

文章编号: 1006-9941(2016)05-0439-05

喷雾干燥法制备球形 HMX 的正交实验

李小东¹, 王江², 冀威¹, 王晶禹¹, 安崇伟¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051; 2. 湖北三江航天万峰科技发展有限公司, 湖北孝感 432100)

摘要: 以丙酮为溶剂, 采用 $L_9(3^4)$ 正交实验优化了喷雾干燥制备球形 HMX 的工艺条件。利用扫描电镜 (SEM) 对优化条件下所得的球形 HMX 进行了表征。采用评分法定量分析了其形貌。结果表明, 球形 HMX 的最优制备条件为: 入口温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 进料速率 $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 喷雾气体流速 $473\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, 质量分数 1.5%。最优制备工艺条件下所得 HMX 颗粒的中值粒径为 997.56 nm , 晶型为 β 型。与 HMX 原料相比, 球形 HMX 的撞击感度的特性落高提高 28.21 cm 。

关键词: 喷雾干燥; 正交实验; 球形 HMX; 撞击感度

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.004

1 引言

炸药颗粒形状和粒径的变化可使炸药性能发生改变^[1], 球形化可显著提高炸药的装药密度、降低其机械感度和改善其成型性^[2-3], 超细化可使炸药具有爆速高、爆轰稳定, 爆轰临界直径明显降低等优异性能^[4-5]。HMX 是当前综合性能最优的单质军用炸药之一, 广泛应用于各种固体推进剂、战斗部中。HMX 球形化和超细化处理可提高其堆积密度、流散性和机械感度, 对其应用具有重要意义。

国内外对 HMX 的球形化和超细化进行了许多研究。喷雾干燥不仅具有球形化和细化的双重作用, 而且工艺简单、易于控制, 产物质量好、无需后续处理, 溶剂可以回收、对环境污染小等优点。徐文峥^[6]和吕春玲等^[7]采用喷雾干燥法对 HNS 的工艺条件进行研究, 获得了表面光滑、球状、高纯度的微米级 HNS 颗粒; 杨光成等^[8]对 HMX 的丙酮溶液喷雾干燥, 制得到粒径为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的超细 HMX 粒子。Qiu Hong-wei^[9]等采用单步喷雾干燥技术法制备了纳米级 HMX 复合微粒, 发现纳米复合微粒内部存在空洞。本课题组冀威等^[10]采用悬浮喷雾干燥法制备了纳米级 ϵ -CL-20/Estane 粒子和微米级 HMX/ F_{2602} 核壳复合微球, 探讨了进口温度、进料速率和料液浓度等工艺条件对

HMX/ F_{2602} 核壳复合微球粒度的影响。以上研究主要是对产品的性能进行表征, 但并未对其工艺进行深入研究。为此, 本研究采用正交实验方法, 探讨了喷雾干燥过程中入口温度、进料速率、质量分数 (即炸药质量与溶剂质量之比)、喷雾气体流速对球形 HMX 制备的影响, 得到了球形 HMX 的最优制备工艺条件, 并据此工艺制备了球形 HMX, 测试所得样品的形貌、粒度、晶型和机械感度等性能。研究将评分法引入到喷雾干燥工艺的研究中, 为正交实验法在炸药的球形化和超细化方面的研究奠定基础。

2 实验部分

2.1 原材料及分析仪器

HMX 原料, 甘肃银光化学工业集团有限公司; 丙酮, 分析纯, 天津市申泰化学试剂有限公司。

B-290 小型喷雾干燥仪, 瑞士 BüCHI 公司; SU8020 型冷场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司; DX-2700 型 X 射线衍射仪, 中国丹东浩元公司; BI-90PLUS 型激光粒度分析仪, 美国 Brokhaven 公司。

2.2 正交实验设计

王江等^[11-12]在研究喷雾干燥法工艺制备球形炸药的实验过程中, 发现入口温度、进料速率、质量分数、压强 (即喷雾气体流速) 对喷雾干燥后炸药粒子的形貌影响较大, 因此本实验选取了入口温度 (A)、进料速率 (B)、喷雾气体流速 (C)、质量分数 (D) 四个因素进行试验, 每个因素设置三个水平, 选用 $L_9(3^4)$ 正交表安排试验, 具体因素水平水平设计见表 1。实验方案表见表 2。

收稿日期: 2015-05-05; 修回日期: 2015-09-09

基金项目: 武器装备预先研究项目 (51305120201)

