

文章编号: 1006-9941(2016)05-0427-06

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱结晶工艺

兰贯超, 王建龙, 曹端林, 陈丽珍, 侯欢

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 利用动态激光法测定了3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)在V(乙酸):V(水)=7:3的混合溶剂中的溶解度及超溶解度,并用Apelblat方程对溶解度数据进行拟合。通过正交试验考察影响结晶产品的四个主要因素(起始温度、搅拌速率、降温速率和晶种量),并得到最优结晶工艺条件为:起始温度85℃,搅拌速率400 r·min⁻¹,降温速率0.25℃·min⁻¹,晶种量应为所加DNTF固体质量的5%。最优结晶工艺条件下结晶产品收率可达91.7%,纯度高达99.72%,晶体密度为1.876 g·cm⁻³,用2 kg落锤测得特性落高H₅₀为36.38 cm,用电子显微镜观察晶体的形貌规则且统一,用XRD粉末衍射仪对产品进行表征,结果显示结晶产品没有转晶,用百特激光粒度仪对产品粒度分布进行表征,结果显示产品粒度分布较窄且粒度均一。

关键词: 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF); 溶解度; 结晶; 表征

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.002

1 引言

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)是一种新型高能密度材料,由胡焕性等^[1]于1998年在我国首次合成,后来又有学者对其合成工艺进行优化及改进^[2]。DNTF是集呋咱、氧化呋咱及硝基于一体的含能化合物,具有爆速高、密度大、熔点低、感度适中、安定性好以及爆点高等优点,其综合性能优于奥克托今(HMX),接近六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)^[3-4]。DNTF的低熔点使得其可以作为液相载体取代TNT,对提高武器的综合性能具有重大意义^[5]。

DNTF的晶体形貌、纯度及粒度等对其力学性能、感度和输出能量及应用性能等有重要影响,然而通常合成得到的DNTF颗粒细小、密度低、形貌不规则、晶体缺陷较多,直接投入使用时不能表现出最佳性能,因而限制了其应用。为了进一步提高其性能,拓宽其应用,必须经过结晶过程控制其晶体形貌,提高晶体品质。然而,自DNTF合成以来,研究工作主要是围绕其合成工艺和应用进行,对其结晶过程的研究刚刚起步。目前DNTF在不同溶剂中溶解度和结晶相关文

献报道不多^[6-7],因此从结晶方法的选择、结晶体系的确定到结晶工艺尚需开展进一步研究。

基于此,本研究以乙酸和水的混合溶剂为结晶体系对DNTF进行降温结晶,测定了DNTF在V(乙酸):V(水)=7:3的混合溶剂中的溶解度及介稳区,用正交试验法对结晶工艺进行优化,用综合评分法选出最优结晶工艺条件,并对最优工艺条件下得到的结晶产品进行了一系列表征。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

试剂: DNTF,由西安近代化学研究所提供;冰乙酸,分析纯,西陇化工股份有限公司;去离子水,实验室自制。

仪器: EasyMax多功能反应器,梅特勒-托利多仪器有限公司;真空干燥箱,巩义市予华仪器有限公司;BT-2002激光粒度分布仪,丹东市百特仪器有限公司;WL-1型立式落锤仪;光学显微镜,XSP-10A型,上海光学仪器厂;电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;50 mL密度瓶,太原市迎新街玻璃仪器厂;高效液相色谱仪,深圳市华唯计量技术开发有限公司;X射线粉末衍射仪,亚速旺(上海)商贸有限公司。

2.2 溶解度和介稳区的测定

采用动态激光法^[8](图1),测定DNTF在V(乙酸):V(水)=7:3的混合溶剂中溶解度和超溶解

收稿日期: 2015-10-21; 修回日期: 2015-11-28

作者简介: 兰贯超(1989-),男,硕士,主要从事含能材料结晶。

e-mail: 1039607071@qq.com

通信联系人: 王建龙(1969-),男,博士,主要从事含能材料及其应用的研究。e-mail: 619379961@qq.com

度。打开激光监视系统预热半小时,称取稍过量的 DNTF 固体和一定量的溶剂加入到玻璃溶解釜中,恒温搅拌 2 h 后再用滴定管以 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率缓慢补加溶剂。随着溶剂的不断加入体系中的固体颗粒逐渐溶解,溶液的透光率逐渐增大,从而使得激光显示仪的示数不断增加,当示数不再增大时表明体系中的 DNTF 颗粒已经完全溶解,记下此时所加溶剂的总体积,算出该温度下的溶解度。继续补加一定量的溶剂恒温半小时,然后在搅拌速率为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,降温速率为 $0.1 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下使溶液冷却。当体系内有晶核生成时激光显示仪上的示数会发生突变,记录此时溶液体系的温度,此温度即为该浓度对应的超溶解度温度。改变温度,重复以上操作即可得到溶解度曲线和超溶解度曲线,其中溶解度曲线和超溶解度曲线间的区域即为介稳区。

