

文章编号: 1006-9941(2014)01-0043-06

超临界流体增强溶液扩散技术制备超细 RDX

尚菲菲, 张景林, 王金英, 张小连

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 采用超临界流体增强溶液扩散技术(SEDs法)对RDX进行重结晶细化。探索实验确定N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,浓度为20%。通过正交试验 $L_9(3^4)$ 和单因素试验研究分析了影响细化效果的诸多影响因素。结果表明:选择合适的溶剂是避免形成片状或针状晶体的关键。影响结晶效果的因素依次为压力、 CO_2 流速、溶液流速和温度。在流体密度接近液体密度时, CO_2 流速与溶液流速之比直接影响粒状晶体所占比例及粒度的大小,但浓度最终决定晶体粒度大小。扩试工艺条件是浓度26.7%、温度35℃、压力9.0 MPa、溶液流速 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 CO_2 流速 $6 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在此条件下,得到的RDX晶体边缘光滑、形貌规则趋于球形,粒度在为 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、粒度分布均匀、流散性良好,制备量可达 $32 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$,且机械感度显著降低。

关键词: 化学工程; 超临界流体增强溶液扩散技术(SEDs法); 超细RDX; 机械感度

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.009

1 引言

RDX是当前最重要的高威力炸药之一^[1-2],其超细化后,不仅可以用作固体推进剂的含能添加剂,而且可以提高其使用安全性能,用于新型高能混合炸药或快速气体发生剂^[3]。

目前制备超细RDX的方法主要有机械研磨法、化学重结晶法、超声波粉碎法、气流粉碎法和微乳液法等^[4-5]。由于炸药存在的危险性、超细颗粒制备困难、液体溶剂易遭污染、粒度难以控制及粒度分布宽等原因,这些方法在制备超细炸药时各有利弊,且均存在后续处理复杂,易发生团聚及耗费时间长等缺陷。采用超临界流体超细化炸药可通过控制参数条件制得粒度小且分布窄的晶体,操作过程简单-萃取、分离、干燥一体化完成,安全而环保,其单位时间内处理量还未见文献报道。

国外采用超临界流体超细化RDX的文献较少^[6-8],而采用超临界流体增强溶液扩散技术(SEDs法)重结晶RDX在国内更是未见报道。SEDs法是超临界反溶剂技术(GAS法)的一种改进过程,它有一个同轴通道的喷嘴可使流体进入釜前充分混合,将溶液

粉碎成小液滴并进行溶剂的萃取^[9],有助于得到细小均匀的结晶。

针对RDX超细化中存在的问题,本研究采用SEDs法先试验出合适的溶剂,并运用正交试验和单因素试验优化制备细化RDX的最佳工艺条件,并实现其1 h内至少30 g的产量。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

N,N-二甲基甲酰胺(DMF),纯度 $\geq 99.9\%$,天津市科密化学试剂有限公司;丙酮,纯度99.8%,天津市申泰化学试剂有限公司;环己酮,纯度99.5%,西安化工试剂厂;二甲基亚砜(DMSO),纯度99.5%,天津市天大化工实验厂;液态 CO_2 ,纯度 $\geq 99.3\%$,山西晋龙太达气体发展有限公司;RDX粒度分布在 $30 \sim 80 \mu\text{m}$ 之间,甘肃银光化工厂。

SFP2超临界萃取仪,法国SEPREX公司;XP-800C型偏光显微镜,上海蔡康光学仪器厂;LEO-1530VP场发射场扫描电子显微镜,日本日立公司;90Plus型激光粒度分析仪,美国BROOKHAVEN公司

2.2 感度测试

按照GJB772A-1997炸药试验方法方法601.3撞击感度12型工具法^[10]对细化前后RDX分别进行撞击感度测试。根据GJB2178.1A-2005传爆药安全性试验方法^[11]中602.1爆炸概率法对超细化前后的

收稿日期: 2012-09-10; 修回日期: 2013-08-19

基金项目: 基础产品创新计划火炸药科研专项(950836)

