

文章编号: 1006-9941(2016)07-0678-08

SEDS 技术制备亚微米 RDX 的喷嘴结构设计

蔡兴旺, 杨继华, 张景林, 徐宏妍

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 为了制备粒度分布窄的亚微米黑索今(RDX)球形颗粒, 设计出一种适用于超临界流体增强溶液扩散(SEDS)技术的喷嘴。该喷嘴利用气流雾化原理, 在结构上采用环缝、微孔湍流区等技术, 使 CO_2 流体在喷嘴内高速流动, 解决了常规内部混合喷嘴易堵、制备粒度大等问题。经实验验证, 在相同工艺条件(温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 10 MPa 、 CO_2 流量 $15\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 、RDX 溶液流量 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)下, 采用法国 SFP2 超临界萃取仪原装内混式喷嘴制备出分布区间 $3\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 的微米级 RDX 球形颗粒, 制备过程易堵; 采用新结构喷嘴(中心孔内径及其壁厚值均为 0.1 mm 、环缝宽度为 0.1 mm 、湍流区长径比为 $10:1$ 、压力差为 1 MPa)制备出的 RDX 粒度分布区 $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 、平均粒度 660 nm 、粒度形貌好、无团聚的亚微米 RDX 球形颗粒, 制备过程顺畅, 解决了易堵问题。

关键词: 超临界流体; 亚微米黑索今(RDX); 喷嘴; 超临界流体增强溶液扩散技术(SEDS)

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.010

1 引言

黑索今(RDX)是一种熔点高、威力大、感度高的 高能炸药。为了能在高性能、低特征信号的固体推进剂和 PBX 中安全使用, 需要降低 RDX 的感度^[1-3]。研究表明, 细化 RDX 是降低其感度的有效方法之一。目前, 常用的 RDX 细化方法有重结晶法、机械研磨法、超临界流体法、喷雾干燥法和溶胶-凝胶法等^[4-11]。超临界流体法与其他细化方法相比较, 其优点是利用溶解能力随压力、温度的变化而变化的特性, 实现对重结晶过程过饱和度的间接控制, 最终易于获得亚微米、纳米的炸药颗粒^[12-14]。

超临界流体增强溶液扩散(SEDS)技术作为超临界流体抗溶剂技术的新分支, 其关键技术创新之一就是使用特殊的喷嘴结构增强液滴雾化效果, 增强液体在超临界流体中的扩散^[15-17]。Hanna 和 York^[18] 设计出二流体同轴喷嘴, 使溶液和超临界流体在喷嘴内部锥形区内混合后喷出, 这种设计成为工业雾化领域的标准, 被广泛地应用于各个行业。SEDS 工艺使用这种喷嘴, 可制备出微米级超细粒子, 但制备过程易堵。后期, Ko^[19] 设计出双螺旋沟槽环隙喷嘴, 刘燕等^[20] 设

计出一种超临界流体纳微材料制备用组合喷嘴, 庄建斌等^[21] 研制出一套尺寸可调喷嘴, 曲延鹏^[22] 等设计出环隙喷嘴, 这些喷嘴虽然结构各异, 但其工作原理相似, 都采用了多通道内混方式^[23-25] 和锥形混合区结构, 增强了雾化效果, 可制备出亚微米药物颗粒, 但易堵塞的问题并未有效解决。

基于此, 本研究设计出一种新型结构喷嘴, 适用于超临界 SEDS 工艺, 可对黑索今(RDX)和高氯酸铵(AP)等不存在晶型转变的含能材料进行细化, 奥克托今(HMX)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等含能材料采用 SEDS 工艺时存在晶型的转变, 故不适用。喷嘴采用环缝、微孔湍流技术, 增强 CO_2 流体对中心孔溶液的剪切力, 设置圆柱形湍流区取代锥形混合区, 增强雾化效果的同时, 有效解决喷嘴易堵问题。在大量实验论证的基础上, 分析、对比了喷嘴中心孔的内径、中心孔壁厚、环缝宽度值及压力差等因素对制备亚微米 RDX 效果的影响, 得出最合理的喷嘴结构, 制备得到了粒度分布均匀的亚微米 RDX 球形颗粒。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 天津市科密化学试剂有限公司; 液态 CO_2 , 食品级(99.99%), 山西晋龙太达气体发展有限公司; RDX 原料, 粒度分布在 $30\sim 80\text{ }\mu\text{m}$, 甘肃银光化工厂。

收稿日期: 2015-10-13; 修回日期: 2015-11-12

基金项目: 国家青年自然科学基金资助(61501408)

作者简介: 蔡兴旺(1978-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料方面的研究。e-mail: cai303@nuc.edu.cn

仪器: SFP2 超临界萃取仪, 法国 SEPAREX 公司; 扫描电镜 S-4700, 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

撞击感度按照 GJB772A-1997 中方法 601.2 特性落高法进行, 落锤为 5 kg, 每发(35±1) mg, 每个样品 25 发, 每个样品进行 4 组平行试验, 利用数理统计中的升降法进行统计, 以此计算出特征落高及其方差。

