

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.06.003

黑索今制备过滤过程中的特性与安全性^{*}

张 燕^① 李婷婷^① 张振中^② 李 明^② 张路遥^② 谢 强^① 陈厚和^①

① 南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

② 银光化学工业集团有限公司(甘肃白银,730900)

[摘 要] 为分析黑索今(RDX)制备过滤工艺中的特性和安全性,以一定固含量的 RDX-水悬浮液为物料,模拟 RDX 生产的过滤过程,通过测试 RDX 静态恒定压差下的过滤时间所对应的滤液流量,得到了不同操作条件下的过滤常数 K 和滤饼压缩性指数 s ,并讨论了过滤条件对过滤特性的影响。结果表明,过滤常数 K 值随介质厚度的减小、过滤压力和介质孔径的增大而增大,RDX 滤饼属中、轻度压缩材料。结合 RDX 静态和动态过滤过程中滤饼含湿量变化规律,对过滤过程的安全性进行了分析,结果表明,过滤工序的操作安全性明显高于干燥工序。

[关键词] RDX;过滤常数;含湿量;安全性

[分类号] TQ560.6

引言

黑索今(RDX)作为优良的高能炸药,被广泛应用于武器装备和矿山开采、石油勘探等国民经济领域^[1-2]。RDX 的生产过程主要包括合成、氧化结晶、洗涤驱酸、过滤、干燥和包装等工艺^[3]。过滤操作是 RDX 炸药生产的主要工序之一,该过程得到的滤饼含湿量将直接影响后续干燥工艺的能耗、生产能力和产品质量的稳定性^[4-6]。过滤操作非常复杂,牵涉许多不确定因素(如物料的颗粒大小、形状、尺寸分布状况等),而这些因素很难用定量的参数或准确的数学模型来描述^[7-8],因此,试验仍是目前研究 RDX 过滤性能的重要手段。同时,由于在过滤操作过程中 RDX 的药量大,而 RDX 在外界撞击、摩擦等机械和热的作用下容易发生分解爆炸,所以,RDX 过滤工序的安全,也是企业在工艺与设备设计、生产过程中始终高度重视的问题。

为分析 RDX 的过滤特性和安全性,以 RDX-水悬浮液为过滤原料,模拟 RDX 的生产过滤过程,研究了恒定压差下 RDX 的静态和动态分离规律,并结合 RDX 过滤特性,对该过程的安全性进行分析。

1 过滤试验与机械感度测试

1.1 过滤试验

恒定压差下的静态试验:过滤装置如图 1 所示;分离介质分别为 S_0 (平均值 0.05 mm)、 $2S_0$ 、 $3S_0$ 厚度的微孔滤纸, $3S_0$ 厚度的 400 目、500 目网状滤布,最大透过粒径分别为 38、25 μm 。

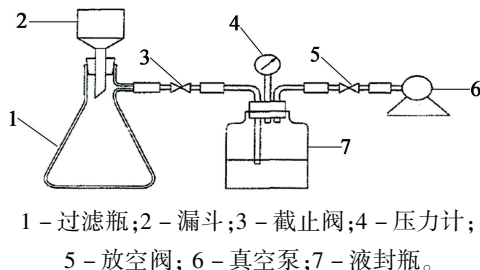


图 1 静态试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of static experimental apparatus

恒定压差下的动态试验:过滤装置为与杭州科力化工设备有限公司共同设计的圆盘式连续恒压过滤机,滤饼平均厚度为 10.3 mm,过滤能力为 1.43 kg/min,分离介质为 $3S_0$ 厚度的 500 目滤布。

物料:RDX-水悬浮液的固含量采用与工业生产一致的固定值,悬浮液颗粒 d_{50} 为 67.4 μm ,悬浮液黏度为 0.03 Pa·s。

过滤过程:在相应过滤条件下,记录不同时间 t 所对应的滤液体积 V ;过滤结束,取一定质量的滤饼放入真空烘箱中干燥 4 h 左右,直至质量不再发生变化,计算滤饼的含湿量 X_s 。

