

文章编号: 1006-9941(2002)03-0104-04

气动雾化法合成 TATB

李波涛, 李海波, 秦德新

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用气动雾化法合成了 TATB 炸药, 合成的 TATB 平均粒径为 $5.575 \mu\text{m}$, 且悬浮颗粒的平均粒径为 $0.611 \mu\text{m}$ 。

关键词: 气动雾化; 气溶胶; 非均相反应; TATB; 合成

中图分类号: TQ560

文献标识码: A

1 引言

TATB 是钝感耐热的猛炸药, 以 TATB 为基的各种炸药配方已用于核武器及有特殊要求的武器系统中。通常以三氯苯为原料, 经硝化、氨化合成生产 TATB^[1]。氨化反应的方法有多种, 如氨气法、碳酸铵法。Julie Bremser 和 Lee K Y^[2] 在 1998 年研究出一种新方法, 该法用 TCTNB 的甲苯溶液与氢氧化铵溶液在超声波作用下制备 TATB, 其算术平均粒径约为 $15 \mu\text{m}$ 。Lee K Y 等人^[3] 用 SEM 测定了声化学氨化法合成的 TATB, 其表面是极其多孔的, 并做了起爆试验, 发现这种颗粒的 TATB 有比较高的起爆感度。

在非均相化学反应中, 两相之间的接触面越大, 越有利于化学反应的进行。为此, 人们往往通过加强搅拌的方法来促使两相之间的反应, 本课题采用气动雾化方法来促使非均相化学反应的完成。得到的 TATB 的算术平均粒径为 $5.575 \mu\text{m}$, 且悬浮颗粒的算术平均粒径为 $0.611 \mu\text{m}$ 。

2 原理

以反应气体(也可是介质气体)为动力源在一定压力下使气体通过一个中心设有毛细管的喷口, 当气体喷出时, 在毛细管口产生负压, 毛细管另一端接反应液体, 产生的负压可使反应液进入毛细管, 在喷口处与反应气体碰撞混合产生细的雾状气溶胶, 此气溶胶经过一段雾化反应区进行化学反应。

3 实验

3.1 实验装置

气动雾化反应装置由高效雾化器、可加温的雾化反应室、过滤器(视具体使用要求选用)、冷凝器、分离收集器及气体收集器等主要部分组成(见图 1)。

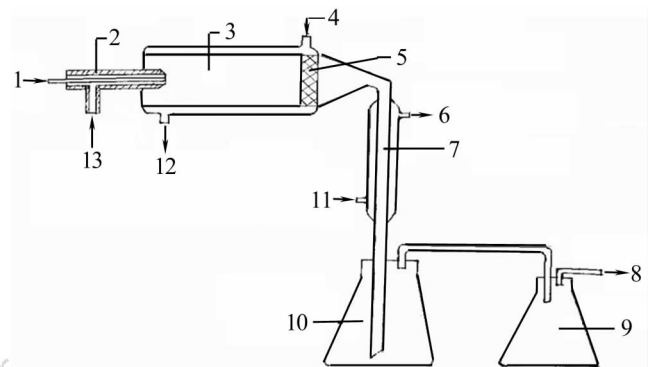


图 1 气动雾化反应装置示意图

1—反应液入口, 2—雾化器, 3—雾化反应室, 4—加热介质入口, 5—过滤器, 6—冷却介质出口, 7—冷凝器, 8—尾气排放或加压反应室, 9—气体收集器, 10—分离收集器, 11—冷却介质入口, 12—加热介质出口, 13—动力气体入口

Fig. 1 Diagram of gas-jet expansion reaction apparatus

1—inlet of reaction liquid, 2—sprayer, 3—reactor, 4—inlet of heating substance, 5—filter, 6—outlet of cooling substance, 7—condenser, 8—waste gas release or back to pressure reactor, 9—gas collector, 10—separating collector, 11—inlet of cooling substance, 12—outlet of heating substance, 13—inlet of gas

