

文章编号:1006-9941(2023)07-0635-10

喷雾干燥技术细化 NTO 及其性能

武文瑜¹,刘一帆¹,李小东^{1,2},周阳阳¹,徐璐¹,范董倩¹,蒋起聪¹

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 山西省超细粉体工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

摘要: 为改善3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的形貌及减小粒径,以丙酮为溶剂,采用喷雾干燥技术制备得到细化NTO产品,研究了入口温度、进气流量、进料速率、前驱液质量浓度对细化NTO形貌及粒径的影响,筛选出最佳的喷雾干燥工艺参数;利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和同步热分析仪(TG-DSC)对细化NTO产品的表面形貌、分子结构及热稳定性进行了表征与测试。结果表明,在入口温度为60℃,进气流量为357 L·h⁻¹,进料速率为3 mL·min⁻¹,NTO前驱液浓度为16.57 mg·mL⁻¹时,可获得形貌效果好、晶体结构稳定、粒径分布范围较窄且平均粒径为1.2 μm的类球形NTO;与原料相比,细化NTO的热分解表观活化能提升了41.7 kJ·mol⁻¹,热爆炸临界温度提高了10.4℃,具有更优的热稳定性。

关键词: 喷雾干燥法;细化;3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO);粒径分布;热稳定性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023114

0 引言

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO),是爆炸性能高、敏感性低、安全性能好的新兴含能材料,其爆速和爆压与RDX相当,冲击敏感度和机械感度较RDX和HMX优异,安全性能好,可代替TATB作含能钝感剂,在含能材料领域具有很大的应用潜力^[1-4]。但原料NTO形态不规则、粒径大,酸性较强,成型性能差,装药密度低,进一步限制了其在混合炸药中的应用^[5-6]。

微纳米化含能材料具有颗粒尺寸小,粒径分布范围窄,晶体结构稳定,颗粒表面能及活性强等特点,对改善炸药晶体形貌及减小粒径,提升其综合性能有重要的意义^[7-8]。研究表明,含能材料的微纳米化使其具有晶体缺陷更少、安全性能更好、燃爆速度更高、爆炸输出性能更强等诸多优点^[9]。因此,微纳米化调控已成为提升含能材料安全性能和爆轰性能的主要途径之

一。周群^[10]和任春生^[11]分别采用升温降温结晶法和真空蒸馏法制备出粒径分布窄,流散性良好的细化NTO颗粒,摩擦和撞击感度减小,安全性提高。Yang等^[12]采用喷雾冷冻技术制备出颗粒尺寸分布在70~90 nm的细长棒状NTO。Liu等^[13]通过溶剂-非溶剂超声辅助喷射技术制备出平均粒径为0.2 μm的亚微米球形NTO颗粒,并研究了溶剂类型、溶解度、超声参数和非溶剂类型等工艺参数对NTO形貌及粒径的影响。这些研究为制备细化NTO提供了参考,改善了其综合性能,对其在含能材料领域中的应用具有重要的意义,但均不同程度地存在原料及溶剂消耗量大,难以满足环保要求,物料处理温度较高等问题,存在一定的危险性。喷雾干燥技术不仅操作简便、过程可控,物料处理温度低,干燥时间短,产品纯度高,可分离回收实验溶剂,对环境污染较小,而且调节工艺参数能满足细化和球形化双重要求,可获得形貌好且粒径分布均匀的小粒径产品^[14-16]。

本研究以丙酮为溶剂,采用喷雾干燥技术制备了窄粒径分布的细化NTO,研究了NTO前驱液质量浓度、入口温度、进气流量及进料速率等喷雾干燥条件对产品形貌及粒径的影响,确定了最佳的喷雾干燥工艺参数,对最优制备工艺获得的细化NTO分子结构、热分解性能及酸性进行了表征和分析,为其进一步在混

收稿日期:2023-05-24;修回日期:2023-06-27

网络出版日期:2023-07-04

基金项目:山西省研究生教育创新项目资助(2022Y652)

作者简介:武文瑜(1998-),女,硕士研究生,主要从事含能材料制备及改性研究。e-mail:yuwuwen199803@163.com

通信联系人:李小东(1978-),男,教授,主要从事火工药剂技术研究。e-mail:lixid78@126.com

引用本文:武文瑜,刘一帆,李小东,等. 喷雾干燥技术细化 NTO 及其性能[J]. 含能材料,2023,31(7):635-644.

WU Wen-yu, LIU Yi-fan, LI Xiao-dong, et al. Spray Drying Technique Refines NTO and its Properties[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(7):635-644.

合炸药中的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: NTO, 工业级, 甘肃银光集团八零五厂; 丙酮, 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 氮气, 高纯度, 太原泰能气体有限公司。

仪器: B-290 小型气流喷雾干燥仪, 瑞士 BUCHI 公司; MIRA LMS 扫描电子显微镜, 捷克 TESCAN 公司; MiniFlex600 X 射线衍射仪, 日本理学公司; Thermo Scientific Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; PerkinElmer STA 8000 TG-DSC 同步热分析仪, 美国珀金埃尔默公司。

1.2 实验过程

采用喷雾干燥技术细化 NTO 的实验过程及喷雾干燥工作原理示意图如图 1 所示。

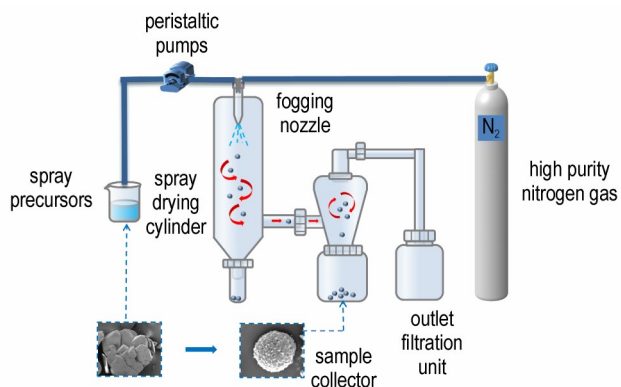


图 1 喷雾干燥细化 NTO 示意图

Fig.1 Schematic diagram of spray drying refining NTO

首先, 常温下 (25 °C), 将一定质量的 NTO 原料溶解于丙酮溶剂中, 配制成不同浓度 (4.74, 10.27, 16.57 mg·mL⁻¹) 的 NTO 前驱体溶液作为喷雾干燥前驱液, 然后设置不同的进气流量 (301, 357, 414 L·h⁻¹)、进料速率 (1.5, 3, 4.5 mL·min⁻¹) 和入口温度 (50, 60, 70 °C) 等喷雾干燥工艺参数, 待仪器充满氮气之后将喷雾前驱液在蠕动泵作用下进入喷嘴雾化液滴至喷雾圆筒, 小液滴与热氮气在圆筒内充分接触, 热氮气作用下, 丙酮溶剂快速蒸发, NTO 颗粒在离心力作用下落入收集瓶中, 最后收集获得 NTO 产品。

