

制定《硝酸羟胺水溶液》化工行业标准

编制说明

一、任务来源和简要编制过程

1. 任务来源

根据工业和信息化部办公厅发布的《关于印发 2022 年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2022]312 号），将于 2023 年完成《硝酸羟胺水溶液》化工行业标准的制定工作，项目编号：2022-1272T-HG。本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会归口。

2. 简要编制过程

a) 标准调研阶段

根据工信部 2022 年第三批行标制修订和外文版项目计划的通知 工信科函【2022】312 号《硝酸羟胺水溶液》（项目编号 2022-1272T-HG），于 2023 年底完成硝酸羟胺水溶液化工行业标准的修订工作。全国化学标准化技术委员会无机化工分会接到制定化工行业标准的任务后，首先向科研、生产和使用单位发函，进行调查并广泛征求制定标准的意见，确定起草小组。起草小组对调查情况进行汇总，并查阅国内外标准及相关技术资料，在此基础上编写了文献小结，提出知道标准的设想。

b) 标准工作方案会阶段

2023 年 3 月 12 日在昆明召开了制定标准的工作方案会，与会代表对标准项目的设置、项目的指标及标准涉及到的内容进行了认真仔细的讨论，拟定了标准制定的工作内容、试验方案以及工作进度，通过了文献小结。具体工作安排为：由中海油天津化工研究院根据企业的建议提供标准中各个检测项目的试验方案，由参加起草的各个生产企业根据中海油天津化工研究设计院提供的试验方案进行试验验证工作，同时参加起草的各生产企业提供产品的质量月报数据和试验累积数据。中海油天津化工研究设计院在各起草单位完成试验工作的基础上，对试验数据及试验方法进行分析整理，在此基础上提出标准的征求意见稿、编制说明。

c) 网上征求意见阶段

2023 年 6 月由中海油天津化工研究设计院有限公司负责将标准征求意见稿（草案）、编制说明（草案）发给委员和生产厂家征求意见，并在 www.trici.cn 网上公开征求意见。

二、制标目的意义

硝酸羟胺（Hydroxylamine Nitrate，简称 HAN）的分子式为 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$ ，熔点为 48°C ，低温下为白色针状结晶，其吸湿性较强，在空气中能迅速稀释而潮湿成液体，因此目前实际上大多是使用的是硝酸羟胺的水溶液，在常温下其饱和溶液中硝酸羟胺的质量分数为 95%。硝酸羟胺固体危险性归类为 1.1 类（爆炸性物质），危险性高，但其水溶液安定性好，可进行正常公路物流运输。硝酸羟胺是一种重要的化工产品，既可作为氧化剂使用又可作为还原剂使用，在军用与民用航天领域具有特殊的地位。

硝酸羟胺水溶液产品作为快速、高效的还原剂，现已广泛应用于铀、钚、钍类放射性元素的提取、核原料的处理以及核废料的再生等领域。HAN 同时又是一种富氧的化合物，可作为高能氧化剂使用，

用作液体发射药和绿色液体单元推进剂中的主体成分，具有能量高、分解稳定快速、燃烧完全无残留且排气清洁、发气量大、信号特征低及无毒等优点。同时以 HAN 为主要组分的 HAN 基液体发射药可用作汽车安全气囊的气体发生剂等，另外 HAN 还可用作制造多种工业用化学品、特种化学品以及医药用化学品的试剂等。

HAN 现已得到多方面的应用，但尚未建立相关产品标准。应用过程中发现其中的杂质组分，如游离酸、硝酸铵和金属离子杂质，特别是铜、铁等会对其安全和使用性能产生较大影响，急需制定相关产品标准，统一产品检测方法，严格控制硝酸羟胺水溶液中的杂质含量，规范其质量和相关技术要求，使其能安全可靠使用，填补这一重要产品标准的空白。同时，制定硝酸羟胺水溶液的产品标准，对于推动我国航天动力无毒化和拓展 HAN 的民用发展也具有十分重要的意义。

本项目属重点项目。硝酸羟胺水溶液应用于铀、钚、钍类放射性元素的提取、核原料的处理以及核废料的再生等领域，也是火箭推进剂无毒化发展的替代新材料，属于《战略性新兴产业分类（2018）》统计目录中“3.3 先进石化化工新材料—2662 专项化学用品”类产品。项目符合《2021 年工业和信息化标准工作要点》中的“3.加强产业基础标准制定中的化工新材料”标准研制的有关要求。

三、产品概况

- 1 产品名称：硝酸羟胺水溶液
- 2 分子式： $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$
- 3 相对分子质量：96.04（按 2022 年国际相对原子质量）
- 4 性质

