

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.06.004

# 超细 HMX 的真空冷冻干燥工艺优化及性能表征\*

肖磊<sup>①</sup> 张黎明<sup>②</sup> 高向东<sup>③</sup> 刘巧娥<sup>③</sup> 郝嘎子<sup>①</sup> 胡玉冰<sup>①</sup> 张光普<sup>①</sup> 姜炜<sup>①</sup>

①南京理工大学化学与化工学院(江苏南京,210094)

②西安北方惠安化学工业有限公司科研所(陕西西安,710300)

③甘肃银光化学工业集团有限公司科研所(甘肃白银,730900)

[摘 要] 为改善超细硝胺类炸药浆料的干燥效果,采用单因素实验法和响应面实验设计法,综合分析了真空度、浆料厚度以及分散液中乙醇与水的质量比等主要工艺参数对超细 HMX 浆料干燥过程的影响规律,建立了超细 HMX 的最佳干燥曲线拟合模型,获得了最优干燥工艺参数。同时,结合实验进行验证,并采用扫描电子显微镜(SEM)和撞击敏感度仪分别对干燥前、后超细 HMX 的微观形貌及安全性能进行了测试、分析。结果表明:超细 HMX 浆料的干燥速率随真空度的增加先增大后减小,随浆料厚度的增加先减小后增大,随乙醇与水的质量比的增加而增大;超细 HMX 浆料真空冷冻干燥的优化工艺为:浆料厚度 7 mm、真空度 50 Pa、乙醇与水质量比 0.4;工艺优化后的超细 HMX 颗粒分散性好,无团聚,安全性不变。

[关键词] 硝胺炸药;超细 HMX;真空冷冻干燥;干燥效率;响应面法

[分类号] TQ560.6

## Process Optimization and Properties of Superfine HMX Prepared by Vacuum Freeze-Drying Technology

XIAO Lei<sup>①</sup>, ZHANG Liming<sup>②</sup>, GAO Xiangdong<sup>③</sup>, LIU Qiaoe<sup>③</sup>, HAO Gazi<sup>①</sup>, HU Yubing<sup>①</sup>, ZHANG Guangpu<sup>①</sup>,  
JIANG Wei<sup>①</sup>

①School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Research Institute, Xi'an North Huian Chemical Industries Co., Ltd. (Shaanxi Xi'an, 710300)

③Research Institute, Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd. (Gansu Baiyin, 730900)

[ABSTRACT] In order to improve the drying performance of superfine nitramine explosive slurry, single factor experiment and response surface experimental design method were used to analyze the influence of vacuum degree, material thickness and mass ratio of ethanol to water on the drying process of superfine HMX slurry. The best drying curve fitting models of superfine HMX were established and the optimal drying process parameters were obtained. Meanwhile, it was verified by experiment. Microstructure and safety of superfine HMX before and after drying process were analyzed by SEM and impact sensitivity test. The results show that drying rate of superfine HMX slurry increases first and then decreases with the increase of vacuum degree, it decreases first and then increases with the increase of material thickness, and it increases with the increase of mass ratio of ethanol to water. The optimal drying parameters of vacuum freeze-drying process of superfine HMX slurry are material thickness of 7 mm, vacuum degree of 50 Pa, and mass ratio of ethanol to water of 0.4. Superfine HMX particles after optimization have good dispersion, no agglomeration, and unchanged safety.

[KEYWORDS] nitramine explosive; superfine HMX; vacuum freeze-drying; drying efficiency; response surface method

\* 收稿日期:2021-06-08

基金项目:国家自然科学基金资助(21805139);中国博士后科学基金(2020M673527)

第一作者:肖磊(1992-),男,讲师,研究方向为微纳米含能材料制备及应用技术。E-mail:15005161138@163.com

通信作者:姜炜(1974-),男,研究员,研究方向为微纳米含能材料制备及应用技术。E-mail:climentjw@126.com

## 引言

硝胺炸药 [如黑索今 (RDX)、奥克托今 (HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)] 是一类高能量密度单质炸药, 具有优良的爆轰性能, 被广泛应用到混合炸药<sup>[1-2]</sup> 和固体推进剂<sup>[3]</sup> 中。而工业合成的硝胺炸药通常为不规则多面体形貌, 粒径分布范围宽, 导致其使用工艺性能变差, 且摩擦、撞击和冲击波敏感度都较高<sup>[4]</sup>, 给生产、储存和运输过程带来较大的安全隐患。

近年来, 超细化被认为是降低硝胺炸药敏感度最为有效的方法之一<sup>[5]</sup>。

目前, 已报道的硝胺炸药超细化方法众多, 如重结晶法<sup>[6-7]</sup>、微乳控法<sup>[8]</sup>、高速撞击法<sup>[9]</sup>、二氧化碳超临界流体抗溶剂法<sup>[10]</sup>、超声波辅助沉淀法<sup>[11]</sup>、机械球磨法<sup>[12-14]</sup> 等。超细化法获得的炸药浆料需经过进一步的干燥才能获得超细干粉。而炸药颗粒超细化之后, 比表面积增大, 易团聚长大; 从而可能导致最终的产品分散性差, 品质降低, 反而丧失了微纳米化效应。

目前, 炸药干燥的方法主要有水浴干燥、真空干燥、真空冷冻干燥、喷雾干燥及超临界流体干燥等。水浴干燥和真空干燥均是湿物料中溶剂通过蒸发的方式除去, 属静态干燥<sup>[15]</sup>; 受液体表面张力和毛细作用力的作用, 颗粒容易团聚, 影响样品的性能<sup>[16]</sup>。喷雾干燥是采用雾化器将原料液分散成雾滴, 并用热气流干燥雾滴而获得粉状或球状样品的干燥方法; 由于其操作过程温度较高, 且易堵塞喷头而存在一定的安全隐患<sup>[17]</sup>。超临界流体干燥是将样品置于超临界状态下, 此时不存在气-液界面, 故不会产生界面张力, 避免颗粒间团聚<sup>[18]</sup>; 但是由于设备投资过大、溶剂回收困难等原因, 限制了其规模化应用。而真空冷冻干燥是先将湿物料低温凝固后置于真空状态下, 在一定条件下实现溶剂升华, 不仅可以消除液体表面张力及毛细作用力, 避免样品团聚, 而且操作过程安全性高, 可实现批量生产。

鉴于此, 选取硝胺炸药中的典型代表 HMX 作为研究对象, 将单因素实验与响应面设计优化方法相结合, 综合分析了在超细 HMX 的真空冷冻干燥过程中, 真空度、浆料厚度、分散液中乙醇与水质量比等工艺参数对干燥效果的影响规律, 并拟合出相匹配的干燥曲线模型, 获得超细 HMX 最优干燥工艺, 为超细硝胺炸药的干燥工艺优化以及工业生产效率的提高提供理论依据和技术指导。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

