

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.01.010

# RDX/Al/AP/HTPB 炸药回收过程中 AP 提取工艺的响应面法优化<sup>\*</sup>

石腾飞<sup>①</sup> 陈明华<sup>②</sup> 葛 强<sup>②</sup> 王韶光<sup>②</sup>  
①陆军工程大学(河北石家庄,050003)  
②军械技术研究所(河北石家庄,050000)

[摘 要] 为了回收 RDX/Al/AP/HTPB 炸药中的高氯酸铵 (AP),通过 Design Expert 8.0 软件进行了响应面实验设计,得出了该工艺的提取率模型,研究了提取时间、超声功率、表面活性剂质量分数等因素对 AP 提取过程的影响。分析数据得出 AP 提取工艺的最佳参数,并对其进行了实验验证。结果表明,二次回归模型的拟合方程为: $Y = 89.82 + 3.10A + 2.65B + 0.33C - 0.25AB - 0.45AC - 0.15BC - 0.06A^2 - 1.31B^2 - 0.26C^2$ 。各因素对提取率的影响程度由大到小为:提取时间、超声功率、表面活性剂质量分数。优化的工艺参数为:提取时间 44 min,超声功率 960 W,表面活性剂质量分数 1.7%,此时 AP 的提取率达 90% 以上。

[关键词] 炸药;高氯酸铵;提取率;响应面法

[分类号] TQ560; TJ55

## Optimization of AP Extraction Process by Response Surface Method in Recovery of the RDX/Al/AP/HTPB Explosive

SHI Tengfei<sup>①</sup>, CHEN Minghua<sup>②</sup>, GE Qiang<sup>②</sup>, WANG Shaoguang<sup>②</sup>  
① PLA Army Engineering University (Hebei Shijiazhuang, 050003)  
② Ordnance Technology Research Institute (Hebei Shijiazhuang, 050000)

[ABSTRACT] In order to recycle ammonium perchlorate (AP) from the RDX/Al/AP/HTPB explosive, software Design Expert 8.0 was used to design response surface test. Recovery ratio model was fitted. Influence of various factors, such as leaching time, ultrasonic power and surfactant mass fraction, on extraction of AP were also analyzed. Optimum parameters of AP extraction process were obtained by data analysis. Quadratic fitting model is  $Y = 89.82 + 3.1A + 2.65B + 0.33C - 0.25AB - 0.45AC - 0.15BC - 0.06A^2 - 1.31B^2 - 0.26C^2$ . Significance of each factor on extraction rate in order is leaching time, ultrasonic power, surfactant mass fraction. Optimization of process conditions are leaching time 44 min, ultrasonic power 960 W, and surfactant mass fraction 1.7%. Extraction rate of AP is above 90%.

[KEYWORDS] explosive; ammonium perchlorate (AP); extraction rate; response surface method (RSM)

## 引言

高氯酸铵 (AP) 是 RDX/Al/AP/HTPB 炸药的一种主要组分。随着该类炸药逐渐进入报废期,研究 AP 分离回收的方法有着重要意义。国内外对固体含能材料中 AP 的分离提取方法主要采用溶剂法<sup>[1-2]</sup>,利用溶解特性从固体含能材料中浸取出需要回收的组分。溶剂法至今仍是含能材料的主要回收

方法<sup>[3-4]</sup>。陈亚芳等<sup>[5]</sup>以甲苯、丙酮作为溶剂回收了废旧梯黑铝中的 RDX;荆昌伦等<sup>[6-7]</sup>通过在水溶剂中加入表面活性剂去除了钝化 RDX 中的钝感剂;王军等<sup>[8]</sup>研究了水溶剂浸取复合推进剂中 AP 的动力学过程。

RDX/Al/AP/HTPB 炸药中 AP 的提取是受多种实验因素影响的复杂过程。如何找出合适的工艺条件显得尤为重要。

响应面是用于开发、改进和优化的数学和统计

<sup>\*</sup> 收稿日期:2017-08-26  
作者简介:石腾飞(1993-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的分离回收工作。E-mail:1724607911@qq.com