收稿日期: 2002-04-01; 修回日期: 2002-06-17

作者简介: 李波涛(1956—), 男, 高级工程师, 长期从事含能材料研究。

雾化器: 在气体动力源的作用下使反应液均匀雾化, 改变毛细管长度可以调节吸液速率(吸液毛细管分支后, 可同时吸提不同溶液)。实验中采用的是吴

氏高性能雾化器 WNA-1 型(AAS),毛细管长 30 cm,外径 1 mm,内径 0.5 mm。

雾化反应室: 雾化后的反应液在反应室内进行化学反应、溶剂的蒸发、结晶等一系列过程,调节该室长度、温度等反应条件,可控制反应速度。实验中可采用球形冷凝管(长 78 cm,标准 24 磨口)或直形冷凝管(长 54 cm,标准 24 磨口)作为雾化反应室,本实验采用后者。

过滤器: 当反应产物为细颗粒固体时,通过此过滤器,可分出固体细颗粒。

冷凝器: 实验中采用直形冷凝管(长 54 cm,标准 24 磨口)冷凝反应后的混合产物。

分离收集器: 收集冷凝下来的液体并使气液分离,如反应不完全,收集液还可再次返回毛细管入口,二次吸提进行反应。

气体收集器: 一般气体可以放空,有污染或价格较贵的气体可用此收集器收集,必要时可加压返回气动源回收利用。

3.2 试剂

高压氮气、甲苯(分析纯)、TCTNB、丙酮(化学纯)。

3.3 反应步骤

(1)称取 10 g TCTNB,加入 100 ml 甲苯,在磁力搅拌(78HW-1 型恒温磁力搅拌器)条件下,控制水浴温度 60 °C,直至 TCTNB 完全溶解;(2)开启超级恒温水浴锅加热,待水浴温度达到 70 °C,开启循环泵,将 70 °C 循环水循环通过雾化反应室;(3)控制氮气钢瓶(最大进口压力 6 MPa,最大出口压力 1 MPa)输出压力为 0.2 MPa,氮气流量 16 ml/min,在 70 °C 下进行雾化反应;(4)30 min 后反应液喷雾完毕(喷雾速度 3.3 ml/min),雾化反应结束,生成大量金黄色 TATB;(5)将反应后产品用 200 ml 热水洗涤两次,200 ml 丙酮洗涤一次后置于真空干燥器中干燥至恒重,经计算后产率为 90% 以上。

4 结果与讨论

本法合成 TATB 具有反应速度快,边雾化边反应,得率高,操作简便,产品后处理容易,产品外观好,颗粒度较细等特点。

对产物做 DSC 与红外光谱分析,确认为 TATB;用扫描电镜对产物颗粒进行了观测(见图 2);用激光粒度分析仪对颗粒度进行分析,在实验中若采用球形冷凝管作雾化反应室生成颗粒的算术平均粒径为 9.170 μm;而采用直形冷凝管作雾化反应室生成颗粒的算术平均粒径为 5.575 μm,且悬浮颗粒的算术平均粒径为 0.611 μm,分别见图 3、图 4 和图 5。这说明:改变雾化反应条件,可以调整

颗粒尺寸。

在气动雾化过程中,雾滴的颗粒越小,气液两相间的接触面积就越大,就越有利于反应的进行。雾滴的大小与气流速度及溶液的吸提量有关,从经验上得出的关系式为^[4]:

$$d = 585(\sqrt{\sigma/\nu\sqrt{\rho}}) + 597(\mu/\sigma\sqrt{\rho})^{0.45}(1000Q_2/Q_1)$$

式中: d ,雾滴的直径; ν ,气体速度; σ ,溶液的表面张力; μ ,溶液的粘度; ρ ,溶液的密度; Q_2 ,溶液的提升量; Q_1 ,气体的流量。

从公式可看出:雾滴的大小与气流速度及气体的流量成反比。对于一定的雾化装置,气体的流量与气流速度是直接相关的。所以,气流速度越大,雾滴的直径则越小。

公式还说明:雾滴的大小与溶液的物理性质如表面张力、粘度、密度等有关,而在这三种物理性质的影响中,主要是表面张力。如果, $Q_1/Q_2 > 5000$ 时,公式中的后一项影响很小,这时雾滴大小决定于溶液的表面张力与密度平方根之比。一般地说,溶液的表面张力越大,对雾化效率越不利。当 Q_1/Q_2 在 3000 左右时,溶液的粘度仍能表现出一些影响。在选择条件时,应该尽可能选择溶液的表面张力小,密度低,粘度小的反应液,并尽可能使气流提高一些,这样对雾化有利。