1.3 性能测试及表征

通过扫描电镜 (SEM) 对原料 NTO 及改变喷雾干燥工艺参数得到的细化 NTO 产品进行形貌表征, 并通过 ImageJ 软件对原料 NTO 和不同工艺参数制备细化

NTO 的 SEM 图像中颗粒的粒径及粒径分布进行统计分析, 为减小统计误差将图片中形貌易于辨识的颗粒作为统计对象。在 Cu K_α 条件下, X 射线衍射仪 (XRD) 以 5 °/min 的扫速, 对 5°~55° 区域扫描, 进行样品结构表征。在波数范围为 400~4000 cm⁻¹ 条件下, 通过傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR), 表征原料 NTO 和细化 NTO 的分子结构。在升温速率分别为 5, 10, 15 °C·min⁻¹ 及 20 °C·min⁻¹, 气体氛围为氮气条件下, 通过同步热分析仪 (TG-DSC) 测试了 100~350 °C 范围 NTO 的热分解特性。采用长管型全玻璃 pH 计测定了样品溶液的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 细化 NTO 的形貌控制

2.1.1 入口温度对微球形貌的影响

液滴中溶剂蒸发的快慢程度受液滴雾化分散的环境温度影响, 因此入口温度直接决定 NTO 液滴中丙酮溶剂的蒸发速率, 进而对 NTO 产品形貌及粒径分布产生影响。图 2 为不同入口温度条件下制备得到 NTO 产品的 SEM 图和粒径分布图。

由图 2 可以看出, 在 NTO 前驱体溶液质量浓度为 10.27 mg·mL⁻¹ 条件下, 设置进气流量及进料速率分别为 357 L·h⁻¹ 和 3 mL·min⁻¹, 改变不同溶液入口温度制备得到的细化 NTO 形貌及粒径分布有所差别。图 2a 可以看出, 当入口温度为 50 °C 时, 颗粒成型性较差, 产品松散且形貌规则度较低, 颗粒间存在粘连现象, 粒径分布集中在 2~4 μm 之间。入口温度为 60 °C 时, NTO 产品的成型性变好, 成核数量增加, 所制备产品多为粒径分布均匀的球形颗粒, 微球表面致密性好, 颗粒紧实 (如图 2b 所示), 这可能是当入口温度为 60 °C 时, 液滴中心的溶剂蒸发速率接近表面蒸发速率, 溶质向中心迁移速率与溶剂蒸发速率相当, 利于成核, 在表面张力的作用下使样品颗粒趋于球形化且粒径大小均匀分布^[17-18]。由图 2c 可以看出, 当入口温度为 70 °C 时, 产品颗粒大多呈球形或类球形, 但颗粒粒径分布较宽, 粒径分布范围为 0~10 μm 之间, 颗粒致密性较差^[19]。因此选择 60 °C 作为最佳的入口温度。

2.1.2 进气流量对微球形貌的影响

喷雾干燥造粒是依靠体系内液滴与热氮气接触进行传热和传质过程, 令液滴中心的溶剂向液滴表面快速迁移, 并使液滴中溶剂在热氮气作用下到达沸点, 加快了溶剂的蒸发速率使溶质析出并在重力作用下沉

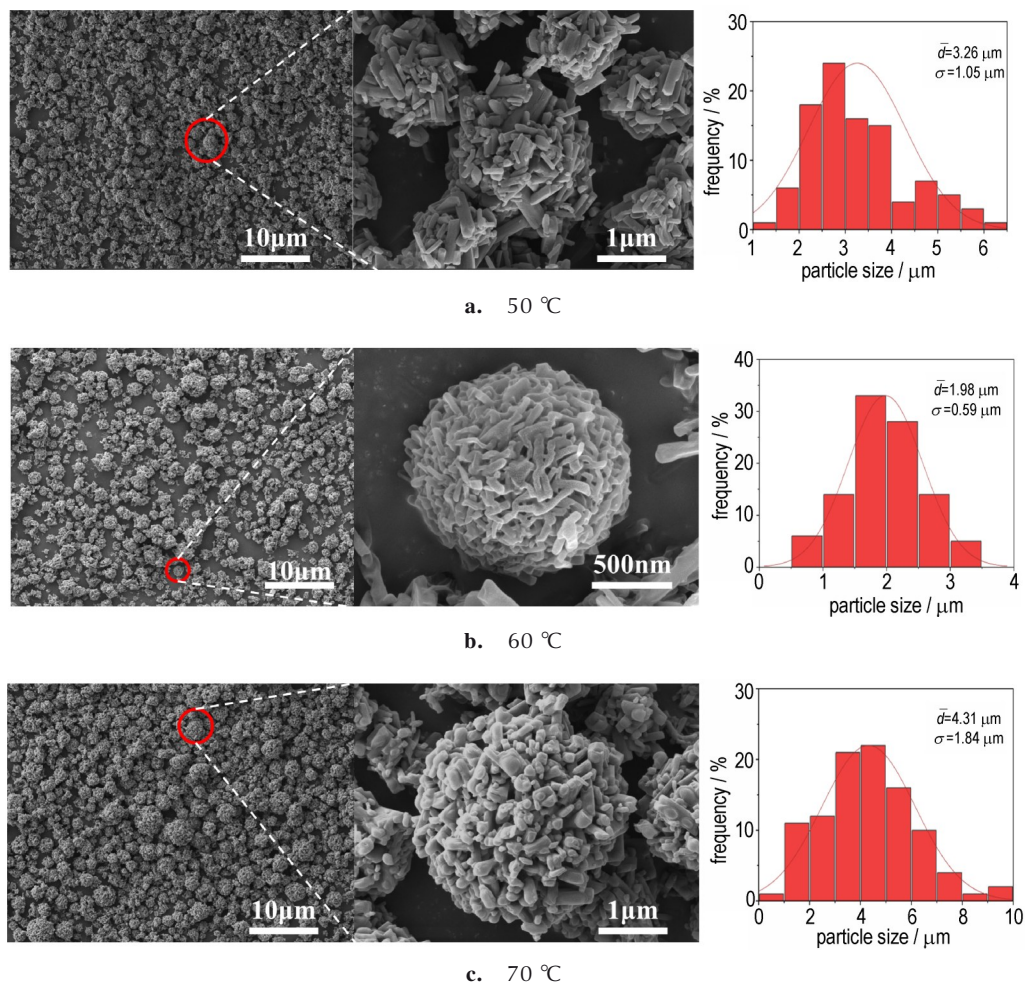


图2 不同入口温度下细化NTO的SEM图及粒径分布图

Fig.2 SEM images and particle size distribution of the refined NTO at different inlet temperatures

