

文章编号:1006-9941(2005)04-0242-04

报废“双迫”药改制射钉弹用球扁药新工艺研究

蔺向阳¹, 潘仁明¹, 程向前¹, 薛耀辉¹, 袁志峰²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:为了解决“双迫”型废火药的处理和再利用问题,提出了一种制备射钉弹用球扁型发射药的新工艺。工艺过程包括:将经过粉碎的原料药粒分散到含有分散剂的水溶液中,加入适量的乙酸乙酯溶剂使药粒表层溶胀,在搅拌剪切力和界面张力的作用下,药粒的表面发生球形化转变,再经过洗涤、分级和烘干等处理,得到表面光滑的球扁药。研究得到的适宜工艺条件为:溶剂比 $1.0 \sim 2.0 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$,用水量为药粒的6.0倍,分散剂用量为水量的 $1.0\% \sim 2.0\%$,搅拌速率 $500 \sim 600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (线速度 $4.0 \sim 5.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$),溶胀温度和时间分别为 $65 \sim 68 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 30 min 。成品球扁药的堆积密度由 $0.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 提高到 $0.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,流出时间由 7.5 s 下降到 4.0 s 以下。在射钉枪上进行测试,其主要弹道性能达到PATMI标准的规定指标。

关键词:材料学;球扁药;废“双迫”药;射钉弹;新工艺

中图分类号:TJ55;TQ562

文献标识码:A

1 引言

报废“双迫”型发射药来源于生产过程中的不良品、装填该类发射药的废弹药及库房中过期的退役药。文献[1]的研究结果表明,虽然报废“双迫”药综合性能略有下降,但能量几乎没有变化,其中大部分药的安定性仍然处于良好状态,具备再利用潜力。

目前,国内外所用的射钉枪发射药大多为双基型发射药,其能量接近于“双迫”药,药粒形状主要为球形和球扁形。因此,如将“双迫”型废药改制成球形或球扁形药粒,有望达到射钉枪药的使用要求,特别是能量要求。

国外尚无双基废药改制射钉枪药的研究报道,国内则开展过将“双迫”型废药转化为球形药或球扁形药的研究^[2,3],其方法是将“双迫”药在制备球形药的反应釜中溶解,采用传统内溶法转化为球形药或球扁形药。但由于内溶法工艺生产周期较长,水和溶剂的用量大,生产效率相对较低,因此成品药的综合成本仍然较高。

本研究旨在探索一种新的双基球扁药成型工艺方法,即先将“双迫”型废药粉碎到一定的粒度范围,然后在水溶液中进行球形化处理,提高其堆积密度和流

散性以满足射钉弹要求,同时提高生产效率,降低综合成本。

2 工艺原理

传统的球形药制备工艺可分为内溶法工艺和外溶法工艺^[3-6]。内溶法是先将发射药原料悬浮于水介质中,再加入适当的和适量的溶剂,在加热和搅拌条件下,物料被溶解成具有一定粘度的高分子溶液,在搅拌剪切力和界面张力的作用下形成细小的球形液滴,然后经过驱溶、脱水、分离等过程得到球形药或球扁药;外溶法工艺则是将预先溶解好的漆状火药溶胶或预塑化后的含有溶剂的双基药粒加入到含有分散剂的水溶液中进行成球,后处理过程与内溶法工艺相同。内溶法工艺适合于制备粒度范围在 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的球形药,但这种工艺的缺点是水和溶剂的用量较大,一般为药粒质量的 $10 \sim 20$ 倍;外溶法工艺主要适用于制备粒度相对较大的球形药或球扁药。目前采用的外溶法成球工艺大多需要经过机械造粒等工序,工序多,生产周期长,综合成本较高。

本研究采用的工艺与传统的成球工艺区别是,先将由机械粉碎后的不含挥发性溶剂的废“双迫”药粒直接加入到含有分散剂和少量溶剂的水溶液中,在一定的搅拌速度和温度下,使药粒表层发生溶胀或部分溶解,然后在界面张力和搅拌作用下,使其由不规则形状逐步向球形转变,再升温驱除溶剂得到内部密实、表面光滑的球扁形药粒。

