

文章编号: 1006-9941(2015)08-0755-05

RDX 直接硝解法的真空氧化结晶工艺

徐 乾, 叶志文, 吕春绪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 将真空氧化结晶工艺应用于直接硝解法制备 RDX, 有效解决了直接硝解法产生大量废酸的问题。用单因素法实验研究了最佳工艺条件。结果表明, 最佳工艺条件为: 以投入 1 g 乌洛托品计, 氧化工序中, 加入稀释水量 3.51 g, 最低激发温度 49.4 °C, 加热温度 60 °C, 稀释水量的加入速率 0.12 g · s⁻¹; 真空结晶工序中, 真空度为 82 kPa, 初始蒸发温度 85.0 °C, 搅拌速率 650 r · min⁻¹, 产生废酸 10.34 g。与传统氧化结晶工艺相比, 该工艺稀释水量和废酸量分别减少 24.9% 和 10.2%。

关键词: 真空氧化结晶; 真空度; 初始蒸发温度; RDX; 直接硝解

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.009

1 引言

目前, 我国仅有的几条 RDX 生产线都采用直接硝解法^[1-2]。直接硝解法制备 RDX 具有原料来源广泛、廉价, 工艺过程和设备装置简单, 生产过程容易控制, 安全度高等优点^[3]。但是这种方法生产 RDX 的过程中必须使用大量高浓度的硝酸, 且产生大量的废酸, 对环境造成严重污染。每生产 1 t RDX 就要处理约 9.21 t 废酸, 按照我国每年 RDX 的使用量计算, 每年将产生十几万吨的废酸, 对企业是一沉重的负担^[4]。

叶志文等^[5]在专利 CN 103242253 中介绍了利用真空氧化结晶法进行硝解液后处理的新方法。该法通过减少稀释水的用量, 将硝化母液中硝酸浓度稀释至 60% ~ 80%, 然后利用减压浓缩使 RDX 全部析出。该法减少了稀释水的用量, 从而降低了废酸量, 可有效地降低生产成本和大量废酸对环境的污染, 所得产率较传统生产工艺略有提高。但该法中硝化母液中硝酸浓度稀释至 60% ~ 80%, 该浓度仍较高, 硝化母液中副产物浓度也较高, 氧化激发过程较剧烈, 危险性较高。

本研究组在传统生产工艺的基础上, 将硝化母液中硝酸浓度稀释至 51.8% ~ 62.3%, 并研究了其真空

氧化结晶过程的最佳工艺条件, 此工艺能够使氧化激发过程更平稳、有效、安全地进行, 为真空氧化结晶法应用于 RDX 工业生产提供理论参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

乌洛托品(HA), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 发烟硝酸(浓度 95%), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

低温恒温反应浴, DFY-5 型, 河南省予华仪器有限责任公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101SA 型, 南京科尔仪器设备有限公司; 循环水式多用真空泵, SHZ-D(III)型, 河南省予华仪器有限责任公司; 显微熔点仪, X-4 型, 上海精密科学仪器有限公司; 精密电子天平, J-300 型, 美国杰克兄弟集团有限公司; 真空干燥箱, DZF-6020 型, 上海新苗医疗器械制造有限公司。

2.2 实验

向 250 mL 的三口烧瓶中, 加入 11.44 g 发烟硝酸, 置于低温反应浴中搅拌, 分批加入 1 g HA, 控制投料温度为 10 ~ 15 °C, 投料时间为 20 min, 在 15 °C 反应 30 min。反应结束将烧瓶移至一定温度的水浴中, 以一定速率向硝解母液中加入 3.51 g 稀释水, 搅拌, 使母液激发氧化, 氧化结束后, 升至 85.0 °C, 以 650 r · min⁻¹ 的速率搅拌, 开始减压蒸发, 直至蒸干。产品经水洗、过滤、真空干燥后得成品。测得熔点为 201.9 ~ 203.6 °C, 与文献^[6]相近。

收稿日期: 2014-07-10; 修回日期: 2014-09-20

基金项目: 国防“973”专项先进含能材料制备技术(613740102)