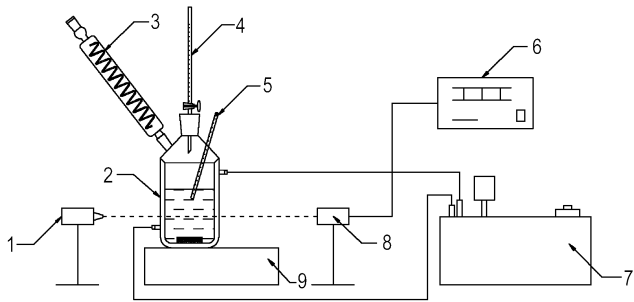


图 1 溶解度及超溶解度测试装置图

1—激光发射器, 2—玻璃溶解釜, 3—空气冷凝管, 4—滴定管, 5—水银温度计, 6—显示仪, 7—超级恒温水浴, 8—光电转换器, 9—磁力搅拌器

Fig. 1 Flow diagrams of solubility and supersolubility measurement

1—laser generator, 2—glass vessel, 3—condenser pipe, 4—burette, 5—mercury thermometer, 6—digital display, 7—thermostatic bath, 8—photoelectric switch, 9—magnetic stirrer

2.3 结晶实验研究

2.3.1 试验设计

利用能精确程序控制降温速率及搅拌速率的 EasyMax 多功能反应器,采用正交试验来优选 DNTF 最佳结晶工艺条。以起始温度(A ,平衡温度)、降温速率(B)、搅拌速率(C)以及晶种量(D)为考察因素,每个因素设计三个水平,因素水平见表 1,按照 $L_9(3^4)$ 安排正交试验,以产品的感度为主要指标,产品密度及收率为次要指标,对结晶工艺条件综合评分,筛选出最佳结晶工艺条件。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels

level	factor			
	$A/^\circ\text{C}$	$B/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$C/r \cdot \text{min}^{-1}$	$D/\%$
1	65	0.15	300	1
2	75	0.20	400	3
3	85	0.25	500	5

2.3.2 实验步骤

(1) 在结晶釜中加入 100 mL 溶剂,并根据所测溶解度数据加入一定质量的 DNTF,使溶液刚好在起始温度下达到饱和。

(2) 按正交试验表设定的搅拌速率使体系升温至起始温度,再恒温搅拌 30 min,确保 DNTF 固体颗粒完全溶解。

(3) 按正交试验表设定的降温速率使体系降温至晶种加入温度点(本研究为起始温度以下 $3 \text{ } ^\circ\text{C}$),加入一定量经过筛分的晶种(140~170 目),然后恒温搅拌养晶 30 min。

(4) 再以设定的降温速率使体系降温至 $30 \text{ } ^\circ\text{C}$,然后恒温搅拌 30 min。

(5) 减压抽滤得到 DNTF 晶体。

(6) 用 50% 乙醇溶液洗涤洗涤 DNTF 晶体。

(7) 在 $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ 下真空干燥 DNTF 晶体 4 h。

(8) 对所得到的晶体进行表征。

2.4 产品表征方法及仪器

晶体密度: GJB772A-1997 方法 401.1 密度瓶法; 撞击感度(特性落高): GJB772A-1997 方法 601.2 落锤(2 kg)法; 纯度: 高效液相色谱法(HPLC); 晶体形貌: 电子显微镜; 晶体粒度分布: 百特激光粒度分布仪; XRD: X 射线粉末衍射仪。

