

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.04.008

黑索今超声洗涤驱酸过程分析*

李婷婷^① 张燕^① 张路遥^② 谢强^① 东生金^② 陈厚和^①

① 南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

② 银光化学工业集团有限公司(甘肃白银,730900)

[摘要] 采用常规洗涤技术和超声波洗涤技术对比研究了黑索今(RDX)的洗涤驱酸过程及其动力学特征。考察了不同洗涤条件如液固比、时间、温度等对RDX常规洗涤与超声波洗涤过程的影响规律;通过对2种洗涤方式下RDX洗涤驱酸过程的动力学分析,建立了符合的动力学方程,并计算得到相应的表观活化能。结果表明,超声波洗涤驱酸效果优于常规洗涤驱酸效果;2种方式下的洗涤驱酸过程表现为一级动力学反应,且常规洗涤表观活化能12.221 kJ/mol,大于超声波洗涤的表观活化能7.105 kJ/mol,说明超声洗涤更容易;并且超声洗涤驱酸过程不会改变RDX的分子结构和特征官能团。

[关键词] 黑索今(RDX);洗涤;酸质量分数;超声;动力学;活化能

[分类号] TJ55

引言

黑索今(1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane,简称RDX)是一种性能优良的单质炸药,广泛应用于武器装备和矿山开采、道路建设、油气勘探等国民经济领域。RDX的生产主要包括合成、氧化结晶、洗涤驱酸、干燥和包装等过程^[1-5]。其中,由于RDX的晶体是在高浓度的酸性环境下生长而成,不仅晶体表面残留有硝酸,而且有缺陷的RDX晶体中,还会包裹微量的硝酸。在RDX的储存、使用过程中,这些残留的硝酸会影响RDX产品的内相容性和外相容性,导致质量和安全事故^[6-7]。因此,探索高效、安全的洗涤驱酸方法对于完善RDX生产工艺具有重要意义。RDX的实际驱酸工艺中,先用软化水或净水将RDX悬浮液充分浸泡,水洗两三次,洗净晶体表面未驱尽的硝酸。然后用0.2~0.4 MPa的蒸汽压力喷射送至煮洗机进行煮洗,去除晶间酸^[8-10]。其中,表面酸的洗涤也是RDX生产制造过程中的重要工序之一。

现在的RDX生产过程中,大都采用常规搅拌洗涤工艺来驱除RDX生产过程中的表面酸。超声波洗涤是最近兴起的对RDX等含能材料的洗涤驱酸工艺,相对于常规洗涤工艺,具有有效利用资源及减少能耗的优点^[11-13]。

笔者试验模拟了RDX常规洗涤驱酸过程与超声波洗涤驱酸过程,分析并比较了常规洗涤方式与

超声波洗涤方式对RDX驱除表面酸的影响趋势,建立了两种洗涤工艺的动力学方程,为实现对RDX驱酸工艺设备和方法的改进提供基础。

1 试验部分

1.1 试验与仪器

乌洛托品(HA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;发烟硝酸(质量分数98%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;NaOH,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;酚酞,分析纯,上海三爱思试剂有限公司。

超声波反应装置,昆山禾创超声仪器有限公司;集热式恒温加热常规搅拌器,DF-1型,上海江星仪器有限公司;电子天平,精度0.000 1 g,丹佛仪器有限公司;安全烘箱,上海圣欣科学仪器有限公司。