摩擦感度按照 GJB772A-1997 中方法 602.1 爆炸概率法, 选用试验摆角(80±1)°, 表压为 2.45 MPa, 每组用量为(20±1) mg, 每组 25 发, 每个样品进行 4 组平行试验, 计算出爆炸的概率。结果按下式计算:

$$P = \frac{X}{25} \times 100\% \quad (1)$$

式中, P 为摩擦爆炸百分数, X 为 25 次试验中爆炸的次数。

2.3 喷嘴的结构设计

法国 SEPAREX 公司 SFP2 超临界萃取仪原装喷头有内混式和外混式两种, 其结构及实物见图 1。

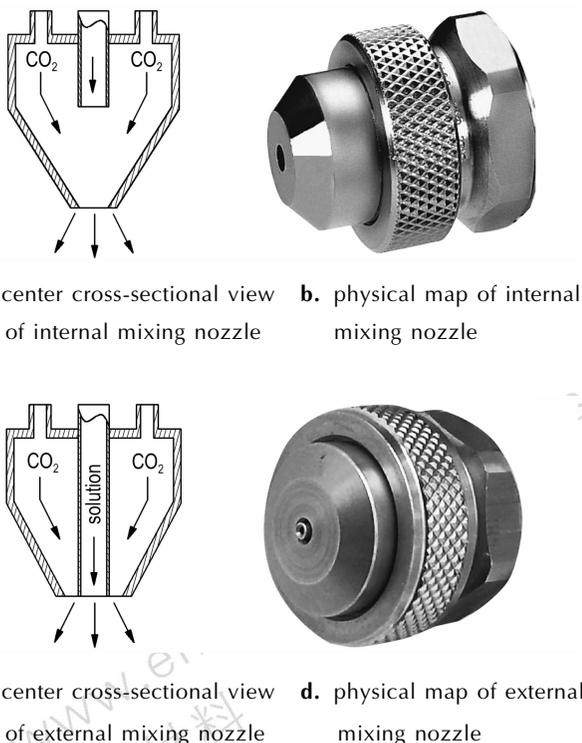
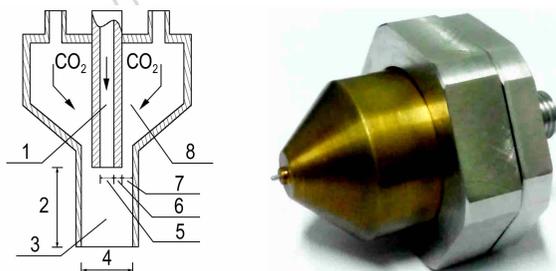


图 1 SFP2 设备的原装喷头结构示意图及实物图

Fig.1 The schematic and physical map of original nozzle SFP2

本研究从增强喷头的雾化能力入手, 对喷头的内部结构进行全新设计, 设计思路如下: (1) 采用二流体

同轴结构, 中心孔内流动 RDX 溶液; (2) 环形管路内流动 CO_2 流体, 设置锥形加速区, 使 CO_2 在该区域内流动加速, 进入环缝时 CO_2 流速达到最大值; (3) 设置微孔湍流区, 增强机械约束力, 提高喷头的雾化能力。新型喷嘴的中心剖面结构示意图和实物如图 2 所示。



a. center cross-sectional view of new nozzle b. physical map of new nozzle

图 2 新型喷嘴中心剖面结构示意图及实物图

1—中心孔, 2—湍流区长度, 3—湍流区, 4—湍流区直径, 5—中心孔直径, 6—中心孔壁厚, 7—环形缝宽度, 8—环形管路

Fig.2 The cross-sectional view and physical map of new nozzle

1—center hole, 2—turbulent zone length, 3—turbulent zone, 4—turbulent zone diameter, 5—center hole diameter, 6—wall thickness of the center hole, 7—annular slit width, 8—ring pipeline

新型喷嘴的工作原理: CO_2 流体在泵的推动作用下流入喷嘴, 经过锥形区时流动加速, 进入环缝时流速达到最大值(超音速), 到达中心孔出口处时发生膨胀, 在微孔内形成高速湍流区。RDX 溶液从中心孔流入, 到达中心孔出口处时, 被 CO_2 流体剪切、撕裂, 在湍流区内与 CO_2 流体充分混合后高速喷出, 雾化形成大量微小液滴, 小液滴在粒子收集釜内被萃取、结晶, 生成超细 RDX 粒子。

2.4 实验过程

采用超临界 SEDS 法制备超细 RDX, 工艺流程^[10]如图 3 所示。具体的实验步骤如下: 首先, 按照具体工艺参数设定好温度、压力和流量, 打开 CO_2 阀门和 CO_2 泵, 使系统进入超临界状态; 然后, 打开溶液泵, 匀速向新型喷嘴注入 RDX 溶液; 当 RDX 溶液注入完成后, 关闭溶液泵, 继续向系统内泵入 CO_2 若干分钟, 直至系统内残留的溶剂被全部带走, 关闭 CO_2 泵, 缓慢泄压至常压, 打开粒子收集釜, 即可得到亚微米 RDX 样品。

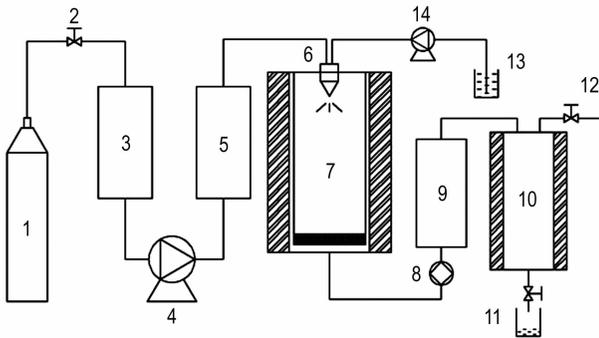


图3 SEDS制备工艺流程图

1—液态CO₂, 2—手动阀门, 3—制冷单元, 4—CO₂泵, 5—加热单元, 6—新型喷嘴, 7—粒子收集釜, 8—背压阀, 9—加热单元, 10—溶剂回收釜, 11—溶剂, 12—排空

