

doi: 10.7690/bgzdh.2020.02.016

炸药共晶工程自动化的几种方法

齐 铭, 肖 勇, 黄求安, 汪 炼, 赵建抒, 史慧芳

(中国兵器装备集团自动化研究有限公司智能制造事业部, 四川 绵阳 621000)

摘要: 为批量生产高能量、低感度炸药, 对炸药共晶工程自动化的几种方法进行研究。介绍 2 种快速且可放大的炸药共晶方法及其目前应用情况, 结合实际生产情况, 分别对喷雾干燥法和研磨法进行工程化制备流程设计。结果表明, 2 种方法均有一定的实际应用价值。

关键词: 共晶; 喷雾干燥法; 研磨法**中图分类号:** TJ510.5 **文献标志码:** A

Several Methods for Automatic Processing of Explosive Cocrystallization Engineering

Qi Ming, Xiao Yong, Huang Qiuan, Wang Lian, Zhao Jianshu, Shi Huifang

(Department of Intelligent Manufacture, Automation Research Institute Co., Ltd. of China South Industries Group Corporation, Mianyang 621000, China)

Abstract: In order to produce high energy and low sensitivity explosives, several methods of automatic processing explosives cocrystallization engineering were studied. This paper introduces 2 kinds of rapid and amplifiable explosive cocrystallization methods and their current application. Combined with the actual production situation, the spray drying method and milling method are designed for engineering preparation respectively. The results show that 2 methods has certain practical application value.

Keywords: cocrystallization; spray drying method; milling method

0 引言

高能钝感炸药于 1982 年首次在国际会议上提出, 如何处理好高能和钝感这一矛盾, 研制出高能量、低感度炸药, 是 21 世纪含能材料领域中重要的研究方向^[1-2]。共晶技术是一种重要改性方法, 从分子层面将不同的炸药分子相结合。2 种或多种分子通过氢键、范德华力等作用力在同一晶格中, 形成具有独特结构和性能的多组分分子晶体。通过共晶有效改善部分炸药的氧平衡及感度, 提高其爆热、做功能力及安全性, 也能改善部分炸药的溶解性能、熔点、热分解等其他性能^[3-6]。常见共晶的制备原理有溶剂挥发法、冷却结晶法、扩散法和溶剂-非溶剂法。通过查阅相关文献, 笔者从制备原理、制备过程和制备时长着眼, 以简单、高效为原则, 对未来可能应用于炸药共晶行业工程化的方法展开介绍。

1 炸药共晶的方法

1.1 喷雾干燥法

喷雾干燥法的工作原理: 液体和热空气在高压

气体的作用下混合均匀, 在短暂的喷射时间内, 液体在热空气的作用下, 溶剂快速挥发得到固体炸药, 实际上是溶剂快速挥发的过程。其制备过程为: 首先炸药成分完全或者部分溶解在溶液中, 使用雾化装置将炸药溶液或者悬浮液喷出, 炸药溶液便以小雾滴的形式在空气中存在, 而由于液滴中的溶剂在干燥热气体的作用下瞬间蒸发, 使得 2 种或 2 种以上的炸药物质之间以共晶的形式瞬间析出。具体过程如图 1 所示。

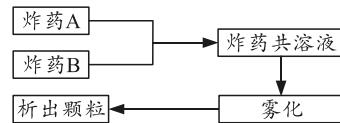


图 1 喷雾干燥法制备共晶炸药流程

目前, 国内外已有喷雾干燥法制备共晶物质的先例, 如中北大学的王晶禹等^[7-8]使用该方法制备出 CL-20/TNT 和 CL-20/HMX 共晶炸药; Ning Liu 等^[9]使用喷射结晶法制备 CL-20/DNDAP 共晶炸药。

1.2 研磨法

研磨法是一种依靠机械作用形成共晶的方法,

收稿日期: 2019-10-26; 修回日期: 2019-11-26

作者简介: 齐 铭(1991—), 男, 辽宁人, 硕士, 助理工程师, 从事电气自动化控制研究。E-mail: 136921812@qq.com。

一般分为干磨法和溶液辅助研磨法2种。干磨法目前在药物共晶中有应用,其过程是使用研钵或者球磨机,按照一定比例混合的前躯体经过研磨后析出共晶的一种方法,但该方法不适用于炸药共晶,因为炸药等含能材料具有高威力,在干磨过程中具有一定的危险性。溶液辅助研磨法是在混合炸药研磨过程中加入少量的溶剂来制备共晶炸药的过程,溶剂一般为水和有机溶剂等,对于高感度的炸药来说,溶剂的加入大大降低了感度,也对该方法的工作过程提供安全保障。溶液辅助研磨法的制备过程:首先将2种炸药与少量溶剂制备成悬浮液,然后使用球磨机进行研磨,一段时间后析出共晶炸药颗粒。具体过程如图2所示。