作者简介: 徐乾(1990-), 男, 硕士, 主要从事含能材料和表面活性剂方面研究。e-mail: xuqiantanghe1990@163.com

通信联系人: 叶志文(1968-), 男, 教授, 主要从事含能材料和表面活性剂方面研究。e-mail: yezw@njust.edu.cn

3 结果与讨论

硝化母液的氧化结晶过程是先氧化后结晶过程。氧化过程主要是通过加入稀释水使副产物氧化分解, 以利于母液的后续处理。结晶过程是通过抽滤或真空结晶等方法使 RDX 析出。氧化过程和真空结晶过程的目的和影响因素各不相同, 为此, 本研究对氧化过程和真空结晶过程分别讨论。

3.1 氧化过程

3.1.1 稀释水加入量

直接硝解法的传统生产工艺中, 每投入 1 g HA 可得到 1.28 g RDX, 硝解工序结束后硝酸的浓度约为 92.1%, 后处理时加入 4.68 g 稀释水, 产生 11.52 g 浓度为 50% 的废酸^[7]。为了确定不同稀释水量时硝化母液中硝酸的浓度和产生的废酸量, 本研究以文献^[7]的传统氧化结晶工艺为基础, 通过测定真空结晶后回收液的质量和硝酸的浓度^[8], 确定了废酸量和硝酸浓度, 研究了不同稀释水量与稀释水减少量、废酸量、废酸减少量、废酸中硝酸浓度的关系, 结果见表 1。

表 1 稀释水量与稀释水减少量、废酸量、废酸减少量、废酸中硝酸浓度的关系

Table 1 Relationship of the amount of dilution water with the dilution water reduction quantity, the amount of waste acid, the waste acid reduction quantity and the concentration of nitric acid in waste acid

m_1 / g	c_1 / %	m_2 / g	c_2 / %	c_3 / %
4.68	0	11.52	0	50.0
4.24	9.3	11.07	3.9	51.8
3.51	24.9	10.34	10.2	55.6
2.96	36.7	9.79	15.1	58.8
2.34	49.9	9.17	20.4	62.3

Note: m_1 is the amount of dilution water. c_1 is dilution water reduction quantity. m_2 is the amount of waste acid. c_2 is the waste acid reduction quantity. c_3 is the concentration of nitric acid in waste acid.

由表 1 可知, 与文献^[7]相比, 稀释水量由 4.68 g 降至 2.34 g 时, 稀释水减少量由 0 增至 49.9%, 废酸量由 11.52 g 降至 9.17 g, 废酸减少量由 0 增至 20.4%, 废酸中硝酸的浓度由 50% 提高至 62.3%。影响废酸量的因素有: 硝化结束时硝化母液中的含水量、硝酸量、加入稀释水量, 当硝化工艺确定后, 相同的投料量硝化结束时, 硝化母液中含水量和硝酸量相同, 废酸量取决于稀释水加入量。因此, 研究通过减少稀

释水量, 提高了硝酸的浓度, 减少了废酸量。

3.1.2 稀释水量与最低激发温度的关系

氧化过程中先发生甲二醇二硝酸酯的水解, 水解中生成的 N_2O_3 将甲醛和硝酸铵等氧化^[9-11], 同时放出红棕色气体。从反应热力学角度, 任何反应的发生都需克服一定能垒, 即最低活化能, 当反应体系确定时, 最低活化能随之确定, 而最低活化能仅与温度有关。因此, 不同稀释水量时水解反应的最低活化能不同, 对应的最低激发温度也不同。确定不同稀释水量所对应的最低激发温度, 有利于氧化过程的顺利进行。加入稀释水的过程中, 释放出大量热量, 母液温度不稳定, 不利于最低激发温度的研究, 因此, 为了研究不同稀释水量与最低激发温度的关系, 通过控制低温反应釜加入稀释水过程中母液的温度低于 20 °C, 后通过加热使母液缓慢升温, 当升至最低激发温度时, 开始发生水解和氧化反应, 母液中逸出红棕色气体, 此时母液温度即为该稀释水量所对应的最低激发温度。图 1 为不同稀释水量与最低激发温度的关系。

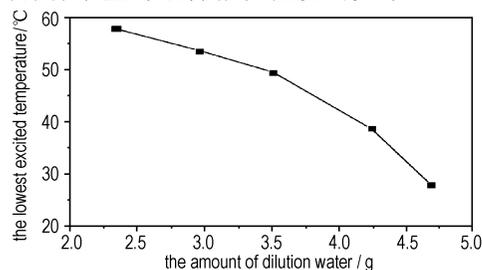


图 1 稀释水量与最低激发温度的关系

Fig. 1 Relationship of the amount of dilution water with the lowest excited temperature

