

RDX 和 HMX 混合物中 HMX 的分离研究*

贾宏选^① 荆昌伦^① 刘波^① 陆明^②

①山西北化关铝化工有限公司(山西永济,044501)

②南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘要] 根据 HMX 和 RDX 在不同溶剂中的溶解机理的差异,选用两种代表性物质对 RDX 和 HMX 混合物进行分离研究,确立以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂的分离 RDX 和 HMX 混合物的最佳工艺条件。最佳工艺条件为物料比 1:4,溶解温度 95~100℃,解离剂为水,解离温度 90℃,解离时间 2 h。运用高效液相色谱(HPLC)对分离得到的 HMX 进行了纯度测定,HMX 纯度可达 98%;通过偏光显微镜观察显示分离得到的 HMX 为 β -晶型。分离得到的 HMX 在民用混合炸药中得到了再利用,可以替代直接生产的 HMX。

[关键词] HMX N,N-二甲基甲酰胺 纯度 分离 再利用

[分类号] TQ564 TD235.2⁺1

引言

奥克托今(HMX)是当前使用的单质猛炸药中能量较高、爆轰性能和热安全性能均优的炸药,已被广泛用于高能密度装药及火箭推进剂中^[1-2]。国内生产 HMX 的方法主要是醋酐法,但醋酐法生产 HMX 工艺过程中工艺要求较苛刻,控制不严则直接影响 HMX 与 RDX 的含量,RDX 含量甚至超出允许范围。RDX、HMX 混合物若直接使用不仅对资源造成浪费,同时也提高使用成本。

近年来,关于 HMX 的研究主要集中在新工艺研究、重结晶技术研究、球形化研究及粒度配比研究,对 HMX 和 RDX 混合物分离研究较少^[3-6]。实际使用中,将 HMX 和 RDX 混合物分离,做单质炸药使用,可在充分利用资源的同时降低工业成本。但 HMX 与 RDX 两者在物化性质上较接近,在分离时存在一定的难度。

本实验利用丙酮、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)对 HMX、RDX 的溶解性质不同,对 RDX、HMX 混合物中的 HMX 进行分离研究,通过试验后确定稳定的分离方法,为工业分离 HMX 和 RDX 混合物提供实验依据,同时以分离得到的 HMX 为原料制备民用混合炸药,并对分离得到的 HMX 的应用作进一步探讨。

1 试验部分

1.1 原料与仪器

试验用原料是:丙酮、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司

生产;HMX 和 RDX 混合物,自配,HMX、RDX 单质纯度均大于 99%,混合物中 HMX 质量分数分别为 28%、35%、40%。

德国 sartorius 公司生产 BSA224S—CW 型电子天平,精度 0.1 mg;日本岛津公司生产 LC—2010AHT 型高效液相色谱仪;河南巩义予华仪器有限公司 SF10L 玻璃反应釜,带夹套;上海天省仪器有限公司 XP—600 偏光显微镜。

1.2 实验方法

用丙酮、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂分别溶解混合物,在一定条件下对混合物进行分离。具体过程如下。

丙酮为溶剂:用电子天平准确称量一定质量 HMX(质量分数为 28%)和 RDX 的混合物,加入到 1L 的反应釜中;用量筒量取一定量的丙酮加入到反应釜,插入温度计,将反应釜密闭,防止在升温过程中由于丙酮挥发造成溶解不充分。开启搅拌,连通水浴,开始加热,在初期可适当提高加热速率,观察反应釜内溶解情况。待反应釜内固体量明显减少时,降低加热速率,至反应釜内固料无明显变化,保温 30 min,记录温度,停止加热,过滤,得到滤饼为 HMX。此时滤液中含 RDX 与少量 HMX,将滤液中 RDX 与 HMX 析出,重复 3 次上述步骤,分别得到 HMX 与 RDX,烘干。依次试验 HMX 质量分数分别为 35%、40% 的混合物。

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂:用电子天平准确称量一定质量 HMX(质量分数为 28%)和 RDX

* 收稿日期:2012-03-06

作者简介:贾宏选(1975~),男,工程师,主要从事炸药生产应用研究。E-mail:jhx19751213@sina.com

通讯作者:荆昌伦(1964~),男,博士,高工,主要从事含能材料合成及工艺研究。

的混合物,加入到 1L 的反应釜中;用量筒量取一定量的 DMF 加入到反应釜,插入温度计,将反应釜密闭,开启搅拌,连通水浴,开始加热。在初期可适当提高加热速率,观察反应釜内溶解情况,待反应釜内溶液透明,即固体料完全溶解,保温 1h,停止加热,用冷却水冷却至室温,过滤,得到滤液即 RDX 的 DMF 溶液,滤饼为 HMX-DMF 络合物。稀释滤液得到 RDX,将 HMX-DMF 络合物加入到解离剂中解离得到 HMX。将 HMX 加入到 DMF 中重复上述过程 2 次,分别得到 HMX 与 RDX,烘干。依次试验 HMX 质量分数分别为 35%、40% 的混合物。