降,因此进气流量是溶质析出成型的重要影响因素。图3是NTO前驱体溶液质量浓度为 $10.27 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,入口温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,进料速率为 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,改变喷雾干燥进气流量制得NTO产品的SEM图和粒径分布图。

图3中可以看出在低进气流量下($301 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $357 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$),获得的NTO产品的球形化程度增加,大多呈球形或者类球形形貌结构,但在 $301 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,颗粒表面存在孔洞和空壳现象,颗粒紧密性差,甚至存在相互粘连现象,颗粒粒径分布不均匀(如图3a所示)。在 $357 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,样品颗粒紧实,球形化程度更高,粒径分布均匀,平均粒径为 $1.98 \text{ }\mu\text{m}$ 。在 $414 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,样品颗粒完整的球形形貌结构被破坏,颗粒表面凹凸不平且分散。这是由于进气流量较低时,单位时间内液滴的传热传质降低,液滴表面和中心溶剂蒸发速率不一致,部分溶剂残留,使形成的颗粒出现粘连和空壳现

象,导致粒径分布范围较宽,而较高的进气流量会加快液滴和热氮气的接触速度,单位时间内液滴所接受的气体流量超过液滴表面张力,不利于颗粒的壳层的形成,导致液滴的成型性差及表面形貌被破坏^[20]。因此最佳的进气流量为 $357 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

2.1.3 进料速率对微球形貌的影响

喷雾干燥过程中液滴雾化效果随单位时间内流经喷嘴的溶液量不同而不同,导致液滴与热氮气接触作用下溶剂蒸发速率不同,最终影响产品的形貌和粒径分布。图4为NTO前驱体溶液质量浓度为 $10.27 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,入口温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,进气流量为 $357 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下,不同进料速率下制备得到NTO的SEM图和粒径分布图。

从图4可以看出,NTO的球形化程度随进料速率的加快而提高,但过快会导致产品的成型性变差,球形形貌破坏。在进料速率为 $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,部分NTO颗粒成型性较差,颗粒形貌大多趋近于球形。由图4c

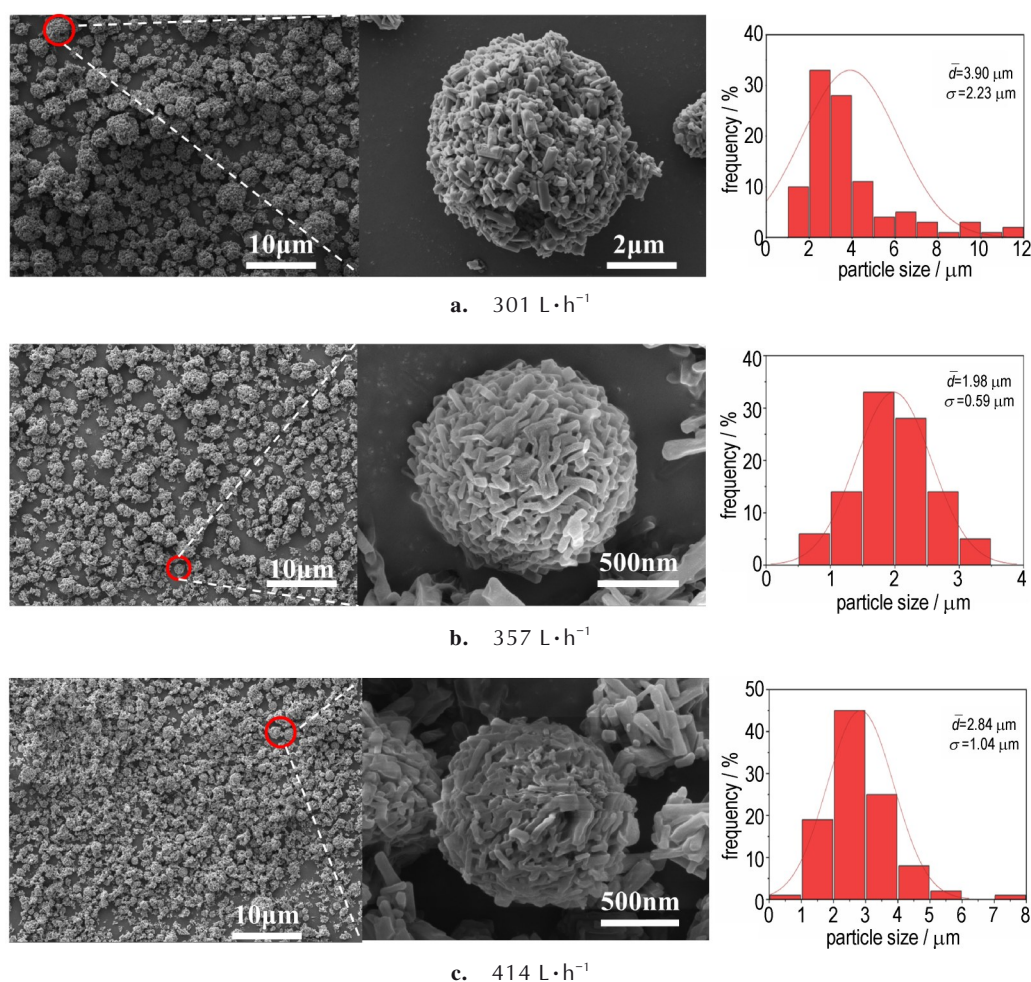


图3 不同进气流量下细化NTO的SEM图及粒径分布图

Fig.3 SEM images and particle size distribution of refined NTO at different inlet flow rates

