

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.03.004

超细 RDX 的真空冷冻干燥技术研究*

邓国栋^① 刘宏英^① 牛建林^② 李 强^②

①南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心(江苏南京,210094)

②山西北方兴安化学工业有限公司(山西太原,030008)

[摘 要] 为防止超细 RDX 干燥后结块,并确保干燥过程安全,该文采用真空冷冻干燥方法对超细 RDX 浆料进行干燥处理。文章介绍了真空冷冻干燥设备的工作原理。通过实验,研究了影响 RDX 真空冷冻干燥过程效率的主要因素,获得了 RDX 冷冻干燥工艺曲线。RDX 真空冷冻干燥过程合适的工艺条件:RDX 制品厚度 $\leq 3\text{mm}$,预冻温度 -40°C 左右,预冻时间 2h,冷凝器温度 -60°C 左右,干燥箱内的压力(真空度)10Pa 左右,升华干燥温度 -10°C ,解析干燥温度 40°C ,干燥过程总时间 19h。实验结果表明:在合适的工艺条件下,RDX 的真空冷冻干燥过程安全、稳定可控;其冻干制品水的质量分数 $\leq 0.51\%$,疏松多孔、无结块、分散性好。

[关键词] 超细 RDX 真空冷冻干燥 升华 分散性 安全

[分类号] TQ564 TJ55

引言

黑索今(RDX)是当代最重要的炸药之一。有关研究表明,RDX 的起爆、传爆、能量释放、安全等诸多性能与其晶粒尺寸的关系极为紧密,超细化后其使用性能及价值都有很大提高^[1]。这些性能上的变化,能够使人们对 RDX 开发更多更新的用途,可提高武器系统的威力、安全性和稳定性^[2]。

超细 RDX 制备通常采用湿法球磨粉碎,与其它方法相比,该方法具有工艺稳定可靠、产量大、安全性好、不容易产生环境污染等优点。由于湿法球磨粉碎制备超细 RDX 通常在水中进行,最终制品需要对超细 RDX 进行干燥处理。采用普通水浴干燥,虽能保证干燥过程安全,但因物料水分脱除后颗粒之间的距离大大缩短,粒子间引力增大,形成大的硬团聚体,干燥后制品结块严重^[3];而喷雾干燥由于温度太高带来安全隐患^[4]。本文研究采用真空冷冻干燥方法对超细 RDX 浆料进行干燥,以防止超细 RDX 干燥后结块,并确保干燥过程安全,为高品质超细 RDX 制备提供一种理想的干燥方法。

1 真空冷冻干燥原理

真空冷冻干燥,是利用水的升华原理,将含水浆料物质先冻结至固体,水变成固态冰,然后在高真空度和一定温度下,通过冰直接升华为水蒸气,而除去物料中的水分,最终得到干燥物料的方法。真空冷冻干燥的基本原理可以从水的相平衡图(图 1)上体

现出来,图中点 O 为固、液、气三相共存的状态(0.01°C , 610.5Pa),称为三相点,升华曲线 OA 、溶解曲线 OB 、汽化曲线 OC 分别表示冰和水蒸气、冰和水、水和水蒸气两相共存时压力和温度之间的关系。这 3 条曲线将相平衡图划分为固相区、气相区和液相区。升华现象是物质中的水分从固态冰直接转变为水蒸气的过程(图中箭头)。从图中可以看出,只有在压力低于三相点压力(610.5Pa)时,升华现象才有可能发生^[5]。

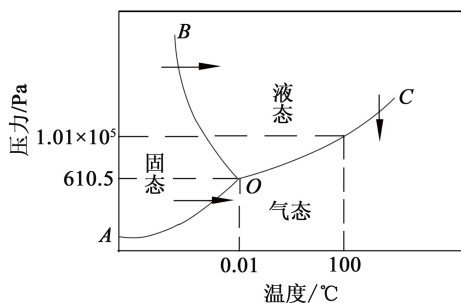


图 1 纯水的相平衡图

Fig. 1 The equilibrium phase diagram of water

在冷冻干燥的升华阶段,由于超细 RDX 制品升华时要吸收热量,如果不对制品进行加热或加热不够,则在制品升华时会出现吸收制品本身的热量而使制品的温度降低的现象,导致升华速率降低,干燥时间延长,会降低生产效率。如果对 RDX 制品加热