1.2 机械感度的测试

撞击感度:依据 GJB772A—1997 标准中 601.1 方法,在 HGZ-1 型撞击感度仪上测试撞击感度爆炸百分数。测试条件:落锤质量 (10 ± 1) kg,落高 25 cm,药量 (50.0 ± 2.0) mg,每组 25 发。

* 收稿日期:2016-01-15

作者简介:张燕(1990-),女,硕士,主要从事黑索今生产工艺研究。E-mail:1219154453@qq.com

通信作者:陈厚和(1961-),男,教授,主要从事含能材料等方面的研究。E-mail:chhh42792@sina.cn

摩擦感度:按 GJB772A—1997 中 602.1 试验方法,用 MGY-1 型摩擦感度仪测试摩擦感度爆炸百分数。测试条件:落锤质量 1.5 kg,药量 (30.0 ± 1.0) mg,表压 4.9 MPa,摆角 96° ,每组 25 发^[9]。

2 RDX 过滤特性分析

2.1 不同过滤条件下的过滤过程

令过滤压差 $\Delta p = 0 \sim 0.05$ MPa,模拟生产过程中 RDX-水悬浮液进行静态液固分离试验,测得过滤时间 t 与对应的滤液体积 V ,见图 2。

图 2 比较直观地反映了固液分离过程中过滤条件对过滤流量的影响。当以 S_0 厚度的微孔滤纸作为分离介质时,要得到 150 mL 的滤液,在 0.05、0.03、0.01 MPa 恒定过滤压差下分别需时 120、150、170 s 左右。而 Δp 为 0 MPa,即常压过滤时,所需时间要超过 1 h;可见随着 Δp 的增大,处理一定料液的时间大大缩短,甚至达一半以上。当 Δp 为 0.01 MPa 时,要得到 150 mL 的滤液,分离介质为 S_0 、 $2S_0$ 、 $3S_0$ 厚度的微孔滤纸所需时间分别为 170、284、307 s,这表明,当分离介质孔径一致,增加分离介质厚度,过滤时间大幅延长;而以 $3S_0$ 厚度的微孔滤纸、400 目和 500 目网状滤布作为分离介质时,分别需时 307、114 s 和 118 s,表明当分离介质厚度一定,增大分离介质孔径可缩短过滤时间。

2.2 过滤常数的计算

典型的恒压过滤方程式如下^[10]:

$$(V + V_e)^2 = KA^2(t + t_e) \quad (1)$$

式中: V 为滤液体积, m^3 ; t 为过滤时间, s ; V_e 为分离介质的当量滤液体积, m^3 ; t_e 为得到 V_e 所需的过滤时间, s ; K 为由物料特性及 Δp 所决定的常数, m^2/s 。

令 $q = V/A$, $q_e = V_e/A$, 运用非线性拟合方法^[11-12],当选择的模型为 $a + bx + cx^2$,并设置条件 $a, b, c > 0$ 时,可将式(1)展开成二次多项式:

$$t = \frac{1}{K}q^2 + \frac{2}{K}qq_e + \frac{1}{K}q_e^2 - t_e \quad (2)$$

基于图 2 试验数据,通过拟合,可得到对应二次方程的各项系数,由 $K = 1/c$, $q_e = b/2c$,可计算过滤常数 K 和 q_e 值,其结果汇总于表 1。

2.3 分离介质对 RDX 过滤特性的影响

由表 1 可知,对恒压过滤来说,增加分离介质厚度或减小分离介质的孔径, K 值减小;代表过滤阻力的 $1/K$,随着微孔滤纸的厚度的增加、网状滤布孔径的减小而增大,增大的幅度随 Δp 的增大而增大。原因在于过滤初始阶段, Δp 和物料流速较大,在未形成滤饼之前,料浆中的固体小颗粒会进入分离介质孔隙中,若把介质视作许多弯曲的通道,增加微孔滤纸厚度意味着通道加长,弯曲度增大,而减小介质

