

均匀设计法优选球形硝基胍制备工艺

李文瑛, 张万君, 宋景选

(北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用均匀设计法优选球形硝基胍制备工艺, 可获得较大堆积密度的球形 NQ。用非水溶剂(DMF)法制备球形 NQ, 在过滤溶液(母液)中加入少量 NQ 结晶控制颗粒, 可使母液多次重复使用, 但结晶控制颗粒必须是球形, 且加入颗粒的大小和质量分数应限制在一定范围内, 关键工艺是控制母液结晶体系状态。通过均匀设计, 优选出的工艺条件为: 结晶控制颗粒粒径 70~100 μm , 质量分数 0.5%, 过饱和溶液冷却速度 3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。结果表明, 制备的球形 NQ 最大堆积密度为 1.01 g/cm^3 , 且晶体形状规整, 表面光滑, 颗粒级配后振实密度为 1.13 g/cm^3 。

关键词: 球形硝基胍; 非水溶剂法; 均匀设计; 颗粒级配

中图分类号: TQ 562

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2004)04-0052-03

Optimal Technical Conditions of Preparing Spherical Nitroguanidine by Uniform Design

LI Wen-ying, ZHANG Wan-jun, SONG Jing-xuan

(School of Electromechanic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Optimal technical conditions of preparing spherical nitroguanidine (NQ) had been obtained by adopting uniform design experimentation, and the spherical nitroguanidine with higher bulk density had been prepared. In the non-aqueous-solvent process of spherical nitroguanidine preparation, adding a certainty of NQ crystallization control particles into the mother liquor make the residual solution(mother liquor) reuse. The NQ crystallization control particles must be spherical, its particle size and adding quantity also must be limited in a certain range and technical conditions must be controlled in the state of crystallization of mother liquor. The technical conditions were optimized as follows: particle size and adding quantity of NQ crystallization control particles were 70-100 μm and 0.5% respectively, cooling rate of super-saturation solution was 3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The prepared spherical nitroguanidine particle had regular shape and smooth surface. Its bulk density and vibro-compacted density might reach 1.01 g/cm^3 and 1.13 g/cm^3 respectively.

Key words: spherical nitroguanidine; non-aqueous solvent method; uniform design; particle grade

引 言

目前制备球形硝基胍(NQ)是以粗制针状结晶 NQ 为原料进行再加工^[1], 一般采用水溶剂法和非水溶剂法。水溶剂法^[2]生产成本低, 所得球状颗粒晶体形状不规则, 表面也不是很光滑, 增加了摩擦感度, 降低了产品的安全性能; 非水溶剂法所得产品晶体形状规整, 表面光滑, 形状更接近理想球形, 但制得球形 NQ 后的母液不能再利用, 生产成本过高^[3]。在母液中加入适当结晶控制颗粒, 能够较好地解决这一问题。但重结晶的球形 NQ 堆积密度、表面光滑度受结晶控制颗粒粒径、所占质量分数以及过饱和溶液的冷却速度等影响较大, 其关键在于控制母液结晶体系的状态。本试验采用均匀设计法优选球形 NQ 制备工艺, 制得的球形 NQ 晶体形状规整, 流散性好, 且生产成本低。

1 实验部分

1.1 实验原材料

硝基胍(NQ), 绒絮针状结晶, 粒径 3~8 μm , 假密度小于 0.3 g/cm^3 ; 二甲基甲酰胺(DMF), 无色液

* 收稿日期: 2004-06-09

作者简介: 李文瑛(1971-), 女, 硕士研究生, 从事发射药技术研究。

体,密度 0.9487 g/cm^3 ,熔点 -61°C ,沸点 153°C ;N-甲基-吡咯烷酮(NMP),无色液体,熔点 -24°C ,沸点 202°C 。

1.2 实验方法

结晶控制颗粒的制备。在 70°C 的 NMP 溶剂中配制 NQ 饱和溶液,以 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却溶液至 20°C ,析出表面光滑的球形 NQ 颗粒。选择 $5\sim 200 \mu\text{m}$ 的颗粒作为制备球形 NQ 的结晶控制颗粒。