1.2 试验

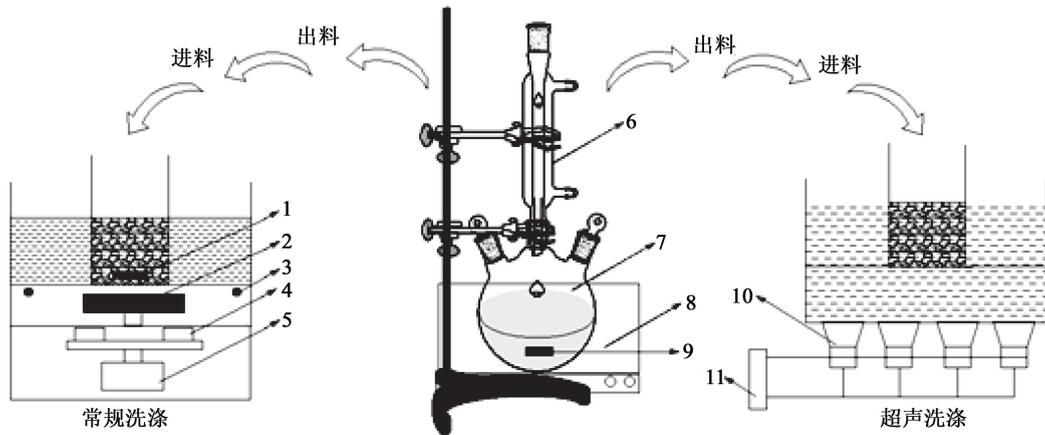
RDX洗涤驱酸试验装置如图1所示。硝酸与乌洛托品按一定质量比合成的含酸RDX,洗涤后经真空抽滤分离成滤饼和滤液。取一定量的滤液,用一定质量浓度的NaOH标定,得到滤液所含硝酸的质量浓度 c ;取一定质量 m 的滤饼,均匀分散在一定量的去离子水中,滴加2滴酚酞指示液,用NaOH标准溶液标定,用式(1)计算滤饼中酸的质量分数:

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

式中: S 为滤饼中酸的质量分数,%; m 为滤饼质量,

* 收稿日期:2015-11-10

作者简介:李婷婷(1990-),女,硕士研究生,主要从事含能材料的研究。E-mail:lt930@126.com



1 - 试料内搅拌子; 2 - 槽内搅拌子; 3 - 加热管; 4 - 磁铁; 5 - 马达; 6 - 冷凝管;
7 - 三口烧瓶; 8 - 磁力搅拌加热器; 9 - 磁子; 10 - 超声换能器; 11 - 超声电源。

图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

g ; c 为 NaOH 标准溶液的质量浓度, g/L ; V_1 为空白试验所需要 NaOH 标准溶液的体积, mL ; V_2 为滴定滤饼所需要 NaOH 标准溶液的体积, mL 。

2 结果与讨论

2.1 RDX 常规洗涤与超声洗涤的单因素对比试验

2.1.1 液固比

图 2 是温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、洗涤时间为 35 min 条件下, 去离子水与含酸 RDX 液固比 (g/g) 对常规洗涤与超声洗涤驱酸的酸质量分数的影响。当液固比增大时, 滤饼中酸的质量分数逐渐减小且趋于平衡; 当液固比增加到一定值时, 继续添加洗涤液, 主体洗涤液和 RDX 晶体之间的酸的质量分数已经达到了一定的平衡状态, 导致酸质量分数变化不是太明显。在实际的生产过程中, 考虑到资源消耗和废液处理等相关问题, 应该选择适当的洗涤用水量, 并不是越

多越好。图 2 显示, 在相同用水量、相同洗涤时间及相同温度情况下, 超声波洗涤的驱酸效果比常规洗涤驱酸效果好, 且消耗的能量较少。

2.1.2 洗涤温度

图 3 是液固比为 2、洗涤时间为 10 min 条件下, 温度 (分别为 20 、 25 、 30 、 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $40\text{ }^\circ\text{C}$) 对常规洗涤与超声洗涤驱酸的酸质量分数的影响。RDX 的酸质量分数随着洗涤温度的升高不断降低, 温度升高会使分子动能增加、液体黏度降低, 有利于滤饼中的酸成分扩散和脱除。常规洗涤的 RDX 酸质量分数减小得比较缓慢, 酸质量分数变化范围不是很大。而超声波洗涤的 RDX 酸质量分数变化范围较常规洗涤大, 在超声波洗涤过程中, 空化气泡所引起的机械效应占主要作用, 使驱酸过程更加容易。

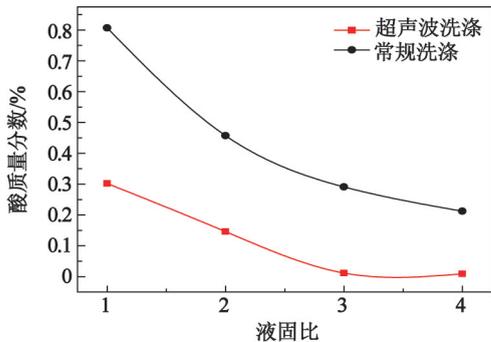


图 2 液固比对常规洗涤与超声洗涤的酸质量分数影响

Fig. 2 Effect of liquid-solid ratio on the mass fraction of acid in conventional washing and ultrasonic washing

