

文章编号: 1006-9941(2003)02-0107-03

超声波在超细炸药制备中的应用

王平, 秦德新, 辛芳, 蔡华强

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 介绍了超声技术在超细炸药制备中的应用。超声振荡对炸药破碎、微细颗粒的分散、破裂及调节微粉孔隙度有很好的效果; 超声辐射可抑制晶体长大, 制备细颗粒 TATB。

关键词: 超声技术; 超细炸药; TATB

中图分类号: TQ560.7

文献标识码: A

1 引言

超声波是在弹性媒质中传播的一种振动频率高于声波(20 kHz)的机械波。它在液体中疏密相间地向前辐射, 产生数以万计的微小气泡, 并在超声波纵向传播层的负压区形成、生长, 而在正压区迅速闭合, 形成超过1 000个气压的瞬时高压, 连续不断地象一连串小“爆炸”, 冲击介质。这种特性, 在近百年来被广泛用于医学、生物、食品及化学化工领域。如超声分散, 超声清洗, 超声破碎, 乃至超声化学反应。本文重点介绍超声波在制备超细炸药中的应用, 并结合笔者几年来利用超声波技术在超细炸药破聚、纯化分离及晶型与孔隙度控制等方面取得的经验介绍给同行, 使超声技术能在超细制备中发挥更多的作用。

2 超细破碎与破聚

超声波破碎(聚)原理是: 高频超声振动将能量传递给液体中的固体颗粒(或团聚体), 当颗粒内部接收的能量足以克服固体结构的束缚能时, 固体颗粒(或团聚体)被破碎(或解聚)。通常, 超声频率与功率越高, 强度越大, 振荡时间长, 破碎效果就越好。使用专门的超声破碎器, 可将炸药晶体破碎到体积平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ ^[1], 超声破碎结构疏松的颗粒非常有效, 而对于颗粒密实的晶体, 效果欠佳^[2], 但对破除超细颗粒聚集非常有效。图1为一种简单的超声破碎装置示意图(略去超声波发生器主机部分)。

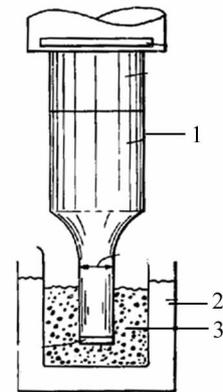


图1 带冷却槽的超声破碎装置

1—超声传感器, 2—冷却液, 3—物料

Fig.1 Ultrasonic breaking facility with cooling trub

1—ultrasonic sensor, 2—cooling liquid, 3—reaction materials

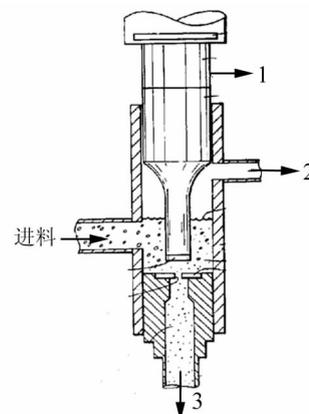


图2 连续流超声破碎装置

1—超声传感器, 2—排气口, 3—出料口

Fig.2 Ultrasonic breaking facility through continuous flowing means

1—ultrasonic sensor, 2—blow vent, 3—discharging

收稿日期: 2002-08-29; 修回日期: 2002-12-05

作者简介: 王平(1950-), 男, 高级工程师, 主要从事含能材料合成及超细炸药制备研究。

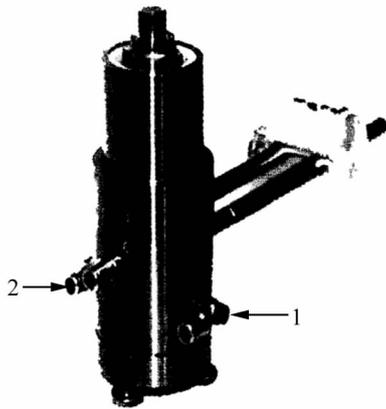


图3 冷却循环连续流超声破碎
1—出料口, 2—循环冷却水进出口

Fig.3 Ultrasonic breaking facility through circuit flowing means
1—blow vent, 2—discharging

所带冷却槽可降低超声振荡引起的物料升温,从而减轻生成的超细颗粒的热聚集。近年来,又发展了一种连续流破碎(聚)装置及带冷却循环的连续流装置,见图2、图3。这种高频超声波设备^[3]可将固体颗粒及分离纯化时产生的超细颗粒聚集体在一定程度上破碎,而后施行真空冷冻干燥,可得到分散性好的超细炸药微粉。

3 超声破碎 HNS

利用德国 UP400 型超声处理器(功率 400 w、频率 24 kHz、传感头 $\Phi 22$ mm),对常规颗粒的 HNS 进行破碎。方法是,把 HNS 加入适量纯水的烧杯中,在冷却剂保护下,强超声振荡 15 min,得到超细六硝基芪(HNS) $1.63 \mu\text{m}$,其颗粒分布如图4。

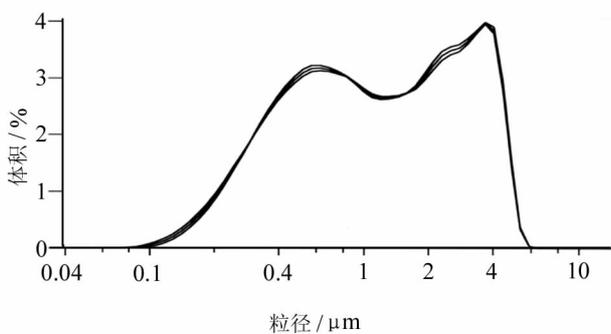


图4 超声破碎的超细 HNS 颗粒分布
Fig.4 Particle distribution of superfine HNS

4 超声振荡对结晶液中超细 HNS 原生粒子的破聚作用

由于超细 HNS 结晶液中原生粒子很不稳定,随时都在聚集长大,因此有相当一部分是细颗粒的聚集体,我们尝试用超声波震荡结晶液 4 h,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1。