制备球形 NQ 方法。把针状 NQ 溶于温度约为 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 的 DMF 溶剂中,配制成过饱和溶液,然后以约 $4.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度,冷却过饱和溶液至 20°C ,可析出球形 NQ 晶体,干燥后,测量并计算球形 NQ 的堆积密度。再次加热母液,配制 NQ 饱和溶液。

当溶液达到饱和温度 t_0 后,继续加热,在为 $t_0\sim t_0+50^\circ\text{C}$ 期间,加入少量 ($0.10\%\sim 2.00\%$) 结晶控制颗粒,使溶液析出球形 NQ。

均匀设计实验方案。当溶液温度在 98°C 时,加入结晶控制颗粒。此时,把制备球形 NQ 的堆积密度作为制备工艺的输出特性,把结晶控制颗粒 NQ 的粒度、结晶控制颗粒所占质量分数以及过饱和溶液的冷却速度,作为影响输出特性的主要可控因素,以等间隔选取三因素三水平,建立可控因素水平表,如表 1 所示。

实验采用 $U_6(6^4)$ 均匀设计安排实验^[4,5],在同一方案下,尽管试验条件相同,但所得球形 NQ 堆积密度却不完全一样。因此,每一方案均进行了 3 次实验,并采用计算系统信噪比 η 的方法,作为评估实验结果的标准。实验结果和系统信噪比计算结果如表 2。

2 结果与讨论

结果显示,针状 NQ 在 DMF 溶液中按上述工艺重结晶可以得到流散性很好的球形 NQ。

由表 2 可以看出,要得到较高堆积密度 NQ 和较高的系统信噪比,方案 4 是优选方案,即采用结晶控制颗粒 NQ 的粒径为 $70\sim 100 \mu\text{m}$,结晶控制颗粒所占质量分数为 0.5% ,过饱和溶液的冷却速度为 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。用优化工艺条件制备出的球形 NQ 堆积密度为 1.01 g/cm^3 ,外形照片如图 1 所示。

在母液中加入少量结晶控制颗粒,可作为调节母液再利用的条件。结晶控制颗粒的加入,要在溶液温度处于饱和温度 $t_0\sim t_0+50^\circ\text{C}$,且在冷却结晶开始之前。这样,在溶液冷却过程中,能够控制母液的动力学结晶过程^[6,7],抑制不规则的晶形发生,避免引起核聚现象和杂质产生,使溶液结晶出球形 NQ。但是结晶控制颗粒起作用的前提必须是球形,且加入颗粒的大小和质量分数

表 1 制备 NQ 可控因素水平表

Table 1 The controllable factors and levels in NQ preparation process

因素水平	结晶控制颗粒粒度/ μm	结晶控制颗粒的质量分数/%	冷却速度/ $(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$
1	10~40	0.4	4.5
2	70~100	0.9	4.0
3	130~160	1.4	3.5

表 2 利用母液制备球形 NQ 的均匀设计表

Table 2 The results of uniform design in spherical NQ preparation

序号	结晶控制颗粒粒度/ μm	结晶控制颗粒所占质量分数/%	冷却速度/ $(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	NQ 堆积密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$			系统信噪比/dB
1	10~40	0.5	4.0	0.94	0.90	0.96	29.402
2	10~40	1.0	3.5	0.82	0.88	0.85	29.044
3	70~100	1.5	4.5	0.95	0.89	0.92	29.732
4	70~100	0.5	3.5	0.99	1.01	0.98	35.962
5	130~160	1.0	4.5	0.83	0.80	0.85	30.251
6	130~160	1.5	4.0	0.79	0.74	0.80	27.425

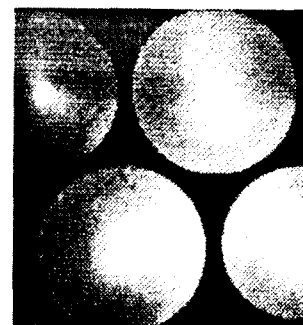


图 1 球形 NQ 的外形照片
Fig. 1 The photograph of spherical NQ

必须限制在一定范围内。这是因为使用球形结晶控制颗粒可避免在重结晶过程中出现不同的晶形。另外,结晶控制颗粒过小会溶于溶液中,起不到控制作用,结晶控制颗粒过大,得不到预期的球形 NQ,而且结晶控制颗粒不仅对球形 NQ 的堆积密度有影响,对其形状和表面光滑度也有一定的影响。