由图 1 可知, 最低激发温度随稀释水量的减少而升高, 当稀释水量由 4.68 g 降至 2.34 g 时, 最低激发温度由 27.9 °C 升至 57.8 °C。实验表明, 当稀释水加入量小于 3.51 g 时, 氧化结束后在后续的升温蒸发过程中仍会有少量红棕色气体产生, 可能的原因是: 氧化过程中产生大量气体, 气体逸出体系时带走大量热量, 使氧化后期母液温度降低, 与此同时, 随着氧化过程的进行, 硝化副产物浓度不断下降, 当母液中副产物的浓度和温度降至不足以使硝化副产物继续水解时, 激发进程中断, 出现激发不完全的现象。在后续升温蒸发过程中, 当体系温度升至能使硝化副产物继续水解时, 体系被再次激发, 进而产生红棕色气体。因此, 最佳稀释水量为 3.51 g, 最低激发温度为 49.4 °C。

3.1.3 稀释水加入速率对激发过程的影响

在 3.1.2 的研究中, 仅通过加热的方式使母液激

发,稀释过程释放的热量未被利用。而在确定了稀释水量与最低激发温度的关系后,通过控制稀释水加入速率控制母液的升温,以利用稀释释放的热量使母液升温,降低能耗。稀释水量为 3.51 g 时,最低激发温度为 49.4 °C,为避免母液激发不完全,加热温度需比最低激发温度高。若加热温度过高,氧化过程过激烈;若加热温度过少,仍会出现激发不完全,因此,设定加热温度为 60 °C。考察了加热温度为 60 °C 时,稀释水加入速率对激发过程的影响,结果见表 2。

表 2 稀释水量加入速率对激发过程的影响

Table 2 Effect of the adding rate of dilution water amount on the excitation process

the adding rate of dilution water amount/g · s ⁻¹	T ¹⁾ /°C	results
0.7	38.3	not excited, excited after heated to the lowest excited temperature
0.35	49.1	ditto
0.12	53.8	excited within seconds after the addition
0.08	- ²⁾	excited during adding
0.06	-	excited during adding

Note: 1) the temperature of exactly finishing adding; 2) "-" indicates that the data can't be accurately measured.

由表 2 可知,当稀释水加入速率为 0.7 g · s⁻¹ 时,稀释结束时母液温度仅 38.3 °C,未激发。随着稀释水加入速率的降低,稀释结束时母液温度升高。可能是由于稀释用时变长,加热介质传递的热量增多,能达到更高的温度。当稀释水加入速率为 0.12 g · s⁻¹ 时,稀释结束时母液温度为 53.8 °C,稀释结束时母液迅速被激发,不仅实现了母液被激发,而且充分利用了稀释过程释放的热量。当稀释水加入速率继续降低时,母液提前被激发,稀释热利用率低,且继续加水过程中体系的情况变的更为复杂,难以控制。因此,最佳稀释水加入速率为 0.12 g · s⁻¹。

3.1.4 加热温度对激发过程的影响

实验表明,当加热温度低于最低激发温度时,氧化过程后期母液温度会低于最低激发温度,使激发时间长且激发不完全,可能是由于激发过程中产生的大量气体在逸出体系时带走了大量热量,使母液温度降低;而过高的加热温度会使母液温度迅速升高,氧化过程过于剧烈,不易控制。考察了稀释水加入速率为 0.12 g · s⁻¹ 时,不同加热温度对激发过程的影响,结果见表 3。

由表 3 可知,加热温度低于 60 °C 时,激发不完全;加热温度高于 65 °C 时,激发完全,但激发过程过

于剧烈。加热温度为 60 °C 和 65 °C 时,激发过程均可进行完全,且过程平稳。综合考虑,最佳加热温度选择为 60 °C。

表 3 加热温度对激发过程的影响

Table 3 Effect of heating temperature on the excitation process

heating temperature /°C	results
45	incomplete excitation
50	incomplete excitation
55	incomplete excitation
60	complete excitation, stationary
65	complete excitation, stationary
70	complete excitation, severe

