

文章编号: 1006-9941(2004)06-0326-03

改形苦味酸钾的结晶控制

王志新, 李国新, 劳允亮, 焦清介, 周宝庆
(北京理工大学爆炸灾害控制、预防国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 介绍了苦味酸钾自发结晶习性, 论述了改形苦味酸钾的结晶控制, 对影响结晶的因素分别进行了分析, 通过正交实验设计确定了优化晶形控制工艺条件。

关键词: 有机化学; 苦味酸钾; 结晶; 优化工艺

中图分类号: TJ45; O625.31⁺²; O782

文献标识码: A

1 引言

苦味酸钾学名为2,4,6-三硝基酚钾, 是一种耐热炸药和性能良好的延期药、点火药^[1]。用早期生产方法(将苦味酸的钠盐溶液与硝酸钾或氢氧化钾溶液反应)生产的苦味酸钾是按其自发结晶习性生成的针状晶体, 流散性差, 难于装药, 与其它药剂混合不易均匀, 直接影响到产品的生产安全和性能指标。而采用改进方法(将重结晶后的苦味酸在晶形控制剂的作用下与氢氧化钾溶液反应)生产的改形苦味酸钾的流散性有了较大改善, 其耐水性和耐热性以及燃烧、爆炸性能也都有了提高。

按照改进方法生产的改形苦味酸钾可以是长棒状、细颗粒状或大颗粒状晶体。晶体外形对炸药的感度、耐热性能、耐水性能、延期精度、流散性和起爆性能有较大影响, 而苦味酸钾的不同用途对以上指标也有不同的要求。如作为耐热炸药, 需要其具有较好的耐热性能、起爆性能和流散性, 而大颗粒状晶体的苦味酸钾就具备上述优点; 作为桥丝点火药, 需要小而均匀的细颗粒状晶体, 使得其与桥丝充分接触。因此, 我们可以通过调整生产工艺来控制改形苦味酸钾的晶形, 使之满足不同的性能要求。

2 改形苦味酸钾的两个必要条件

2.1 苦味酸的精制

一般的工业苦味酸大多为片状晶体, 且纯度不高。

收稿日期: 2004-04-08; 修回日期: 2004-06-09

作者简介: 王志新(1975-), 男, 硕士研究生, 工程师, 从事炸药应用技术研究。e-mail: wzx98@126.com

苦味酸经重结晶后, 一方面可以为制备苦味酸钾提供高纯度的原材料, 另一方面还能改善苦味酸的晶形, 重结晶后的苦味酸是小针状晶体(见图1)。由于针状晶体较片状晶体有利于反应自由能的降低, 更易于颗粒均匀的苦味酸钾的制备。因此, 苦味酸精制是改形苦味酸钾的必要工艺。

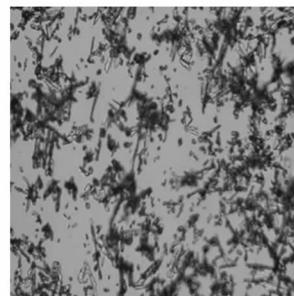
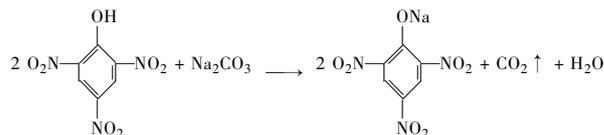


图1 精制苦味酸

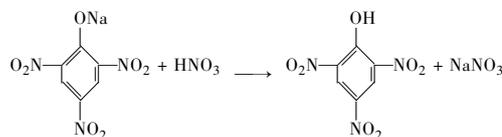
Fig. 1 Refined picric acid

将工业苦味酸溶液用碳酸钠中和得到苦味酸钠, 再用浓硝酸与生成的苦味酸钠进行重结晶即可生成小针状的苦味酸。反应原理^[2]如下:

(1) 中和反应



(2) 重结晶



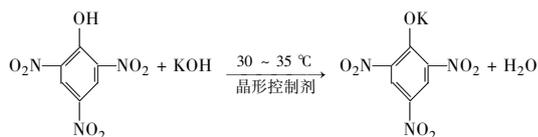
2.2 晶形控制剂的运用

在小针状的苦味酸与氢氧化钾溶液进行化合反应过程中,通过晶形控制剂的作用约束针状苦味酸钾晶核的自发生长,控制其晶体形态。由居里-乌尔夫^[3]晶体生长学说可知,晶体各晶面垂直生长速度和各晶面表面张力符合如下关系式:

$$\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 = D_1 : D_2 : D_3 \dots$$

式中, σ 为晶面的表面张力, D 为晶面的生长速度。

通过工艺论证,表明以成核诱导作用为主要功能的晶形控制剂,如羧甲基纤维素钠、酒石酸钠等盐类,在苦味酸钾的晶体成长过程中,较难起到控制晶面相对生长速度的作用,而以表面吸附作用为主要功能的晶形控制剂,如糊精、聚乙烯醇等高分子界面活性剂,较易于起到控制苦味酸钾各晶面相对生长速度的作用。本实验采用第二类晶形控制剂。在苦味酸钾的初始反应生成晶核时,晶形控制剂能吸附在晶核的表面,约束晶核的自发针状形态的生长。而在苦味酸钾晶体生长过程中,由于晶形控制剂利用本身的粘性有选择地吸附在苦味酸钾晶体各晶面,使各晶面的表面张力有不同的降低,进而调整了各晶面的生长速度,降低了晶体端面的成长速度,使苦味酸钾晶体改形。其反应原理^[2]如下:



3 晶形控制的介质环境

由结晶原理可知,结晶体的形状及大小取决于晶体本身结构和结晶过程,由于各晶面的成长速度各不相同,从而得到不同形状的结晶;结晶的大小也受晶核的生成及晶粒成长速度的影响。若能控制晶核的生成和晶体成长的速度,则能有效控制结晶的形状和大小。在改形苦味酸钾制备过程中,反应温度、搅拌速度、加料时间、料液浓度以及晶形控制剂的加入量等因素均能影响产品的晶形。

3.1 反应温度的选择

根据晶体成长理论,温度升高,可以促使析出的小颗粒溶解,出现新的过饱和动态平衡,有利于获得大而均匀的晶体。但苦味酸钾在水中的溶解度较高,温度过高,影响产品得率。温度太低,反应不能进行完全,产品得率低。综合以上因素,反应温度应控制在 30 ~ 35 $^\circ\text{C}$ 。

3.2 搅拌速度的选择

搅拌是影响晶体形状的重要因素,搅拌速度过快,有利于晶核生成,结晶颗粒细小;搅拌速度太慢,易造成局部过饱和度过大,生成颗粒大小不均的晶体。试验结果表明,在 300 ~ 350 rpm 的搅拌速度下得到的晶形一致性较好。

3.3 加料时间的选择

在搅拌速度一定的情况下,如果加料速度太快,易产生的大量晶核,得到的是对散热有利的针状或片状晶体。如果加料速度过慢,溶液的过饱和度小,有利于得到较好的晶形,但会加长反应周期,增加生产成本。一般应控制在 15 ~ 25 min。

3.4 料液浓度的选择

底液浓度一定时,如果料液浓度过大,易得到对散热有利的针状、棒状晶体,但如果料液浓度太低,使溶液的过饱和度过小,造成产品得率低。一般取 0.1 ~ 0.5 mol \cdot l⁻¹。

3.5 晶形控制剂加入量的选择

在一定条件下,随着晶形控制剂的加入量增加,有利于颗粒状苦味酸钾的生成。但是,当晶形控制剂的浓度远远高于临界胶束浓度(CMC)^[4]时,多余的晶形控制剂就是杂质了,生成的苦味酸钾晶体表面将出现不光滑现象,影响药剂的流散性,降低苦味酸钾的纯度,影响其耐水、耐热、爆炸等性能和延期精度。因此,要对晶形控制剂加入量适当控制。一般加 1 ~ 3 g (10 g 投料量)。

