

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.06.010

# 糊精氮化铅球形化工艺参数的研究\*

许 勇<sup>①</sup> 王日强<sup>①</sup> 徐晓峰<sup>②</sup> 裴 刚<sup>①</sup>

①西安庆华民用爆破器材股份有限公司(陕西西安,710025)

②北京奥信化工科技发展有限公司(北京,100040)

[摘 要] 通过起爆药在有机玻璃管壳中压药上浮试验和流散性测定,发现球形糊精氮化铅中粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的含量增多,使药剂装药性能下降、流散性变差,压药容易上浮;频繁压爆、毫秒延期电雷管瞬爆是压药上浮所致。提出两项质量控制指标:药剂堆积密度  $\geq 2.00\ \text{g}/\text{cm}^3$ ;粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的质量分数  $\leq 20\%$ 。工艺参数:3% (质量分数) 氯化钠溶液加入 8% (质量分数) 硝酸铅溶液,水药质量比 30:1,工业酸性糊精质量分数(外加)5%,氯化钠溶液碱度 0.080%,化合温度  $60^\circ\text{C}$ 。保持一定的加料速度和搅拌强度,能稳定生产出满足雷管装配需求的起爆药。

[关键词] 糊精氮化铅;球形化;堆积密度;结晶尺寸;化合工艺

[分类号] TD235.2+2

## 引言

球形糊精氮化铅是在原糊精氮化铅的基础上,通过调整化合工艺,在糊精和辅助球化剂的作用下,制造出的一种球形结晶颗粒的叠氮化铅类起爆药<sup>[1]</sup>。该起爆药在湿态情况下可以实现汽车远程运输<sup>[2]</sup>,足见其性能稳定。药剂中叠氮化铅的质量分数达到 92%~95%,起爆力大,在国外广泛应用于工业雷管起爆药装药<sup>[3]</sup>。

在球形糊精氮化铅批量化生产过程中,常会遇到药剂装药性能不好、频繁压爆、毫秒延期电雷管瞬爆等问题。针对这些问题,提出控制药剂质量的两项指标,通过调整生产工艺中的多项工艺参数,改善药剂品质,实现球形糊精氮化铅在工业雷管中的推广应用。

## 1 对球形糊精氮化铅结晶颗粒尺寸的要求

### 1.1 不控制颗粒尺寸时的问题

球形糊精氮化铅如果含有过多粒径  $<45\ \mu\text{m}$  的结晶颗粒,不利于装填工业雷管,其中存在的问题主要有:

1) 装药工艺性不好。主要表现为装药均匀性不好,流散性差且易于结块,甚至阻塞装药器漏药孔,导致起爆药漏装。连续生产时,装药设备表面积聚的浮药多,给安全生产造成隐患<sup>[4]</sup>。

2) 压爆频繁发生。排除工装模具、设备、帽管尺寸、人员操作等可能存在的问题后<sup>[5]</sup>,发现每发加强帽表面残留的浮药量达到  $0.4\sim 1.2\ \text{mg}$ ,在压

爆发生前,加强帽表面浮药量可达到  $1.6\ \text{mg}$ 。而每发 D·S 共沉淀起爆药浮药量一般为  $0\sim 0.1\ \text{mg}$ 。

3) 毫秒延期电雷管发生瞬爆。某些段别的毫秒延期电雷管中延期索较短,在不装加强帽,装完起爆药直接填索压合后发现,部分毫秒延期电雷管与瞬发电雷管测时结果相同。

### 1.2 压药上浮现象

解剖存在瞬爆问题的电雷管,发现在铅索和管壳内壁之间,夹有少量的起爆药。为此,测量了起爆药在管壳中受压上浮的距离,试验装置见图 1。

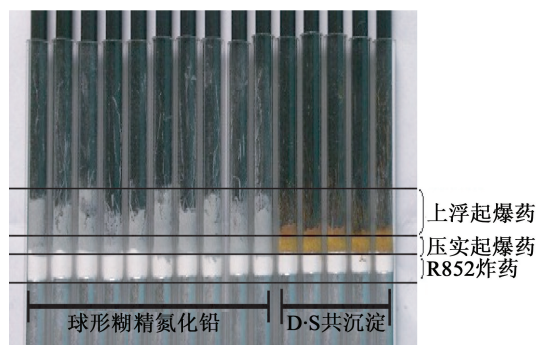


图 1 测量起爆药在管壳中受压上浮距离的试验装置

Fig. 1 Testing apparatus for measuring the floating distance by compression of initiating charge in shell

