

文章编号: 1003-1480 (2014) 01-0025-04

影响硝酸胛镍起爆药质量的关键工艺

雷钊琴

(湖南神斧集团向红机械化工有限责任公司, 湖南 岳阳, 414100)

摘 要: 为提高硝酸胛镍起爆药的质量, 分析了影响硝酸胛镍药剂质量的原材料、加料方式、反应介质 pH 值、化合温度 4 大关键工艺, 从理论上说明了这些因素对硝酸胛镍药剂外观、结晶、流散性、起爆能力等质量的影响, 并提出了生产工艺中的控制措施。生产数据表明控制措施可使硝酸胛镍药剂质量保持稳定, 并满足工业 8 号雷管装配技术要求。

关键词: 起爆药; 硝酸胛镍; 工艺; 温度; 起爆能力

中图分类号: TQ560.6 文献标识码: B

The Key Process Influencing the Quality of Nickel Hydrazine Nitrate Primary Explosive

LEI Fang-qin

(Xianghong Mechanic Chemical Co., Ltd. of Hunan Shenfu Group, Yueyang, 414100)

Abstract: Aimed at the improvement of the quality of nickel hydrazine nitrate, key processes which influence the quality of nickel hydrazine nitrate were analyzed, such as raw material, feeding way, the pH of the reaction medium and compound temperature. The impact of the four key processes on the appearance, the crystallization, the free-flowing property and the initiating power of nickel hydrazine nitrate was also explained theoretically. At the same time, the controlling measures were put forward, which can make the quality of nickel hydrazine nitrate stable, and meet the technical requirements for No.8 detonator assembling in the production process.

Key words: Primary explosive; Nickel hydrazine nitrate; Process; Temperature; Initiating power

硝酸胛镍是硝酸三胛合镍(或者硝酸三胛镍)的简称, 缩写为 NHN, 化学式 $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{NO}_3)_2$ 。硝酸胛镍是由能够给出孤对电子的胛(N_2H_4)和具有接受孤对电子空位的镍离子按一定的组成和空间构型所形成的富氮络合物, 由于其分子内含有还原性、氧化性基团, 故具有燃烧和爆炸特性^[1]。硝酸胛镍起爆药作为工程雷管装药, 其优点有火焰感度好、机械感度较低、静电感度低、耐压性好, 且 NHN 药剂生产工艺简单、制造成本低、废水量少、不染色、易于处理、环保价值高, 具有良好的工业化应用前景。由于硝酸胛镍是一种络合物^[2], 其质量状态受工艺条件影响非

常大, 若生产过程控制不当, NHN 药剂易出现结晶细小、流散性差、起爆力不足等质量问题。本文通过多年的生产实践, 总结了生产工艺中影响硝酸胛镍起爆药质量关键因素及相应控制措施, 以满足工业 8 号雷管装配要求。

1 硝酸胛镍的反应原理与制造工艺

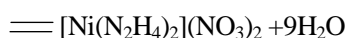
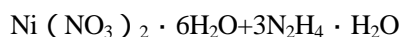
1.1 反应原理

硝酸胛镍是由能够给出孤对电子的胛(N_2H_4)和能够接受孤对电子空位的镍离子按一定的组成和空

收稿日期: 2013-11-14

作者简介: 雷钊琴(1977-), 女, 工程师, 从事火工品生产工艺研究。

间构型所成的化合物，这种化合物为络合物或配合物，胍为配体，镍离子为中心离子，其化学反应式为：



1.2 工艺流程

硝酸胍镍的制造工艺流程如图 1 所示。

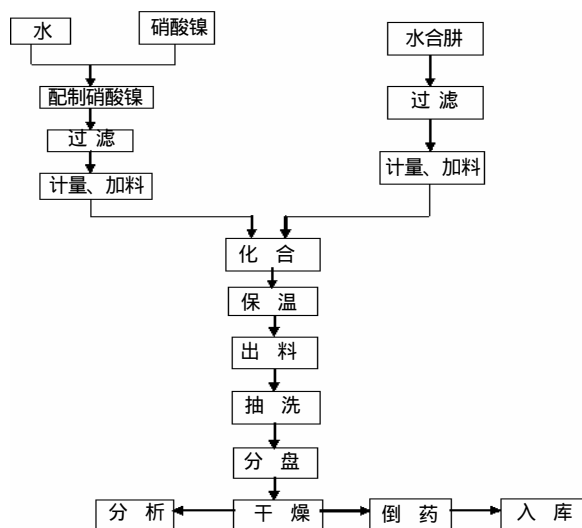


图 1 硝酸胍镍的制造工艺流程图

Fig.1 Process diagram of nickel hydrazine nitrate

2 影响硝酸胍镍起爆药质量的关键因素

由图 1 可知硝酸胍镍起爆药制造工艺简单，生产工艺流程与常规起爆药叠氮化铅、斯蒂酚酸铅基本一致。根据湖南某厂 12 年工业化生产 300 多吨硝酸胍镍，并装填近 15 亿发火雷管的经验，得出影响质量最关键的因素有原材料、加料方式、反应介质 pH 值、化合温度。