作者简介: 尚菲菲(1986-),女,博士研究生,主要从事超临界流体技术处理含能材料方面的研究。e-mail: feiniaozhi@126.com

RDX 样品分别进行摩擦感度测试。

2.3 试验过程

实验采用 SEDS 法细化 RDX, 其工艺过程如图 1 所示。

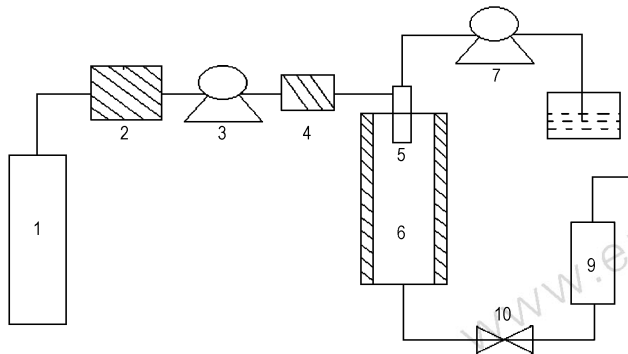


图 1 SEDS 法细化 RDX 的工艺示意图

1—液态 CO₂ 气罐, 2—冷冻机, 3—CO₂ 泵, 4—加热器, 5—喷嘴, 6—结晶釜, 7—溶剂泵, 8—溶液, 9—气液分离釜, 10—阀门

Fig. 1 Diagram of process of refining RDX by SEDS

1—liquid CO₂ cylinder, 2—cooler, 3—CO₂ pump, 4—heater, 5—nozzle, 6—partial formation vessel, 7—solvent pump, 8—solution, 9—gas-liquid separation kettle, 10—valve

具体操作步骤为: 在常温下配制一定浓度的 RDX 溶液; 待温度达到预设值, 将 CO₂ 通入结晶釜中, 调节泵流量; 当温度和压力稳定到设置的超临界状态, 再开启溶液泵, 将 RDX 溶液以一定的速率通过结晶釜顶部的同轴通道喷嘴进入结晶釜中; 喷射结束后, 关闭溶剂泵, 保压 10 min, 再通入 CO₂, 进一步去除残存的有机溶剂; 最后, 停止注入 CO₂, 缓慢泄压, 即可得到细化后的 RDX 晶体。

2.4 试验因素的确定

在 SEDS 法细化过程中, 影响 RDX 形貌和粒度的主要因素包括溶剂、浓度、压力与温度、CO₂ 泵流速与溶剂泵流速。因此, 先确定试验所需的溶剂和浓度, 然后再进行正交实验。按以往经验, 试验因素为 4, 则实验水平确定为 3, 进行 L₉(3⁴) 正交试验。

3 结果与讨论

3.1 溶剂的确定

RDX 不溶于水及四氯化碳等, 微溶于乙醇、乙醚、笨、甲苯、氯仿、二硫化碳和乙酸乙酯等, 易溶于丙酮、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO)、环己酮与浓硫酸。采用超临界重结晶细化必须满足

RDX 在溶剂中的溶解度大、且在超临界 CO₂ 中有较高的溶解度。很显然, 可选择的有机溶剂为丙酮、DMF、DMSO 和环己酮 (浓硫酸对仪器有腐蚀作用故排除), RDX 在这几种溶剂中的溶解度见表 1^[12]。4 种溶剂在超临界 CO₂ 中的溶解度为丙酮 > DMF > DMSO > 环己酮, 且后两者在超临界 CO₂ 中的溶解度要低很多。分别试验以进一步确定采用 SEDS 法细化 RDX 的合适溶剂。

表 1 RDX 在 4 种溶剂中的溶解度 (g/100 g 溶剂)

Table 1 Solubility of RDX in four solvents (g/100 g solvent)

solvent	T/°C						
	0	20	30	40	60	80	100
acetone	4.2	6.8	8.40	10.3	15.3	-	-
DMF	-	25.5	27.3	29.1	33.3	37.7	42.6
DMSO	41.8 (25 °C)						
cyclohexanone	-	12.7	-	-	-	-	25