3 实验结果与讨论

3.1 DNTF 在 $V(\text{乙酸}) : V(\text{水}) = 7 : 3$ 的混合溶剂中的溶解度和介稳区

DNTF 在 $V(\text{乙酸}) : V(\text{水}) = 7 : 3$ 的混合溶剂中溶解度和超溶解度数据如表 2 和表 3 所示,溶解度曲线和介稳区如图 2 所示。采用 Apelblat^[9-10] 方程对溶解度数据进行拟合:

$$\ln x = a + b/T + c \ln T \quad (1)$$

式中, a, b, c 为模型参数; x 为摩尔分数; T 为绝对温度, K。溶解度拟合结果 x_{ci} 及相对偏差($RD = (x_i - x_{ci})/x_i$)如表 4 所示。拟合的模型参数见表 4,由表 4 可得,利用 Apelblat 方程拟合的 DNTF 在 $V(\text{乙酸}) :$

$V(\text{水})=7:3$ 的混合溶剂中的溶解度曲线的相关系数 R^2 为 0.99994, 均方根偏差 $RMSD$ 为 0.029×10^{-3} , 说明该方程对 DNTF 溶解度数据拟合效果极佳。从图 2 可见, 超溶解度曲线是一条几乎和溶解度曲线相互平行的曲线, 且温度越高介稳区越窄。

表 2 DNTF 在 $V(\text{乙酸}):V(\text{水})=7:3$ 的混合溶剂中溶解度

Table 2 The solubility of DNTF in mixed solvent of $V(\text{acetic acid}):V(\text{water})=7:3$

T/K	x_i	x_{ci}	RD
298.15	0.00120	0.00119	0.00406
308.15	0.00181	0.00183	-0.01161
318.15	0.00291	0.00289	0.00748
328.15	0.00472	0.00469	0.00511
338.15	0.00774	0.00780	-0.00753
348.15	0.01325	0.01322	0.00232
358.15	0.02277	0.02277	-0.00018

Note: x_i is the experimental solubility data, x_{ci} is the correlated solubility data.

表 3 DNTF 在 $V(\text{乙酸}):V(\text{水})=7:3$ 的混合溶剂中超溶解度

Table 3 The supersolubility of DNTF in mixed solvent of $V(\text{acetic acid}):V(\text{water})=7:3$

T/K	282.75	291.85	314.55	322.05	327.95	343.15	354.75
x_s	0.00147	0.00194	0.00389	0.00539	0.00658	0.01325	0.02277

Note: x_s is the experimental supersolubility data.

表 4 Apelblat 方程拟合参数

Table 4 The parameters of Apelblat equation

a	b	c	R^2	$RMSD$
-378.25877	13445.54999	57.29259	0.99994	0.029×10^{-3}

表 5 正交试验方案及试验结果

Table 5 The experiment scheme and experiment results

number	A	B	C	D	H_{50}/cm	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\gamma/\%$	$m(H_{50})$	$m(\rho)$	$m(\gamma)$	combined score
1	1	1	1	1	16.70	1.857	79.9	0.000	0.000	0.000	0.000
2	1	2	2	2	20.49	1.880	82.9	0.187	1.000	0.231	0.440
3	1	3	3	3	20.96	1.862	81.4	0.210	0.217	0.115	0.193
4	2	1	2	3	19.59	1.874	92.9	0.143	0.739	1.000	0.493
5	2	2	3	1	22.10	1.858	85.7	0.267	0.043	0.446	0.236
6	2	3	1	2	22.10	1.874	88.6	0.267	0.739	0.669	0.489
7	3	1	3	2	31.62	1.874	86.3	0.737	0.739	0.492	0.689
8	3	2	1	3	36.95	1.872	92.1	1.000	0.652	0.938	0.883
9	3	3	2	1	36.11	1.877	89.0	0.959	0.870	0.700	0.880
proof test	3	3	2	3	36.38	1.876	91.7	0.972	0.826	0.908	0.915
k_1	0.211	0.394	0.457	0.372							
k_2	0.406	0.520	0.604	0.539							
k_3	0.817	0.521	0.373	0.523							
range R	0.606	0.127	0.232	0.167							

Note: H_{50} is the characteristic height, ρ is the density, γ is the yield, m is the membership degree of every factors.