表1 超声波震荡对结晶液原生粒子的影响

Table 1 Effect of ultrasonic wave on original particle

实验条件	比表面积	平均粒径	$\leq 0.1 \mu\text{m}$	$\leq 0.7 \mu\text{m}$
	$/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$/\mu\text{m}$	$/\%$	$/\%$
未震荡的 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1看出,经过超声波震荡的结晶液原生粒子平均粒径更小,比表面积比未经震荡的高出近 $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,相同粒径的细颗粒增多。可见,超声波震荡破碎了颗粒聚集体,使细颗粒含量增加。

5 超声振荡对分离物料的纯化作用及其对颗粒的影响

过滤超细 HNS 结晶液时,固体微粒不断沉积在超细滤板上,形成硬实的“胶泥状”炸药层,降低了过滤速度,使超细粒子不断聚集长大,同时还使得洗涤纯化变得极其困难(洗涤液难以渗透到炸药层中)。最初采用牛角勺不断地刮散滤板上沉积的炸药层,以加快分离速度,减轻颗粒团聚,洗涤时也用牛角勺长时间将致密药块搅散在洗涤液中过滤,以至于要反复 20 余遍才能使物料纯化达标。此后,改用超声振荡,将炸药与洗涤液放在烧杯中用超声波均匀分散后过滤,只需 4~5 遍即可纯化达标。因此,为了加快分离速度,并解决颗粒防聚集与物料纯化问题,设计加工一种动态超细分离装置势在必行。测试了超细微粉的孔隙度,结果见表2。

表2 超声振荡对 HNS 微粉孔隙度的影响

Table 2 Effect of ultrasonic wave on particle porosity

序号	孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	物料处理条件
2-1	0.070	纯化物料未超声振荡
2-2	0.040	纯化物料全超声振荡
2-3	0.045	纯化物料全超声振荡

测试结果表明,经超声振荡的 HNS 微粉其孔隙度明显降低,这直接关系着药剂的松装密度,并可改变压制成型时的装药密度。同时,超声振荡炸药颗粒,可使针状、片状晶体趋向于规整,提高药剂流散性。需要提及的是,振荡后的颗粒会因洗涤剂的不同而出现破聚与增加聚集两种截然不同的结果。只有使用高纯水或适量水与有机非溶剂组成的混合液作洗涤剂才能使炸药团块破聚,而使用低纯度蒸馏水或易使颗粒聚集的有机非溶剂及低纯水混合液,则反而使颗粒出现团聚现象。这是因为超声波既可破碎团聚体,又可激发细颗粒表面活性。当洗涤剂能引起颗粒聚集,超声波则促进这种作用。反之,洗涤剂不使颗粒聚集,超声波则不会增加聚集。因此,实验中必须准确把握,才能达到纯化与防聚集的双重目的。

6 超声胺化合成超细 TATB

美国《含能材料》报道^[4]了一种超声胺化合成超细三氨基三硝基苯(TATB)的方法:在一个盛有三氯三硝基苯(TCTNB)与甲苯溶液的 300 ml 烧杯中,加入氢氧化铵溶液,将功率 500 W,振动频率 20 kHz 的超声波探头浸没在反应液中,并在杯口进行必要的密封,以防止氨气逸入空气中。对此反应液进行 40 min 超声辐射,静置过夜后过滤,用热水、丙酮洗涤,产品在

98 ℃下真空干燥 12 h,得到了粒径为 15 μm 的细颗粒 TATB。根据笔者从事超细炸药制备的经验,如果适当提高超声频率,并对反应装置、物料比及后处理工艺作一定的改进,有可能得到粒径更小的亚微米级 TATB。

7 结束语

高频超声振荡对破除超细颗粒团聚效果极佳,在超细制备工艺中,使用超声技术,可增加超细炸药细化效果,减轻颗粒团聚,并在大于原生粒子的一定范围内调整颗粒度,改变晶体形状,提高分离纯化效率;超声化学法合成细颗粒 TATB 的尝试,开辟了超细炸药合成的新途径。随着超声仪器制造技术的更新,超声强度大幅度提高后,有可能增强对晶体的破碎及抑制大颗粒晶体形成。前不久,德国推出了一种振荡频率为 1.6 MHz 的超高频超声传感仪,这有可能开拓超细制备的新领域。

参考文献:

- [1] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京:北京理工大学出版社.
- [2] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京:国防工业出版社.
- [3] Carlos Somoza. Ultrasonic grinding of explosive [P]. United States Patent, 5035363.
- [4] Energetic Materials. 1999,17(2&3): 279 - 295.

Applications of Ultrasonic Technique in the Preparation of Ultrafine Explosives

WANG Ping, QIN De-xin, XIN Fang, CAI Hua-qiang
(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The ultrasonic technique applied to the preparation of ultrafine explosives is described, and it has been demonstrated that the ultrasonic oscillation performs very good effects on the breaking of comparative large particles, dispersing of super fine particles, and adjusting the cavities inside the particles. In addition, the ultrasonic radiation can be used for fine TATB to retard the growth of crystals.

Key words: ultrasonic technique; superfine explosive; TATB