

# 奥克托今在超临界二氧化碳中溶解性能研究

宋小兰<sup>a</sup>, 王毅<sup>b</sup>, 安崇伟<sup>a</sup>, 王晶禹<sup>a</sup>, 张景林<sup>a</sup>

(中北大学 a. 化工与环境学院; b. 材料科学与工程学院, 太原 030051)

**摘要:**结合高压静态法和紫外分光光度法, 确定以乙腈为参比溶液, 建立了波长为227nm处 HMX/乙腈溶液的工作曲线, 测定出不同温度(308.15~328.15 K)和不同压力(8~23 MPa)下, HMX 单质炸药在超临界二氧化碳流体(SC-CO<sub>2</sub>)中的溶解度曲线。结果发现:在相同温度下, HMX 溶解度随着压力的升高而迅速增大, 且高温阶段其溶解度的增幅比低温阶段的要大;在相同压力下, 存在一个转变压力( $P_{\text{vert}} = 9$  MPa), 当小于  $P_{\text{vert}}$  时, HMX 溶解度随温度增加而降低, 当大于  $P_{\text{vert}}$  时, 其溶解度随温度升高而增大。本实验测定范围内, 每克 CO<sub>2</sub> 最多可溶解 135.727  $\mu\text{g}$  HMX。

**关键词:**奥克托今; 超临界二氧化碳; 溶解度; 高压静态法; 紫外分光光度计

**本文引用格式:**宋小兰, 王毅, 安崇伟, 等. 奥克托今在超临界二氧化碳中溶解性能研究[J]. 四川兵工学报, 2014(2): 131-133.

中图分类号:TJ55

文献标识码:A

文章编号:1006-0707(2014)02-0131-03

## Solubility of the HMX in Supercritical Carbon Dioxide

SONG Xiao-lan<sup>a</sup>, WANG Yi<sup>b</sup>, AN Chong-wei<sup>a</sup>, WANG Jing-yu<sup>a</sup>, ZHANG Jing-lin<sup>a</sup>

(a. College of Chemical Engineering and Environment;

b. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Using high pressure static state method and UV spectrum measurement, the solubility (temperature of 308.15K-328.15K, and pressure of 8MPa-23MPa) of HMX in supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) were studied with the reference solvent of methyl cyanide at the wave length of 227nm. It is concluded that the solubility of HMX rises rapidly as the pressure increases at the same temperature, and the solubility amplitude of high temperature state is higher than that of low temperature state. Nevertheless, there is a convert pressure( $P_{\text{vert}}$ ) at the same pressure, ie, with the decreasing of temperature, the solubility of HMX falls when the pressure is lower than  $P_{\text{vert}}$ , and increases when the pressure is higher than  $P_{\text{vert}}$ . Moreover, under the condition of this experiment, the highest solubility of HMX is 135.727  $\mu\text{g}/\text{g}_{\text{CO}_2}$ .

**Key words:** HMX; supercritical carbon dioxide; solubility; high static state, UV spectrum measurement.

**Citation format:**SONG Xiao-lan, WANG Yi, AN Chong-wei, et al. Solubility of the HMX in Supercritical Carbon Dioxide[J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2014(2): 131-133.

自20世纪80年代以来,采用超临界流体技术对火炸药进行处理的研究已经取得了长足发展。概括起来,主要有以下4个方面应用<sup>[1-3]</sup>:①超临界SAS或RESS工艺对火炸药原材料进行超细化处理;②超临界技术对火炸药进行包覆造粒制备混合炸药粒子;③超临界技术对废旧炸药组分萃取分离及其回收再利用;④超临界干燥工艺制备纳米复合炸药的气凝胶。未来,超临界技术还可望应用在新型有机炸药的合成等领域<sup>[4]</sup>。

奥克托今(HMX)是综合性能最好的硝铵炸药,广泛用

于传爆系列、导爆系列、主装药、推进剂、发射药等各种含能装药中<sup>[5]</sup>。目前,超临界技术处理HMX相关研究主要集中在制备超细HMX炸药,以及包覆造粒HMX基混合炸药。此外,还有应用超临界干燥工艺制备微米复合HMX炸药的气凝胶等<sup>[6]</sup>。尽管采用超临界技术处理HMX炸药的相关研究不少,但却缺乏对单质HMX在SC-CO<sub>2</sub>中溶解性能的基础实验数据的研究。实际上,掌握HMX在超临界流体中溶解性能的基础实验数据非常必要,它对于选择适合的操作条件(温度、压力、升压以及泄压速率等)和工艺流程,制备出晶