方法<sup>[9]</sup>,弥补了正交实验和均匀实验不能对实验因素全面优化的不足<sup>[10]</sup>,现已广泛应用于各行各业<sup>[11-12]</sup>。该方法具有实验样本少、周期短、精度高、可以研究各因素交互作用的优势<sup>[13]</sup>,利用此方法可以对复杂的实验因素建立精确的预测模型<sup>[14]</sup>。

本文中,通过 Design Expert 8.0 软件进行响应面实验设计和数据分析,采用响应面法进行 RDX/Al/AP/HTPB 炸药中 AP 提取工艺的优化,拟合出该工艺的 AP 提取率模型,并分析了各因素对提取过程的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试样:RDX/Al/AP/HTPB 炸药,主要成分为 RDX(质量分数 30%~40%)、AP(质量分数 10%~15%)和铝粉(质量分数 30%~40%)。

试剂:表面活性剂四丁基溴化铵,天津市福晨化学试剂厂。

仪器:维斯特 1024S 标准单槽超声波清洗机,青岛维斯特科技有限公司;石英研磨皿,PE 公司。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 样品准备

采用石英研磨皿将 RDX/Al/AP/HTPB 炸药研磨成粒度均匀的细小颗粒状态。

#### 1.2.2 实验步骤

称取(10.0±0.1)g 的试样,置于石英研磨皿中,加定量水研磨后置于锥形瓶中,加入水和表面活性剂后,将锥形瓶置于超声恒温水浴槽中作用一段时间,抽滤,用注射器抽取 2.0 mL 滤液进行 AP 含量测试。溶液中 AP 的含量参照 GJB 617A—2003 中的甲醛法测试得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 响应面实验设计

为了探究提取时间、超声功率、表面活性剂质量分数对 AP 提取率的影响,使用 Design Expert 8.0 软件进行响应面分析,采用 Box-behnken 中心组合模型设计实验。因为 AP 在水中的溶解度很大,并且控温会增加能耗,选取实验温度为室温;水加入过少不利于对炸药组分的提取和抽滤,所以料液质量比选取为 1:3。

因素水平编码见表 1。实验设计方案及结果见表 2,其中,Y 代表 AP 的提取率。

表 1 响应面分析因素水平实验设计

Tab.1 Design of factors and levels in response surface analysis

因素	水平		
	-1	0	1
提取时间(A)/min	8	20	40
超声功率(B)/W	360	720	1 080
表面活性剂质量分数(C)/%	1	2	3

表 2 响应面分析方案及实验结果

Tab.2 Test plan and results of RSM

实验号	A	B	C	Y/%
1 <sup>#</sup>	-1	-1	0	83.3
2 <sup>#</sup>	1	-1	0	90.1
3 <sup>#</sup>	-1	1	0	87.3
4 <sup>#</sup>	1	1	0	93.1
5 <sup>#</sup>	-1	0	-1	85.6
6 <sup>#</sup>	1	0	-1	92.6
7 <sup>#</sup>	-1	0	1	87.3
8 <sup>#</sup>	1	0	1	92.5
9 <sup>#</sup>	0	-1	-1	84.3
10 <sup>#</sup>	0	1	-1	91.7
11 <sup>#</sup>	0	-1	1	85.1
12 <sup>#</sup>	0	1	1	91.9
13 <sup>#</sup>	0	0	0	90.1
14 <sup>#</sup>	0	0	0	89.5
15 <sup>#</sup>	0	0	0	91.1
16 <sup>#</sup>	0	0	0	89.9
17 <sup>#</sup>	0	0	0	88.5

