

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.05.008

LDNP 生产工艺改进对其电点火头性能的影响^{*}

付占达 张素平 孙晓妮 刘占阳
北京京煤化工有限公司(北京,102471)

[摘 要] 分析了点火头基药 2,4-二硝基苯酚铅(LDNP)的制备原理,结合制备 LDNP 的生产工艺,提出了一种改进的 LDNP 制备方法。该方法加料时,NaOH 后于 Pb(NO₃)₂ 加完,并且在后处理时利用冰醋酸将反应体系 pH 值调成中性。将采用改进方法制备的 LDNP 用来生产电点火头,经发火性能等测试,结果表明,该方法有利于提高电点火头机械强度、发火可靠性和一致性。

[关键词] 点火头;LDNP;发火;工艺改进

[分类号] TD235.2+2

引言

作为电雷管的重要组成部分,点火头本身的质量,如发火精度、可靠性、一致性以及机械强度等,直接关系着成品雷管质量性能的高低^[1]。2,4-二硝基苯酚铅(LDNP)作为一种点火药,其粒度小,与桥丝的接触面积大,并且具有较高的热丝感度,作为点火头基药已被国内部分厂家使用,并被进行了一些应用方面的研究^[2-3],但关于其制备原理方面的研究未见报道。目前,本公司用于生产点火头基药的 LDNP 产品较为黏稠,导致产品包覆大量挥发分,后期抽滤困难,并且混药时需额外添加冰醋酸进行解胶来解决出现的团块问题。因此,制成点火头经干燥炉干燥后,点火头内的挥发分蒸发会留有大量空腔,造成点火头机械强度低,且由于残留杂质的原因,严重影响了点火头的发火性能和一致性。为此,笔者查阅了公司 LDNP 生产操作规程,对其制备反应原理进行了分析,进而改进了 LDNP 的生产工艺,并对新工艺制备的电点火头进行了性能测试。试验结果表明,改进后的 LDNP 生产效率、产品纯度有了改善,点火头在机械强度和发火性能等方面都得到了很大提高。

1 LDNP 制备

1.1 反应原理

公司现行工艺采用 2,4-二硝基苯酚与 NaOH 的料液作为底液,然后将 Pb(NO₃)₂ 的水溶液逐量加入底液中,并在反应过程中加入 NaOH 进行共沉淀,析出产物。分析认为,LDNP 的制备可能按图 1 所示的反应过程进行。

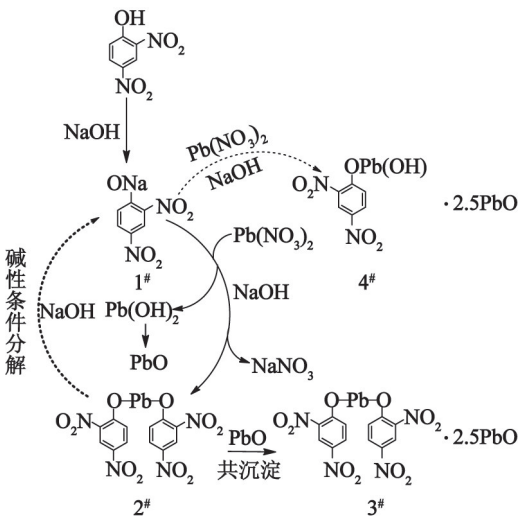


图 1 LDNP 制备原理

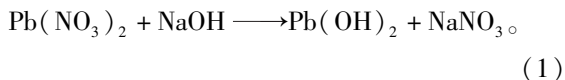
Fig. 1 Preparation principle of LDNP

按照生产工艺,在一定温度下,根据反应方程式严格按照化学计量投料,2,4-二硝基苯酚和 NaOH 反应生成酚钠(1[#])。然后在第一个时间段内将 Pb(NO₃)₂ 加入到酚钠水溶液底液中,得到化学计量的 5 mol 中性的化合物 {C₆H₃(NO₂)₂O}₂Pb(2[#])。然后在第二个相等时间段内将 Pb(NO₃)₂ 溶液与 NaOH 溶液加入到底液[其中含第一时间段剩余的 Pb(NO₃)₂]中,反应中生成的 PbO 通过一定比例与化合物 2[#] 结合形成共沉淀,得到目标产物 3[#]。

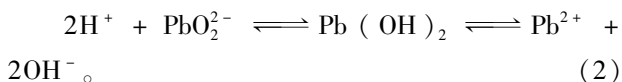
1.2 PbO 的由来与作用

经过分析,第二个时间段内加入的 Pb(NO₃)₂ 和 NaOH 会发生反应得到 Pb(OH)₂。如下面方程所示:

^{*} 收稿日期:2016-03-28
作者简介:付占达(1977-),男,博士,工程师,主要从事含能材料的研究。E-mail:fuzhanda@126.com