可知,产品分散性在进料速率为 $4.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时变差,球形颗粒形貌受损,部分颗粒呈不规则形貌结构,且颗粒间出现粘连。当进料速率为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,颗粒有较好的成型性,颗粒均为球形和类球形,颗粒密实且粒径分布范围较窄,粒径分布范围为 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 。分析SEM图像认为,喷雾液滴雾化和蒸发干燥条件一定时,进料速率较低,热氮气的量与液滴数目不平衡,液滴蒸发速率过快,产品球形化程度差^[21]。而进料速率过高时,体系内热氮气量不足以实现液滴完全蒸发,导致液滴间相互接触碰撞,颗粒表面形貌被破坏且出现粘连现象^[22]。因此 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 是制备NTO最佳的进料速率。

2.1.4 前驱液质量浓度对微球形貌的影响

前驱液的浓度是影响颗粒形貌及粒径的重要参数。NTO前驱液质量浓度不同,喷雾干燥雾化过程中形成液滴的大小及数目不同,导致液滴达到过饱和状态的时间不同,进而影响NTO的成核过程。为了进一步

改善NTO产品结构,探究了溶液质量浓度对制备细化NTO形貌的影响,其SEM图及粒径分布图如图5所示。

由图5可知,在入口温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,进气流量为 $357 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,进料速率为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,不同前驱液质量浓度条件下制得的NTO颗粒均趋于球形或类球形,但所形成的颗粒粒径分布范围及平均粒径不同(如图5所示)。在前驱液质量浓度为 $4.74 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $10.27 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,颗粒形貌趋于球形化,但会有部分颗粒周围附着分散小颗粒,颗粒不完整,其平均粒径分别为 $2.65 \mu\text{m}$ 和 $2.85 \mu\text{m}$,粒径分布范围均在 $0.5 \sim 5.5 \mu\text{m}$ 之间。而在前驱液质量浓度为 $16.57 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,颗粒均为球形或类球形,球形化程度较高,颗粒表面致密性好,颗粒粒径分布均匀性好。这是因为质量浓度较低时,NTO含量低,液滴过饱和度较低,成核驱动力不足,导致有部分颗粒不完整,而当溶液质量浓度增加,过饱和度增加,成核数量随之增加,较高的成核驱动力

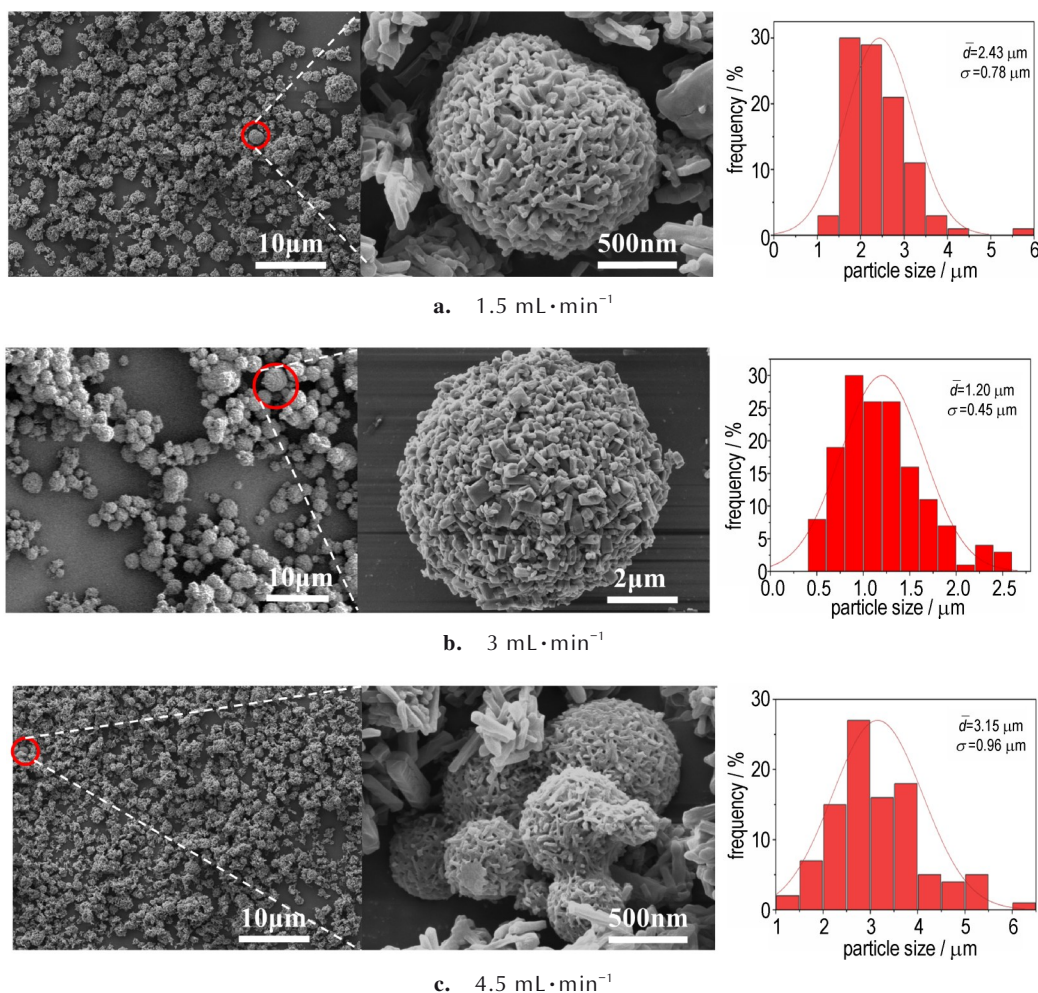


图4 不同进料速率下细化NTO的SEM图及粒径分布图

Fig.4 SEM images and particle size distribution of refined NTO at different feed rates

作用下,颗粒的球形化程度提高^[23-24]。因此,最佳的NTO前驱液质量浓度为 $16.57 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

2.2 细化NTO的性能分析

2.2.1 形貌及粒径分析

在前述优化的最佳工艺条件下(NTO前驱液质量浓度为 $16.57 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,入口温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,进气流量为 $357 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,进料速率为 $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)制备得到细化NTO产品,对比分析原料NTO及细化NTO的形貌和粒径分布。图6是原料NTO及细化NTO的SEM图和粒径分布图。

