

文章编号: 1003-1480 (2004) 02-0020-04

# 硝胺炸药的超临界溶液快速 膨胀包覆技术研究

张树海, 苟瑞君, 张景林, 成诗明

(华北工学院环境与安全工程系, 山西 太原, 030051)

**摘要:** 本文提出了黑索今、奥克托今包覆改性的超临界溶液快速膨胀 (RESS) 技术。进行了包覆实验研究, 研究表明: 在 RESS 工艺中, 当压力、温度一定的条件下, 包覆剂的含量随通气时间成正比增加。与传统工艺相比, 以硬脂酸为改性剂, 用新工艺制备的混合药剂的撞击感度较低。此外, 在新工艺中不用水和有机溶剂, 因此有利于环境保护和提高生产安全性。

**关键词:** 黑索今; 奥克托今; 超临界溶液快速膨胀; 包覆

**中图分类号:** TQ564.42      **文献标识码:** A

## Study on the RESS Coating Technology of Nitromine Explosives

ZHANG Shu-hai, GOU Rui-jun, ZHANG Jing-lin, CHENG Shi-ming

(North China Institute of Technology, Taiyuan, 030051)

**Abstract:** A RESS coating technology for RDX and HMX is presented and a coating experiment is made. The result show that the content of coating agent is in directly proportional to time when the fluid feeding rate is certain in RESS coating process. Compared with the traditional technologies, the composites prepared by the new method have the lower impact sensitivity when stearic acid is used as a modifier. This technology is beneficial to enhance the manufacturing safety and environmental protection because no water or organic solvent is used in it.

**Key words:** RDX; HMX; Rapid expansion of supercritical solution; Coating

硝胺炸药是现代高能炸药的灵魂<sup>[1]</sup>, 特别是黑索今 (RDX) 和奥克托今 (HMX) 在各类主装药和火工药剂中地位尤为重要, 是今后很长一段时间内炸药应用的主要目标, 由于它们比较敏感, 因此其改性研究也成为当前国内外混合药剂研制工作中极其重要的组成部分。

目前以黑索今和奥克托今为主体的火工药剂大多采用水悬浮法和溶液混合蒸馏工艺制备<sup>[1,2]</sup>, 在

多数场合下传统的工艺可以满足使用的要求, 但对细化和超细化的原料可能不适用 (作者在对 HMX 细化研究中曾发现, 细化后的奥克托今在乙酸乙酯、乙醇等有机溶剂的存在下会有长大的现象); 而细化主体炸药恰恰是研究新型传爆药、爆炸网络、半导体桥等高技术火工品必需的, 因而对新工艺技术的需求十分迫切。此外, 上述传统工艺过程中需要消耗大量挥发性有机溶剂, 有机溶剂的存在

收稿日期: 2004-04-15

作者简介: 张树海 (1969-), 男, 副教授, 从事火工烟火专业教学与科研。

基金项目: 山西省青年科技研究基金 (20031013); 山西省高校“三晋学习”科技创新计划项目 (MZ 20030806)。

不但给生产带来潜在危险,而且也是造成环境污染的主要原因。为了提高产品质量,降低工艺过程的危险程度和环境污染,本文探索了硝胺炸药的超临界溶液快速膨胀(RESS)改性技术。

## 1 RESS 包覆改性的基本原理

超临界流体指处于临界温度和临界压力之上的高密度流体<sup>[3]</sup>。它的粘度与普通气体相近,而自扩散系数远大于一般液体,因此溶质在超临界流体中传质比在一般溶剂中快得多,在极短时间内便能达到平衡。超临界流体的密度接近于普通液体的密度,对液体、固体的溶解度也与液体相接近,它对固体物质的溶解性可比理想气体高  $10^6$  倍。由于超临界流体的溶解能力与密度有很大关系,而密度的变化是由温度和压力控制的,所以温度和压力的变化会导致其溶解能力的改变。

RESS 过程就是超临界溶液经过微细喷嘴的快速膨胀过程<sup>[4]</sup>。它利用了溶质的溶解度随 SCF 密度变化的关系,当溶液从超临界状态迅速降压时便会形成极高的过饱和度,从而使溶质迅速成核并成长为微粒,微粒随气流运动时如遇到与其界面性能匹配的粉体便会在其表面沉积,从而形成改性层。实验原理如图 1。