4 正交实验

经过大量的工艺实验,我们发现,在上述影响因素中,加料时间、晶形控制剂的加入量和料液浓度对改形苦味酸钾的晶形影响较大,而搅拌速度和反应温度的影响不显著,因此我们安排了上述三因素的正交实验^[5](10 g 投料量),每一个因素都考查三个水平,并对晶形指标(颗粒形状及均匀性)按十分制进行量化处理。按照 L₉(3⁴) 正交表进行实验,第四列空列。实验因素及水平和正交实验结果如表 1、表 2 所示。

表 1 实验因素及水平表

level	A feeding time /min	B quantity of crystal modifier/ml	C feeding concentration /mol \cdot l ⁻¹
1	25	20	0.5
2	20	30	0.4
3	15	40	0.3

表2 正交实验结果
Table 2 Results of orthogonal test

No.	A	B	C	crystal form
1	1	1	1	5
2	1	2	2	4
3	1	3	3	3
4	2	1	2	6
5	2	2	3	5
6	2	3	1	3
7	3	1	3	4
8	3	2	1	4
9	3	3	2	3
k_1	4.00	5.00	4.00	$\Sigma = 37$
k_2	4.67	4.33	4.33	
k_3	3.67	3.00	4.00	
R	1.00	2.67	0.33	

正交实验结果表明,影响改形苦味酸钾结晶控制的主要因素次序为晶形控制剂的加入量、加料时间和

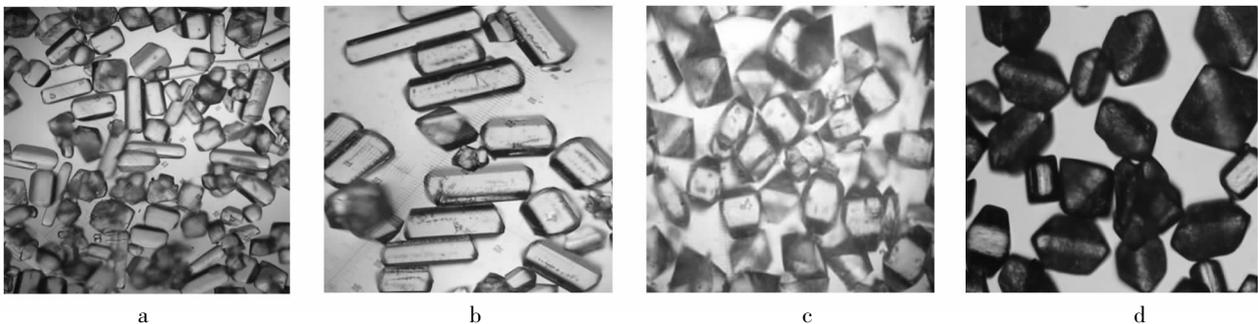


图2 非优化工艺和优化工艺制备的晶形
a—非优化, b—优化 I, c—优化 II, d—优化 III

Fig. 2 Crystal of potassium picrate prepared from non-optimized and optimized technique
a—non-optimization, b—optimization I, c—optimization II, d—optimization III

由图中可以看出,按照优化晶形控制工艺可以生产出棒状、小颗粒状和大颗粒状的改形苦味酸钾晶体,且晶形规则、粒度比较均匀。对上述采用优化晶形控制工艺生产的改形苦味酸钾进行了表观密度的测定,结果见表3。由结果可以看出改形苦味酸钾的流散性较好。

表3 表观密度结果

Table 3 Results of apparent density

optimized series No.	I	II	III
apparent density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.845	0.946	0.906

6 结论

苦味酸的精制和晶形控制剂的运用是改形苦味酸钾结晶控制的两个必要条件,通过加料速度、晶形控制

料液浓度。根据晶形指标,最佳工艺条件是 $A_2B_1C_2$, 即晶形控制剂加入量取1水平(20 ml),加料时间取2水平(20 min),料液浓度取1水平(20 ml)为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