3.1.1 以丙酮、DMSO 为溶剂

文献显示^[12], 利用超临界反溶剂法 (SAS) 方法将 RDX 从浓度为 5% 的丙酮溶液中沉淀, 当压力为 15 MPa、温度为 50 °C、溶液流速为 8 mL · min⁻¹、CO₂ 流速为 6 kg · h⁻¹ 时, 所得 RDX 粉体的平均粒径为 3.3 μm。故选用上述工艺条件, 分别以丙酮和 DMSO 为溶剂, 进行实验, 细化后 RDX 的偏光显微镜的照片如图 2 和图 3 所示。

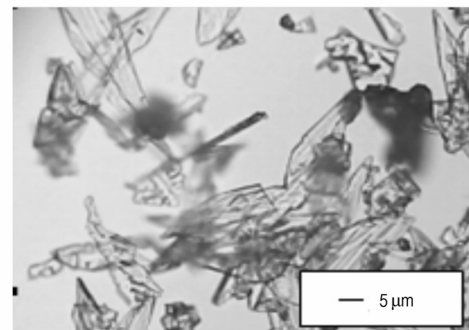


图 2 丙酮为溶剂细化的 RDX

Fig. 2 Refined RDX from acetone

从图 2 可看出, 以丙酮为溶剂在上述工艺条件下制得的 RDX 为不规则、长宽分别为 45 μm 和 15 μm 的片状晶体。重复上述实验条件仍得到与之类似的结果。多次实验显示以丙酮为溶液得到的 RDX 粒子主要有四种形貌, 分别是片状、针状、片与针状及片与粒状, 由此可见, 以丙酮为溶剂并不能得到纯粒状的结晶。

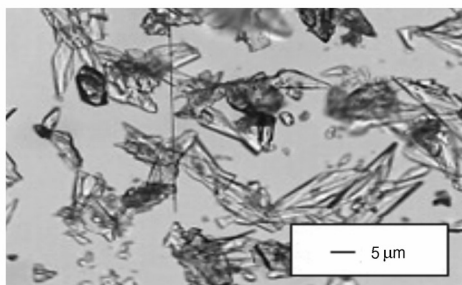


图3 二甲基亚砜为溶剂细化的 RDX

Fig.3 Refined RDX from DMSO

由图3可见,以DMSO结晶出的RDX以片为主,有少量的粒状结晶出现。将实验条件中的浓度和压力分别升高至20%和12 MPa,分别试验之,所得结晶仍不甚乐观。

3.1.2 以环己酮为溶剂

试配制浓度为5%的RDX/环己酮的溶液。由于实验时的室温仅有7~8℃,而环己酮在此温度下呈粘稠状,溶剂泵的吸头不能将其吸进去;同时低于20℃时RDX在其中的溶解度甚低,环己酮在超临界CO₂的溶解度也很低,这均不利于达到单位时间内细化RDX量的要求,故选择放弃。

3.1.3 以DMF为溶剂

以RDX/DMF溶液浓度10%、压力9.0 MPa、温度40℃、溶液流量2 mL·min⁻¹、CO₂流速15 kg·h⁻¹为实验条件,对RDX进行超临界重结晶细化,细化后RDX的偏光显微镜照片如图4所示。

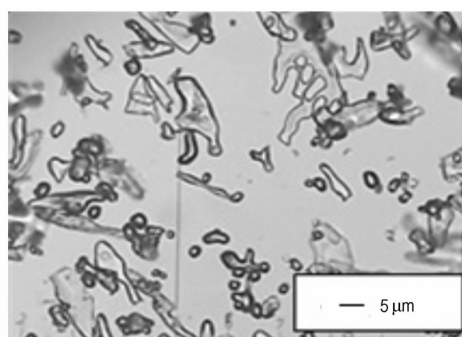


图4 RDX/DMF浓度10%时细化的RDX

Fig.4 Refined RDX from 10% RDX/DMF solution

从图4可估测到,产物中RDX的粒状结晶达到40%以上,其粒径在15 μm左右,且片状的结晶也有了一定的厚度。

当浓度提高到20%时,RDX粒状结晶较前者更

多,总量达到了60%以上,粒径分布在3~5 μm之间,其余为较小的片状分布,如图5所示。与以丙酮为溶剂细化的RDX结晶相比,有了很大的改善,显示出了不错的前景,且粒度分布已基本符合项目的要求(3~5 μm)。