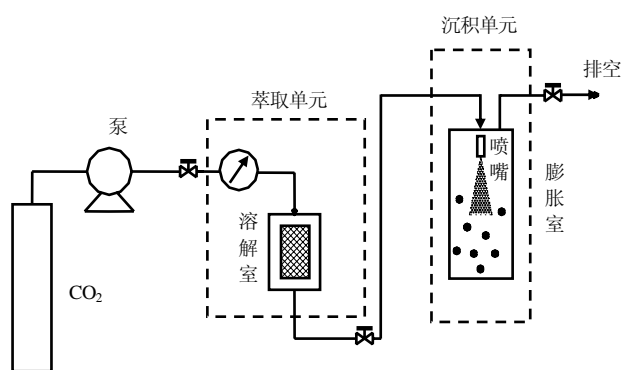


图 1 RESS 包覆原理图

## 2 主体炸药及改性剂

### 2.1 主体炸药

研究中主体炸药选择了 RDX 和 HMX,在实验前对主体药剂的粒度进行了选择,其目的有二:一是为了考察 RESS 包覆工艺对不同粒度药剂的适用性;二是为了便于性能的比较。

RDX 和 HMX 都选择了粗、细两种粒度,其中粗 RDX 选用的是 805 厂生产的丙酮精制 RDX,粒度为 C 类;粗 HMX 则选择了工业品中 170~230 目筛间物。

两种细颗粒分别由上述原料,以二甲基亚砜为溶剂,通过喷射重结晶细化工艺制备。为了减轻细化药剂的团聚,RDX 在干燥前使用乙醇进行了处理,防团聚效果较好。但这种方法对 HMX 不适合,因为用乙醇洗涤后发生了 HMX 晶粒长大的现象,所以干燥后的细化药剂,HMX 团聚现象比 RDX 严重得多,因此在使用前首先用碾磨的办法将其分散。用布鲁克海文粒度分析仪测得细化 RDX 平均粒径 560nm,细化 HMX 平均粒径 925nm。

### 2.2 改性剂

目前大多数以 HMX 和 RDX 为主体的混合炸药以含氟聚合物、聚丙烯酸类树脂等高分子材料以及蜡、硬脂酸类物质作为钝感剂和添加剂,但大多数高聚物在超临界  $\text{CO}_2$  中的溶解度极低,在有适当的携带剂存在下,溶解度会有所提高。但携带剂的选择本身是一项非常复杂的工作<sup>[5]</sup>,故而选择了在传爆药中常用的钝感剂硬脂酸作为包覆剂,本文所用的硬脂酸均为北京化学试剂公司生产的分析纯试剂。从文献可知<sup>[6]</sup>,308.5K、13.5MPa 时,硬脂酸在  $\text{CO}_2$  中的溶解度为 0.055%,压力升高后溶解度还可进一步提高。

## 3 包覆实验研究

### 3.1 粗颗粒硝胺的包覆

#### 3.1.1 实验条件

经大量探索实验,初步选取了表 1 所列的工艺条件。在 10g 量级的规模下,对丙酮精制 RDX 和 170~230 目的 HMX 进行了包覆实验,重点考察了通气时间和包覆量的关系。实验结果见图 2。

表 1 粗颗粒硝胺包覆的实验条件

参数名称	数值
溶解压力 / MPa	20.0
溶解温度 / °C	70.0
预膨胀温度 / °C	65.0
气流量 / (mL·min <sup>-1</sup> )	500

### 3.1.2 实验结果及分析

从图 2 可以看出,随着通气时间的延长,样品中包覆剂的含量均有所增加,包覆剂含量与通气时间基本呈线性关系,当通气时间超过 10min 后,包覆剂的含量随时间的变化非常稳定。

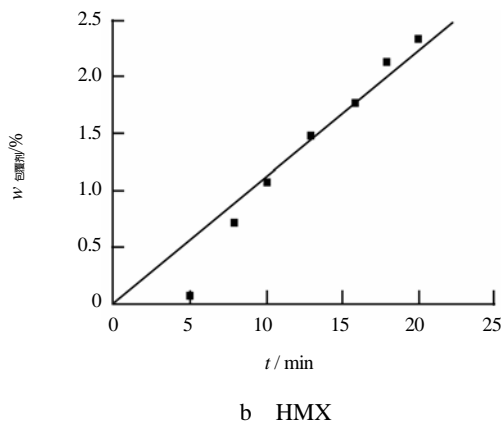
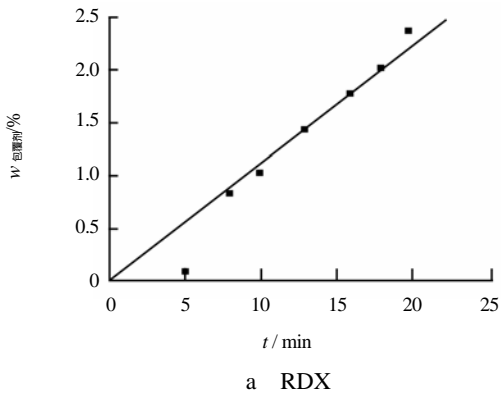