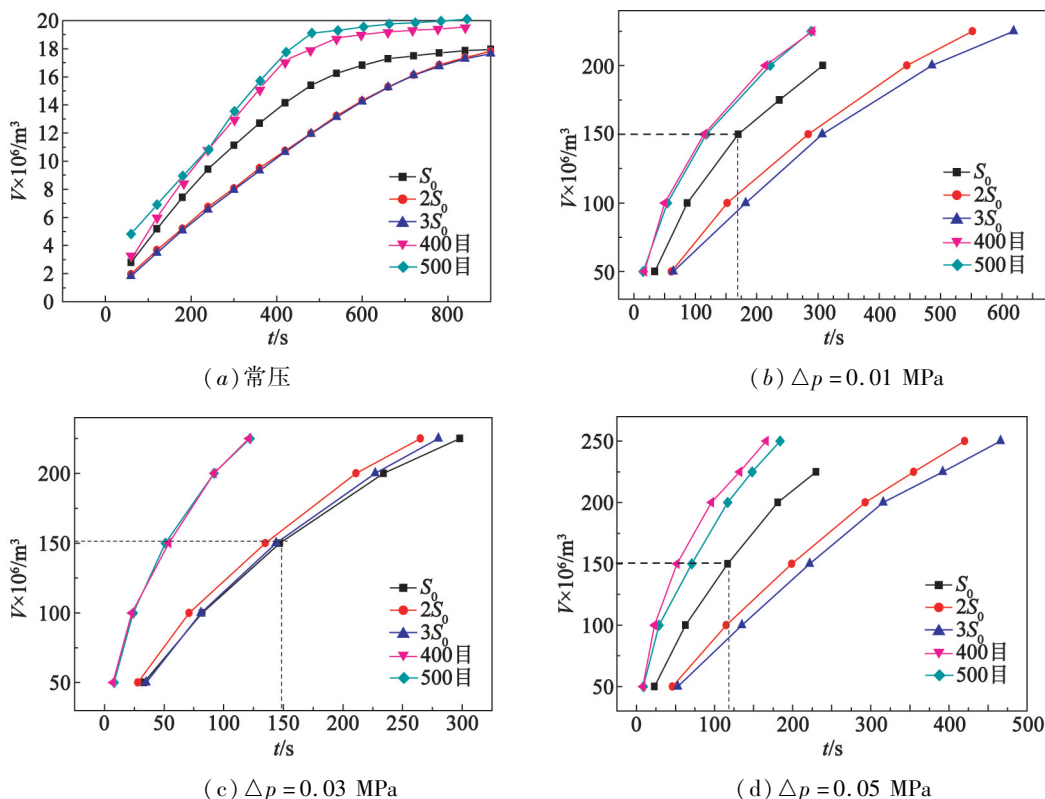


图 2 不同过滤条件下 RDX-水悬浮液滤液体积与时间的关系

Fig. 2 Relationship between filtering volumes of RDX suspension and time under different filter conditions