硝酸羟胺（HAN）为白色针状晶体，熔点为 48°C ，在 100°C 分解。晶体具有强吸湿性，可与水以任意比例混合。HAN 晶体不稳定但水溶液却相当稳定，可制成质量分数 90% 以上的溶液。常用的液体火箭推进剂是质量分数为 87% 的 HAN 水溶液。

5 用途

HAN 基液体推进剂具有能量高、射程易调节及储存、后勤供应方便等优点。美国早已成功地将其用于液体火炮发射，我国 20 世纪 80 年代末开始将其作为火炮“新能源”。研究发现 HAN 基单组分推进系统能提供足够的比冲，满足卫星发射的要求，特别是在能量、存储密度、使用安全性和环境保护等方面显示了很大的优越性是一种很有前途的液体火箭推进剂。同时硝酸羟胺是一种重要的化工产品，既可作为氧化剂使用又可作为还原剂使用，在军用与民用航天领域具有特殊的地位。

6 生产方法

生产过程为阴阳离子交换过程。首先配制硫酸羟胺溶液，将其通入阳离子树脂柱中，将阳离子树脂柱上的阳离子交换为羟胺离子（ NH_3OH^+ ）。配制硝酸溶液，将其通入阳离子柱，用氢离子（ H^+ ）将阳离子树脂柱上的羟胺离子（ NH_3OH^+ ）交换下来，交换下来的羟胺离子（ NH_3OH^+ ）与溶液中的硝酸根离子（ NO_3^- ）结合生成硝酸羟胺，得到硝酸和硝酸羟胺的混合溶液。随后中和掉过量的硝酸，得到硝酸羟胺稀溶液产品。经过旋蒸浓缩，得到 70% 的 HAN 水溶液产品。

四、制标原则

- 1 积极采用国际和国外先进标准的原则；

- 2 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- 3 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4 符合用户的需要，保护消费者利益、促进对外贸易的原则；
- 5 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

五、国内外标准概况

没有搜索到相关 ISO 标准及先进的国外标准，国内仅有相关的兵器行业标准 WJ2641-2004《硝酸羟胺、三乙醇胺硝酸盐系列标准物质规范》，该标准为系列标准物质规范类标准，主要用于分析检测参照，与本项目涉及的单一产品质量标准在应用范围和主要技术指标要求上截然不同，因此标准间无交叉重复。本标准为首次制定，与其他现有标准、制定中的标准无冲突。

六、制定标准依据

1. 生产企业的实际生产情况
2. 用户要求
3. 相关标准
4. 国内生产厂质量月报
5. 编制过程的试验数据。

七、标准内容的确定

1. 指标的设定

我们根据方案会讨论确定了标准的指标及要求，具体如下：

项 目		指 标
硝酸羟胺w/%		70.0~75.0
硝酸铵w/% ≤		0.5
游离酸w/% ≤		0.3
颗粒物/(mg/kg) ≤		10
金属杂质/(μg/g) ≤	钠、钾、钙、镁含量	100
	铜、铁、钴含量	10

1.1 硝酸羟胺

硝酸羟胺水溶液是 HAN 推进剂（燃料）中最为关键的组分主体，其产品质量十分关键，本次制定标准根据生产企业和用户的需求，规定硝酸羟胺含量在 70.0%~75.0%之间。

1.2 硝酸铵

硝酸铵不利于推进剂（燃料）的温启动，影响反应安定性，应控制其含量，目前生产企业和用户要求硝酸铵含量不大于 0.5%，所以本次制定标准规定硝酸铵含量不大于 0.5%。

1.3 游离酸

酸含量过高会影响硝酸羟胺产品的分解，所以应控制其含量，目前生产企业和用户要求游离酸含量不大于 0.3%，所以本次制定标准规定游离酸含量不大于 0.3%。

1.4 钠、钾、钙、镁总量

钠、钾、钙、镁离子形成氧化物覆盖在催化剂表面，导致催化剂失活，所以应控制这些离子的含量，目前生产企业和用户要钾钙钠镁总含量不大于 100mg/kg，所以本次制定标准规定钠、钾、钙、镁总量不大于 100μg/g。

1.5 铜、铁、钴含量

硝酸羟胺水溶液用于水下推进剂用途时，铜、铁、钴离子对推进剂有催化分解作用，影响产品的稳定性，所以应严格控制铜、铁、钴离子的含量，目前生产企业和用户要铜、铁、钴总含量不大于 10μg/g，所以本次制定标准规定铜、铁、钴总量不大于 10μg/g。

