

文章编号: 1006-9941(2010)04-0393-04

# RDX 溶液固液平衡数据测定及模型研究

朱 勇, 葛忠学, 王伯周, 李普瑞

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 采用激光动态跟踪技术分别测定 RDX 在环己酮、二甲亚砜、 $\gamma$ -丁内酯、*N*-甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基甲酰胺溶液中的固液平衡数据, 并采用  $\lambda h$  方程、NRTL 方程、Apelblat 方程对实验数据进行关联, 结果表明 Apelblat 模型关联度最高, 模拟相对误差在 0.1% ~ 2.18% 之间。最后, 针对特定体系的溶解度曲线, 进行多项式筛选及参数拟合, 模拟相对误差在 1% 以内。

**关键词:** 物理化学; RDX; 溶解度; 固液平衡

**中图分类号:** TJ55: O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.008

## 1 引 言

溶液热力学是开展诸多化学过程研究的基础, 而溶液中的固液平衡测定则为溶液热力学研究提供必需的数据, 固液平衡数据的准确性直接影响分离、结晶以及提纯等化工过程的设计计算。在固液平衡模型研究领域, Buchowski<sup>[1]</sup> 提出的  $\lambda h$  方程、Prausnita<sup>[2]</sup> 改进的 NRTL 方程及 Apelblat 方程<sup>[3]</sup> 最具代表性。

引入激光动态跟踪技术运用激光透射原理, 借助光学仪器, 能够准确捕捉溶液中固体溶解平衡点, 是固液平衡数据测定领域的先进技术, 该方法及其装置的稳定性、数据可靠性都已被行业所接受<sup>[4-5]</sup>。

RDX 作为一种经典含能化合物, 在应用领域已经测定了大量的固液平衡实验数据。但是, 由于传统目测法存在误差, 相应测定装置稳定性不足, 文献值存在较大差异<sup>[6-7]</sup>。因此, 建立先进的方法和装置, 精确测定 RDX 在常用溶剂环己酮、二甲亚砜、 $\gamma$ -丁内酯、*N*-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺中的溶解度十分必要。同时, 针对含能化合物固液平衡体系开展模型化研究, 利用 Apelblat 方程、 $\lambda h$  方程、NRTL 方程进行数据关联与参数拟合, 考核模型模拟准确度, 采用 Levenberg-Marquardt 法对不同固液平衡体系进行数学模型推导也十分必需。因此, 本文基于这些目的进行了相关的研究。

收稿日期: 2009-12-01; 修回日期: 2010-01-14

基金项目: 国防科技工业基础产品创新计划火炸药科研专项

作者简介: 朱勇(1983-), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事含能材料合成与工艺研究。e-mail: zhu-y@263.net

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

RDX, 工业化商品, 熔点为 203.8 °C; 环己酮、二甲亚砜、 $\gamma$ -丁内酯、*N*-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺均为市售分析纯试剂。

TLX-B 型氦氛激光器与 JD-1 型功率指示计为西安赛朴林公司产品, 恒温循环器为优莱博公司 Julabo F12 型, 带夹套的玻璃溶解釜自制。

### 2.2 实验装置及过程

实验装置(图 1)由带夹套的玻璃溶解釜、激光发射器、连接有光电转换器的功率指示计组成, 通过恒温循环器控制溶解釜夹套循环水温度, 夹套温度精度可控制在  $\pm 0.05$  K, 溶解釜中装有磁力搅拌转子, 以使

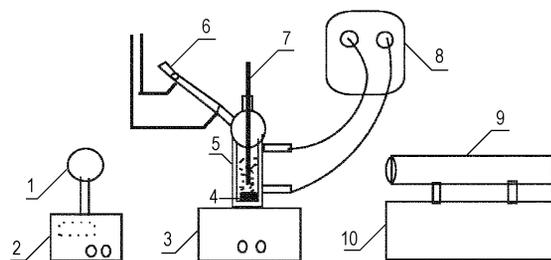


图 1 溶解度测定装置

1—激光接收器, 2—功率显示器, 3—磁力搅拌器, 4—搅拌磁子, 5—溶解瓶, 6—冷凝管, 7—精密温度计, 8—恒温循环器, 9—氦氛激光器, 10—升降台

Fig. 1 Equipment for solubility measurement

1—laser receiver, 2—power indicator, 3—magnetic stir, 4—magneton, 5—SLE cell, 6—condenser, 7—accurate thermometer, 8—thermostatic circulator, 9—He-Ne laser, 10—lift table

