

文章编号: 1003-1480 (2020) 06-0042-04

微反应器技术细化 CL-20 方法研究

王 苗¹, 周近强¹, 武碧栋¹, 李 英², 刘淑杰¹, 王晶禹¹

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

2. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原, 030003)

摘 要: 采用微反应器技术细化 CL-20, 通过流体混合数值模拟研究微反应器的混合效果, 确定微反应器的优化结构; 通过实验研究溶剂乙酸乙酯和非溶剂正庚烷流速比、温度以及 CL-20 浓度对 CL-20 晶体形貌、晶型和粒度大小的影响。结果表明: 在 T 型混合器的基础上增加 4 个圆腔, 溶剂与非溶剂的混合效果更佳; 在 CL-20 浓度为 7.0%, 溶剂流速 0.2 mL/min, 非溶剂流速 2 mL/min, 活性剂浓度 2%, 收集装置加热温度 60 °C 时, 重结晶 CL-20 的晶型为 ϵ 型, 平均粒径为 6.92 μm , 且颗粒均匀。

关键词: 炸药; CL-20; 微反应器; 细化; 形貌表征

中图分类号: TQ564 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2020.06.011

Study on Refining CL-20 by Micro-reactor Technology

WANG Miao¹, ZHOU Jin-qiang¹, WU Bi-dong¹, LI Ying², LIU Shu-jie¹, WANG Jing-yu¹

(1. Shanxi Engineering Technology Research Center for Ultrafine Powder, School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051; 2. Shanxi North Xing'an Chemical Industry Co. Ltd., Taiyuan, 030003)

Abstract: The micro reactor technology was used to refine CL-20, the mixing effect of micromixer was studied by numerical simulation of fluid mixing, and the optimal structure of micro-reactor was determined. Then ethyl acetate was used as solvent and n-heptane as nonsolvent, and the effects of solvent to non-solvent flow rate ratio, temperature and CL-20 concentration on the morphology, crystal form and particle size of CL-20 were studied experimentally. The results show that the mixing effect of solvent and nonsolvent is better by adding four circular cavities on the basis of T-mixer. When the concentration of CL-20 is 7.0%, the flow rate of solvent is 0.2 mL/min, the flow rate of nonsolvent is 2 mL/min, the concentration of active agent is 2%, and the temperature of the collecting device is 60 °C, the crystal form of recrystallized CL-20 is ϵ type, the average particle size is 6.92 μm , and the particles are uniform.

Key words: Explosives; CL-20; Micro-reactor; Refine; Morphology characterization

目前, 微反应器技术已应用到生化分析、医学诊断、化学合成等多个领域, 其具有混合效率高、制备速度快的优点^[1]。微反应器技术细化实质上也是溶剂-非溶剂结晶法, 所不同的是炸药溶液与非溶剂是在微反应器中以固定的比例进行混合, 其结晶过程处于高

速剪切分散的环境中, 因而可获得粒径细而且均匀的颗粒^[2-7]。

2018 年赵双飞等^[8]利用微流控平台, 有效地制备和筛选了窄粒径分布的纳米 HNS 和超混合 HNS&HMX 复合材料; 2019 年赵双飞等^[9]设计一个 NTLCCM

收稿日期: 2020-08-29

作者简介: 王苗 (1995 -), 女, 在读硕士研究生, 主要从事含能材料细化研究。

基金项目: 装备预研领域基金 (61406190401); 装备预研重点实验室基金 (6142020305);

国家自然科学基金青年基金 (22005275)。

平台,用于制备超精细 HNS,平台上制备的 HNS 粒径为 91~255nm,具有更小的粒径且分布均匀;2020 年石金玉等^[10]提出了一种用于炸药晶体形貌控制的微流控策略,以 CL-20 为样品,研究了新策略对炸药晶体形貌控制的适用性。

目前关于微反应器技术制备粒度小、颗粒均匀的 ϵ -CL-20 报道较少,因此本文通过模拟寻求优化的微反应器结构,并通过实验研究溶剂非溶剂流速比、温度、CL-20 浓度对 CL-20 晶体形貌、晶型和粒度大小的影响,可为含能材料相关研究提供参考。

