

文章编号: 1006-9941(2004)06-0350-03

# 超细 HMX 的制备与表征研究

杨光成, 聂福德

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 通过喷雾干燥 HMX 丙酮溶液, 制备了粒径为 3  $\mu\text{m}$  左右超细粒子, 分析了粒径的影响因素, 并表征了制备产物。X 射线衍射分析 (XRD) 显示超细粒子的晶型仍为  $\beta$  型, 用扫描电镜 (SEM) 观察发现部分粒子呈壳状, 热重-差示扫描量热计联用 (TG-DSC) 分析表明超细后 HMX 的转晶温度明显降低。

**关键词:** 有机化学; 超细 HMX; 喷雾干燥

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

## 1 引言

超细炸药, 特别是纳米炸药, 是一类新型功能炸药, 与普通颗粒炸药相比具有爆炸释放能量更高, 机械感度低, 爆轰波传播更快、更稳定等优点。在爆炸逻辑网络、多点起爆元件、火箭推进剂等诸多领域都有重要的应用。目前主要的制备方法有机械研磨法、化学重结晶法、超临界流体重结晶法、超声波粉碎法、气流粉碎法和微乳液法等。本文介绍喷雾干燥制备超细环四亚甲基四硝胺 (HMX) 的方法, 其原理是利用高压喷射装置将 HMX 的溶液高速喷射在空气中, 形成很小的液滴, 液滴在随着空气流向收集装置过程中, 溶剂不断挥发, 液滴体积不断缩小, 在较短的时间内挥发掉绝大部分溶剂, 溶质析出形成超细粒子<sup>[1-5]</sup>。

HMX 有四种晶型存在, 即  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ , 其中,  $\beta$  型在常温下是稳定的, 符合工业使用要求。 $\alpha$ 、 $\gamma$  型为亚稳定状态,  $\delta$  型不稳定。通过溶液结晶的方法制备超细 HMX 时可能引起 HMX 的晶型改变, 文献报道<sup>[6]</sup> 当体系温度超过 50  $^{\circ}\text{C}$  或压力超过 20 MPa 时, 会产生  $\alpha$  型 HMX。在本研究中, 喷雾干燥法制备超细 HMX 时, 在负压条件下, 溶剂在较低的温度下挥发, 可获得稳定的  $\beta$  型超细 HMX。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与设备

喷雾干燥设备为 Büch Mini Spray Dryer-B191, 进

出口均不加热, 实验温度 15  $^{\circ}\text{C}$ ; SEM 为 Leo440; NETZSCH STA 449C 分析仪进行 TG-DSC 分析, 分析条件为静态空气, 升温速度 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 试样量 0.98 mg; 粒度分析采用 Marven 公司 MASTERSIZE 分析仪; 晶型表征采用 Bruker Advance 8 X-射线衍射仪。

### 2.2 超细 HMX 的制备及表征

取一定量的 HMX 溶于丙酮中形成溶液, 进行喷雾干燥, 调节进料量和干燥空气量, 将收集的超细 HMX 真空干燥, 然后进行粒度分析、形貌分析、晶型结构分析和热分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 粒度分析

调节进料量和干燥空气量, 将制备的产品进行粒度分析, 选取 OP-10 作为分散剂, 超声震荡 20 s 后检测, 不同的进样量和干燥空气量对粒度的影响较为明显, 结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 当进料量减少时, 粒径有减小的趋势, 根据半经验公式估算喷嘴产生的液滴平均直径<sup>[7]</sup>:

$$\frac{SMD}{L} = \left[ 1 + \frac{1}{ALR} \right]^x \left[ A \left( \frac{\sigma_L}{\rho_A U_R^2 L} \right)^a \right] + B \left( \frac{\mu_L^2}{\sigma_L \rho_L L} \right)^b$$

式中, SMD 为索太尔平均直径, m; L 为喷嘴特征尺寸, m; ALR 为喷嘴气液质量比;  $\sigma_L$  为液体的表面张力,  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\rho_A$  为空气密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $U_R$  为液体喷射相对速度,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\mu_L$  为液体粘性,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;  $\rho_L$  为液体密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; A、B、a、b 和 x 为与喷嘴相关的常数。

由上式可知, 当喷射空气量一定时, 进料量减少, 气液质量比 (ALR) 增加, 使液滴平均直径 (SMD) 减

收稿日期: 2004-04-16; 修回日期: 2004-06-10

作者简介: 杨光成 (1976 -), 男, 硕士, 从事含能材料的研究工作。e-mail: ygcheng8004@sina.com

表1 不同的进样量和干燥空气量条件下产品的粒度分布

Table 1 Particle size distributions prepared at different flow rates of HMX resolution and air