3.2 真空结晶过程

3.2.1 真空度与共沸点的关系

常压下,硝酸-水共沸体系硝酸浓度为 68.4%,共沸点为 121.9 °C^[12],可通过减压的方式降低共沸点。将激发结束后的母液升温至 100 °C,随即保持一定真空度,随着温度的不断变化,最终在某一温度保持不变,该温度即为对应真空度下硝酸-水体系的共沸点。考察了不同真空度与共沸点的关系,如图 2 所示。

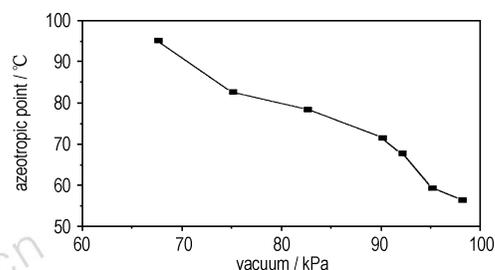


图 2 真空度与共沸点的关系

Fig. 2 Relationship of vacuum tightness with the azeotropic point

由图 2 可知,真空度由 67 kPa 增加至 98 kPa 时,共沸点由 95.3 °C 降至 56.4 °C。真空度为 92 kPa 时,共沸点为 67.8 °C;真空度为 82 kPa 时,共沸点为 78.4 °C;真空度为 75 kPa 时,共沸点为 82.7 °C。不同真空度时,共沸点不同。由此可见,研究真空度与共沸点的关系,有助于确定适宜的真空度和初始的蒸发温度。

3.2.2 真空度对蒸发时间的影响

真空度的升高,使共沸点降低,蒸发时间缩短。在真空度考察范围内,共沸点为 56.4 ~ 95.3 °C。在 3.2.1 的研究时发现,减压蒸发初期,温度迅速下降至

共沸点以下, 温度不断波动后稳定在共沸点, 尤其真空度较低时, 波动过程用时较长, 适当提高初始蒸发温度, 可缩短波动过程用时, 进而缩短实验进程, 因此, 选择 80.1 °C 作为初始蒸发温度。而搅拌速率过小时, 蒸发用时过长, 搅拌速率过大, 液体易飞溅, 因此, 搅拌速率应适中, 选择为 433 r · min⁻¹。考察了初始蒸发温度为 80.1 °C, 搅拌速率为 433 r · min⁻¹ 时, 真空度与蒸发时间的关系, 结果如图 3 所示。

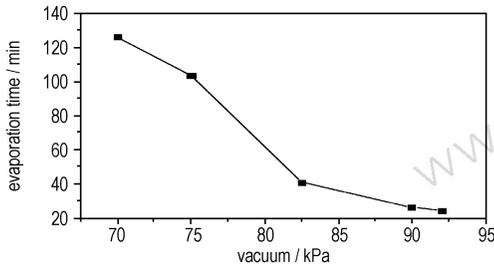


图 3 真空度对蒸发时间的影响

Fig. 3 Effect of vacuum tightness on the evaporation time

由图 3 可知, 真空度为 82 kPa 时, 蒸发时间为 40.9 min。继续降低真空度, 蒸发时间变长。高真空度下蒸发时间虽短, 但考虑到工业生产中较难达到过高的真空度, 因此, 选择真空度为 82 kPa 是最适宜的。

3.2.3 初始蒸发温度对蒸发时间的影响

由 3.2.1 和 3.2.2 可知, 真空度一定时, 共沸体系中硝酸浓度和共沸点随之确定, 且初始蒸发温度的选择直接影响到蒸发过程用时的长短。当硝酸的浓度低于共沸体系中硝酸的浓度时, 蒸馏时, 气相中所含的水分较液相中的多; 反之, 当硝酸的浓度高于共沸体系中硝酸的浓度时, 气相中所含硝酸较液相的多^[13]。随着稀释水量减少, 硝酸的浓度上升, 但仍小于共沸物中硝酸的浓度(68.4%)。因此, 蒸发过程分为两个阶段: 硝酸浓度小于 68.4% 时, 以蒸发水分为主, 硝酸浓度为 68.4% 时, 以共沸物形式被蒸出。实验表明, 若初始蒸发温度较低, 体系温度将长期保持波动, 之后升至共沸点保持不变。温度波动过程可能是以蒸发水分为主, 由于硝酸浓度不断变化, 因此温度也不断波动; 当硝酸浓度达到 68.4% 时, 硝酸浓度不再变化, 故温度保持不变。由于始蒸发温度较低时, 波动过程用时较长, 因此, 分别考察了两个过程, 温度波动过程称为蒸发前期, 温度保持不变过程称为蒸发后期。考察了真空度为 82 kPa, 搅拌速度为 433 r · min⁻¹ 时, 初始蒸发温度对蒸发过程的影响, 结果见表 4。

