

文章编号: 1006-9941(2015)07-0670-06

超声辅助清洗 RDX 的工艺优化及其动力学研究

张么玄, 陈厚和, 胡秀娟

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用超声波清洗技术对黑索今(RDX)清洗脱酸,并对其动力学特征进行了研究。以酸度为评价指标,通过单因素试验考察了超声作用时间、温度、超声频率、超声功率对 RDX 清洗脱酸清洗效果的影响,采用正交试验对超声辅助清洗 RDX 脱酸试验的工艺条件进行了优化,建立了超声辅助清洗 RDX 的脱酸动力学方程,计算得到相应的活化能。结果表明,各因素对 RDX 脱酸效果影响大小依次为:超声作用时间>超声频率>温度>超声功率,最佳条件为超声时间 70 min、温度 35 °C、超声频率 40 kHz、超声功率 85%,脱酸过程表现为一级动力学反应,活化能为 $7.105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,模型的拟合结果与试验数据吻合较好。超声处理不会改变 RDX 的分子结构和特征官能团。

关键词: 黑索今(RDX); 超声; 清洗脱酸; 动力学; 活化能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.012

1 引言

黑索今(RDX)作为一种重要的硝胺炸药,主要用于混合炸药、火箭推进剂的组分,同时还在硝胺发射药、低易损性弹药发射药(含量高达 80%)、无壳枪弹、可燃药筒中广泛使用^[1-7]。世界各国在研制和使用各种混合炸药时,对有关单质炸药的酸度控制较为严格,并提出明确的质量要求,如规定直接法生产的 RDX 酸度不大于 0.05%(以硫酸计),而用于 B 炸药的 RDX 和各级奥克托今的酸度均要求 $\leq 0.02\%$ (以醋酸计)^[8-9]。

目前国内 RDX 生产主要采用的是浓硝酸直接硝解乌洛托品工艺,但该工艺生产的 RDX 产品酸值偏高且不易洗除^[10]。晶间酸的存在会对产品的化学安定性与内外相容性产生很大的影响,如果产品表面含有酸或者内部含有晶间酸,在长期的贮存和运输过程中,也可能造成产品本身的分解,导致产品质量下降,无法满足装药等方面的使用要求,还可能造成其他方面的安全隐患。现有的 RDX 洗涤脱酸工艺采用高温蒸煮

洗涤法^[11],能耗高,废水排放量大,连续化自动化程度低,表现出巨大的非经济性,工艺设备、环境质量和生产成本等因素制约着其应用和发展^[12]。因此,为了确保 RDX 在炸药领域的长期高效使用,提高现有生产工艺水平,对 RDX 脱酸清洗研究具有极其重要的意义。超声波在炸药品体方面的应用主要集中在制备超细和纳米晶体^[13-15],即在结晶过程中对晶体体系施加超声场,而在超声场中洗涤晶体,尤其是火炸药晶体,有关的实验研究和报道较少。超声波清洗脱酸技术是近年提出的一种新型单质炸药脱酸处理工艺,相对于现有的高温蒸煮洗涤工艺具有巨大的节能减排优势,但相关的研究处于起始阶段,有待进一步深入。

本研究以 RDX-清洗液固液体系为研究对象,将超声波引入 RDX 的固液分离脱酸清洗过程,探讨超声辅助清洗方式对 RDX 晶体固液分离脱酸清洗效果的影响规律,考察超声辅助清洗 RDX 遵循的动力学模型及相关参数,为后续超声波洗涤脱酸的工艺改进和设备研制提供理论和技术支持。

2 试验材料与仪器

RDX(酸度约为 1.072%),去离子水,自制;氢氧化钠,国药集团化学试剂有限公司,分析纯;甲基红,西陇化工股份有限公司,分析纯。

超声波反应装置,昆山禾创超声仪器有限公司;电子天平:精度 0.0001 g,慈溪市天东仪器厂;安全

收稿日期: 2014-04-29; 修回日期: 2014-06-04

基金项目: 国家自然科学基金委——中国工程物理研究院 NSAF 资助项目(10276018,10776012)

