

文章编号: 1006-9941(2015)11-1147-04

CL-20 转晶废剂的处理研究

马如意¹, 尹宏权¹, 张衍文², 李明², 刘春竹², 吴玉凯¹

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽宁 辽阳 111002)

摘要: 采用烃油及正辛醇对六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)转晶废剂进行预处理,回收 CL-20 固体,再利用废剂中各溶剂的沸点不同,通过共沸蒸馏分离出乙酸酯和氯仿等溶剂。利用高效液相色谱(HPLC)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)对转晶废剂组分和析出的固体进行了表征。结果表明,转晶废剂主要含有氯仿、乙酸酯、 α -CL-20;用烃油处理废剂回收到的 α -CL-20的纯度为99.1%,回收率为79.5%。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); 转晶; 废剂; 烃油; 正辛醇; 回收

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.021

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)是一种多环笼型硝胺高能炸药,可广泛用于导弹战斗部装药、固体火箭推进剂及原子弹起爆药等领域^[1-2]。CL-20在常温常压下存在四种晶型,即 α 、 β 、 γ 、 ϵ ,其中, ϵ -CL-20晶型是热力学最稳定的晶型,其密度最大($2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[3-7],稳定性最好,具有实用价值。

目前,工业化生产 CL-20 仍然是沿用 Nielsen 的基本路线,采用四步法^[8],即缩合、脱苄、硝解、转晶。CL-20 转晶是将硝解得到的 α -CL-20、 γ -CL-20 或二者的混合物转晶为 ϵ -CL-20,通常是将 CL-20 溶于乙酸酯中,缓慢滴加非溶剂氯仿形成过饱和溶液,重结晶得到 ϵ -CL-20^[9]。重结晶后形成的含 ϵ -CL-20的混合物,向其中加入水,分离出的含水 ϵ -CL-20送往贮存,乙酸酯和氯仿的混合溶剂经溶剂分离塔回收^[10],但目前混合溶剂的回收在实际生产中并未实现。

CL-20 的转晶过程产生大量的废剂,对环境污染大,并且废剂中含有一定量的 CL-20,除了造成 CL-20 的损失,增加生产成本外,CL-20 的毒性比 RDX 大,对动物、土壤、昆虫有致命性的杀害^[11-13]。若将废剂直

接进行简单蒸馏,将有大量 CL-20 析出聚集于釜壁上,高温条件下可能引起 CL-20 分解甚至爆炸^[14]。本研究用烃油及正辛醇对转晶废剂进行预处理,使 CL-20 析出后,再进行共沸蒸馏,实现安全回收 CL-20 和溶剂,并采用高效液相色谱(HPLC)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)对产物进行表征,确定了产物的晶型及固体回收率。

2 实验部分

2.1 试剂及实验仪器

转晶废剂,批量生产 CL-20 转晶阶段产生的废剂;正辛醇,分析纯,天津博迪化工股份有限公司;烃油,工业纯,北京化工厂。

高效液相色谱仪 HPLC-1020(上海通微分析技术有限公司),色谱柱为 Kromasil-100A (C_{18} 5 μ) $\Phi 4.6 \times 250 \text{ mm}$,用甲醇和水(体积比 50:50)作为流动相,紫外分光检测器(UV-1010),阀进样,定量管 20 μL ,紫外波长为 230 nm。

傅里叶变换红外光谱仪(PerkinElmer),Spectrum 100,采用 KBr 压片法,扫描范围 4000~450 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} 。

高分辨场发射扫描电镜(日本日立公司),S-4800 型,1.0 nm 冷场发射电子源,电压 5 kV。

2.2 实验原理

烃油是多种饱和烷烃的混合物,不溶 CL-20。烃油和正辛醇均能和氯仿、乙酸酯等有机溶剂互溶,且不溶于水,受热不易氧化。常压下,烃油的沸点大于

收稿日期: 2014-10-28; 修回日期: 2015-02-14

基金项目: 北京理工大学校基金(30900204F1105)