仪器: Lyo Quest 型真空冷冻干燥机, 西班牙泰事达仪器公司; DW-86W100 型低温冷冻箱, 青岛海尔特种电器有限公司; AR522CN 型电子天平, 美国奥豪斯仪器(上海)有限公司; SU8010 型场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司; HGZ-3 型撞击敏感度仪, 南京德控科技有限公司。

超细 HMX:  $D_{50} = 1 \mu\text{m}$ , 南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心; 无水乙醇, 分析纯, 南京化学试剂有限公司。

### 1.2 单因素实验

首先将乙醇和水按照质量比 0、0.2、0.3、0.4 和 0.5 配制 5 种混合分散液, 再根据 HMX 与分散液质量比 10 : 1 分别称取超细 HMX 颗粒和分散液, 并在培养皿中混合, 超声搅拌 30 min, 使超细 HMX 颗粒分散均匀。分别称量加料前、后培养皿的质量, 之后放入低温冷冻箱中冷冻, 待超细 HMX 浆料凝固之后, 放入已经设定好参数的真空冷冻干燥机中进行干燥。过程中, 冷阱温度基本维持在  $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

分别考察浆料厚度、真空度以及分散液中乙醇与水质量比对超细 HMX 真空冷冻干燥特性的影响。实验过程中, 每隔 30 min 称量一次培养皿质量, 记录超细 HMX 浆料的失重情况, 直至连续两次测得的培养皿质量不发生改变, 即干燥结束。

### 1.3 响应面实验设计

在单因素实验的基础上, 选取浆料厚度、真空度及乙醇与水的质量比为主要影响因素, 采用 Design-Expert 8.0.6 软件设计 3 因素 3 水平的优化实验<sup>[19]</sup>, 预测超细 HMX 的最佳真空冷冻干燥工艺。实验因素水平及编号见表 1。

表 1 实验因素水平及编号

Tab. 1 Levels and codes of experimental factors

| 因素       | 编号 | 水平 |     |     |
|----------|----|----|-----|-----|
|          |    | -1 | 0   | 1   |
| 浆料厚度/mm  | A  | 3  | 5   | 7   |
| 真空度/Pa   | B  | 5  | 50  | 95  |
| 乙醇与水的质量比 | C  | 0  | 0.2 | 0.4 |

### 1.4 分析测试

采用扫描电子显微镜观察真空冷冻干燥后的超细 HMX 干粉的微观结构。对真空冷冻干燥后的超细 HMX 干粉进行撞击敏感度测试; 测试条件: 落锤质

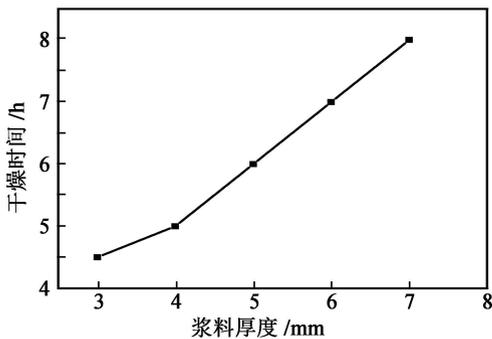
量 5 kg, 实验药量 ( $35 \pm 1$ ) mg, 环境温度 ( $25 \pm 2$ ) °C, 相对湿度 ( $60 \pm 2$ )%, 每组 25 发, 测试 3 组。

## 2 结果与讨论

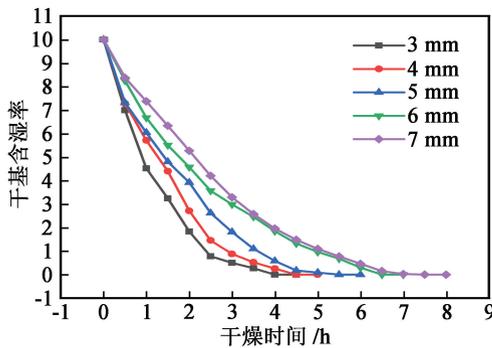
### 2.1 单因素实验

#### 2.1.1 浆料厚度

真空度 50 Pa、分散液中乙醇与水质量比 0.3, 研究超细 HMX 浆料厚度 (3、4、5、6、7 mm) 对超细 HMX 浆料真空冷冻干燥过程的影响。获得的干燥时间随超细 HMX 浆料厚度变化曲线以及不同超细 HMX 浆料厚度时的干燥曲线如图 1 所示。图 1 中, 干基含水率是指溶剂与绝干物料的质量比。



(a) 干燥时间变化曲线



(b) 干燥曲线

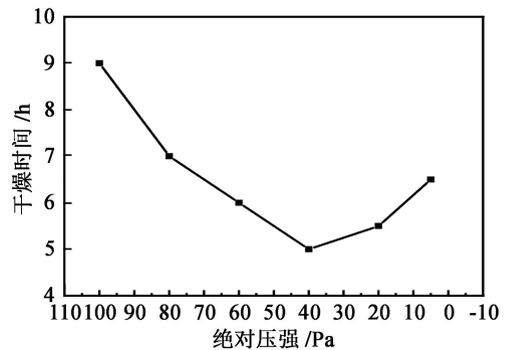
图 1 不同浆料厚度时干燥时间变化曲线和干燥曲线  
Fig. 1 Drying time curve and drying curves at different material thickness

从图 1(a) 中可以看出: 干燥时间随浆料厚度的增加而增加; 3 mm 时的干燥时间为 4.5 h, 而 7 mm 时达到 8.0 h。从图 1(b) 中可以看出, 浆料越厚, 超细 HMX 干基含水率下降速率越慢, 干燥时间越长。根据菲克定律, 浆料越厚, 内部溶剂升华通道越长, 升华阻力越大, 导致相同时间内厚度越大的浆料干基含水率下降得越慢, 干燥时间越长。

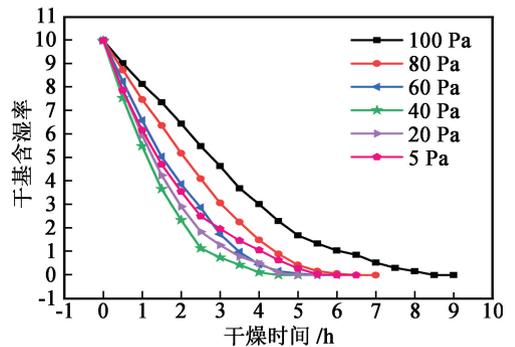
#### 2.1.2 真空度

浆料厚度 5 mm、分散液中乙醇与水质量比 0.3,

研究真空度 (5、20、40、60、80、100 Pa) 对超细 HMX 浆料干燥过程的影响。获得的干燥时间随真空度的变化曲线以及不同真空度时超细 HMX 浆料的干燥曲线如图 2 所示。