2.1 原材料

硝酸胍镍生产所用的主要原材料为硝酸镍、水合胍，控制好原材料纯度是关键。

水合胍通常采用高浓度工业级别即可满足生产要求，在此不做讨论。故硝酸镍的质量是影响药剂质量的关键因素。不同厂家、制备方法的硝酸镍在纯度、杂质含量方面存在一定差异。选用纯镍板制备的硝酸镍外观为墨绿色单斜系结晶 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，纯度可达 98.0% 以上，其它硫酸盐、氯化物、金属离子 Fe、

Zn、Cu 等杂质含量相对较少，生产的药剂质量纯度高，结晶密实、粒子粗大、流散性好、起爆能力大。因此硝酸镍材料质量应严格控制，并定点采购，从而利于药剂质量稳定。不同纯度的硝酸镍对药剂质量影响见表 1。

表 1 硝酸镍纯度对硝酸胍镍质量的影响

Tab.1 The impact of the purity of nickel nitrate on the quality of nickel hydrazine nitrate

序号	硝酸镍纯度/%	外观	得率/%	假比重/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	装填工业 8 号火雷管起爆威力试验	备注
1#	95.7	浅玫瑰红、结晶细小、不结实	85	0.78	装填 100 发，12 发半爆炸小孔，88 发合格。	4 个批次的药剂装配雷管条件一致，均采用工业 8 号火雷管结构。
2#	97.2	浅玫瑰红、结晶偏小、不结实	86	0.83	装填 100 发，1 发炸小孔，99 发合格	
3#	98.0	深玫瑰红、结晶密实、粗大	88	0.88	装填 100 发，合格	
4#	99.1	深玫瑰红、结晶密实、粗大	89	0.86	装填 100 发，合格	

通过表 1 可知，硝酸镍纯度对硝酸胍镍药剂性能影响至关重要。用纯度低于 98.0% 的硝酸镍生产 NHN 药剂颗粒结晶细小，假比重低、流散性差、起爆能力弱，装配工业 8 号火雷管，出现半爆炸小孔现象；纯度高于 98.0% 的硝酸镍生产的 NHN 药剂结晶密实、流散性好利于装填雷管，并且起爆能力大。

2.2 加料方式

根据无机反应基本理论，二价镍离子与 N_2H_4 、 NH_3 等物质间的络合反应速度非常快^[3]，其性能受工艺条件影响非常大。硝酸镍溶液 pH 值在 1~3 之间，呈酸性，水合胍溶液 pH 值在 10~12 之间，呈碱性，如采用常规单一加料方式：硝酸镍作为底液，滴加入水合胍溶液，则在药的生成过程中在聚晶内部混杂有硝酸镍，使产品酸性增加，影响药剂的起爆能力和长期贮存^[4]。为此，在制备中采用双管加料方式，即硝酸镍溶液和水合胍溶液对称滴加入反应釜，并采用计量泵，严格控制等当量加料，使两种反应料液保持在当量反应，以消除上述缺点；另一方面，双加料方式在反应介质中可以使 pH 值变化平稳，是保证产品均

一性的有利条件,从而得到高纯度、聚晶效果好、流散性好、起爆能力也相当高的硝酸胛镍。

同时,控制适当而均匀的加料速度十分重要,在一定搅拌强度下,加料速度太快,加入的原料液来不及分散于整个反应液中,易于在加料点附近产生局部过浓现象,从而使反应液内溶液的离子浓度(过饱和度)各处大小不同,得到大小不均的硝酸胛镍晶体,影响 NHN 药剂质量。

此外,两种料液的加料顺序同样重要,硝酸胛镍在酸性或中性且硝酸镍过量状态下化合,尽管药剂晶形粗大,但药剂的起爆能力却并不最好,所以加料时水合肼先加 2~3min,使反应介质处于弱碱性环境,再滴加硝酸镍,最后硝酸镍溶液先于水合肼 3~4min 加完,保证硝酸胛镍络合反应过程在弱碱性条件下进行。同时调整加料点位置,令加料点位置处于反应液流动线速度最大部位,以避免局部过浓现象,则可得结晶均匀、流散性好、起爆能力强的 NHN 药剂。

2.3 反应底液 pH 值

反应底液的酸碱度(pH 值)与生成晶体的形态及其质量关系密切。反应底液 pH 值对 NHN 起爆药晶体大小、均匀性、起爆能力及得率的影响较为显著。硝酸胛镍是由硝酸镍与水合肼在接近弱碱性环境下反应生成的络盐,若反应底液 pH 值小于 7,易发生络合剂酸效应,使得硝酸镍与水合肼的络合能力降低;若底液 pH 值大于 10,金属镍易水解成碱性羟络合物,使游离金属镍离子浓度降低,络合能力降低^[5],同样影响药剂纯度、得率等质量问题,所以应控制反应液 pH 值在 7~9 之间。且加料初期 10~15min 内