作者简介: 李小东 (1978-), 男, 副教授, 主要从事火工药剂技术研究。
e-mail: lixd78@126.com

表 1 正交实验因素水平表

Table 1 The orthogonal factor level table

level	factor			
	A: inlet temperature/°C	B: feed rate /mL · min ⁻¹	C: spray gas flow rate/L · h ⁻¹	D: mass fraction/%
1	50	1.5	246	0.5
2	70	4.5	357	1
3	90	7.5	473	1.5

表 2 正交实验方案表

Table 2 The orthogonal experimental program

experiment number	A	B	C	D
1 [#]	50	1.5	246	0.5
2 [#]	50	4.5	357	1
3 [#]	50	7.5	473	1.5
4 [#]	70	1.5	357	1.5
5 [#]	70	4.5	473	0.5
6 [#]	70	7.5	246	1
7 [#]	90	1.5	473	1
8 [#]	90	4.5	246	1.5
9 [#]	90	7.5	357	0.5

3 结果与分析

3.1 实验结果的定量分析

采用正交实验研究喷雾干燥工艺制备球形 HMX, 由于 HMX 颗粒的形貌是一个非量化指标, 不能用传统的定量指标分析, 所以本研究将形貌指标进行量化处理, 量化标准见表 3。

采用 SEM 对正交实验中不同条件所得的球形 HMX 进行观察和分析, 结果如图 1 所示。

表 3 HMX 颗粒形貌定量评价量化表

Table 3 Quantization of quantitative evaluation for morphology of HMX micro powder

quantitative indicator	scoring criteria	index factor	mass of index factor(g_i)
excellent	5	spherical degree	0.3
good	4	particle surface condition	0.2
average	3	particle size condition	0.3
bad	2	particle size uniformity	0.2
worst	1		