图 1 中,有机玻璃管装填炸药并点平,选择粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的质量分数为 40.2% 的球形糊精氮化铅和粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的质量分数为 2.4% 的 D·S 共沉淀起爆药,2 种起爆药堆积密度  $1.66\ \text{g}/$

\* 收稿日期:2015-04-29

作者简介:许勇(1970~),男,高级工程师,主要从事火工品和火工药剂的研究及应用。E-mail:qhmbxuyong@163.com

cm<sup>3</sup>,装药量 400 mg,不装加强帽,直接插入黑色平头金属冲子,15 MPa 压力压药。球形糊精氮化铅上浮高度平均值为 16 mm,D·S 共沉淀起爆药上浮高度平均值为 2 mm。

将球形糊精氮化铅过 325 目筛网(孔径 45 μm),筛上物的堆积密度达到 2.04 g/cm<sup>3</sup>,压药上浮高度平均值为 3 mm。

### 1.3 对不同堆积密度的药剂进行性能检测

选择 5 种堆积密度的球形糊精氮化铅,检测粒径 <45 μm 颗粒的质量分数,采用底面限定法测定药剂自然堆积锥体的锥高<sup>[4]</sup>,装填毫秒延期电雷管进行测时试验(表 1)。雷管测试发数 230。

由表 1 看出,药剂粒径 <45 μm 颗粒的质量分数随堆积密度升高而减少,锥高随粒径 <45 μm 颗粒的质量分数减少而降低,当粒径 <45 μm 颗粒的质量分数 <22.5% 时,不发生瞬爆现象。

### 1.4 提出药剂质量控制指标

球形糊精氮化铅属于多级颗粒混合粉体<sup>[6]</sup>。仅用堆积密度作为药剂质量控制指标,可能对粒径 <45 μm 颗粒质量分数的判断出现偏差,所以采用堆积密度 ≥2.00 g/cm<sup>3</sup> 和粒径 <45 μm 颗粒的质量分数 ≤20% 这两个指标共同控制药剂质量。

## 2 化合工艺对药剂结晶颗粒尺寸的影响

球形糊精氮化铅在显微镜下观察呈球形,解剖后晶面为辐射状,是一种十分完美的起爆药<sup>[7]</sup>。化合工艺中,要形成粒径较大且密实的球形颗粒,需要适当的反应条件和成长时间。采用把氯化钠溶液逐渐加入到硝酸铅溶液的方式生产球形颗粒,糊精品

种的选择及加入量、氯化钠和硝酸铅溶液的浓度、氯化钠溶液的碱度(溶液中氢氧化钠含量)、加料速度和加料方法、搅拌方式、化合温度等,都对结晶过程产生显著的影响<sup>[8]</sup>。

### 2.1 晶型控制剂的选择及加入量

生产球形糊精氮化铅使用的晶型控制剂主要有糊精和辅助球化剂。糊精的种类繁多,选择适当的糊精品种,尤为重要。实践表明,选择一致性较好的工业酸性糊精,是制造品质良好的球形糊精氮化铅的前提。将酸性糊精均匀分散于水中,在持续搅拌的情况下加热保温处理,能使酸性糊精完全溶解于水,降至常温也能保持溶液澄清。这样做有利于精确控制酸性糊精的加入量,实现自动加料。

酸性糊精的加入量为起爆药投料量的 2.5%、5.0%、7.5%(质量分数),用去离子水配制酸性糊精水溶液,然后加入到硝酸铅溶液,每种加入量试验 3 次,取平均值,试验结果见表 2。

由表 2 数据看出,随酸性糊精质量分数的增加,粒径 >125 μm 颗粒的质量分数明显增加,粒径 <45 μm 颗粒的质量分数减少,药剂的堆积密度也提高了;但是药剂纯度降低,使起爆能力下降,药剂吸湿性增加。一般情况下,选择酸性糊精的质量分数(外加)为 5%。

### 2.2 氯化钠和硝酸铅溶液浓度

生产球形糊精氮化铅,一般选择浓度较小的溶液进行化合。当使用质量分数 8% 的硝酸铅溶液作为底液,氯化钠溶液质量分数选择 3%、5%、7% 进行试验,加料速度随氯化钠溶液质量分数提高而减