图 2 通气时间与包覆剂含量的关系

经显微观察发现,包覆剂的含量超过 1.0% 时, RDX 和 HMX 表面大部分能够被包覆剂覆盖,图 3 是硬脂酸含量为 1.43% 时,经过 RESS 包覆处理的丙酮精制黑索今扫描电镜照片。从图 3 中可以看出, RDX 的表面上有较均匀的包覆物,表明用 RESS 方法可以实现对粗颗粒硝胺炸药的包覆。

### 3.2 细化硝胺的包覆

在对细化硝胺包覆研究时,因为基质材料粒度很小,很大一部分在亚微米,所以通气的时间应当延长,为此溶解和预膨胀仍然采用了表 1 中的条件,将通气流量降至 400mL/min。表 2 列出了部分实验结果。

表 2 中数据显示,对于细化的硝胺,包覆剂的含量也随通气时间延长而增长,但较前面粗颗粒的

情况规律性要差很多,特别是细化 HMX 不规

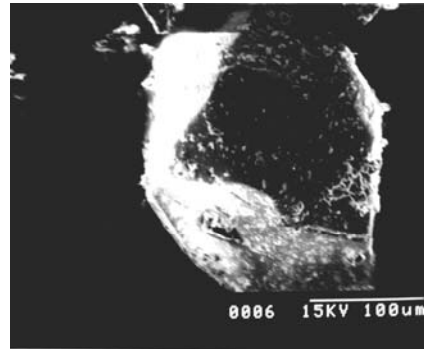


图 3 硬脂酸包覆 RDX 的电镜照片

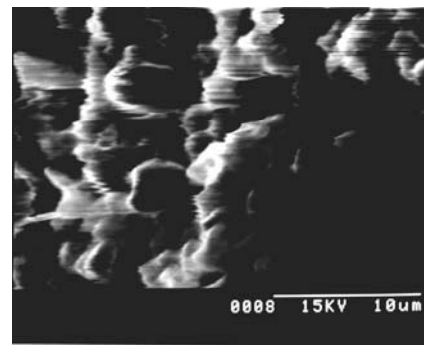


图 4 硬脂酸包覆超细 HMX 的电镜照片

表 2 细化硝胺包覆实验结果

药剂名称	通气时间 / min	W <sub>包覆剂</sub> / %
细化 RDX	10	0.88
	15	1.47
	20	1.76
	25	2.10
细化 HMX	10	0.93
	15	1.30
	20	1.82

律性更为严重,分析原因笔者认为可能是细化后的炸药存在较严重的团聚引起的。电镜照片见图 4。

前面已经提到,在制备细化药剂时,为了减轻团聚,在洗涤后期用乙醇对 RDX 进行了处理,而 HMX 没经此工序,其团聚结块比 RDX 严重得多。尽管在样品使用前都经过了碾磨,但机械作用不可能使药剂达到单分散的效果,因此仍然有很多小的团块,它们的存在不但使包覆剂分布不均,而且也达不到包覆的预期效果。所以说如果细化炸药的团聚问题得不到很好解决,RESS 包覆工艺对之是不

太适合的。

## 4 RESS 包覆对硝胺撞击感度的影响

### 4.1 试样准备

未经包覆的硝胺选用上述包覆实验所用的原料,既 C 级丙酮精制 RDX、170~230 目 HMX 以及细化 RDX 和细化 HMX。在与其它工艺对比上,主要考虑了 A5 传爆药,其配方是  $w_{\text{RDX}} 99.0\% \sim 98.5\%$ ,  $w_{\text{硬脂酸}} 1.0\% \sim 1.5\%$ ,与本文包覆实验中的样品较接近;但目前 A5 主体炸药的粒度与本文所用的 RDX 不一样,所以研究中以 C 级丙酮精制 RDX 为原料,采用制备 A5 传爆药的水悬浮熔融包覆法制备了硬脂酸含量为 1.50% 的对比药剂。

### 4.2 试验方法

撞击感度测试采用的是 GJB2178-94《传爆药安全性试验方法》中规定的落锤仪,通过升降法测定药剂 50% 的爆炸落高  $H_{50}$ 。落锤质量 5kg,试样量  $(35 \pm 1)$  mg;