由表 4 可知, 当初始蒸发温度低于共沸点 78.4 °C

时, 蒸发前期用时较长, 初始蒸发温度对蒸发前期的影响较明显; 且初始蒸发温度较低时, 对蒸发后期用时也有影响, 可能是初始蒸发温度对蒸发前期的传质、传热过程的影响延续到了蒸发后期, 从而对蒸发后期产生间接影响。随着初始蒸发温度的提高, 蒸发前期用时明显缩短, 当初始蒸发温度升至 85.0 °C 时, 蒸发前期用时缩短至 2.2 min, 继续升温蒸发前期、蒸发后期和蒸发过程用时均未明显缩短。考虑到工业生产过程中更高的温度需要更多的加热介质, 因此, 选择初始蒸发温度为 85.0 °C 比较适宜。

表 4 初始蒸发温度对蒸发过程的影响

Table 4 Effect of initial evaporation temperature on the evaporation process

initial evaporation temperature / °C	time of pre evaporation / min	time of late evaporation / min	time of the evaporation process / min
75.4	24.7	36.9	61.6
80.1	12.3	28.6	40.9
85.0	2.2	19.9	22.1
92.2	1.6	17.9	19.5

3.2.4 搅拌速率对蒸发时间的影响

真空结晶过程中, 搅拌速率影响蒸发过程的传质、传热, 进而影响整个真空结晶过程。考察了真空度为 82 kPa, 初始蒸发温度为 85.0 °C 时, 搅拌速率对蒸发时间的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 随着搅拌速率的提高蒸发时间随之缩短。当搅拌速率增至 650 r · min⁻¹ 时, 蒸发时间为 16.9 min。继续提高搅拌速率, 蒸发时间未明显缩短。因此, 选择最佳的搅拌速率为 650 r · min⁻¹。

3.3 真空氧化结晶工艺与传统氧化结晶工艺的对比

真空氧化结晶工艺在最佳工艺条件下, 每投入 1 g HA, 加入稀释水 3.51 g, 产生废酸 10.34 g。该工艺与传统氧化结晶工艺相比, 稀释水用量和产生废酸量分别减少 24.9% 和 10.2%, 结果如图 5 所示。

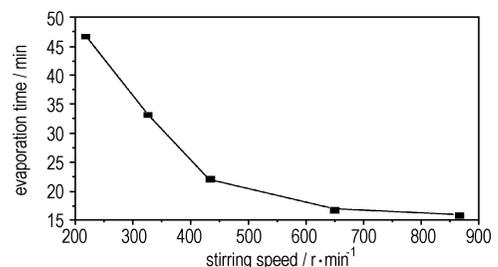


图 4 搅拌速率对蒸发时间的影响

Fig. 4 Effect of stirring speed on the evaporation time

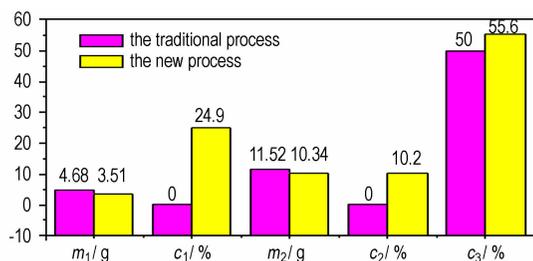


图5 新工艺与传统氧化结晶工艺的对比

Fig.5 Comparison of the new process with the traditional oxidation crystallization process

4 结论

研究了真空氧化结晶法在直接硝解法制备 RDX 中的应用,确定最佳工艺条件为:以投入 1 g HA 计,氧化过程:加入稀释水量为 3.51 g,稀释水加入速率 $0.12 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$,最低激发温度 $49.4 \text{ }^\circ\text{C}$,加热温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$;真空结晶过程:真空度 82 kPa,初始蒸发温度 $85.0 \text{ }^\circ\text{C}$,搅拌速率 $650 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,产生废酸 10.34 g。该工艺与传统氧化结晶工艺相比,稀释水量和废酸量分别减少 24.9% 和 10.2%。

参考文献:

- [1] 于天梅. 黑索金绿色合成工艺的研究[D]. 南京:南京理工大学, 2009.
YU Tian-mei. Progress on Green Synthesis Technology of RDX[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [2] 齐秀芳,王明,魏丽程,等. 硝酸镁辅助直接硝解法合成黑索金[J]. 精细化工, 2013, 30(11): 1201-1202.
QI Xiu-fang, WANG Ming, WEI Li-cheng. Synthesis of RDX by Direct Nitrolysis with the Acid of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ [J]. *Fine Chemicals*, 2013, 30(11): 1201-1202.
- [3] 陈文靖,叶志文. RDX 的合成工艺研究进展[J]. 爆破器材, 2012, 41(2).

- CHEN Wen-jing, YE Zhi-wen. Progress on Synthesis Technology of RDX[J]. *Demolition Equipments and Materials*, 2012, 41(2).
- [4] 刘耀鹏. 火炸药生产技术[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2009.
LIU Yao-peng. Technology of Producing Explosives and Propellants [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2009.
- [5] 叶志文,程刘锁,颜小东. 一种黑索金的制备方法: CN 103242253 [P], 2013.
YE Zhi-wen, CHENG Liu-suo, YAN Xiao-dong. A Method of Producing RDX: CN103242253 [P], 2013.
- [6] 米向超,胡立双,陈毅峰,等. 黑索今工业生产技术进展[J]. 化工中间体, 2013 (8): 26-27.
MI Xiang-chao, HU Li-shuang, LI Yi-feng, et al. Progress of producing RDX in industry[J]. *Chemical Intermediates*, 2013 (8): 26-27.
- [7] 刘耀鹏. 火炸药生产技术[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2009.
LIU Yao-peng. Technology of Producing Explosives and Propellants [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2009.
- [8] 张云. 分析化学[M]. 上海: 同济大学出版社, 2003.
ZHANG Yun. Analytical Chemistry [M]. Shanghai: Tong Ji University Press, 2003.
- [9] 石煜. 黑索今的合成工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
SHI Yu. Study on Synthetic Process of RDX [D]. Nanjing: Nanjing university of science and technology, 2010.
- [10] Gilpin V, Winkler C A. Studies of RDX and relate compounds VIII. Thermochemistry of RDX reactrons[J]. *Can J Chem*, 1952, 30 (10): 743-748.
- [11] Bell J A, Dunstan I. Chemistry of nitramines. Part VI. Reaction of hexamethylene-tetramine with nitric acid [J]. *J Chem Soc C*, 1969, 11(5): 1559-1562.
- [12] 唐文骞,段煜洲. 超共沸酸精馏制取浓缩酸与联产多种浓度稀硝酸新工艺[J]. 化肥工业, 2014, 41(1): 30-31.
TANG Wen-qian, DUAN Yu-zhou. New Process of making concentrated nitric acid by super azeotropic acid rectification and co-producing dilute nitric acids with several concentrations [J]. *Journal of the Chemical Fertilizer Industry*, 2014, 41(1): 30-31.
- [13] 孙荣康,任特生,高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学[M]. 北京:国防工业出版社, 1981.
SUN Rong-kang, REN Te-sheng, GAO Huai-lin. Chemistry and Technology of High Explosive [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1981.

Process of Vacuum Oxidation Crystallization During Producing RDX by Direct Nitration

XU Qian, YE Zhi-wen, Lü Chun-xu

(School of Chemical Engineering, Nanjing university of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The vacuum oxidation crystallization process was applied to the preparation of RDX by a direct nitration method, which effectively solved the problem of a large amount of waste acid produced in the direct nitration. The optimum process conditions were experimentally investigated by a single factor method. Results show that optimum process conditions are determined as: with 1 g HA as a reference, in the process of oxidation, the amount of dilution water is 3.51 g, the lowest excited temperature $49.4 \text{ }^\circ\text{C}$, heating temperature $60 \text{ }^\circ\text{C}$ and the adding rate of dilution water amount $0.12 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ and in the process of vacuum crystallization, vacuum tightness is 82 kPa, initial evaporation temperature $85.0 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring speed $650 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, forming 10.34 g of waste acid. Compared with the traditional process, the new process makes the amount of dilution water and waste acid reduce 24.9% and 10.2%, respectively.

Key words: vacuum oxidation crystallization; vacuum; initial evaporation temperature; RDX; direct nitration

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.009