作者简介: 马如意(1988-),女,硕士,主要从事工业废水处理,应用化学研究。e-mail: maruyiluoh@126.com

通信联系人: 吴玉凯(1964-),男,副教授,主要从事工业废水处理,应用化学研究。e-mail: wuyukai@bit.edu.cn

190 °C, 正辛醇沸点为 196 °C, 氯仿和乙酸乙酯的沸点分别为 61.3 °C 和 78.0 °C^[15], 烃油和正辛醇的沸点都远高于氯仿和乙酸乙酯, 有利于烃油和正辛醇与氯仿、乙酸乙酯蒸馏分离。由于水与乙酸乙酯的共沸点是 70.0 °C (乙酸乙酯 91.5%), 水与氯仿的共沸点是 56.1 °C (氯仿 97.2%)^[18], 所以可以向蒸馏釜中加水使氯仿、乙酸乙酯分别与水形成共沸物来降低蒸馏加热温度, 同时水是 CL-20 的保护剂, 确保操作安全。处理废剂的操作流程如图 1 所示, 先将废剂中的 CL-20 回收, 减少蒸馏塔釜中的 CL-20 的量, 再加水共沸蒸馏回收溶剂。

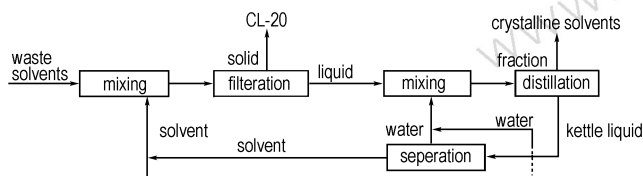


图 1 废剂处理流程

Fig. 1 Treatment process of waste solvents

2.3 实验步骤

(1) 固体回收

将 50 mL 废剂加入到 50 mL 烃油中, 用磁力搅拌器搅拌 30 min, 有固体析出, 用滤纸过滤。将固体连同滤纸静置于空气中自然风干, 干燥后称量固体。重复操作两次, 将过滤后的溶剂记为 A, 固体记为 a。

将烃油与正辛醇按体积比 8 : 2 混合, 然后向其中加入 50 mL 废剂, 用磁力搅拌器搅拌 30 min, 有固体析出, 用滤纸过滤。将固体连同滤纸静置于空气中自然风干, 干燥后称量固体。重复操作两次, 将过滤后的溶剂记为 B, 固体记为 b。

将 50 mL 废剂置于通风橱中室温条件下自然挥发, 称量固体。

(2) 溶剂回收

经步骤(1)处理后的废剂 A、B 分别与 50 mL 的水混合, 进行共沸蒸馏, 将收集到的馏分和塔釜的液体分别倒入分液漏斗静置后分相, 得到水相和有机相。

表 2 α -CL-20 晶型与两种固体峰指纹区对比

Table 2 Peak of α -CL-20 and solid a and b in the fingerprint spectrum

sample	peak/cm ⁻¹											
α -CL-20	1168	1094	1052	989	951	904	880	834	824	764	750	717
a	1166.0	1094.9	1052.5	989.3	950.9	903.0	879.0	835.7	824.7	763.5	750.8	717.1
b	1164.6	1094.1	1051.4	988.6	949.8	902.6	878.4	833.9	824.0	762.9	750.3	716.8

3 结果与分析

3.1 固体的傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析

对析出的 a、b 两种固体进行红外测试, FTIR 谱图见图 2。由图 2 可以看出, 两种固体的吸收峰一致, a、b 两种固体属于同一种物质; 3694.0 cm⁻¹ 和 3694.4 cm⁻¹ 处尖锐峰为羟基峰, 是强的水峰, 3023.7 cm⁻¹ 和 3023.8 cm⁻¹ 为 C—H 峰^[16]; 1618.4 cm⁻¹ 和 1618.4 cm⁻¹ 为 NO₂ 不对称伸缩振动峰, 1330.0 cm⁻¹ 和 1329.9 cm⁻¹ 为 NO₂ 对称伸缩振动峰; 1600 cm⁻¹ 附近胖的秃双峰, 1200 ~ 850 cm⁻¹ 内三组形状相似的双重峰以及一个单峰, 是 α -CL-20 的特征吸收^[19]; 两种固体在 1650 ~ 1200 cm⁻¹ 范围和 1200 ~ 700 cm⁻¹ 峰指纹区与 α -CL-20 晶型特征峰逐一吻合^[20-21], 见表 1、表 2。故可判断 a、b 两种固体均是 α -CL-20。