表 1 不同过滤条件下 RDX-水悬浮液的过滤常数

Tab. 1 Filter constant of RDX suspension under different filter conditions

Δp /MPa	分离 介质	非线性拟合系数		过滤常数		相关系数 R^2
		b	c	$K \times 10^5 / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$q_e / (\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2})$	
0.05	S_0	197. 41	42 600	2. 350	0. 002 3	0. 999 2
	$2S_0$	1 048. 60	47 783	2. 090	0. 011 0	0. 999 8
	$3S_0$	835. 53	53 517	1. 870	0. 007 8	0. 998 7
	400 目	$8. 27 \times 10^{-5}$	18 756	5. 330	$2. 20 \times 10^{-9}$	0. 998 6
	500 目	$2. 49 \times 10^{-5}$	21 444	4. 660	$5. 80 \times 10^{-10}$	0. 999 3
0.03	S_0	1 041. 10	57 544	1. 740	0. 009 0	0. 999 1
	$2S_0$	1 060. 60	59 906	1. 670	0. 008 9	0. 999 7
	$3S_0$	639. 40	70 933	1. 410	0. 004 5	0. 999 9
	400 目	$7. 55 \times 10^{-5}$	34 734	2. 880	$1. 10 \times 10^{-9}$	0. 997 9
	500 目	$1. 06 \times 10^{-4}$	34 774	2. 880	$1. 50 \times 10^{-9}$	0. 999 9
0.01	S_0	1. 00	107 802	0. 928	$4. 60 \times 10^{-6}$	0. 999 1
	$2S_0$	2 460. 00	115 488	0. 866	0. 011 0	0. 998 9
	$3S_0$	2 515. 80	130 608	0. 766	0. 009 6	0. 998 8
	400 目	$9. 25 \times 10^{-5}$	82 843	1. 210	$5. 60 \times 10^{-10}$	0. 999 3
	500 目	$3. 31 \times 10^{-6}$	81 778	1. 220	$2. 00 \times 10^{-11}$	0. 999 5
0	S_0	1. 00	$3. 37 \times 10^7$	0. 002 97	$1. 50 \times 10^{-8}$	0. 986 9
	$2S_0$	1. 00	$4. 06 \times 10^7$	0. 002 46	$1. 20 \times 10^{-8}$	0. 993 8
	$3S_0$	51 786. 00	$2. 77 \times 10^7$	0. 003 61	$9. 30 \times 10^{-4}$	0. 998 1
	400 目	$1. 45 \times 10^{-4}$	$2. 51 \times 10^7$	0. 003 98	$2. 89 \times 10^{-12}$	0. 988 8
	500 目	$1. 18 \times 10^{-4}$	$2. 53 \times 10^7$	0. 003 95	$2. 33 \times 10^{-12}$	0. 978 5

的孔径意味着通道变窄,这都使得微粒过滤时碰撞到通道的壁上脱离液流的几率增大,从而使介质阻力增大。而对常压过滤来说,分离介质对 K 的影响不明显,原因在于 Δp 为 0,分离动力主要依靠料浆自身的重力,过滤速率很小,固体微粒进入分离介质的几率较小,过滤阻力主要来自于滤饼,且此时的 K 值比 Δp 为 0.01 MPa 时至少小 300 倍。在实际情况中,考虑到过滤过程的处理量和后续干燥能耗,可选择厚度较小的 400 目滤布。

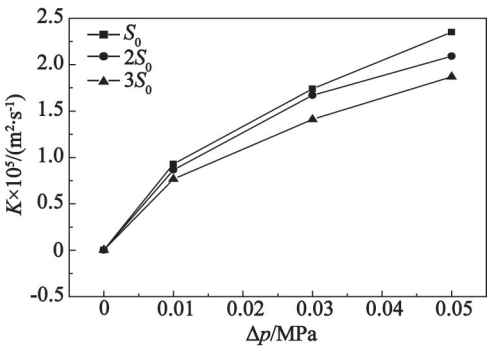
2.4 过滤压差对 RDX 过滤特性的影响

由 Δp 和 K 之间的关系(图 3)可知,常压过滤与恒压过滤相比, K 值相差 2 个数量级;随着 Δp 的增大, K 值按一定指数曲线增大,这不仅反映了 Δp 对过滤过程的影响程度,还说明 RDX 滤饼具有压缩性。图 3 中,在 S_0 、 $2S_0$ 、 $3S_0$ 的微孔滤纸下得到的 Δp - K 曲线之间平行度很高,说明介质厚度对 RDX 滤饼压缩性影响不大;相同厚度的 400 目、500 目网状滤布下得到的 Δp - K 曲线之间平行度较差,说明介质孔径对 RDX 滤饼的压缩性影响较大。