(a) 干燥时间变化曲线



(b) 干燥曲线

图 2 不同真空度时干燥时间变化曲线和干燥曲线

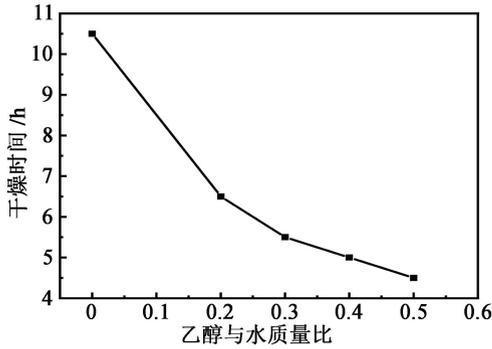
Fig. 2 Drying time curve and drying curves at different vacuum degrees

从图 2(a) 可以看出: 超细 HMX 浆料的干燥时间随真空度的增大先减小、后增加。从图 2(b) 可以看出: 真空度增大, 超细 HMX 干基含水率下降越快, 干燥时间越短; 但当真空度过高时, 超细 HMX 干基含水率下降速率迟缓, 干燥时间延长。真空度对干燥效率有加速和减弱双重影响<sup>[20]</sup>。真空冷冻干燥过程主要是传热和传质的过程。一方面, 真空度较高时, 浆料表面和真空室之间的压差扩大, 传质推动力增加, 升华气体逸出速率提高, 从而可以缩短干燥时间; 另一方面, 真空度过高时, 气体的导热系数下降过多<sup>[21-22]</sup>, 对流传热效果差, 而升华干燥需要吸收大量热, 因而会减慢升华速率, 导致干燥时间延长; 此外, 较高的真空度还需要消耗更多的能量, 因此真空度不宜过高。

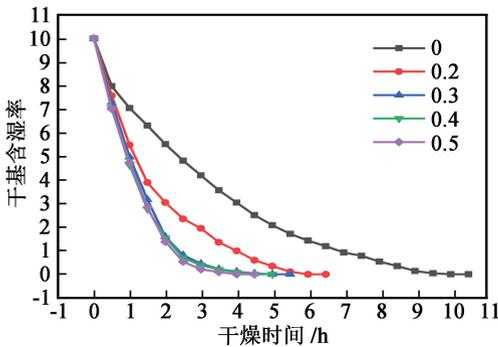
#### 2.1.3 分散液中乙醇与水质量比

真空度 50 Pa, 浆料厚度 5 mm, 研究乙醇与水质量比 (0、0.2、0.3、0.4、0.5) 对超细 HMX 浆料真空冷冻干燥过程的影响。获得的干燥时间随乙醇与水质量比的变化曲线以及不同乙醇与水质量比时超细

HMX 浆料的干燥曲线如图 3 所示。



(a) 干燥时间变化曲线



(b) 干燥曲线

图 3 不同乙醇与水质量比时干燥时间变化曲线和干燥曲线

Fig. 3 Drying time curve and drying curves at different mass ratio of ethanol to water

由图 3 可知,分散液中乙醇与水质量比越高,超细 HMX 干基含湿率下降越快。这是因为真空条件下乙醇沸点极低,极易升华,而乙醇升华后在冷冻的浆料中形成许多孔隙通道,大大降低了剩余分散剂的升华阻力。而当乙醇与水质量比增加到一定程度后,超细 HMX 浆料的干燥时间相差不多,干燥曲线也近乎重合,如图 3(b)中乙醇与水质量比为 0.4 和 0.5 时的干燥曲线。另一方面,乙醇含量增加,将导致分散液的凝固点降低,浆料预冻难度增加,预冻时间延长。因此,考虑到生产成本及综合效率,分散液中乙醇与水质量比不宜过高。

## 2.2 干燥曲线模型

以浆料厚度 5 mm、分散液中乙醇与水质量比 0.3、真空度 50 Pa 时超细 HMX 浆料的干燥曲线为例,采用多种模型对超细 HMX 浆料的干燥曲线进行拟合,结果如表 2 所示。

从表 2 中可以看出,多项式模型的拟合优度系数  $R^2$  较其他模型更接近于 1,表明拟合的数据重合度最高。故不同浆料厚度下超细 HMX 浆料干燥曲线最优化模型为多项式模型:

表 2 各模型的拟合结果

Tab. 2 Fitting results of each model

| 模型            | 方程  | $R^2$   |
|---------------|---|---------|
| 指数型           | $y = y_0 + A \exp(-x/t)$  | 0.994 6 |
| 玻尔兹曼型         | $y = A_2 + (A_1 - A_2) / \{1 + \exp[(x - x_0)/dx]\}$                          | 0.994 9 |
| 高斯拟合          | $y = y_0 + [A/(w \cdot \sqrt{\pi/2})] \cdot \exp\{-2 \cdot [(t - t_c)/w]^2\}$ | 0.994 8 |
| Lorentz       | $y = y_0 + (2A/\pi) \cdot \{w/[4 \cdot (t - t_c)^2 + w^2]\}$                  | 0.994 5 |
| 多项式模型         | $y = A + B_1x + B_2x^2 + B_3x^3 + B_4x^4 + B_5x^5 + \dots$                    | 0.996 9 |
| Newton        | $X = a \exp(-Kt)$   | 0.983 1 |
| 单扩散模型         | $X = a \exp(-Kt) + c$   | 0.953 2 |
| Midilli-Kucuk | $X = a \exp(-Kt^n) + bt$  | 0.994 1 |
| Page          | $X = a \exp(-Kt^n) + c$   | 0.936 1 |

$$X = 9.985 7 - 7.353 3t + 5.497 4 t^2 - 2.834 8t^3 + 0.746 7t^4 - 0.094 2t^5 + 0.004 6t^6。 \quad (1)$$

分别对不同真空度和乙醇与水质量比时超细 HMX 浆料的干燥曲线进行拟合。

不同真空度时超细 HMX 浆料的干燥曲线模型为 Midilli-Kucuk 模型。100 Pa 时超细 HMX 浆料的干燥曲线模型为:

$$X = 9.784 5 \exp(-0.154 9t^{1.437 5}) - 0.035 9t。 \quad (2)$$

不同乙醇与水质量比时超细 HMX 浆料的干燥曲线模型为多项式模型。以乙醇与水质量比 0.2 时超细 HMX 浆料干燥曲线模型为例:

$$X = 10.060 5 - 6.045 1t + 1.662 2t^2 - 0.206 8t^3 + 0.003 8t^4 + 0.000 7t^5。 \quad (3)$$

