

文章编号:1006-9941(2009)02-0194-04

## 粒径 150 ~ 180 $\mu\text{m}$ 球形 RDX 生产工艺

荆昌伦<sup>1,2</sup>, 徐复铭<sup>2</sup>, 贾宏选<sup>1</sup>, 侯勇<sup>1</sup>

(1. 山西西北化关铝化工有限公司, 山西 永济 044501; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:**为了制备粒径为 150 ~ 180  $\mu\text{m}$  球形 RDX, 研究了 RDX 在浓硝酸中重结晶的工艺条件。粒径 150 ~ 180  $\mu\text{m}$  球形 RDX 生产工艺条件为: RDX 35 kg, 浓硝酸(97%) 135 kg, 搅拌速度为 240  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 一次稀释剂为 50% 稀硝酸, 加入量 80 kg, 滴加速度为 8  $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度 45  $^{\circ}\text{C}$ , 保温 10 min; 二次稀释剂(水)用量 126 kg, 加入速度 14  $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度 55  $^{\circ}\text{C}$ 。采用新工艺生产的 RDX 晶体中, 粒径 150 ~ 180  $\mu\text{m}$  含量达到 69.3%。

**关键词:**有机化学; RDX; 制备; 结晶工艺; 稀释剂

**中图分类号:**TJ55; O62

**文献标识码:**A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.016

### 1 引言

RDX 是当前综合性能最好的单质猛炸药之一<sup>[1]</sup>。随着各种新型武器装备的发展, 对 RDX 的粒径提出了更高的要求, 已经远远超出了 GJB296A - 1995《黑索今规范》中 8 个粒径级别的范围<sup>[2]</sup>。国内外关于  $D_{50} \leq 5 \mu\text{m}$  超细 RDX 的研究比较多<sup>[3-5]</sup>, 但对粒径大于 100  $\mu\text{m}$  球形 RDX 的研究几乎未见报道。粒径大于 100  $\mu\text{m}$  球形 RDX 粒径是以某两个标准孔径筛的筛间物含量作为判定指标。

目前, 150 ~ 180  $\mu\text{m}$  球形 RDX 在发射药和化学高能推进剂应用领域倍受关注。文献[6-7]曾报道过用丙酮和环己酮作为溶剂, 采用重结晶的方法制备粒径大于 100  $\mu\text{m}$  球形 RDX 晶体。但用丙酮和环己酮重结晶生产的 RDX 晶体质密性差、容易破碎, 而且成本高, 不利于推广。本研究在以浓硝酸作为溶剂制造 RDX 分级产品工艺的基础上, 对浓硝酸用量、稀释剂选择、稀释剂用量、稀释速度、稀释温度、搅拌速度等工艺条件进行了探索, 得到了粒径范围为 150 ~ 180  $\mu\text{m}$  球形 RDX 的生产工艺。

### 2 粒径 150 ~ 180 $\mu\text{m}$ 球形 RDX 质量指标的提出

粒径 150 ~ 180  $\mu\text{m}$  球形 RDX 是由某单位为配套某型号武器装备提出。对其质量指标的要求是: RDX 粒径范围在 150 ~ 180  $\mu\text{m}$  之间的质量含量  $\geq 65\%$ , 其余质量指标满足 GJB296A - 1995《黑索今规范》要求。

### 3 实验

#### 3.1 硝酸重结晶原理

利用溶剂-非溶剂重结晶原理以硝酸为溶剂重结晶制备大颗粒 RDX。RDX 在不同浓度硝酸中的溶解度变化较大(见表 1)。因此在一定工艺条件下, 向溶解有 RDX 的浓硝酸中加入非溶剂使溶液达到过饱和, 通过控制晶体生长的速度, 得到满足目标粒径的 RDX 晶体。