综上,选用DMF为溶剂,再通过正交实验得到最佳工艺条件。

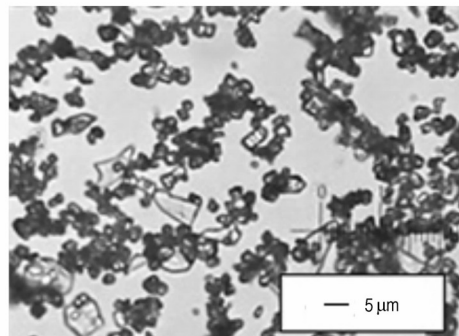


图5 RDX/DMF浓度20%时细化的RDX

Fig.5 Refined RDX from 20% RDX/DMF solution

3.2 正交试验设计及结果

以DMF为溶剂,RDX/DMF浓度为20%,压力9.0 MPa、温度40℃、溶液流量2 mL·min⁻¹、CO₂流速15 kg·h⁻¹为参照试验条件,并考虑较大压力范围内的影响及结合1 h内细化RDX量的要求,进行正交试验设计,其试验因素和水平见表2。

表2 正交试验因素与水平

Table 2 Factors and level in orthogonal experiment

level	A p/MPa	B T/°C	C v _{solu} /mL·min ⁻¹	D v _{CO₂} /kg·h ⁻¹
1	7.5	35	1	10
2	9.0	40	2	15
3	15.0	45	10	20

Note: v_{solu} is solution flow rate, v_{CO₂} is CO₂ flow rate.

试验结果见表3。需要说明的是:(1)试验2、试验3在与其它实验相同的萃取时间和干燥时间内,未得到干燥的结晶;(2)评价各个试验结果的优劣性以粒状结晶所占的比例为主要评价标准、以结晶粒径的大小为辅,粒状越多,粒子越小则越优良;(3)最优水平的确定以达到项目质和量的要求为目标、同时适当考虑其经济性。

由表3可知,影响SEDS法重结晶细化效果的主要因素顺序为压力、CO₂流速、溶液流速和温度,最佳工艺

条件 A2B3C1D1, B、C 的极差小, 对实验结果影响较小, 可根据实际情况作适当调整, 所以 A2B1C1D1、A2B1C2D1、A2B1C3D1 也可能是较好的试验组合。

表 3 正交试验结果

Table 3 Results of orthogonal experiment

No.	factor				rating (granular proportion, particle size)
	A	B	C	D	
1	7.5	35	1	10	95%, 1~5 μm 80%
2	7.5	40	2	15	None
3	7.5	45	10	20	None
4	9.0	35	2	20	90%, 10 μm, Minor >15 μm
5	9.0	40	10	10	90%, ~20 μm 50%
6	9.0	45	1	15	90%, 20-50 μm 60%
7	15.0	35	10	15	40%, ~15 μm 90%
8	15.0	40	1	20	30%, ~20 μm 90%
9	15.0	45	2	10	70%, ~10 μm 90%
K_1	95	220	195	245	
K_2	240	105	155	115	
K_3	130	145	120	110	
k_1	31.7	36.7	65	81.7	
k_2	80	35	51.7	38.3	
k_3	43.3	48.3	40	36.7	
Range	48.3	13.3	25	45	

