

文章编号: 1006-9941(2001)04-0153-03

HNS 的细化工艺研究

王平, 秦德新, 聂福德, 陈娅, 辛芳, 梁叶明, 刘春

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900)

摘要: 研究了低温结晶法制备超细六硝基芪(HNS)的工艺,把炸药溶液高度分散成细流状态加到低温水中,并加入合适的表面活性剂,得到比表面积达 $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均粒径为 $0.36 \mu\text{m}$,纯度为 98.5% 的亚微米 HNS。

关键词: 六硝基芪(HNS); 比表面积; 颗粒度

中图分类号: TQ560.6

文献标识码: A

1 引言

制备超细炸药的方法通常有机械研磨法、气流粉碎法、超临界流体法、高速撞击流法,而应用最普遍的是低温结晶法,美国 Mound 研究所采用该法研制^[1]的 HNS 微粉比表面积最高达 $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Stuff^[2] 也研制出比表面积为 $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 HNS-I 微粉。由于超细 HNS 具有很好的爆轰波感度,对短脉冲敏感,机械感度和静电感度低,耐热、抗辐射性能好,既安全又易于起爆,适合用作雷管始发药。因此,近年来我们也对低温结晶法制备超细 HNS 的工艺进行了深入研究。

2 实验部分

2.1 实验原材料

HNS 为西安 204 所合成,纯度约 93% ~ 94%; 所用各类试剂为化学纯,水是去离子水。

2.2 HNS 原料的纯化

为了使超细 HNS 具有优异的起爆性能和足够的爆炸能量,提高炸药纯度是非常重要的。合成的单质 HNS 一般残留有 6% ~ 7% 的六硝基联苯(HNBIB)及二苦基乙烷(DPE),因此在炸药细化前必须先进行纯化。把 HNS 与二甲基甲酰胺(DMF)按 100(g):1300(ml)料比加热溶解后缓慢降温结晶。由于溶解度的差异,HNBIB 与 DPE 被留在母液中,用丙酮洗涤,干燥,经过 5 次重结晶,HNS 纯度 $\geq 99.6\%$,即可保证最

终的超细 HNS 纯度达到规定指标。

2.3 低温结晶细化 HNS

利用溶剂/非溶剂结晶法制备超细 HNS,是将料比为 $10 \sim 40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 HNS/DMF 热溶液,加入到快速搅拌的含表面活性剂的低温非溶剂中(如水,乙腈等),析出细小晶核,结晶液经超声波震荡后,用超细装置分离,多次用纯水洗涤过滤及混合溶剂驱除超细 HNS 晶体中包容的残留 DMF,然后在硅胶干燥器中减压干燥或真空冷冻干燥得到纯度为 98.5% 以上的超细 HNS。

2.4 颗粒度及纯度测试

采用 LS-230 型库尔特激光粒度仪测试颗粒度并计算比表面积;日立 638-50 型高效液相色谱仪测试纯度。

3 工艺研究

低温结晶法制备炸药超细粒子过程中,生成晶体大小与颗粒分布受多种因素影响,如:表面活性剂、加料方式、搅拌速度、结晶温度等。

3.1 表面活性剂对 HNS 的细化作用及其选择

HNS/DMF 热溶液进入低温非溶剂介质,骤然冷却,快速形成过饱和状态,析出大量细小晶核,在其与液体结合处产生很高的液-固界面张力,从而束缚了细小晶核在液体介质中的分散,使得极细颗粒相互吸引而成长为大晶体。因此,加入表面活性剂,可降低结晶液的表面张力或液-固界面张力,既能润湿晶体,又能加速炸药溶液在水中分散,它吸附在 HNS 晶体表面,破坏了固体颗粒间的内聚力,阻碍晶体成长,使炸药细化。在炸药溶液或低温水中加入表面活性剂都能

收稿日期: 2001-06-08; 修回日期: 2001-08-29

基金项目: 国防科技预研项目(编号:42101030303)

作者简介: 王平(1950-),男,高级工程师,主要从事含能材料研究,撰写论文 10 余篇。

达到此目的。选择表面活性剂的条件是:(1)不与HNS和DMF发生反应;(2)水溶性好,便于洗涤除去;(3)结构稳定,不易分解;(4)既亲合水又亲合HNS。为此,我们选择使用了几种表面活性剂及复配剂,都取得了很好的细化效果。结果见表1。

表1 加入不同表面活性剂得到的HNS原生粒子与微粉比表面积

Table 1 Specific surface area of HNS original particles and micropowder in different surfactant $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