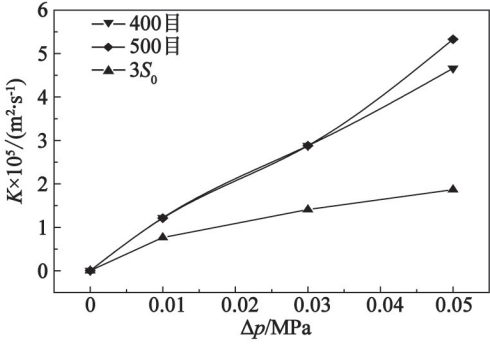
图 3 中的规律可由反映 RDX 滤饼特性的压缩性指数 s 来验证,求算方程(C 为常数)如下^[13]:

$$\ln K = (1 - s) \ln \Delta p + C。$$
 (3)

将表 1 中 K 和 Δp 值取对数,依据式(3)可求得



(a) 不同介质厚度



(b) 不同介质孔径

图 3 K 与 Δp 的关系

Fig. 3 Relationship between K and Δp on the filtering constant K

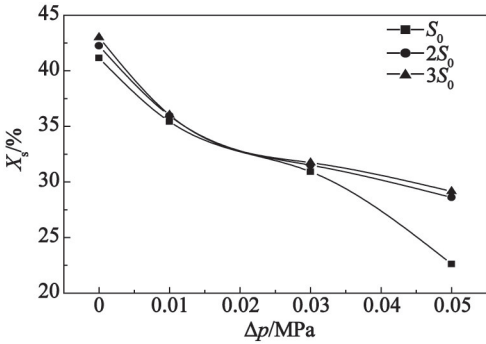
在 S_0 、 $2S_0$ 、 $3S_0$ 厚度的微孔滤纸下滤饼所对应的 s 分

别为 0.57、0.55、0.55, s 基本不变, 滤饼属中度可压缩材料; 400 目、500 目网状滤布下得到的 s 分别为 0.17、0.11, s 有较大变化, 滤饼属轻微可压缩材料; 试验结果符合上述规律。结合模拟试验所得到 $V-t$ 曲线(图 2)可知, RDX 属于中、轻度可压缩性材料, 在一定 Δp 范围内, 增大压力, 对过滤是有利的, 但当压力超过一定值, 可能会导致滤饼结构坍塌、重组, 实际生产过程中不宜采用较高的过滤压差。

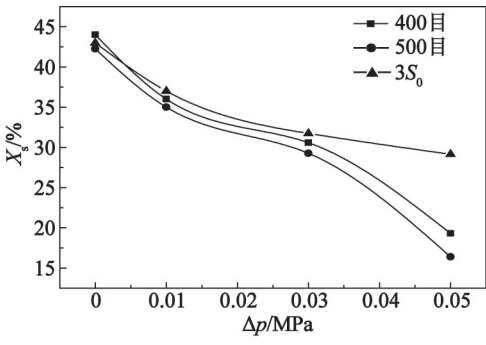
3 安全性分析

3.1 滤饼的含湿量

RDX-水悬浮液过滤分离时, 滤饼的含湿量 X_s 与过滤条件密切相关。由图 4 可知, X_s 受 Δp 的影响较大, 随其增加而大幅度减小。分离介质为 S_0 微孔滤纸, Δp 由 0 增至 0.05 MPa 时, X_s 由 41.21% 降到了 22.61%, 降低了 45.13%, 而当分离介质为 400 目网状滤布时, X_s 则降低了 80.00%。



(a) 不同介质厚度



(b) 不同介质孔径

图 4 不同过滤条件下 X_s 与 Δp 的关系
Fig. 4 Relationship between X_s and Δp under different filter conditions

对于相同孔径的分离介质, 当 Δp 不大时, 采用 S_0 、 $2S_0$ 、 $3S_0$ 厚度的微孔滤纸所得到的 RDX 滤饼的 X_s 变化不明显; 而当 Δp 增加至 0.03 MPa 及以上时, X_s 随分离介质厚度的增加而明显增大。对于相同厚度的分离介质, 采用微孔滤纸、400 目和 500 目网状滤布过滤时, X_s 随介质孔径的减小而增大。

