

文章编号: 1003-1480 (2024) 04-0074-06

基于微流控技术的微纳米HNS制备在线监测研究

张松¹, 李少群¹, 张方¹, 黄健², 郭虎³, 王燕兰¹, 韩瑞山¹, 卢飞朋¹

(1. 陕西应用物理化学研究所 瞬态化学效应与控制全国重点实验室, 陕西 西安, 710061; 2. 大连理工大学 机械工程学院, 辽宁 大连, 116081; 3. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京, 210094)

摘要: 为了实时掌握微纳米火工药剂制备过程的安全性及产品质量的稳定性, 以典型传爆药六硝基芪 (HNS) 为研究对象, 基于微流控、温度传感、压力传感及近红外测试技术设计微流控在线监测系统, 对微纳米 HNS 制备过程进行在线监测研究。结果表明: 制备过程中, 两相流体的混合是一个放热过程, 流体温度由 19.4 °C 升高至 23.6 °C, 且其在通道中充分混合需要一定的停留时间; 过长的混合时间和通道内温度分布不均等因素会导致最终产品的粒径变大且分布较宽; 微流体注射泵达到稳定工作至少需 5 min 左右, 微通道内的最大压力可达 0.15 MPa 左右; 通过近红外光谱的特征峰位置与吸光度强度, 可以判断连续制备过程中流体参数及产品粒度分布的稳定性。

关键词: 在线监测; 微流控技术; HNS; 近红外光谱

中图分类号: TJ450.6; TQ560.7 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.04.010

Research on On-Line Monitoring of Preparation of Micro-Nano HNS Based on Microfluidic Technology

ZHANG Song¹, LI Shao-qun¹, ZHANG Fang¹, HUANG Jian², GUO Hu³, WANG Yan-lan¹, HAN Rui-shan¹, LU Fei-peng¹

(1. State Key Laboratory of Transient Chemical Effects and Control, Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061; 2. College of Machinery, Dalian University of Technology, Dalian, 116081; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094)

Abstract: In order to real-time grasp the safety of the preparation process of pyrotechnic agents based on microfluidic technology and the stability of product quality, taking the typical booster explosive hexanitroaniline (HNS) as the research object, a microfluidic online monitoring system based on microfluidic, temperature sensing, pressure sensing and near-infrared testing technology was designed to conduct online monitoring research on the preparation process of micro-nano HNS. The results show that during the preparation process, the mixing of two-phase fluid is an exothermic process, with the fluid temperature increasing from 19.4 °C to 23.6 °C, and it requires a certain residence time to achieve complete mixing in the channel; Excessive mixing time and uneven temperature distribution in the channel can lead to an increase in the particle size and wider distribution of the final products; The stable operation of the microfluidic injection pump takes at least 5 minutes, and the maximum pressure inside the microchannel can reach about 0.15 MPa; The stability of fluid parameters and product particle size distribution during continuous preparation can be determined by the characteristic peak positions and absorbance intensity of near-infrared spectroscopy.

Key words: Online monitoring; Microfluidic technology; HNS; Near infrared spectroscopy

火工药剂是一类具有高敏感性、高可靠性、高反应速率的亚稳态物质, 其形貌结构直接影响火工品的

安全性、可靠性和效能。火工药剂的感度较常规炸药更高, 传统的制备过程中, 其晶型难以控制、感度不

收稿日期: 2024-05-09

作者简介: 张松 (1994-), 男, 工程师, 主要从事微纳含能材料和微流控技术研究。

通讯作者: 张方 (1974-), 女, 研究员, 主要从事微纳含能材料和多相流含能材料系统研究。

基金项目: 中国博士后科学基金资助 (No. 2023M733283)。

引用本文: 张松, 李少群, 张方, 等. 基于微流控技术的微纳米 HNS 制备在线监测研究[J]. 火工品, 2024(4): 74-79.