1.6 颗粒物

由于硝酸羟胺主要用于推进剂（燃料）的配置，颗粒物过高会导致毛细管和阀门堵塞，所以需要控制硝酸羟胺水溶液的颗粒物指标，根据目前生产企业和用户的要求，本次制定标准规定颗粒物不大于 10mg/L。

2. 试验方法的设定

2.1 硝酸羟胺含量的测定

在硝酸羟胺溶液中加入稍过量的硫酸铁铵溶液和硫酸，硫酸铁铵分子中的三价铁离子还原成二价铁离子，生成的二价铁离子可用高锰酸钾标准溶液滴定，该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

2.2 硝酸铵含量的测定

HAN 溶液中硝酸铵含量的测定采用氨气敏离子选择电极法，其原理为：试样经硫酸分解，硝酸铵转变为硫酸铵，用氨气敏离子选择电极测定其电位，即可计算出样品中的硝酸铵的含量。该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

2.3 游离酸含量的测定

用氢氧化钠标准溶液滴定硝酸羟胺溶液可得溶液的总酸含量，总酸含量减去硝酸羟胺的含量即为游离酸（以硝酸计）含量。该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

2.4 金属离子含量的测定

采用电感耦合等离子体光谱仪测定金属离子，该方法目前应用十分广泛，具有可以一次性检测多个金属元素的含量的特点，而且目前业界也都是采用该方法检测金属离子，所以本次制定标准采用电感耦合等离子体法测定金属离子的含量。

2.5 颗粒物含量的测定

颗粒物的测定直接参考 GB/T 39297-2020《二硝酰胺铵水溶液》标准中颗粒物的测定方法，即采用过滤法，颗粒物残留在孔径为 2μm 的聚四氟乙烯过滤膜上，不溶于硝酸羟胺水溶液的固体的量。该方法是生产企业和用户均认可的方法，所以本次制定标准采用该方法。

八、检验规则

1 本标准采用型式检验和出厂检验。型式检验和出厂检验应符合下列规定：

a) 要求中规定的所有指标项目为型式检验项目，正常情况下每六个月至少进行一次型式检验。

有下列情况之一时，应进行型式检验：

——更新关键设备和生产工艺；
——主要原料有变化；
——停产又恢复生产；
——与上次型式检验有较大的差异；
——合同规定。

b) 要求中规定的硝酸羟胺含量、游离酸含量和金属杂质含量共 4 项指标为出厂检验项目，应逐批检验。

- 2 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产同等质量的产品为一批，每批产品不超过 500 kg。
- 3 按照 GB/T 6678 和 GB/T 6680 的规定确定采样单元数和液体采样设备。采样时可用玻璃制采样管或塑料采样管取样。采取具有代表性的试样，取样量不少于 500 mL。将所采的样品收集于清洁、干燥、避光的样品瓶中，密封。瓶上粘贴标签，注明：生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。应保证取样瓶周围不出现结晶，如果出现结晶，应在取样时采取保温措施避免结晶的出现。
- 4 检验的技术指标中有某项指标不符合技术要求时，应重新自两倍量的包装中取样进行复验。复验结果中即使有一项指标不符合本技术规范要求，则判断该批次产品为不合格品。
- 5 按 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合本标准。

九、标志、标签

硝酸羟胺水溶液包装桶上要有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、本标准编号、GB 190 所规定的“氧化性物质”标签、GB/T 191—2008 第 2 章规定的“怕晒”标志。

每批出厂的硝酸羟胺水溶液都应附有安全技术说明书及质量证明书。质量证明书内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本标准的证明、本标准编号。

十、包装、运输、贮存

1. 硝酸羟胺水溶液内包装为洁净的聚乙烯塑料桶或钛合金桶，并确保密封，外包装为带内衬的木箱或塑料包装箱，四周衬实并避免晃动。若需特殊包装，供需双方另行协商，每桶净含量为 10 kg、25 kg 等规格进行包装。
2. 硝酸羟胺水溶液不受运输方式限制，在运输过程中应装在带盖的交通工具内运输。不应与强氧化剂、
3. 硝酸羟胺水溶液应贮存于在避光、通风良好、远离火源、防静电、有水源且温度为 (5~50) °C 的库房内，防止受热和阳光暴晒。不应与强氧化剂、强还原剂、强酸、易燃易爆品混贮。

十一、标准属性

本标准为你推荐性化工行业标准。

十二、标准水平分析

本标准制定根据国内实际生产和使用情况进行，指标项目和要求设置合理，试验方法采用经典、通用的分析方法以及仪器分析方法，可操作性强，从而使测定结果更加稳定、精确、可靠，综上所述，本标准达到国内先进水平。