* 收稿日期: 2012-11-12

作者简介: 邓国栋(1965~),男,高级工程师,研究方向:含能材料加工及微纳米技术。E-mail: dypdgd@126.com

过多,制品升华速率虽然会提高,但多余的热量会使制品本身的温度上升,会使制品局部熔化,会引起制品团聚,导致冷冻干燥失败^[6]。因此,干燥过程温度和压力(真空度)控制非常重要。

利用冷冻干燥原理对超细 RDX 浆料进行干燥,在充分冷却使水转化为冰后体积膨胀增大,可以使靠近的超细颗粒适当分开,阻止团聚体的形成^[7]。

2 RDX 真空冷冻干燥试验方法

2.1 主要原料及干燥设备

原料:超细 RDX 浆料(2.0kg/批,含水量 75%,粒度 $D_{50}=5.0\mu\text{m}$ 左右)。

设备:冷冻干燥机(型号:GLZ—1;生产厂家:上海浦东冷冻干燥设备有限公司)。

设备性能参数:加热功率 8kW,工作真空度 5~15Pa。搁板有效面积 0.5m^2 ,冷凝器降温参数(空载,20℃降至 -60℃) $\leq 30\text{min}$,冷凝器最低温度(空载)为 -70℃,具有温度、压力自动检测控制系统。

2.2 RDX 冷冻干燥试验方法

RDX 冷冻干燥的操作是在冷冻干燥机内完成。冷冻干燥机主要由制冷系统、真空系统、加热系统、捕水器(冷凝器)、干燥箱和电器仪表控制系统等装置构成。冷冻干燥机工作原理见图 2。

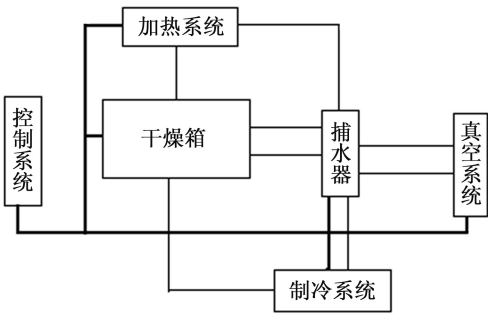


图 2 冷冻干燥机工作原理示意图

Fig.2 Schematic diagram of the vacuum freeze dryer

根据图 2 所示,RDX 真空冷冻干燥,首先通过制冷系统对干燥箱降温,将干燥箱内超细 RDX 浆料冻结成固体,再对捕水器(即冷凝器或冷阱)进行降温。当捕水器降至一定温度后,由真空系统对干燥箱和捕水器抽真空,在一定真空条件下使水蒸气直接从 RDX 固体中升华出来,捕水器及时将干燥箱内水蒸气捕获,凝结成固态冰除去,而 RDX 剩留在冻结时的冰架中,因此它干燥后不会团聚,呈疏松状态。冰在升华时要吸收热量,引起 RDX 温度下降而减慢升华速度,为了增加升华速度,缩短干燥时间,必须要对 RDX 进行适当加热(由加热系统控制)。干燥过程是在温度 $\leq 40^\circ\text{C}$ 下进行。

2.3 RDX 冷冻干燥工艺流程

RDX 浆料→预冻→冷凝器预冷→升华干燥→解析干燥→干燥产品

2.4 RDX 干燥制品含水质量分数检测方法

一般要求超细 RDX 干燥制品含水质量分数 $\leq 1.0\%$ ^[8]。本文使用的含水质量分数检测方法:采用 MCT330 型近红外水分测量装置(由美国 PSC 公司生产),经过准确的调试和标定后,应用于超细 RDX 干燥样品含水质量分数的快速检测^[9]。

3 RDX 冷冻干燥试验结果及讨论

3.1 RDX 冷冻干燥工艺条件确定

3.1.1 RDX 制品的预冻

预冻目的是为了固定 RDX 制品,以便在真空条件下进行升华干燥^[10]。如果在预冻时没有冻牢,则在抽真空升华时样品容易团聚结块;如果冷得过低,则浪费了能源和时间,降低生产效率^[11]。因此预冻之前应确定预冻温度和预冻时间等参数。