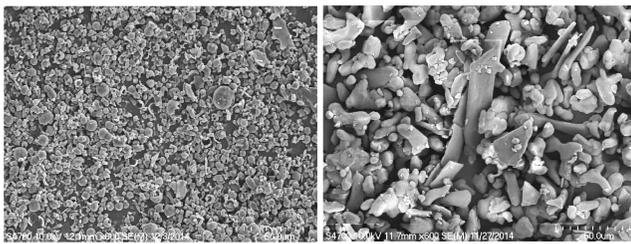
Fig.3 Preparation Process Flow Diagram of the SEDS

1—liquid CO₂, 2—manual valve, 3—refrigeration unit, 4—CO₂ Pump, 5—heating element, 6—new type nozzle, 7—particle collecting vessel, 8—back pressure valve, 9—heating element, 10—solvent recovery tank, 11—solvent, 12—emptying

3 结果与讨论

3.1 SFP2超临界萃取仪原装喷头制备效果

SFP2原装喷头分内混式和外混式两种结构,采用两种喷头在实验条件(温度35℃、压力10MPa、CO₂流量15kg·h⁻¹、RDX溶液流量2mL·min⁻¹)下分别进行实验,其扫描电镜表征如图4所示。



a. The preparation results of internal mixing nozzle

b. The preparation results of external mixing nozzle

图4 原装喷嘴制备效果

Fig.4 The preparation results of original nozzle

由图4a可知,内混式喷嘴制备出的RDX粒子呈球形、粒度分布3~15μm、制备过程易堵;由图4b可知,外混式喷嘴解决了堵塞问题,但制备出的RDX形貌不规则、粒度大、分布区间5~50μm。分析其原因,采用原装内混式喷嘴时,CO₂流体对RDX溶液的剪切力小,雾滴平均直径大,因此生成的RDX粒子粒度较大;混合区采用锥形结构,使混合流体加速喷出,

促使雾滴分散开,能打散雾滴之间的粘连,因此生成的RDX粒子球形度好;由于混合流体在喷嘴内平均流速较低,易于形成内部结晶,粘附于喷嘴内壁形成堵塞。外混式喷嘴的混合区设在喷嘴外部,不会形成堵塞,但在外部混合区只存在CO₂对RDX溶液的剪切力,不存在喷嘴的打散作用力,雾滴分散性不好,相互之间存在粘连,所以生成的RDX粒子形貌不规则、粒度分布区间大。

由以上分析可以得出,喷嘴的结构是制备超细RDX粒子的关键影响因素,决定细化后的RDX粒子的粒度、形貌和分布区间。SEDS工艺的喷嘴需具备两个基本条件:(1)喷嘴内CO₂流体流速要足够快,对中心RDX液体的撕裂、剪切力要强,确保雾化后的平均雾滴直径足够小,同时,流速快也可避免RDX溶液在喷嘴内部结晶形成堵塞;(2)对于雾滴的分散力要强,避免相互之间粘连,确保RDX粒子具备较好的球形度。据此设计出了一套全新结构喷嘴,克服内混式和外混式喷嘴存在的缺点,制备出粒度更小、分布更窄的RDX粒子。

3.2 新型喷嘴的结构对于RDX粒度及形貌的影响

3.2.1 中心孔内径值及其壁厚值的影响

采用中心孔壁厚为0.1mm,中心孔内径分别为0.1,0.2,0.3mm的新型喷嘴进行实验,在工艺参数(温度35℃、压力10MPa、CO₂流量15kg·h⁻¹、RDX溶液流量2mL·min⁻¹)条件下,制备得到的RDX的粒度分布如图5所示。

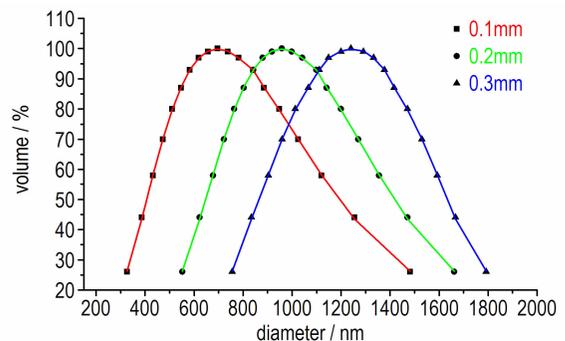


图5 中心孔内径对RDX粒度的影响

Fig.5 Effect of the central hole diameter on RDX particle size

采用中心孔内径为0.1mm,中心孔壁厚分别为0.1,0.2,0.3mm的新型喷嘴进行实验,在工艺参数(温度35℃、压力10MPa、CO₂流量15kg·h⁻¹、RDX溶液流量2mL·min⁻¹)下,制备得到的RDX的粒度分布如图6所示。