型以及粒径可控的超细 HMX 粒子,特别是,对于采用超临界技术萃取分离含 HMX 组分的废旧混合炸药(如 LX 系列炸药, PBXN 系列炸药, RX 系列炸药等)<sup>[7]</sup>,回收高纯度 HMX 组分等工艺过程具有十分重要的指导意义。因此,本文结合高压静态相平衡法和紫外分光光度法,测定出不同温度和不同压力下 HMX 在 SC-CO<sub>2</sub> 流体的溶解度曲线,并进行了相关理论分析。

## 1 仪器、装置及试验方法

### 1.1 材料与仪器

超临界流体萃取装置,江苏南通华安超临界萃取有限公司;TU-1810 紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;HMX 原料,银光化工厂;CO<sub>2</sub> 气瓶,太原通盛气体有限公司,食品级;乙腈,分析纯,天津市丽岩化学试剂厂。

### 1.2 实验方法及其过程

如图 1 所示,首先,将高压相平衡釜加热到预定试验温度,采用玻璃棉分层逐次填充 3 份等量试样,保证试样与 CO<sub>2</sub> 流体充分均匀混合。开启泵缓慢加压至于预定试验压力,并保持相平衡釜内压力达 30 min,使组分充分达到混合均匀达到相平衡。同时,将取样器加热到预定试验温度。打开阀门 1 和阀门 2,使得相平衡釜内流体充入到取样器内,同时维持相平衡釜内压力为预定试验压力,并维持预定温度和压力达 30 min,使相平衡釜和取样器充分联通,达到相同的相平衡状态。关闭阀门 1 和阀门 2,打开阀门 3,置入参比溶剂中排气完全后,将采集到的样品液定容到预定刻度。最后,采用紫外分光光度计测定样品液的吸光度 A。

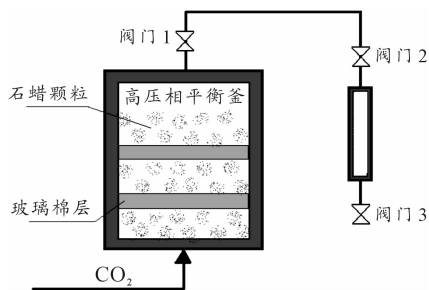


图 1 高压静态法测定 HMX 在 SC-CO<sub>2</sub> 流体中溶解度原理

上述过程中得到的样品液的吸光度 A,由 HMX/参比溶剂的工作曲线计算出样品液中 HMX 浓度  $C_{\text{HMX}}$  和相应的质量  $m_{\text{HMX}}$ 。HMX 在超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解度计算:

$$S = \frac{m_{\text{HMX}}}{m_{\text{CO}_2}}$$

$$m_{\text{CO}_2} = \rho \cdot V_2$$

式中:  $V_2$  为取样器体积(本试验中为 30 mL);  $\rho$  为不同温度和压力下 CO<sub>2</sub> 密度值,由 PR(Peng-Robinson) 方程计算可得,PR 方程形式为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(b-V)}$$

式中:  $a(T) = a_c \alpha = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha$ ;  $\Omega_a = 0.45724$ ;  $b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$ ;

$\Omega_b = 0.07880$ ;  $\alpha^{0.5} = 1 + k(1 - T_r^{0.5})$ ;  $k = 0.3746 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$ 。其中:  $T_c$  为流体临界温度;  $P_c$  为临界压力;  $T_r$  是对比温度  $T_r = \frac{T}{T_c}$ ;  $\omega$  为偏心因子。其中,  $T_c = 31.05^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 7.37 \text{ MPa}$ 。表 1 中列出了不同温度和不同压力下 CO<sub>2</sub> 的密度值。

表 1 不同温度和不同压力下 CO<sub>2</sub> 的密度值

| P/MPa | 308.15 K                               | 318.15 K                               | 328.15 K                               |
|-------|--|--|--|
|       | $\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ | $\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ | $\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ |
| 8.0   | 422.21                                 | 240.87                                 | 203.48                                 |
| 11.0  | 744.36                                 | 604.25                                 | 415.72                                 |
| 13.0  | 786.10                                 | 694.15                                 | 572.16                                 |
| 17.0  | 838.69                                 | 775.99                                 | 704.08                                 |
| 20.0  | 866.44                                 | 813.28                                 | 754.98                                 |
| 23.0  | 888.95                                 | 841.85                                 | 791.50                                 |

## 2 溶解度测定

### 2.1 标定工作曲线

根据文献<sup>[8]</sup>,初步选定乙腈为 HMX 的参比溶液,实验发现 HMX/乙腈溶液的紫外分光光度曲线在 200~300 nm 波长间有最大值(227 nm 处)。以下为 HMX/乙腈溶液的工作曲线的绘制过程:称取 HMX 样品 20 mg 溶解于 200 mL 乙腈的容量瓶中(浓度为 0.1 mg/mL),取 5 份溶液分别定容到 50 mL,配制成为 2,4,6 和 8,10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液。在 227 nm 处 HMX/乙腈溶液的工作曲线如图 2 所示。得到了吸光度 A 和浓度 C 的线性回归方程:  $A = 0.06655C + 0.0779$ , 相关系数的平方为 0.997,呈高度线性关系。