进样量 /ml · min <sup>-1</sup>	干燥空气量 /l · min <sup>-1</sup>	体积粒度/μm		
		D <sub>10</sub> (10% particle diam.)	D <sub>50</sub> (av. particle diam.)	D <sub>90</sub> (90% particle diam.)
4	340	0.516	3.007	7.596
7	340	0.535	3.408	8.205
10	340	0.681	3.905	9.215
4	300	0.542	3.501	8.331
4	260	0.658	4.074	9.726

小;喷出的液滴较小,所含的溶质量也较少,当溶剂挥发后,形成的颗粒较小,而且,当进液量减少后,单位体积内所含的液滴数量减少,相互碰撞使液滴增大的几率降低。进样量过低,颗粒的粒径接近旋风分离器收集产品的临界尺寸,就很难收集到产品<sup>[8]</sup>。

另外,空气量对产品粒径也有较大的影响。由于进入旋风分离器的气固混合物的流速影响分离的效果,当气流流速较高时,分离器的能够将更小颗粒从气相中分离出来,使产品中的小颗粒含量增加。但是如果气流流速过大,气流容易反冲,将收集到的小粒子从收集器中带走。当进样量为4 ml · min<sup>-1</sup>、干燥空气量为340 l · min<sup>-1</sup>时产品粒度较小,实验选取该条件下的样品进行晶型结构分析、形貌分析和 TG-DSC 分析。

### 3.2 晶型结构分析

喷雾法干燥制备超细粉体时,物料经过溶解、结晶过程,可能会改变晶体的晶型,因此必须考察该过程中 HMX 晶型的变化。将超细后的 HMX 和 β 型 HMX 进行 X 射线衍射(XRD)分析,结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,超细后的 HMX 与 β 型 HMX 的 XRD 峰衍射角完全相同,其对应的 *d* 值也相同,晶型一样都为 β 型。据文献[6]报道,HMX 在丙酮溶剂中结晶时,温度对晶型起控制作用,当温度超过 50 °C 时,有可能产生 α 型 HMX,所以,在实验过程中,进出口温度不能超过 50 °C,减少进料量,加大空气量,使较少的溶剂蒸气挥发在大量的空气中,在常温下,仍可以使液滴在随气流流向旋风分离器的过程中挥发干溶剂,形成固体小颗粒。

### 3.3 形貌分析

喷雾干燥法制备超细粉体时液滴在空气中挥发溶剂结晶形成的颗粒,相比其他方法制备的超细粉体其形貌有一定的特征,用喷雾干燥法制备的超细 HMX 的电子扫描电镜(SEM)分析结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,超细粒子主要是由粒径较小的实心球形粒子以及粒径较大的空心粒子和破裂的球壳

组成,液滴在干燥的过程中,由于液滴外表面的溶剂首先快速蒸发,溶质析出在外表面形成一层较薄的壳,液滴本体的溶剂来不及蒸发被包在壳内,产生的蒸气向外扩散受阻,当壳内的较多溶剂蒸发成气态,压力增大到一定程度后,球壳破裂形成空心粒子或球壳碎片,调整液体的传质速率或进样浓度等可以很大程度上减少空壳的量。