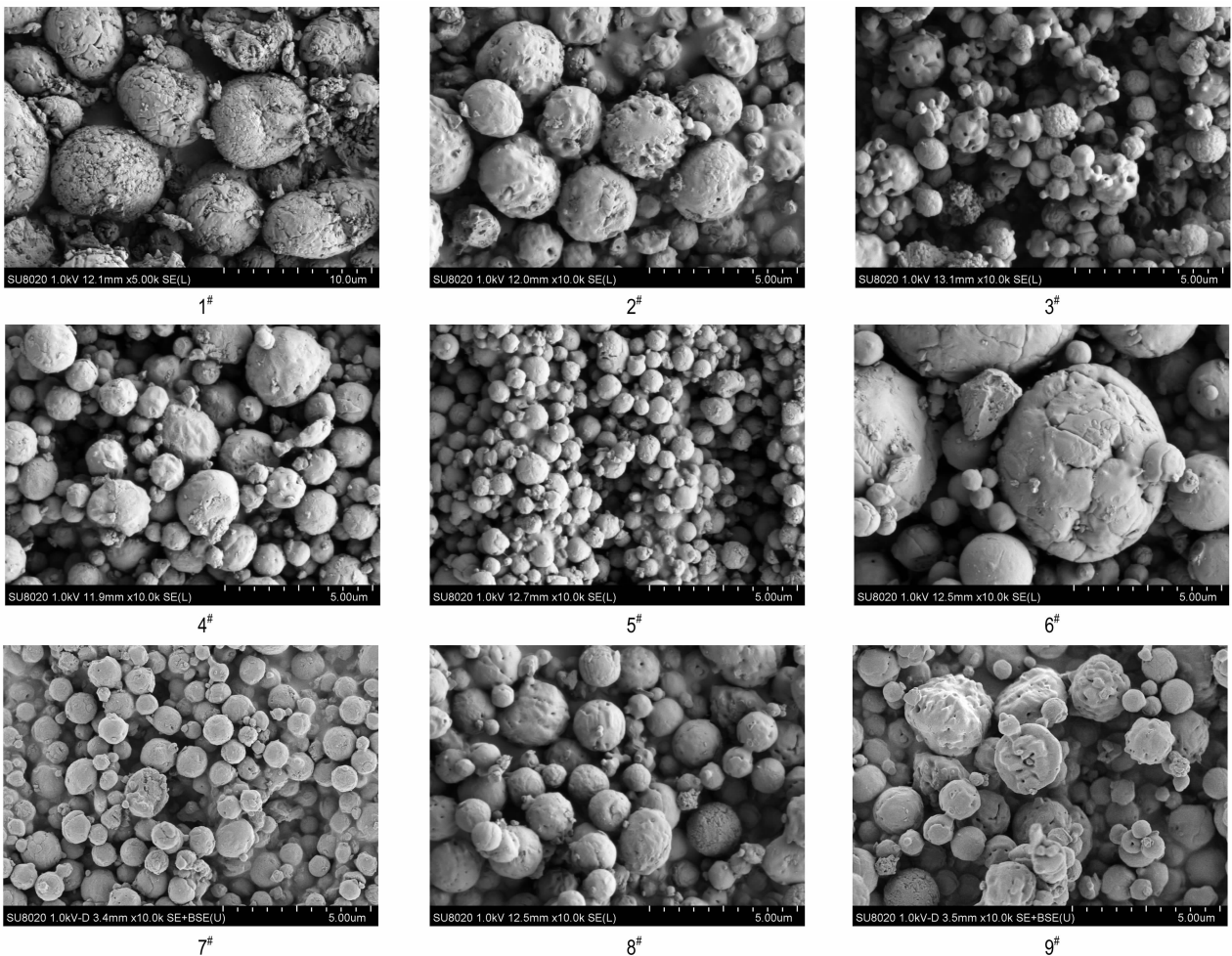


图 1 不同条件下所得球形 HMX 的 SEM 图

Fig.1 SEM photos of spherical HMX samples obtained under the different conditions

依据表 3 中的量化标准对图 1 进行打分,再根据公式 $N = \sum_{i=1}^n k_i g_i$ 计算总分。

其中: N 为有效值; k 为各评价指标的评分值; g_i 为各评价指标的加权系数。根据以上的各个样品形貌的得分,可以采用极差分析方法对正交表中各个因素进行分析,由于该正交实验采用的水平不同,所以应采用经过水平重复数平均后的极差 Range(简称 R),计算公式如下:

$$R = \frac{\text{Max}(I, II, III)}{m} - \frac{\text{Min}(I, II, III)}{n}$$

式中, $\text{Max}(I, II, III)$ 表示在此因素下水平 I、II、III 中分值最高的值; $\text{Min}(I, II, III)$ 表示在此因素下水平 I、II、III 中分值最低的值; n, m 表示此实验中的水平重复数,即该水平对应的数据的个数。依据极差 R 的计算公式,能计算出每个因素的 R 值,结果如表 4 所示,表中极差 R 是指标随着因素水平变化而变化的最大限度,影响颗粒形貌的重要因素就是极差大的因素。

表 4 实验评分结果和极差分析

Table 4 Scores of test and range analysis for different factors

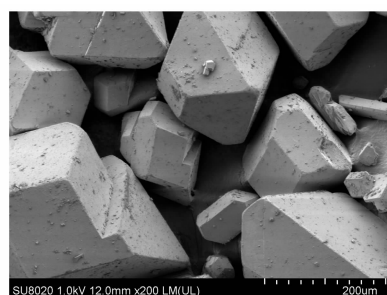
experiment number	spherical degree ($g_i=0.3$)	particle surface condition ($g_i=0.2$)	particle size condition ($g_i=0.3$)	particle size uniformity ($g_i=0.2$)	total score
1#	3	3	1	3	2.4
2#	3	3	3	3	3
3#	3	3	5	3	3.6
4#	5	5	4	4	4.5
5#	4	4	5	4	4.3
6#	4	4	2	1	2.8
7#	4	5	5	4	4.5
8#	4	4	2	2	3
9#	3	3	3	3	3
I	9	11.4	8.2	9.7	
II	11.6	10.3	10.5	10.3	
III	10.5	9.4	12.4	11.1	
R_i	0.87	0.67	1.4	0.47	

3.2 最优实验条件的选择及验证实验

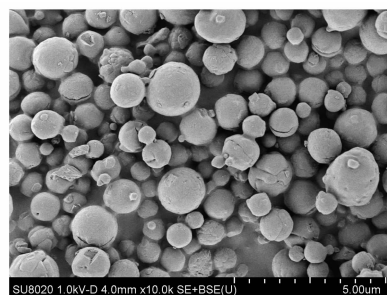
表 4 中极差 R_i 为指标随因素水平变化而变化的最大限度,是影响颗粒形貌的重要因素。由表 4 极差分析可知,各因素中对 HMX 形貌的影响关系是:喷雾气体流速>入口温度>进料速率>质量分数。根据表 4 中各个因素水平极差所对应的分值,得到各个因素的最佳水平 $A_2 B_1 C_3 D_3$,即:在采用喷雾干燥法制备球形

HMX 微粒时,最优实验组合为入口温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$,进料速率 $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,喷雾气体流速 $473\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,质量分数 1.5%。