### 4.3 试验结果及分析

采用上述方法测定的撞击感度数据见表 3,表中未标制备方法的混合药剂均由 RESS 法制备。

从表 3 中可以看出:(1)经 RESS 工艺包覆后,粗颗粒药剂的撞击感度与改性前相比降低幅度较大,而且标准偏差与原料相比差别较小,说明药剂的成分一致性较好。

表 3 RESS 包覆对硝胺炸药撞击感度影响试验结果

序号	主体 药剂 名称	粒度	$w_{\text{包覆剂}}$ / %	$H_{50}$ / cm	标准 偏差 / cm
1	丙酮 精制 RDX	C 级	0.00	20.18	0.08
			1.43	25.73	0.09
			1.50 (水悬浮)	25.73	0.08
2	HMX	170~ 230 目	0.00	17.58	0.07
			1.75	29.17	0.08
3	RDX	细化	0.00	46.24	0.05
			1.45	53.53	0.09
			0.00	56.88	0.10
4	HMX	细化	0.00	56.88	0.10
			1.30	62.06	0.09

(2)对于细化药剂,经 RESS 工艺改性后,撞击感度也有一定程度的降低,但与原料相比降低

幅度较小,这是因为经细化的原料存在团聚,改性

剂在样品内分布不均,因此钝感效果不佳。

(3)在序号 1 中,两种分别由 RESS 工艺和水悬浮工艺制备的混合药剂的 50% 爆炸落高数据一样,但由 RESS 工艺制备的样品硬脂酸含量略少,表明 RESS 工艺在提高药剂安全性方面优于传统的水悬浮熔融包覆工艺;且 RESS 工艺中不用有机溶剂和水,可以杜绝危险较高的有机溶剂可能引发的火灾事故,有利于提高生产安全,同时避免了溶剂回收、废水处理等增加的成本以及废液排放对环境的污染,因此可以断定其总体效果优于传统工艺。

## 5 结论及建议

通过以上研究,本文得出以下结论:

(1)采用 RESS 工艺以硬脂酸为包覆剂可以有效地实现对较粗颗粒 RDX 和 HMX 炸药的包覆。包覆工艺中,通气量一定的情况下,包覆剂的量随通气时间成正比增加,因而可准确控制包覆剂的含量。

(2)经 RESS 工艺包覆处理后的 RDX 和 HMX 撞击感度显著降低,所制备的药剂安全性好于传统方法制备的样品;同时本工艺是一种安全性较高的绿色环保工艺,不需有机溶剂和水,因而进一步研究后有望取代目前 A5 等以硬脂酸为钝感剂的药剂制备工艺。

但从中也可看出,本研究还处于初级阶段,对团聚较严重的细化药剂,包覆剂含量控制效果不佳。为使本技术日臻完善,下一步的工作可以围绕如下几个方面开展:

(1)筛选适合的夹带剂,以提高目前火工药剂常用的高聚物粘结剂如氟橡胶、聚丙烯酸树脂等在超临界  $\text{CO}_2$  中的溶解度,从而实现以高聚物为包覆剂对火工药剂的改性,这是关系到 RESS 覆合技术在火工、火炸药领域应用范围的关键,因为高聚物混合药剂是今后的发展趋势。

(2)将 RESS 覆合技术与超临界细化技术结合,在超细炸药晶粒形成的同时完成包覆,这可能是解决 RESS 覆合技术如何对超细炸药应用和防止超细炸药团聚的一条较佳途径。

(3)研究 RESS 技术与造粒技术结合的合理途径。

(下接第 26 页)

（上接第 23 页）

**参考文献：**

- [1] Kasprzyk D. J., Bell S. A., et al.. Characterization of a slurry process used to make a plastic-bonded explosive [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1999, (24): 333~338.
- [2] 孙国祥. 高分子混合炸药. 北京: 国防工业出版社, 1985.
- [3] 朱自强. 超临界流体技术——原理和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] Wang T J, Tsutsumi A, Hasegawa H et al. Mechanism of particle coating granulation with RESS process in a fluidized bed [J]. Powder Tech., 2001, (118): 229~235.
- [5] Kim S, Kim Y S, Lee S B. Phase behaviors and fractionation of polymer solution in supercritical carbon dioxide [J]. Supercritical Fluids, 1998, (13): 99~106.
- [6] Guan B, Han B X, Yan H H. Solubility of stearic acid in supercritical CO<sub>2</sub>-acetic acid and CO<sub>2</sub>-n-octane mixtures at 308.15K [J]. Supercritical Fluids, 1998, (12): 123~128.