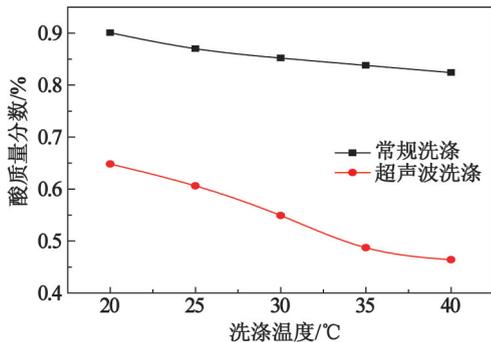


图 3 温度对常规洗涤与超声洗涤的酸质量分数影响
Fig. 3 Effect of temperature on the mass fraction of acid in conventional washing and ultrasonic washing

2.1.3 洗涤时间

图 4 是液固比为 2、洗涤温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 不同洗涤时间对常规洗涤与超声洗涤驱酸过程的酸

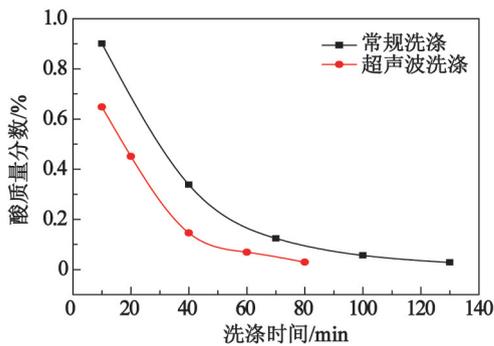


图4 洗涤时间对常规洗涤与超声洗涤的酸质量分数影响

Fig. 4 Effect of washing time on the mass fraction of acid in conventional washing and ultrasonic washing

质量分数的影响。随着洗涤时间的增加,RDX 的酸

质量分数呈现明显减小趋势,一般在滤饼的洗涤过程中,洗涤时间的增加主要是为了给酸成分由滤饼晶体向主体洗涤液中的扩散过程提供足够的时间。相对于常规洗涤,超声洗涤的驱酸效果明显优于常规洗涤,超声空化作用产生的声冲击波引起溶液的客观湍动及对 RDX 颗粒的直接作用,使 RDX 晶体与洗涤液界面的边界层厚度变小,驱酸的传质速率增大。

2.2 RDX 常规洗涤与超声洗涤的驱酸过程动力学分析

试验所选液固比为 2,考察常规洗涤与超声洗涤在不同温度(20、25、30、35 °C 和 40 °C)下的驱酸效果。图 5 为不同温度下滤饼中酸的质量分数和对应的拟合结果。