均匀,并且工艺较复杂,存在较大的安全隐患^[1]。微流控技术是一种使用微通道处理或操控微小流体的技术,与传统的制备方法相比,其具有更高的传质传热效率、本质安全性、反应选择性和收率,且操作和控制更简便^[2-3],已被用于叠氮化银^[4]、斯蒂芬酸铅^[5]、HNS^[6]等多种火工药剂的制备。微反应温度、压力、组分、粒径等参数对连续制备过程中的稳定性和安全性至关重要,其中,温度影响着产品的饱和度和传质速率,压力变化则反映了流量的稳定性。因此,对微反应制备火工药剂的过程进行监测具有重要意义,有助于实时掌握反应过程中的产物质量是否符合要求、产品批次是否稳定,以及微通道中是否存在局部温度过高或因堵塞造成的压力突然过大等安全隐患。近年来,有研究人员将高速摄影等流体可视化手段应用于微流体的过程监测^[7-8]。李少群等^[9]通过高速摄影对硝化棉微球的制备过程进行在线监测,并据此成功制备出均一性良好的微球。但该方式仅限于对微米级颗粒形貌和流体混合状态的观察,而对过程中温度、压力、组分、粒径等其他参数的监测研究仍然缺乏^[10]。

近红外光谱(Near-infrared spectrophotometry, NIRs)检测是基于有机化合物中含氢基团(如C-H、N-H、O-H等)对近红外光的吸收特性,实现对固体、液体等有机化合物的无损检测。通过化学计量学方法建立分析模型,可快速实现产品的定性、定量分析及在线过程分析^[11]。此外,利用温度、压力传感器可对反应过程中微流体的温度和流速变化进行监测,对于微通道中局部温度过高或通道堵塞等问题能够较早采取措施,有助于提高产品质量和生产过程的稳定性。为了对微纳米火工药剂制备过程进行在线监测,本文以典型传爆药六硝基芪(HNS)为研究对象,将近红外光谱检测、温度传感、压力传感与微流控技术相结合,搭建微流控在线监测系统,对HNS微纳米化过程进行在线监测研究。

1 设计与实验

1.1 试剂与仪器

原料HNS-II,中北大学;二甲基亚砜(DMSO),

分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水,实验室自制;微反应器(材质为亚克力),大连理工大学加工;注射泵(ASD60-II),度科工业科技(上海)有限公司;蠕动泵(BT100L),保定雷弗流体科技有限公司;Antaris II傅立叶变换近红外(FT-NIR)光谱仪,美国赛默飞。

1.2 微流控在线监测系统设计

微流控在线监测系统由微反应装置、在线温度监测装置、在线压力监测装置和近红外监测池构成。

1.2.1 微反应装置设计

微反应装置由同轴聚焦流微反应器、蠕动泵和注射泵组成,如图1(a)所示。其中,同轴聚焦流微反应器结构如图1(b)所示,通过中间的内管输送DMSO(溶剂),水(非溶剂)则通过上、下2个外管进入,从而达到同轴聚焦效果。其内管外径为1.6 mm、内径为0.8 mm,外管直径为2 mm。采用蠕动泵和注射泵分别用于驱动水和溶剂。

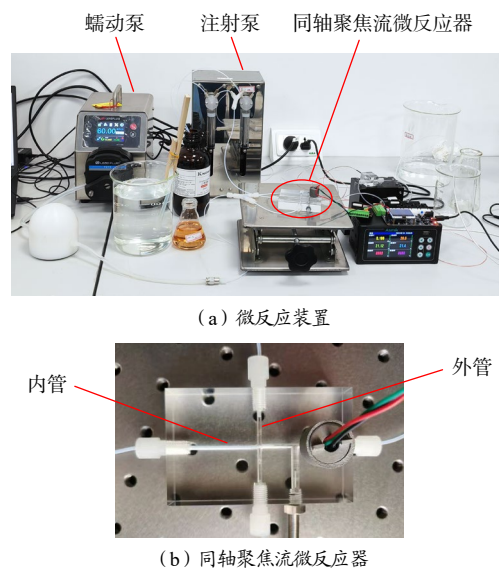


图1 微反应装置及同轴聚焦流微反应器结构图

Fig.1 Structure diagram of microreactor device and coaxial focused flow microreactor