作者简介: 张么玄(1985-),女,博士研究生,主要从事含能材料制备的研究。e-mail: yao85225@126.com

通信联系人: 陈厚和(1961-),男,博导,主要从事含能材料制备的研究。e-mail: chhh4792@yahoo.com.cn

烘箱,上海圣欣科学仪器有限公司;微量滴定管,上海飞岭化工科技有限公司。

3 试验方法

3.1 酸度测试方法

酸度测定的方法原理是将试样溶于丙酮后,加入适量的水,然后以中和法测定其酸度。具体试验程序如下:精确称取干燥含酸 RDX 试样 5.0 g,置于 250 mL 三角烧瓶中,加入 50 mL 丙酮,置于水浴中加热至微沸使试样全部溶解,然后加入 50 mL 水,冷却至室温后加入二滴甲基红指示剂,用氢氧化钠标准液滴定至试液变为暗黄色,记录氢氧化钠标准液消耗的体积,同时按上述操作进行空白试验。酸度评定按(1)式计算:

$$\omega = \frac{c(V_2 - V_1) \times 0.063}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ω 为酸度; c 为氢氧化钠标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_2 为滴定试样消耗氢氧化钠标准液的体积, mL; V_1 为空白试验消耗氢氧化钠标准液的体积, mL; m 为试样质量, g。

3.2 超声辅助清洗试验的影响因素

多数与超声相关的试验过程主要受到若干物理因素和声场因素的影响,因此,本研究选取超声时间、温度、超声频率和超声功率等主要因素,研究它们对 RDX 超声辅助清洗脱酸过程的影响。RDX 经超声波洗涤脱酸处理后,再经过滤、干燥后分别做酸度测试。

4 结果与讨论

4.1 超声辅助清洗单因素试验

4.1.1 超声作用时间对酸度的影响

含酸 RDX 与去离子水按一定比例配制 (g : mL), 料液比 1 : 3、温度 30 °C、超声频率 28 kHz、超声功率 70% 的条件下,考察超声作用时间 (15, 30, 60, 80 min) 对 RDX 清洗脱酸效果的影响。试验结果如图 1 所示。

由图 1 可看出,随着超声作用时间的增加,RDX 酸度呈现显著下降趋势,超声作用时间在 60 ~ 70 min 范围内,脱酸效果较好,若再延长时,酸度下降十分缓慢,酸度变化不大。

图 1 中的酸度曲线变化趋势主要归因于超声空化作用,它对溶液的强烈扰动使溶液混合良好,瞬间可以使固液界面处溶液中酸浓度和溶液主体中酸浓度的浓

度差减小,增大了传质速率,强化了传质效果。因此,超声时间的长短直接影响着 RDX 清洗脱酸效果及生产周期的长短,超声时间越长,其产生的空化作用时间越长。实际上,随着超声时间的延长,体系两相的浓度差变小,也即传质动力减弱,因此脱酸速率减慢,酸度基本不再变化,如果清洗时间过长,在已经得到酸度军用标准的前提下^[8],直接造成了生产周期的增长以及机器磨损、电力浪费,因此在实际的工业扩大化生产过程中,也应着重考虑超声时间的长短。

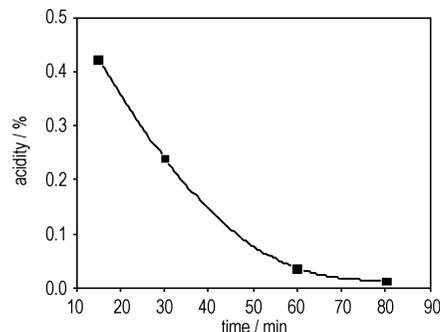


图 1 超声清洗时间对酸度的影响

Fig. 1 Effect of ultrasound-assisted washing time on the acidity for RDX

4.1.2 温度对酸度的影响

料液比 1 : 3、时间 60 min、超声频率 28 kHz、超声功率 70% 的条件下,考察温度 (20, 30, 35, 40 °C) 对 RDX 清洗脱酸效果的影响。试验结果如图 2 所示。