### 2.2 统计分析

对表 2 中的数据进行统计分析,残差分析见图 1,方差分析结果见表 3,。

由图 1 得,残差均匀地分布在直线的两侧,说明模型预测值与真实值接近,拟合模型和实验结果相关度良好。

由表 3 得二次回归模型的方程为:

$$Y=89.82+3.10A+2.65B+0.33C-0.25AB-0.45AC-0.15BC-0.06A^2-1.31B^2-0.26C^2。(1)$$

表3中, $R^2=0.9338$ , $R^2_{adj}=0.8488$ 。由P值可知,二次回归模型显著( $P=0.2038$ ),失拟项不显著( $P=0.2038$ ),说明未知因素对实验的影响小,拟合结果相关度良好,此模型可以解释84.88%的效应值变化,拟合结果可以较好地反映AP提取率与提取时间、超声功率和表面活性剂质量分数的关系;因此,可以用来预测AP提取率随着各实验因素

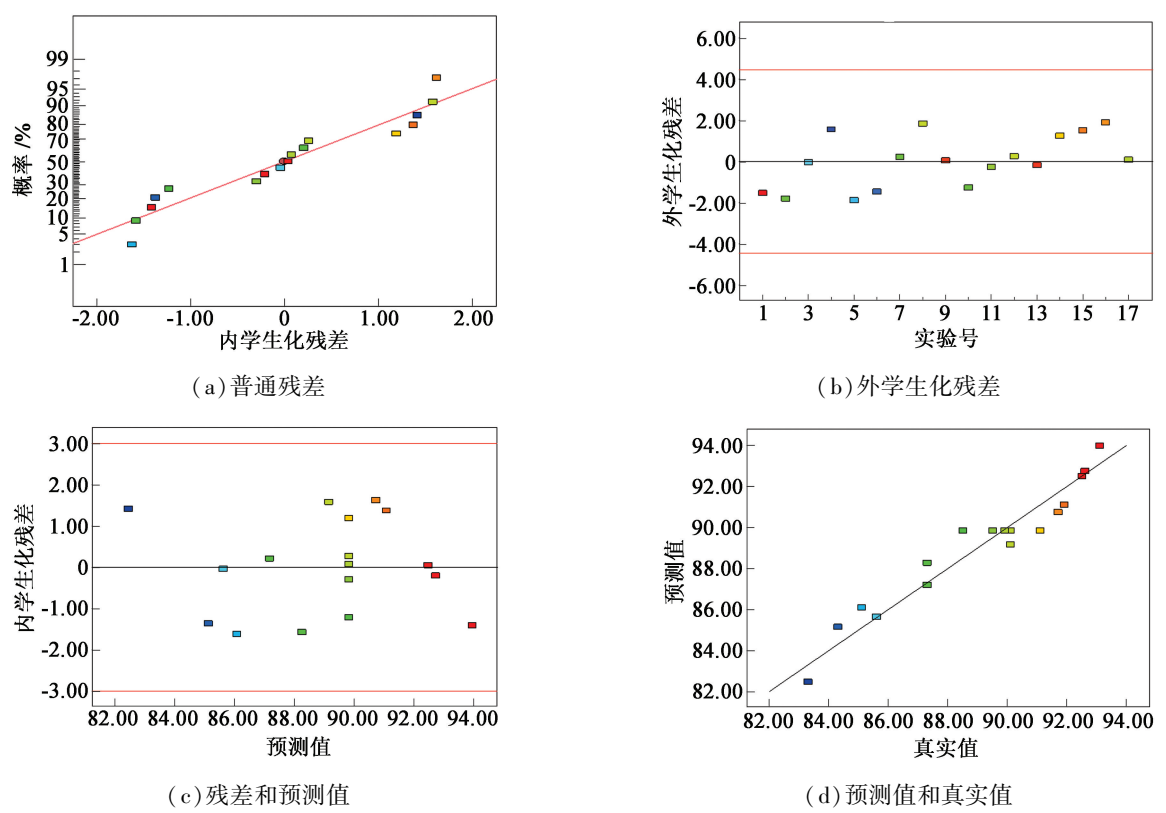


图 1 残差分析  
Fig. 1 Residual analysis

表 3 回归模型方差分析

Tab. 3 Variance analysis of the regression equation					
模型来源	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值
A	76.880	1	76.880	53.210	0.000 2
B	56.180	1	56.180	38.890	0.000 4
C	0.850	1	0.850	0.580	0.469 4
AB	0.250	1	0.250	0.170	0.689 9
AC	0.810	1	0.810	0.560	0.478 4
BC	0.090	1	0.090	0.062	0.810 1
A <sup>2</sup>	0.015	1	0.015	0.010	0.921 3
B <sup>2</sup>	7.230	1	7.230	5.000	0.060 4