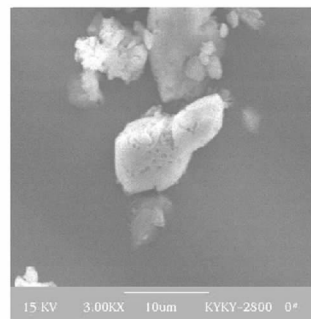


图 2 气动雾化法合成 TATB 的扫描电镜图
(球形冷凝管作反应室)

Fig. 2 SEM of TATB synthesized with gas-jet expansion method
(using ball-type condenser as reactor)

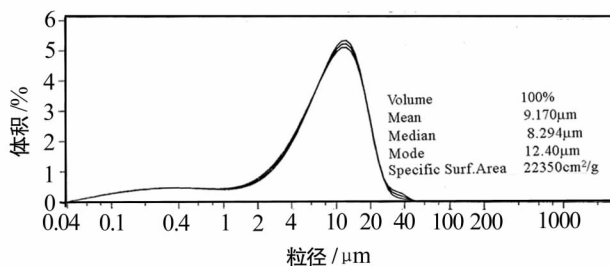


图 3 球形冷凝管作反应室生成的 TATB 的粒度分布

Fig. 3 Particles distribution of TATB
(using ball-type condenser as reactor)

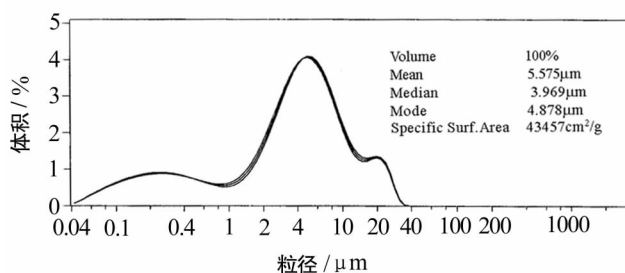


图4 直形冷凝管作反应室生成的 TATB 的粒度分布
Fig. 4 Particles distribution of TATB
(using linear-type condenser as reactor)

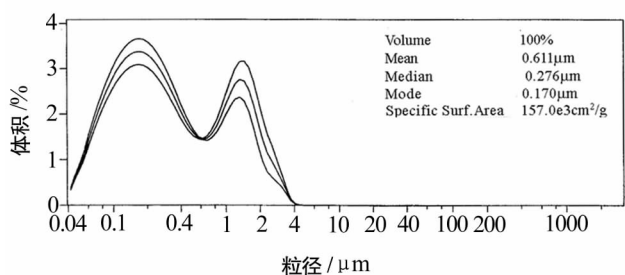


图5 直形冷凝管作反应室生成悬浮颗粒的粒度分布
Fig. 5 Particles distribution of suspended TATB
(using linear-type condenser as reactor)

溶液和反应气体的温度对雾滴的大小及雾化效率影响也很大,温度本身对化学反应就起着重要的作用。因此,对雾化区加一定的温度,一方面,有利于产生更小更均匀的雾滴,另一方面也促使化学反应的进行。在加温的雾化反应区内,随着雾滴向前移动,溶剂挥发,雾滴中溶液的浓度会越来越高,最终形成反应产物的细小颗粒。这个过程中浓度向高处的变化,一般也有利于化学反应的进行。

另外,就反应液这个均相体系来讲:从宏观上看,体系内各物质的分子是均匀分布的,没有明显的分界面。但从微观上看,各物质的分子在局部的一个点上却是不均匀的。在气溶胶状态,每一个雾滴是一个微小的均相体系,但在气体与雾滴的界面上存在着众多的不均匀。反应气体的分子与雾滴界面边缘上的反应物分子产生碰撞而发生反应。其它物质的分子仅起着介质支撑作用。