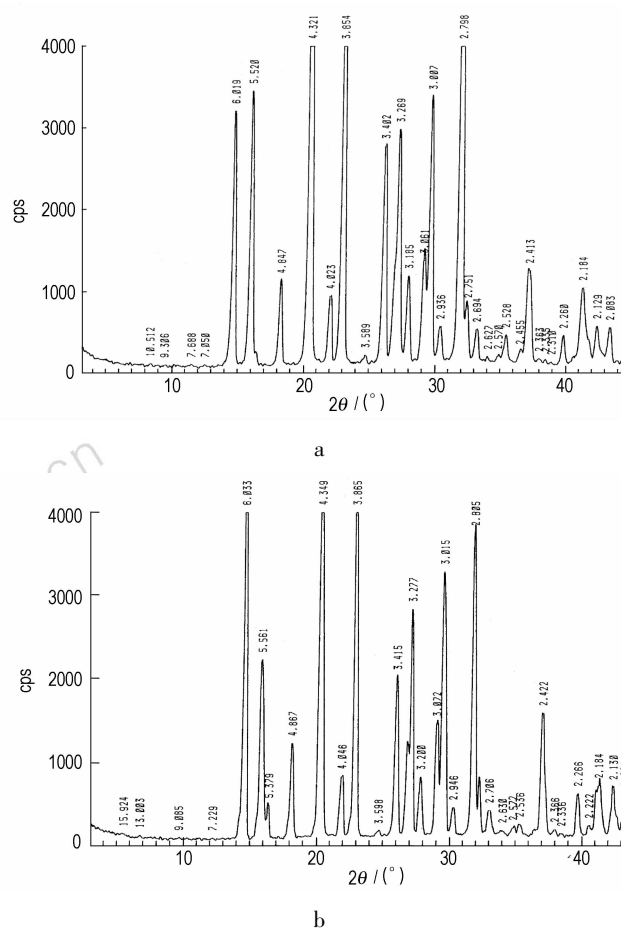


图1 超细 HMX(a)和β型 HMX(b)的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of ultrafine HMX and granule β-HMX  
a—ultrafine HMX, b—granule β-HMX

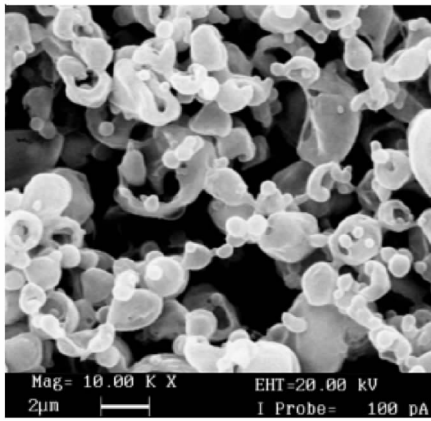


图2 喷雾干燥法制备的超细 HMX 的 SEM 图  
Fig. 2 SEM photograph of ultrafine HMX

### 3.4 TG-DSC 分析

为研究细化对 HMX 热性能的影响,分别对同为超细 HMX 和原始粗颗粒  $\beta$ -HMX (100  $\mu\text{m}$  左右) 进行 TG-DSC 分析,结果如图 3 所示。

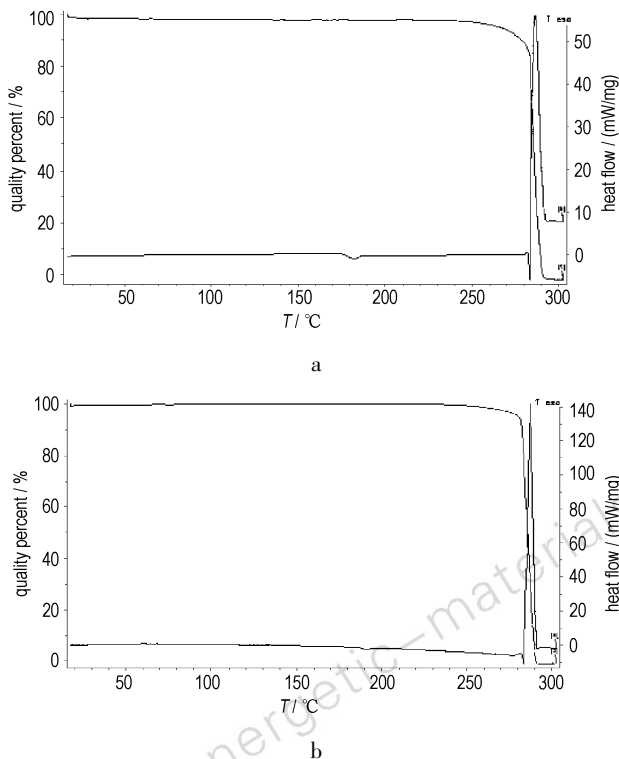


图3 超细 HMX(a)和  $\beta$  型 HMX(b) 的 TG-SC 曲线  
Fig. 3 Thermogravimetric and differential scanning calorimetric curves of ultrafine HMX and granule HMX  
a—ultrafine HMX, b—granule HMX

由图 3 对比可以看出,超细处理后的 HMX 与粗颗粒的 HMX 热重曲线基本相同,分解放热峰没有明

显的差别,在 283  $^{\circ}\text{C}$  处都有一熔化吸热峰,二者较为明显的差别在于转晶吸热峰上,超细处理后的转晶温度为 175 ~ 188  $^{\circ}\text{C}$ ,相比粗颗粒的转晶 187 ~ 193  $^{\circ}\text{C}$  有明显降低,这与颗粒尺寸有关。HMX 超细处理后,比表面积增加,表面能增大,表面活性较高,能够在较低温度下发生转晶。