C <sup>2</sup>	0.280	1	0.280	0.200	0.670 5
模型	142.830	9	15.870	10.980	0.002 3
残差	10.110	7	1.440		
失拟项	6.540	3	2.180	2.450	0.203 8
纯误差	3.570	4	0.890		
总值	152.940	16			
R <sup>2</sup>	0.933 8				
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.848 8				

变化的规律。

一次项  $A$ 、 $B$  影响显著 ( $P < 0.05$ )；二次项以及交互项影响不显著 ( $P > 0.05$ )。根据  $F$  值可以判断出各因素对高氯酸铵提取率的影响由大到小为：提取时间、超声功率、表面活性剂质量分数。

使用 Design Expert 8.0 对回归模型进行最大值求解，得最优解  $(A, B, C) = (0.87, 0.47, -0.20)$ ，进行坐标转换后得提取 AP 的优化工艺条件：提取时间 43.6 min，超声功率 958.8 W，表面活性剂质量分数为 1.71%。

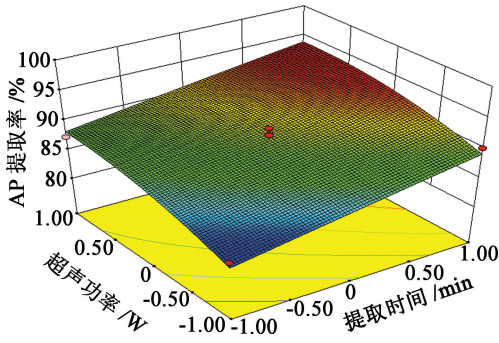
考虑到具体实施，选取实际的操作条件为提取时间 44 min，超声功率 960 W，表面活性剂质量分数为 1.7%。

### 2.3 响应面分析

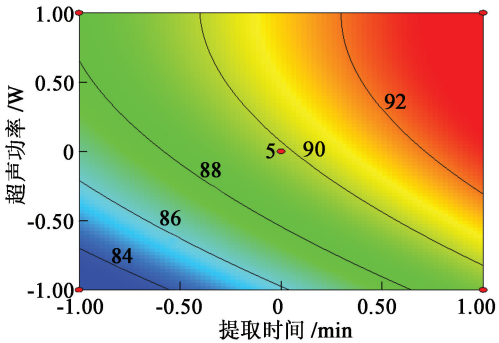
提取时间、超声功率、表面活性剂质量分数之间的交互作用对 AP 提取率的影响如图 2 ~ 图 3 所示。图 2 ~ 图 3 中，颜色由蓝变红，表示提取率由低变高；等高线形状越接近椭圆，则表示交互影响越大。

由图 2(a) 和图 3(a) 可知，提取时间和超声功率的交互作用对 AP 提取率的影响不显著，AP 提取率随着提取时间和超声功率的增加而增加，提取时间对 AP 提取率的影响大于功率。