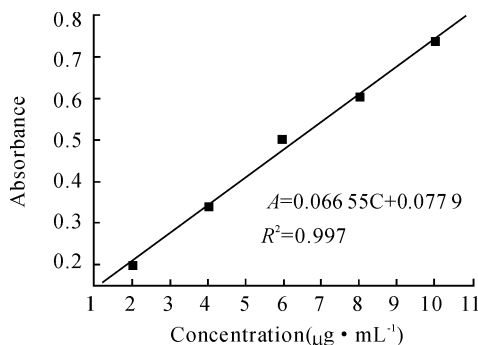


图 2 HMX/乙腈溶液在波长 227 nm 处的工作曲线

### 2.2 溶解度测定

本文采用高压相平衡法和紫外分光光度计,测定了温度在 308.15 K, 318.15 K, 328.15 K, 压力分别为 8 MPa, 11 MPa, 13 MPa, 17 MPa, 20 MPa 和 23 MPa 下, HMX 在超临界 CO<sub>2</sub> 流体中的溶解度变化曲线,如图 3 所示。

由图 3 可知,本实验测定范围内,在低温(308.15 K)阶段, HMX 在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度随着压力的升高而增大的趋势不是十分明显,溶解度最大增幅( $\Delta S_{\text{max}}$ )仅为 34.649  $\mu\text{g}/\text{g}_{\text{CO}_2}$ ;但随着温度的继续增高(中温阶段 318.15 K), HMX

溶解度随着压力增大而进一步增大的趋势变得明显,  $\Delta S_{\max}$  达 69.528  $\mu\text{g}/\text{g}_{\text{CO}_2}$ , 而到了高温(328.15 K)阶段, 这种规律变得非常明显, HMX 溶解度随压力升高而迅速增大,  $\Delta S_{\max}$  达到了 102.041  $\mu\text{g}/\text{g}_{\text{CO}_2}$ , 是低温阶段增幅的近 3 倍。与前述规律不同的是, 在相同压力下, HMX 溶解度随温度的变化呈先减小而后增大的趋势, 即存在一个转变压力 ( $P_{\text{vert}} = 9 \text{ MPa}$ ), 当  $P$  小于  $P_{\text{vert}}$  时, HMX 溶解度随温度增大而减小, 而当  $P$  大于  $P_{\text{vert}}$  时, 其溶解度随温度增大迅速增大, 如在 8 MPa 时,  $\Delta S_{\max}$  为  $-7.281 \mu\text{g}/\text{g}_{\text{CO}_2}$ , 10 MPa 时,  $\Delta S_{\max}$  为  $9.87 \mu\text{g}/\text{g}_{\text{CO}_2}$ , 而在 23 MPa 时,  $\Delta S_{\max}$  达到  $60.111 \mu\text{g}/\text{g}_{\text{CO}_2}$ 。

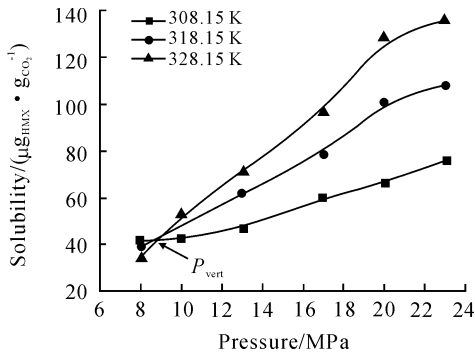


图3 不同温度和压力下 HMX 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度曲线

### 2.3 分析与讨论

由实验数据可知, HMX 在 SC-CO<sub>2</sub> 中溶解度变化规律存在以下 3 个特点:

1) 相同温度下, HMX 溶解度随着压力的升高而增大, 且这种规律在高温阶段比在低温阶段更加明显。这是由于压力的升高, 超临界溶剂 CO<sub>2</sub> 的密度也随之增大(图 4 所示)。随着 CO<sub>2</sub> 密度的增大, CO<sub>2</sub> 分子间平均距离随之减小, 溶质(HMX)和溶剂(CO<sub>2</sub>)分子间相互作用力增强, 导致其溶解度也随之增大。而且, 在低温阶段, 由 8 MPa 到 23 MPa, 超临界 CO<sub>2</sub> 的密度值增大了 2.1 倍, 而在高温阶段, 其密度值则增加了 3.9 倍。所以, 高温阶段压力对溶解度的影响比低温阶段更加明显。