2 结果与讨论

2.1 分离机理

丙酮是化学工业中最常用的有机溶剂之一,来源广、毒害性小,对 RDX 有较好的溶解能力,在工业上常作为 RDX 重结晶溶剂,对 HMX 的溶解能力则相对较弱,在 50℃ 左右时,丙酮对 RDX 的溶解度是对 HMX 溶解度的 4 倍,丙酮对 HMX、RDX 溶解能力的差异,可为实现 HMX、RDX 混合物分离提供依据^[7-8]。丙酮对 HMX、RDX 的溶解度见表 1。

表 1 丙酮对 HMX、RDX 的溶解度			
温度/℃	HMX 溶解度/g	温度/℃	RDX 溶解度/g
22	2.10	20	7.41
37	3.52	31	9.00
56	4.13	53	17.50

研究表明:HMX 能与多种有机物形成分子间络合物,而 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)与 HMX 络合物应用最广。N,N-二甲基甲酰胺(DMF)是一种较常用的化学试剂,能与 HMX 形成 HMX-DMF 分子络合物,此络合物很安定,具有特殊结晶性能。RDX 不能与 DMF 形成分子络合物,只能溶于 DMF 中,同时,在 10~20℃ 时 HMX-DMF 分子络合物由 DMF 中析出,RDX 仍溶解在其中,以实现两者分离^[9-13]。

2.2 纯度测试

HMX 纯度能否满足要求直接影响分离试验是否成功,利用高效液相色谱对试验的样品进行分析,表 2 列出了部分代表性的测试结果,试样质量均为 500 g,试验温度均为 298 K。

由表 2 可见,以丙酮为溶剂分离的结果最高分离纯度为 79.2%,理论分析其分离纯度应为 98.0% 以上,反复试验其分离结果保持在 75.0% 左右,HMX 回收率也较低,在常温常压下以丙酮为溶剂的分离基本不能满足分离要求。主要原因是由于 RDX、HMX 的物化性质相似,丙酮对 RDX、HMX 的

表 2 分离试验 HMX 纯度一览表				
试验编号	溶剂	样品 HMX 质量分数 /%	纯 HMX 质量分数 /%	回收率 /%
1001	丙酮	28.0	71.8	76.7
1001-01	丙酮	28.0	73.4	78.4
1001-02	丙酮	28.0	74.3	78.8
1002	丙酮	35.0	72.6	81.2
1002-01	丙酮	35.0	79.2	82.4
1002-02	丙酮	35.0	74.1	79.0
1003	丙酮	40.0	70.7	72.6
1003-01	丙酮	40.0	73.5	74.6
1003-02	丙酮	40.0	77.4	76.0
1007	DMF	28.0	97.3	86.8
1007-01	DMF	28.0	98.2	88.7
1008	DMF	35.0	97.9	90.3
1008-01	DMF	35.0	98.6	94.2
1009	DMF	40.0	98.4	89.2
1009-01	DMF	40.0	99.0	88.4

溶解机理相同,在降温过程中两种物质同时析出,但析出速率不同。以 DMF 为溶剂分离的结果最低分离纯度为 97.3%,最高甚至可达 99.0%,平均结果大于 98.0%,满足 GJB 中 HMX 合格品的要求,HMX 回收率平均可达 88.0% 以上。分析认为,部分分离纯度未达到 98.0% 是由于操作中存在误差造成,经过细化操作,避免了误差的出现,分离结果满足了 GJB 中 HMX 合格品的要求。由试验结果可得,选用 DMF 为分离溶剂。

2.3 DMF 为溶剂的工艺

2.3.1 物料、溶剂的比例及温度的确定

DMF 为溶剂分离 RDX、HMX 主要是根据 DMF 与 HMX 形成 DMF-HMX(1:1)络合物,且高温下络合物在 DMF 中的溶解度远大于低温下的溶解度(实测得 20℃ 时络合物在 DMF 中的溶解度在 2 g 左右);而 RDX 与 DMF 不形成络合物,只是溶解于 DMF 中。表 3 为不同温度下实际测得 RDX 在 DMF 中的溶解度。