1)预冻温度。在其它条件不变的情况下,预冻温度对升华干燥过程的影响见表 1。

表 1 预冻温度对升华干燥时间的影响

Tab.1 Effect of freeze temperature on the sublimation drying time

预冻温度/℃	升华干燥时间/h	样品冻结情况
-20	8	不能完全冻牢
-40	10	能完全冻牢
-60	13	能完全冻牢

从表 1 中可知,预冻过程预冻温度愈低,升华干燥时间愈长。但预冻温度高于 -40℃,容易引起 RDX 制品不能完全冻牢,升华时出现样品团聚现象。因此,合适的预冻温度应为 -40℃。

2)预冻时间。为使 RDX 制品的各部分完全冻牢,要求 RDX 制品的温度达到预定温度(-40℃)后保持 2h 左右。若预冻时间小于 2h,会引起样品冻不牢,不利于升华。

3.1.2 冷凝器(捕水器)的预冷

冷凝器在 RDX 制品预冻达到预冻温度时开始预冷。试验证明:当冷凝器降到 -60℃时,比较适合抽真空,有利于水蒸气被快速捕获除去。冷凝器的降温从开始之后一直持续到冻干结束为止,温度始终应在 -60℃左右。

3.1.3 RDX 制品的升华干燥

升华干燥是冷冻干燥的主要过程,其目的是将 RDX 物料中的冰通过升华而去除。要求在升华干燥时,一方面要将形成的水蒸气抽走,使干燥箱内的

压力低于要求的饱和蒸汽压;另一方面要连续不断提供维持升华所需的热量,加快干燥速度^[10]。另外,干燥箱内托盘中 RDX 制品厚度对升华干燥影响较大。因此,升华干燥必须确定 3 个重要参数,干燥箱内真空度、搁板温度及 RDX 制品厚度。

1) 真空度确定。当冷凝器达到预定的温度(−60℃)后,开始抽真空,打开干燥箱与冷凝器之间的真空阀,经一定时间(15~20min),干燥箱内的真空度就能达到 10~15Pa,冷凝器内的真空度达到 5~10Pa。真空泵和真空阀门打开的时间应一直持续到冻干过程结束。

从能耗的角度考虑,试验选取 20Pa、10Pa、5Pa 3 组真空度数值,在相同搁板温度(−10℃)下,对 3 批相同含水质量分数和相同质量的 RDX 浆料制品进行真空冷冻干燥,考察干燥箱真空度对升华干燥时间的影响,试验结果见表 2。

表 2 干燥箱真空度对升华干燥时间的影响

Tab. 2 Effect of drying-box vacuum on the sublimation drying time

RDX 浆料 制品	干燥箱真 空度/Pa	搁板 温度/℃	升华干燥 时间/h
1 批	5	−10	8
2 批	10	−10	10
3 批	20	−10	13

分析表 2 可知,真空度(压力)越小,升华干燥耗时越少。但真空度≤5Pa 时,对设备加工要求较高,因此,合适真空度为 10Pa 左右。

2) 搁板温度确定。在相同真空度条件下,搁板温度分别为 −20℃、−10℃、0℃,对 3 批相同含水质量分数和相同质量的 RDX 浆料制品进行真空冷冻干燥,考察搁板温度对升华干燥时间的影响。试验结果见表 3。

表 3 搁板温度对升华干燥时间的影响

Tab. 3 Effect of shelf temperature on the sublimation drying time

RDX 浆料 制品	搁板 温度/℃	干燥箱真 空度/Pa	升华干燥 时间/h
1 批	0	10	8
2 批	−10	10	10
3 批	−20	10	13

分析表 3 可知,搁板温度越低,升华干燥耗时越多。实验表明:若搁板温度接近 0℃,会引起 RDX 制品部分溶解,不利于升华实现。升华干燥过程合适搁板温度 −10℃。

3) RDX 制品厚度确定。RDX 制品厚度对升华干燥影响较大,标准干燥时间可按下面经验公式估算^[12]:

$$t=K^{1.5}$$

(1)

式中: t 为时间,h; K 为制品厚度,mm。

在相同真空度、相同搁板温度条件下,对 3 批相同含水质量分数和相同质量的 RDX 浆料制品进行真空冷冻干燥,考察 RDX 制品厚度对升华干燥时间的影响。试验结果见表 4。