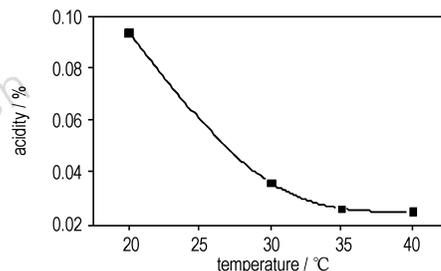


图 2 超声清洗温度对酸度的影响

Fig. 2 Effect of ultrasound-assisted washing temperature on the acidity for RDX

由图 2 可以看出,RDX 的酸度随着清洗温度的升高不断降低,在温度为 35 ~ 40 °C 时,酸度下降十分缓慢,酸度变化不大。分析原因,一般情况下,温度升高会使分子运动加剧能够促进传质过程,同时升温能够降低超声空化阈值,使得空化发生更加容易,空化气泡数目增多,空化效应增强,从而促进清洗脱酸效果;但是温度过高会导致气体溶解度减小,表面张力降低和

饱和蒸气压增大,削弱空化效应,从而抑制清洗脱酸效果。所以达到一定温度(35℃)后继续升高温度酸度变化不大,说明温度升高引发的空化增强效应和削弱效应基本达到平衡,致使酸度变化不大。

4.1.3 超声频率对酸度的影响

料液比 1:3、时间 60 min、超声功率 70%、温度 30℃的条件下,考察超声频率(20,28,40,60 kHz)对 RDX 清洗脱酸效果的影响。试验结果如图 3 所示。

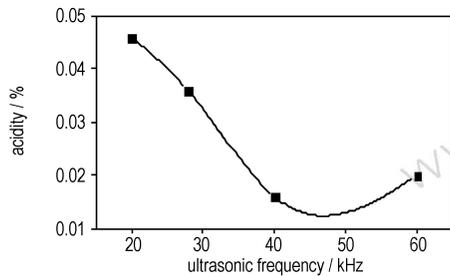


图 3 超声频率对酸度的影响

Fig. 3 Effect of ultrasound-assisted washing frequency on the acidity for RDX

由图 3 可知,RDX 酸度随着超声频率的增大呈现先快速下降后缓慢上升的趋势。事实上超声空化效应的强度跟超声频率直接相关,而超声频率又与声压成正比关系,频率越高,声压就越大,相应地,产生的空化效应就越强。空化泡破裂时伴生的强烈微射流和超声机械作用产生的高频机械震动,会使固液体系中的相间物质位移激烈而快速变化,不断地互相冲击碰撞,加速传质过程,有利于加强清洗脱酸效果,所以在 RDX 超声辅助清洗脱酸过程中,残酸脱除较快,晶体酸度先随频率的增大而减小;但是当超声频率较高时,使得空化泡有可能没有充足的时间来完成生长、膨胀、收缩、振动或溃灭等一系列运动变化,导致空化效应减弱,表现为超声频率增至一定值后继续增大时,清洗后的产品酸度大于低频时的产品酸度。

4.1.4 超声功率对酸度的影响

料液比 1:3、时间 60 min、超声频率 28 kHz、温度 30℃的条件下,考察超声功率(55%,70%,85%,95%)对 RDX 清洗脱酸效果的影响。试验结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着超声功率的增强酸度逐渐减小,在超声功率 85% 时达到最小,而后有所增大。超声辅助清洗脱酸能力一般总是随功率强度的增大而增强,但功率强度过高会适得其反。一定范围内,随着功率强度的增加空化作用会越来越明显,可以产生较好的清洗效果;但是如果功率强度超过一定额度后所产生