表 3 RDX、HMX 在 DMF 中的溶解度						
温度/℃	25	45	65	75	85	95
RDX 溶解度/g	25.2	28.6	34.3	38.4	41.7	43.0
HMX 溶解度/g	1.9	5.0	9.8	14.7	20.4	25.6

由表 3 可见:在 25℃ 时溶解 1 g RDX 约需 4 mL DMF,在 95℃ 时溶解 1 g HMX 约需要 4 mL DMF,同时考虑到 HMX 与 DMF 可形成络合物造成 DMF 损

失,则物料比选择在 1 : 4 为宜,溶解温度选择至 95 ~ 100℃。

2.3.2 加热速率的影响

不同升温速率对产物的影响如表 4。

表 4 升温速率对分离产物的影响

升温速率/(℃ · min ⁻¹)	2	4	6	8
HMX 得率/%	88.4	90.5	88.5	85.1
HMX 纯度/%	98.4	99.0	97.2	98.6

由表 4 可以看出:将升温速率选择在 2℃/min、4℃/min、6℃/min、8℃/min 时,将分离结果进行对比发现 HMX 得率、HMX 纯度只存在较小的差异,该差异在误差范围内,因此升温速率对分离产物的影响较小。

2.3.3 解离剂的确定

HMX-DMF 络合物的解离是混合物分离的重要过程。水、丙酮、甲醇等都可作为 HMX-DMF 络合物的解离剂,水具有来源广、成本低、无污染的特点,故选择水作为解离剂。经试验得以水为解离剂时,温度至 90℃,将络合物煮洗 2 h,分离得到的 HMX 纯度可满足要求。

2.4 晶型分析

炸药感度一直是影响炸药应用的关键,通常情况下,HMX 有 4 种晶型,其中 β-HMX 的感度相对其他几种晶型要低,分离得到的 HMX 晶型若直接以 β 型出现,不仅简化工艺,而且降低成本。图 1 为分离得到的 HMX 的显微照片。

通过观察两组 HMX 显微照片发现,结晶晶体不存在明显缺陷,且大部分结晶是以 β 型存在,可直接应用。

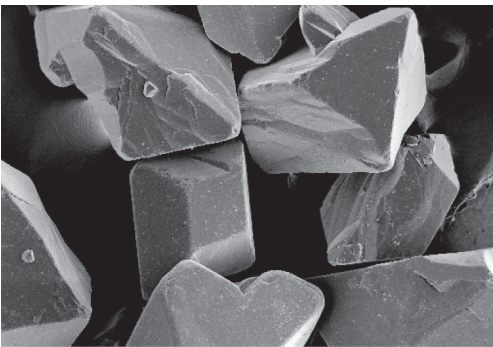
2.5 溶剂回收利用

在试验过程中,通过减压蒸馏对母液中 DMF 进行循环回收利用,循环使用多次后,结晶晶体无论颜色、结晶形态并未出现异常,但回收过程中 DMF 损失明显。主要原因有两点,一是设备密闭差,造成挥发损失;二是由于蒸馏不完全,在母液中残余过多。通过增加设备密闭性和延长蒸馏时间,DMF 回收率明显提高。

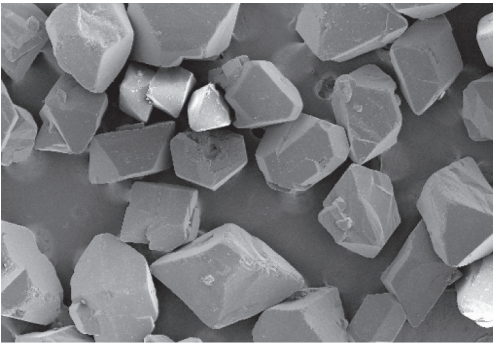
3 应用转化

3.1 分离得到的 HMX 在民用射孔弹炸药中的应用

以分离得到的 HMX 为原料制备民用石油射孔弹用 NG—K 炸药。分别以纯 HMX、分离得到的 HMX 及成品 HMX + 回收 HMX (1 : 1 配制) 为原料制备了 NG—K 炸药,并进行了性能测试,测试方法



(a)



(b)

(a)放大 100 倍;(b)放大 50 倍

图 1 HMX 晶体照片

参照 GJB772A—1997,表 5 列出了 3 种炸药的性能测试结果。

表 5 炸药性能对照

项目名称	热减量 /%	摩擦感度 /%	撞击感度 /%	射孔深度 /mm
纯 HMX	2.0	38	39	220
分离 HMX	1.8	41	42	219
成品 HMX + 回收 HMX (1 : 1 配制)	1.8	40	42	219