收稿日期:2005-02-28;修回日期:2005-04-21

作者简介:蔺向阳(1969-),男,高级工程师,工学硕士,主要从事火药新工艺研究。

通讯联系人:潘仁明 e-mail: panrenming@163.com

3 实验部分

3.1 实验器材

实验装置主要由常规的带冷凝器的三口玻璃反应瓶、501型超级恒温水浴和JJ-1型调速搅拌器组成。

实验用材料包括报废“双迫”药粉(粒度40~100目)、乙酸乙酯(化学纯)、分散剂(化学纯)和无水硫酸钠(化学纯)。

3.2 工艺过程

先将水注入到反应瓶中,加入分散剂,然后启动搅拌器;升温使分散剂溶解,再往瓶中加入定量的溶剂,调节体系温度至50~68℃,加入预先称量好的双基药粒,溶胀处理30~90min;加入脱水剂,脱水处理10~60min后开始抽真空驱溶;控制驱溶速度,保证驱溶在60~180min内完成,在驱溶过程中逐渐升温,直到温度达到85℃并保持10min;停止搅拌,将药粒分离出来,进行筛分、清洗及烘干等处理。

4 实验结果及讨论

4.1 球扁药关键性能表征方法

射钉枪对发射药的要求,除能量和安定性外,关键的性能指标是发射药的堆积密度和流散性。堆积密度与药粒的真密度、形状、粒度及粒度分布有关,而流散性对枪弹装药速度、装药量的均匀性和成品性能影响很大。本文采用的球扁药堆积密度、流散性测定方法和条件如下:

(1) 堆积密度($\rho_b, \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)测定

室温下,用天平准确称取60.0g成品药,在离量筒口2cm处用漏斗将药粒自由流入100ml的量筒中,读出药粒占据体积(V_1),由式 $60.0/V_1$ 计算堆积密度。

(2) 流散性测定

球扁药的流散性用流出时间(t_1)来表征,测定方法和条件参照标准“GB15060-2002磷酸铵盐干粉灭火剂”中流动性的测试方法进行。流出时间越短,流散性越好。

4.2 主要工艺条件对球形化效果的影响规律

4.2.1 溶剂比

溶剂比是指溶剂的体积与双迫药粉的质量之比。溶剂比对药粒球形化效果影响最大。溶剂将药粒溶胀,药粒表层处于粘流态,从而使药粒形变成为可能。

溶剂的相对用量决定了药粒表层高分子的状态,决定了药粒的形变能力。采用不同的溶剂比进行对比成球实验,结果如图1所示。

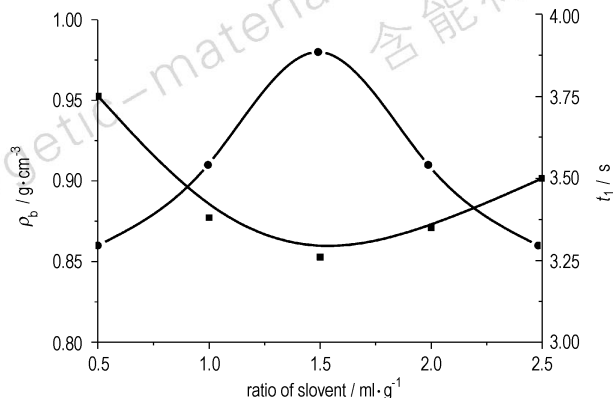


图1 溶剂比对堆积密度和流散性能的影响

Fig. 1 Effect of ratio of solvent volume to propellant powder quality on bulk density and flowing ability of the propellant

由图1可知,当溶剂比由0.5增加到2.5时,成品球形药的堆积密度在0.85~0.95g·cm⁻³间变化,流出时间在3.25~3.90s范围内变化。当溶剂比在1.5附近时,堆积密度相对较高,流散性也相对较好。因此,合适的溶剂比范围为1.0~2.0。当溶剂加入过量时,药粒将会彻底溶解,形成溶胶液;溶剂用量过少时,药粒表层不能充分溶胀,形变困难,甚至不能发生形变,从而达不到球形化的目的。

4.2.2 用水量

水在球形化处理过程中充当分散介质,用水量是指体系中水的体积与药粒质量之比,用水量的大小会影响溶剂在体系中的浓度及物料的分散效果,进一步影响药粒的成球化效果。由于所用溶剂在水中有一定的溶解度,如果用水量过高,体系中溶剂的浓度相对较低,溶剂对药粒作用机会少,药粒表面不能充分溶解,粒子外观形状变化能力弱;用水量过低,由于体系中局部溶剂浓度偏高,药粒过度溶胀,甚至全部溶解,球形化时药粒会被拉长或变形。图2为不同用水量条件的对比试验结果。