反应介质的 pH 值的控制非常关键,一旦控制不当,出现了不良结晶效果,就不可能在后续阶段得到改善。在反应最初阶段,若反应釜内 pH 值偏低,可以适当加快水合肼的加料流速或减慢硝酸镍的加料流速,若 pH 值偏高,同样可以改变两种料液的加料流速以调节反应釜内的 pH 值,控制反应在适当的酸碱度环境中进行,保证硝酸胛镍药剂的质量。

2.4 化合温度

由于硝酸胛镍的析晶与化合反应是同时进行的,因此结晶介质的温度取决于化合温度。通常结晶介质的温度升高,固液两相之间的界面张力降低,扩散系数增大,可以降低晶核生成速度并提高晶体成长速率,从而有利于获得大的晶体;另一方面,温度升高,微小晶体较大晶体具有更大的溶解度,当微小晶体与较大晶体同时存在于溶液中时,如果溶液对较大晶体是饱和的,对小晶体则未饱和,于是小晶体先溶解,然后在大晶体表面上重新析出,促进大晶体成长^[6],因此适当提高反应温度有利于获得大而均匀的晶体。在低于 60 化合反应温度下制备的硝酸胛镍颗粒呈粉状淡紫色结晶,流散性差、粉尘多,不利于装填雷管。为了得到均匀密实的玫瑰色球状聚晶硝酸胛镍,通常控制化合温度下限为 65 ;因水合肼料液是无色发烟液体,受热极易分解,得率降低,并产生异类杂质,影响药剂纯度,且温度过高不利于安全生产,所以化合温度上限控制在 75 ,在此温度范围内可获得深玫瑰球状聚晶、结晶密实、粒子粗大、流散性好、起爆能力大、得率高的硝酸胛镍药剂。不同化合温度对硝酸胛镍起爆药质量的影响见表 2。

表 2 化合温度对硝酸胛镍起爆药质量的影响

Tab.2 The impact of the compound temperature on the quality of nickel hydrazine nitrate primary explosive

序号	化合温度/°C	生产数量/批	硝酸胛镍外观	平均得率/%	平均假比重($g \cdot cm^{-3}$)	装填工业 8 号火雷管起爆威力试验	备注
1	55	6	浅玫瑰红、结晶细小	86	0.75	装填 2 000 发, 2 发炸小孔, 1 998 发合格。	
2	60	8	浅玫瑰红、结晶偏小、不结实	88	0.78	装填 2 000 发, 合格	
3	65	8	玫瑰红、结晶结实、粗大	90	0.85	装填 2 000 发, 合格	
4	75	10	深玫瑰红、结晶密实、粗大	89	0.89	装填 2 000 发, 合格	
5	80	6	深玫瑰红、结晶密实、粗大	82	0.92	装填 2 000 发, 合格	
6	85	6	深玫瑰红、结晶密实、粗大	75	0.95	装填 2 000 发, 1 发半爆炸小孔, 1 999 发合格	6 个状态的药剂装配雷管条件一致, 均采用工业 8 号火雷管结构。

通过表 2 数据,分析得出化合温度控制在 65 ~ 75 之间,可得到结晶密实、流散性好、得率高、起爆能力大等质量理想的硝酸胥镍起爆药。

3 结论

严格控制硝酸胥镍起爆药生产工艺条件,能获得质量可靠的硝酸胥镍药剂,满足工业 8 号火雷管装配技术要求。

(1) 控制硝酸镍原材料,采用纯镍板制备并定点采购,纯度在 98.0% 以上,则可稳定硝酸胥镍起爆药质量。

(2) 采取双管对称、等当量、匀速的加料方式,水合胥提前 2 ~ 3min 加料,最后硝酸镍提前 3 ~ 4min 加入完毕,控制好加料过程,可得到起爆能力大且性能稳定的硝酸胥镍药剂。

(3) 反应介质 pH 值控制在 7 ~ 9 之间,利于硝酸胥镍药剂质量的稳定。

(4) 化合温度控制在 65 ~ 75 之间,有利于得到外观深玫瑰红、结晶密实、流散性好、起爆能力大的硝酸胥镍起爆药。

参考文献:

- [1] 蒋荣光,刘自汤.起爆药[M].北京:兵器工业出版社,2005.
- [2] 成一,王卫国,李慧琴.火工药剂学[M].南京:南京理工大学,2003.
- [3] 朱顺官.硝酸胥镍制备技术总结报告[R].南京:南京理工大学,1998.
- [4] 三〇三教研室.起爆药[M].南京:华东工程学院,1975.
- [5] 劳允亮,黄浩川.起爆药学[M].北京:北京理工大学,1979.
- [6] 刘自汤,劳允亮.起爆药实验[M].北京:北京理工大学出版社,1995.

版权声明

为适应我国信息化建设,扩大本刊及作者知识信息交流渠道,本刊已授权北京万方数据股份有限公司、万方数据电子出版社、中国知网(中国学术期刊(光盘版)电子杂志社)和重庆维普等在其各自的系列数据库产品以网络、镜像、光盘、移动阅读等方式使用《火工品》期刊中全部元数据、文献数据以及版式设计。本刊作者文章著作权使用费由本刊以稿酬形式一次性给付。如作者不同意文章被收录,请在来稿时向本刊声明,本刊将作适当处理。

《火工品》编辑部