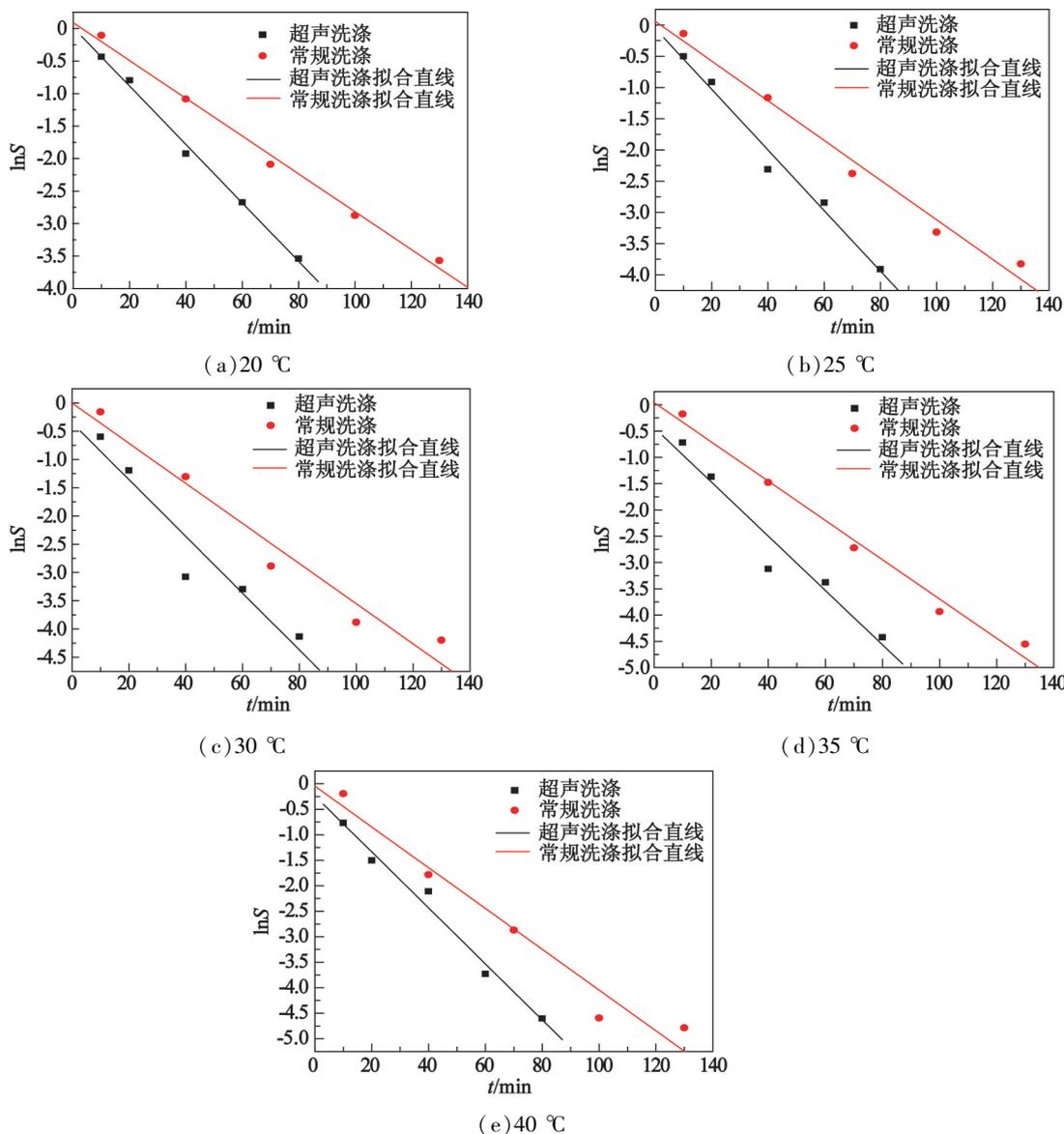


图5 常规洗涤驱酸与超声洗涤驱酸的 lnS 与时间 t 的函数关系

Fig. 5 Functional relationship between lnS and t in conventional deacidification and ultrasonic deacidification

RDX 洗涤驱酸过程关联到了动力学问题^[14-15], 其中, 动力学方程式为

$$-\frac{dS}{dt} = kS^n \quad (2)$$

式中: S 为酸质量分数, %; t 为时间, min; k 为反应速率常数, min^{-1} , n 为动力学指数。

由图 5 可知, $\ln S$ 与 t 呈直线关系, $n = 1$, RDX 洗涤驱酸过程是符合一级动力学方程。且线性拟合方程和相应系数如表 1 所示。

由表 1 可知, 在试验的对应温度下, 常规洗涤与超声洗涤的 $\ln S$ 与 t 线性拟合度非常高, 相关系数 R^2 是在 0.930 ~ 0.996 范围内。其中, 直线的斜率为相对应温度下 RDX 驱酸洗涤过程的反应速率常数 k 。在相同温度下, 其超声洗涤的速率常数比常规洗涤的速率常数大, 说明超声洗涤时, RDX 与洗涤液界面的传质推动力较大, 驱酸速率较大, 驱酸过程中质量传递较快。

反应速率常数与温度的依赖关系称为 Arrhenius 定理^[16]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

式中: A 是指前因子, s^{-1} ; E_a 为表观活化能, kJ/mol ; R 为气体摩尔常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为开尔文温度, K 。

在 Arrhenius 经验式中, 把表观活化能 E_a 看作是与温度无关的常数, 在一定的温度范围内与试验结果基本上是相符的。由图 5 试验数据和拟合结果, 以 $\ln k$ 对 $-1/T$ 作图, 根据 Arrhenius 公式, 直线斜率为 E_a/R , 可以得到 RDX 常规洗涤与超声洗涤的表观活化能。