由实验结果可以看出,当用水量为4~8,成品球形药的堆积密度较大,用水量太高或太低都不利于堆积密度的提高。流散性随着用水量的提高而有所改善,当用“双迫”药粉作原料时,用水量为6左右时,球形化效果较好。

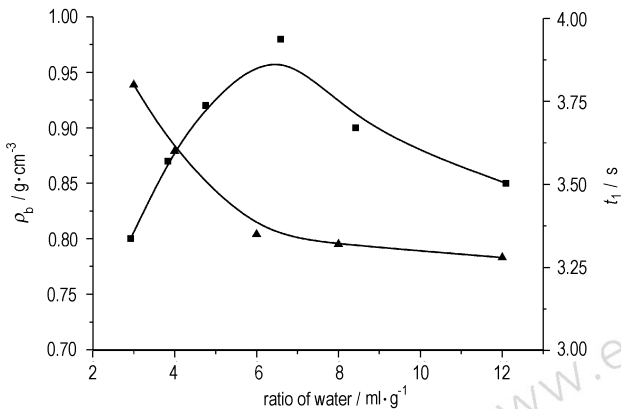


图2 用水量对堆积密度和流散性能的影响

Fig. 2 Effect of ratio of water volume to propellant powder quality on bulk density and flowing ability of the propellant

4.2.3 溶胀温度

球形化过程中温度很重要。溶胀温度高,溶胀速度快;降低温度溶胀速度则减慢;在驱溶过程中,温度对溶剂驱除速度有显著影响,最终对药粒的真密度和堆积密度产生影响。为尽快将药粒溶胀,应采用较高的溶胀温度,但温度不能太高,否则溶剂将提前蒸出。

在其它工艺条件不变的条件下,选择不同的溶胀温度进行对比试验,结果见表1。由表1可以看出,溶胀温度对球形化效果有一定的影响。在65℃时,球形化程度高,但堆积密度偏低一些,而在55℃时,球形化程度低,但堆积密度不低,相比之下,在60℃条件下得到的药粒流散性较好,堆积密度较高。从综合效果考虑,宜选择65~68℃的溶胀温度。

表1 溶胀温度对球形化效果的影响

Table 1 Effect of penetrating temperature on spheroidization

$T/^\circ\text{C}$	t_1/s	$\rho_b/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
55	3.73	0.98
60	3.21	0.99
65	3.05	0.95

4.2.4 溶胀时间

溶胀时间若过短,则药粒溶胀不充分,不利于球形化转变;若溶胀时间过长,对最终成品性能虽然无太大影响,但延长了整个工艺过程的时间。

不同溶胀时间对球形化效果的影响结果见表2。从表2可以看出,溶胀时间在30~120 min范围内,流散性有明显改善,堆积密度较高,溶胀时间在30 min左右就能达到满意的球形化效果。

表2 溶胀时间对球形化效果的影响

Table 2 Effect of penetrating time on spheroidization

t/min	t_1/s	$\rho_b/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
30	3.2	0.98
60	3.0	0.98
120	3.1	0.95

4.2.5 分散剂用量

分散剂的作用在于防止药粒的相互团聚,但分散剂用量太多时,洗涤球形化后的药粒所需时间长;分散剂用量太少时,则起不到保护球粒的作用,药粒在体系中很容易粘在一起。由表3可以看出,分散剂用量从1.0%增加到3.0%以上时,堆积密度和流散性的变化都不显著。为便于清洗药粒表面分散剂,选择1%~2%的分散剂用量比较合理。

表3 分散剂用量(C)对球形化效果的影响

Table 3 Effect of dispersant dosage on spheroidization

$C/\%$	t_1/s	$\rho_b/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
0.5	granular agglomeration	-
1.0	3.02	0.95
2.0	3.60	0.98
3.0	3.04	0.98

4.2.6 搅拌速度

在不同的搅拌速度下进行球形化处理,结果见表4。搅拌转速在350~400 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,药粒之间有部分团聚的现象;搅拌转速在750~800 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间时,成品药有气孔;当搅拌速度在500~600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,成品药粒的综合性能最佳。实验过程还发现当转速再快时,药粒出现拉长和变形现象,成品药粒的外观形状不规则,会使堆积密度显著下降。因此,搅拌转速过快和过慢都不利于提高成品药的堆积密度和流散性。