在上述最优实验条件下进行了验证实验,得到最优条件下球形 HMX,对其进行 SEM 观察,并与 HMX 原料、正交实验中不同条件所得的球形 HMX 的 SEM (见图 1) 进行对比。HMX 原料和最优条件下所得的 HMX 的 SEM 如图 2a 和 2b 所示。由图 2b 可以看出,在最优实验条件下,喷雾干燥制备的 HMX 形状为球形,颗粒粒径为 $500\text{ nm}\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$,颗粒尺寸均匀性好,颗粒表面光滑,并且缺陷较少。在该条件下的 HMX 的收集量为 $9.96\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



a. raw HMX



b. HMX obtained under the optimal experimental conditions

图 2 不同 HMX 样品的形貌

Fig. 2 Morphology of different HMX samples

4 最优实验产物的性能表征

4.1 粒度分析

采用激光粒度分析仪测试最优实验条件下所得 HMX 的粒度,结果如图 3。从图 3 中可以看出 HMX 微粒的中值粒径为 997.56 nm 。

4.2 X 射线衍射测试

对最优实验条件下所得 HMX 和 HMX 原料进行 XRD 测试,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,最优实验条件下所得 HMX 的 XRD 衍射角度与 HMX 原料基本一致,符合 β -HMX 的标准图谱(PDF 卡片: 042-

1768),这说明在最优实验条件下喷雾干燥处理后, HMX 的晶型没有发生改变,仍然是 β 型;由图4还可以看出,相对于 HMX 原料,球形 HMX 的 XRD 衍射峰存在宽化现象,根据 Scherrer 公式^[13]可知,粒子的直径与衍射峰的半高峰宽成反比,由于球形 HMX 微粒的粒径已经达到了纳米级,比 HMX 原料的粒径大大减小,导致其衍射峰变宽。

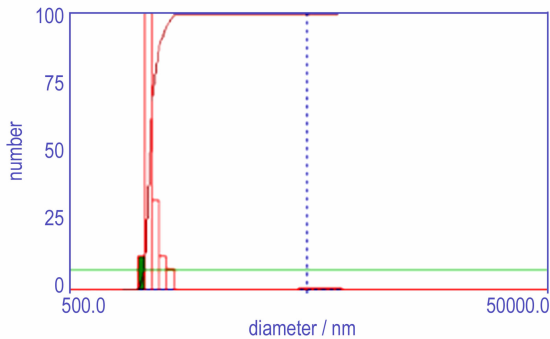


图3 最优实验条件下所得 HMX 的粒度分布曲线

Fig.3 Particle size distribution curves of HMX obtained under the optimal experimental conditions

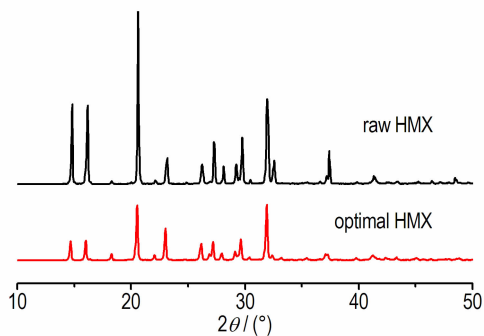


图4 HMX 原料和最优实验条件下所得 HMX 的 X 射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of raw HMX and the HMX obtained under the optimal experimental conditions

4.3 机械感度测试

采用 GJB772A-1997 方法 601.3 12 型工具法测试 HMX 原料和最优条件下所得的 HMX 的撞击感度,测试条件为:环境温度为 10~35℃,相对湿度不大于 80%,落锤质量(5.000±0.002)kg,药量(35±1)mg。摩擦感度试验采用陕西应用物理化学研究所生产的 MGY-1 型摆式摩擦感度仪,测试条件为:90°摆角,20 mg 药量,3.92 MPa 压力。测试结果见表 5。

从表 5 可以看出,最优条件下所得的 HMX 的特性落高值 H_{50} 比 HMX 原料提高了 28.21 cm,提高了

152.81%,撞击感度明显降低。摩擦感度由 100% 降低到 29%。机械感度降低的原因是喷雾干燥制备的最优 HMX 颗粒的粒度较小,颗粒形状规则(均为球形),且颗粒尺寸较均匀,在受到外界机械作用下热点难以形成。

表 5 HMX 原料和最优条件下所得 HMX 的机械感度

Table 5 Mechanical sensitivities of raw HMX and the HMX obtained under the optimal experimental conditions

sample	H_{50} /cm	friction sensitivity/%
raw HMX	18.46	100
optimal HMX	46.67	29

5 结论

(1) 采用正交实验法优化了喷雾干燥制备球形 HMX 的工艺条件,最优条件为入口温度为 70℃,进料速率 1.5 mL·min⁻¹,喷雾气体流速 473 L·h⁻¹,质量分数 1.5%。