## 4 结论

通过对 HMX 的丙酮溶液喷雾干燥,制得粒径在 3  $\mu\text{m}$  左右的超细 HMX 粒子,制备过程中,物料的进样量和干燥空气量对产品粒径有较大的影响,当进样量增加时产品粒径增大,干燥空气量增大时,旋风分离器收集产品的临界尺寸有减小的趋势;喷雾干燥法制备出的超细 HMX 部分粒子呈壳状。控制喷雾干燥过程中温度,可以不改变 HMX 的  $\beta$  晶型;超细后的粒子由于其粒径较小,加热过程中相比粗颗粒粒子其转晶温度明显降低。

### 参考文献:

- [1] 王晶禹, 张景林, 王保国. HMX 炸药的重结晶超细化技术研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 33-36.  
WANG Jing-yu, ZHANG Jing-lin, WANG Bao-guo. Recrystallizing -ultrafine technology of explosive HMX[J]. *China Journals of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 33-36.
- [2] Teipel U, Forter B, Ulrich K, et al. Crystallization of HMX-particles by using the gas anti-solvent-process[J]. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 24(3): 195-198.
- [3] 刘志建. 制备亚微米级炸药的新方法—微乳状液法[J]. 火炸药学报, 1996, 19(4): 12-13.  
LIU Zhi-jian. New method for preparing submicron explosives- microemulsion method[J]. *China Journals of Explosives & Propellants*, 1996, 19(4): 12-13.
- [4] Foerter-Barth U, Teipel U, Krause H. Recrystallization of HMX with compressed gases as anti-solvent[A]. Int. Annu. Conf. ICT, 29th(Energetic Materials)[C], 67.1-67.10.
- [5] Gallagher P M, Coffey M P, Krukoni, V J, et al. Gas antisolvent recrystallization: new process to recrystallize compounds insoluble in supercritical fluids [J]. *ACS Symp. Ser.*, 406(*Supercrit. Fluid Sci. Technol.*), 334-354.
- [6] 曹端林, 徐春彦, 郑志花. 溶剂结晶法制备 HMX 粒度分级产品[J]. 火炸药学报, 2002(4): 19-22.  
CAO Duan-hua, XU Chun-hua, ZHENG Zhi-hua. The preparing of size-grading products of HMX by crystallizing in solvent [J]. *China Journals of Explosives & Propellants*, 2002(4): 19-22.

(下转 357 页)

## Effect of Chemical Composition of Wastewater on the TNT Degradation with O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

WU Yao-guo, ZHAO Chen-hui, HUI Lin, ZHAO Da-wei

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** In order to assess the effects of the chemical compositions in TNT-containing wastewater on TNT degradation with O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the experiments were carried out with HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>. Results show that HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup> and Cu<sup>2+</sup> can suppress the TNT degradation with O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and their inhibition ability is: Cu<sup>2+</sup> > HCOO<sup>-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Al<sup>3+</sup> can increase the TNT degradation, and the effects of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> on TNT degradation with O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were not found.

**Key words:** environmental chemistry; chemical composition; TNT-containing wastewater; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(上接 352 页)

- [7] 王兴浦. 高反压环境中空气雾化喷嘴的雾化性能[J]. 推进技术, 1994(4): 47-53.  
WANG Xing-fu. Atomization of an air-blast nozzle at high ambient pressures[J]. *Propulsion Technology*, 1994(4): 47-53.
- [8] 陶珍东, 郑少华. 用旋风分离器进行微细粉分级的可行性[J]. 化工装备技术, 1995, 16(1): 14-16.  
TAO Zhen-dong, ZHENG Shao-hua. The possibility of ultrafine particles sorting with cyclone separator[J]. *Huagong Zhuangbei Jishu*, 1995, 16(1): 14-16.

## Preparation and Characterization of Ultrafine HMX Particles

YANG Guang-cheng, NIE Fu-de

(Institute of Chemical Material, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The fine HMX particles were prepared by spray drying method. HMX was dissolved in acetone and the solution treated by spray dryer, then the particles with mean size of about 3 μm obtained. The factors that affect particle size distribution have been analyzed, and the size distribution of ultrafine HMX particles reduces with flow rates of HMX resolution decreasing and flow rates of air increasing. X-ray diffraction (XRD) shows that the fine HMX particles are β-phase, and there is no phase transition in the process of preparation. Scanning Electron Microscopy (SEM) photograph indicates that many particles have shapes of hollow. Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetric (TG-DSC) spectroscopy displays that structural phase transition of fine HMX takes place at lower temperature comparing to that of gross granule.

**Key words:** organic chemistry; ultrafine HMX particle; spray drying