由图6可以看出,原料NTO的形貌为棒状的不规则多面立方晶体,颗粒棱角分明,粒径分布在 $90\sim 550 \text{ }\mu\text{m}$ 之间,平均粒径为 $243.38 \text{ }\mu\text{m}$ 。喷雾干燥技术制备的细化NTO颗粒的形貌圆润,球形化程度高,颗粒表面致密性好,且粒径尺寸相差不大,粒径分布在 $0.4\sim 2.5 \text{ }\mu\text{m}$ 范围内,平均粒径为 $1.20 \text{ }\mu\text{m}$ 。可以看出喷雾干燥仪

通过调控液滴和热气体的接触速度,强化了混合程度,提高体系内传热和传质速率,从而产生了粒径分布范围窄且粒径较小的NTO颗粒。

2.2.2 XRD晶体结构分析

通过X射线衍射仪对原料NTO及喷雾干燥技术细化的NTO样品进行晶体结构表征,测试XRD图谱如图7所示。

由图可7知,原料NTO在 2θ 为 20.9° , 27.2° 以及 31.4° 有明显的特征衍射峰,而喷雾干燥细化后的NTO与原料NTO的衍射峰的位置基本一致,说明喷雾干燥细化后NTO晶型未发生改变,同时几乎没有新的杂质进入晶体内部^[6,25]。细化NTO的特征峰与原料NTO的特征峰对应,但细化NTO的峰强度明显降低,这是由于晶面生长过程中某些晶面择优生长,某些晶面抑制生长,细化NTO颗粒粒径变小且趋于球形化,导致细化NTO特征峰减弱。

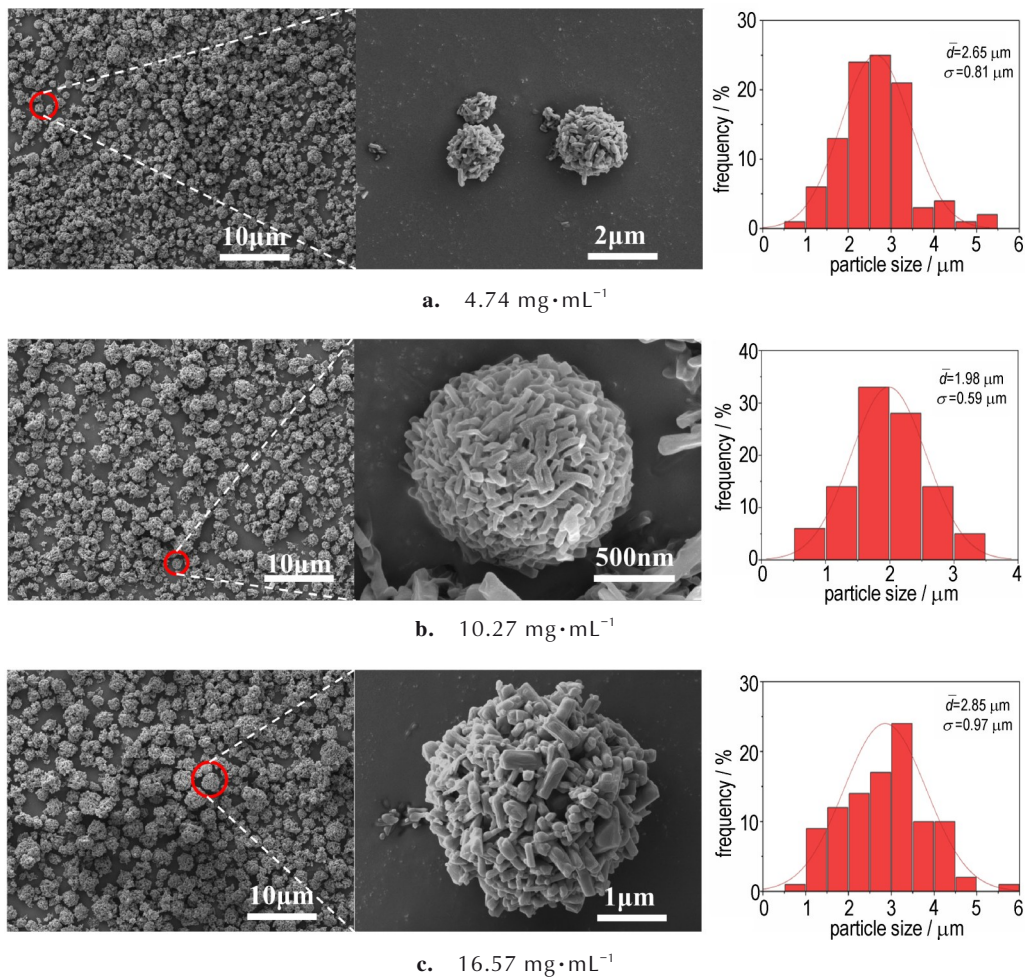


图5 不同前驱液质量浓度下NTO的SEM图及粒径分布图

Fig.5 SEM images and particle size distribution of refined NTO at different precursor mass concentrations

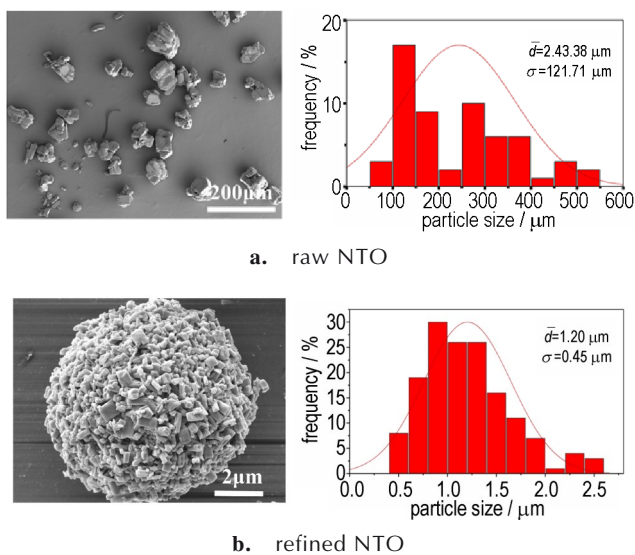


图6 原料NTO及最佳工艺细化NTO的SEM图及粒径分布图

Fig.6 SEM images and particle size distribution of raw NTO and refined NTO by optimal process