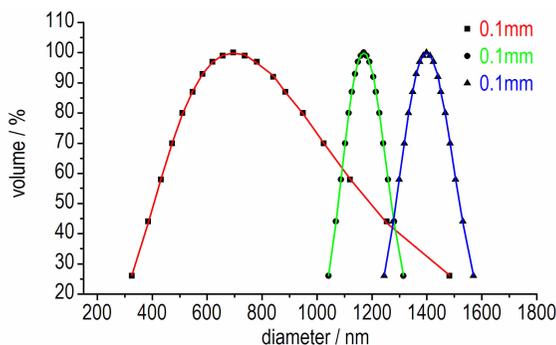


图6 中心孔壁厚对 RDX 粒度的影响

Fig.6 Effect of central hole wall thickness on RDX particle size

由图 5 和图 6 可知,当中心孔内径及其壁厚值均为 0.1 mm 时,制备出的 RDX 粒度分布区间 0.32 ~ 1.48 μm ,平均粒度 660 nm,增大中心孔内径或增大中心孔壁厚值,都会使 RDX 平均粒度增大。分析其原因,根据液体雾化原理^[26],液体的雾化过程是液体在气体动力作用下破碎成小液滴的过程,当作用于液体表面的气体动力大于液体的表面张力时,液体就会发生分裂,液体破裂的临界条件是:液体表面张力等于气体动力;此外,雾化后的平均雾滴直径与介质之间相对流速的平方成反比。结合新型喷嘴的结构可知,若减小中心孔内径值或中心孔壁厚值,并保持环缝宽度尺寸不变,那么湍流区直径就会随之减小,导致湍流区内二流体相对流速增大,从而促进雾滴平均直径减小。此时,减小中心孔内径使初始液滴直径减小,能起到化整为零的功效,从整体上来讲 RDX 溶液受力更加均匀,雾滴直径的分布区间会变小。因此,减小中心孔内径或其壁厚值,可使雾滴平均直径减小、雾滴直径分布区间变窄,有利于制备出粒度更小、分布更窄的 RDX 粒子。经实验验证,中心孔内径及其壁厚值的最合理尺寸均为 0.1 mm。

3.2.2 环缝宽度值的影响

采用环缝宽度值为 0.075,0.1,0.15 mm 的新型喷嘴分别进行实验,在工艺条件(温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 10 MPa、 CO_2 流量 15 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 、RDX 溶液流量 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)下,得到的 RDX 的粒度分布如图 7 所示。

由图 7 可知,当新型喷嘴环缝宽度为 0.1 mm 时,RDX 粒度分布区间 0.42 ~ 1.17 μm ,平均粒度 705 nm,此时 RDX 粒度最小,增大或减小环缝值,都会使 RDX 粒度增大。这是因为当 CO_2 流量不变时,环缝的宽度值越小 CO_2 的流速就越大,对于初始 RDX 液滴的剪切、撕裂作用也就越强,平均雾滴直径越小,所得 RDX

粒度也就越小。但是,如果环缝的宽度值过小,就会导致喷嘴内外压力差过大, CO_2 经过喷嘴瞬间由于过度膨胀吸热而降温过低,造成 CO_2 局部液化,使 RDX 结晶粒度变大。经实验验证,新型喷嘴的环缝宽度值设定为 0.1 mm 最合适。

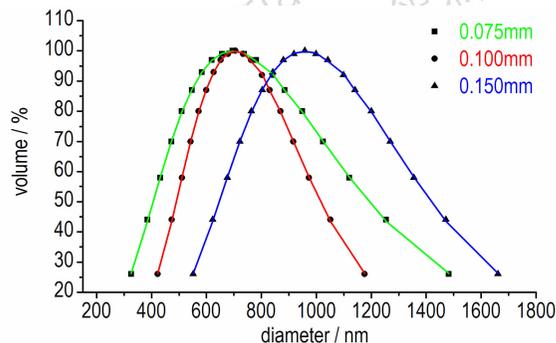


图7 环缝宽度对 RDX 粒度的影响

Fig.7 Effect of ring width on particle size of RDX

3.2.3 压力差对 RDX 粒度和形貌的影响

由流体动力学可知,压力差是推动流体流动的动力,压力差越大,流动速度越快,反之越小。

设定新型喷嘴的结构不变,在工艺条件(温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 10 MPa、RDX 溶液流量 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)下,通过改变 CO_2 的流量使压力差发生改变,设定压差值为 0.5 MPa、1 MPa 和 2 MPa 分别进行实验,所得 RDX 颗粒的扫描电镜图及粒度分布如图 8 所示。

由图 8 可知,当压力差为 0.5 MPa 时,如图 8a 和 8d 所示,制备出的 RDX 粒度较大,形貌也较差,粒度分布区间 1.4 ~ 3.4 μm 。当压力差大于 1 MPa 时,如图 8b、8c 和 8d 所示,制备出的 RDX 粒度均匀且较小,粒度分布区间 0.3 ~ 1.5 μm 。随着压力差值的增大,生成的 RDX 粒子球形度增强、粒度变小、分布区间变窄,但是粒度减小的程度变缓。分析其原因,当压力差值上升时, CO_2 的流速增大、剪切力增强、湍流区的湍流程度增强、湍流打散能力增强,喷嘴的雾化能力提升,所以生成的 RDX 粒子粒度变小。当平均雾滴直径小到一定程度时, CO_2 的作用面积过小,雾滴的表面张力大于 CO_2 流体的作用力,这时再增大压力差,对雾滴平均直径的影响不大,这说明喷头的雾化能力接近最大值。

依据雾化原理^[26],二流体喷嘴的雾化能力主要由三个因素决定,即流体之间的相对流速、流量比、雾化分散能力,对于结构不变的喷嘴来讲,其对雾滴的分散能力是恒定的,因此喷嘴的雾化能力就变为由相对流