实验中,适当的冷却速度,可保证晶体的均匀生长,能得到较为理想的球形 NQ 和堆积密度,有利于颗粒级配。影响晶体生长的因素还有许多,如实验用溶液浓度、温度及适当的搅拌速度等。

在均匀设计时,如果选用可控因素的等间隔水平再细一些,制备的球形 NQ 堆积密度就会更理想。

实验表明,如果直接利用母液重新结晶,得到的 NQ 颗粒形状不规则,而在母液中加入结晶控制颗粒后,母液可以重复使用 10 次以上,对球形 NQ 的形状、表面光滑度以及产量没有影响。如果母液中再混合一定比例的新配制溶液,还可增加母液循环使用的次数,能得到较高质量的球形 NQ 和比较满意的堆积密度。

3 颗粒级配

通过试验研究了球形 NQ 经过颗粒筛选和级配后的堆积密度和振实密度。重结晶后,60 目筛子筛取筛上物为大颗粒球形 NQ,80 目筛下物为小颗粒球形 NQ。再根据 F. E. H. Williams 不干涉原理,按粒径之比为 6.4 : 1 的原则,采用标准筛筛选粒径为 300 μm 、46.88 μm 和 7.32 μm 3 种 NQ 颗粒进行级配,并将级配后的 NQ 颗粒,以及大、小颗粒球形 NQ,分别装入量筒,然后在电磁震动台上,以一定的振动条件进行振动实验。振实密度和各自的堆积密度对比图如图 2 所示。由图 2 看出,经过颗粒级配后的振实密度达 1.13 g/cm^3 ,比未级配 NQ 的振实密度、堆积密度均有明显提高。

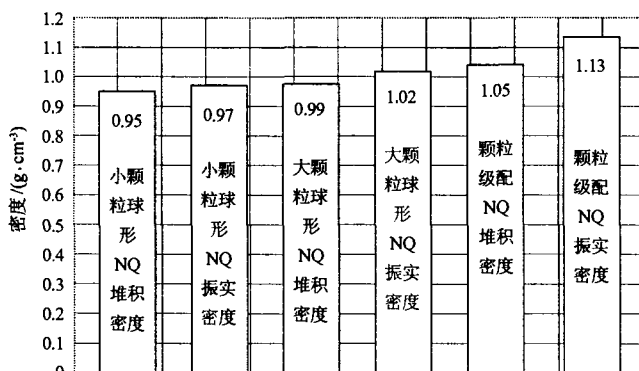


图 2 NQ 堆积密度和振实密度对比图

Fig. 2 Comparison of bulk density and vibro-compacted density of NQ

4 结论

非水溶剂法制备出的 NQ 结晶更为接近理想球形;母液中加入结晶控制颗粒,可使母液重复多次使用,且对制备的球形 NQ 无影响;采用均匀设计,可优化球形 NQ 制备工艺条件,本实验优选方案为:结晶控制颗粒 NQ 的粒度为 70~100 μm ,结晶控制颗粒所占质量分数为 0.5%,过饱和溶液的冷却速度为 3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;用优选方案制备的球形 NQ,最大堆积密度为 1.01 g/cm^3 ,颗粒级配后,振实密度可达 1.13 g/cm^3 。

参考文献:

- [1] 王泽山. 火炸药科学技术[M]. 北京:北京理工大学出版社,2002.
- [2] Wagaman, Kerryl, Clark. Method of producing high bulk density spheroidal nitroguanidine[P]. USPH1,778. 1999.
- [3] 张明,方乃相. 高松装密度硝基胍的制备[J]. 含能材料,1996,4(3): 137-142.
- [4] Fang K T, Lin D K J, Winker P, et al. Uniform design: theory and applications[J]. Technometrics. 2000,(42): 237.
- [5] 周遵宁,潘功配,李毅,等. 均匀设计的红外发烟剂配方[J]. 火炸药学报,2003,26(2): 76-79.
- [6] Michael Turk. Formation of small organic particles by RESS: Experimental and Theoretical Investigations[J]. The Journal of Supercritical Fluids. 1999,(15): 79-89.
- [7] 叶毓鹏. 炸药结晶工艺学及其应用[M]. 北京:兵器工业出版社,1995.