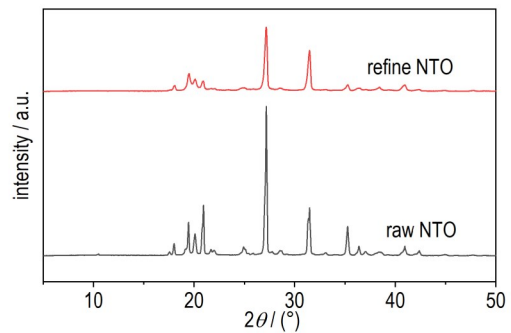


图7 原料NTO及细化NTO的XRD图谱

Fig.7 XRD patterns of raw NTO and refined NTO

2.2.3 FT-IR 结构分析

为进一步表征NTO的结构,通过傅里叶变换红外光谱仪对喷雾干燥细化前后NTO样品进行分析表征,其FT-IR图谱如图8所示。

由图8分析原料NTO谱图中的峰值可知,在 3210 cm^{-1} 处的吸收峰为NTO分子中—NH键对应的

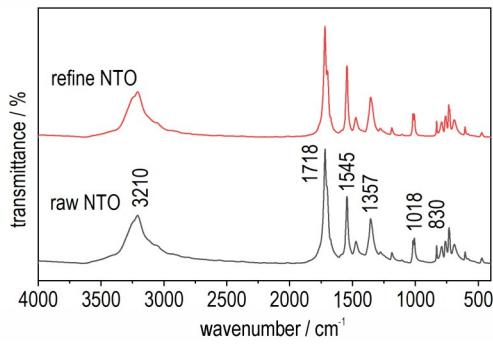


图 8 原料 NTO 及细化 NTO 的 FT-IR 图谱
Fig.8 FT-IR patterns of raw NTO and refined NTO

伸缩振动峰,在 1545 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} 处的吸收峰为三唑环中的一 NO_2 基团的伸缩振动峰,在 1718 cm^{-1} 的吸收峰为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,在 1018 cm^{-1} 及 830 cm^{-1} 的吸收峰对应一 $\text{C}-\text{N}$ 基团的伸缩振动峰^[26]。比较原料 NTO 及喷雾干燥技术细化 NTO 的 FT-IR 红外图谱线的吸收峰,其官能团吸收峰的位置基本一致,说明喷雾干燥细化 NTO 未对 NTO 分子结构产生影响,在制备过程中未引入新的杂质。

2.2.4 TG-DSC 热性能分析

通过 TG-DSC 分别测试了升温速率为 5, 10, 15 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 及 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时喷雾干燥前后 NTO 热分

解性能,测试结果如图 9 所示。由图 9a 可知,喷雾干燥细化前后 NTO 的 DSC 曲线热分解峰温均随升温速率的增加而升高,且均在 265.0~275.0 $^\circ\text{C}$ 间出现一个明显的放热分解峰。DSC 曲线的热分解过程与 TG 曲线相一致。由图 9b 可以看出,原料的热失重在 216.0 $^\circ\text{C}$ 左右时开始,在 275.0 $^\circ\text{C}$ 左右结束,总体质量损失约 80%,喷雾干燥细化 NTO 的热失重起始温度及失重率均略高于原料 NTO,表现出更好的热稳定性,分析认为可能是喷雾干燥细化后改善了 NTO 的晶格缺陷,降低了内应力,导致所需分解温度更高,样品的热稳定性更好^[27]。

根据图 9a DSC 曲线在不同升温速率下的热分解峰温度,分别利用 Kissinger^[28] 法、Ozawa^[29] 法和 Starink^[30] 法计算原料 NTO 及细化 NTO 的热分解表观活化能及平均值,结果如表 1 所示。

根据计算的平均表观活化能,依据公式(1)~(5)计算原料 NTO 及细化 NTO 的 T_p 、 T_b 、 ΔG 、 ΔH 和 ΔS , 计算结果如表 2 所示。

$$T_o = T_p - a\beta_i - b\beta_i^2 - c\beta_i^3 \tag{1}$$

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4E_aRT_o}}{2R} \tag{2}$$

$$\Delta H = E_a - RT_o \tag{3}$$

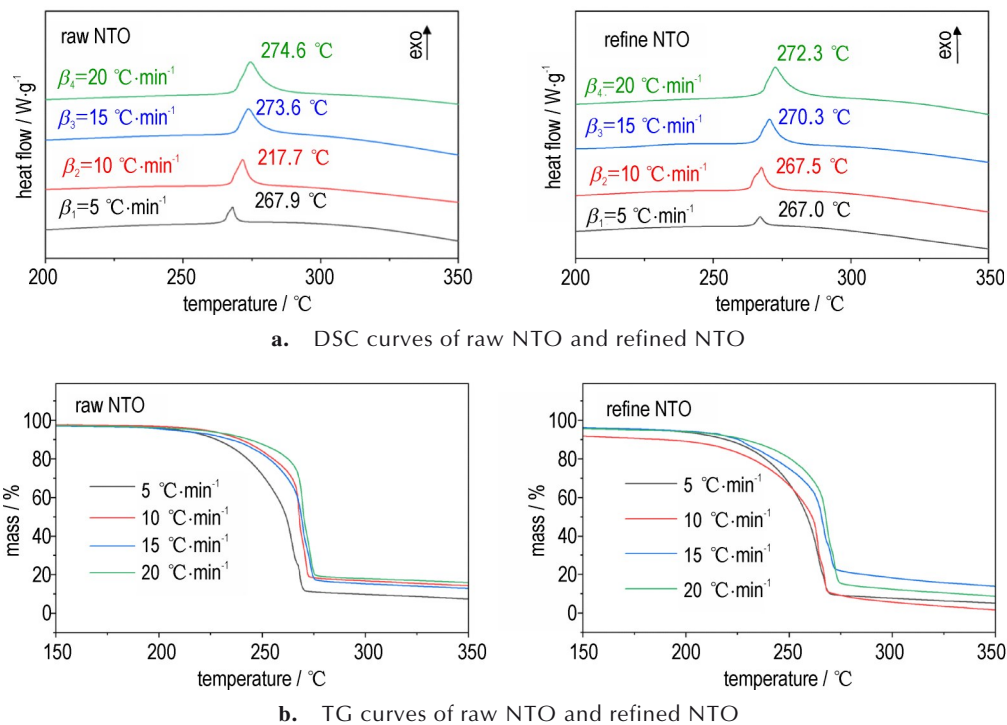


图 9 原料 NTO 及细化 NTO 的 DSC 和 TG 曲线图
Fig.9 DSC and TG curves of raw NTO and refined NTO

$$\Delta G = \Delta H + R \left[T_0 + T_p \ln \left(\frac{K_B}{h \cdot A} \right) \right] \quad (4)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) - T_p \quad (5)$$