速和流量比决定。实验过程中,在喷嘴结构不变、RDX 溶液流量不变的情况下,随着压力差值的增大,CO₂ 流速加快、流量比增大,平均雾滴直径减小,喷嘴的雾化能力提高。所以,压力差是相对流速和流量比二因素的综合体现,压力差与喷嘴的雾化能力之间存在着一种非线性关系,在一定数值范围内,可通过调节压力差的大小来调节喷嘴的雾化能力,即可以认为,压力差是喷嘴雾化能力的体现。对于本研究设计的新型喷嘴来讲,当压力差数值在 1 MPa 左右时,喷嘴的雾化能力已经接近其最大值。

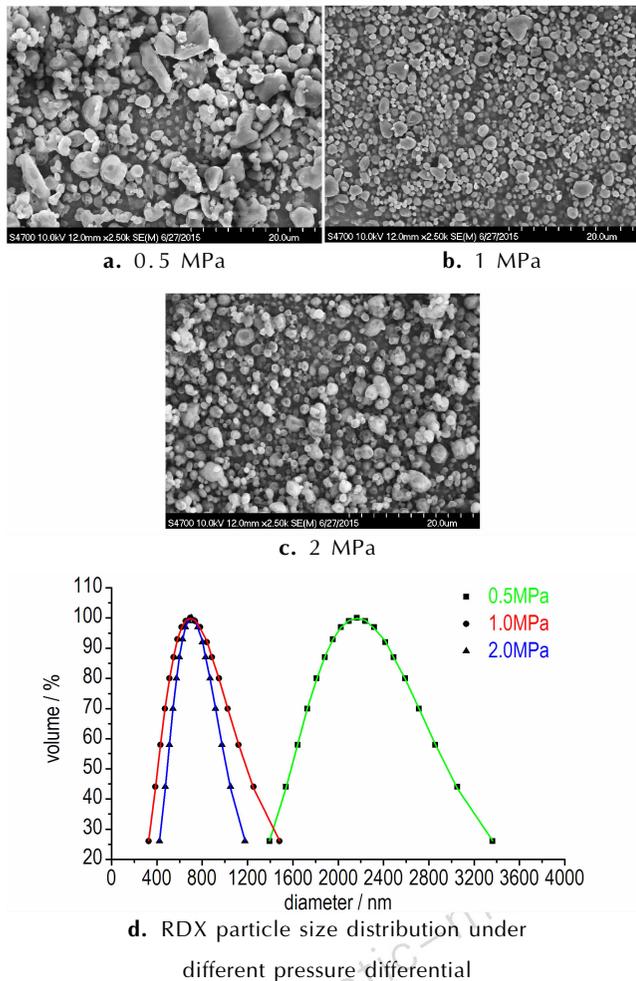


图 8 压力差对 RDX 分布区间和形貌的影响
Fig. 8 The effect of pressure difference on the RDX particles

3.2.4 湍流区长径比对 RDX 粒度和形貌的影响

设定喷嘴中心孔的内径值为 0.1 mm、中心孔壁厚值为 0.1 mm、环缝的宽度值为 0.1 mm 时,计算可知微孔直径为 0.5 mm。为确定湍流区长度与直径的最佳比值,分别取长径比为 4 : 1、8 : 1、10 : 1 和 16 : 1 进行实验,以测定湍流区的最佳长径比值,实验

所得 RDX 样品的扫描电镜图及粒度分布如图 9 所示。

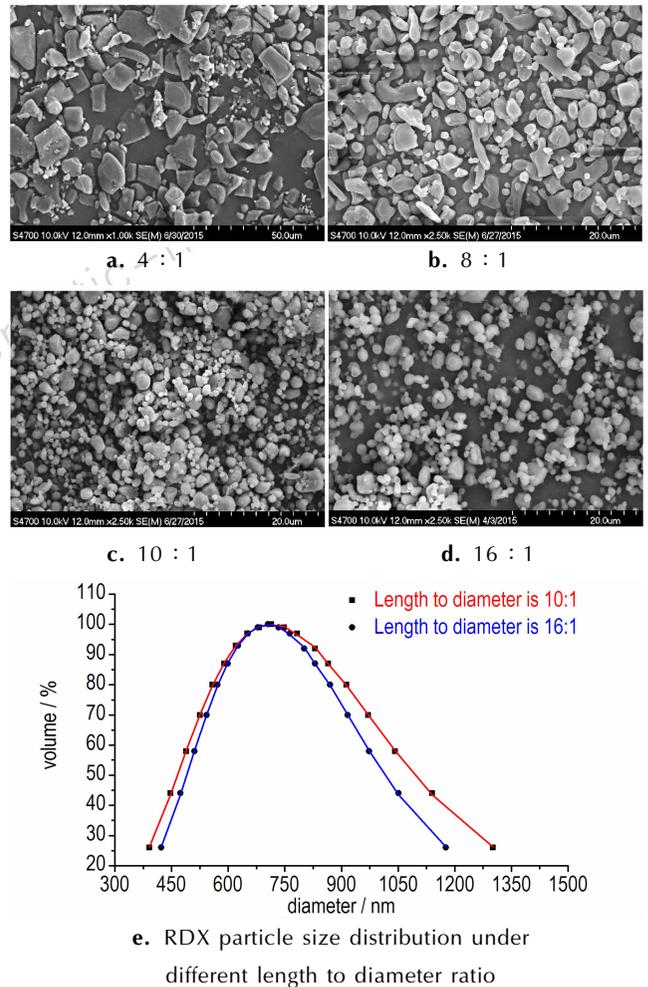


图 9 湍流区对 RDX 粒子形貌和粒度的影响
Fig. 9 The effect of turbulence on the morphology and size of RDX particles