1 微反应器的模拟

利用 ANSYS Fluent 对 T 型微反应器及漩涡型微反应器的混合性能进行数值模拟研究,采用 WORKBENCH 中的 Design Modeler 模块进行模型建立。T 型微反应器直径为 1mm,漩涡型微反应器入口宽度为 0.5mm,圆腔直径为 5mm,深度为 0.4mm,2 种微反应器结构示意图如图 1 所示。模型建立完成后,对其进行命名集的定义(边界及进出口)。然后运用 Meshing 模块进行网格划分和网格尺寸的选择。将已划分网格导入 FLUENT,选择双精度。设置单位为 mm,检查网格无误后,在 GENERAL 选择压力基求解器,速度属性选择绝对速度,时间为稳态,在 MODEL 里激活多相流模型的 MIXTURE 模型,设置湍流模型为层流。材料为乙酸乙酯(密度为 $900\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,粘度为 $0.000\ 449\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$),正庚烷(密度为 $684\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,粘度为 $0.000\ 409\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$),定义正庚烷为第 1 相,乙酸乙酯为第 2 相。设置两相速度分别为 0.5m/s、0.5m/s,压力—速度耦合方法采用 SIMPLE 方法。设置松弛因子,残差收敛标准精确到 0.000 01,进行流场的初始化,选择从所有的区域(点选“all-zones”)进行初始化,根据需要设置迭代次数为 500~1 500 之间并点选开始计算。最后通过 workbench post 处理得到体积分数图,并进行保存,完成一次微反应器的数值模拟。

图 1 中入口 1 流入非溶剂正庚烷,入口 2 流入溶剂乙酸乙酯,2 个入口分别设置为速度入口,设置两

相速度为 0.5m/s、0.5m/s。2 种微反应器模拟结果如图 2 所示。由图 2(a)可以看出在 T 型微反应器中当两相碰撞,两相在交界处混合,但是混合不充分。而在图 2(b)的漩涡型微反应器中,两相碰撞后通过圆腔的漩涡作用,在第 2 个圆腔中两相已经几乎完全混合。因此,漩涡型微反应器加强了两相混合程度,本实验采用漩涡型微反应器进行细化实验研究。

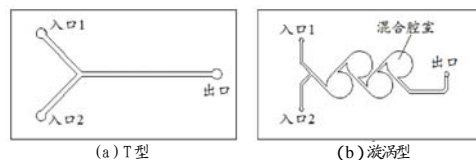


图 1 2 种微反应器结构示意图

Fig.1 Structure schematic of two micro reactors

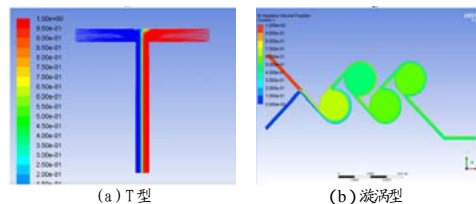


图 2 2 种微反应器模拟结果

Fig.2 Simulation results of two micro reactors

2 CL-20 细化工艺研究

2.1 实验过程

选用乙酸乙酯为溶剂,配制一定浓度的 CL-20 溶液。选用正庚烷为非溶剂,配制表面活性剂浓度 2% 的非溶剂。将溶剂和非溶剂分别置于注射器内,通过注射泵将溶剂和非溶剂注射到微反应器中进行混合,收集在容器中,养晶 20min。最后过滤,洗涤,干燥得到样品。实验方案如表 1 所示。

表 1 实验方案表

Tab.1 Experimental scheme table

样品	$c_{\text{CL-20}}/\%$	$V_{\text{溶剂}}/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	$V_{\text{非溶剂}}/(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$
1 [#]	3.6	0.2	2	60
2 [#]	3.6	0.2	3	60
3 [#]	3.6	0.2	2	75
4 [#]	7.0	0.2	2	60

2.2 形貌分析

采用扫描电子显微镜(SEM, Mira3, 捷克泰思肯公司)对晶体形貌进行了表征。采用激光粒度分析仪(Bettersize2000E, 丹东百特仪器有限公司)对样品粒径进行测试。1[#]、2[#]样品(不同流速比)的晶体形态及粒度测量结果如图 3 所示。从扫描电子显微镜图像可以看出,2 个样品均为长棒状,存在碎晶,可