## 2.3 干燥速率曲线

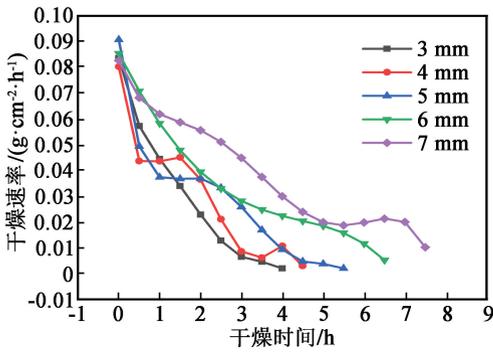
在 Matlab 中编程计算各工艺条件下超细 HMX 浆料的干燥速率  $\mu$ ; 同时,利用式(2)计算各工艺条件下超细 HMX 浆料的平均干燥速率  $\bar{u}$ ,绘制各工艺条件下超细 HMX 浆料的干燥速率曲线及平均干燥速率的变化曲线。

### 2.3.1 浆料厚度

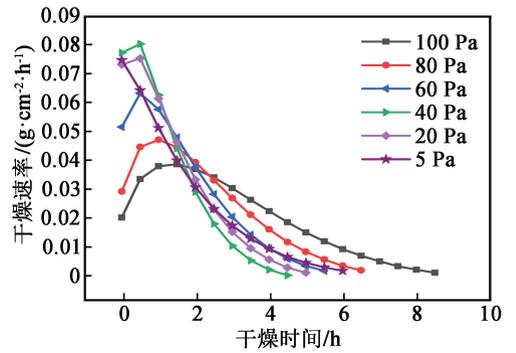
不同浆料厚度时超细 HMX 的干燥速率曲线及平均干燥速率的变化曲线如图 4 所示。

从图 4 中可以看出:

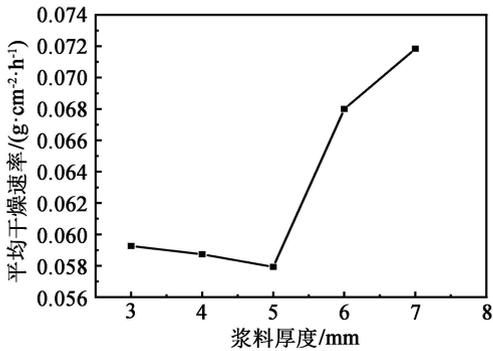
1) 干燥速率均随着干燥的进行总体呈现降低趋势;在干燥进程初期,干燥速率快速下降,随后有所减缓,4 mm 和 5 mm 厚度下的干燥曲线表现尤其



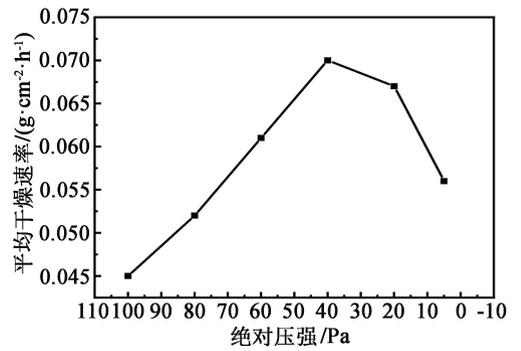
(a) 干燥速率



(a) 干燥速率



(b) 平均干燥速率



(b) 平均干燥速率

图4 不同浆料厚度时干燥速率曲线和平均干燥速率变化曲线

图5 不同真空度时干燥速率曲线和平均干燥速率变化曲线

Fig. 4 Drying rate curves and average drying rate curve at different material thickness

Fig. 5 Drying rate curves and average drying rate curve at different vacuum degrees

明显,在干燥后期时的干燥速率继续下降,直至0。

2) 超细 HMX 的平均干燥速率随浆料厚度的增加先减小、后增大;当浆料厚度的增幅小于对应的干燥时间增幅时,平均干燥速率减小。进一步地,选取3种浆料厚度(3、5、7 mm)作为响应面法优化超细 HMX 真空冷冻干燥工艺的参数水平。

### 2.3.2 真空度

不同真空度时超细 HMX 浆料的干燥速率曲线及平均干燥速率的变化曲线如图5所示。

从图5(a)中可以看出,真空度一定时,干燥速率随时间先增大、后减小;真空度逐渐降低时,干燥速率曲线基本也呈现先增大、后减小的趋势。真空度相对较低时,真空室和浆料表面的压差小,传质推动力相对较小,升华气体逸出速率慢,初始干燥速率较低;随着干燥的进行,乙醇先挥发,在凝固的浆料中形成孔隙,增加升华面积,干燥速率增加;然后,凝固的浆料中剩余自由水不断减少,超细颗粒内部的结合水难解析,因此,干燥速率逐渐降低。

而真空度过高(如5 Pa)时,初始干燥速率较高;但干燥开始后,分散液迅速升华,浆料上表面干层出现,而高真空度导致干层对流传热弱,分散液吸

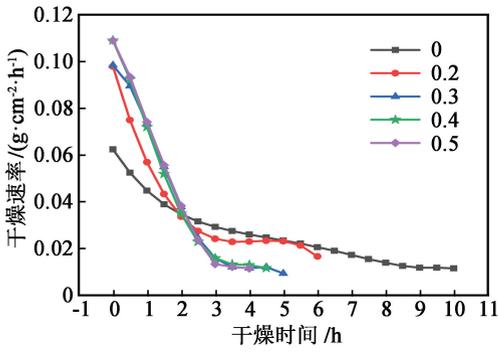
热升华慢,所以,干燥速率有所降低。

从图5(b)中可以看出,超细 HMX 的平均干燥速率随真空度的升高先增加、后减小,在真空度为40 Pa时,平均干燥速率达到最大,低真空度或者高真空度都会导致总体干燥速率的降低。进一步地,选取3种真空度(5、50、95 Pa)作为响应面法优化超细 HMX 浆料真空冷冻干燥工艺的参数水平。

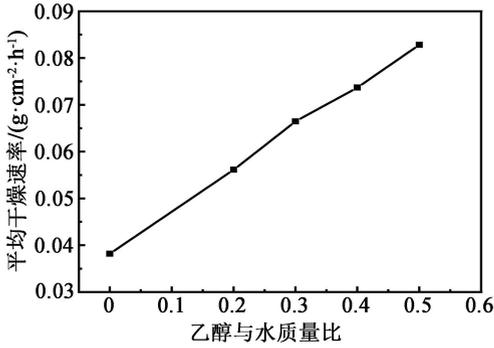
### 2.3.3 分散液中乙醇与水质量比

分散液中不同乙醇与水质量比下超细 HMX 浆料的干燥速率曲线及平均干燥速率的变化曲线如图6所示。

由图6可知,超细 HMX 料浆的平均干燥速率随混合溶剂中乙醇与水质量比的增加而增加。分散液中乙醇与水质量比越高,干燥前期乙醇升华越多,相应的干燥速率越快;而且乙醇与水质量比越高,乙醇升华后留下相应的孔隙越多,剩余溶剂升华阻力越小,干燥速率越快。但是,当乙醇与水质量比增大到一定值时,超细 HMX 料浆的干燥速率曲线变化幅度不大,如图6(a)中乙醇与水质量比分别为0.4和0.5时的干燥速率曲线。进一步地,选取3种乙醇与水质量比(0、0.2、0.4)作为响应面法优化超细