线性拟合结果为:

常规洗涤, $\ln k = -1.48843 - 1470.14798/T$, $R^2 = 0.993$, 得到斜率 $E_a/R = 1470.14798$, 即 $E_a = 1470.14798 \times 8.314 = 12.221 \text{ kJ/mol}$ 。

超声洗涤, $\ln k = -0.1759 - 854.6176/T$, $R^2 = 0.986$, 得到斜率 $E_a/R = 854.6176$, 即 $E_a = 854.6176 \times 8.314 = 7.105 \text{ kJ/mol}$ 。

由图 6 拟合结果知, $7.105 \text{ kJ/mol} < 12.221 \text{ kJ/mol}$, 表明常规洗涤驱酸所需要的表观活化能大于超声洗涤表观活化能, 且洗涤效果为超声洗涤效果的 58% 左右。对于 RDX 洗涤驱酸过程, 超声洗涤比常规洗涤更具有优势, 主要是因为超声空化作用伴随的湍动效应和微扰效应, 使驱酸过程的传质速率增大。

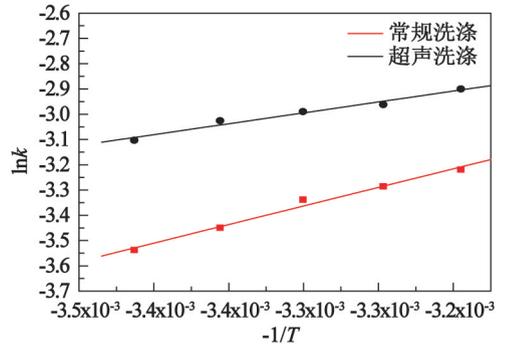


图 6 RDX 在常规洗涤驱酸与超声洗涤驱酸条件下速率常数 k 与温度 T 的关系

Fig. 6 Relationship between k and T in conventional deacidification and ultrasonic deacidification

2.3 常规洗涤与超声洗涤后 RDX 的 XRD 图谱与 FTIR 图谱

由图 7 中 (a) 与 (b) 知, 2 组试样的最强特征峰都为 $2\theta = 25.9^\circ$; 由图 8 中 (a) 与 (b) 知, 在 1275 cm^{-1} 的强吸收峰是 $-\text{N}-\text{NH}_2$ 特征谱带, $1355 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 是 $-\text{NO}_2$ 的强伸展谱带, 3105 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{H}$ 伸展谱带。结果表明, 超声洗涤和常规洗涤后的 RDX 的谱图峰形和峰位基本一致, 与工业 RDX^[17] 图谱吻合, 说明常规洗涤与超声洗涤驱酸后 RDX 的晶体结构和特征官能团没有发生变化。

表 1 常规洗涤与超声洗涤在不同温度下的线性拟合方程和相应系数

Tab. 1 Linear fitting equation and the corresponding coefficients in conventional washing and ultrasonic washing at different temperatures

温度/ $^\circ\text{C}$	常规洗涤		超声洗涤	
	线性拟合方程	相关系数 R^2	线性拟合方程	相关系数 R^2
20	$\ln S = 0.09020 - 0.02908t$	0.994	$\ln S = 0.0139 - 0.0449t$	0.996
25	$\ln S = 0.05739 - 0.03177t$	0.983	$\ln S = 0.0594 - 0.0485t$	0.984
30	$\ln S = -0.00265 - 0.03549t$	0.958	$\ln S = 0.3499 - 0.0503t$	0.930
35	$\ln S = 0.04297 - 0.03739t$	0.986	$\ln S = 0.4330 - 0.0517t$	0.947
40	$\ln S = -0.04640 - 0.03999t$	0.961	$\ln S = 0.2362 - 0.0550t$	0.983