能的原因是溶剂的用量较小,此时溶液的过饱和度太大,导致 CL-20 晶核的生成速率太快,使得 CL-20 晶体生长不均匀,得到的晶体形貌不规则。 $1^{\#}$ 和 $2^{\#}$ 样品的中位径 D_{50} 在 $12 \sim 14\mu\text{m}$ 。

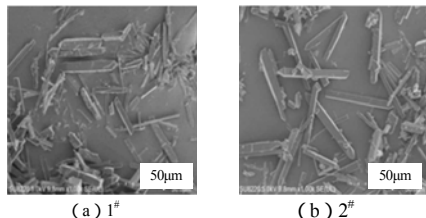


图 3 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 样品的 SEM 图

Fig.3 SEM of $1^{\#}$, $2^{\#}$ sample

$1^{\#}$ 和 $4^{\#}$ 样品(不同 CL-20 浓度)的晶体形态及粒度测量结果如图 4 所示。从扫描电子显微镜图像可以看出, $1^{\#}$ 为长棒状,存在碎晶,晶体形貌不规则, $4^{\#}$ 多为多面体,棱角被除去。 $1^{\#}$ 样品的中位径 D_{50} 在 $12 \sim 14\mu\text{m}$ 之间, $4^{\#}$ 样品的中位径 D_{50} 在 $6 \sim 7\mu\text{m}$ 之间。分析可知,微反应器细化 CL-20 时,CL-20 浓度是影响细化效果的主要因素,随着 CL-20 浓度增大,晶体形貌由长棒状变为多面体,粒度更小。

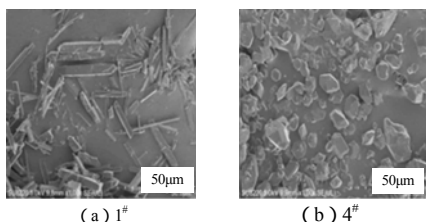


图 4 $1^{\#}$ 、 $4^{\#}$ 样品的 SEM 图

Fig.4 SEM of $1^{\#}$, $4^{\#}$ samples

$1^{\#}$ 和 $3^{\#}$ 样品(不同温度)的晶体形态及粒度测量结果如图 5 所示。从扫描电子显微镜图像可以看出, $1^{\#}$ 为长棒状,存在碎晶,晶体形貌不规则, $3^{\#}$ 多为多面体,棱角被除去。 $1^{\#}$ 样品的中位径 D_{50} 在 $12 \sim 14\mu\text{m}$ 之间, $3^{\#}$ 样品的中位径 D_{50} 在 $7 \sim 8\mu\text{m}$ 之间。分析可知,微反应器细化 CL-20 时,温度对细化效果有显著影响。随着温度升高,晶体形貌由长棒状变为多面体,粒度更小。

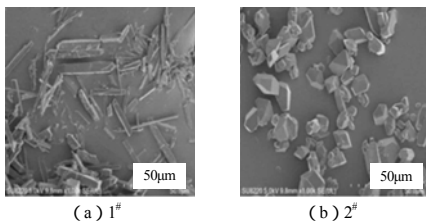


图 5 $1^{\#}$ 、 $3^{\#}$ 样品的 SEM 图

Fig.5 SEM of $1^{\#}$, $3^{\#}$ samples

4 组样品的形貌分析结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,浓度和温度对 CL-20 晶体形貌和粒径大小影响较为明显。

表 2 不同条件下 CL-20 形貌及粒径测量结果

Tab.2 The morphology and particle size measurement results of CL-20 under different conditions

样品	晶体形状	D_{50} 平均值/ μm
原料 CL-20	纺锤形	58.62
$1^{\#}$	长棒状	12.35
$2^{\#}$	长棒状	13.81
$3^{\#}$	多面体	7.73
$4^{\#}$	多面体	6.92

2.3 晶型分析

用 X 射线粉末衍射(XRD, 步进测量, 40kV)