(a) 干燥速率



(b) 平均干燥速率

图 6 不同乙醇与水质量比时超细 HMX 浆料的干燥速率曲线和平均干燥速率变化曲线

Fig. 6 Drying rate curves and average drying rate curve at different mass ratio of ethanol to water

HMX 浆料真空冷冻干燥工艺的参数水平。

### 2.4 响应面法分析实验

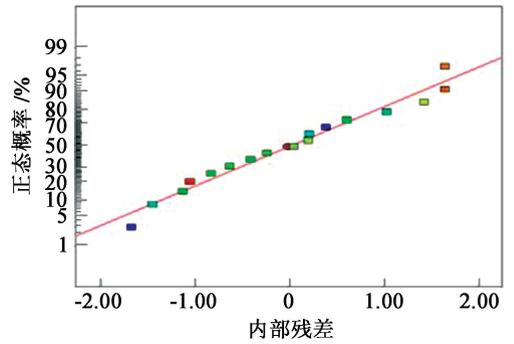
通过 Design-Expert 软件中 Analysis 选项对响应面实验结果进行分析;采用 Diagnostics 选项绘制残差的正常态概率分布以及实验值和预测值之间的关系,如图 7 所示。

由图 7 可以看出:残差的正常态概率分布图位于一条直线上,表明数据服从正常分布;实际值和预测值几乎位于一条直线上,表明预测结果准确。因此,可以用预测值来分析响应面的变化趋势。采用最小二乘法对预测值拟合回归分析,预测出因素和响应值之间的关系模型如下:

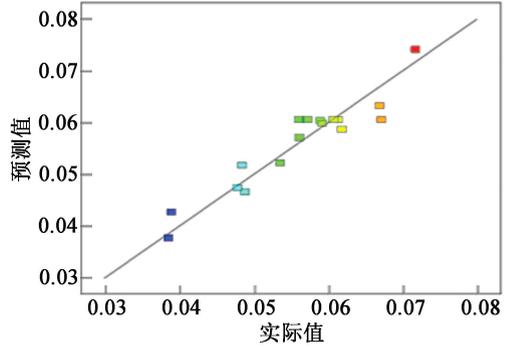
$$Y = 0.0610 + 0.0038A + 0.0004B + 0.0100C + 0.0005AB + 0.0034AC + 0.0028BC + 0.0010A^2 - 0.0058B^2 - 0.0046C^2 \quad (4)$$

式中:响应值  $Y$  为超细 HMX 浆料的平均干燥速率;  $A$ 、 $B$ 、 $C$  是影响因素,依次为浆料厚度、真空度、分散液中乙醇与水质量比。

由模型可以看出:影响超细 HMX 浆料平均干燥速率的因素影响程度由大到小依次为:乙醇与水质量比( $C$ )、浆料厚度( $A$ )、真空度( $B$ )。对回归模型进行方差分析,结果如表 3 所示。表 3 中: $F$  和  $P$



(a) 残差的正常态概率分布



(b) 预测值和实际值比较

图 7 响应面实验结果

Fig. 7 Results of response surface experiment

表 3 回归模型方差分析

Tab. 3 Analysis of variance of regression model

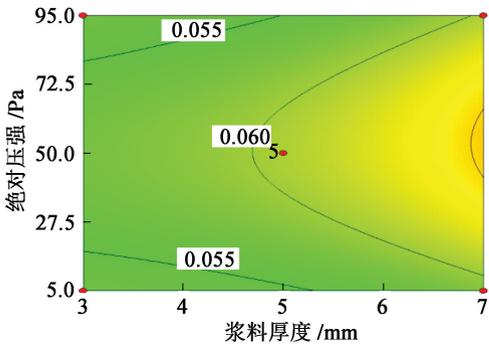
| 方差来源  | 平方和/<br>$10^{-3}$ | 自由度 | 方差/<br>$10^{-3}$ | $F$ 值 | $P$ 值   | 显著性 |
|-------|-------------------|-----|------------------|-------|---------|-----|
| 计算    | 1.234 0           | 9   | 0.137 1          | 6.84  | 0.009 5 | ·   |
| $A$   | 0.114 8           | 1   | 0.114 8          | 5.73  | 0.048 0 | ·   |
| $B$   | 0.000 7           | 1   | 0.000 7          | 0.04  | 0.855 1 |     |
| $C$   | 0.798 0           | 1   | 0.798 0          | 39.81 | 0.000 4 | · · |
| $AB$  | 0.001 2           | 1   | 0.001 2          | 0.06  | 0.813 0 |     |
| $AC$  | 0.045 6           | 1   | 0.045 6          | 2.27  | 0.175 4 |     |
| $BC$  | 0.031 4           | 1   | 0.031 4          | 1.56  | 0.251 2 |     |
| $A^2$ | 0.004 1           | 1   | 0.004 1          | 0.20  | 0.666 1 |     |
| $B^2$ | 0.141 3           | 1   | 0.141 3          | 7.05  | 0.032 7 | ·   |
| $C^2$ | 0.087 8           | 1   | 0.087 8          | 4.38  | 0.074 6 |     |
| 残差    | 0.140 3           | 7   | 0.020 0          |       |         |     |
| 失拟    | 0.064 9           | 3   | 0.021 7          | 1.15  | 0.431 4 |     |
| 误差    | 0.075 4           | 4   | 0.018 8          |       |         |     |
| 总和    | 1.374 0           | 16  |                  |       |         |     |

为方差分析里的计算值,以评估模型的匹配程度。 $P < 0.001$ ,对应的模型项非常显著,记为“· · ·”; $0.001 \leq P < 0.050$ ,对应的模型项显著,记为“·”; $P \geq 0.050$ ,对应的模型项不显著<sup>[23]</sup>。