5 优化晶形控制工艺

将 10.0 g 精制后的苦味酸和 20 ml 晶形控制剂放入烧杯中,加少量蒸馏水作为底液,将此混合溶液放入恒温水浴中,水浴温度为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$,搅拌速度为 300 rpm,滴加浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 氢氧化钾溶液 100 ml,按照不同用途控制滴加时间,滴加完毕继续搅拌并保温 10 min,降至室温后出料,分别用蒸馏水、无水乙醇各洗涤一次,用布氏漏斗进行抽滤,然后置于烘箱中在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h。

按照非优化工艺和优化晶形控制工艺生产了四批苦味酸钾,对其进行了显微照相(放大 10 倍)。晶形微观结构如图 2 所示。

剂的加入量和料液浓度三种因素正交实验,确定了改形苦味酸钾结晶控制的优化工艺条件,为进一步控制其性能和拓宽应用领域提供了依据。

参考文献:

- [1] Jenkins J M. Improvement in delay and priming Compositions C[R]. A-89. 2. 8457n.
- [2] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [3] 刘程, 米裕民. 表面活性剂性质理论与应用[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2003.
- [4] 叶毓鹏, 曹欣茂, 叶玲. 炸药结晶工艺学及其应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [5] 高允彦. 正交及回归试验设计方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.

(下转 332 页)

系数为 -0.966 。由此得出衰减系数 $\alpha = -0.3587$, 初始压力 $p_0 = 18.439$ GPa。

(3) 有机玻璃的衰减系数与装药直径和高度有关。直径和高度越小, α 的绝对值越大。

参考文献:

- [1] 刘玉存. 炸药粒度及级配对冲击波感度和输出的影响研究[D]. 北京:北京理工大学, 2000.
LIU Yu-cun. The studying of the explosive particle size and particle gradation affection on the shock wave sensitivity and output[D]. Beijing: Beijing institute of technology, 2000.
- [2] 陈熙荣, 王可, 刘德润, 等. 冲击波在不同材料隔板中

的衰减特征[J]. 兵工学报, 1991(2): 77-79.

CHEN Xi-rong, WANG Ke, LIU De-run, et al. The attenuation characters of shock wave in different baffles[J]. *Acta armamentarill*, 1991(2): 77-79.

- [3] 王海福, 冯顺山. 密实介质中冲击波衰减特性的近似计算[J]. 兵工学报, 1996, 17(1): 79-92.

WANG Hai-fu, FENG Shun-shan. Approximate calculation of the shock wave attenuation in densified medium [J]. *Acta armamentarill*, 1996, 17(2): 77-92.

- [4] 陈生玉, 王诚洪. 锰铜压阻测试技术 [R]. GF24478, 1980.

CHEN Sheng-yu, WANG Cheng-hong. The measuring technology of manganin piezoresistance [R]. GF24478, 1980.

Study on Attenuation of Detonator Shock Wave in PMMA

HAN Xiu-feng, CAI Rui-jiao, YAN Nan

(State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters, BIT, Beijing 100081, China)

Abstract: The attenuation regularity of detonator output shock pressure in PMMA was studied with piezoresistive manganin gauges. Good linear relationship of $\ln p-x$ was obtained by fitting experimental data $(x, \ln p)$ with least square method. The attenuation coefficient of detonator output shock pressure was also compared to the similar data reported in literatures. The results show that the attenuation coefficient is related to the diameter and height of charge obtained above. The absolute value of attenuation coefficient increases with decreasing the diameter and height of charge. The obtained attenuation coefficient of detonator output waveform in PMMA is -0.3587 .

Key words: explosion mechanics; initiators and pyrotechnics; detonator; shock wave pressure; manganin piezoresistance method

(上接 328 页)

Control of Crystallization Process for Potassium Picrate

WANG Zhi-xin, LI Guo-xin, LAO Yun-liang, JIAO Qing-jie, ZHOU Bao-qing

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: For better control of potassium picrate (KP) production, the factors affected the crystallization process of KP should be dissertated. On the basis of the introduction for spontaneous crystallization of KP, orthogonal experiments are adopted to investigate the importance level of different factors in this article. The optimized technology conditions are found: feeding time 20 min, quantities of crystal modifiers 20 ml, feeding concentration $0.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Key words: organic chemistry; potassium picrate (KP); crystallization; optimized technology