由图 9 可以看出,当湍流区的长径比值为 4 : 1 时,如图 9a 所示,RDX 粒子呈片状、粒度较大;长径比等于 8 : 1 时,如图 9b 所示,RDX 粒子基本呈粒状,粒子球形度稍差;长径比为 10 : 1 时,如图 9c 和图 9e 所示,RDX 粒子形貌好,平均粒度 660 nm 左右,粒度分布区间 0.4 ~ 1.2 μm ,此时的制备效果最佳;长径比为 16 : 1 时,如图 9d 和图 9e 所示,生成的 RDX 粒子形貌、粒度分布与长径比 10 : 1 时相差不大,但是制备过程易堵。

分析可知,喷头的机械作用包括 CO₂ 剪切力和湍流区的打散力,若湍流区长径比为 0,喷头变成外混式模式,雾滴分散性不好,相互粘连在一起,制备出的 RDX 粒子形貌差、分布区间宽;若长径比值小于 8 : 1,湍流区过短,打散力小,雾化效果差,制备出的

RDX 粒子球形度差;若长径比大于 10:1,湍流区过长,易于形成喷嘴内结晶引起堵塞。因此可以得出,湍流区是 RDX 粒子形貌的主要影响因素,新型喷嘴的最佳长径比为 10:1。

3.3 感度测试

按照国军标方法,对原料 RDX、喷射细化制备的亚微米 RDX、SEDS 法原装内混式喷嘴制备的 RDX 和新型喷头制备的亚微米 RDX 分别进行感度测试,结果见表 1。

表 1 RDX 感度测试结果

Table 1 Test results of RDX sensitivity test

sample	particle size distribution range/ μm	average particle size/ μm	H_{50} / cm	P /%
raw RDX	15~150	80	19.98	92
water refinement RDX	0.3~1.6	0.86	40.6	52
original nozzle refinement RDX	3~15	6.35	32.5	65
new nozzle refinement RDX	0.1~2	0.66	42.3	51

Note: H_{50} is the high value when the explosion rate is 50%, P is friction explosion probability.

由表 1 可知,与原料相比,细化后 RDX 的特性落高值 H_{50} 均有不同程度的升高,摩擦发火概率 P 由 92% 降低至 50%~60%,这说明随着 RDX 细化粒度的减小,撞击感度和摩擦感度都得到显著降低。喷嘴改装后与改装前相比,制备出的 RDX 平均粒度显著减小,撞击特性落高值 H_{50} 由 32.5 cm 升至 42.3 cm,摩擦发火率由 65% 降至 51%,说明喷嘴改装后备出的 RDX 粒子撞击感度和摩擦感度都显著降低;与喷射细化制备出的亚微米 RDX 相比,改装后的喷嘴制备出的 RDX 平均粒度要稍小一些,粒度分布区间要稍大一些,撞击感度和摩擦感度都有略微降低。

3.4 喷嘴改装前后制备的亚微米 RDX 的热分解性能

采用差示扫描量热法测试了喷嘴改装前后制备的 RDX 的热安定性,测试的 DSC 曲线如图 10 所示。

由图 10 可以看出,在不同升温速率下,改装前后制备的 RDX 均在 204℃ 附近发生了融化分解反应,而分解峰的温度随着升温速度增长而升高;在相同升温速率下,喷嘴改装后制备的 RDX 要比改装前制备 RDX 的分解峰略微前移。采用 Kissinger 法^[27],用图 10 中数据可求得喷嘴改装前后制备的 RDX 的表观活化能(E_a)和热爆炸临界温度(T_b),计算结果见表 2。

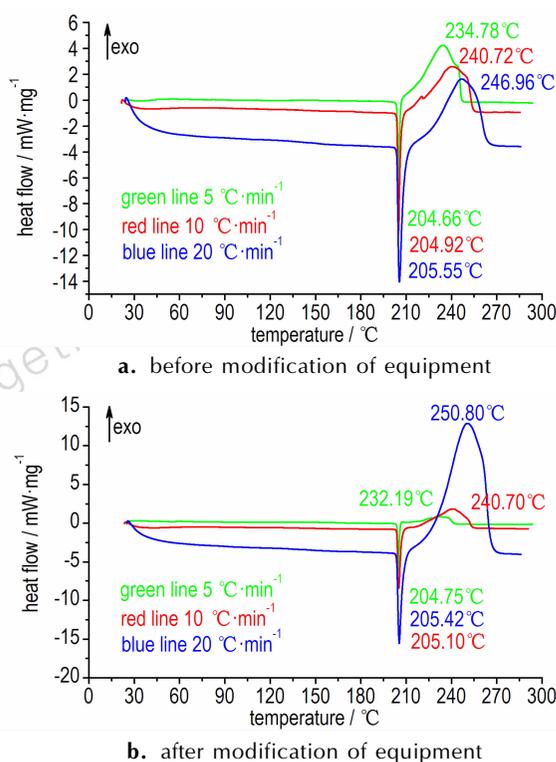


图 10 喷嘴改装前后制备的 RDX 的 DSC 曲线

Fig. 10 DSC curves of RDX prepared by the spray nozzle before and after modification

表 2 喷嘴改装前后制备的 RDX 的热爆炸临界温度

Table 2 Critical temperature of thermal explosion of RDX prepared by the spray nozzle before and after modification

sample	E_a /kJ·mol ⁻¹	T_b /°C
RDX (a)	241.42	466.0
RDX (b)	155.22	508.2

Note: E_a is apparent activation energy, T_b is critical temperature of thermal explosion.