的空化作用过强,会在超声容器换能器附近产生大量无用的气泡,这些密集的气泡形成声屏障将阻碍声波向远处的传播,增加声散射衰减和传播损失,使系统可利用的声波能量反而降低,超声效率下降,削弱远离声源地方的清洗效果,导致整体清洗效果降低。因此,在超声清洗过程中,控制适宜的清洗功率对 RDX 产品质量要求等方面起着至关重要的作用。

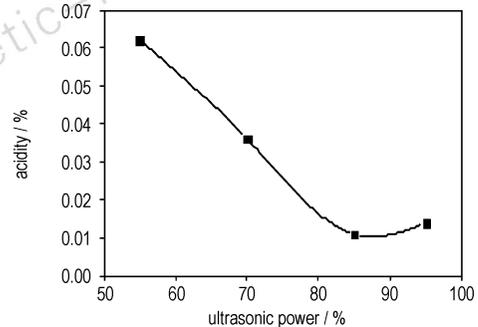


图 4 超声功率对酸度的影响

Fig. 4 Effect of ultrasound-assisted washing power on the acidity for RDX

4.2 超声辅助清洗工艺优化

根据单因素试验可知,超声时间、温度、超声频率和超声功率等因素都影响 RDX 脱酸的清洗效果。为确定这 4 个因素的综合影响,以酸度为指标,按 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交试验确定最佳清洗工艺条件。正交因素水平设计见表 1,正交试验结果如表 2 所示。

由表 2 中计算结果可以看出,极值 $R_A > R_C > R_B > R_D$,可知,不同因素对 RDX 酸度影响大小依次为:超声时间 > 超声频率 > 温度 > 超声功率,最佳组合为 $A_3 B_2 C_2 D_2$,即超声时间 70 min、温度 35℃、超声频率 40 kHz、超声功率 85%。

由于正交试验的最佳组合 $A_3 B_2 C_2 D_2$ 没有在上述正交试验中,按此组合进行验证试验,取 3 次平行试验的平均酸度,得到在最优条件下磁力搅拌清洗 RDX 的产品酸度为 0.006%。

表 1 因素水平表

Table 1 Orthogonal experiment factor level

	A	B	C	D
level	time /min	temperature /℃	ultrasonic frequency /kHz	ultrasonic power /%
1	50	30	30	80
2	60	35	40	85
3	70	40	50	90

表 2 正交试验结果

Table 2 Orthogonal experimental results

No.	A	B	C	D	acidity /%
1	50	30	30	80	0.030
2	50	35	40	85	0.021
3	50	40	50	90	0.025
4	60	30	40	90	0.017
5	60	35	50	80	0.019
6	60	40	30	85	0.018
7	70	30	50	85	0.011
8	70	35	40	90	0.010
9	70	40	30	80	0.008
k_{1j}	0.076	0.058	0.056	0.057	
k_{2j}	0.054	0.050	0.048	0.050	
k_{3j}	0.029	0.051	0.054	0.052	
K_{1j}	0.0253	0.0193	0.0187	0.0190	
K_{2j}	0.0180	0.0167	0.0160	0.0167	
K_{3j}	0.0097	0.0170	0.0180	0.0173	
R	0.0156	0.0026	0.0027	0.0023	
optimum level	A ₃	B ₂	C ₂	D ₂	

4.3 RDX 超声辅助清洗脱酸动力学研究

4.3.1 超声辅助清洗脱酸动力学方程级数的确定

超声波脱酸清洗过程涉及动力学问题,应遵循动

力学方程式:

$$-\frac{d\omega}{dt} = k\omega^n$$

式中, ω 为酸度; t 为时间, s; k 为反应速率常数, s^{-1} ; n 为动力学指数。

试验选取含酸 RDX 与去离子水的料液比 1 : 2, 超声频率 20 kHz、超声功率 85% 分别在 20, 25, 30, 35 °C 和 40 °C 条件下进行不同时间(10, 20, 40, 60, 80 min) 的超声波洗涤脱酸处理, 过滤、干燥后分别做酸度测试。RDX 在不同温度下各个时间段的超声辅助清洗酸度测试结果和相应的拟合结果如图 5 所示。