表 4 RDX 制品厚度对升华干燥时间的影响

Tab. 4 Effect of the thickness of RDX product on the sublimation drying time

RDX 制品	搁板 温度/℃	干燥箱真 空度/Pa	RDX 制品 厚度/mm	升华干燥 时间/h
1 批	−10	10	3	10
2 批	−10	10	6	12
3 批	−10	10	10	15

分析表 4 可知,干燥箱内 RDX 制品厚度越大,升华干燥耗时越多。升华干燥过程合适 RDX 制品厚度为≤3mm,制品厚度不宜过大。

因此,升华干燥合适条件:搁板温度 −10℃,干燥箱压力(真空度) 10Pa 左右,RDX 制品厚度为 3mm,干燥时间 10h。当干燥箱内的压力和冷凝器的压力接近,且维持不变时,表明第一阶段干燥(升华干燥)结束,即可转入第二阶段干燥(解析干燥)。

3.1.4 RDX 制品的解析干燥

RDX 物料中所有的冰晶升华干燥后,物料内会留下许多空穴,但物料中还留有少量残余的未冻结水分,解析干燥就是要减少 RDX 中残余的未冻结水分,使其质量分数达到≤1%,最终得到干燥物料^[11]。

在相同真空度和相同制品厚度条件下,对 3 批相同含水质量分数和相同质量的 RDX 浆料制品进行真空冷冻干燥,考察搁板温度对解析干燥时间的影响。试验结果见表 5。

表 5 搁板温度对解析干燥时间影响

Tab. 5 Effect of shelf temperature on analysis drying time

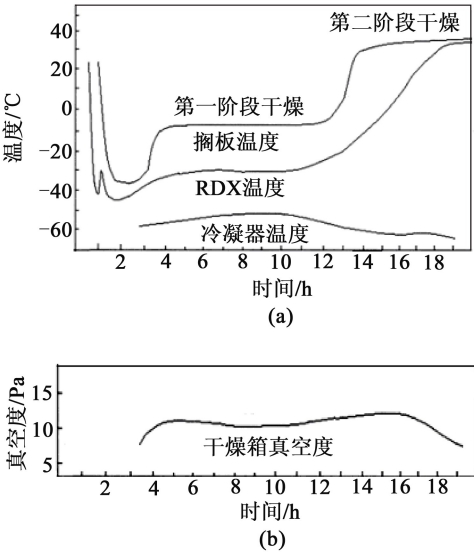
RDX 浆料 制品	搁板 温度/℃	干燥箱 真空度/Pa	解析干燥 时间/h
1 批	20	10	8
2 批	40	10	6
3 批	60	10	5

分析表 5 可知,搁板温度越高,解析干燥耗时

越少。但搁板温度不宜过高,否则,容易产生危险,因此,解析干燥过程合适温度为 40℃。当 RDX 制品温度接近搁板温度时,表明干燥过程结束。

3.1.5 RDX 冻干曲线

考察将含水质量分数 75% 的超细 RDX 浆料 2kg,进行冷冻干燥,设定合适工艺条件,将干燥箱压力(真空度)、RDX 制品温度、搁板温度、冷凝器温度随时间变化记录下来,得到 RDX 冻干曲线,见图 3。



(a) 冷凝器温度随时间的变化;
(b) 干燥箱真空度随时间的变化

图3 RDX 冷冻干燥工艺曲线

Fig. 3 Vacuum freeze-drying process curve for RDX

在该工艺条件下操作,得到 RDX 干燥制品,经近红外水分仪测定,含水质量分数 0.51%,制品无结块团聚现象,分散性好。

3.2 冷冻干燥与普通水浴干燥对 RDX 干燥效果对比

用冷冻干燥与普通水浴干燥方法分别对 2 kg 的 RDX 浆料(含水质量分数 75%)进行干燥,冷冻干燥过程在温度≤40℃下进行,干燥时间 19 h,得 RDX 干燥样品,其含水质量分数 0.51%,其外形照片见图 4,样品显微镜照片见图 6;普通水浴干燥过程在 60℃以下进行,干燥时间 26 h,得到 RDX 干燥样品(含水质量分数 0.53%),其外形照片见图 5,样品显微镜照片见图 7。

从图 4 和图 6 可看出,经冷冻干燥后的 RDX 制品疏松多孔、无明显结块现象、分散性好;而从图 5 和图 7 可看出,经普通水浴干燥后的 RDX 制品结块严重、团聚厉害、分散性很差。