对于工业 RDX-水悬浮液的动态恒定压差过滤

来说, 在圆盘式连续恒压过滤机上进行的连续过滤试验, 结果也表明, 在 0.01 MPa 至 0.05 MPa 过滤压差下, 其滤饼的含湿量也随过滤压差的增大而显著降低(图 5), 最低可降到 6% 左右。

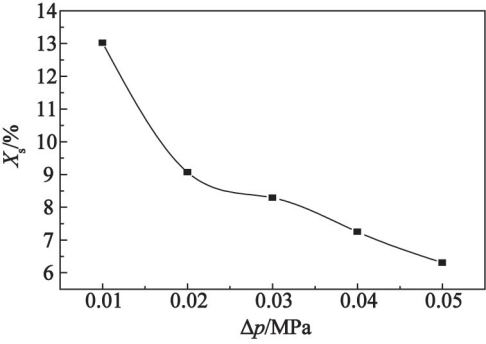


图 5 实际生产中 X_s 与 Δp 的关系
Fig. 5 Relationship between X_s and Δp in continuous filtering process

3.2 含湿量对 RDX 机械感度的影响

表 2 是 RDX 的机械感度。由表 2 可知, 含水 RDX 的感度均低于工业 RDX (X_s 不大于 0.1%) 的感度; X_s 越高, RDX 机械感度越低, 安全性越高, 在受到外界作用下发生燃烧爆炸的危险性就越低。尽管 RDX-水悬浮液的过滤分离中, 固体 RDX 所处的环境中含湿量逐渐减少, 但试验表明, 恒定压差过滤后, RDX 滤饼的最小含湿量, 静态分离为 15% 以上(图 4), 连续动态分离为 6% 以上(图 6), 相对应的撞击爆炸概率小于 40%、摩擦爆炸概率小于 28%。相比 RDX 干燥过程的含湿量逐步减少到不足 0.1%, RDX 生产过程中过滤工序的操作安全性明显高于干燥工序。按照火炸药有关安全生产的相关规定, 在制订 RDX-水悬浮液的过滤工艺、设备的设计以及相关安全操作规范时, 可以依据比其干燥工序略低的安全等级, 以节省投资、增加生产效能。

表 2 RDX 机械感度测试结果

Tab. 2 Test results of mechanical sensitivity of RDX

含湿量	撞击感度		摩擦感度	
	爆炸百分数	95%置信区间	爆炸百分数	95%置信区间
0	76	(0.59, 0.93)	60	(0.41, 0.79)
2	68	(0.50, 0.86)	48	(0.28, 0.68)
4	56	(0.37, 0.75)	40	(0.21, 0.59)
6	40	(0.21, 0.59)	28	(0.10, 0.46)
8	32	(0.14, 0.50)	24	(0.04, 0.36)
10	16	(0.02, 0.30)	4	(0, 0.12)

4 结论

1) 反映 RDX 过滤特性的过滤常数 K 值随过滤

压力和分离介质孔径的增加以及介质厚度的减少而增大;过滤压差为 0.01 ~ 0.05 MPa 时,RDX 滤饼属中、轻度压缩材料,实际生产中过滤压差选择不易过大,分离介质可选择厚度较小、孔径适中的滤布。

2)RDX 滤饼含湿量随过滤条件的改变呈一定的变化规律,静态、动态过滤含湿量分别大于 15% 和 6%,对应的撞击爆炸概率小于 40%、摩擦爆炸概率小于 28%,相对干燥过程 0.1% 的含湿量,RDX 生产过程中过滤工序的安全性明显高于干燥工序。