线性拟合方程和相关系数如下:

20 °C: $\ln\omega = 0.0139 - 0.0449t$, $R^2 = 0.996$;
 25 °C: $\ln\omega = -0.0594 - 0.0485t$, $R^2 = 0.984$;
 30 °C: $\ln\omega = -0.3499 - 0.0503t$, $R^2 = 0.930$;
 35 °C: $\ln\omega = -0.4330 - 0.0517t$, $R^2 = 0.947$;
 40 °C: $\ln\omega = -0.2362 - 0.0550t$, $R^2 = 0.983$ 。

可以看出, 在各个温度下 t 与 $\ln\omega$ 拟合得到很好的线性关系, 相关系数 R^2 在 0.930 ~ 0.996 之间, 符合一级反应速率方程的特征, 直线的斜率即为不同温度下超声波洗涤过程的速率常数 k 。

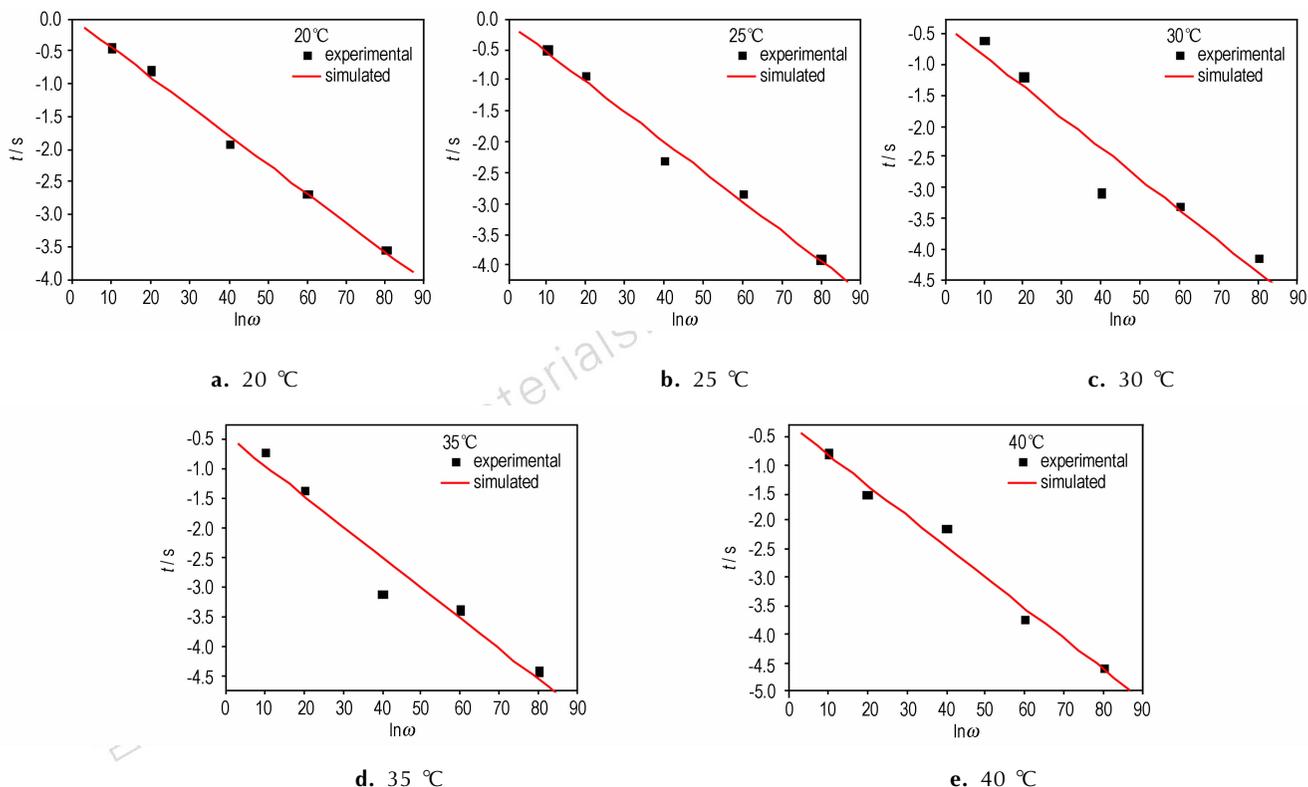


图 5 不同温度下酸度试验结果和拟合结果

Fig. 5 Experimental and simulated acidity of RDX ultrasound-assisted washing at different temperatures

4.3.2 超声辅助清洗脱酸活化能的求解

速率常数和活化能之间的关系满足 Arrhenius 定理^[16]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

式中, A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为活化能, $kJ \cdot mol^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为温度, K 。

