与硝酸铵发生置换反应产生硝酸, 从而按照硝酸作用机理加速分解过程. 图 2 为 140 ℃ 时硫酸、磷酸以及硝酸对系统感应期的影响. 随着硫酸、磷酸的加入量增加, 感应期缩短. 与硝酸相同, 这种作用大致可分为三个阶段, 含量 0%~1%, 曲线斜率最大, 作用最明显; 含量 1%~4%, 单位含量对分解速度的影响率仅为第一阶段的 50%, 而此后继续增加含量, 已不再表现明显的加速作用.

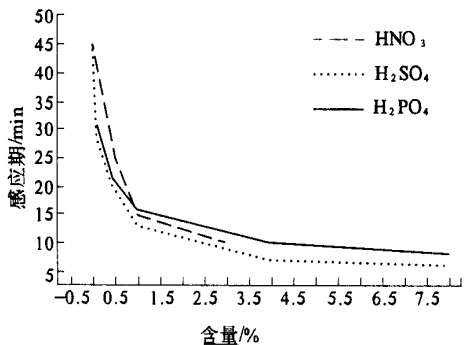


图 2 硝酸、硫酸和磷酸对硝酸铵热稳定性的影响
Fig.2 Effect of nitric acid, sulfuric acid and phosphate
acid on thermal stability of ammonium nitrate

2.5 稳定剂的影响

2.5.1 氧化锌

氧化锌可以与硝酸铵反应生成硝酸多氨锌, 同时与硝酸铵形成均匀相, 阻止系统按照式 (10) 引发分解. 其阻滞作用列于表 3. 加入量 0.5% 即可使感应期增加 3 倍, 而含量 3% 时, 130 ℃ 和 150 ℃ 条件下, 分解反应不再进行, 感应期均为无限长.

表 3 氧化锌、尿素对硝酸铵热稳定性影响

Tab. 3 Effect of zinc oxide and urea on thermal stability of ammonium nitrate min						
添加物	温度/℃	加入量 $w/\%$				
		0	0.5	1.0	3.0	
氧化锌	130	90	230~380	300~480	∞	
	150	33	110~130	260~320	∞	
氢氧化铝	130	90	240~400	200~380	∞	
	150	33	130~160	140~200	180~440	
尿素	130	90	120~150	∞	—	
	140	50	—	110~135	∞	

2.5.2 氢氧化铝

用氨使氢氧化铝在硝酸铵熔体中沉淀, 然后将熔体蒸发, 再将熔块破碎和干燥, 得到包有氢氧化铝的硝酸铵. 由于氢氧化铝是两性氢氧化物, 可与硝酸作用而抑制分解, 同时包裹在硝酸铵上的薄膜也限制了分解向系统深部扩展. 由表 3 可见, 其加入量和相应的稳定效果与氧化锌基本相当.

2.5.3 碳酸钙和氯化钾

碳酸钙和氯化钾与硝酸铵可以形成硝酸铵钙和硝酸铵钾, 从而大大增加硝酸铵的热稳定性(表 4). 当含量达到 15% 时, 在研究的温度范围内, 分解反应不再进行.

表 4 碳酸钙、氯化钾对硝酸铵热稳定性的影响

Табл. 4 Effect of calcium carbonate and potassium chloride on thermal stability of ammonium nitrate min									
添加物温度/℃		加入量 $w/\%$							
		0	3	5	10	15	20		
碳酸钙	130	90	180~400	300~420	∞	∞	∞		
	140	50	—	200~330	330~550	∞	∞		
	150	33	—	50~180	100~250	∞	∞		
氯化钾	130	90	110~440	260~600	∞	∞	∞		
	140	50	—	120~300	200~650	∞	∞		
	150	33	—	65~180	125~320	∞	∞		

2.5.4 尿素

尿素可以与二氧化氮激烈反应生成氮气和二氧化碳. 在 130 ℃ 时, 含量 1% 即可有效抑制分解反应. 实验表明, 尿素添加量仅 0.05%~0.1%, 就可以使硝酸铵达到很高的稳定度.

3 结论

(1) 温度低于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,甚至仅稍高于常温的情况下硝酸铵也会发生分解,尤其是在含有不同杂质的情况.

(2) 导致硝酸铵分解的最重要反应是所生成的硝酸的热分解,该反应在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时就可以明显进行.

(3) 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内,随着温度的提高,硝酸铵分解的感应期缩短.根据退化爆炸理论,感应期 t 与温度 T 的关系为 $t = Ae^{(E/RT)}$.

(4) 水分使系统热稳定性降低.在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,当水分含量从 0.1% 提高到 0.5% 时,感应期缩短了 50% ,这种作用随着温度的提高而减弱.

(5) 硝酸、硫酸和磷酸的存在都降低系统热稳定性.这种作用大致可分为三个阶段,含量为 $0\%\sim 1\%$ (质量分数),作用最明显;含量为 $1\%\sim 4\%$ (质量分数),单位含量对分解速度的影响率仅为第一阶段的 50% ,而此后继续增加含量,已不再表现明显的加速作用.

(6) 氧化锌阻止系统按照式 (10) 方式引发分解.质量分数为 3% 时,在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,硝酸铵分解反应已不再进行.

(7) 氢氧化铝的酸碱两性和包裹作用使其与氧化锌的稳定效果基本相当.

(8) 碳酸钙和氯化钾含量达到 15% 时,在研究的温度范围内,分解反应不再进行.

(9) 尿素是良好的硝酸铵稳定剂,在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,质量分数为 1% 时即可抑制分解反应.

参考文献:

- [1] 化肥工业大全编辑委员会.化肥工业大全[M].北京:化学工业出版社,1988.
- [2] 天津化工研究院.无机盐工业手册[M].第二版.北京:化学工业出版社,1994.
- [3] 《化工百科全书》编辑委员会.化工百科全书[M].北京:化学工业出版社,1991.
- [4] B.Ю. 罗兹曼.硝酸铵的稳定性[M].刘建勋,译.北京:化学工业出版社,1960.
- [5] B.M. 阿列夫斯基.硝酸铵工艺学[M].王令信,译.北京:化学工业出版社,1983.
- [6] 张杰.硝酸铵的吸湿性研究[J].火炸药学报,2001,(3):22~25.
- [7] 朱兆华,郭振龙.关于硝酸铵爆炸评价的探讨[J].中国安全科学学报,2000,10(2):70~71.

Study on Thermal Stability of Ammonium Nitrate

WANG Guang-long, XU Xiu-cheng

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Mechanism and influence factors on thermal decomposition of ammonium nitrate between $100\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ are studied. Effect of stabilizing agents and activator is emphatically analyzed. The thermal stability of system is reduced by activators such as mixture nitric acid, sulfuric acid and phosphoric acid. Compared with pure ammonium nitrate, when 0.5% (wt %) of the activator in the system, the induction time could be decreased by 50% . Adding 3% of zinc oxide or aluminum hydroxide, the decomposition reaction might be effectively inhibited. But for calcium carbonate or potassium chloride, to achieve the same effect needs 15% . Urea is a suitable stabilizing agent of ammonium nitrate. Decomposition at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ is stopped when there is 1% of urea in the system.

Key words: ammonium nitrate; thermal stability; decomposition