由表 2 可知,喷嘴改装后制备的 RDX 的表观活化能比喷嘴改装前制备的低 86.2 kJ·mol⁻¹,喷嘴改装后制备的 RDX 的热爆炸临界温度要比喷嘴改装前制备的 RDX 高 42.2℃,说明喷嘴改装后制备的 RDX 的热敏感性降低和热安定性提高。

4 结论

针对超临界 SEDS 工艺细化 RDX 时,使用内混式喷嘴制备粒度大、易堵等问题,采用环缝、微孔湍流等技术,设计出一套全新结构喷嘴。设计内容包括:采用二流体同轴结构,中心管路流动 RDX 溶液;在环形管路中引入锥形结构,使环形管路横截面积缩小形成

环缝, CO_2 流体在此区域内加速, 增强流体接触时的剪切力; 设置微孔湍流区, 增强喷嘴的雾化分散能力, 确保粒子球形度。使用新型喷嘴, 经多组实验论证得出如下结论:

(1) 超临界 SEDS 工艺适合采用内混式结构喷嘴, 喷嘴内设置环缝, 可提高 CO_2 流体流速, 增强 CO_2 流体对中心液体的剪切作用力, 提高雾化效果, 环缝的合理宽度为 0.1 mm; 改变锥形混合区为圆柱形湍流区, 能有效防止堵塞, 使用新型喷嘴制备出分布区间 0.1 ~ 2 μm 、平均粒度 660 nm 的 RDX 球形粒子。

(2) 减小喷嘴中心孔内径及其壁厚值能有效减小初始液滴直径, 使雾化后的平均液滴直径减小, 新型喷嘴的中心孔内径及其壁厚的合理设置均为 0.1 mm。

(3) 湍流区的长径比是影响 RDX 粒子形貌的主要因素, 当湍流区长径比小于 8 : 1 时, RDX 粒子的形貌差, 以片状为主, 当湍流区长径比大于 10 : 1 时, RDX 的粒度分布与形貌变化较小且容易引起堵塞, 因此, 新型喷嘴湍流区的最佳长径比为 10 : 1。

(4) 新型喷嘴采用最合理设计(中心孔内径 0.1 mm、中心孔壁厚 0.1 mm、环缝宽度 0.1 mm、湍流区长径比 10 : 1) 时, 在最优工艺条件(温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 10 MPa、RDX 溶液流量 2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 下, 压差在范围 0 ~ 1 MPa 内时, 压力差是喷嘴雾化能力的体现, 当压力差数值等于 1 MPa 时, 新型喷嘴的雾化能力接近其最大值。

参考文献:

- [1] LaBarbera D A, Zikry M A. Heterogeneous thermos mechanical behavior and hot spot formation in RDX-Ethane energetic aggregates[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2015, 62: 91-103.
- [2] Tomoki Naya, Makoto Kohga. Influences of particle size and content of RDX on burning characteristics of RDX-based propellant[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2014, 32(1): 26-34.
- [3] 王龙祥. 纳米 RDX 的制备及其在 PBX 炸药中的应用探索研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
WANG Long-xiang. Preparation of nano RDX and its exploratory application in a PBX explosive[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2014.
- [4] 陈亚芳, 王保国, 张景林, 等. 高纯度亚微米级 RDX 的制备、表征与性能[J]. *火工品*, 2010(2): 48-50.
CHEN Ya-fang, WANG Bao-guo, ZHANG Jing-lin, et al. Preparation and characterization and performance of high purity sub-micron RDX[J]. *Initiator & Pyrotechnics*. 2010, (2): 48-50.
- [5] Fathollahi M, Mohammadi B, Mohammadi J. Kinetic investigation on thermal decomposition of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) nanoparticles[J]. *Fuel*, 2013, 104: 95-100.
- [6] Byoung-Min Lee, Dae Sung Kim, Young-Ho Lee, et al. Preparation of submicron-sized RDX particles by rapid expansion of solution using compressed liquid dimethyl ether[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, 57(3): 251-258.
- [7] QIU Hong-wei, Victor Stepanov, Anthony R. Di Stasio, et al. Investigation of the crystallization of RDX during spray drying[J]. *Powder Technology*, 2015, 274: 333-337.
- [8] 李国平, 刘梦慧, 申连华, 等. RDX/GAP 纳米复合含能材料的制备及热性能[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(2): 25-29.
LI Guo-ping, LIU Meng-hui, SHEN Lian-hua, et al. Preparation and thermal properties of RDX/GAP nano-composite energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(2): 25-29.
- [9] 潘军杰, 张景林, 谌宵, 等. RDX/Al/Fe₂O₃ 纳米复合材料的制备[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(2): 33-35.
PAN Jun-jie, ZHANG Jing-lin, CHEN Xiao, et al. Preparation of nano-composite energetic material RDX/Al/Fe₂O₃[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(2): 33-35.
- [10] 尚菲菲, 张景林, 张小连, 等. 超临界流体增强溶液扩散技术制备超细 RDX[J]. *含能材料*, 2014, 22(1): 43-48.
SHANG Fei-fei, ZHANG Jing-lin, ZHANG Xiao-lian, et al. Preparation of ultrafine RDX by solution enhanced dispersion technique of supercritical fluids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (HannengCailiao)*, 2014, 22(1): 43-48.
- [11] 王江, 李小东, 王晶禹, 等. 喷雾干燥法中溶剂对 RDX 颗粒形貌和性能的影响[J]. *含能材料*, 2015, 23(3): 239-242.
WANG Jiang, Li Xiao-dong, WANG Jing-yu, et al. Effect of solvent on the morphology and properties of RDX prepared by the spray drying method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (HannengCailiao)*, 2015, 23(3): 239-242.
- [12] Santiago L M, Masmoudi Y, Tarancón A, et al. Polystyrene based sub-micron scintillating particles produced by supercritical anti-solvent precipitation[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 103: 18-27.
- [13] 尚菲菲, 张景林, 张小连, 等. 超临界流体增强溶液扩散技术制备纳米 CL-20 及表征[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(6): 37-40.
SHANG Fei-fei, ZHANG Jing-lin, ZHANG Xiao-lian, et al. Preparation and characterization of nano CL-20 with solution enhanced dispersion by supercritical fluids[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 37-40.
- [14] Ernesto Reverchon, Iolanda De Marco. Mechanisms controlling supercritical antisolvent precipitate morphology[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 169(1-3): 358-370.
- [15] 李广田, 陈岚, 蔡建国, 等. 超临界抗溶剂法制备微粒的机理研究[J]. *化学世界*, 2009, 12: 751-754.
LI Guang-tian, CHEN Lan, CAI Jian-guo, et al. Fundamentals and mechanisms of micronization with supercritical anti-solvent process[J]. *Chemical World*, 2009, 12: 751-754.
- [16] 朱自强. 超临界流体技术-原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [17] 闻利群, 张景林. 超临界 CO_2 抗溶剂法重结晶 AP 微细颗粒的研究[J]. *含能材料*, 2005, 13(5): 323-326.
WEN Li-qun, ZHANG Jing-lin. Recrystallization of AP by supercritical CO_2 as anti-solvent method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (HannengCailiao)*, 2005, 13(5): 323-326.
- [18] Hanna M, York P. Method and apparatus for the formation of particles: WO9600610[P]. 1996-01-11.
- [19] Ko K, Moriyoshi T, Subcritical or supercritical fluid spray nozzle and producing method of fine particle: JP, 2006130406 (A) [P]. 2006-05-15.

