

硝化棉包覆硝酸铵的工艺研究

董强 蒋若志 崔树民

(银光化学工业公司, 白银 730900)

董刚

(江苏理工大学, 镇江 212013)

摘要 提出了一种用硝化棉(NC)对硝酸铵(AN)表面进行包覆的新方法。对包覆工艺条件及影响包覆质量的因素进行了研究,取得了较佳的工艺条件。结果表明,产品包覆均匀,不易受潮结块,撞击感度有所下降。

关键词 包覆 硝化棉(NC) 硝酸铵(AN)

1 引言

硝铵炸药是目前主要的工业炸药之一,其原料来源丰富,成本低,化学安定性好,但其中的硝酸铵(AN)易吸潮结块,使其爆炸能量明显降低,甚至失去作用,因而在使用上受到一定限制。为解决上述问题,国内外对AN的处理进行了广泛研究,如加入有机化合物(如塑性硝化纤维素^[1],山梨糖醇四硝酸酯^[2],硬脂酸盐^[3]及水溶性丙烯酸型单体或半水溶性乙烯型单体的共聚物^[4])作为防潮剂;加入可溶性无机盐降低AN的吸潮性^[5,6];加入表面活性剂^[4]防止AN吸潮结块;采取双层包覆克服AN的晶变特性对包覆层的影响^[7]等。这些措施取得了一定效果。在对AN进行表面包覆处理时,也可有效地解决硝铵炸药的吸潮结块问题^[8]。本文提出了用硝化棉(NC)对AN进行表面包覆的新工艺,提出了较佳工艺条件,并对影响包覆质量的因素进行了探讨,较好地解决了硝铵炸药的吸潮结块问题,同时还降低了其撞击感度。

2 包覆材料选择

2.1 选择依据

选择包覆材料的依据是^[9]:能满足推进剂内弹道参数和燃烧特性;具有足够强度,以满足产品运输和存贮要求;包覆层之间及其与被包覆药之间要有良好的粘接强度,存贮时不开裂,不脱层,不脱落;推进剂组分与包覆层要有良好的化学相容性;包覆层要有较长的贮存寿命。

本实验选用NC作为AN的表面包覆材料。NC是单基发射药的主要成分,与AN表面具有良好的粘接性和化学相容性,是比较适宜的包覆材料。

包覆材料以乙醇-丙酮溶液作溶剂,乙醇用来对NC进行溶胀和稀释,丙酮用来对NC

进行充分溶解。这种溶剂沸点低、挥发性好、来源广泛,有利于药粒包覆的后期处理。

2.2 包覆材料规格

AN,工业品,过8目筛,颗粒均匀;NC,粉末状强棉,含氮量13.1%;丙酮,分析纯;乙醇,分析纯;十二烷基苯磺酸钠,化学纯。

丙酮和乙醇与NC形成NC本体胶。十二烷基苯磺酸钠作表面活性剂,以解决AN表面电性而导致局部未被包覆的问题;在NC本体胶中同样使用十二烷基苯磺酸钠作表面活性剂以改变NC本体胶与AN之间的表面张力,从而达到包覆均匀、紧密的效果。实验采用双层包覆,第一层包覆时,在NC本体胶中使用品红作染色剂;第二层包覆时,使用亚甲基蓝作染色剂,以便于后面分析包覆效果。

3 包覆工艺研究

3.1 三种包覆工艺的对比与选择

表面包覆工艺广泛地应用于发射药和火箭推进剂的钝感包覆技术中。目前常见的包覆工艺有流化床喷涂、喷涂工艺和转鼓工艺。三种表面包覆工艺的比较见表1。其中转鼓工艺目前比较成熟,该工艺适合各种尺寸的药粒,操作简单易行,工艺周期短,成本低,产品包覆均

表1 三种表面包覆工艺的比较^[10]

| 包 覆 工 艺 | 包 覆 材 料 | 药 粒 类 型 |
|---|---|---------|
| 流化床喷涂 | 羟基乙酸内酯 | 粒状药 |
| 火药挤压成型时喷涂 | 聚乙二醇和聚甲基聚乙基氰酸酯共聚物 | |
| 溶液用球磨机球磨 48h后转鼓包覆, 水洗,压空,干燥 ¹⁾ | 丙烯酸和丙烯酸酯共聚物; TiO ₂ ; Sb ₂ O ₃ ; 二苯基甲基磷酸酯 | 三基药 |