Arrhenius 定理认为一级反应的活化能是与温度无关的常数, 故由图 5 试验数据和拟合处理结果, 将 $\ln k$ 对 $-1/T$ 作图, 直线斜率即 E_a/R , 由此可求得 RDX 超声辅助清洗脱酸活化能 (E_a)。

RDX 超声波清洗速率常数 k 与温度 T 的关系如图 6 所示。线性拟合结果为: $\ln k = -0.1759 - 854.6176/T$, 求得斜率 $E_a/R = 854.6176$, 即 $E_a = 854.6176 \times 8.314 = 7.105 kJ \cdot mol^{-1}$, 拟合相关系数 R 为 0.986, 误差较小。

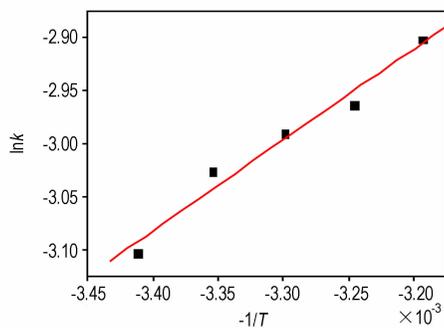


图 6 RDX 超声辅助清洗速率常数 (k) 与温度 (T) 的关系

Fig. 6 Relationship between velocity constant and temperature by ultrasonic washing for RDX

4.4 超声处理对 RDX 分子的影响

为考核超声处理后 RDX 化学成分和分子结构是否发生变化, 采用 FTIR 技术对普通工业 RDX 和超声处理 RDX 两组试样进行了分析测试, 结果如图 7 所示。由图 7 可以看出, 出现在 $1275 cm^{-1}$ 处的强吸收峰是 $-N-NH_2$ 的特征谱带, $1355 \sim 1600 cm^{-1}$ 是 $-NO_2$ 的强伸展谱带, 出现在 $1275 cm^{-1}$ 处的吸收峰是 $C-H$ 伸展谱带, 出现在 $3422 cm^{-1}$ 处的吸收峰是水的吸收峰, 这可能是由于检测时样品本身或做溴化钾压片时带有的微量水分。工业 RDX 和超声处理 RDX 两组试样的硝铵、硝基等特征官能团的谱图峰形和峰位完全一致, 表明超声处理后 RDX 分子结构和官能团没有发生变化, 因此在试验选用的超声条件下, 对 RDX 进行超声清洗脱酸处理, 不会改变 RDX 自身性