式中, T_0 为接近 $0 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的热分解峰温度, K ; T_p 为 DSC 曲线中放热峰温度值, K ; a 、 b 、 c 及 R (理想气体常数)、 K_B (Boltzmann 常量)、 h (Planck 常量) 为常数; T_0 为热爆炸临界温度值, K ; A 为指前因子。

表 1 细化前后 NTO 的热分解表观活化能

Table 1 Apparent activation energy of thermal decomposition of NTO before and after refinement

samples	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$\bar{E}_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A / \text{s}^{-1}$
	K	O	S		
raw NTO	490.1	499.1	491.0	493.4	47.3
refine NTO	531.8	540.8	532.7	535.1	51.6

Note: E_a is apparent activation energy. K , O , S is Kissinger, Ozawa, Starink algorithm. \bar{E}_a is mean apparent activation energy. $\lg A$ is refers to pre-factor.

表 2 细化前后 NTO 的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of NTO before and after refinement

samples	T_p	T_b	ΔG	ΔH	ΔS
	/K	/K	/kJ·mol ⁻¹	/kJ·mol ⁻¹	/kJ·mol ⁻¹
raw NTO	534.4	539.3	139.6	485.6	647.5
refine NTO	545.1	549.7	129.7	527.3	729.4

Note: T_p is initial temperature of decomposition. T_b is thermal explosion critical temperature. ΔG is Gibbs free energy change amount. ΔH is enthalpy changes. ΔS is entropy changes.

由表 1 可以看出,热分解表观活化能用三种不同方法计算相差不大,原料 NTO 的平均表观活化能为 $493.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,细化 NTO 的平均表观活化能为 $535.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,喷雾干燥细化 NTO 的表观活化能比原料提高了 $41.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表观活化能表征了化合物从稳态到激态跃迁所需能量的多少,由此可以得出细化 NTO 较原料 NTO 需要更多的能量被激发,从而样品的稳定性更高。由表 2 可知,喷雾干燥细化 NTO 的热爆炸临界温度较原料 NTO 提高了 $10.4 \text{ } ^\circ\text{C}$,进一步提高了 NTO 炸药的热安定性。热分解过程的自由能 (ΔG) 和活化焓 (ΔH) 大于 0,表明原料 NTO 及细化 NTO 在正常环境中均为稳定状态,不会产生自行热分解;细化 NTO 的活化熵 (ΔS) 较原料明显提高,说明产品需要更高的能量才能从稳定状态到达激发状态,分

析说明喷雾干燥细化 NTO 有较好的热稳定性,更高的安全性能。

2.2.5 pH 值酸性分析

酸碱值是一种有效衡量溶液酸碱性的方法之一,将原料 NTO 及细化 NTO 溶解于一定量的蒸馏水中配制成 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的稳定溶液,利用 pH 计测定两种溶液的 pH 值,所测得的原料 NTO 溶液 pH 值为 1.95,细化 NTO 溶液 pH 值为 4.54。细化 NTO 溶液的 pH 值较原料 NTO 有所提高,这可能是因为细化后的 NTO 粒径减小,表面能增强,晶体缺陷较少,使其酸性得到抑制。喷雾干燥技术细化后能抑制 NTO 的酸性,有利于 NTO 在混合炸药中的应用^[31]。

3 结论

(1) 采用喷雾干燥技术,以丙酮为溶剂,优化喷雾干燥工艺条件制备了细化 NTO,并确定最优制备工艺参数为入口温度 $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、进气流量 $357 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、进料速率为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、前驱液质量浓度为 $16.57 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。最佳制备工艺条件下获得的细化 NTO 为球形化程度高,颗粒紧实,粒径分布均匀,平均粒径为 $1.2 \text{ } \mu\text{m}$ 的球形微粒。

(2) XRD 和 FT-IR 分析结果表明,喷雾干燥技术对 NTO 进行细化处理后未改变 NTO 晶体原有的稳定晶型及分子结构。pH 测量结果表明,细化 NTO 较原料其酸性得到改善,有利于 NTO 在混合炸药中的应用。

(3) 喷雾干燥细化 NTO 的表观活化能较原料 NTO 提高了 $41.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,热爆炸临界温度提高了 $10.4 \text{ } ^\circ\text{C}$,提高了 NTO 的热稳定性,安全性能也进一步得到提升,这增强了 NTO 的使用和贮存安全性能,在混合炸药中有更大的应用前景。

参考文献:

- [1] SIRACH R R, DAVE P N. 3-Nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO): high explosive insensitive energetic material [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2021, 57: 720-730.
- [2] LEE K Y, CHAPMAN L B, COBURA M D. 3-Nitro-1, 2, 4-triazol-5-one, a less sensitive explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1987, 5(1): 27-33.
- [3] REDDY G, SONG J, KIRBY P, et al. Genotoxicity assessment of an energetic propellant compound, 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2011, 719(1-2): 35-40.
- [4] VIJAYALAKSHMI R, RADHAKRISHNAN S, GARG R K, et al. Spherical 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) based melt-cast compositions: heralding a new era of shock insensitive energetic materials [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(123): 101647-