注:1) 溶剂为苯、甲苯等芳香族物质。

匀,颗粒间不粘结。因此,作者采用转鼓包覆工艺,其工艺流程见图1。

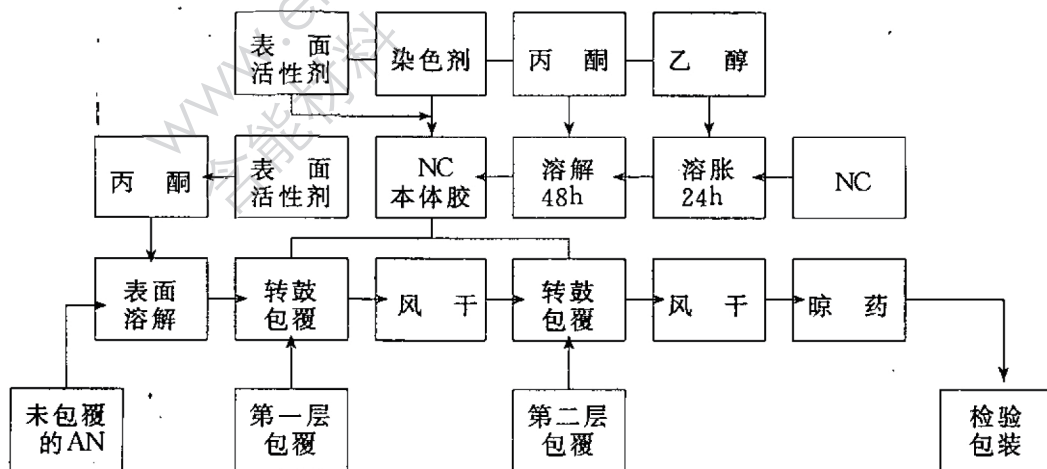


图1 包覆工艺流程

Fig.1 Technological process of coating

实验结果表明,这种方法不仅能防止AN吸潮结块,而且能降低AN的撞击感度,得到的产品包覆均匀,不易粘结,具有较高的实用价值。

3.2 较佳工艺条件的确定

在转鼓大小(鼓径为 100mm)和工艺流程确定的情况下,影响本实验产品包覆效果的工艺条件包括:NC 与溶剂的质量比、干态 NC 与 AN 的质量比、包覆温度以及 NC 本体胶的加入速度。

当其他条件相同时,分别考察了上述几种情况对 AN 包覆质量的影响,其结果见表 2~表 4,并由此分析确定了用 NC 包覆 AN 的较佳工艺条件,见表 5。

表 2 不同配比下的包覆效果

Table 2 Coated effects under different ratios of correlated substances

| 序号 | NC 与溶剂质量比 | 干态 NC 与 AN 质量比 | 撞击感度测试结果 ¹⁾ | 结块现象 |
|----|---|-----------------------------------|------------------------|------|
| | ($m_{\text{NC}}:m_{\text{乙醇}}:m_{\text{丙酮}}$) | ($m_{\text{NC}}:m_{\text{AN}}$) | 爆炸百分数/(%) | |
| 1 | 1:8:15 | 1:25 | 64 | 无 |
| 2 | 1:8:15 | 1:20 | 58 | 无 |
| 3 | 1:8:15 | 1:15 | 54 | 无 |
| 4 | 1:7:12 | 1:25 | 64 | 较轻 |
| 5 | 1:7:12 | 1:20 | 59 | 较轻 |
| 6 | 1:7:12 | 1:15 | 54 | 严重 |
| 7 | 1:7:10 | 1:25 | 54 | 严重 |
| 8 | 1:7:10 | 1:20 | 59 | 严重 |
| 9 | 1:7:10 | 1:15 | 54 | 严重 |

注:1) 所用 AN 均为同一批,质量 20~30mg,过 8 目筛。

表 3 不同温度下的包覆效果

Table 3 Coated effects under different temperatures

| 序号 | 包覆温度/(°C) | 结块现象 |
|----|-----------|------|
| 1 | 15 | 不结块 |
| 2 | 20 | 不结块 |
| 3 | 25 | 不结块 |
| 4 | 30 | 不结块 |
| 5 | 35 | 稍结块 |
| 6 | 40 | 结块 |
| 7 | 45 | 严重结块 |

表 4 NC 本体胶不同加入速度下的包覆效果

Table 4 Coated effects under different adding rates of NC

| 序号 | 本体胶加入速度 (ml/min) | 包 覆 效 果 |
|----|---------------------|------------------|
| 1 | 5 | 包覆好,致密、均匀,但包覆时间长 |
| 2 | 10 | 包覆较好 |
| 3 | 15 | 产品较潮,有结块,晾药过程麻烦 |
| 4 | 20 | 晾药过程中有结块产生 |

表 5 较佳包覆工艺条件

Table 5 Preferred technological conditions of coating

| 工 艺 条 件 | 较 佳 值 | 备 注 |
|---|--------|--|
| $m_{\text{NC}}:m_{\text{乙醇}}:m_{\text{丙酮}}$ | 1:8:15 | 表面活性剂与该层 NC 质量比为 1:10,染色剂品红和亚甲基蓝的添加量均为 0.3%(质量比) |
| $m_{\text{NC}}:m_{\text{AN}}$ | 1:15 | |
| 包覆温度/(°C) | 30 | |
| NC 本体胶加入速度/(ml/min) | 10 | |