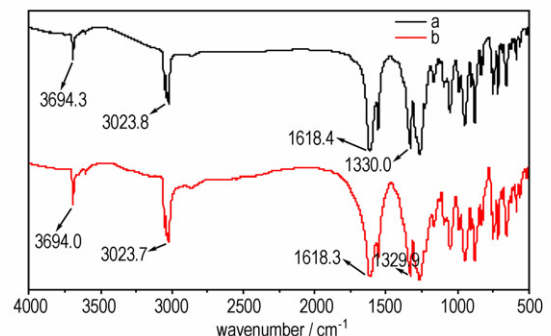


图 2 两种固体的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of two kinds of solid

表 1 α -CL-20 晶型与两种固体在 1650 ~ 1200 cm⁻¹ 范围的峰对比

Table 1 Peak of α -CL-20 and solid a and b in the range of 1650-1200 cm⁻¹

sample	peak/cm ⁻¹											
α -CL-20	1619.5	1607.3	1556.7	1382.2	1330.4	1290.5	1265.8	1228.0				
a	1618.4	1605.9	1556.3	1281.9	1330.1	1290.4	1264.3	1228.3				
b	1618.3	1605.6	1556.7	1382.0	1329.9	1290.2	1265.2	1228.3				

3.2 固体的扫描电镜 (SEM) 分析

对固体 a 和 b 进行扫描电镜测试, 如图 3 所示。

由于固体在废剂中的析出为自然结晶过程,其析晶颗粒较不规整,因此电镜比例未能统一,但其大致形貌可见。从图 3 可知,两种固体均呈立体菱形,属于 α -CL-20 晶体^[22-23],与 FTIR 结果一致。固体 a 粒径约为 4 μm ,固体 b 粒径约为 12 μm ,说明用未加正辛醇的烃油提取时,析出的固体颗粒细小,这可能是由于结晶的大小与溶液的过饱和度有关,未加正辛醇的烃油不溶 CL-20,溶液形成较大的过饱和度,过饱和度越大(越过了界稳区),越易生成过多的晶核,相应的结晶数就越多,析出结晶的颗粒就越小了。

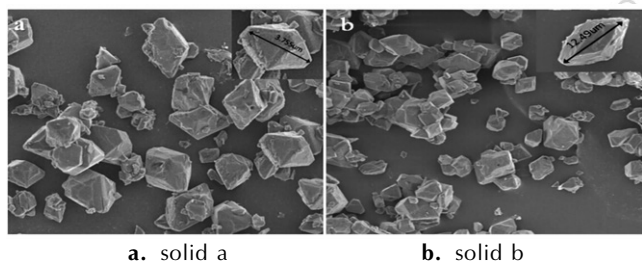


图 3 固体 a 和 b 的扫描电镜照片

Fig. 3 Scanning electron micrograph photos of solid a and b

3.3 高效液相色谱(HPLC)分析

对纯乙酸乙酯、纯氯仿、析出固体(溶于乙酸乙酯)、废剂进行高效液相分析,确定转晶废剂组分,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,废剂含有氯仿、乙酸乙酯和析出的固体物质,由于 FTIR 和 SEM 测定结果确定了析出的固体是 α -CL-20,从而确定废剂的主要成分是氯仿、乙酸乙酯、 α -CL-20。

表 3 废剂组分的高效液相色谱测定结果

Table 3 Component analysis of waste solvents by HPLC

sample	retention time/min		
ethyl acetate	5.006	-	-
chloroform	-	-	12.302
recovered solid	5.117	10.314	-
waste solvents	5.244	10.104	12.253