4 结论

本文采用真空冷冻干燥方法对超细 RDX 浆料

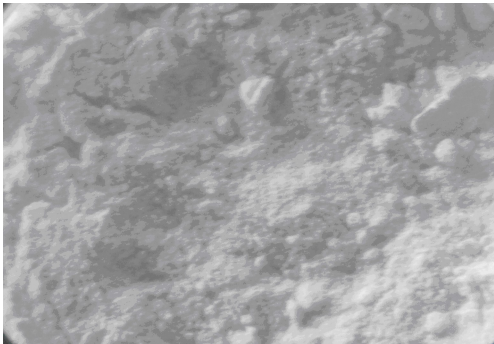


图4 冷冻干燥方法制得 RDX 制品照片

Fig. 4 Photograph of RDX after vacuum freeze-drying

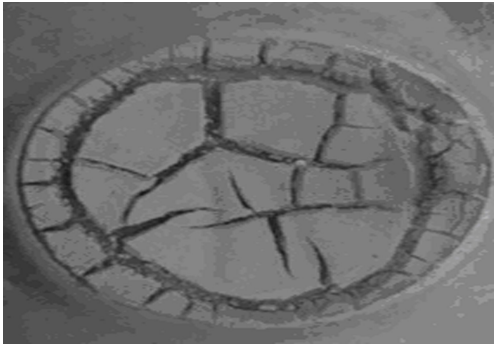


图5 普通水浴干燥方法制得 RDX 制品照片

Fig. 5 Photograph of RDX after water bath drying

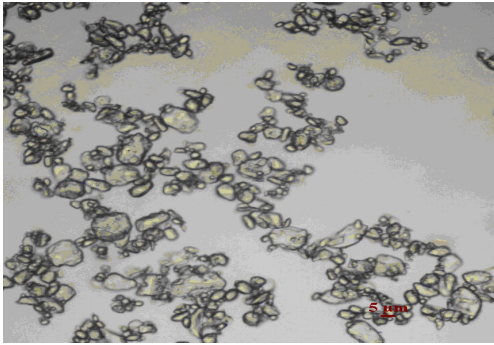


图6 冷冻干燥后 RDX 制品的显微镜照片(放大 400 倍)

Fig. 6 Microscopic photograph of RDX after vacuum freeze-drying (magnification of 400)

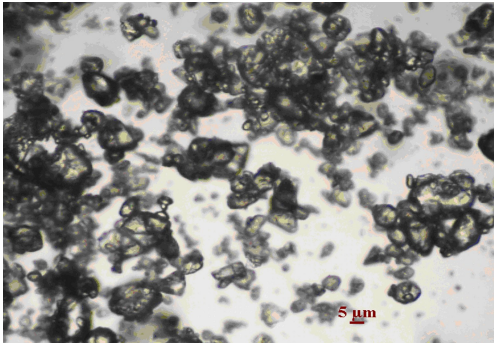


图7 普通水浴干燥后 RDX 制品的显微镜照片(放大 400 倍)

Fig. 7 Microscopic photograph of RDX after water bath drying (magnification of 400)

制品进行了干燥处理,经实验研究,得出如下结论:

1)超细 RDX 冷冻干燥过程温度控制在 40℃ 以下,确保了干燥过程安全。

2)通过实验,研究了 RDX 冷冻干燥的工艺条件,获得了 RDX 冷冻干燥工艺曲线。冷冻干燥过程合适条件:RDX 制品厚度 $\leq 3\text{mm}$,预冻温度 -40°C 左右,预冻时间 2h,冷凝器温度 -60°C 左右,干燥箱内的压力(真空度)10Pa 左右,升华干燥温度 -10°C ,解析干燥温度 40°C ,干燥过程总时间 19h。