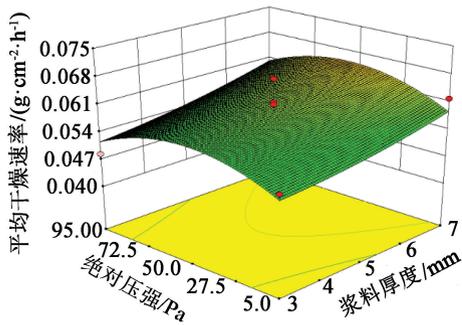
由表 3 可知:计算项  $F$  为 6.84,  $P$  为 0.009 5,小于 0.050,表明计算项显著;失拟项  $F$  为 1.15,  $P$  为 0.431 4,大于 0.050,表明模型失拟项相对于纯误差

不显著,即模型匹配度好;计算项 $A$ 、 $C$ 、 $B^2$ 的 $P$ 均小于0.050,表明这些模型项显著,其中模型项 $C$ 的 $P$ 小于0.001,表明模型项非常显著;模型的决定系数 $R=0.8979$ ,调整决定系数 $R_{adj}=0.8768$ ,表明模型可以解释87.68%的响应值变化,拟合度较高,实验误差小。因此,该模型可以对超细 HMX 浆料真空冷冻干燥过程进行分析和预测。

为全面地考察各因素对超细 HMX 浆料平均干燥速率的影响方式以及各因素之间的交互作用,在 Design-Expert 软件中绘制相应的等高线分析图和三维响应曲面图,如图8~图10所示。



(a) 平均干燥速率等高线分析



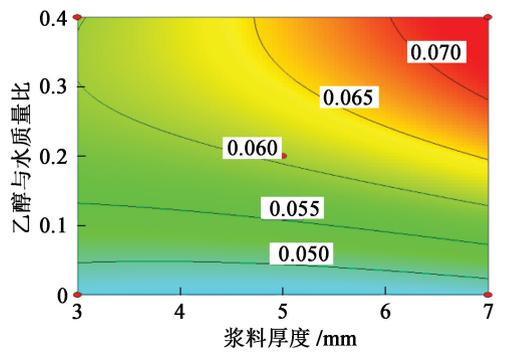
(b) 三维响应曲面

图8  $Y=f(A,B)$ 的等高线分析和三维响应曲面

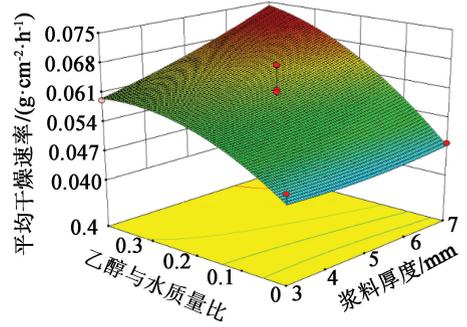
Fig.8 Contour analysis and 3D response surface of

$$Y=f(A,B)$$

从图8~图10中可以看出:超细 HMX 浆料的平均干燥速率随着真空度的增加先升高后下降;随分散液中乙醇与水质量比的增加而升高;随浆料厚度的增加先减小后升高;与单因素实验结果相吻合。但真空度、乙醇与水质量比、浆料厚度对超细 HMX 浆料平均干燥速率的影响显著不同。由三维响应曲面图的斜率可以看出:当乙醇与水质量比一定时,超细 HMX 浆料平均干燥速率随浆料厚度的变化幅度显著大于随真空度的变化幅度(图8);当真空度一定时,超细 HMX 浆料的平均干燥速率随乙醇与水质量比的变化幅度显著大于随浆料厚度的变化幅度(图9)。各因素对超细 HMX 真空冷冻干燥的影响



(a) 平均干燥速率等高线分析

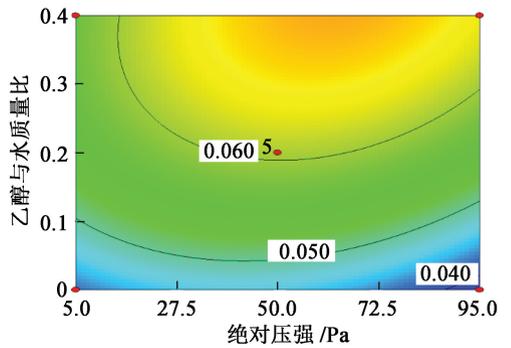


(b) 三维响应曲面

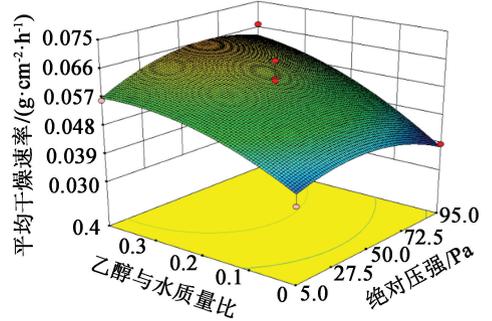
图9  $Y=f(A,C)$ 的等高线分析和三维响应曲面

Fig.9 Contour analysis and 3D response surface of

$$Y=f(A,C)$$



(a) 平均干燥速率等高线分析



(b) 三维响应曲面

图10  $Y=f(B,C)$ 的等高线分析和三维响应曲面

Fig.10 Contour analysis and 3D response surface of

$$Y=f(B,C)$$

程度由大到小依次为:分散液中乙醇与水质量比、浆料厚度、真空度。

## 2.5 最佳干燥工艺条件

对式(2)求一阶偏导数,并令其等于0,得出曲面上最大的点,即超细 HMX 浆料最大平均干燥速率。优化出工艺条件为:浆料厚度 7 mm,溶剂中乙醇与水质量比 0.4,真空度约 49 Pa(实际操作中选取真空度为 50 Pa)。此工艺条件下超细 HMX 浆料的平均干燥速率为  $0.074 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

## 2.6 实验验证

为验证模型预测结果的准确性,在其他条件不变的情况下,选定超细 HMX 浆料真空冷冻干燥条件为浆料厚度 7 mm,真空度 50 Pa,分散液中乙醇与水质量比 0.4。干燥实验中,记录超细 HMX 浆料干燥过程的失重情况,绘制干燥速率曲线(图 11)。

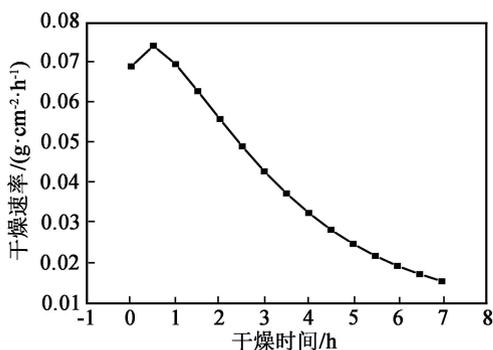


图 11 优化工艺下干燥速率曲线

Fig. 11 Drying rate curve in optimized process

从图 11 可以看出,超细 HMX 浆料的干燥速率没有出现断崖式下降,而是近乎匀速下降,干燥时间缩短,干燥效率提高。计算得优化工艺下超细 HMX 浆料的实际平均干燥速率为  $0.077 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。理论预测值为  $0.074 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ,两者之间相差了 4.05%,说明实验设计模型与实际情况比较相符,回归模型可靠。