固液两相充分混合。为避免较高温度溶剂挥发对实验结果的影响,溶解釜上连有冷凝管,用以回流溶剂。采用精密温度计检测体系温度,分辨率为 0.05 K。

准确称量一定的 RDX 固体和量取一定的溶剂加入溶解釜,开启搅拌,开启激光电源使激光束穿过玻璃釜中央位置,在另一侧使用光电转换器接收并转换为电信号显示。开启恒温循环器,以  $0.2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度升温,随着固体溶解进入液相、溶液的透明度提高,透射光强度逐渐增大,功率指示计读数增加,当固体完全溶解时,透过溶解釜的激光强度达到最大值,此温度下溶液达到饱和状态,根据溶质及溶剂加入量即可得到该温度下的溶解度。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 固液平衡机理模型解析

##### 3.1.1 固液平衡理论及模型

Apelblat 方程<sup>[3]</sup>基于 Clausius-Clapeyron 方程,并假定溶液的焓随温度线性变化,推得:

$$\ln x = A + B/T + C \ln T \quad (1)$$

式中,  $x$  为溶质摩尔分数;  $T$  为绝对温度, K;  $A, B, C$  为参数。

$\lambda h$  方程<sup>[1]</sup>专门预测固体溶解度平衡,形式如下:

$$\ln \left[ 1 + \frac{\lambda(1-x_i)}{x_i} \right] = \lambda h \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{mi}} \right) \quad (2)$$

式中,  $x_i$  为组分  $i$  的摩尔分数;  $T_{mi}$  为纯组分  $i$  的熔点温度, K;  $\lambda, h$  为方程参数。

NRTL 方程<sup>[2]</sup>是基于固体组分  $i$  在平衡两相中逸度相等的热力学理论,形式为:

$$\ln r_i x_i = -\frac{\Delta_m H_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{mi}} \right) \quad (3)$$

式中,  $r_i$  为组分  $i$  在液相中的活度系数;  $x_i$  为组分  $i$  的摩尔分数;  $T_{mi}$  为纯组分  $i$  的熔点温度, K;  $\Delta_m H_i$  为纯组分  $i$  熔化焓,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

对于二元体系,

$$\ln r_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (4)$$

$$\ln r_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (5)$$

式中,  $\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}$ ,  $\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$ ,  $G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$ ,  $G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21})$ ,  $g_{12} - g_{22}$ ,  $g_{21} - g_{11}$ ,  $\alpha_{12}$  ( $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ ) 为参数。

##### 3.1.2 溶解度数据测定值与模型回归值

RDX 在五种溶剂中的溶解度测定值及三种模型回归值见表 1, 其中相对误差定义为:

$$R = \frac{x - x_c}{x} \times 100\% \quad (6)$$

式中,  $x$  为实验值(溶质摩尔分数),  $x_c$  为模型计算值。

##### 3.1.3 理论值与实测值之间的关系

平均相对误差定义为

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_c - x_i}{x_i} \times 100\% \right| \quad (7)$$

式中,  $n$  为实验点数。

Apelblat 方程参数拟合结果及平均相对误差见表 2。由表 2 可知, 五种固液平衡体系模拟数据的平均相对误差为 0.1% ~ 2.18%, 表明 Apelblat 方程预测值与实验值符合良好。

$\lambda h$  方程中的参数拟合结果及平均相对误差见表 3。 $\lambda h$  方程针对 RDX/环己酮体系的固液平衡数据预测值误差较大, 这应该是由 RDX 在环己酮中溶解度随温度变化率最大, 不适合于该研究体系。

NRTL 方程中的参数拟合结果及平均相对误差见表 4。NRTL 方程用于液液均相体系热力学计算时具有相当高的契合度<sup>[2]</sup>, 而在固液两相平衡体系中的模拟准确度则较差, 不适合于该研究体系。

##### 3.2 数学模型的筛选及参数拟合

对于固液平衡模型, 由多元体系微观热力学规律演绎的宏观方程尽管有充分的理论依据及强大的普适性, 但过多的假设会影响模型的准确度。因此, 由数学角度考虑数据曲线特征, 拟合得到特定体系下的精确固液平衡方程, 对于深入开展研究具有重要意义。

针对若干复杂的多项式函数, 采用 Levenberg-Marquardt 法<sup>[8]</sup>对表 1 中的实验数据进行回归, 筛选出能够准确反映溶解度曲线特征的数学模型, 模型参数拟合结果如表 5 所示。