2) 相同压力下, 存在一个转变压力 ( $P_{\text{vert}} = 9 \text{ MPa}$ ), HMX 溶解度随着温度的升高呈先减小后增大的趋势。实际上, 温度对 HMX 溶解度的影响主要表现在 HMX 的饱和蒸汽压、CO<sub>2</sub> 流体的密度, 以及流体相中分子之间相互作用的效应。当压力小于  $P_{\text{vert}}$  时, 温度对 CO<sub>2</sub> 密度的影响起主要作用, 即温度升高, CO<sub>2</sub> 密度值减小, 所以, HMX 溶解度也随之减小。但是, 当压力大于  $P_{\text{vert}}$  时, 温度对 HMX 饱和蒸汽压和分子间相互作用力的影响起主导作用, 所以, HMX 溶解度随之温度升高而增大。因此,  $P_{\text{vert}}$  是一个超临界处理 HMX 工艺中具有重要意义的参数, 很大程度上决定如何选择工艺流程。

3) HMX 溶解度曲线随压力变化并不呈简单的直线关系, 且在高压阶段曲线逐渐趋于平坦缓和。这是因为, 在临界区域内, 越是接近临界点 (CO<sub>2</sub> 的  $T_c = 31.05^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 7.37 \text{ MPa}$ ), HMX 溶解度对压力的变化越敏感。但随着压力的不断升高, CO<sub>2</sub> 流体越来越接近液体, 其不可压缩性增强, 密度

的变化幅度随之减小(如图 4 所示)。通常, 溶质溶解度与溶剂流体 CO<sub>2</sub> 的密度是呈线性关系。所以, 随着压力的进一步增加, CO<sub>2</sub> 密度增幅逐渐减小, HMX 溶解度增幅也随之减小。可以预见, 随着压力的不断增大, HMX 溶解度的增加是有限的。

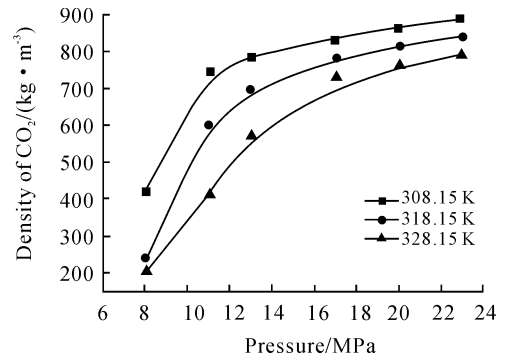


图4 不同压力和温度下 SC-CO<sub>2</sub> 的密度变化曲线

### 3 结束语

本文采用高压相平衡和紫外分光光度法对 HMX 单质炸药在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解性能进行了研究。确定以乙腈为参比溶液, 建立了波长为 227 nm 处 HMX/乙腈溶液的工作曲线。测定出 308.15 ~ 328.15 K, 压力范围 8 ~ 23 MPa, HMX 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度曲线。HMX 溶解度均压力的升高而增大, 随温度变化呈先减小后增大(转变压力  $P_{\text{vert}} = 9 \text{ MPa}$ )。总体上看, HMX 在 SC-CO<sub>2</sub> 中溶解度不高, 在本文测定范围内, 每克 CO<sub>2</sub> 最多可溶解 135.727  $\mu\text{g}$  HMX。HMX 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解性能与温度和压力之间的关系, 与 HMX 单质炸药的饱和蒸汽压、超临界 CO<sub>2</sub> 流体的密度值以及分子之间的作用力等因素密切相关。

### 参考文献:

- [1] Ulrich Teipel, 彭和平. 用超临界流体形成炸药颗粒[J]. 火工情报, 2002(1): 47-53.
- [2] 柴涛, 周圣, 张景林. 超临界流体反溶剂法制备高聚物粘结炸药技术初探[J]. 含能材料, 2005(4): 205-207.
- [3] 郁卫飞, 黄辉, 张娟, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米 RDX/RF 薄膜技术研究[J]. 含能材料, 2008(4): 391-394.
- [4] 廖传华, 柴本银. 超临界流体与新材料制备[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007.
- [5] 汤焱, 杨利, 乔小晶, 等. HMX 热分解动力学与热安全性研究[J]. 含能材料, 2011(4): 396-400.
- [6] 宋雪雪, 张景林, 王金英, 等. HMX/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合含能材料的溶胶、凝胶法制备及表征[J]. 火工品, 2012(5): 36-39.
- [7] 孙业斌, 惠君明, 曹茂欣. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [8] 闻利群, 张树海, 张景林, 等. 黑索今炸药在超临界二氧化碳中溶解特性的实验研究[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 178-180.