3.4 固体回收

将 50 mL 废剂置于通风橱中,室温条件下自然挥发后,析出的固体为 0.44 g。固体 a 的平均质量为 0.35 g,固体 b 的平均质量为 0.23 g,固体回收率分别是 79.5%,52.3%。这说明用烃油处理废剂比用烃油与正辛醇的混合溶剂得到的固体回收率高,这可能是因为烃油与废剂中的乙酸乙酯反溶后,能使溶液形成极大的过饱和度,促使 CL-20 固体析出,正辛醇对

CL-20 的溶解度虽然较小,但仍能溶解小部分,致使这一小部分 CL-20 仍溶解在溶剂中未被析出。

采用高效液相色谱分析(由辽宁庆阳特种化工有限公司测定),a 固体的 α -CL-20 纯度为 99.1%,b 固体的 α -CL-20 纯度为 99.3%,a 与 b 的纯度相差不大,但 a 的回收率远大于 b,回收率成为影响 CL-20 固体回收的主要因素。综上所述,用未加正辛醇的烃油处理转晶废剂,固体回收效果较好。

3.5 蒸馏结果

简单蒸馏后塔顶的馏分是氯仿、乙酸乙酯和水混合物,液液分离后,得到的有机相氯仿和乙酸乙酯可重新用于生产转晶阶段;塔釜的液体通过液液分离后,有机相是烃油或是烃油与正辛醇混合液,循环用于转晶废剂预处理。塔顶和塔釜分出的水相,循环用于蒸馏过程。

4 结论

(1) 转晶废剂的主要成分是氯仿、乙酸乙酯、 α -CL-20。回收后可重新用于 CL-20 转晶过程,以降低 CL-20 生产成本,减少对环境的污染。

(2) 用烃油处理转晶废剂时固体回收率为 79.5%, α -CL-20 纯度为 99.1%。用烃油和正辛醇混合液处理转晶废剂时固体回收率为 52.3%, α -CL-20 纯度为 99.3%。用烃油处理废剂效果优于烃油和正辛醇混合液。

参考文献:

- [1] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(5): 249-255.
- [2] Thiboutot S, Brousseau P, Ampleman G, et al. Potential use of CL-20 in TNT/ETPE-based melt cast formulations[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(2): 103-108.
- [3] 欧育湘,贾会平,陈博仁,等.六硝基六氮杂异伍兹烷四种晶型的晶体结构[J]. *火炸药学报*, 1998, 21(4): 41-43. OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Crystal structure of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(4): 41-43.
- [4] 吴文辉,王传印,欧育湘.笼形含能化合物 HNIW 的结构和性能研究[J]. *火炸药学报*, 2000, 23(1): 28-30. WU Wen-hui, WANG Chuan-yin, OU Yu-xiang. Studies on structures and properties of caged energetic compound HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(1): 28-30.
- [5] OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, JIA Hui-ping. A new energetic material hexanitrohexaazaisowurtzitan [C] // Proceedings of Sino-Japan Energetic Material Conference, Japan, 1996.