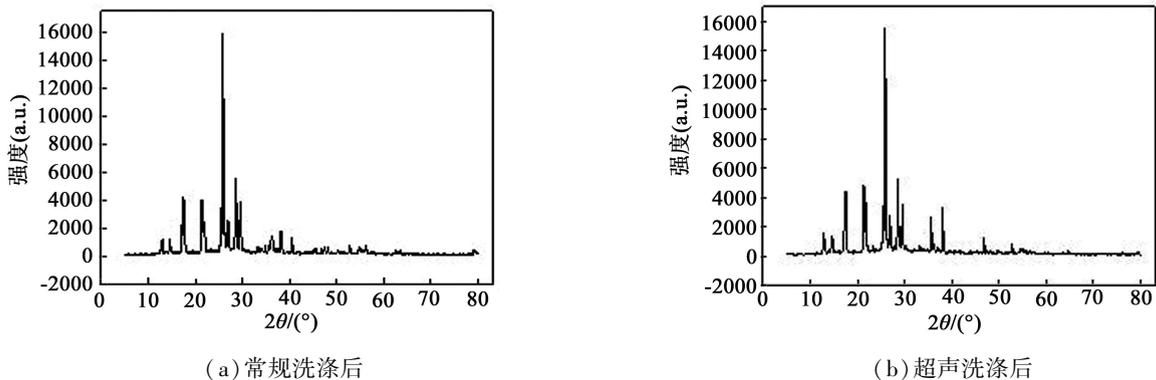


图7 常规洗涤和超声洗涤后 RDX 试样的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of RDX samples after conventional washing and ultrasonic washing

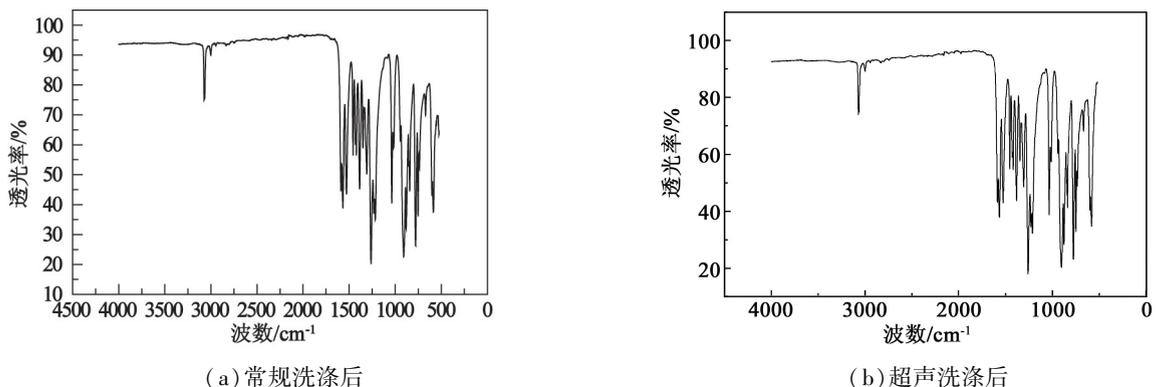


图8 常规洗涤和超声洗涤后 RDX 试样的 FTIR 图谱

Fig. 8 FTIR spectra of RDX samples after conventional washing and ultrasonic washing

3 结论

1) 在 RDX 驱酸洗涤过程中,相同用水量的情况下,超声波洗涤效果好;达到一定的洗涤效果时,超声波洗涤比常规洗涤更节水。

2) 比较了 RDX 常规洗涤与超声波洗涤驱酸的动力学方程,并分别得到 2 种洗涤驱酸工艺的表观活化能。结果表明,在试验温度为 20 ~ 40 °C 时,超声波洗涤与常规洗涤动力学特征符合一级动力学反应,其表观活化能 7.105 kJ/mol < 12.221 kJ/mol,表明常规洗涤驱酸所需要的活化能大于超声洗涤活化能。超声波洗涤中微射流和冲击波导致颗粒内部孔隙的微扰动作用,使 RDX 微孔内酸成分的扩散得到加强。

3) 常规洗涤、超声洗涤后产品的 XRD 图谱、FTIR 图谱与工业 RDX 谱图基本符合,常规洗涤、超声洗涤不会改变晶体结构和分子结构。

参考文献

[1] 舒银光. 黑索今[M]. 北京:国防工业出版社,1974.
SHU Y G. Hexogen [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1974.

[2] LU K T, LIO K M, LIN P C, et al. Critical runaway conditions and stability criterion of RDX manufacture in continuous stirred tank reactor [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2005, 18(1): 1-11.

[3] 孙荣摩,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,1983.
SUN R M, REN T S, GAO H L. Chemistry and technology of high explosive [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1983.