表 1 RDX 在硝酸中的溶解度

Table 1 Solubility of RDX in nitric acid g/100 g

$T/^{\circ}\text{C}$	nitric acid concentration/%							
	50.5	70.4	78.5	85.0	90.1	92.1	94.0	97.5
10				2.77		8.43	16.46	
20			3.23	3.8, 17	21.53		20.35	
30		0.90	4.24	5.99	9.87	12.66	22.54	31
40	0.12	1.25	5.50	7.34	12.96	15.00	25.18	
50	0.23	2.73	8.14	8.93	14.93	18.87		
60	0.47	3.23	9.61	10.63	22.54	23.10		38
70	0.73	4.47						

#### 3.2 实验装置和试剂

原料 RDX 为普通工业品, 满足 GJB296A - 1995《黑索今规范》中二类粒径要求, (国营五七五厂生产); 溶剂浓硝酸为工业二级, 含量  $\geq 97\%$ ; 一次稀释剂为 50% 稀硝酸(自配和循环利用); 二次稀释剂为工业用水, 经海绵层过滤去除机械杂质。

溶解器: 100 L(材质: 不锈钢; 搅拌形式: 单层浆叶; 最高转速: 150  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 生产厂家: 西安户县亚东机械厂)。

结晶器: 300 L(材质: 不锈钢; 搅拌形式: 双层推进式搅拌; 最高转速: 344  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 生产厂家: 西安户县亚东机械厂)。

收稿日期: 2009-01-19; 修回日期: 2009-02-25

作者简介: 荆昌伦(1964-), 男, 高级工程师, 主要从事炸药的科研与生产。e-mail: jhx19751213@sina.com

粒径测试装置:  $\Phi 200$  型标准振筛机; 捶击次数  $140 \text{次} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 功率:  $0.25 \text{ kW}$ ; 生产厂家: 柳州探矿机械厂。

### 3.3 工艺过程

粒径为  $150 \sim 180 \mu\text{m}$  的球形 RDX 工艺流程见图 1。

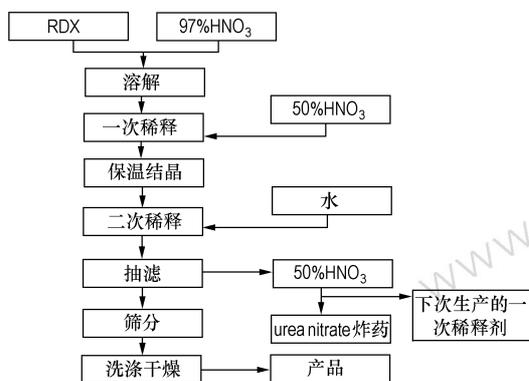


图 1 粒径为  $150 \sim 180 \mu\text{m}$  的球形 RDX 工艺流程

Fig. 1 The manufacturing process of the spherical RDX with particle size from  $150 \mu\text{m}$  to  $180 \mu\text{m}$

## 4 工艺条件的确定

### 4.1 溶液质量浓度的确定

据文献[6]报道,浓硝酸的用量对重结晶 RDX 的粒径没有影响,所以,为了降低生产成本,减少产生的废酸量,实验中将  $35 \text{ kg}$  RDX 溶于  $135 \text{ kg}$  97% 的浓硝酸中,配成接近饱和溶液。

### 4.2 稀释剂的影响

#### 4.2.1 稀释剂的选择

国内外有关 RDX 重结晶的文献中,一次稀释剂和二次稀释剂均选用水<sup>[6]</sup>。在工艺研究过程中,从方便控制和降低因溶液局部浓度变化过快对晶体质量产生影响的角度出发,一次稀释剂选用浓度为 50% 的稀硝酸,二次稀释剂选用经过滤处理的工业水。

#### 4.2.2 稀释剂的用量

从表 1 可以看出,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下 RDX 在 50.5% 稀硝酸的溶解度只有  $0.232 \text{ g}$ 。为了给后续稀硝酸的回收再利用提供便利,将稀释剂的加入量控制在结晶完成后母液浓度为 50%。因为一次稀释剂浓度和最终母液浓度均为 50%,所以二次稀释剂的用量就为一个定数  $126 \text{ kg}$ 。因此只需要确定一次稀释剂的用量。