表 1 不同堆积密度药剂的性能检测

Tab.1 Performance test of charges with different bulk densities

序号	堆积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	粒径 <45 μm 颗粒质量分数/%	锥高/mm	瞬爆发数
1 <sup>#</sup>	1.71	38.6	7.38	11
2 <sup>#</sup>	1.82	29.8	6.79	1
3 <sup>#</sup>	1.91	22.5	6.24	0
4 <sup>#</sup>	2.02	18.4	5.88	0
5 <sup>#</sup>	2.13	13.1	5.50	0

表 2 酸性糊精的质量分数对药剂结晶颗粒尺寸和纯度的影响

Tab.2 Influence on particle size and purity of charge crystal by additional amount of acidity dextrin

酸性糊精 质量分数(外加)/%	粒径 >125 μm 颗粒 质量分数/%	粒径 <45 μm 颗粒 质量分数/%	堆积密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	纯度/ %
2.5	0.8	13.2	2.17	95.14
5.0	5.4	11.4	2.34	94.06
7.5	9.9	10.0	2.41	91.71

慢,保持加料时间一致,每种浓度试验 3 次,取平均值,试验结果见表 3。

表 3 氮化钠溶液质量分数对药剂  
粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒质量分数的影响

Tab. 3 Influence of mass fraction of  
sodium nitrite solution on mass fraction  
of charge with grain size less than  $45\ \mu\text{m}$

氮化钠质量 分数/%	粒径 $<45\ \mu\text{m}$ 颗粒 质量分数/%	堆积密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
3	18.0	2.03
5	20.6	1.92
7	34.5	1.78

由表 3 数据看出,氮化钠溶液质量分数提高,药剂堆积密度逐渐下降,可以观察到药剂流散性变差,粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的质量分数增加。实际生产中,采用氮化钠溶液加入硝酸铅溶液,间歇式化合时,氮化钠溶液质量分数选择 3% 左右为宜。为保证药剂中粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的质量分数  $\leq 20\%$ ,两种原材料溶液浓度的控制,应满足化合完毕后母液中总水量与起爆药投料量的比值,也就是水药质量比达到 (30 ~ 35) : 1。

### 2.3 氮化钠溶液碱度

氮化钠溶液中需要添加一定量的氢氧化钠,促使结晶过程在弱碱性条件下进行。选择碱度为 0.070%、0.080%、0.090% 的氮化钠溶液进行试验,每种碱度试验 3 次,取平均值,试验结果见表 4。

表 4 氮化钠溶液碱度对药剂  
粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒质量分数的影响

Tab. 4 Influence of alkalinity of sodium  
nitrite solution on mass fraction of charge  
with grain size less than  $45\ \mu\text{m}$

氮化钠溶液 碱度/%	粒径 $<45\ \mu\text{m}$ 颗粒 质量分数/%	堆积密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	纯度/ %
0.070	17.5	2.08	94.06
0.080	12.9	2.21	92.89
0.090	24.6	1.89	91.10

由表 4 数据看出,氮化钠溶液碱度为 0.080% 时,药剂堆积密度最高,粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的质量分数也最低。实际生产中,氮化钠溶液碱度不宜过大,碱度过大会导致粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的质量分数继续增加,产生白皮现象,药剂纯度也会受到影响。具体的碱度调整范围一般随 2 种原材料溶液浓度和水药质量比的变化而定。

### 2.4 加料速度和加料方法

加料速度是指单位时间内加入化合器的氮化钠溶液体积。投料量和氮化钠溶液浓度一定的情况下,加料速度越快,加料时间就越短。选择加料速度为 0.64、0.72、0.80 L/min 进行试验,每种加料速度试验 3 次,取平均值,试验结果见表 5。

表 5 氮化钠溶液加料速度对药剂  
粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒质量分数的影响

Tab. 5 Influence of feeding speed of sodium  
nitrite solution on mass fraction of charge with  
grain size less than  $45\ \mu\text{m}$

氮化钠溶液加料 速度/( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	粒径 $<45\ \mu\text{m}$ 颗粒 质量分数/%	堆积密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
0.64	9.5	2.42
0.72	12.8	2.19
0.80	20.1	1.94

由表 5 数据看出,加料速度提高,药剂粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的质量分数增加,堆积密度降低。由于投料量受化合器体积等的限制,确定某一投料量后,加料速度不能过小,长时间的加料使生产效率降低,持续加热搅拌造成的水解作用对药剂纯度、减少粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的含量不利。

氮化钠溶液加入化合器的方法,可以选择单点加料、多点加料或者环形管加料,具体情况视化合器结构和搅拌装置而定。确定加料速度后,增加加料点时需注意加入化合器的总流量应保持不变。