3)经冷冻干燥后的超细 RDX 制品含水质量分数 0.51%,疏松多孔、无明显结块、分散性好,不会像普通水浴干燥后的 RDX 制品那样,出现严重结块团聚的现象。

参 考 文 献

- [1] 刘桂涛,吕春绪,曲虹霞.超细 RDX 爆速和作功能力的研究与测试[J].爆破器材,2003,32(3):1-3.
Liu Guitao, Lv Chunxu, Qu Hongxia. Study and test on detonation velocity and power of superfine RDX[J]. Explosive Materials, 2003, 32(3): 1-3.
- [2] 蒋皎皎.超细黑索今的制备研究[D].南京:南京理工大学,2012.
Jiang Jiaojiao. Study on preparation of superfine RDX [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [3] 冯拉俊,刘毅辉,雷阿利.纳米颗粒团聚的控制[J].微纳电子技术,2003,8(7):536-539,542.
Feng lajun, Liu Yihui, Lei Ali. The controlling of nanoparticle agglomerates[J]. Micronanoelectronic Technology, 2003, 8(7): 536-539, 542.
- [4] 邓国栋,刘宏英.黑索今超细化技术研究[J].爆破器材,2009,38(3):31-34,37.

- Deng Guodong, Liu Hongying. Study on technology of making the superfine powder of RDX by grinding[J]. Explosive Materials, 2009, 38(3): 31-34, 37.
- [5] 江水泉,张海东,刘木华.真空冷冻干燥技术在三七加工中的应用[J].粮食与食品工业,2003(1):36-38.
Jiang Shuiquan, Zhang Haidong, Liu Muhua. Freeze drying technology and its use on the pseudo-ginseng processing[J]. Cereal and Food Industry, 2003(1): 36-38.
- [6] 李凤生,等.超细粉体技术[M].北京:国防工业出版社,1999.
- [7] 潘永康.现代干燥技术[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [8] 张么玄,张秋杰,胡秀娟,等. RDX 干燥过程影响因素的综合分析[J].爆破器材,2011,40(5):15-17,21.
Zhang Yaoyuan, Zhang Qiujie, Hu Xiujuan, et al. Optimization of drying technological conditions of RDX[J]. Explosive Materials, 2011, 40(5): 15-17, 21.
- [9] 张红武,杨毅,王晓东,等.水分在线检测仪在黑索今连续干燥工艺中的应用研究[J].杭州化工,2012,42(1):37-39.
- [10] 曹筑荣,贺丽清,梁铃.冷冻干燥技术用于生物制药的研究进展[J].长江大学学报:自然科学版,农学卷,2010,7(2):76-78
- [11] Liapis A I, Bruttini R. A mathematical model for the spray freeze drying process: The drying of frozen particles in trays and in vials on trays [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009, 52(1-2): 100-111.
- [12] 王洁,黄传伟,安源,等.真空冷冻干燥的工艺流程[J].医疗卫生装备,2012,33(9):90-93.
Wang Jie, Huang Chuanwei, An Yuan, et al. Process of vacuum freeze - drying [J]. Chinese Medical Equipment Journal, 2012, 33(9): 90-93.

Study on Vacuum Freeze-drying Technology for the Superfine RDX Powder

DENG Guodong^①, LIU Hongying^①, NIU Jianlin^②, LI Qiang^②

①National Special Superfine Powder Engineering Research Centre, Nanjing University of Science and Technology
(Jiangsu Nanjing, 210094)

②Shanxi North Xing'an Chemical Industry Co. Ltd (Shanxi Taiyuan, 030008)

[ABSTRACT] In order to prevent the superfine RDX powders from agglomeration after drying and to ensure the safety of the drying process, the vacuum freeze drying method was adopted for the drying of the superfine RDX slurry. The operation principles of vacuum freeze-drying machine were expounded in detail. The influence factors for the RDX drying efficiency was studied through the vacuum freeze drying experiment of the superfine RDX and corresponding RDX vacuum freeze-drying process curve was obtained. The suitable RDX vacuum freeze-drying conditions were determined as RDX product thickness $\leq 3\text{mm}$, the pre-freezing temperature of -40°C , the pre-freezing time of 2h, the condenser temperature of -60°C , the pressure(vacuum) of dryer of 10Pa, the sublimation process temperature of -10°C , the parsing process temperature of 40°C , and total drying time of 19h. The experiment results showed that under suitable process conditions, the RDX vacuum freeze-drying process was safely and stably controlled. The vacuum freeze-dried superfine RDX powder having a moisture content of $\leq 0.51\%$ and no agglomeration is porous and easy to be dispersed.

[KEY WORDS] RDX superfine powder, vacuum freeze-drying, sublimation, dispersion, safety