1.2.2 在线温度监测装置设计

分别在同轴聚焦流微反应器的内管出口处、延时管中部以及收料瓶中布置3个温度探头 T_1 、 T_2 、 T_3 ,构成多点温度传感器,如图2(a)所示。考虑到测量精度及设备大小,温度传感器采用测量精度高、线性度好的PT100型铠装热电阻。由于测量对象为微流体、测量方式为接触式测量,为了尽量减小对微流体

的影响,传感器尺寸应尽量小,并考虑到机械加工能力及微反应器的整体尺寸,温度探头尺寸设计为 $\Phi 1.5\text{ mm}\times 19\text{ mm}$,外接 M6 mm \times 6 mm 螺纹。

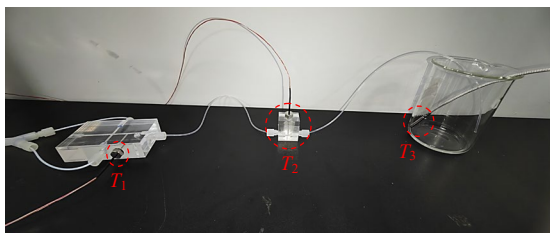


图 2 多点温度传感器位置

Fig.2 Multi point temperature sensor position

1.2.3 在线压力监测装置设计

在微反应器的内管出口处布置 1 个陶瓷压力传感器,如图 3 所示。该压力传感器基于压阻效应,具有测量精度高、工作温度范围广、体积小等特点。为尽量减小传感器尺寸对微流体的影响,并考虑到微反应器的尺寸和机械加工能力,压力探头尺寸设计为 $\Phi 3\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,外接 M6 mm \times 6 mm 螺纹。

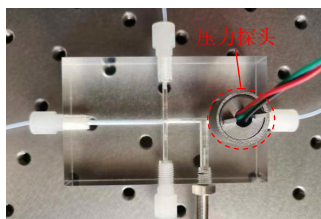
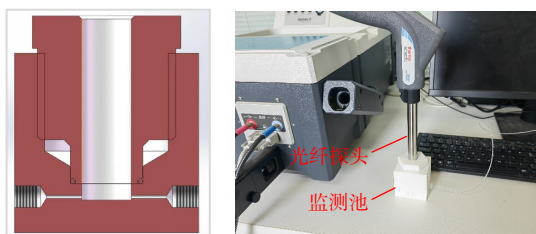


图 3 压力传感器位置

Fig.3 Pressure sensor position

1.2.4 近红外监测池设计

采用近红外光谱仪对微反应过程进行连续监测。监测池结构如图 4 (a) 所示,监测原理如图 4 (b) 所示。



(a) 监测池结构

(b) 近红外监测原理图

图 4 近红外监测池及监测原理图

Fig.4 Near infrared monitoring pool and monitoring principle diagram

微反应过程中,流体从监测池底部通道流过,光纤探头自上而下插入监测池与流体接触,以采集样本的近红外谱图。近红外光谱仪的采集参数设置如下:

扫描范围为 $4\ 000\sim 10\ 000\text{ cm}^{-1}$;分辨率为 16 cm^{-1} ;扫描次数为 10/20 次。每个样品每次采集约需 10 s。

1.3 实验过程

1.3.1 微纳米 HNS 制备

将 1 g 原料 HNS-II 溶解于 100 mL DMSO 中,充分搅拌溶解,得到 HNS 溶液;由于蠕动泵配备的阻尼器达到稳定工作需要较长时间,实验前先打开蠕动泵,设置泵参数,将去离子水以 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率通入微反应器;同时,打开温度、压力传感器,待温度、压力示数稳定不变时,说明蠕动泵流量达到稳定状态;然后,使用注射泵将 HNS 溶液以 $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率通入微反应器,与去离子水混合;收集所得物料,为白色 HNS 悬浮液(产品悬浮液),离心分离,冷冻干燥,得到 HNS 粉末。由于 H_2O 和 HNS 溶液接触前无产物生成,故未收集前段流出的水。