经过对文献[7]中三类和四类 RDX 重结晶工艺条件的分析,确定一次稀释剂用量试验的工艺条件如下: RDX  $35 \text{ kg}$ , 浓硝酸  $135 \text{ kg}$ , 搅拌速度  $280 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 一次稀释剂滴加速度  $10 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温  $10 \text{ min}$ ; 二次稀释剂  $126 \text{ kg}$ , 温度  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , 加入速度

$15 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$ , 试验结果见表 2。

表 2 一次稀释剂用量对 RDX 晶体粒径的影响

Table 2 Effect of dosage of the first diluent on the particle size of RDX

particle size of RDX/ $\mu\text{m}$	first diluent mass/kg				
	60	70	80	90	100
$\geq 180$	13.6	19.0	21.3	29.1	36.8
150-180	43.5	51.2	61.5	57.2	53.1
$\leq 150$	42.9	29.8	17.2	13.7	11.1

从表 2 可以看出,一次稀释剂用量为  $80 \text{ kg}$  时,粒径  $150 \sim 180 \mu\text{m}$  RDX 含量最高为 61.5%,此时溶液的浓度降至 79.5%,并且随着一次稀释剂用量增加,粒径  $\geq 180 \mu\text{m}$  晶体的含量增大。

### 4.3 稀释速度的影响

保持上述工艺条件不变,一次稀释剂用量选为  $80 \text{ kg}$ ,研究了一次稀释剂 50% 硝酸加入速度对晶体粒径的影响,结果见表 3。

表 3 一次稀释剂加入速度对晶体粒径的影响

Table 3 Effect of adding rate of the first diluent on the particle size of RDX

particle size of RDX/ $\mu\text{m}$	adding rate/ $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$			
	4	6	8	10
$\geq 180$	48.1	36.5	23.2	21.3
150-180	45.3	53.2	64.7	61.5
$\leq 150$	6.6	10.3	12.1	17.2

从表 3 中可以看出,一次稀释剂加入速度为  $8 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$  时,晶体中粒径为  $150 \sim 180 \mu\text{m}$  RDX 晶体含量最高为 64.7%,并且随稀释剂滴加速度增大,粒径  $\leq 150 \mu\text{m}$  的 RDX 含量增加。

保持其它工艺条件不变,一次稀释剂加入量选用  $80 \text{ kg}$ ,加入速度选用  $8 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-1}$ ,研究了二次稀释剂滴加速度对 RDX 晶体粒径的影响,结果见表 4。

表 4 二次稀释剂滴加速度对 RDX 晶体粒径的影响

Table 4 Effect of adding rate of the second diluent on the particle size of RDX

particle size of RDX/ $\mu\text{m}$	adding rate/ $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$				
	14	16	18	20	22
$\geq 180$	22.3	23.1	22.7	21.4	21.1
150-180	63.2	64.3	64.5	64.1	63.7
$\leq 150$	14.5	12.6	12.8	14.5	15.2

从表 4 中可以看出,二次稀释剂加入速度对晶体中粒径  $150 \sim 180 \mu\text{m}$  RDX 含量的影响不是很大。从

表1也可以得到证明,40℃时RDX在78.5%硝酸中的溶解度只有5.5g,因此,一次稀释剂的加入已使大部分的RDX结晶出来。为了使已经结晶出来的晶体有一个比较稳定的环境,结合设备的控制条件,试验中水的加入速度确定为 $14\text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

#### 4.4 结晶温度的影响

保持4.3所确定的工艺条件不变,通过改变一次稀释温度,研究了一次稀释温度对RDX晶体粒径的影响,结果见表5。

表5 一次稀释温度对RDX晶体粒径的影响

Table 5 Effect of the first dilution temperature on the particle size of RDX %

particle size of RDX/ $\mu\text{m}$	T/ $^{\circ}\text{C}$				
	35	40	45	50	55
$\geq 180$	15.4	17.1	18.3	23.2	29.1
150-180	57.1	61.4	67.3	64.7	62.7
$\leq 150$	27.5	21.5	14.4	12.1	8.2