参 考 文 献

- [1] 陈文靖,叶志文. RDX 的合成工艺研究进展[J]. 爆破器材,2012,41(2):11-15.
CHEN W J, YE Z W. Progress on synthesis technology of RDX[J]. Explosive Materials, 2012, 41(2):11-15.
- [2] 混合炸药编写组. 猛炸药的化学与工艺学:下册[M]. 北京:国防工业出版社,1983:25-27
- [3] 舒银光. 黑索今[M]. 北京:国防工业出版社,1974.
- [4] ZHANG Y X, CHEN H H. Simple modelling of static drying of RDX[J]. Scientific Journal of Frontier Chemical Development, 2013, 3(1):13-24.
- [5] 张玄玄,陈厚和,胡永胜,等. RDX 的连续干燥特性研究[J]. 火炸药学报,2014,37(4):45-49.
ZHANG Y X, CHEN H H, HU Y S, et al. Research on the continuous drying characteristics of RDX[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2014, 37(4):45-49.
- [6] ZHANG Y X, CHEN H H, CHEN T. Drying kinetics of RDX under atmospheric pressure and vacuum condition [J]. Energy Conversion and Management, 2014, 80:266-275.
- [7] 申在权,宋官武,鲁淑群,等. 物料性质、分离方法与操作条件的讨论;第一部分 一段加压过滤操作条件的确

定[J]. 过滤与分离,2000,10(2):4-7.

SHEN Z Q, SONG G W, LU S Q, et al. Discussion on property, separating method and operating condition of the feed-part I: determination of operating conditions for first-stage pressure filtration [J]. Filter & Separator, 2000, 10(2):4-7.

- [8] 冯亮杰,郑三龙,陈冰冰,等. 医药中间体过滤性能试验研究[J]. 浙江工业大学学报,2005,33(5):596-598.
FENG L J, ZHENG S L, CHEN B B, et al. The test study on filtrating capability about pharmaceutical intermediate products[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2005, 33(5):596-598.
- [9] 张玄玄. 黑索金(今)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 & Technology, 2014.
- [10] 钟秦,陈迁乔,王娟,等. 化工原理[M]. 2 版. 北京:国防工业出版社,2009:133-134.
- [11] 唐正姣,欧阳貽德,陈中,等. 恒压过滤实验数据处理的探讨[J]. 化学工程师,2004,105(6):21-22.
TANG Z J, OUYANG Y D, CHEN Z, et al. Discussion on data processing of constant- pressure filtration experiment[J]. Chemical Engineer, 2004, 105(6):21-22.
- [12] 王洪泰,李占勇. MATHEMATICA 在过滤试验数据处理中的应用[J]. 过滤与分离,2005,15(3):27-29.
WANG H T, LI Z Y. The application of MATHEMATICA to data analysis of filtration experiments[J]. Journal of Filtration & Separation, 2005, 15(3):27-29.
- [13] 朱金璇. 恒压过滤常数测定及影响因素分析[J]. 山东化工,2011,40(12):43-47.

Characteristics and Safety of RDX in Filtering Process in RDX Preparation

ZHANG Yan^①, LI Tingting^①, ZHANG Zhenzhong^①, LI Ming^②, ZHANG Luyao^②, XIE Qiang^①, CHEN Houhe^①

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

② Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd. (Gansu Baiyin, 730900)

[ABSTRACT] In order to analyze the characteristics and safety of RDX in filtering process in preparation, ascertain amount of solid RDX-aqueous suspension was used as the material to simulate filter operation in RDX production process under different filtering conditions. The data of RDX filter time and corresponding filtrate volume under static constant pressure difference were measured, and filter constant K and cake compressibility index s under different operating conditions were obtained. Influence of operating conditions on the filtration properties was also discussed. Results show that K increases with the increasing of filter pressure and separating medium aperture, and the decrease of medium thickness. RDX filter cake is a moderately or mild compressed material. Combined with variation of moisture contents of RDX filter cake in static and dynamic processes, safety of the filtering was analyzed. Results show that safety in filtering process is obviously higher than that in dry process in RDX production.

[KEYWORDS] RDX; filtering constant; moisture content; security