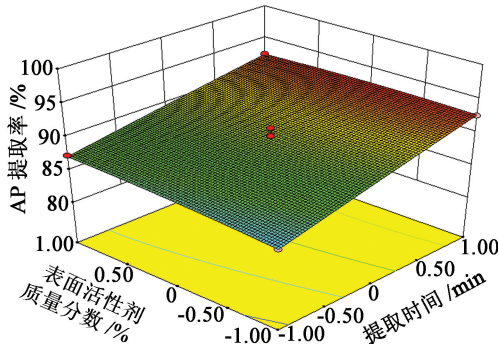
由图 2(b) 和图 3(b) 可知，提取时间和表面活



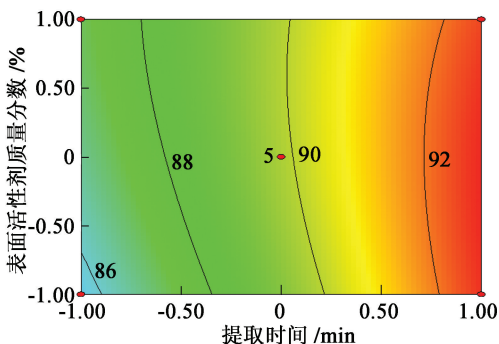
(a) 提取时间和超声功率



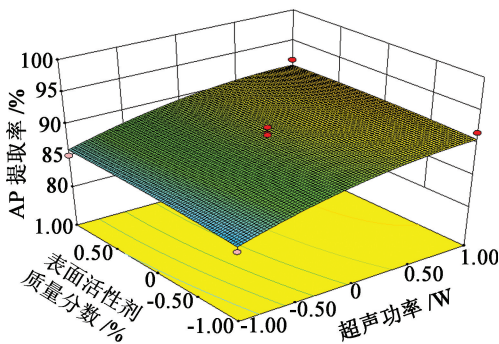
(a) 提取时间和超声功率



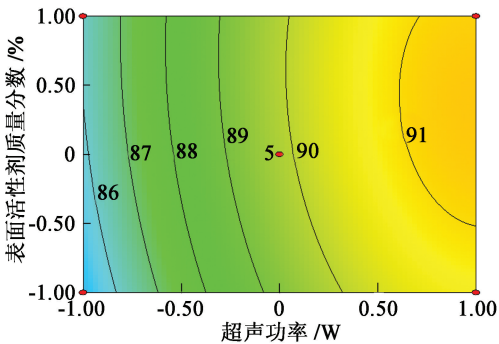
(b) 提取时间和表面活性剂质量分数



(b) 提取时间和表面活性剂质量分数



(c) 超声功率和表面活性剂质量分数



(c) 超声功率和表面活性剂质量分数

图2 各因素对 AP 提取率交互影响的响应面图  
Fig.2 Response surfaces of interactions between every two factors on AP extraction rate

图3 各因素对 AP 提取率交互影响的等高线图  
Fig.3 Contour plots of interactions between every two factors on AP extraction rate

性剂质量分数的交互作用对 AP 提取率的影响不显著,AP 提取率随着提取时间的增加而增加,表面活性剂质量分数对提取率的影响很小。

由图 2(c) 和图 3(c) 可知,超声功率和表面活性剂质量分数的交互作用对 AP 提取率的影响不显著,AP 提取率随着超声功率的增加而增加,同样反映出表面活性剂质量分数对提取率的影响很小。

2.4 优化工艺验证实验

重复实验过程,验证优化后工艺,结果见表 4。  
通过极差法中的 L 值判断实验数据与模型预测值的差异程度。

表 4 验证实验结果

Tab.4 Results of the verification experiment

编号	提取率/%	纯度/%
1 <sup>#</sup>	94.1	99.6
2 <sup>#</sup>	92.4	99.3
3 <sup>#</sup>	92.6	99.3

L 的计算值为

$$L = \frac{93.95 - 93.03}{94.1 - 92.4} = 0.54 < L_{(3,0.01)} = 0.883。$$

结果表明,实验平均值和预测模型不存在显著



差异,可以准确预测 AP 提取率。

### 3 结论

1)提取 AP 的优化工艺条件:提取时间 44 min,超声功率 960 W,表面活性剂质量分数为 1.7% ;