附件 1：指标参数和分析方法对比表

指标参数对比表

项目		指标	
		本次制定标准	Q/HWS069-2020
硝酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$) w%		70.0~75.0	75.0~80.0
游离酸 w% \leq		0.3	0.3
硝酸铵 (NH_4NO_3) w% \leq		0.5	0.5
颗粒物/ (mg/L) \leq		10	10
金属杂质	钠 (Na)、钾 (K)、钙 (Ca)、镁 (Mg) 含量/($\mu\text{g/g}$) \leq	100	100
	铜 (Cu)、铁 (Fe)、钴 (Co) 含量/($\mu\text{g/g}$) \leq	10	10

分析方法对比表

项目		指标	
		本次制定标准	Q/HWS069-2020
硝酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$) w%		高锰酸钾滴定法	高锰酸钾滴定法
游离酸 w%		酸碱滴定法	酸碱滴定法
硝酸铵 (NH_4NO_3) w%		氨气敏离子选择电极	氨气敏离子选择电极
颗粒物/ (mg/L)		过滤法	过滤法
金属杂质	钠 (Na)、钾 (K)、钙 (Ca)、镁 (Mg) 含量/($\mu\text{g/g}$)	电感耦合等离子体发射光谱法	电感耦合等离子体发射光谱法
	铜 (Cu)、铁 (Fe)、钴 (Co) 含量/($\mu\text{g/g}$)		

附件 2：企业质量数据

指标 月份	硝酸羟胺含 量, w%, 70.0-75.0	游离酸, w% , ≤0.3	硝酸铵, w% , ≤0.5	颗粒物, mg/L, ≤10	钠 (Na)、钾 (K)、 钙 (Ca)、镁 (Mg) 含量/(μg/g), ≤100	铜 (Cu)、铁 (Fe)、钴 (Co) 含量/(μg/g), ≤10
202204	71.90	0.11	0.17	4	36.7	3.7
202205	72.83	0.15	0.31	3	39.8	4.1
202206	73.60	0.19	0.16	2	31.7	5.4
202207	73.17	0.14	0.23	4	46.7	3.7
202208	71.14	0.21	0.20	3	37.8	4.4
202209	72.54	0.17	0.26	2	44.3	5.0
202210	73.36	0.17	0.19	4	31.1	3.6
202211	72.45	0.22	0.17	2	33.5	4.3
202212	72.48	0.14	0.21	3	35.2	2.7
202301	74.42	0.15	0.25	5	33.4	3.4
202302	72.21	0.12	0.19	3	47.5	3.5
202303	73.15	0.12	0.27	4	55.7	4.4

附件 3：平行性试验数据

序号	硝酸羟胺含量 w%	游离酸 w%	硝酸铵 w%	颗粒物 mg/L	钠(Na)、钾(K)、钙(Ca)、 镁(Mg)含量 μg/g	铜(Cu)、铁(Fe)、 钴(Co)含量 μg/g
1#	72.24	0.14	0.27	3	33.4	3.2
2#	72.22	0.16	0.29	3	32.7	3.2
3#	72.2	0.16	0.27	2	32.5	3.5
4#	72.27	0.15	0.27	4	32.5	3.6
5#	72.29	0.14	0.29	2	33.5	3.3
6#	72.27	0.14	0.28	4	32.6	3.3
7#	72.3	0.14	0.29	3	32	3.4
8#	72.4	0.15	0.28	3	33.7	3.6
平均值	72.27	0.15	0.28	3	32.9	3.4
RSD, %	0.084	6.01	3.31	-	1.82	4.85

附件 4：试验累计数据

批号	硝酸羟胺含量 w%,	游离酸 w%	硝酸铵 w%	颗粒物 mg/L	钠 (Na) 、钾 (K) 、钙 (Ca) 、镁 (Mg) 含量 µg/g	铜 (Cu) 、铁 (Fe) 、 钴 (Co) 含量 µg/g
20211208	74.16	0.24	0.17	4	32.5	5.2
20211210	72.92	0.08	0.21	3	48.4	4.3
20211211	70.17	0.26	0.18	2	42.6	5.1
20211216	71.9	0.12	0.24	3	53.4	3.5
20220112	74.35	0.27	0.15	4	29.3	3.6
20220125	71.19	0.13	0.22	1	27.3	4
20220218	71.94	0.11	0.14	2	38.9	2.7
20220221	72.27	0.15	0.28	3	32.9	3.4
20220223	71.03	0.03	0.19	2	17.6	3.4
20220304	71.92	0.05	0.27	4	54.9	5.1