物料状态	A	T	T/S	T/A	T/O	无
结晶液原生粒子	50.01	49.21	42.76	43.35	47.85	31.24
干粉	23.00	14.99	17.48	19.04	15.19	7.06

注: A、T、S、O 分别为烷基苯磺酸盐、土温、斯盘、OP 等类型表面活性剂。

从表1看出,未加表面活性剂的超细HNS,其结晶液中的原生粒子与干粉比表面积均比加入表面活性剂的低。在试验的表面活性剂中,所选单一表面活性剂及复配剂对HNS都有很好的细化作用,结晶液中的原生粒子比表面积都高达 $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。其中 A、T 细化效果最好,由于原生粒子很不稳定,时刻都在聚集长大。因此,最终得到的炸药晶体多为二次粒子,而细化时加入表面活性剂对二次粒子的形成也有一定的抑制作用,从分离纯化干燥后得到的干粉看出,加入 T 的干粉比表面积 ($14.99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 最低,可见在后处理过程中抑制颗粒聚集作用欠佳;使用 A 的干粉比表面积 ($23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 最高,后期防聚集作用最好。

3.2 表面活性剂用量对颗粒的影响

实验表明,表面活性剂用量对生成粒子大小的影响显著。测试了加入不同量的烷基苯磺酸盐得到的HNS原生粒子比表面积与颗粒度,结果见表2。

表2 表面活性剂用量不同时HNS粒子的比表面积与粒径
Table 2 Specific surface area and mean diameter of HNS particles in different surfactant quantity

样品号	表面活性剂用量	比表面积	平均粒径
	/%	/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	/ μm
1	3	49.29	0.12
2	1	41.75	0.17

从表2看出,表面活性剂用量大时,得到原生粒子比表面积很高,平均粒径很小,然而,用量过大时,纯化样品困难。因此,实验中表面活性剂使用量应适当。

3.3 结晶加料方式对超细HNS颗粒的影响

低温结晶制备超细HNS,通常是将炸药溶液滴加到低温水中,由于炸药液滴体积大,在水中扩散较慢,加料时间长,得到的微粉颗粒度分布范围较宽。为此我们把炸药溶液分散成细流状态加入低温水中,并快速搅拌,使析出晶体迅速分散,以得到超细HNS晶体,这种工艺方法加料时间短,制得的微粉颗粒度分布窄。图1,图2分别是滴加法和细流分散法得到的微粉颗粒度分布图。

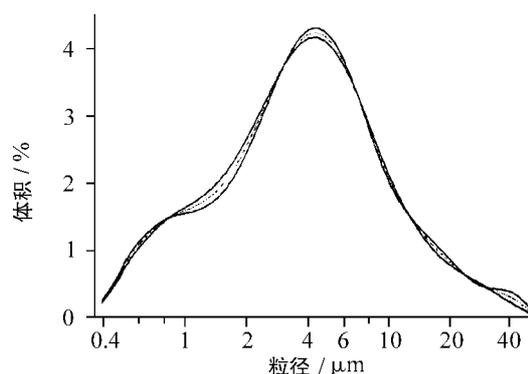


图1 滴加法的HNS微粉颗粒度分布

Fig. 1 Distribution curve of HNS micropowder by the ordinary dropping method

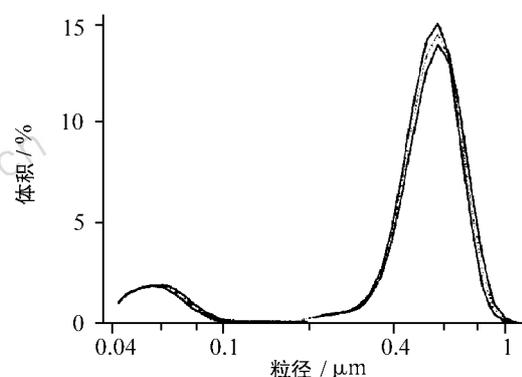


图2 分散法的HNS微粉颗粒度分布

Fig. 2 Distribution curve of HNS micropowder by the dispersing dropping method

对比图1和图2可以看出,滴加法的颗粒度在 $0.4 \sim 40 \mu\text{m}$ 之间,而分散加料法的HNS颗粒度分布约在 $0.25 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 之间。这表明炸药溶液进入水时的分散程度与加料速度制约着生成颗粒大小与分布。