继而 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 在水溶液中发生电离^[4]:



溶液中的 OH^- 离子与 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 电离生成的 H^+ 结合生成水,促使平衡向左移动,生成更多的 PbO_2^{2-} ,而 PbO_2^{2-} 会与 Pb^{2+} 结合得到 $\text{PbO}^{[4]}$ 。



根据此工艺设计的投料量,理论上此步骤 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与 NaOH 反应得到 12.5 mol PbO ,随之与 5 mol $\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{O}\}_2\text{Pb}(2^\#)$ 通过共沉淀,析出化学计量的目标化合物 $\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{O}\}_2\text{Pb} \cdot 2.5\text{PbO}(3^\#)$ 。

1.3 LDNP 生产可能存在的问题和解决办法

存在的问题:

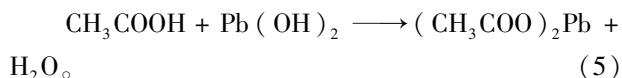
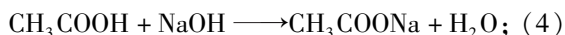
1) 如果 NaOH 的加入速度控制不精确,可能造成反应过程中部分时间段内碱过量,对产品质量造成影响。

2) 反应过程中可能会有 NaOH 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 残留在产品中,一是纳米级的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 不易抽滤;二是这些物质由于可能与产物苯环上的硝基产生氢键,使整个体系中分子互相连接,进而造成大量水分被包覆其中,结果导致不易烘干,药头松散。并且这些碱性残留物与现行混药工艺过程加入的冰醋酸发生反应,也可能使点火头药“发酵”,进而导致药头不结实。

解决的办法:

1) 保证加料的顺序和速度。

2) 反应结束后,添加一定量的冰醋酸,将反应体系 pH 值调成中性即可(注意添加的冰醋酸不能过量),这样既可减少冰醋酸与 PbO 的反应,又能除掉反应体系中残余的 NaOH 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$,消除掉杂质产生的氢键的影响,减少产物包覆水分的量。反应方程式如下:



反应产生的醋酸钠和醋酸铅会溶于水,后续洗涤、抽滤过程中可顺利去除。

实践表明,原工艺制备的 LDNP 体系黏稠,在洗涤、抽滤时非常困难,需操作一天时间,挥发分含量(质量分数)在 40% ~ 50% 之间。加入一定量冰醋酸,将溶液 pH 值调成中性,处理掉碱性杂质后,抽

滤洗涤变得非常容易,抽滤速度非常快,按照工艺要求后处理过程在 2 h 内能完成,产物挥发分小于 30%,这说明冰醋酸后处理确实起到了除掉杂质的效果。改进的工艺在提高产品纯度的同时,大大缩短了生产时间,很大程度上降低了员工的劳动强度。

2 改进的 LDNP 混药与性能测试试验

2.1 改进的 LDNP 混药效果与机械强度

混药时,原工艺在混预沾药和普通药时都要加入冰醋酸和大量醋酸丁酯。改进后的 LDNP 在混预沾药时不需加入冰醋酸,并且不需要添加醋酸丁酯稀释。混制普通药时,由于添加金属粉末或细粉状金属氧化物至硝化纤维素溶液中,会导致凝胶现象,滴加微量冰醋酸能起分散作用。改进后虽然仍需添加醋酸丁酯稀释,但添加量大大减少。

改进后,一方面减少了点火头加热干燥时冰醋酸对 LDNP 本身化学性质以及其他组分的影响,同时也降低了成本,减少了由于溶剂挥发造成的环境污染;另一方面由于挥发分降低,减少了挥发造成的药剂内部空腔,保证了药剂与桥丝的接触面积。这样得到的点火头与原工艺点火头相比机械强度明显增强。采用 2.5 kg 重物静压点火头,测试点火头各 30 发,结果原工艺点火头碎裂 28 发,试验点火头碎裂 7 发。

2.2 电点火头性能测试

为了研究 NaOH 的加料方式对 LDNP 产品纯度的影响,考察了 NaOH 先于 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加完和后于 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加完两种制备方式对 LDNP 性能的影响。

2.2.1 LDNP I[#]所制成的点火头发火性能

将制备的 LDNP I[#](NaOH 先加完,冰醋酸后处理)进行小样混药并沾药。其中混预沾药时,不用添加冰醋酸。混普通药时,需添加微量冰醋酸和少量醋酸丁酯。将其制备成点火头后按照 GB8031—2015^[5] 要求进行了发火性能测试。测试结果见表 1。

由表 1 可知,试验点火头的发火冲能和发火电流上、下限均比原工艺点火头高,且差值与偏差较原工艺点火头小,说明试验点火头较安全,发火一致性较好。试验点火头爆炸声音大,在套上硅胶套后,点火头都产生较长火焰。同时,进行了点火性能测试,测试了 200 发点火头装配成的瞬发电雷管,拒爆率为 0。