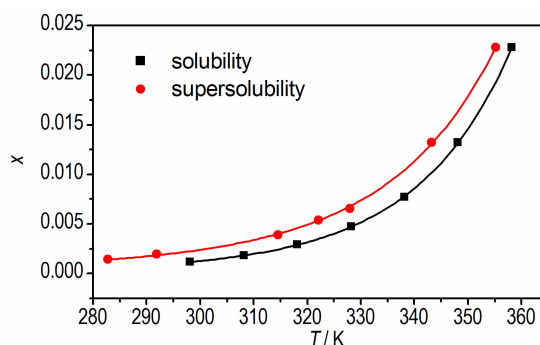


图 2 DNTF 在 $V(\text{乙酸}):V(\text{水})=7:3$ 的混合溶剂中溶解度及介稳区

Fig. 2 The solubility and metastable zone of DNTF in mixed solvent of $V(\text{acetic acid}):V(\text{water})=7:3$

3.2 结晶实验结果

正交试验方案及试验结果如表 5 所示。采用综合评分法^[11]对试验结果进行分析, 其中特性落高、晶体密度和收率的权重分别取 0.5、0.3 和 0.2。

采用极差法对试验结果进行直观分析。由表 5 可知起始温度的极差较其余因素的极差大得多, 表明起始温度是影响结晶产品最重要的因素, 搅拌速率次之, 晶种量第三, 降温速率最小。由正交试验得到的最优结晶工艺条件为: $A_3C_2D_3B_3$, 不包括在所做的 9 组试验中, 因此应该验证这个最优方案是否比正交表中综合分数最高的 8 号试验的结果更好, 从而确定最优结晶工艺条件。在 $A_3C_2D_3B_3$ 条件下的验证试验结果见表 5, 由表 5 可知, $A_3C_2D_3B_3$ 的综合分数较其余 9 组正交试验要高, 因此该条件是最优结晶工艺条件。

3.3 操作条件对结晶产品的影响

为了更直观地看出各因素对结晶产品的影响,以因素为横坐标,综合分数的平均值作为纵坐标,得到各因素与指标的趋势图,如图3。

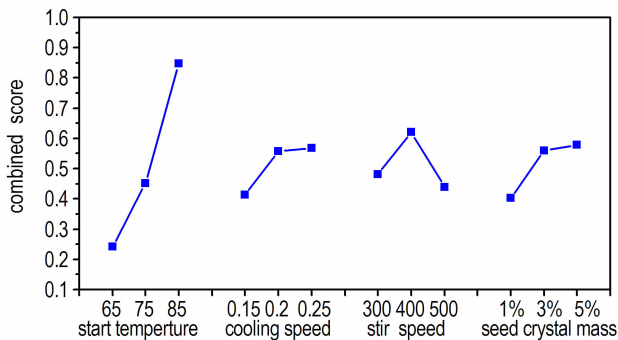


图3 各因素与综合分数的趋势图

Fig. 3 The tendency chart between four factors and combined score

3.3.1 起始温度的影响

起始温度是影响结晶产品性能的重要因素,它不仅能影响 DNTF 在 $V(\text{乙酸}) : V(\text{水}) = 7 : 3$ 的混合溶剂中的溶解度和介稳区,而且还能影响体系浓度、粘度以及晶核生长温度和二次成核的温度。由图3可以看出,产品的综合分数随起始温度的升高而变大,考虑到实际操作条件并非起始温度越高越好。首先,由图2可知 DNTF 在 $V(\text{乙酸}) : V(\text{水}) = 7 : 3$ 的混合溶剂中的介稳区随温度的升高而变窄,85 °C 的饱和溶液降温 4 °C 左右时就会有晶核析出,如果起始温度更高那么介稳区还会随之变得更窄,而结晶操作最好要在介稳区内进行才能得到晶体品质较好的产品,这为操作带来很大困难。其次,温度越高,能耗越大,消耗的成本越高,而且对于炸药来说危险性越大。因此,综合考虑选择起始温度为 85 °C 对 DNTF 结晶是最合适的。

3.3.2 降温速率的影响

降温速率是冷却结晶过程中另一重要因素,它通过影响体系的过饱和度进而影响晶核的生成速率和晶体生长速率,最终影响结晶产品的粒度、密度、酸度和感度等综合性质。由图3可知,降温速率越快得到的产品的综合分数越高。这是因为降温速率慢得到的产品粒度大,然而由于 DNTF 的特殊性,粒度越大它的撞击感度就越高,使得产品的综合分数就越低。因此为了降低 DNTF 的感度,需要制备小颗粒的 DNTF 晶体,从而需要较快的降温速率。但是,实际操作中并非降温速率越快越好:首先,降温过快可能使实际操作曲线突破超溶解度曲线到达不稳定区,从而出现爆发