3.3 讨论

3.3.1 溶剂选择对结晶效果的影响

SEDS 法重结晶细化 RDX 的关键是有机溶剂的选择, 不同的溶剂细化所得的晶体形貌不同并相互混杂。由于 *N,N*-二甲基甲酰胺和丙酮均为非质子溶剂, 是氢键受体, 可以与 RDX 之间形成氢键, 从而使溶剂化作用进一步增强, 溶剂化的 RDX 叠加到晶体表面更加困难而不利于晶体表面上生长速率较小的晶面的生长, 从而使这些晶面的面积相对更大, 因此易得到针状或片状结晶。但 DMF 分子直链结构引起的空间位阻较大, RDX 的溶剂化作用被减弱, 所以易得到球状结晶。DMSO 的极性大于丙酮, 与溶于丙酮的 RDX 的溶剂化作用相比, 溶于 DMSO 的 RDX 的溶剂化作用要弱一些, 所以得到的结晶也大多为片状。

3.3.2 压力对结晶效果的影响

压力是影响 SEDS 法重结晶细化 RDX 结晶效果的主要因素。由表 3 可见, 在温度相同、压力在 7.5 ~ 15.0 MPa 间变化时, 随着压力的升高, RDX 粒状所占的比例呈逐步降低的趋势, 粒度也相应减小和粒度分布变窄, 7.5 MPa 时粒度分布极为不均匀; 在 9.0 MPa 时却显示出 RDX 粒状所占比例大, 且稳定在 90%; 相比之下, 7.5 MPa 时可行的试验只有一次, 故可不考虑;

而在 15 MPa 时尽管粒度分布偏小且均匀, 但粒子所占比例过低。

压力对粒径的影响主要体现在以下几个方面: 在温度不变的情况下(其它参数条件亦不变), 压力越高, 超临界流体的密度则会显著增加, 溶液加速膨胀, 产生过饱和, 对 RDX 的溶解能力下降, RDX 快速结晶析出, 形成晶核; 稍后, 由于高的过饱和度比, 结晶物质从溶液内向晶体表面扩散、吸附, 并沿其表面移动, 嵌入晶格, 完成结晶生长, 压力越高、表面张力越小, 晶体生长速率越快, 则得到的晶粒也就更小、粒度分布更窄。

综上, 本实验在压力 9.0 MPa 的基础上讨论温度、CO₂ 流速和溶液流速对 SEDS 法重结晶细化 RDX 结晶效果的影响。

3.3.3 温度对结晶效果的影响

超临界流体具有类似于液体的溶剂强度和密度, 且两者密切相关: 在近临界区温度和压力都可以调节流体的密度, 从而调节流体的溶剂强度, 图 6 显示了纯物质的密度与温度的关系^[13]。

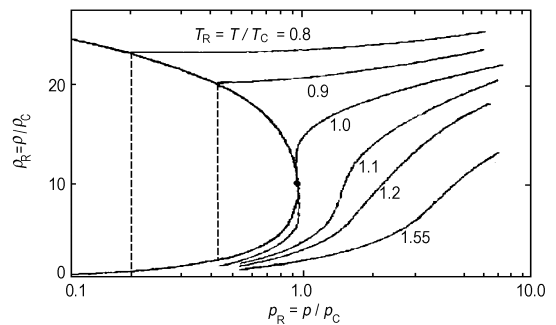


图 6 临界点附近纯物质的密度

Fig. 6 Density of pure substance near the critical point

从图 6 可知, 当对比温度 T_R ($T_R = T/T_C$) 为 0.8 ~ 1.2、对比压力 $p_R > 1$ 时, 流体的对比密度 ($p_R = p/p_C$) 由 0.1 (气体的密度范围) 变到 2.5 (液体的密度范围)。当密度接近于液体时其溶解能力也接近于液体溶剂。当 $T_R > 1.55$ 时, 要使流体的密度接近液体的密度, 其对比压力高达 10^[13]。故压力为 9.0 MPa (CO₂ 的临界压力为 7.37 MPa) 时, 35 °C (CO₂ 的临界温度为 31.1 °C) 时流体密度最为接近液体的密度, 具有与液体相似的溶剂强度, 这利于对 DMF 的有效萃取, 协助晶核快速析出及抑制晶体生长。试验证明, 在压力 9.0 MPa、对应温度为 35 °C 时的结晶效果最好。