模型计算值与实验测定值的比较如图 2 所示, 由图可知特定体系下的数学模型具有极高的准确度, 能够满足对数据精度有较高要求的研究需要。

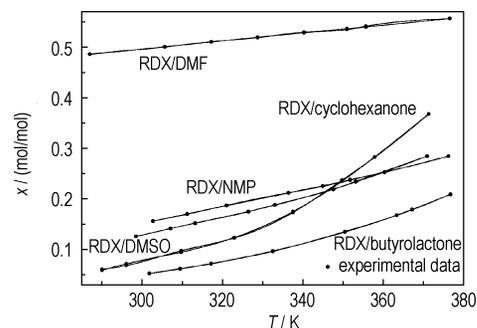


图 2 数学模型模拟结果评价

Fig.2 Evaluation of the simulation involved with mathematical models

表 1 溶解度测定值与模型计算值比较

Table 1 Comparison between experimental data and simulated data of solubility

T/K	x	Apelblat equation		$\lambda h$ equation		NRTL equation	
		$x_c$	R/%	$x_c$	R/%	$x_c$	R/%
cyclohexanone							
290.10	0.0607	0.0588	3.13	0.0398	34.43	0.0801	-31.96
296.15	0.0685	0.0677	1.17	0.0597	12.85	0.0713	-4.09
309.75	0.0977	0.0916	6.24	0.1066	-9.11	0.0897	8.19
322.95	0.1229	0.1260	-2.52	0.1558	-26.77	0.1335	-8.63
337.50	0.1733	0.1762	-1.67	0.2126	-22.68	0.1794	-3.52
349.70	0.2369	0.2327	1.77	0.2630	-11.02	0.2393	-1.01
357.85	0.2822	0.2798	0.85	0.2981	-5.63	0.2856	-1.21
371.25	0.3680	0.3684	-0.11	0.3599	2.20	0.3660	0.54
dimethylsulfoxide							
298.55	0.1260	0.1221	3.10	0.1300	-3.18	0.1374	-9.05
307.10	0.1417	0.1409	0.56	0.1402	1.06	0.1289	9.03
313.25	0.1521	0.1513	0.53	0.1493	1.84	0.1263	16.96
326.45	0.1749	0.1758	-0.52	0.1728	1.20	0.1657	5.26
333.05	0.1884	0.1892	-0.43	0.1864	1.06	0.1909	-1.33
347.55	0.2189	0.2217	-1.28	0.2195	-0.27	0.2456	-12.20
353.15	0.2344	0.2354	-0.43	0.2344	0.00	0.2638	-12.54
370.85	0.2845	0.2868	-0.81	0.2860	-0.53	0.2665	6.33
$\gamma$ -butyrolactone							
301.85	0.0528	0.0537	-1.71	0.0533	-0.95	0.0562	-6.44
309.50	0.0620	0.0626	-0.97	0.0634	-2.26	0.0600	3.23
317.20	0.0722	0.0728	-0.83	0.0749	-3.74	0.0676	6.37
332.55	0.0965	0.0972	-0.73	0.1004	-4.04	0.0979	-1.45
350.45	0.1355	0.1338	1.25	0.1358	-0.22	0.1453	-7.23
363.30	0.1677	0.1669	0.48	0.1663	0.84	0.1650	1.61
367.15	0.1787	0.1779	0.45	0.1762	1.40	0.1726	3.41
376.65	0.2093	0.2080	0.62	0.2027	3.15	0.1811	13.47
N-methyl-2-pyrrolidone							
302.75	0.1563	0.1589	-1.66	0.1613	-3.20	0.1497	4.22
311.25	0.1699	0.1713	-0.82	0.1686	0.77	0.1556	8.42
321.05	0.1873	0.1862	0.59	0.1797	4.06	0.1726	7.85
336.40	0.2120	0.2113	0.33	0.2036	3.96	0.2082	1.79
344.95	0.2248	0.2261	-0.58	0.2196	2.31	0.2286	-1.69
351.75	0.2377	0.2384	-0.29	0.2340	1.56	0.2561	-7.74
360.30	0.2529	0.2543	-0.55	0.2535	-0.24	0.2590	-2.41
376.15	0.2843	0.2856	-0.46	0.2969	-4.43	0.2659	6.47
N,N-dimethylformamide							
287.10	0.4861	0.4856	0.01	0.5058	-4.05	0.4808	1.09
305.70	0.5004	0.5011	-0.14	0.5060	-1.12	0.4729	5.50
317.25	0.5105	0.5105	0.00	0.5074	0.61	0.5025	1.57
328.75	0.5190	0.5196	-0.12	0.5105	1.64	0.5140	0.96
340.25	0.5293	0.5286	0.13	0.5170	2.32	0.5266	0.51
350.95	0.5346	0.5366	-0.04	0.5269	1.44	0.5371	-0.47
355.65	0.5413	0.5402	0.20	0.5328	1.57	0.5462	-0.91
376.50	0.5564	0.5555	0.16	0.5671	-1.92	0.5518	0.83