- [6] Wardle B R, Hinshaw J C, Braithwaite P, Synthesis of the caged nitramine HNIW (CL-20) [C] // Proceedings of the 27th ICT Conference on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Germany, 1996.
- [7] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(3)——六硝基六氮杂异伍兹烷晶型研究[J]. 含能材料, 1999, 7(2): 49-52.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Research process of hexanitrohexazaisowurtzitane (3)——Studies on polymorphs of hexanitrohexazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(2): 49-52.
- [8] Nielsen A T. Caged polynitramine compound. US, 5693794 [P], 1997.
- [9] 徐金江, 孙杰, 周克恩, 等. CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 248-255.
XU Jin-jiang, SUN Jie, ZHOU Ke-en, et al. Review on polymorphic transformation in CL-20 recrystallization[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 248-255.
- [10] 欧育湘, 刘进全, 孟征, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷转晶工艺最新研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 124-129.
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, MENG Zheng, et al. Recent development on crystal transition technology of hexanitrohexazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 124-129.
- [11] Robidoux P Y, Sunahara G I, Savard K, et al. Acute and chronic toxicity of the new explosive CL-20 to the earthworm (*Eisenia andrei*) exposed to amended natural soils[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, 23(4): 1026-1034.
- [12] Dodard S G, Sunahara G I, Kuperman R G, et al. Survival and reproduction of enchytraeid worms, oligochaeta, in different soil types amended with energetic cyclic nitramines[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(10): 2579-2587.
- [13] Kuperman R G, Checkai R T, Simini M, et al. Toxicity of emerging energetic soil contaminant CL-20 to potworm *Enchytraeus crypticus* in freshly amended or weathered and aged treatments [J]. *Chemosphere*, 2006, 62(8): 1282-1293.
- [14] Foltz M F, Coon C L, Garcia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexazaisowurtzitane, part II [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(3): 133-144.
- [15] 程能林. 溶剂手册[M]. 第四版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 257-693.
CHENG Neng-lin. *Solvents Handbook* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 257-493.
- [16] Torry S A, Cunliffe A V. Polymorphism and solubility of CL-20 in plasticisers and polymers[C] // 31st Int Annual Conf of ICT. Germany, 2000: 107-112.
- [17] Johnston H E, Wardle R B. Process of crystallizing 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.5,903,11]-dodecane. US 5874574 [P], 1999.
- [18] 徐金江. CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2012.
XU Jin-jiang. Review on polymorphic transformation in CL-20 recrystallization[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2012.
- [19] 宋振伟, 严启龙, 李笑江. 溶剂中 ε -CL-20 的晶型变化[J]. 含能材料, 2010, 6(18): 648-653.
SONG Zhen-long, YAN Qi-long, LI Xiao-jiang. Crystal transition of ε -CL-20 in different solvent[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 6(18): 648-653.
- [20] 赵信岐. 六硝基六氮杂异伍兹烷四种晶型的 Fourier 变换红外光谱[J]. 兵工学报, 1995, 16(4): 21-23.
ZHAO Xin-qi. FTIR spectra for the α -, β -, γ -, and ε -polymorphs of hexanitrohexazaisowurtzitane[J]. *Acta Armamentarii*, 1995, 16(4): 21-23.
- [21] 欧育湘, 陈博仁, 贾会平, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的结构鉴定[J]. 含能材料, 1995, 3(3): 1-7.
OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, JIA Hui-ping, et al. Structural identification of hexanitrohexazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(3): 1-7.
- [22] YAN Qi-long, Svatopluk Zeman, Ahmed Elbeih. The effect of crystal structure on the thermal reactivity of CL-20 and its C4 bonded explosives (I): thermodynamic properties and decomposition kinetics[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 112(2): 823-836.
- [23] Ghosh M, Venkatesan V, Mandave S, et al. Probing Crystal Growth of ε - and α -CL-20 polymorphs via metastable phase transition using microscopy and vibrational spectroscopy[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(10): 5053-5063.

Treatment of the Waste Solvents from CL-20 Recrystallization

MA Ru-yi¹, YIN Hong-quan¹, ZHANG Yan-wen², LI Ming², LIU Chun-zhu², WU Yu-kai¹

(1. School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Liaoning Qingyang Special Chemical Co., Ltd, Liaoyang 111002, China)

Abstract: The hydrocarbon oil and *n*-octanol were used to pretreat the waste solvents from 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) recrystallization process, and the white CL-20 solid was recovered. Ethyl acetate and chloroform were distilled by azeotropy for their different boiling points. The components of waste solvents and precipitated solid were characterized by high performance liquid chromatography (HPLC), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM). Results show that the waste solvents mainly contain chloroform, ethyl acetate and α -CL-20. The purity of α -CL-20 recovered by hydrocarbon oil was 99.1% with the recovery rate up to 79.5%.

Key words: 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20); recrystallization; waste solvents; hydrocarbon oil; *n*-octanol; recover

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.021