3.3.4 CO₂ 流速和溶液流速对结晶效果的影响

溶液的过饱和比是结晶过程的推动力^[14]。显然, 在

超临界溶剂强度一定的情况下, CO_2 的进料速率和溶液的进料速率之差越大, 则过饱和比越大, 且通过同轴通道喷嘴雾化发挥了其机械效应和高效传质性, 从而增加了两者接触可能性, 利于瞬间形成过饱和比高的溶液。

试验证明: 在流体密度接近液体密度的试验 1、4、5、7、8 和 9 中, 当 $v_{\text{CO}_2}/v_{\text{solu}}=1/10$ 时, 结晶效果最好; $1 < v_{\text{CO}_2}/v_{\text{solu}} < 1/10$ 时, 粒状所占的比例皆偏低; 而当 $v_{\text{CO}_2}/v_{\text{solu}}=1/5$ 时, 粒状比例达到了 70% 且粒径在 $10 \mu\text{m}$ 左右, 结晶效果较好。

由此可见, 当流体密度接近液体密度的情况下, $v_{\text{CO}_2}/v_{\text{solu}}$ 是决定粒径所占比例的关键, 在确定进料速率时须同时考虑到过饱和比和机械效应的双重作用。在试验范围内, SEDS 法重结晶细化 RDX 的试验, $v_{\text{CO}_2}/v_{\text{solu}}$ 在 $1/10 \sim 1/1$ 之间时粒状所占比例大且粒径较小。

3.4 扩试试验的工艺条件

从 SEDS 重结晶细化 RDX 的过程可以发现, 避免产生片状结构是得到结晶品质良好的细化 RDX 的首要步骤, 其次才是保证粒度小而均匀。在压力和温度分别为 9.0 MPa 和 $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 再试验 $v_{\text{CO}_2}/v_{\text{溶液}}$ 为 $1/1$, $1/3$, $1/5$, $1/10$ 时的结晶效果, 如图 7 所示。

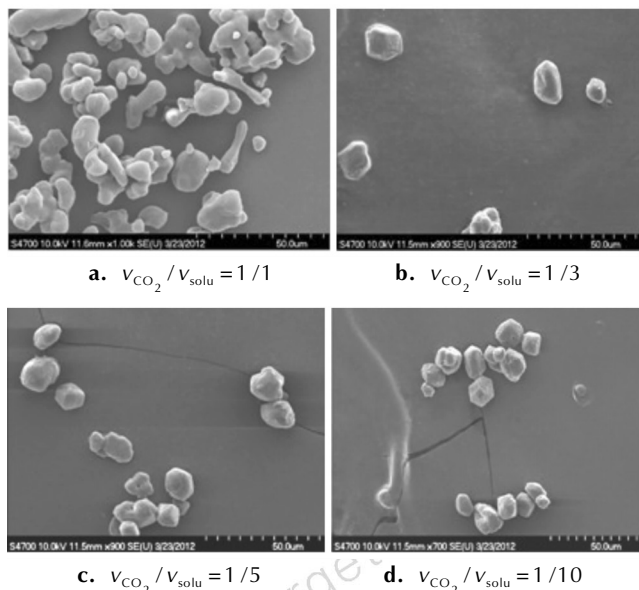


图 7 不同 $v_{\text{CO}_2}/v_{\text{solu}}$ ($9.0 \text{ MPa}/35 \text{ }^\circ\text{C}$) 条件下细化的 RDX 结晶
Fig.7 Refined RDX crystallization at different proportion of $v_{\text{CO}_2}/v_{\text{solu}}$

其中, 当 $v_{\text{CO}_2}/v_{\text{溶液}}=1/1$ 时, 其结晶效果最差, 不可取; 与 $v_{\text{CO}_2}/v_{\text{溶液}}=1/10$ 和 $v_{\text{CO}_2}/v_{\text{溶液}}=1/5$ 相比, 尽管 $v_{\text{CO}_2}/v_{\text{溶液}}=1/3$ 时 RDX 的粒径偏大些, 但考虑到其经济性及单位时间内的处理量, 故选用 $1/3$ 的比例。