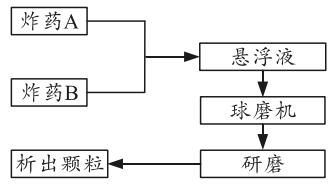


图2 研磨法制备共晶炸药流程

目前,国外已有研磨法制备共晶炸药的先例,如Hongwei Qiu 和 Rajen B. Patel 使用溶液辅助研磨法制备了CL-20/HMX共晶炸药^[10]。这种方法可全自动化完成,制备时间短,具有工程化优势。

1.3 其他方法

目前,炸药共晶领域最常用的方法是冷却结晶法和蒸发结晶法。这2种方法主要应用于炸药共晶理论研究,得到的晶体一般较大、较纯,但形成速度慢,工程化生产意义不大;喷射结晶法也是一种快速制备炸药共晶的方法,目前还没有具体文章报道,是一种具有较大潜力的方法。

2 我国开展炸药自动化共晶技术的建议

共晶形成的主要因素包括分子间必须存在较强的相互作用形成稳定有序的超分子、形成共晶的2种物质、在溶液中的溶解度接近,以及物质在一定的热力学条件下从液态变成晶体相变过程中的推动力 $\Delta G < 0$ 。基于这3种条件,学者们进行了一系列共晶方法的研究。目前常用的共晶技术生产周期长,且产量较少,不能大量投入使用。随着兵器科学技术的发展,现代化武器对于含能材料的性能有着非常高的要求,高能顿感含能材料逐渐走入人们的视野;因此,发展炸药快速共晶意义重大。笔者介绍的共晶自动化方法中喷雾干燥法是基于溶剂-反溶

剂的原理,将少量的溶剂喷入大量的反溶剂中,溶解度大幅度降低,即使溶解度不接近也可以同时析出。研磨法是通过机械作用加速分子间的作用,使物质通过分子间的作用力形成超分子。2种方法作为目前已知的快速共晶方法,具有生产周期短、安全性高且易于实现自动化等优点,具有广泛的研究意义。

3 结束语

笔者综合介绍了炸药共晶领域的几种常用方法,分析了喷雾干燥法和研磨法目前的研究现状,设计了2种方法实现工程化的制备流程,可为以后共晶炸药广泛应用后自动化生产提供参考。

参考文献:

- [1] 骆兵,王凤英. LOVA炸药钝感机理探讨[J]. 安全与环境学报, 2004, B(6): 103-106.
- [2] GREBENKIN K F. Comparative analysis of physical mechanisms of detonation initiation in HMX and in a low-sensitive explosive (TATB)[J]. Combustion Explosion & Shock Waves, 2009, 45(1): 78-87.
- [3] AGRAWAL J P. Recent trends in high-energy materials[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 1998, 24(1): 1-30.
- [4] 杨宗伟,李洪珍,周小清,等. 共晶技术在含能材料中的应用[C]. 全国危险物质与安全应急技术研讨会论文集(上), 2011: 149-152.
- [5] RAGER T, HILFIKER R. Cocrystal Formation from Solvent Mixtures[J]. Crystal Growth & Design, 2010, 10(7): 3237-3241.
- [6] ALSHAHATEET S F. Synthesis and X-ray Crystallographic Analysis of Pharmaceutical Model Rac-Ibuprofen Cocrystal[J]. Journal of Chemical Crystallography, 2011, 41(3): 276-279.
- [7] WANG J Y, HEQUN L I, AN C W, et al. Preparation and Characterization of Ultrafine CL-20/TNT Cocrystal Explosive by Spray Drying Method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 11(13):1103-1106.
- [8] AN C W, LI H Q, YE B Y, et al. Nano-CL-20/HMX Cocrystal Explosive for Significantly Reduced Mechanical Sensitivity[J]. Journal of Nanomaterials, 2017(5): 1-7.
- [9] LIU N, DUAN B, LU X, et al. Preparation of CL-20/DNDAP cocrystal by a rapid and continuous spray drying method: an alternative to cocrystal formation[J]. Crystengcomm, 2018, 20(14): 2060-2067.
- [10] QIU H, PATEL R B, DAMAVARAPU R S, et al. Nanoscale 2CL-20·HMX high explosive cocrystal synthesized by bead milling[J]. Crystengcomm, 2015, 17(22): 4080-4083.