1.3.2 近红外光谱测试

首先,为了验证流动状态下使用近红外光谱监测的可能性与稳定性,利用注射泵将制备过程中收集的产品悬浮液通入近红外监测池,分别测试流速为 5, 10, 20, 40, $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 以及静止状态下产品的近红外光谱。其中,流动状态下各采集 20 条光谱,取第 10 条光谱进行对比;静止状态下采集 10 条光谱,取第 5 条光谱进行对比。

其次,在静止状态下,采集原料 HNS-II 的近红外光谱;在流速为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,采集 DMSO 的近红外光谱;各采集 10 条光谱,取第 5 条光谱进行对比。在流速为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,采集 HNS 溶液的近红外光谱,采集 20 条光谱,取第 10 条光谱进行对比。

再次,按 1 : 12 的比例配置 DMSO 和 H_2O 的溶液,再加入一定量的原料 HNS-II 粉末(浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$),充分搅拌,得到测试样本。由于此时的原料 HNS-II 颗粒较大、极难分散,为防止堵料,在静止状态下进行样本近红外测试。在此基础上,再添加一定量的原料 HNS-II 粉末(浓度为 $2\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$),充分搅拌后,在静止状态下对其进行近红外测试。二者均采集 10 条光谱,取第 5 条光谱,与静止状态下产品悬浮液近红外光谱进行对比,以验证悬浮液中颗粒粒径分布及浓度对近红外光谱的影响。

最后,为了验证连续生产过程两相流速变化对近红外光谱的影响,将微纳米 HNS 制备工艺中的两相流速比例由 1:12 调整为 1:1。从收集的产品悬浮液外观可以发现,流速比为 1:1 时析出的产品粒径及其在溶液中的分散程度与流速比为 1:12 的产品有明显差别。分别测试静止状态下采用不同流速比制备的产品悬浮液近红外谱图,各采集 20 条光谱,取第 10 条光谱进行对比。

2 结果与讨论

2.1 在线温度监测

对相同流速下 H_2O 与 DMSO 的混合过程进行温度监测,并与微纳米 HNS 制备过程进行对比,二者在 3 个监测点的温度曲线如图 5 所示。

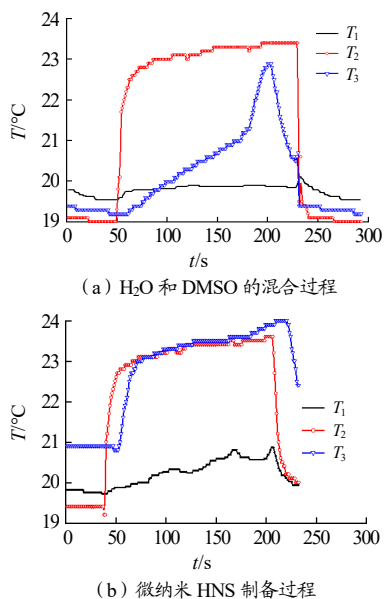


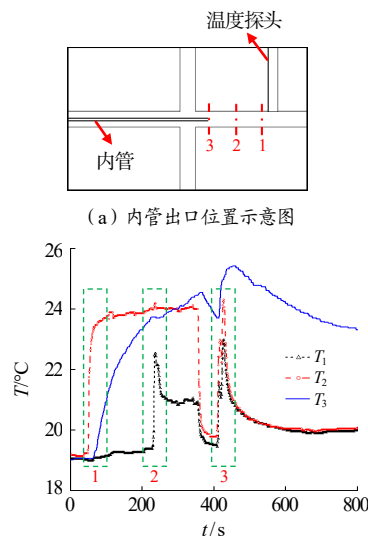
图 5 H_2O 和 DMSO 混合过程及微纳米 HNS 制备过程中各监测点的温度曲线