当室温达到 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右时, RDX 在 DMF 中的溶解度也相应的增加, 故将 RDX/DMF 的浓度提高到尽量接近饱和 (26.7%), 在其它工艺条件相同的情况下, 其 SEDS 法制得的 RDX 扫描电镜图如图 8b 所示。与原料(图 8a)相比, 经细化后的 RDX 不存在碎晶, 晶体边缘光滑、形貌规则趋于球形, 且粒度减小到 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 之间、粒度分布均匀(其激光粒度分布图见图 9), 流散性良好。可见, 与实际相结合, 扩试实验采用的工艺条件为浓度 26.7% 、温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 9.0 MPa 、溶液流速 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 CO_2 流速 $6 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, 在此工艺条件下干燥时间 10 min 时 1 h 至少可得到 32 g RDX。

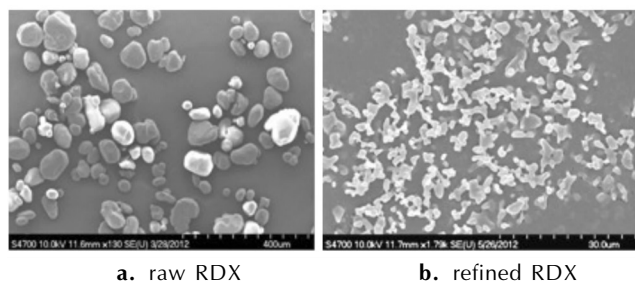


图 8 原料 RDX 与 RDX/DMF 浓度为 26.7% 时细化的 RDX 的扫描电镜图

Fig.8 SEM images of raw RDX and refined RDX from 26.7% RDX/DMF solution

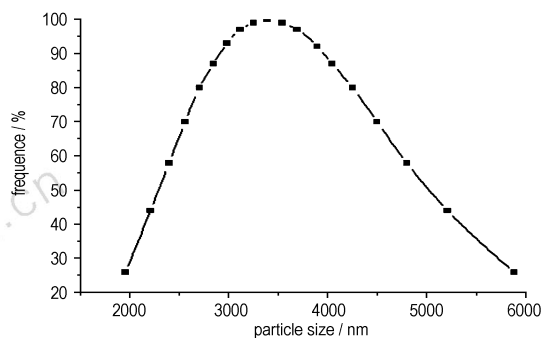


图 9 细化 RDX 粒度分布

Fig.9 Particle size distribution of refined RDX

4 感度测试

采用 SEDS 法在扩试条件(浓度 26.7% 、温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 9.0 MPa 、溶液流速 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 CO_2 流速 $6 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$)得到的细化 RDX 与原料 RDX 的撞击感度和摩擦感度测试结果见表 4。从表 4 中看出, 与原料相比, SEDS 法细化后的 RDX 的特性落高值 (H_{50})、摩擦爆炸概率 (P) 分别下降了 39.5% 和 28.6% 。这说明, 超细化的 RDX 比普通 RDX 的机械感度显著降低。

表 4 感度试验结果

Table 4 Results of sensitivity test

sample	H_{50} / cm	P / %
raw RDX	23.3	91
refined RDX	32.5	65

5 结 论

(1) 在 SEDS 法重结晶细化 RDX 的过程中, 合适的有机溶剂是 *N,N*-二甲基甲酰胺。

(2) 影响 SEDS 法重结晶细化效果的主要因素顺序为压力、 CO_2 流速、溶液流速和温度。

(3) 扩试工艺条件为浓度 26.7%、温度 35 °C、压力 9.0 MPa、溶液流速 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 CO_2 流速 $6 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

(4) 在最佳工艺条件下所得 RDX 晶体边缘光滑、形貌规则趋于球形, 且粒度减小到 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、粒度分布均匀, 流散性良好, 1 h 内可处理 32 g。

(5) 与原料相比 SEDS 法细化后的 RDX 的机械感度显著降低。

参考文献:

- [1] 任务正, 王泽山. 火炸药理论与实践[M]. 北京: 中国北方化学工业总公司, 2001.
- [2] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [3] 魏伦, 王革林, 刘少武, 等. 高能量密度化合物 CL-20、DN TF 和 ADN 在高能发射药中的应用[J]. 火炸药学报, 2009, 32(2): 17-20.
- WEI Lun, WANG Ge-lin, LIU Shao-wu, et al. Application of high energy density compounds CL-20, DNTF and ADN in high energy propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(2): 17-20.

