

文章编号: 1006-9941(2000)01-0046-03

用硝酸结晶法制备Ⅲ级 RDX 技术

叶玲¹, 王建龙², 叶毓鹏²

(1. 首都医科大学化学教研室, 北京 100054;

2. 华北工学院化工系, 山西 太原 030051)

摘要: 研究了在硝酸中结晶的方法制备Ⅲ级 RDX 工艺, 通过确定“析晶点”、保温时间和分步稀释速度, 掌握了在强酸介质中重结晶过程中降低产品酸度和控制产品粒度的关键技术。

关键词: 黑索今(RDX); 析晶点; 粒度

中图分类号: TQ564

文献标识码: A

1 引言

用直接硝解法生产 RDX, 产品酸值偏高且粒度无法控制的问题, 至今尚未彻底解决。这是因为硝酸法工艺是在同一工序中完成氧化及结晶操作, 大量的氧化氮气体和母液可能被带入晶体内部, 使除酸十分困难, 与此同时, 硝酸溶液瞬间处于高度过饱和, 致使析晶粒度无法控制。而将氧化与结晶分步进行, 则可降低产品酸度并有利于控制产品粒度, 可望实现工业化。

当前, 主要通过重结晶处理使 RDX 达到使用要求。结晶是指从液态或气态原料中析出晶体物质的过程^[1], 结晶过程不仅要求产率高, 而且要求纯度也高。对于 RDX, 通过重结晶可使酸度低于 0.02%, 且粒度达到使用要求。RDX 重结晶溶剂^[2]有多种, 美国研究者认为, 二甲基亚砷(DMSO)是精制 RDX 最适宜的溶剂^[3]。对国内可用作 RDX 重结晶的溶剂^[4]进行了比较, 其中浓硝酸较为适宜。如表 1 所示。

采用浓硝酸作为 RDX 重结晶溶剂, 不仅在室温下有较高的溶解度, 而且在不同浓度下溶解度差别较大, 当硝酸浓度降为 50% 时, 溶解的 RDX 几乎全部析出。实验证实, 用硝酸重结晶制得的 RDX 不仅外观优于用二甲基亚砷的重结晶效果, 而且其酸度仅为 0.02%, 同时粒度也易于控制, 用硝酸还具有价格低廉、回收方便等优点, 因而该法是精制 RDX 的一种极具工业化前

景的方法。硝酸作溶剂也有一些缺点, 当其浓度和温度较高时可使 RDX 分解加剧。因此采用浓硝酸作为重结晶溶剂时其浓度应低于 90%, 一般在 85% 以上。

表 1 RDX 在一些溶剂中的溶解度及溶剂价格

Table 1 Solubility of RDX in some solvents and their price

溶剂	溶解度(25℃)/g · 100g ⁻¹	价格/元 · t ⁻¹
丙酮	8.3	5 400
环己酮	7.5	8 500
环戊酮	9.9	> 10 000
二甲基亚砷		> 10 000
硝酸	22.5(浓度 90%)	1 600 ~ 2 200

注: 价格据《太原化工信息》1995 ~ 1998 年数据。

由于采用浓硝酸重结晶的工艺条件与 RDX 硝解生产工艺中先氧化后结晶的结晶工艺条件大致相同, 因而研究硝酸重结晶工艺对 RDX 原生产工艺的改进具有重要意义, 对其他有机化学品在酸介质中结晶也有实用价值。

2 实验原理

本项实验研究采用工业品 RDX 为原料, 用冷却法和溶剂-非溶剂沉淀技术的稀释法相结合进行重结晶, 直接制得酸度低于 0.02% 且粒度分布符合要求的 RDX 产品。

2.1 降低酸度的关键技术

将溶于浓硝酸的 RDX 溶液缓慢加水稀释, 使体系

收稿日期: 1999-11-23 修回日期: 2000-01-24

作者简介: 叶玲(1963-), 女, 博士, 讲师, 发表论文十余篇。

逐渐趋于过饱和,至一定程度,溶液中将析出数量极少、十分细微、外形很不规则且不易观察到的晶核,称此时体系温度为该体系的“析晶点”。在稀释降温过程中能否使体系温度准确控制在析晶点将影响 RDX 晶体的酸度,也直接关系到粒度的控制。若体系温度过低于析晶点,将因析晶过快使晶体包裹母液而酸度偏高,从而也失去粒度控制的基础。析晶点是根据溶液浓度、温度、稀释或冷却速率以及搅拌速率等因素通过实验探索得到的。

在“析晶点”温度下的保温,是在强酸介质中重结晶降低酸度的关键技术。此时析出晶核的外形不规则,其棱角或空穴将通过溶解—结晶动态平衡的多次循环过程,不断地使棱角趋于平滑,空穴缓慢得到填补,从而使晶核逐渐变成卵石形或球形,其中裹入的硝酸母液较少。然后通过降温或稀释析出结晶,即可得到酸度低于 0.02% 的 RDX 制品。保温时间的长短则应根据实际操作需要确定。