从表5可以看出,45℃条件下粒径在150~180 $\mu\text{m}$ RDX晶体含量最高。同时随着温度的升高晶体的整体粒径增大,粒径大于180 $\mu\text{m}$ 的晶体比例增加。

在二次稀释剂加入速度的试验中得知,二次稀释剂的加入速度对晶体的整体粒径没有太大的影响。而结晶温度主要取决于稀释过程中的热量释放,为了保证安全,避免高温条件下硝酸对RDX的分解,确定二次稀释温度为55℃。

#### 4.5 搅拌速度的确定

保持4.4所确定的工艺条件不变,研究了搅拌速度对RDX晶体粒径的影响,结果见表6。

表6 搅拌速度对RDX晶体粒径的影响

Table 6 Effect of stirring rate on the particle size of RDX %

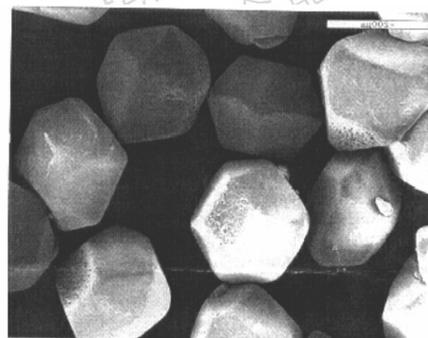
particle size of RDX/ $\mu\text{m}$	stirring rate/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$				
	160	200	240	280	320
$\geq 180$	39.6	31.5	21.8	18.3	13.6
150-180	54.1	61.4	69.3	67.3	59.7
$\leq 150$	6.3	7.1	8.9	14.4	26.7

从表6中可以看出,低速搅拌下粒径大于180 $\mu\text{m}$ 的晶体比例增大,高搅拌速度下粒径小于150 $\mu\text{m}$ 的晶体粒径比例增大。在 $240\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,晶体粒径为150~180 $\mu\text{m}$ 的RDX含量最高,达到69.3%,满足150~180 $\mu\text{m}$ RDX粒度指标的要求。

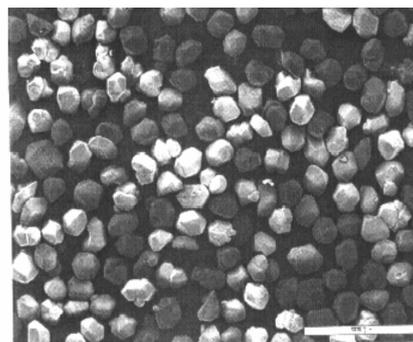
#### 4.6 保温时间的影响

一次稀释完成后,为了使RDX晶体接近或达到球

形,采用 $240\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的搅拌速度,45℃条件下使晶体在溶液中维持一段时间,通过溶液对晶体的不断侵蚀和磨损,促进RDX晶体的球形化。通过观察,晶体在溶液保温搅拌10min后,晶体的整体形状已接近球形(见图2),从生产可行性和节约资源角度出发,确定保温时间为10min<sup>[9-11]</sup>。



a. 放大150倍



b. 放大35倍

图2 保温10min后的RDX电镜照片

Fig. 2 SEM photographs of RDX

after maintaining temperature for 10 minutes

## 5 结论

(1) 用浓硝酸重结晶法生产150~180 $\mu\text{m}$ 球形RDX主要工艺条件为:RDX 35kg,浓硝酸(97%)135kg,搅拌速度 $240\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,一次稀释剂为50%稀硝酸,加入量80kg,滴加速度 $8\text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度45℃,保温时间10min;二次稀释剂为工业用水126kg,加入速度 $14\text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度55℃。

(2) 采用该工艺生产的RDX晶体中,粒径处于150~180 $\mu\text{m}$ 之间的质量含量达到69.3%,满足150~180 $\mu\text{m}$ 球形RDX粒径指标的要求。

(3) 采用新工艺生产的RDX外观呈球性。

#### 参考文献:

- [1] 欧育湘,秦保实. 火炸药的化学与工艺学(第Ⅲ卷)[M]. 北京:国防工业出版社,1976:71-78.
- [2] GJB296A-1995 黑索今规范[S]. 1995.