[4] 任特生. 硝胺及硝酸酯炸药化学与工艺学[M]. 北京:兵器工业出版社,1994:27-45.
REN T S. Explosives chemical and technology of nitramine and nitrate [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1994:27-45.

[5] 陈文靖,叶志文. RDX 的合成工艺研究进展[J]. 爆破器材,2012,41(2):11-15.
CHEN W J, YE Z W. Progress on synthesis technology of RDX [J]. Explosive Materials, 2012, 41(2): 11-15.

[6] 宋顺喜. 粗浆洗涤原理及洗涤效率影响因素的分析[J]. 造纸化学品,2014(5):54-60.
SONG S X. The analysis on principle of thick pulp washing and influence factors of washing effect [J]. Paper

- Chemicals, 2014(5):54-60.
- [7] 苏捷, 谢万程, 冯莉琴. 浸出渣逆流洗涤试验研究[J]. 企业技术开发, 2014, 33(21):179-180.
- [8] 黑索今规范: GJB 296A—1995[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 1996.
Specification for hexogen: GJB 296A—1995[S]. Beijing: Costind Military Standard Press, 1996.
- [9] 王毓秀. 黑索今酸值问题的研究[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 1984(3):84-93.
- [10] 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 P, QIN D X, XIN F, et al. Applications of ultrasonic technique in the preparation of ultrafine explosives[J]. Energetic Materials, 2003, 11(2):107-109.
- [11] 刘艳峰. 水中声速与温度关系的实验研究[J]. 科技信息, 2011(9):515, 518.
LIU Y F. The experimental study of the relations of the velocity of sound and temperature in water[J]. Science and Technology Information, 2011(9):515, 518.
- [12] 张么玄, 胡秀娟, 陈厚和. 超声波对 RDX 晶体酸清洗效果的影响[J]. 火炸药学报, 2013, 36(4):18-21.
ZHANG Y X, HU X J, CHEN H H. Influence of ultrasound on the washing effect of RDX containing crystal acid[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2013, 36(4):18-21.
- [13] 贾强, 李玉龙, 王军. 白炭黑洗涤水用量影响因素研究[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(4):86-90.
JIA Q, LI Y L, WANG J. Study on influencing factors of silica washing water dosage[J]. Environmental Science and Management, 2012, 37(4):86-90.
- [14] 罗志龙, 杨毅, 李萌, 等. RDX 超声波洗涤脱酸动力学研究[J]. 火炸药学报, 2014, 37(4):35-37.
LUO Z L, YANG Y, LI M, et al. Study on kinetics of ultrasonic washing and deacidification for RDX[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2014, 37(4):35-37.
- [15] 张么玄, 陈厚和, 胡秀娟. 超声辅助清洗 RDX 的工艺优化及其动力学研究[J]. 含能材料, 2015, 23(7):670-675.
ZHANG Y X, CHEN H H, HU X J. Optimization and kinetics of washing for RDX by ultrasonic assistance[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(7):670-675.
- [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.
- [17] 米向超, 胡立双, 陈毅峰, 等. 黑索今工业生产技术进步[J]. 化工中间体, 2013(8):26-29.

Ultrasonic Deacidification Process of RDX

LI Tingting^①, ZHANG Yan^①, ZHANG Luyao^②, XIE Qiang^①, DONG Shengjin^②, CHEN Houhe^①

^①Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

^②Yingguang Chemical Industry Group Co., Ltd. (Gansu Baiyin, 730900)

[ABSTRACT] Deacidification process and dynamic characteristics of RDX were comparatively investigated by conventional washing technique and ultrasonic washing technique. Effects of washing conditions, such as liquid-solid ratio, time and temperature, on the process of ultrasonic washing and conventional washing were discussed. Related dynamic model was deduced and apparent activation energy was obtained by the dynamic analysis of the two washing methods. Results reveal that effect of ultrasonic washing is better than that of conventional cleaning, and the two deacidification processes are in conformity with pseudo-first order kinetics. Apparent activation energy of conventional washing is 12.221 kJ/mol, which is higher than that of ultrasonic washing (7.105 kJ/mol), and it means that ultrasonic washing is easier to be cleaned. Ultrasonic deacidification process brings no changes of the molecular structure and representative functional groups of RDX.

[KEYWORDS] RDX; washing; mass fraction of acid; ultrasound; dynamics; activation energy

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部