成核现象;其次,降温速率过快会消耗很大的能量,不利于工业化放大生产。从图3还可以看出,当降温速率增大到 $0.2 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 后再继续增大时,产品的综合分数增大的不明显。因此,在实际操作中可以选择 $0.2 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率来进行降温。

3.3.3 搅拌速率对结晶工艺的影响

搅拌是影响结晶工艺的一个重要因素。第一,搅拌可以消除结晶过程中晶体表面因温度差和浓度差而引起的涡流,从而使整个结晶体系的温度及浓度趋于一致。第二,搅拌可以使晶体悬浮于溶液中,使晶体的各个面都能与溶液充分接触,使晶体各面得到生长。第三,搅拌能增加晶体与搅拌器,晶体与晶体,晶体与结晶器间的碰撞以及晶体与溶液间的剪应力从而形成二次成核。第四,搅拌可有效避免晶体间的团聚现象。由图3可知,结晶产品的综合分数随搅拌速率的增加先增大后减小。这是因为,在 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的搅拌速率下晶体不能悬浮于溶液中,尤其是在结晶后期晶体颗粒长大以后,许多 DNTF 晶体沉积在结晶釜底使得产品的综合分数受到影响。当搅拌速率增加到 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,以上问题都得到了解决,表现在最终结果上就是产品的综合分数增大。当搅拌速率继续增加到 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,大颗粒的晶体容易被打碎,使得产品的综合分数减小。因此,在实际操作中,最好在 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的搅拌速率下对 DNTF 进行结晶。

3.3.4 晶种量对结晶工艺的影响

添加晶种能有效地避免一次成核并抑制二次成核,加入适量的晶种并维持体系适度的过饱和度可抑制晶核产生,使溶质只在晶种表面生长。由图3可得, DNTF 结晶产品的性能随着晶种量的增加而变得越来越好。当晶种量为 1% 时,不能提供足够的结晶表面,结晶过程中会产生新的晶核。然而,新的晶核形成过程中会包覆溶剂和杂质,这对产品的综合分数会产生很大的影响。当晶种量增加到 3% 时,晶种能提供的结晶表面增加,使得成核的几率降低,产品的综合分数增大。当晶种量从 3% 继续增加到 5% 时,产品的综合分数则增加的不明显,这是因为在晶种量为 3% 时所提供的生长面已经基本上可以满足晶体生长的需要,再继续增加晶种量时产品的综合分数不会再产生明显的改变。对于本研究而言最佳晶种量为 5%;然而在工业放大化生产时,可以选择 3% ~ 5% 的晶种量来进行 DNTF 的结晶实验。

3.4 晶体表征

3.4.1 特性落高,晶体密度

实验所用原料的特性落高为 20.84 cm,晶体密度

为 $1.846 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。最优条件下得到的 DNTF 晶体的特性落高 H_{50} 为 36.38 cm , 晶体密度为 $1.876 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。因此产品的特性落高较原料增加了 75.57% , 而密度较原料提高了 1.63% 。

3.4.2 晶体形貌

用光学显微镜对所得的晶体形貌进行表征, 最优结晶工艺条件下所得到的产品与原料放大 100 倍后的晶体形貌的如图 4 所示。由图 4 可以发现产品的形貌规则统一, 没有团聚现象, 表面光滑且透明, 晶体的缺陷少。

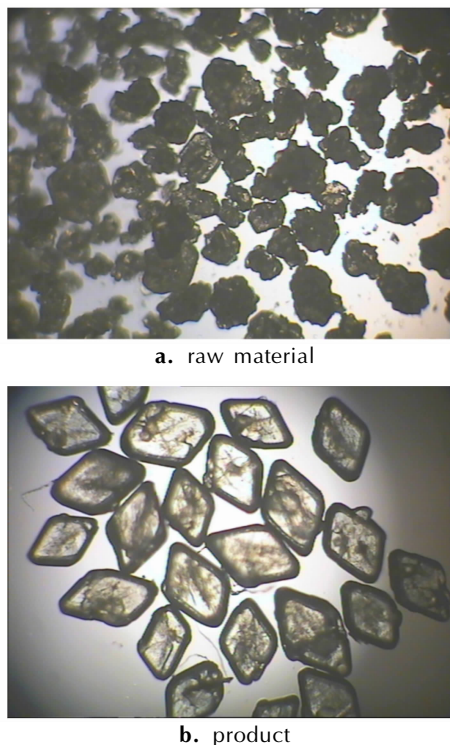


图 4 原料及产品的形貌图

Fig.4 The morphology of DNTF

3.4.3 纯度分析

利用高效液相色谱测定最优条件下所得产品的纯度, 测试的色谱条件: 测试结果如图 5 所示, 由图 5 可以看出原料在 $1 \sim 2 \text{ min}$ 之间有一个明显的小峰, 而结晶产品在此处的峰明显减小, 且原料的主峰有轻微的拖尾现象而结晶产品几乎没有, 这些都说明产品的纯度提高, 用峰面积归一法分析产品的纯度 99.72% , 明显大于原料的纯度 98.55% 。