由于雾滴的表面张力作用,在雾滴不破碎的情况下,始终有一个向内收缩的力,使表面的反应产物内移,体系内的溶液外渗,使雾滴得以存在。继续维持着气液界面上的反应。因此界面上的反应速度,除反应本身的速度外还受到外渗速度的影响。若反应速度快外渗速度慢,就有可能产生包覆作用,使雾滴内部的溶液失去反应的条件。因此提高雾化反应区的温度是有好处的。

另一方面,雾化反应区温度提高,加快了雾滴溶液中溶剂的挥发和溶质的结晶速度。也有可能出现结晶包覆,使得整个反应不完全,因此雾化反应区的温度需要慎重设置。

文献[4]介绍:利用特制的喷雾系统可将溶液转化成直径为5~50 μm的细雾。这样可以极大提高非均相反应的反应界面。同时,在每个雾滴中反应物仅占一定的浓度,因此,可能生成比雾滴更小的颗粒。只要仔细调整影响雾化的各参数,就可能制备出极细的粉末,这有待于进一步试验来验证。

5 结论

气动雾化反应用于 TATB 合成是可行的,其反应速度快(边雾化边反应),得率高,操作简便,产品后处理容易,产品外观好,颗粒度较细。该技术有望成为炸药制备的一种手段。

致谢:真诚感谢张锦云,董海山两位老师的精心指导,感谢为测试工作负出辛勤劳动的同事们。

参考文献:

- [1] Benziger T M, Rohwer R K. Pilot Plant Production of Triaminotrinitrobenzene (TATB)[R]. Los Alamos Scientific Laboratory report LA-3632, 1966.
- [2] Bremser Julie, Lee K Y. Characterization of sonochemically-amintaed 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene [A]. 29th International Annual Conference of ICT[C], Karlsruhe, Federal Republic of Germany 13 - 1 to 13 - 13, 1998.
- [3] Lee K Y, Kennedy J E, Stine J R. Synthesis and initiation spot - size testing of sonochemically - aminated TATB [A]. 29th International Annual Conference of ICT[C], Karlsruhe, Federal Republic of Germany 177 - 1 to 177 - 14, 1998.
- [4] 原子吸收光谱分析编写组. 原子吸收光谱分析[M]. 北京:地质出版社,1979.

Synthesis of TATB by Gas-jet Expansion Method

LI Bo-tao, LI Hai-bo, QIN De-xin

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

Abstract: TATB was synthesized by the gas-jet expansion method. The mean particle size was 5.575 μm , and the suspending particle size was 0.611 μm .

Key words: gas-jet expansion; aerosol; heterogeneous reaction; TATB; synthesis



吕春绪教授应邀参加日本首届含能材料国际会议

由日本工业火药学会举办的首届含能材料国际会议 2002 年 5 月 14 日至 18 日在日本东京举行。来自世界各地 11 个国家共 120 名含能材料方面的专家学者与会。大会收到有关工业炸药、烟火剂、燃烧与爆轰、爆破、冲击压缩、安全与评估等领域学术论文 68 篇,在会议上作大会演讲及分组报告会上宣读的论文有 40 余篇。应日本工业火药学会的邀请,南京理工大学副校长吕春绪教授作为日本首届含能材料国际会议顾问委员会委员,在大会上首先作膨化硝酸铵炸药的专题演讲。在长达一个小时的报告中,吕春绪教授以“硝酸铵膨化技术及其应用”为题,运用多媒体,图文并茂地详细阐述了膨化硝酸铵炸药的自敏化理论、膨化理论与技术、膨化硝酸铵炸药系列化产品及应用。其研究成果与演讲引起与会国内外专家的浓厚兴趣并得到高度评价,同时在会上展开了热烈的讨论。

撰稿: 金序兰(南京理工大学化工学院院长助理 高级工程师)

邮编: 210094 电话: 025 - 4315076