质, 表明超声清洗 RDX 是完全可行的。

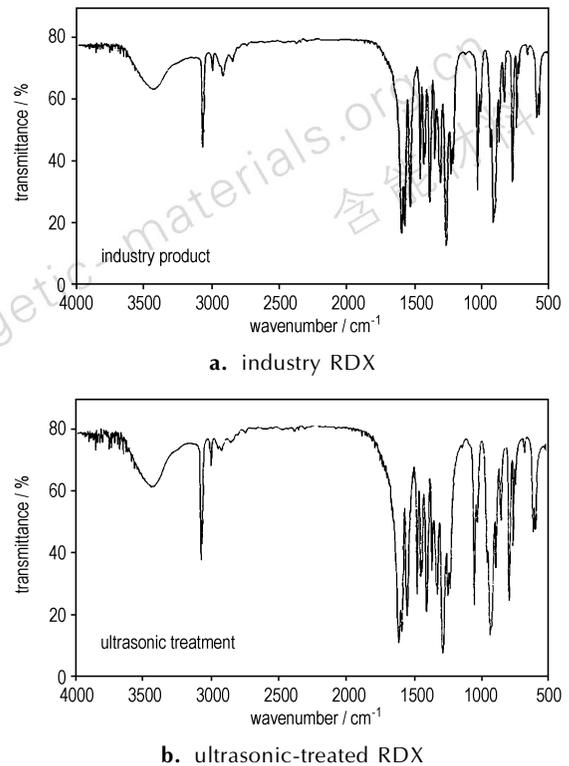


图 7 工业 RDX 和超声处理 RDX 的傅里叶红外图谱

Fig. 7 FTIR spectra of industry RDX and ultrasonic-treated RDX

5 结论

(1) 在 RDX 超声辅助脱酸清洗过程中, 随着超声时间、温度、超声频率、超声功率的增加, RDX 脱酸效果得以提高, 但超声频率、超声功率的增大是有限度的。不同因素对 RDX 酸度影响大小依次为: 超声时间 > 超声频率 > 温度 > 超声功率, 优化最佳工艺条件为: 超声时间 70 min、温度 $35 ^\circ C$ 、超声频率 40 kHz、超声功率 85%; 在此条件下, RDX 最佳脱酸指标酸度为 0.006%。

(2) 建立了 RDX 超声辅助清洗的动力学方程, 计算得到相应的活化能。结果显示, RDX 在试验温度范围内 ($20 \sim 40 ^\circ C$) 的超声辅助清洗动力学特征表现为一级反应, 其活化能为 $7.105 kJ \cdot mol^{-1}$, 误差较小 ($R=0.986$), 可在一定条件下用来指导实际操作工艺参数的确定。

(3) 超声处理不会改变 RDX 的分子结构和特征官能团, 因此将超声波引入 RDX 的清洗脱酸过程是完全可行的。

参考文献:

- [1] Lu K T, Luo K M, Lin P C, et al. Critical runaway conditions and stability criterion of RDX manufacture in continuous stirred tank reactor [J]. *Loss Prevention in the Process Industries*, 2005, 18: 1-11.
- [2] Schroeder M A, Fifer R A, Miller M S, et al. Condensed-phase processes during combustion of solid gun propellants. II. nitramine composite propellants[J]. *Combustion and Flame*, 2001, 126(1): 1577-1598.
- [3] You J S, Kang S C, Kweon S K, et al. Thermal decomposition kinetics of GAP ETPE/RDX-based solid propellant [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 537: 51-56.
- [4] Wei Z X, Wei L, Gong L, et al. Combustion synthesis and effect of LaMnO_3 and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ on RDX thermal decomposition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1): 554-559.
- [5] Zhao F Q, Chen P, Li S W. Effect of ballistic modifiers on thermal decomposition characteristics of RDX/AP/HTPB propellant [J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 416(1): 75-78.
- [6] Damse R S, Omprakash B, Tope B G, et al. Study of N-n-butyl-N-(2-nitroxyethyl) nitramine in RDX based gun propellant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1): 1222-1225.
- [7] Naya T, Kohga M. Influences of particle size and content of RDX on burning characteristics of RDX-based propellant [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2013, 32(1): 26-34.
- [8] 卫九泽, 余昆, 梁小麦. GJB296A-1995. 黑索今规范[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 1996.
WEI Jiu-ze, YU Kun, LIANG Xiao-mai. GJB296A-1995. RDX criterion[S]. Beijing: Costind Military Standard Press, 1996.
- [9] 王毓秀. RDX 酸值问题的研究[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 1984(3): 84-93.
WANG Yu-xiu. Study on acidity for RDX[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology (Nature Science)*, 1984(3): 84-93.
- [10] 叶玲, 王建龙, 叶毓鹏. 用硝酸结晶法制备Ⅲ级 RDX 技术[J]. 含能材料, 2000, 8(1): 46-48.
YE Ling, WANG Jian-long, YE Yu-peng. Preparation of RDX of grade III by crystallization in nitric acid[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(1): 46-48.
- [11] 周福录. 压热法在 RDX 除酸中的应用[J]. 火炸药学报, 1987(1): 22-24.
ZHOU Fu-lu. Application of autoclave treatment in research of deacidification for RDX [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1987(1): 22-24.
- [12] 米向超, 胡立双, 陈毅峰, 等. RDX 工业生产技术进展[J]. 化工中间体, 2013, 26(8): 26-29.
MI Xiang-chao, HU Li-shuang, CHEN Yi-feng, et al. Progress in industrial production technology of RDX [J]. *Chemical Intermediate*. 2013, 26(8): 26-29.
- [13] 王平, 秦德新, 辛芳, 等. 超声波在超细炸药制备中的应用[J]. 含能材料, 2003, 11(2): 107-109.
WANG Ping, QIN De-xin, XIN Fang, et al. Applications of ultrasonic technique in the preparation of ultrafine explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(2): 107-109.
- [14] 何寿杰, 哈静, 王云明, 等. 超声化学在纳米材料制备中的应用[J]. 化学通报, 2008(11): 846-851.
HE Shou-jie, HA Jing, WANG Yun-ming, et al. Applications of sonochemistry in preparing nanosized materials [J]. *Chemistry*, 2008(11): 846-851.
- [15] 卢媛, 吴晓青, 马丽平. 超细炸药制备的研究进展[J]. 天津化工, 2010, 24(5): 7-9.
LU Yuan, WU Xiao-qing, MA Li-ping. Research progress in the preparation of ultrafine explosives [J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2010, 24(5): 7-9.
- [16] Michel D. Simply conceiving the Arrhenius law and absolute kinetic constants using the geometric distribution [J]. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2013, 392(19): 4258-4264.

Optimization and Kinetics of Washing for RDX by Ultrasonic Assistance

ZHANG Yao-xuan, CHEN Hou-he, HU Xiu-juan

(College of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The washing process and deacidification kinetics for RDX were investigated using the ultrasonic technique. The effects of ultrasonic time, temperature, ultrasonic frequency and ultrasonic power on the washing and deacidification for acidiferous RDX with acidity as the evaluation indicator by the single factor test were discussed. The conditions of ultrasound-assisted washing process were optimized by orthogonal experiment. The related dynamic model was deduced and the activation energy was obtained. Results reveal that, the influence order of four factors is ultrasonic time>ultrasonic frequency>temperature>ultrasonic power, the optimum parameters are ultrasonic time of 70 min, temperature of 35 °C, ultrasonic frequency of 40 kHz, ultrasonic power of 85%. The deacidification process is in conformity with pseudo-first order kinetics, the activation energy is calculated as $7.105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the results of model analysis are verified by the results of experiments. Ultrasonic treatment brought about no changes of the molecular structure and representative functional groups of RDX.

Key words: RDX; ultrasound; washing and deacidification; dynamics; activation energy

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.012