- [4] 宋小兰. 微纳米含能材料分形特征对其感度的影响研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- SONG Xiao-lan. Effects of the fractal characteristics of micro-nano energetic materials on their sensitivity[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [5] 谯志强. 不同晶体形貌的超细 RDX 制备技术和性能研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2005.
- QIAO Zhi-qiang. Preparation technology and performance research on different crystal morphology of ultrafine RDX[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2005.
- [6] Gallagher P M, Coffey M P, Krukons V J. Gas anti-solvent recrystallization of RDX: Formation of ultra-fine particles of a difficult-to-comminute explosive[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1991, 5: 130-142
- [7] Lee B M, Jeong J S, Lee Y H, et al. Supercritical antisolvent micronization of cyclotrimethylenetrinitramin: Influence of the organic solvent[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48: 11162-11167.
- [8] Shinichi M, Toshihiro O, Kiyoshi O, et al. Crystal shape control of RDX using supercritical carbon dioxide[C]//The 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany.
- [9] Jennifer J, Michel P. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey[J]. *Supercritical Fluids*, 2001, 20: 179-219
- [10] GJB772A-1997 炸药试验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 1997.
- [11] GJB 2178-2005 传爆药安全性测试方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 2005.
- [12] 孙荣康. 猛炸药的化学与工艺学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1981.
- [13] Gallagher P M, Coffey M P, Botsaris G D. GAS antisolvent recrystallization: application to particle design[J]. *AIChE Symp Ser*, 1992, 284: 96-112.
- [14] 刘亚青. 膨胀型红磷微胶囊阻燃剂的绿色制备研究[D]. 太原: 中北大学, 2005.
- LIU Ya-qing. Study on the green technology of making intumescent red phosphorus microcapsule flame retardant[D]. Taiyuan: North University of China, 2005.
- [15] 刘家祺. 分离过程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

Preparation of Ultrafine RDX by Solution Enhanced Dispersion Technique of Supercritical Fluids

SHANG Fei-fei, ZHANG Jing-lin, WANG Jin-ying, ZHANG Xiao-lian

(College of Chemical Engineering & Environment Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The crystallization refinement of RDX was performed by the process solution enhanced dispersion technique of supercritical fluids (SEDS) method. Exploring experiments were conducted to determine the DMF as solvent and the concentration of RDX/DMF solution as 20%. The factors affecting the refinement efficiency of RDX were investigated and analyzed via orthogonal $L_9(3^4)$ test design and single factor experiment. The results show that suitable solvent is the key to avoid obtaining flake or needle-like crystals. The order of factors affecting the effect of crystallization are pressure, CO_2 flow rate, solution flow rate and temperature. As the fluid density is close to liquid density, the ratio of CO_2 flow rate and solution flow rate is directly related with granular proportion and the particle size, but the concentration determines the particle size ultimately. The expanding process conditions are concentration 26.7%, temperature 35 °C, pressure 9.0 MPa, solution flow rate $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ and CO_2 flow rate $6 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. Under these conditions the edge of fine RDX particles obtained is smooth, and shape nearly spherical. The particle size distribution is uniform between $3 \sim 5 \mu\text{m}$, and the fine RDX particles have good fluidity and low mechanical sensitivity. Its preparation amount can be up to $32 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

Key words: chemical engineering; process solution enhanced dispersion technique of supercritical fluids (SEDS method); ultrafine RDX; mechanical sensitivity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.009