2.2.2 LDNP II[#]所制成的点火头性能

将制备的 LDNP II[#](NaOH 后加完,冰醋酸先处理)进行混药并沾药。其中混预沾药时,仍旧不用添加冰醋酸。混普通药时,需添加少量冰醋酸和少

表 1 点火头发火性能

Tab. 1 Ignition performances of electric fusehead

	发火冲能/(A ² ·ms)				发火电流/A			
	<i>K</i> _{0.01}	<i>K</i> _{99.99}	<i>K</i> ₅₀	<i>S</i>	<i>I</i> _{0.01}	<i>I</i> _{99.99}	<i>I</i> ₅₀	<i>S</i>
原工艺点火头	3.16	4.80	3.99	0.224	0.33	0.43	0.383	0.014
LDNP I [#] 所制点火头	3.49	4.63	4.06	0.155	0.39	0.47	0.390	0.021
LDNP II [#] 所制点火头	3.76	4.60	4.18	0.112	0.35	0.40	0.379	0.007

量醋酸丁酯。制备成点火头后进行了点火性能测试,测试 200 发点火头装配成的瞬发电雷管,拒爆率为 0。同时按照 GB8031—2015^[5] 要求进行发火性能测试,结果如表 1 所示。

结果表明:

1) 制备 LDNP 时,无论是采用 NaOH 先加完还是后加完的工艺,其后处理均采用添加冰醋酸去除杂质。NaOH 后加完制备 LDNP 得到的点火头在发火性能方面要优于 NaOH 先加完的。最大不发火电流要大于原工艺点火头,最小发火电流要小于原工艺点火头,并且电流最大与最小两者差值比原工艺点火头缩小了 1/2。发火电流的偏差要比原工艺点火头缩小了 1/2。这说明所制备点火头的精度比原工艺点火头有大幅度提高。

2) 冰醋酸后处理生产 LDNP,能大大降低其杂质含量,减少点火头内部空腔,加强了药剂本身与桥丝的直接接触,进而提高点火头的发火质量。

3 总结

1) 控制 NaOH 的加药顺序和速度,并且在反应结束后加入冰醋酸,进行杂质去除,来改进 LDNP 生产工艺,操作方法简单可行。经过改进的 LDNP 生产工艺,在劳动效率和强度上有了质的改变,大大缩短了抽滤时间,提高了生产效率。

2) 改进的 LDNP 产品移除了杂质,减少了包覆的挥发分,纯度有了很大改善。而且在混制预沾药

时不需要添加冰醋酸,降低了醋酸丁酯用量,减少了药头内部空腔,增加了桥丝与药剂的接触面积,显著提高了点火头发火的一致性和发火精度,并且在点火头机械强度方面也有了显著提高。

参 考 文 献

[1] 刘绍瑜. 新型电引火元件研究[D]. 淮南:安徽理工大学, 2013.

LIU S Y. The preliminary study of electric fuse head [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2013.

[2] 杨伟. 微晶体共沉淀点火药其电感度的改性研究[J]. 现代机械, 2006(5): 116-117.

YANG W. Study on the improvement of the inductance of the microcrystal-precipitating igniting explosive [J]. Modern Machinery, 2006(5): 116-117.

[3] 王文斌,王兴平,张阳. 一种用于电子雷管的电点火头的研究[J]. 爆破器材, 2016, 45(2): 43-45.

WANG W B, WANG X P, ZHANG Y. Research of a fuse head used for the electronic detonator[J]. Explosive Materials, 2016, 45(2): 43-45.

[4] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京:北京理工大学出版社, 1977: 190.

[5] 中华人民共和国工业和信息化部民爆器材标准化技术委员会. 工业电雷管:GB8031—2015[S]. 北京:中国标准出版社, 2015.

Process Improvement of LDNP and Its Influence on Performances of the Electric Fusehead

FU Zhanda, ZHANG Suping, SUN Xiaoni, LIU Zhanyang
Beijing Jingmei Chemical Industry Co., Ltd. (Beijing, 102471)

[ABSTRACT] Preparation principle of 2,4-dinitrophenol lead (LDNP) used as ignition charge of the fusehead was analyzed. Combined with the preparation of LDNP in the factory, an improved method to prepare LDNP was proposed. In this method, NaOH was added after the complete addition of Pb(NO₃)₂, and glacial acetic acid was used to adjust pH value in subsequent treatment. Test results show that mechanical strength, reliability and simultaneous of ignition of the electric fusehead made with LDNP by this method are all improved.

[KEYWORDS] fusehead; 2,4-dinitrophenol lead (LDNP); ignition; process improvement