对原料 CL-20、 $1^{\#} \sim 4^{\#}$ 样品进行了 XRD 表征测试,如图 6 所示。由图 6 可以看出,原料 CL-20 与 $4^{\#}$ 样品在 12.6° 、 13.8° 、 30.35° 出现特征峰,经 Jade9.0 和 PDF-2009 数据库分析,原料 CL-20 与 $4^{\#}$ 样品为 ϵ 型; $1^{\#}$ 样品与 $2^{\#}$ 样品在 13.65° 、 24.1° 、 28.25° 出现特征峰,经 Jade9.0 和 PDF-2009 数据库分析, $1^{\#}$ 样品与 $2^{\#}$ 样品为 β 型; $3^{\#}$ 样品在 12° 、 20.2° 、 27.6° 、 27.95° 出现特征峰,经 Jade9.0 和 PDF-2009 数据库分析, $3^{\#}$ 样品为 α 型。

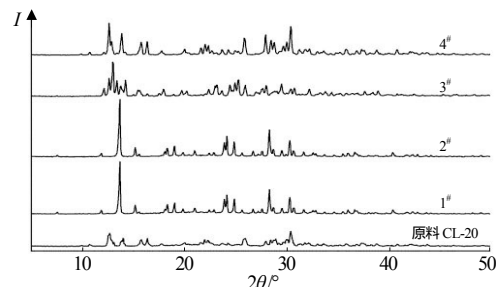


图 6 原料和细化 CL-20 的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of raw materials and refined CL-20

通过对比 $1^{\#}$ 样品和 $2^{\#}$ 样品可知,重结晶 CL-20 的晶型均改变,因此改变流速比对晶型的转变无影响。由 $1^{\#}$ 样品和 $4^{\#}$ 样品的衍射图可以得出,增大 CL-20 浓度得到了目标晶型 ϵ 型,因此 CL-20 浓度是晶型转变的关键因素。由 $1^{\#}$ 和 $3^{\#}$ 的衍射图可以看出,其他条件相同时,升高温度使重结晶 CL-20 晶型转为了 α 型,因此升高温度不能得到目标晶型 ϵ 型。

3 结论

(1) 在 T 型混合器的基础上增加 4 个圆腔,溶剂与非溶剂的混合效果更佳。

(2) 在 CL-20 浓度为 7.0%, 溶剂流速 0.2 mL/min, 非溶剂流速 2 mL/min, 活性剂浓度 2%, 收集装置加热温度 60 时, 可制得 ε -CL-20, 平均粒径 6.92 μ m, 颗粒均匀。

参考文献:

- [1] Wu J W, Xia H M, Zhang Y Y, et al.. An efficient micromixer combining oscillatory flow and divergent circular chambers[J]. *Microsystem Technologies*, 2019, 25(7): 2 741-2 750.
- [2] 吴静静, 刘玉存, 荆苏明, 王佳鹏, 廖龙渝. 小尺寸 LLM-105 的重结晶控制方法研究[J]. *火工品*, 2020(1): 51-54.
- [3] 张亮, 赖一顺. 喷射法细化 CL-20 的实验与形貌表征[J]. *广东化工*, 2018, 45(03): 58-59, 69.
- [4] 黄阳飞, 焦清介, 郭学永, 魏华. 溶剂-反溶剂交替法制备大颗粒圆滑 ε -CL-20[J]. *含能材料*, 2017, 25(03): 221-225.
- [5] 刘慧云. 超临界流体技术细化 CL-20 研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- [6] 任晓婷, 孙忠祥, 曹一林. 细粒度 ε -CL-20 的制备及钝化[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(04): 21-25.
- [7] 徐金江. CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究[C]//中国工程物理研究院科技年报. 中国工程物理研究院科技年报编辑部, 2013.
- [8] Zhao Shuangfei, Wu Jiawei, Zhu Peng, et al.. Microfluidic platform for preparation and screening of narrow size-distributed nanoscale explosives and supermixed composite explosives[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(39): 13 191-13 204.
- [9] Zhao Shuangfei, Chen Cong, Zhu Peng, et al.. Passive micromixer platform for size and shape-controllable preparation of ultrafine HNS [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(36): 16 709-16 718.
- [10] Shi Jinyu, Zhu Peng, Zhao Shuangfei, et al.. Microfluidic strategy for rapid and high-quality control of crystal morphology of explosives[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2020, 5(6): 1 093-1 103.