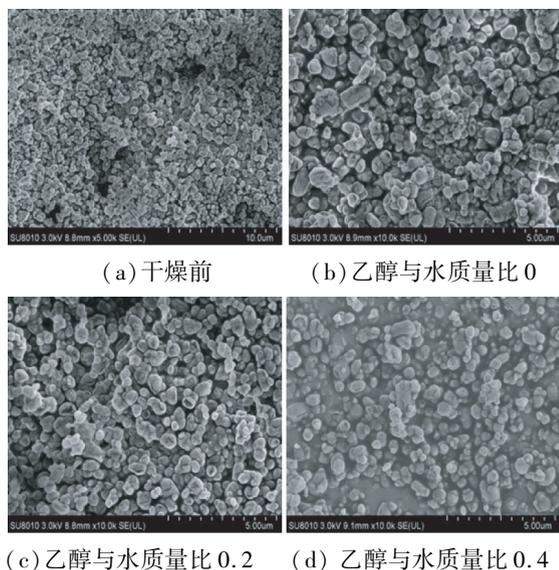
## 2.7 SEM 分析

图 12(a)为干燥前超细 HMX 颗粒的 SEM 图;图 12(b)~图 12(d)分别是在真空度为 50 Pa、浆料厚度为 7 mm 时,乙醇与水质量比分别为 0、0.2、0.4 条件下干燥出超细 HMX 颗粒的 SEM 图。

从 SEM 图可以看出:干燥前,超细 HMX 颗粒粒度在  $1 \mu\text{m}$  左右,呈类球形结构;当分散液为纯水时,干燥出的超细 HMX 颗粒有团聚现象,颗粒间黏结较多,总体粒度有所增大;当分散液中乙醇与水质量比为 0.2 时,超细 HMX 颗粒团聚现象减弱;当分散液中乙醇与水质量比为 0.4 时,超细 HMX 颗粒的分散性明显提高。

## 2.8 机械感度测试

表 4 为干燥前、后超细 HMX 颗粒进行撞击感度



(a) 干燥前 (b) 乙醇与水质量比 0 (c) 乙醇与水质量比 0.2 (d) 乙醇与水质量比 0.4

图 12 干燥前以及不同乙醇与水质量比条件下干燥后的超细 HMX 电镜图

Fig. 12 SEM images of ultrafine HMX particles before drying and after drying at different mass ratio of ethanol to water

表 4 干燥前、后超细 HMX 颗粒的撞击感度对比  
Tab. 4 Comparison of impact sensitivity of ultrafine HMX particles before and after vacuum freeze drying

| 样品                             | $H_{50}/\text{cm}$ | $S_{\text{dev}}$ |
|--------------------------------|--------------------|------------------|
| 原料超细 HMX                       | 58.2               | 0.09             |
| $m(\text{乙醇}):m(\text{水})=0$   | 43.0               | 0.15             |
| $m(\text{乙醇}):m(\text{水})=0.2$ | 52.2               | 0.12             |
| $m(\text{乙醇}):m(\text{水})=0.4$ | 59.6               | 0.09             |

测试的结果对比。表 4 中,  $S_{\text{dev}}$  表示撞击感度测试的标准偏差。

从表 4 中可以看出:与干燥前超细 HMX 颗粒相比,分散液中乙醇与水质量比分别为 0 和 0.2 时,获得的超细 HMX 撞击感度有所升高,增幅分别为 26.1% 和 10.3%。结合 SEM 结果可以发现:分散液中乙醇与水质量比分别为 0 和 0.2 时,干燥后的超细 HMX 颗粒间发生团聚,形成不规则多边形,撞击热点增多,使得机械感度升高,且标准偏差升高,起爆稳定性也有所下降;而当乙醇和水质量比为 0.4 时,干燥后超细 HMX 颗粒的特性落高与干燥前基本一致,安全性良好。

## 3 结论

通过单因素实验获得了超细 HMX 浆料的真空冷冻干燥过程曲线及干燥速率曲线,结合响应面实验设计法综合分析了浆料厚度、分散液中乙醇与水质量比和真空度等工艺参数对超细 HMX 浆料干燥

过程的影响规律,主要结论如下:

1)浆料厚度增加,内部升华阻力增大,干燥效率降低。采用醇水混合分散液,可以增加样品内部的孔隙通道,提高干燥效率。提高真空度,增加传质推动力,加快分散液升华速率,提高干燥效率;但过高的真空度反而会降低对流传热效应,不利于升华。3因素对真空冷冻干燥效率影响程度由大到小依次为:乙醇与水质量比、浆料厚度、真空度。

2)采用响应面法对真空冷冻干燥工艺进行优化后,实测平均干燥速率为 $0.077\text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ,与模型预测值 $0.074\text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 相近,表明模型可靠性很好。