Fig.5 Temperature curves of various monitoring points during the mixing process of H_2O and DMSO and the preparation process of micro-nano HNS

由图 5 (a) 可见, H_2O 和 DMSO 的混合是一个放热过程,其 T_3 监测点的流体升温最大,由 $19.4\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $23.6\text{ }^\circ\text{C}$; 由图 5 (b) 可见,由于微纳米 HNS 制备过程未收集 H_2O 和 HNS 溶液混合前的液体,因此其 T_3 温度曲线是一个快速升温并逐渐稳定的过程。但由于注射泵达到稳定工作需要一定时间,因此 2 个过程中 T_2 监测点的温度在快速升高后均经历了较长时

间才达到稳定,因此,应在温度达到稳定后再进行收料。此外,2 个过程中 T_1 监测点的温度变化明显小于其他 2 个监测点,这是由于 T_1 监测点距离微反应器内管出口太近,此时 H_2O 和 DMSO 来不及完全混合,从而导致该处温度较低。

为了验证微反应器内管位置对 T_1 监测点温度的影响,设置了 3 个内管出口位置,分别命名为位置 1、2、3,如图 6 (a) 所示,相应的温度曲线如图 6 (b) 所示。由图 6 (b) 可见,当内管出口位于位置 1 处时, T_1 监测点的温度变化不明显 (绿色虚框 1); 200~300 s 时,将内管出口由位置 1 移动至位置 2 处 (驱动泵不关闭),此时, T_1 监测点的温度快速上升并最终稳定在 $21\text{ }^\circ\text{C}$ 左右 (绿色虚框 2),与 T_2 监测点的温度仍有 $3\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的差距; 随后,暂停注射泵,将内管出口继续移动至位置 3 处,此时各温度监测点的温度均逐渐下降,再次开启注射泵后, T_1 监测点的温度快速升高,且与 T_2 监测点的温度曲线有较大重合 (绿色虚框 3),表明内管出口位于位置 3 处时, T_1 监测点处 H_2O 和 DMSO 的混合更加充分。



(b) 不同内管出口位置下各监测点的温度曲线

图 6 微反应器内管出口位置对各监测点温度的影响

Fig.6 The influence of the outlet position of the inner tube in the microreactor on temperature of various monitoring points

根据上述分析可知, H_2O 和 DMSO 在微通道内需要一定的停留时间才能充分混合,而纳米含能材料的制备是一个要求快速传质的过程^[12-13],因此,过长的混合时间和通道内温度分布不均等因素会导致最终产品的粒径变大且分布较宽 (平均粒径 460 nm , 粒

径分布 150 ~ 3 650 nm), 如图 7 所示。综上, 在线温度监测不仅能够实时掌握 HNS 产品的质量稳定性及过程的安全性, 同时, 对于研究微纳米 HNS 的形成机理也具有重要的辅助作用。

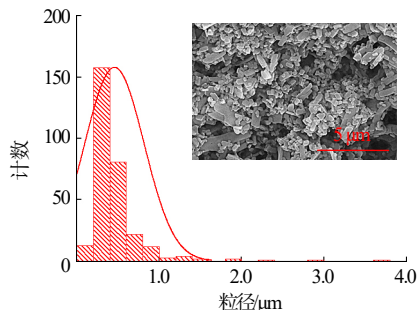
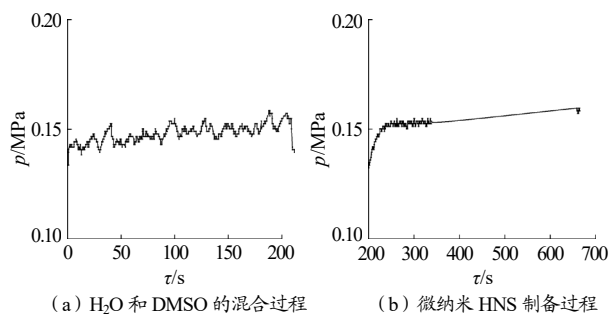