- 101655.
- [5] 杨雄, 黄亚峰, 王晓峰. NTO 在混合炸药中的应用及其酸性问题的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(S2): 627-629+633.
YANG Xiong, HUANG Ya-feng, WANG Xiao-feng. Research progress on the application of NTO in hybrid explosives and its acidic problems [J]. *Materials Reports*, 2019, 33 (S2): 627-629+633.
- [6] 束庆海, 王子锋, 王俊峰, 等. 一种新晶型 NTO 单质炸药及其制备方法: CN113336610A[P]. 2021.
SHU Qing-hai, WANG Zi-feng, WANG Jun-feng, et al. A new crystalline type NTO monolithic explosive and its preparation method: CN113336610A[P]. 2021.
- [7] UM J E, YEO T, CHOI W, et al. Enhanced energy release from homogeneous carbon nanotube-energetic material composites [J]. *Science of Advanced Materials*, 2016, 8 (1): 164-170.
- [8] KIM S B, KIM K J, CHO M H, et al. Micro-and nanoscale energetic materials as effective heat energy sources for enhanced gas generators[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(14): 9405-9412.
- [9] 曾贵玉, 谯志强, 曾曦. 溶剂/非溶剂结晶技术制备纳米含能材料综述[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(12): 142-146.
ZENG Gui-yu, QIAO Zhi-qiang, ZENG Xi. A review of solvent/non-solvent crystallization techniques for the preparation of energy-containing nanomaterials [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2018, 39(12): 142-146.
- [10] 周群, 王伯周, 周诚等. 球形化 NTO 晶体的制备及机械感度研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2019, 17(2): 23-26.
ZHOU Qun, WANG Bo-zhou, ZHOU Cheng, et al. Preparation of spherical NTO crystals and mechanical susceptibility study [J]. *Chemical Propellants and Polymer Materials*, 2019, 17(2): 23-26.
- [11] 任春生, 柴涛. 真空蒸馏法细化 NTO 及其晶型控制的研究[J]. 山西化工, 2008, 114(2): 5-7.
REN Chun-sheng, CHAI Tao. Study on the refinement of NTO by vacuum distillation and its crystal control [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2008, 114(2): 5-7.
- [12] YANG G C, NIE F, LI J, et al. Preparation and characterization of nano-NTO explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 25(1): 35-47.
- [13] LIU H M, LI X D, SONG C G, et al. Preparation and characterization of ultra-fine 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-One crystals using a novel ultrasonic-assisted spray technology [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2022, 2022(4): 1-10.
- [14] CAL K, SOLLOHUB K. Spray drying technique: hardware and process parameters [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2010, 99(2): 575-586.
- [15] SHI X F, WANG J Y, LI X D, et al. Preparation and characterization of HMX/Estane nanocomposites [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11(3): 433-442.
- [16] ZHANG F, WANG L S, MA X Y, et al. Microstructure of spray freezing dried powders affected by the presence of inert particles [J]. *International Journal of Food Engineering*, 2020, 16(7): 1357-1366.
- [17] ZHANG Y P, HOU C H, JIA X L, et al. Fabrication of nanoparticle-stacked 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) microspheres with increased thermal stability [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 2019(1): 1-9.
- [18] 李小东, 王江, 冀威, 等. 喷雾干燥法制备球形 HMX 的正交实验 [J]. 含能材料, 2016, 24(5): 439-443.
LI Xiao-dong, WANG Jiang, JI Wei, et al. Orthogonal experiments on the preparation of spherical HMX by spray drying method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(5): 439-443.
- [19] 王晓嘉, 郭婉肖, 李亚宁, 等. 工艺温度对 F2604/HMX 复合粒子包覆效果及撞击感度的影响 [J]. 火炸药学报, 2020, 43(1): 45-50.
WANG Xiao-jia, GUO Wan-xiao, LI Ya-ning, et al. Effect of process temperature on the coating effect and impact sensitivity of F2604/HMX composite particles [J]. *Journal of Fire Explosives*, 2020, 43(1): 45-50.
- [20] YANG Y, LI X D, SUN Y T, et al. Preparation and characterization of core shell structured FOX-7/F2602 PBX with improved thermal stability and reduced sensitivity [J]. *Aip Advances*, 2021, 11(2): 025323
- [21] 张园萍. 高能钝感 CL-20 基复合微球的构筑及性能表征 [D]. 太原: 中北大学, 2020.
ZHANG Yuan-ping. Construction and performance characterization of high-energy passivated CL-20-based composite microspheres [D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [22] SHI X F, WANG J Y, LI X D, et al. Preparation and properties of RDX-based composite energetic microspheres [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 23(5): 428-432.
- [23] SHANG F, ZHANG J. A successive and scalable process for preparing spherical submicrometer-sized RDX by the SEDS process [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2014, 32(sup1): S71-S82.
- [24] 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. Process optimization of spherical RDX preparation by spray drying method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(1): 16-21.
- [25] PRABHAKARAN K V, NAIDU S R, KURIAN E M. XRD, spectroscopic and thermal analysis studies on 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one (NTO) [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 241 (none): 199-212.
- [26] 韩元淇, 李小东, 刘慧敏, 等. 喷雾干燥工艺制备含氟弹性体包覆超细 NTO 复合微粒及其性能表征 [J]. 兵器装备工程学报, 2022, 43(4): 284-292.
HAN Yuan-qi, LI Xiao-dong, LIU Hui-min, et al. Preparation and characterization of ultra-fine NTO composite particles coated with fluorinated elastomers by spray drying process [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2022, 43(4): 284-292.
- [27] ZOHARI N, KESHAVARZ M H, SEYEDSADJADI S A. The advantages and shortcomings of using nano-sized energetic materials [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(1): 135-147.
- [28] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [29] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [30] STARINK M J. Analysis of hydrogen desorption from linear heating experiments: Accuracy of activation energy determina-

tions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (13): 6632–6641.
[31] XUE H, GAO H, TWAMLEY B, et al. Energetic salts of 3-ni-

tro-1, 2, 4-triazole-5-one, 5-nitroaminotetrazole, and other nitro-substituted azoles[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19 (7): 1731–1739.

Spray Drying Technique Refines NTO and its Properties

WU Wen-yu¹, LIU Yi-fan¹, LI Xiao-dong^{1,2}, ZHOU Yang-yang¹, XU Lu¹, FAN Dong-qian¹, JIANG Qi-cong¹

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Engineering Technology Research Center for Ultrafine Powder, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Refined 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) product were prepared by spray drying technology to improve the morphology and reduce the particle size. Acetone was used as the experimental solvent. The effects to inlet temperature, inlet flow rate, feed rate and precursor mass concentration on the morphology and particle size of the refined NTO were investigated, and the optimal spray drying process parameters was selected. The surface morphology, molecular structure and thermal stability of refined NTO products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and synchronous thermal analyzer (TG-DSC). The results show that the sphere-like NTO with good morphological, stable crystal structure, narrow particle size distribution range and an average particle size of 1.2 μm can be obtained when the inlet temperature is 60 $^{\circ}\text{C}$, the inlet gas flow rate is 357 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, the feed rate is 3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, the NTO precursor concentration is 16.57 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Compared with the feedstock, the thermal decomposition activation energy of the refined NTO was enhanced by 41.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the thermal explosion critical temperature was increased by 10.4 $^{\circ}\text{C}$, which has better thermal stability.

Key words: spray-drying method; refined; 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one (NTO); particle size distribution; thermal stability

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023114

Grant support: Shanxi Postgraduate Education Innovation Project(No.2022Y652)

(责编: 高毅)