4 产品检测

对在较佳工艺条件(表5)下包覆的产品进行了包覆质量检测和撞击感度检测。前者检测包覆的均匀性、吸潮结块性及晶变特性;后者检测产品的钝感效果。

4.1 包覆工艺质量检测

将包覆前的 AN 与包覆后的 AN 放置于温度为 24℃,相对湿度为 92% 的潮湿环境中,两者的比较见表 6。由表可看出,包覆后的 AN 药粒,其抗潮能力得到明显提高。

为观察包覆后产品的晶变特性,将包覆前的 AN 和包覆后的 AN 置于偏光显微镜下观察,用精密熔点测定仪测量其熔点。发现包覆前的 AN 在熔化后冷却的过程中,有晶变现象出现;包覆后的 AN 在同样条件下,虽有晶变现象出现,但不明显,其表面的两层 NC 薄膜均未受到损伤。将包覆后的 AN 置于沸水中,再冷却到室温时,药粒没有溶解。以上现象表明,AN 的包覆效果较好,没有由于温度变化引起晶变,以致引起体积变化而使表面 NC 薄膜破裂。

表 6 AN 包覆前后的性能对比
Table 6 AN properties before and after being coated

| 放置时间 (h) | AN 性能 | |
|-------------|-----------------|--------------------------|
| | 包 覆 前 | 包 覆 后 |
| 48 | 药粒严重受潮 | 药粒包覆均匀,产品外观较好,无粘结结块和受潮现象 |
| 70 | 出现粘结现象, 不易分离 | 轻微受潮,经摇动后,药粒自行散开,无粘结现象 |

4.2 产品撞击感度检测

为检测包覆后 AN 的钝感效果,使用撞击感度法对包覆前后的同一批(过 8 目筛)AN 的撞击感度进行了对比测试。试验使用立式落锤仪,落锤高度为 50cm,锤重为 10kg,其撞击感度的结果见表 7。

表 7 的结果表明,在 25 次测试中,包覆前 AN 的爆炸百分数为 84%,而包覆后 AN 的爆炸百分数为 52%,这说明 AN 包覆了一层 NC 薄膜后,其撞击感度有所下降。

5 讨 论

5.1 配比的影响

由表 2 可知,NC 与溶剂的质量比、干态 NC 与 AN 的质量比,对产品的包覆效果影响较大。溶剂越多(即 NC 本体胶越稀),越有利于 AN 的表面包覆,得到的产品越均匀,越不易粘结,但过稀的 NC 本体胶也会使溶剂挥发较大,造成浪费,且包覆时间也会延长;溶剂越少(即 NC 本体胶越稠),越不能对 AN 进行充分包覆,因包覆材料粘度较大,也会造成药粒之间严重的粘结现象。总之,溶剂量大,有利于 AN 的包覆。表 2 的结果还表明,使用的 NC 包覆材料用量越多,对 AN 的钝感效果越好,可见 NC 本身具有降感作用。

表 7 同一批 AN 包覆前后的撞击敏感度对比

Table 7 Impact sensitivities of AN before and after being coated

| 序号 | 包覆前 | | 包覆后 | | 序号 | 包覆前 | | 包覆后 | |
|----|---------|------------------|---------|------------------|----|---------|------------------|---------|------------------|
| | 质量/(mg) | 结果 ¹⁾ | 质量/(mg) | 结果 ¹⁾ | | 质量/(mg) | 结果 ¹⁾ | 质量/(mg) | 结果 ¹⁾ |
| 1 | 30.14 | ✓ | 28.46 | ✓ | 14 | 26.38 | × | 28.41 | ✓ |
| 2 | 29.83 | ✓ | 35.37 | ✓ | 15 | 29.81 | ✓ | 29.39 | ✓ |
| 3 | 27.62 | ✓ | 23.37 | × | 16 | 30.34 | ✓ | 24.74 | × |
| 4 | 22.51 | ✓ | 25.55 | × | 17 | 33.31 | ✓ | 25.38 | ✓ |
| 5 | 32.10 | ✓ | 23.59 | ✓ | 18 | 20.30 | × | 27.34 | ✓ |
| 6 | 17.62 | × | 24.67 | × | 19 | 22.51 | × | 28.62 | ✓ |
| 7 | 24.87 | ✓ | 28.26 | ✓ | 20 | 27.74 | ✓ | 22.14 | × |
| 8 | 22.60 | ✓ | 34.19 | × | 21 | 28.48 | ✓ | 23.61 | ✓ |
| 9 | 25.31 | ✓ | 24.74 | × | 22 | 28.40 | ✓ | 29.38 | × |
| 10 | 24.41 | ✓ | 25.38 | ✓ | 23 | 23.61 | ✓ | 30.51 | × |
| 11 | 23.37 | ✓ | 30.61 | × | 24 | 29.52 | ✓ | 22.34 | ✓ |
| 12 | 25.35 | ✓ | 24.34 | × | 25 | 32.33 | ✓ | 27.67 | × |
| 13 | 24.34 | ✓ | 27.77 | ✓ | | | | | |