图 7 微纳米 HNS 粒径分布图

Fig.7 Particle size distribution of micro-nano HNS

2.2 在线压力监测

对相同流速下 H₂O 和 DMSO 的混合过程进行压力监测, 并与微纳米 HNS 的制备过程进行对比, 二者的压力曲线如图 8 所示。由图 8 可见, 2 个过程中微通道内的最大压力均在 0.15 MPa 左右; 由于注射泵达到稳定工作需要一定时间, 故其压力曲线存在缓慢上升的趋势, 该现象与温度监测结果一致。



(a) H₂O 和 DMSO 的混合过程 (b) 微纳米 HNS 制备过程

图 8 H₂O 和 DMSO 混合过程及微纳米 HNS 制备过程中的微通道压力监测曲线

Fig.8 Microchannel pressure monitoring curve during the mixing process of H₂O and DMSO and the preparation process of micro-nano HNS

2.3 在线近红外光谱分析

不同条件下, 样品的近红外光谱测试结果如图 9 所示。由图 9 (a) 可见, 不同流速及静止状态下产品的近红外光谱特征峰位置并无区别, 说明在流动状态下可以稳定地测试近红外光谱。但考虑到注射泵的稳定性和流速不宜设置过大, 故采用 30 mL·min⁻¹ 流速进行后续近红外测试。

由图 9 (b) 可见, HNS 溶液与 DMSO 的近红外

光谱高度重合, 说明 HNS 溶液的近红外光谱主要受溶剂 DMSO 的影响, 原料 HNS-II 对其影响可以忽略。此外, 原料 HNS-II 及 DMSO 的特征峰位置均在 5 500 ~ 6 000 cm⁻¹ 处, 因此本研究主要关注该波数段峰形的变化。

由图 9 (c) 可见, 在静止状态下时, 浓度分别为 1 mg·mL⁻¹ 和 2 mg·mL⁻¹ 的原料悬浮液与产品悬浮液的特征峰位置未发生变化, 但其吸光度有明显区别: 产品悬浮液的吸收峰整体较其余二者明显增强, 因此, 可通过近红外光谱的吸光度强度来判断产品粒度的分布情况以及批次工艺的稳定性。

由图 9 (d) 可见, 不同流速比下, 产品近红外光谱的吸光度强度和特征峰位置均有明显区别, 这说明 H₂O 和 DMSO 的比例对产品的近红外光谱影响极大, 据此可以判断连续生产过程中两相流速的稳定性。

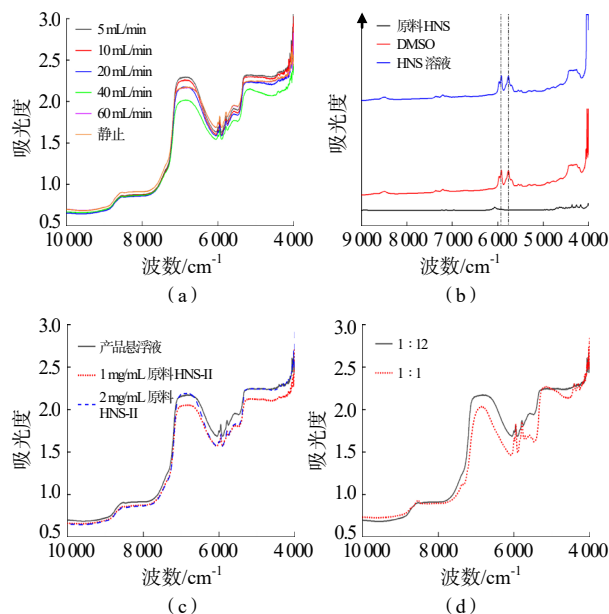


图 9 不同条件下样品的近红外光谱图

Fig.9 Near infrared spectra of samples under different conditions

综上可知, 近红外光谱可以在微流控制备过程中对产品质量进行监测, 通过特征峰位置与吸光度强度可以判断连续制备过程中流体参数及产品粒度分布的稳定性, 从而保证产品的稳定生产。