3.4.4 X 射线粉末衍射

由于在不同的溶剂中, 存在溶液介导转晶的可能^[12]。利用 X 射线粉末衍射仪测定 DNTF 原料及产品的粉末 X 射线衍射 (PXRD) 谱图, 结果如图 6 所示。由图 6 可知结晶产品的 PXRD 谱图几乎与原料的谱图

完全一样, 说明结晶过程中未发生转晶。而 2θ 为 23° 左右时产品的衍射峰比原料的要强, 说明产品的结晶度要较原料的高。

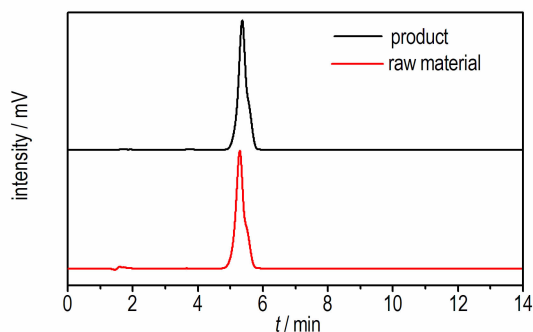


图 5 原料及产品的 HPLC 图

Fig.5 The HPLC curves of DNTF

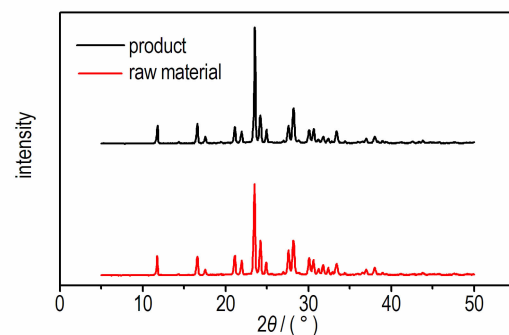


图 6 原料及产品的 PXRD 图

Fig.6 The powder X-ray diffraction curves of DNTF

3.4.5 粒度分析

利用百特激光粒度仪对产品及原料的粒度分布进行表征, 色谱柱为 Agilent HC-C18 柱 ($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}, 5 \mu\text{m}$); UV 检测波长为 216 nm ; 流动相为乙腈-水 (体积比为 $70:30$); 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量为 $20 \mu\text{L}$; 柱温为室温。测得原料的中位径为 $63.21 \mu\text{m}$, 产品的中位径为 $116.63 \mu\text{m}$, 原料及产品的详细粒度分布如图 7 所示。由图 7 可知, 原料的粒

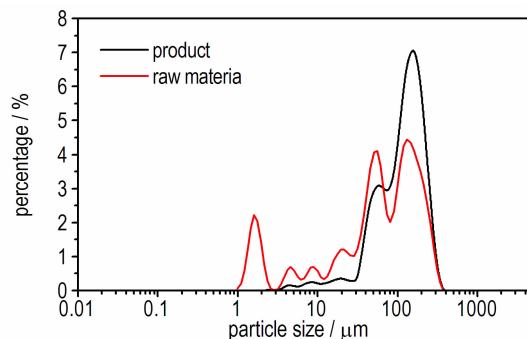


图 7 原料及产品的粒度分布

Fig.7 The crystal size distribution curves of DNTF

度分布范围很广且有多个明显的粒度分布峰,而结晶产品只有两个且非常接近的粒度分布峰,且结晶产品的平均粒度较原料增大,结晶产品中几乎不含小于 30 μm 的晶体颗粒。因此结晶产品的粒度较原料更均匀。

4 结 论

(1) 利用动态激光法测定了 DNTF 在 $V(\text{乙酸}) : V(\text{水}) = 7 : 3$ 的混合溶剂中的溶解度及介稳区; 用 Apelblat 方程拟合了溶解度数据, 得到其模型参数 $a = -378.25877$, $b = 13445.54999$, $c = 57.29259$ 。