选择质量分数 3% 的氮化钠溶液加料时,因为溶液浓度较小,2 种溶液交汇处的过饱和度不大,此时加料方法对药剂结晶颗粒尺寸影响较小,但是加料点的位置仍需准确控制。

### 2.5 搅拌方式

采用了小尺寸、下压搅拌叶、快速搅拌的方式和大尺寸、上浮搅拌叶、低速搅拌的方式,通过调整转速,找到满足要求的转速范围。现将 2 种搅拌方式批量化生产的药剂情况列于表 6。

由表 6 数据看出,小尺寸、快速搅拌能获得更多的粒径  $>125\ \mu\text{m}$  颗粒,但是同时也产生了更多粒径  $<45\ \mu\text{m}$  的颗粒。如果将这些小结晶通过物理方法除去,例如采用母液虹吸等方法,将悬浮在母液中的细小结晶连同母液及时移出,则药剂堆积密度能明显提高,粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的质量分数也降低了。

### 2.6 化合温度

球形糊精氮化铅的化合温度对药剂结晶颗粒中粒径  $<45\ \mu\text{m}$  颗粒的质量分数有明显影响。选择反



表 6 搅拌方式对药剂结晶颗粒尺寸的影响

Tab. 6 Influence of stirring method on grain sizes of charge

搅拌方式	粒径 > 125 μm 颗粒 质量分数/%	粒径 45 ~ 125 μm 颗粒 质量分数/%	粒径 < 45 μm 颗粒 质量分数/%	堆积密度/ (g · cm <sup>-3</sup> )
小叶片、快速搅拌	18.2	42.7	39.1	1.65
大叶片、低速搅拌	2.7	86.2	11.1	2.38

应温度为 60、65、70 ℃ 进行试验,每种化合温度试验 3 次,取平均值,试验结果见表 7。

表 7 化合温度对药剂结晶颗粒尺寸的影响

Tab. 7 Influence of chemical-combination temperature on grain sizes of charge

化合温度/ ℃	粒径 < 45 μm 颗粒 质量分数/%	堆积密度/ (g · cm <sup>-3</sup> )
60	12.5	2.20
65	14.1	2.09
70	21.1	1.98

由表 7 数据看出,随化合温度的升高,药剂粒径 < 45 μm 颗粒的质量分数增加,药剂堆积密度降低。从抽滤完毕的滤饼表面也能观察到,随化合温度的升高,药剂滤饼表面出现的白皮厚度明显增加。球形糊精氮化铅的化合温度一般选择 60 ℃。

2.7 批量化生产验证

采用氮化钠溶液加入硝酸铅溶液的间歇式化合工艺,批量化生产球形糊精氮化铅 4 400 kg,装填各类电雷管和导爆管雷管 3 600 万发,药剂装药性能良好,压爆率降低,瞬爆现象得到遏制,雷管性能稳定可靠。药剂结晶和外观见图 2 和图 3。

3 结论

1)球形糊精氮化铅中粒径 < 45 μm 颗粒的质量分数增多,使药剂装药性能下降、流散性变差,压药容易上浮。频繁压爆、毫秒延期电雷管瞬爆是药剂在管壳中压药上浮所致。

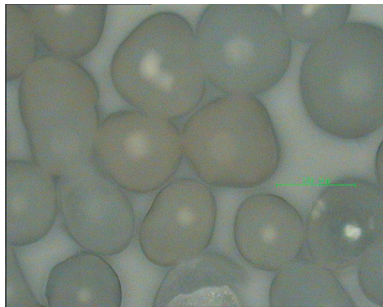


图 2 球形糊精氮化铅结晶颗粒

Fig. 2 Crystalline particle of spherical dextrin lead azide



图 3 球形糊精氮化铅药剂外观

Fig. 3 Appearance of spherical dextrin lead azide

2)采用 3% (质量分数) 氮化钠溶液加入 8% (质量分数) 硝酸铅溶液的化合工艺,水药质量比 30 : 1,工业酸性糊精质量分数 (外加) 5%,氮化钠溶液碱度 0.080%,保持一定的加料速度和搅拌强度,在 60℃ 时化合,能稳定生产出满足堆积密度 ≥ 2.00 g/cm<sup>3</sup>、粒径 < 45 μm 颗粒质量分数 ≤ 20% 的球形糊精氮化铅。

参 考 文 献

[1] 劳允亮,盛涤伦. 火工药剂学[M]. 北京:北京理工大学出版社,2011:95-96.