3 结论

设计了基于多点温度传感器、压力传感器、近红

外监测池以及微反应器的微流控在线监测系统,通过对微纳米 HNS 制备过程的连续在线监测,验证了该监测系统对产品质量稳定性监测的有效性。其中,对有温度变化的反应通过在线温度监测不仅能够实时掌握产品的质量稳定性及过程的安全性,同时对于研究微纳药剂在微通道中的形成机理也具有重要的辅助作用;在线压力监测能够敏感地捕捉到微通道内流速的稳定性,据此可设置相应的阈值来防止通道堵塞;近红外监测可以在微流控制备过程中对多组分比例进行实时监测,通过特征峰位置与吸光度强度判断实际制备过程中参数的稳定性,从而保证产品的稳定生产。总之,本文建立的微反应在线监测系统可实现微纳米火工药剂制备过程中温度、压力、粒径、组分等参数的实时监测,有利于提高制备工艺的稳定性和安全性,缩短产品研制周期,促进微反应技术在火工药剂制备中的深入应用。

参考文献:

- [1] 冯国田, 孟宪珍. 火工系统产品技术及其药剂发展[J]. 火工品, 1999(4): 34-38.
- [2] 于瑾, 徐司雨, 姜菡雨, 等. 微流控技术在含能材料制备中的应用及其发展趋势[J]. 火炸药学报, 2022, 45(04): 439-451.
- [3] 沈瑞琪, 朱朋, 叶迎华, 等. 危险化学品物质的微流控合成与制备技术[J]. 科技导报, 2018, 36(16): 46-52.
- [4] Chen C, Zhao S, Zhu P, et al. Improvement of silver azide crystal morphology and detonation behavior by fast mixing using a microreaction system with an integrated static micromixer[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2020, 5(1): 154-162.
- [5] Zhao S, Yan F, Zhu P, et al. Micro-segmented flow technology applied for synthesis and shape control of lead styphnate micro-particles[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2018, 43(3): 286-293.
- [6] Han R, Chen J, Zhang F, et al. Fabrication of microspherical hexanitrostilbene (HNS) with droplet microfluidic technology [J]. Powder Technology, 2021, 379(1): 184-190.
- [7] Yang M, Yang L, Zheng J, et al. Mixing performance and continuous production of nanomaterials in an advanced-flow reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412(1): 128-565.
- [8] Ling S D, Zhang J, Chen Z, et al. Generation of monodisperse micro-droplets within the stable narrowing jetting regime: effects of viscosity and interfacial tension[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2022, 26(7): 1-14.
- [9] 李少群, 张方, 王燕兰, 等. 射流不稳定性对流动聚焦法制备硝化棉微球的影响[J]. 火工品, 2023(1): 46-52.
- [10] Liu J, Kuang W, Liu J, et al. In-situ multi-phase flow imaging for particle dynamic tracking and characterization: advances and applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 438(438-): 135-554.
- [11] 谢升谷, 黄艳, 孙道, 等. 过程分析技术的相关法规与工具在制药行业中的应用进展[J]. 中国药学杂志, 2022, 57(19): 1589-1595.
- [12] Zhang S, Zhan L, Zhu G, et al. Rapid preparation of size-tunable nano-TATB by microfluidics[J]. Defence Technology, 2022, 18(7): 1139-1147.
- [13] Zhang S, Zhan L, Zhang Y, et al. Continuous flow resonance acoustic mixing technology: a novel and efficient strategy for preparation of nano energetic materials[J]. FirePhysChem, 2023, 3(1): 29-36.