(2) 对最优实验条件下所得 HMX 进行了表征,结果表明,在此工艺条件下制备的 HMX 颗粒的中值粒径为 997.56 nm,晶型仍然为 β 型,特性落高比原料提高了 28.21 cm。

参考文献:

- [1] Stepanov V, Krasnoperov L N, Elkina I B, et al. Production of nanocrystalline RDX by rapid expansion of supercritical solutions [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(3): 178-183.
- [2] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用[M]. 北京:国防工业出版社, 2002: 2-4.
- [3] Tamar Kaully, Benjamin Keren. Paste explosive based on rounded HMX: rheology, sensitivity, and mechanical properties[C]// 2000 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, San Antonio, Texas:2000.
- [4] 刘志建. 超细材料概念与超细炸药技术[J]. *火炸药学报*, 1995, 18(4): 37-40.
LIU Zhi-jian. The concept of ultrafine material and technology of ultrafine explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1995, 18(4): 37-40.
- [5] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(5): 249-255.
- [6] 徐文峥, 黄浩, 王晶禹, 等. 喷雾干燥过程条件对 HNS 微粉化形貌的影响[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(5): 5-8.
XU Wen-zheng, HUANG Hao, WANG Jing-yu, et al. The influence of conditions in spray drying process on morphology of micronization HNS[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(5): 5-8
- [7] 吕春玲, 张景林, 黄浩. 微米级球形 HNS 的制备及形貌控制[J].

- 火炸药学报, 31(6): 35-38.
- Lü Chun-ling, ZHANG Jing-lin, HUANG Hao. Preparation and shape control of micron HNS[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 31(6): 35-38.
- [8] 杨光成, 聂福德. 超细 HMX 的制备与表征研究[J]. 含能材料, 2004, 12(6): 350-352.
- YANG Guang-cheng, NIE Fu-de. Preparation and characterization of ultrafine HMX particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(6): 350-352.
- [9] Qiu H, Stepanov V, Chou T, et al. Single-step production and formulation of HMX nanocrystals [J]. *Powder Technology*, 2012, 226: 235-238.
- [10] 冀威, 李小东, 王晶禹. 喷雾干燥工艺条件对 HMX/F₂₆₀₂ 核壳复合微球粒度的影响[J]. 含能材料, 2016, 24(3): 295-299.
- Ji Wei, Li Xiao-dong, WANG Jing-yu. Effect of the spray drying technological conditions on the particle size of HMX/F₂₆₀₂ core-shell composite microspheres[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 295-299.
- [11] 王江, 李小东, 王晶禹, 等. 喷雾干燥法中溶剂对 RDX 颗粒形貌和性能的影响[J]. 含能材料, 2015, 23(3): 238-242.
- WANG Jiang, Li Xiao-dong, WANG Jing-yu, et al. Effect of solvent on the morphology and properties of RDX prepared by the spray drying method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 238-242.
- [12] 王江, 刘英, 李小东等. 喷雾干燥法制备球形 RDX 的工艺优化[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 16-21.
- WANG Jiang, LIU Ying, LI Xiao-dong, et al. Optimization of process for preparing spherical RDX by the spray drying method [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2015, 38(1): 16-21.
- [13] 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射-实验技术与数据分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 482-498.
- MA Li-dun. Modern polycrystalline of X-ray diffraction experimental techniques and data analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 482-498.

Orthogonal Experiments of the Spray Drying Process for Spherical HMX Micro Powder Preparation

LI Xiao-dong¹, WANG Jiang², JI Wei¹, WANG Jing-yu¹, AN Chong-wei¹

(1. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Hubei SanJiang Space Wan Feng Technology Development Co., Ltd, Xiaogan 432100, China)

Abstract: Using acetone as solvent, the process conditions of preparing the spherical HMX by spray drying method were optimized by the orthogonal test $L_9(3^4)$, and the spherical HMX obtained under the optimal condition was characterized by scanning electron microscope (SEM). The morphology of the obtained HMX was quantitatively analyzed by the scoring method. Results show that the optimal preparation conditions of the spherical HMX are inlet temperature of 70 °C, feed rate of 1.5 mL · min⁻¹, spraying gas flow rate of 473 L · h⁻¹, mass fraction of 1.5%. The median particle size of the spherical HMX obtained under optimal experimental conditions is 997.56nm and the crystalline form is the β type. Compared with raw HMX, the characteristic drop height of impact sensitivity for spherical HMX is increased by 28.21 cm.

Key words: spray drying; orthogonal experiment; spherical HMX; impact sensitivity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.004