- [3] 彭加斌,刘大斌,吕春绪,等. 反相微乳液-重结晶法制备纳米黑索今的工艺研究[J]. 火工品,2004,4: 22-24.  
PENG Jia-bin, LIU Da-bin, Lü Chun-xu, et al. Study on the preparation technology of nanometer RDX [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2004, 4: 22-24.
- [4] 魏田玉,李志华,刘巧娥,等. 脉冲柱塞粉碎法制备超细 RDX 炸药[J]. 含能材料,2005(5): 321-322.  
WEI Yu-tian, LI Zhi-hua, LIU Qiao-e, et al. Ultrafine RDX explosive prepared by pulse ram-type pulverization method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005(5): 321-322.
- [5] 司马天农,燕吉胜. 直接稀释法制备超细颗粒炸药的研究[J]. 火炸药学报,2001,24(4): 46-47.  
SIMA Tian-nong, YAN Ji-sheng. Study on the preparation of ultrafine particle of explosive using the technology of direct dilution [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2001, 24(4): 46-47.
- [6] 叶毓鹏,曹欣茂,叶玲,等. 炸药结晶工艺学及其应用[M]. 北京: 兵器工业出版社,1995: 121-175.
- [7] 赵瑞先,李光明,高天平,等. RDX 粒径分级工艺研究[J]. 火炸药学报,2003,26(4): 67-70.  
ZHAO Rui-xian, LI Guang-ming, GAO Tian-ping, et al. Study on RDX granulate stage process [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2003, 26(4): 67-70.
- [8] 侯会生,毋文莉. 浓硝酸重结晶法生产 8 个类别黑索今工艺研究总结[M]. 山西: 国营第五七五厂,2002: 12-55.
- [9] 余咸早,贾一平. 2-丁内酯重结晶 HMX 的粒径分级工艺[J]. 火炸药学报,2006,29(2): 19-22.  
YU Xian-han, JIA Yi-ping. A granulation classifying process of HMX recrystallized by 2-butyrolactone [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(2): 19-22.
- [10] 王保国,张景林,陈亚芳. 亚微米级 TATB 的制备工艺条件对其粒径的影响[J]. 火炸药学报,2008,31(1): 30-33.  
WANG Bao-guo, ZHANG Jing-lin, CHEN Ya-fang. Effect of preparation technological condition on particle size of sub-micron TATB [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(1): 30-33.
- [11] 张熙和,丁来欣,朱广军. 炸药实验室制备方法[M]. 北京: 兵器工业出版社,1995: 44-66.

## Manufacturing Process for the Spherical RDX with Particle Size from 150 $\mu\text{m}$ to 180 $\mu\text{m}$

JING Chang-lun<sup>1,2</sup>, XU Fu-ming<sup>2</sup>, JIA Hong-xuan<sup>1</sup>, HOU Yong<sup>1</sup>

(1. Chemical Co. of Shanxi Beihuaguanlü, Yongji 044501, China;

2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The recrystallization process of RDX from concentrated nitric acid was studied to prepare the spherical RDX with particle size of 150 - 180  $\mu\text{m}$ . The manufacturing process conditions are: RDX 35 kg, concentrated nitric acid (97) 135 kg, stirring rate 240  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ , the first diluent: dilute nitric acid (50%) dosage 80 kg, adding rate 8  $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$ , temperature 45  $^{\circ}\text{C}$ , heat preservation 10 min; the second diluent: water dosage 126 kg, adding rate 14  $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$ , temperature 55  $^{\circ}\text{C}$ . Results show that the content of particle size of RDX crystals from 150  $\mu\text{m}$  to 180  $\mu\text{m}$  are 69.3% by using the recrystallization process mentioned above.

**Key words:** organic chemistry; RDX; preparation; crystallization process; diluent