注: 1) ✓——撞击后爆炸; ×——撞击后未爆炸。

5.2 包覆温度的影响

包覆温度对产品质量的影响是通过控制溶剂挥发速度而体现出来的。在包覆过程中,乙醇和丙酮的挥发使转鼓温度下降,而温度下降又会抑制乙醇和丙酮的挥发,使整个包覆时间延长。温度过高,则会使乙醇和丙酮挥发过快,往往使得 AN 尚未包覆完全,溶剂便完全挥发,造成药粒之间粘结,并导致包覆不均匀和板结现象出现。实验表明,一般包覆温度应高出环境温度 5~10℃,这样最适宜转鼓包覆过程。本实验较佳的包覆温度为 30℃,见表 3。

5.3 NC 本体胶加入速度的影响

NC 本体胶加入速度也是影响产品包覆质量的重要因素。NC 本体胶加入太慢,虽然产品表面质量好,但包覆时间长;NC 本体胶加入太快,溶剂来不及挥发,易造成产品结块。因此综合考虑,本实验 NC 本体胶较佳的加入速度为 10ml/min 左右,见表 4。

5.4 其它因素的影响

转鼓转速对产品的包覆质量也有较大影响。转鼓转速太快,由于离心力的作用,会使 AN 附于鼓壁上随转鼓一起转动,从而达不到包覆效果;转鼓转速太慢,不易达到均匀包覆的目的,药粒之间容易发生粘结而产生板结现象。本实验控制包覆过程的转鼓转速为 40r/min,控制风干过程的转鼓转速为 60r/min,这两个转速均符合本包覆工艺要求。

晶变可以造成晶体体积的变化,包覆后的 AN 体积会随温度升高而膨胀,这对包覆有一定损伤,甚至使包覆层破裂,为解决这一问题,本实验采用了双层包覆工艺。

6 结 论

6.1 提出了一种用 NC 和乙醇-丙酮溶剂组成的 NC 本体胶包覆 AN 的新方法。用该方法包覆得到的产品表面包覆均匀,耐脱粘性好,基本无结块现象,因而提高了 AN 的抗结块

的能力,包覆后的 AN 的撞击感度也有所下降。

6.2 研究了影响产品包覆质量的工艺条件,指出包覆材料和被包覆药的配比、包覆温度以及 NC 本体胶的加入速度等是影响包覆质量的重要因素,在此基础上得出了用 NC 包覆 AN 的较佳工艺条件。

致谢:本实验得到了华北工学院吴晓青副教授的热情帮助和指导,在此谨表谢意。

参 考 文 献

- 1 法国专利 1 075 474,1954.
- 2 英国专利 924 239,1963.
- 3 西德专利 1 112 935,1960.
- 4 陈天云. 硝酸铵表面特性及其应用研究:[硕士研究论文]. 南京理工大学,1992.
- 5 Smetana A F, Casterina T C. AD 751 129,1972.
- 6 卢华,万山红. 硝酸铵炸药. 北京:国防工业出版社,1972.
- 7 Алефский В М. 硝酸铵工艺学. 北京:化学工业出版社,1983.
- 8 Urbanski T(波). 火炸药的化学与工艺学(第 II 卷). 牛秉彝,陈绍亮译. 北京:国防工业出版社,1976.
- 9 黄裕龙,孙国祥. 某导弹推进剂复合包覆层的作用机理. 火炸药,1993(2): 31~33
- 10 张继烈,应三九. 发射药表面处理技术. 兵工学报(火化工分册),1994(1): 30~32

A STUDY ON COATING TECHNOLOGY OF AMMONIUM NITRATE WITH NITROCELLULOSE

Dong Qiang Jiang Ruozhi Cui Shumin

(*Yinguang Chemicals Complex, Baiyin 730900*)

Dong Gang

(*Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212013*)

ABSTRACT A new method of coating ammonium nitrate (AN) by nitrocellulose (NC) is presented. Based on the investigation of coating conditions and the factors influencing on the coating quality, a preferred technological condition is worked out. Experimental results indicate that the evenly coated product is good in quality, less susceptible to humidity and caking, and the impact sensitivity is somewhat decreased as well.

KEYWORDS ammonium nitrate, coating, nitrocellulose.



作者简介 董强 (Dong Qiang), 男, 24 岁, 1995 年毕业于华北工学院化学合成专业。