3.4 搅拌速度对颗粒的影响

HNS炸药溶液在低温水中析出的细小晶体表面活性很高,很容易相互吸引聚集成大颗粒。搅拌速度对HNS颗粒的影响见表3。

表3 不同搅拌速度下的 HNS 颗粒的比表面积与粒径

Table 3 Specific surface area and mean diameter of HNS particles under different agitation speed

样品号	搅拌速度 /r · min ⁻¹	比表面积 /m ² · g ⁻¹	平均粒径 /μm	颗粒分布 /μm
1	2000 ~ 3000	13.29	0.78	0.04 ~ 1.0
2	200 ~ 300	3.48	7.26	0.04 ~ 50

由表3看出,与快速搅拌相比,慢速搅拌得到的HNS微粉的比表面积低得多,颗粒大且分布范围宽。这是因为慢速搅拌时,炸药热溶液在水中的局部温度高,形成过饱和程度缓慢,生成晶体少,且析出的晶体不能很快分散,因此迅速长大。快速搅拌结晶液加快了炸药溶液在水中的分散,使析出的细小晶体不易团聚,故能得到比表面积较高、颗粒细小且分布范围较窄的HNS超细粒子。

3.5 结晶水温度对颗粒的影响

实验发现,结晶细化时的水温对生成颗粒比表面积影响很大,在不同水温条件下使用同种表面活性剂得到的HNS微粉比表面积及颗粒分布如表4所示。

表4 不同结晶温度下 HNS 颗粒的比表面积与颗粒分布

Table 4 Specific surface area and particles distribution of HNS at different crystal temperature

结晶温度 /°C	比表面积 /m ² · g ⁻¹	颗粒分布/%		平均粒径 /μm
		d ≤ 0.1 μm	d ≤ 1.0 μm	
5 ~ 10	12.55	11.01	99.94	0.47
0 ~ 5	23.00	30.02	100	0.36

由表4可知,结晶温度较低时得到的微粉比表面积高,颗粒细,而结晶水温度偏高时则相反。因此低温更有利于HNS结晶细化。据此,我们通过控制结晶液温度与表面活性剂用量,即可制备出不同比表面积的超细HNS。

3.6 超声波的破聚作用

超细HNS结晶液中的原生粒子很不稳定,随时都在聚集长大,因此有相当一部分是细颗粒的聚集体,我们采用超声波震荡结晶液4h,与未经震荡的同批结晶液原生粒子比表面积及粒径比较,结果见表5。

表5 超声波震荡后的结晶液原生粒子比表面积及粒径

Table 5 Specific surface area and mean diameter of original particles after oscillating

实验条件	比表面积 /m ² · g ⁻¹	平均粒径 /μm	颗粒分布/%	
			d ≤ 0.1 μm	d ≤ 0.7 μm
未震荡结晶液粒子	42.10	0.15	64	98
震荡结晶液粒子	50.01	0.11	76	100

从表5看出,经过超声波震荡的结晶液原生粒子比表面积比未经震荡的高出近8 m² · g⁻¹,相同粒径的细颗粒增多。由此可见,超声波震荡对颗粒聚集体起到了很好的破碎作用。

4 结论

采用分散炸药溶液的加料方式,使用烷基苯磺酸盐、土温、斯盘、OP等类型表面活性剂及复配剂,控制一定的搅拌速度(2 000 ~ 3 000 r · min⁻¹)、结晶水温度(0 ~ 5 °C)和表面活性剂用量(3%),后处理时加以超声震荡并采用水及混合溶剂洗涤,可制得比表面积达23 m² · g⁻¹,平均粒径为0.36 μm,纯度可达98.5%的亚微米HNS。

参考文献:

- [1] Fearheller W R, Donaldson T A, Thorpe R. Recrystallization of HNS for the preparation of detonator grade explosive material[R]. DE 88012862.
- [2] Stuff T W. Development of process for producing fine particle size HNS - I[R]. MHSMP79 - 51.

Study on the Preparation Technology of Ultrafine HNS

WANG Ping, QIN De-xin, NIE Fu-de, CHEN Ya, XIN Fang, LIANG Ye-ming, LIU Chun

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

Abstract: The preparation technology of ultrafine hexanitrostilbene (HNS) by recrystallization method was presented. The high-dispersed explosive solution was splashed into low-temperature water and the fitting surfactant was added at the same time. Ultrafine HNS was obtained with specific surface area 23.00 m² · g⁻¹, mean diameter 0.365 μm and purity 98.5%.

Key words: hexanitrostilbene (HNS); specific surface area; particle size