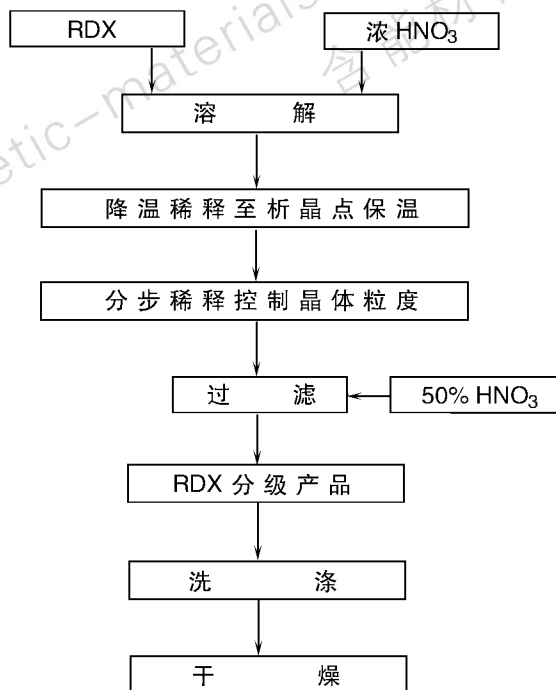
2.2 粒度控制方法

当晶核形成后,若将溶液的过饱和度严格控制在溶解度曲线图的第一介稳区,此时晶核长大速率大于晶核生成速率,则利于生成比较均匀的大颗粒 RDX; 若溶液的过饱和度被严格控制在第二介稳区,此时晶核长大速率与晶核生成速率相当,则利于制备较均匀的中等粒度 RDX 结晶; 若使溶液的浓度控制在溶解度曲线图的不稳区,则可使 RDX 从溶液中迅速析出,并以较高速度的搅拌使之生成细小的 RDX 结晶。由于 RDX 的粒度要求应有一定的级配,以利提高装药密度和能量,如美国军标将 RDX 分为 8 个粒度级别^[5],其中Ⅲ级 RDX 规定为: 12 目筛下物不小于 99%, 50 目筛下物为 $(20 \pm 10)\%$, 100 目筛下物为 $(20 \pm 10)\%$, 200 目筛下物为 $(10 \pm 10)\%$, 因此,在一个结晶器中进行结晶操作,应分阶段进行不同速率的稀释,分阶段得到不同粒度分布的 RDX 综合颗粒。

3 实验及结果

我们采用硝酸结晶法成功地制备出上述 8 个粒度级别的 RDX。由于Ⅲ级粒度的工艺具有代表性,故本文重点介绍Ⅲ级 RDX 结晶的工艺流程和工艺条件。

3.1 工艺流程



3.2 工艺条件

3.2.1 物料比

$$\text{RDX}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O} = 6 \text{ kg} / 54 \text{ kg} / 7.2 \text{ L}$$

3.2.2 工艺过程

(1) 溶解

将 54 kg 98% 浓硝酸加入带夹套的不锈钢结晶机中,启动搅拌并加水 7.2 L,然后将 6 kg RDX 加入硝酸溶液中,升温至 60 ℃,搅拌速率为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 使 RDX 溶解。

(2) 稀释

在 2 min 内往结晶机内加水 4.8 L,使溶液升温至 66 ~ 67 ℃,控制夹套温度于 61 ℃,保温 30 min。

(3) 二次分步稀释

10 min 内加水 6 L; 再于 6 min 内加水 12 L; 加水温度 58 ~ 60 ℃,搅拌速率为 $100 \sim 120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 然后提高搅拌速率至 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上,在 58 ℃ 以下于 2 min 内加水 24 L,得到分段析出的 RDX 产品。

3.3 实验结果

精制所得Ⅲ级 RDX 熔点 202.5 ℃,酸度 0.01%, 粒度如表 2 所示。

表 2 精制Ⅲ级 RDX 粒度

Table 1 Granularity of refined RDX of grade Ⅲ

筛子规格	筛下物质量/%	
	指标	实测
12 目	≤ 99	> 99
50 目	20 ± 10	32
100 目	20 ± 10	25
200 目	10 ± 10	12

4 结论

(1) Ⅲ级 RDX 硝酸重结晶工艺的“析晶点”为 61 ℃。

(2) 严格控制工艺条件,可以直接制得不同粒度级配的 RDX。

(3) 在强酸介质中,可直接制出酸度低于 0.02% 和粒度可控的 RDX,在理论及应用上均有重要意义。

参考文献:

- [1] 杨光启. 中国大百科全书(化工)[M]. 北京:中国大百科全书出版社,1987.
- [2] USP 2 900 381. 1970.
- [3] Rothrock MD. AD-A 096 096. 1981.
- [4] 孙荣康. 猛炸药的化学与工艺学[M]. 北京:国防工业出版社,1981.
- [5] 欧育湘. 炸药分析[M]. 北京:兵器工业出版社,1994.

Preparation of RDX of Grade Ⅲ by Crystallization in Nitric Acid

YE Ling¹, WANG Jian-long², YE Yu-peng²

(1. Capital University of Medical Science, Beijing 100054, China;

2. North China of Technology, Taiyuan 030015, China)

Abstract: The procedure of preparing RDX of grade Ⅲ is determined by controlling the nucleation temperature, interval of heat preservation and the rate of stepwise dilution with water during the crystallization process in nitric acid. The experimental results show that reducing acidity and controlling granularity of the final product are of the key technology for crystallization of RDX in strong acid medium.

Key words: RDX; nucleation temperature; granularity