### 参考文献

- [1] 陈玲,赵颖彬,逢小青,等. HMX/TATB 混合炸药中 HMX 与 TATB 组分含量的液相色谱分析[J]. 含能材料, 2020, 28(12): 1156-1162.  
CHEN L, ZHAO Y B, PANG X Q, et al. Liquid chromatographic for component content in HMX/TATB explosive formulations[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(12): 1156-1162.
- [2] MENG J J, LUO Y M, NIU G T, et al. Effect of additives on the interface binding strength of DNAN/HMX melt-cast explosives[J]. Journal of Energetic Materials, 2020, 38(4): 467-482.
- [3] 张超,杨建刚,陈俊波,等. 含 CL-20 的改性双基推进剂冲击波敏感度[J]. 火炸药学报, 2020, 43(5): 549-552.  
ZHANG C, YANG J G, CHEN J B, et al. Shock wave sensitivity of modified double-base propellant containing CL-20 [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2020, 43(5): 549-552.
- [4] 吴星亮,王红松,李文海,等. RDX 和 HMX 机械刺激临界反应阈值试验研究[J]. 爆破器材, 2020, 49(6): 9-14.  
WU X L, WANG H S, LI W H, et al. Experimental study on critical response threshold of RDX and HMX under mechanical stimulation [J]. Explosive Materials, 2020, 49(6): 9-14.
- [5] SONG X L, LI F S. Dependence of particle size and size distribution on mechanical sensitivity and thermal stability of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine [J]. Defence Science Journal, 2009, 59(1): 37-42.
- [6] RADACSI N, STANKIEWICZ A I, CREYGHTON Y L M, et al. Electrospray crystallization for high-quality sub-micron-sized crystals[J]. Chemical Engineering & Technology, 2011, 34(4): 624-630.
- [7] WANG J Y, LI J L, AN C W, et al. Study on ultrasound- and spray-assisted precipitation of CL-20 [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2012, 37(6): 670-675.
- [8] 张小宁,徐更光,何得昌,等. 纳米级奥克托今超微颗粒制备技术研究[J]. 兵工学报, 2002, 23(4): 472-475.  
ZHANG X N, XU G G, HE D C, et al. A study on the preparation technology of nanometer ultra-fine HMX particle[J]. Acta Armamentarii, 2002, 23(4): 472-475.
- [9] 何得昌,周霖,徐军培. 纳米级 RDX 颗粒的制备[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 142-143,150.  
HE D C, ZHOU L, XU J P. Preparation of nanoscale RDX particles [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(2): 142-143,150.
- [10] 陈亚芳,王保国,张景林,等. 超临界 GAS 的工艺条件对 CL-20 粒度和晶型的影响[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 9-13.  
CHEN Y F, WANG B G, ZHANG J L, et al. Influence of supercritical gas anti-solvent technological conditions on particle size and modes of crystallization of CL-20 [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(3): 9-13.
- [11] SIVABALAN R, GORE G M, NAIR U R, et al. Study on ultrasound assisted precipitation of CL-20 and its effect on morphology and sensitivity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(2): 199-203.
- [12] LIU J, LI Q, ZENG J B. Mechanical pulverization for the production of sensitivity reduced nano-RDX[J]. Explosive Materials, 2013, 42(3): 1-5.  
刘杰,李青,曾江保. 机械粉碎法制备不敏感纳米 RDX[J]. 爆破器材, 2013, 42(3): 1-5.
- [13] GAO H, LIU J, HAO G Z, et al. Study on preparation, characterization and comminution mechanism of nano-sized CL-20[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2015, 38(2): 46-49.  
高寒,刘杰,郝嘎子. 纳米 CL-20 的制备、表征和粉碎机理研究[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 46-49.
- [14] 赵珊珊,宋小兰,王毅,等. 机械球磨法制备纳米 CL-20/HMX 共晶炸药及其表征[J]. 固体火箭技术, 2018, 41(4): 479-482.  
ZHAO S S, SONG X L, WANG Y, et al. Characterization of nano-CL-20/HMX cocrystal prepared by mechanical milling method[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2018, 41(4): 479-482.
- [15] 陈腾. RDX、TNT 干燥特性实验与数学模拟[D]. 南京:南京理工大学, 2010.  
CHEN T. Experiment and mathematical simulation of

- [13] LU Y, XU K. Modeling the dynamic behavior of concrete materials under blast loading[J]. *International Journal of Solid Structures*, 2004, 41(1): 131-143.
- [14] DIENES J K, KERSHNER J D. Multiple-shock initiation via statistical crack mechanics[C] // *Proceedings of the 11th International Detonations Symposium*. Snowmass, CO, US, 1998: 717-724.
- [15] DIENES J K, KERSHNER J D. Crack dynamics and explosive burn via generalized coordinates[J]. *Journal of Computer Aided Materials Design*, 2001, 7(3): 217-237.
- [16] DIENES J K. A unified theory of flow, hot spots, and fragmentation with an application to explosive sensitivity [M] // DAVISON L, GRADY D E, SHAHINPOOR M. *High pressure shock compression of solid II: Dynamic fracture and fragmentation*. Springer Nature, 1996: 366-398.
- [17] GROSS D, SEEL G. *Dynamic fracture mechanics* [M]. New York: Springer, 2011: 207-228.
- [18] EVANS A G. Slow crack growth in brittle materials under dynamic loading conditions[J]. *International Journal of Fracture*, 1974, 10(2): 251-259.
- [19] BENNETT J G, HABERMAN K S, JOHNSON J N, et al. A constitutive model for the non-shock ignition and mechanical response of high explosives[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1998, 46(12): 2303-2322.
- [20] 曹雷. 含能材料损伤本构模型的数值模拟研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2010.
- CAO L. Numerical simulation study on constitutive model with damage of energetic materials[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2010.
- ~~~~~
- (上接第 29 页)
- drying characteristics of RDX and TNT[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.
- [16] 郝顺利, 王新, 崔银芳, 等. 纳米粉体制备过程中粒子的团聚及控制方法研究[J]. *人工晶体学报*, 2006, 35(2): 342-346.
- HAO S L, WANG X, CUI Y F, et al. Investigation on the agglomerate mechanism and controlling method in nano-particle powder preparation[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2006, 35(2): 342-346.
- [17] 杨利, 李泓润, 宋乃孟, 等. 喷雾干燥法制备亚微米鞣酸铁/硝胺炸药复合微球及其催化性能[J]. *含能材料*, 2020, 28(2): 145-150.
- YANG L, LI H R, SONG N M, et al. Preparation and catalytic properties of submicron iron tannate/nitramine explosive composite microspheres from spray drying process[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020, 28(2): 145-150.
- [18] 刘慧云. 超临界流体技术细化 CL-20 研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- LIU H Y. Supercritical fluid technology refine CL-20 [D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [19] 陶厚永, 曹伟. 多项式回归与响应面分析的原理及应用[J]. *统计与决策*, 2020, 36(8): 36-40.
- TAO H Y, CAO W. Principle and application of polynomial regression and response surface analysis[J]. *Statistics and Decision*, 2020, 36(8): 36-40.
- [20] 朱明星, 杨伟兵. 食品真空冻干传热差异性研究[J]. *淮海工学院学报(自然科学版)*, 2017, 26(02): 79-83.
- ZHU M X, YANG W B. Study on heat transfer difference of vacuum freeze-drying of food[J]. *Journal of Huaihai Institute of Technology (Natural Science Edition)*, 2017, 26(2): 79-83.
- [21] 宿时, 李宗泽, 王贺. 响应面法优化黑蒜片真空冷冻工艺研究[J]. *中国调味品*, 2019, 44(10): 55-58.
- SU S, LI Z Z, WANG H. Study on optimization of vacuum freeze-drying process of black garlic slices by response surface methodology [J]. *China Condiment*, 2019, 44(10): 55-58.
- [22] 包建强, 杨永明. 青蒜真空冷冻升华干燥技术的研究[J]. *制冷*, 2003, 22(4): 6-9.
- BAO J Q, YANG Y M. Study on the vacuum freeze-drying technics of green-garlic [J]. *Refrigeration*, 2003, 22(4): 6-9.
- [23] 张么玄. 黑索金制造过程中固液分离过程的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- ZHANG Y X. Research on the process for solid-liquid separation in the manufacturing process of RDX [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.