(2) 利用正交试验法优化了 DNTF 在 $V(\text{乙酸}) : V(\text{水}) = 7 : 3$ 的混合溶剂中结晶工艺条件, 得到的最优结晶工艺条件为: 起始温度为 85 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌速率为 400 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 晶种量为 5%, 降温速率为 0.25 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3) 对最优条件下得到的晶体进行了表征, 结果显示最优条件下的产品粒度较原料均一, 形貌较原料规则, 密度较原料提高了 1.63%, 纯度较原料提高 1.19%, 特性落高较原料增加了 75.57%。

参考文献:

- [1] 胡焕性, 张志忠. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃: CN 02101092 [P]. 2002, 7.
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong. 3,4-Bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan: CN02101092 [P]. 2002, 7.
- [2] 周彦水, 王伯周, 李建康, 等. 3,4-双(4'-硝基呋喃-3'-基)氧化呋喃合成、表征性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(14): 1673-1680.
ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, LI Jian-kang, et al. Study on synthesis, characterization and properties of 3,4-bis(4'-nitrofurazano-3'-yl)furoxan [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(14): 1673-1680.
- [3] 胡焕性, 张志忠, 赵凤起, 等. 高能密度材料 3,4-二硝基呋喃

- 基氧化呋喃性能及应用研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(2): 155-158.
- HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF [J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(2): 155-158.
- [4] 郑伟, 王江宁. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 463-466.
ZHENG Wei, WANG Jiang-ning. Review on 3,4-bisnitrofurazan-furoxan (DNTF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 463-466.
- [5] 王亲会. DNTF 基熔铸炸药的性能研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 57-59.
WANG Qin-hui. Properties of DNTF-based melt-cast explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 57-59.
- [6] Cui Kejian, XU Zhibin, Chen Liru, et al. Solubility of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan in common solvents at temperatures between 293.15 K and 313.15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(9): 2677-2680.
- [7] Lan Guanchao, Wang Jianlong, Chen Lizhen, et al. Measurement and correlation of the solubility of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan (DNTF) in different solvents [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2015, 89: 264-269.
- [8] Nong Weijian, Chen Xiaopeng, Wang Linlin, et al. Measurement and correlation of solubility of abietic acid in ethanol + water mixtures [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2014, 68: 199-204.
- [9] Apelblat A, Manzurola E. Solubilities of manganese, cadmium, mercury and lead acetates in water from $T = 278.15 \text{ K}$ to $T = 340.15 \text{ K}$ [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2001, 33(2): 147-153.
- [10] Zhao Yan, Wang Yongli. Measurement and correlation of solubility of Tetracycline hydrochloride in six organic solvents [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013, 57: 9-13.
- [11] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 134-136.
LI Yun-yan, HU Chuan-rong. Experiment design and data processing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 134-136.
- [12] 谢志平, 孙登琼, 秦亚楠, 等. 果糖结晶工艺优化[J]. 化工学报, 2014, 65(1): 251-257.
XIE Zhi-ping, SUN Deng-qiong, QIN Ya-nan, et al. Optimization of crystallization process of fructose [J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(1): 251-257.

Crystallization Process of 3,4-Bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan

LAN Guan-chao, WANG Jian-long, CAO Duan-lin, CHEN Li-zhen, HOU Huan

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The dynamic laser method was adopted to measure the solubility and supersolubility of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan (DNTF) in $V(\text{acetic acid}) : V(\text{water}) = 7 : 3$ mixed solvent. The Apelblat equation was used to fit the experimental solubility data. The influence of four main crystallization process factors of initial temperature, stirring speed, cooling rate and the mass of seed crystal were investigated by orthogonal experiments. Results show that the best product was obtained under initial temperature of 85 $^{\circ}\text{C}$, stirring speed of 400 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, cooling rate of 0.25 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ and seed crystal mass : solid mass of DNTF = 5 : 95. The yield, purity, crystal density, characteristic height H_{50} (2 kg drop hammer) of the best product are 91.7%, 99.72%, 1.876 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 36.38 cm, respectively. The morphology of the product is regular, and the crystal size distribution of the product is narrow. Besides, the result of X-Ray powder diffraction demonstrates that the crystal structure does not change during the crystallization process.

Key words: 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan (DNTF); solubility; crystallization; characterization

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.002