表4 转速变化对球形化效果的影响

Table 4 Effect of stirring speed(R) on spheroidization

$R/\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	t_1/s	$\rho_b/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
350~400	3.35	particle adherence
500~600	3.02	0.98
750~800	3.45	0.82(porous surface)

4.3 弹道测试结果

将球形化处理得到的样品,筛分后收集粒度在40~100目范围的成品球扁药,用于弹道性能测试。采用S1型红弹的标准,装药量为260 mg,按美国PATMI

标准试验,得到的平均初速为: $187.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,已达到 PATMI 标准 (186 ± 13) $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的指标范围。由于红弹装药量最大,装填条件最苛刻,使用于红弹能够达标,则这种发射药也适用于其它类型的射钉弹装药。

5 结 论

(1) 采用本文提出的新工艺将“双迫”型废药改制成射钉弹用发射药是可行的。成品球扁药的堆积密度大于 $0.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,流出时间为 $3.0 \sim 4.0 \text{ s}$,主要弹道性能符合 PATMI 标准。

(2) 本工艺的适宜条件是:用乙酸乙酯作溶剂,适宜的溶剂比为 $1.0 \sim 2.0$,适宜的温度范围为 $65 \sim 68 \text{ }^\circ\text{C}$,用水量为药粒的 6.0 倍左右,分散剂用量为 $1\% \sim 2\%$,搅拌速度为 $500 \sim 600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在上述工艺条件下,可以保证药粒在体系中的分散均匀性和球形化效果。

参考文献:

[1] 王泽山,张利华,曹欣茂. 废弃火炸药的处理与再利用[M]. 北京:国防工业出版社,1999.

WANG Ze-shan, ZHANG Li-hua, CAO Xin-mao. Treatment and Reclamation of Waste Propellants and Explosives[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1999.

[2] 潘仁明. 废弃发射药的“改性”和“改形”研究[D]. 南京理工大学,1990.

PAN Ren-ming. A research on property and shape modified method of waste propellant[D]. Nanjing University of Science and Technology, 1990.

[3] 王泽山,潘仁明,杨素文,等. 一种双基球形药及其制造方法[P]. 中国专利,CN1037089.1998-01-21.

WAN Ze-shan, PAN Ren-ming, YANG Su-wen, et al. A manufacture method of double base spherical propellant [P]. China, Zhuanli Shuomingshu, CN1037089.1998-01-21

[4] 徐建华,王泽山. 改性双基球形药的制备工艺研究[J]. 火炸药学报,2001,24(2): 9-11.

XU Jian-hua, WANG Ze-shan. The research of double base spherical propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2001,24(2): 9-11.

[5] Charles D Cox, Thomas Liggett. Spherical production of small particle nitrocellulose[P]. USP 3671515. 1972-06-20.

[6] Emgene A Andrew, Henry F Halverson. Manufacture of globular powder[P]. USP 3679782. 1972-07-25.

New Manufacturing Technique of Oblate Spherical Propellants for Powder Loads from Waste Double-base Mortar Propellants

LIN Xiang-yang¹, PAN Ren-ming¹, CHENG Xiang-qian¹, XUE Yao-hui¹, YUAN Zhi-feng²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A new manufacturing technique is proposed for transferring the waste double-base mortar propellant into oblate spherical propellant used in powder loads. The transferring process comprises grinding waste propellant, dispersing in water, swelling of grinded waste propellant powder in solvent, stirring for spheroidization, washing oblate propellant, screening and drying, obtaining the polished surface of the oblate propellant. The suitable process conditions are: ratio of solvent volume to propellant powder quality $1.0 \sim 2.0 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$, ratio of water volume to propellant powder quality 6.0 , consistence of dispersant in water $1.0 \text{ wt}\% \sim 2.0 \text{ wt}\%$, stirring speed $500 \sim 600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (linear velocity $4.0 \sim 5.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), swelling temperature and time $65 \sim 68 \text{ }^\circ\text{C}$ and 30 min respectively. Thus, the bulk density of the oblate spherical propellant increased from $0.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ to $0.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (the crude propellant is), the flowing time of the propellant decreased from 7.5 s to 4.0 s . Experimental results show that the ballistic performance of the propellant meets the requests of American Standard PATMI.

Key words: materials science; oblate spherical powder; waste double-base mortar propellant; powder loads; new manufacturing technique