2)分析了各因素对 AP 提取率的影响,其影响程度由大到小为:提取时间、超声功率、表面活性剂质量分数。通过响应面及其等高线图,分析了 AP 提取率的重要影响因素及各因素的交互作用,发现各因素的交互作用均不显著;

3)采用响应面法优化 AP 提取工艺,建立了其可靠的回归模型,采用此工艺回收 AP,回收率可达 90% 以上。

### 参 考 文 献

- [1] 王军,蔺向阳,潘仁明. 废弃复合推进剂组分回收与资源化利用[J]. 材料导报, 2011, 25(12): 69-72.  
WANG J, LIN X Y, PAN R M. Recycling component and utilization of waste composite propellant[J]. Materials Review, 2011, 25(12): 69-72.
- [2] 高兴勇,巩永校,杜仕国,等. 用临界液萃取技术处理复合固体推进剂的工艺研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(1): 49-51.  
GAO X Y, GONG Y X, DU S G, et al. Process study on disposal solid composite propellant in applying critical fluid extraction technology[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2001, 24(1): 49-51.
- [3] HODUL J, DOHNÁLKOVÁ B, DROCHYTKA R. Solidification of hazardous waste with the aim of material utilization of solidification products[J]. Procedia Engineering, 2015, 108:639-646.
- [4] 李静海. 废弃导弹火工品中火炸药的处理与回收再利用探讨[J]. 国防技术基础, 2007(6): 49-52.
- [5] 陈亚芳,王保国,张景林,等. 废旧梯黑铝混合炸药中 RDX 的回收和表征[J]. 火炸药学报, 2012, 35(4): 23-25.  
CHEN Y F, WANG B G, ZHANG J L, et al. Recovery and characterization of RDX from discarded or obsolete TNT-RDX-Al explosives[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012, 35(4): 23-25.
- [6] 荆昌伦,徐复铭. 过期钝化 RDX 的再利用研究[J]. 爆破器材, 2008, 37(1): 4-5.  
JING C L, XU F M. A study on the recycling of desensitizing RDX of over shelf life[J]. Explosive Materials, 2008, 37(1): 4-5.
- [7] 荆昌伦,徐复铭,侯勇,等. 过期钝化 RDX 的水悬浮煮洗分离[J]. 火炸药学报, 2008, 31(1): 23-25.  
JING C L, XU F M, HOU Y, et al. Separation of desensitizing RDX of over shelf life with boiling wash in aqueous suspension[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31(1): 23-25.
- [8] 王军,蔺向阳,潘仁明. 从复合固体推进剂中浸取高氯酸铵的动力学过程[J]. 火炸药学报, 2011, 34(4): 70-74.  
WANG J, LIN X Y, PAN R M. Dynamic process of ammonium perchlorate leached from composite solid propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(4): 70-74.
- [9] MYERS R H, MONTGOMERY D C. Response Surface Methodology[J]. New York: Wiley and Sons, 1995.
- [10] 余小翠,刘高峰. 响应面分析法在中药提取和制备工艺中的应用[J]. 中药材, 2010, 33(10): 1651-1655.
- [11] 王永菲,王成国. 响应面法的理论与应用[J]. 中央民族大学学报(自然科学版), 2005, 14(3): 236-240.  
WANG Y F, WANG C G. The application of response surface methodology[J]. Journal of the CUN (Natural Sciences Edition), 2005, 14(3): 236-240.
- [12] MYERS R H. Response surface methodology-current status and future direction[J]. Journal of Quality Technology, 1999, 31(1):30-44.
- [13] BEZERRA M A, SANTELLI R E, OLIVEIRA E P, et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry[J]. Talanta, 2008, 76(5):965-977.
- [14] WANG C H, WEI A S, WU H, et al. Application of response surface methodology to the chemical cleaning process of ultrafiltration membrane[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(5): 651-657.