[2] 张英豪,曹文俊,田淑文. 几种起爆药的性能与应用探讨[J]. 火工品. 2008(3):23-25.

ZHANG Y H, CAO W J, TIAN S W. Discussion on the performance and application of several kinds of initiating charge [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2008(3):23-25.

[3] 田淑文. 工业雷管起爆药发展方向——球形叠氮化铅[J]. 国防技术基础, 2008(11):53-54.

TIAN S W. Development direction of initiating charge in industry detonator — spherical dextrin lead azide [J]. Technology Foundation of National Defense, 2008(11):53-54.

[4] 盛涤伦,徐厚宝,马凤娥. 起爆药流散性的研究[J]. 火工品, 2003(2):25-28.

SHENG D L, XU H B, MA F E. Study on the flowability of primary explosive [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2003(2):25-28.

[5] 张英豪,陈甜甜. GTG 起爆药压爆问题研究[J]. 爆破器材, 2007, 36(5):20-22.

ZHANG Y H, CHEN T T. Research on explosion pressed

- of GTG primary explosive[J]. Explosive Materials, 2007, 36(5): 20-22.
- [6] 吴成宝, 胡小芳, 段百涛. 粉体堆积密度的理论计算[J]. 中国粉体技术, 2009, 15(5): 76-81.
- WU C B, HU X F, DUAN B T. Theoretical calculation for packing density of powder[J]. China Powder Science and Technology, 2009, 15(5): 76-81.
- [7] 肖月华, 张海金. 新型起爆药的应用[J]. 爆破器材, 2003, 32(1): 24-27.
- XIAO Y H, ZHANG H J. New primary explosives[J]. Explosive Materials, 2003, 32(1): 24-27.
- [8] 张建国, 张同来, 杨利. 起爆药的结晶控制技术与单晶培养[J]. 火工品, 2001(1): 50-54.
- ZHANG J G, ZHANG T L, YANG L. Crystal control and single crystal culturing of the primary explosives[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2001(1): 50-54.

## Research on Technological Parameters of Spherical Dextrin Lead Azide

XU Yong<sup>①</sup>, WANG Riqiang<sup>①</sup>, XU Xiaofeng<sup>②</sup>, PEI Gang<sup>①</sup>

①Xi'an Qinghua Commercial Explosives Co., Ltd. (Shaanxi Xi'an, 710025)

②Beijing Auxin Chemical Technology Ltd. (Beijing, 100040)

[ABSTRACT] Through the charge-pressing floating test and fluxion property determination of initiating charge in organic glass shell, it is found that reduction of loading performance, bad fluxion property and easy floating of charge-pressing would occur with the increasing of mass fraction of particles with grain size less than  $45\mu\text{m}$  in spherical dextrin lead azide. It is also found that charge-pressing floating will be caused by frequently burst pressure and instantaneous-explosion of MS delay electric detonator. Two quantity control indexes were proposed including bulk density  $\geq 2.00\text{ g/cm}^3$ , and mass fraction of particles with grain size less than  $45\mu\text{m} \leq 20\%$ . Preparation process is as follows: 3% (mass fraction) sodium nitrite solution is added into 8% (mass fraction) lead nitrate solution, the mass ratio of water and charge is 30:1, additional amount of industry acidity dextrin is 5% (mass fraction), alkalinity of sodium nitride solution is 0.080%, and the certain feeding speed and stirring intensity are maintained at the temperature of  $60^\circ\text{C}$ . The manufactured initiating charge can meet the requirements of detonator assembly.

[KEY WORDS] dextrin lead azide; spherical; bulk density; crystal size; chemical combination

## 葛洲坝易普力湖南二化公司胶状乳化炸药 生产线技改项目通过试生产考核

葛洲坝易普力湖南二化公司年产 15 000 t 胶装乳化炸药生产线技改项目于 2015 年 8 月 14 日顺利通过试生产安全条件考核。会上,由湖南省国防科技工业局、石门县工信局及民爆行业的专家组成的专家组认真听取了二化公司关于技改项目建设情况的汇报,仔细阅读了相关资料,并实地查看了生产线现场。与会专家认为,该生产线技改项目顺利完成了土建施工、设备安装、调试、试运行等技术改造工程,具备试生产安全条件,符合带料试生产要求,一致同意二化公司年产 15 000 t 胶装乳化炸药生产线技术改造项目通过试生产安全条件考核。

(摘自《中国爆破器材行业工作简报》)