由表 5 可见:通过与纯 HMX、成品 HMX + 回收 HMX (1 : 1 配制) 对比,分离得到的 HMX 制备的混合炸药,在热减量、摩擦感度、撞击感度、射孔深度等方面的数据略差一些,考虑到测试误差,分离得到的 HMX 可满足应用要求,同时以分离得到的 HMX 为原料制备的 NG—K 炸药,经山西德圣石油射孔弹厂、营口双龙石油射孔弹厂、四川隆昌石油射孔弹厂应用后,均取得良好效果。

3.2 分离得到的 HMX 在民用高强度塑料导爆管中的应用

分离得到的 HMX 另外一个应用领域即用于民用高强度塑料导爆管中,图 2 为以分离得到的 HMX 为原料制备民用高强度塑料导爆管用药。

对分离得到的 HMX 进行重结晶再加工,制备



(a)



(b)

(a)60 目筛下物;(b)20 目筛上物

图 2 导爆管用 HMX

高强度塑料导爆管用 HMX,现每年可生产 2 t,取得了一定的经济效益。

4 结论

1)常温常压下,以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂对 HMX 和 RDX 混合物进行分离,在工业上易于实现。

2)通过对分离后 HMX 分析,其纯度可达 98%,晶型为 β -晶型。

3)利用分离后的 HMX 为原料做混合炸药,在使用过程中未出现不良效果,可以替代直接生产的

HMX,能满足市场要求。

参 考 文 献

- [1] 王文俊,张占权. HMX 制造方法现状与展望[J]. 固体火箭技术,1998, 21(4): 36-40.
- [2] Agrawal J. P., Hodgson R. D. Organic Chemistry of Explosives[M]. England: John Wiley and Sons Ltd,2007: 241-249.
- [3] 王晶禹,张景林,徐文峥. HMX 炸药喷射结晶超细化实验研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 33-35.
- [4] 余咸早,贾一平. γ -丁内酯重结晶 HMX 的粒度分级工艺[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2):19-22.
- [5] 高艳阳,叶毓鹏. HMX 球形化工艺[J]. 火炸药学报 1998,21(4):15-16.
- [6] 李巧玲,叶毓鹏. 奥克托今的精制新工艺[J]. 兵工学报, 2002,23(4):555-557.
- [7] E. Ю. Орлова,等. 奥克托今[M]. 欧荣文,译. 北京:国防工业出版社,1978:40-41.
- [8] Lynch J. C., Brannon J. M., Delfion J. J. Dissolution Rates of Three High Explosive Compounds: TNT, RDX and HMX[J]. Chemosphere,2002,47:725-734.
- [9] Abel J. E., Marinkas P. L., Bulusu S. Complex Formation in RDX, HMX, TNT and Some Related Compounds: A Bibliography[J]. J Ballist,1981, 5(3): 1195-1216.
- [10] 储绍华. 醋酐法制备奥克托今/黑索今研究(分离部分)[J]. 火炸药,1979(2):25-38.
- [11] 堵祖岳,宗树森,马剑. 奥克托今和某些溶剂络合物的结晶学[J]. 火炸药, 1982(3): 7-11.
- [12] 田宏远,张皋,王民昌,等. HMX 与 DMF 的络合行为[J]. 含能材料,2009, 17(5):541-543.
- [13] 荆昌伦,徐复铭. 过期钝化 RDX 的再利用研究[J]. 爆破器材,2008, 37(1):4-5.

Study on HMX Separation from Mixture of RDX and HMX

JIA Hongxuan^①, JING Changlun^①, LIU Bo^①, LU Ming^②

^①Shanxi Beihuan Guanlü Chemical Company (Shanxi Yongji, 044501)

^②School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Two representative materials are selected to separate HMX from the mixture of RDX/HMX based on the different dissolubility of RDX and HMX in different solvents. The best technology condition based on the DMF solvents to separate the RDX/HMX mixture is proposed, that is, the material ratio is 1:4, the solubility temperature is 95~100℃, the disintegrate agent is water, the disintegrate temperature is 90℃ and the dissociation time is 2h. The purity of the separated HMX is determined up to 98% using a high performance liquid chromatography (HPLC), and it is observed as β crystal by the electronic scanning microscope. Moreover, the HMX separated could be reused to replace the direct product HMX in civil mixed explosives.

[KEY WORDS] HMX, DMF, purity, separation, reuse