- [20] 刘燕, 张明, 王威强, 等. 一种超临界流体纳微米材料制备用组合喷嘴: 中国, 201010516612.8[P]. 2010-10-22.
- [21] 庄建斌. 尺寸可调喷嘴在 SCF 制备药物超微颗粒中的初步应用研究[D]. 山东: 青岛科技大学, 2012.
ZHUANG Jian-bin. Pilot study on application of size adjustable nozzle in SCF preparation of ultrafine drug particles[D]. Shandong: Qingdao University of Science & Technology, 2012.
- [22] 曲延鹏. 用于超临界流体沉淀的环隙喷嘴研究[D]. 山东大学, 2014.
QU Yan-peng. Research on nozzles with annular gap used in supercritical fluid precipitation[D]. Shandong University, 2014.
- [23] Nadia Efsandiari. Production of micro and nano particles of pharmaceutical by supercritical carbon dioxide[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 100: 129-141.
- [24] Kenji Mishima. Biodegradable particle formation for drug and gene delivery using supercritical fluid and dense gas[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2008, 60(3): 411-432.
- [25] 尚菲菲. 超细含能材料结晶品质的超临界控制技术研究[D]. 太原: 中北大学, 2014.
SHANG Fei-fei. Study on supercritical fluid processing applied to control crystallization quality of ultra-fine energetic materials [D]. Taiyuan: North University of China, 2014.
- [26] 邵毅明, 黄震. 溶气燃油喷射雾化机理与燃烧仿真研究[M]. 成都: 西南交通大学出版社, 2007: 6-28.
- [27] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.

Design of Nozzle Structure for SEDS Technology to Prepare Sub-micron RDX Particles

CAI Xing-wang, YANG Ji-hua, ZHANG Jing-lin, XU Hong-yan

(School of Chemical and Environment Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In order to obtain a narrow distribution, spherical, smaller size, sub-micron particles RDX, a nozzle for solution enhanced dispersion by supercritical fluids (SEDS) technology has been designed. Based on the principle of gas atomization, the ring slit structure and the microporous turbulent zone were used, so that CO₂ fluid flowed in the nozzle in high speed, the problems of block, too large size particles issues have been solved. Research shows that under the same experimental conditions, temperature is 35 °C, pressure is 10 MPa, CO₂ flow rate is 15 kg · h⁻¹, RDX solution flow rate is 2 mL · min⁻¹, when the original internal mixing nozzle of SFP2 instrument is used, RDX particles of the distribution range from 3 μm to 15 μm are collected, the process of preparation is easy to jam. However, when the novel structure nozzle is used, sub-micron RDX particles are collected, which has a distribution range from 0.1 μm to 2 μm, and the average particle diameter is 660 nm. Both the inner diameter and the wall thickness of center hole are 0.1 mm, ring slit width is 0.1 mm, turbulent zone length to diameter ratio is 10 : 1, pressure difference is 1 MPa. The problem of jam in the preparation process is resolved perfectly by the novel nozzle.

Key words: supercritical fluid; submicron RDX; nozzle; solution enhanced dispersion by supercritical fluids (SEDS)

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.07.010