表 2 Apelblat 方程回归参数及平均相对误差

Table 2 Correlation parameters of Apelblat equation and their average relative deviations

solvent	A	B	C	$\varepsilon$ /%
cyclohexanone	-90.4133	2156.2899	14.1348	2.18
DMSO	-31.3835	405.2774	4.9071	0.96
$\gamma$ -butyrolactone	-37.5292	-15.5231	6.0695	0.88
NMP	-16.9381	-16.4246	2.6524	0.66
DMF	-3.1662	-17.4629	0.4425	0.10

表 3  $\lambda h$  方程回归参数及平均相对误差Table 3 Correlation parameters of  $\lambda h$  equation and their average relative deviations

solvent	$\lambda$	h	$\varepsilon$ /%
cyclohexanone	0.0362	326.5451	15.59
DMSO	-0.1403	576.7929	1.14
$\gamma$ -butyrolactone	-0.0327	888.5953	2.08
NMP	-0.1871	651.4724	2.57
DMF	-1.0251	311.6233	1.83

## 4 结 论

(1) 采用激光跟踪法准确测定 RDX 在环己酮、二甲亚砜、 $\gamma$ -丁内酯、*N*-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺中的溶解度数据, 其中在 DMF 中的溶解度最大, 而在环己酮中具有斜率最大的溶解度曲线。

(2) 从溶液热力学角度出发, 利用 Apelblat 方程、 $\lambda h$  方程、NRTL 方程进行数据关联与参数拟合, 其中, Apelblat 方程模拟相对误差在 0.1% ~ 2.18% 之间, 准确度最高,  $\lambda h$  方程、NRTL 方程模拟准确度稍低。

(3) 从数学角度出发, 筛选适合特定溶解度曲线

的多项式模型, 模拟结果平均相对误差均在 1% 以内。

表 4 NRTL 方程回归参数及平均相对误差

Table 4 Correlation parameters of NRTL equation and their average relative deviations

solvent	$g_{12} - g_{22}$	$g_{21} - g_{11}$	$\alpha_{12}$	$\varepsilon/\%$
cyclohexanone	430234.08	702824.56	0.02	7.39
DMSO	328200.61	24.16	0.02	9.09
$\gamma$ -butyrolactone	256755.30	5.51	0.02	5.40
NMP	333585.04	29.96	0.02	5.07
DMF	485901.86	244433.19	0.02	1.48

表 5 固液平衡体系数学模型

Table 5 Mathematical models of solid-liquid equilibrium system

solvent	model	parameters				
		$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$
cyclohexanone	$x = p_1 + p_2 * T + p_3 * T^2 + p_4 * T^3 + p_5 * T^4$	-110.49	1.35	-0.006	1.23E-5	-9.16E-9
DMSO	$x = p_1 + p_2 * T + p_3 * T^2 + p_4 * T^3 + p_5 * T^4$	-32.71	0.38	-0.002	3.24E-6	-2.33E-9
$\gamma$ -butyrolactone	$x = p_1 + p_2 * T^{0.5} + p_3 * T + p_4 * T^{1.5} + p_5 * T^2$	-177.66	52.07	-6.08	0.36	-0.01
NMP	$x = p_1 + p_2 * T + p_3 * T/\ln(T) + p_4 * \ln(T)/T + p_5 * T^{-1.5}$	245.46	1.29	-10.18	-6932.74	184134.52
DMF	$x = p_1 + p_2 * T + p_3 * \ln(T) + p_4/\ln(T) + p_5 * \ln(T) * T^{-2}$	3231.53	0.13	-291.14	-9289.47	292500.65

### 参考文献:

- [1] Buchowski H, Ksiazczak A, Pietrzyk S. Solvent activity along saturation line and solubility of hydrogen-bonding solids [J]. *J Phys Chem*, 1980, 84(9): 975-979.
- [2] Prausnitz J M, Lichenthaler R N. *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990: 349-352.
- [3] Apelblat A, Manzurola E. Solubilities of *o*-acetylsalicylic, 3, 5-dinitrosalicylic, and *p*-toluic acid, and magnesium-DL-aspartate in water from  $T = (278 \text{ to } 348) \text{ K}$  [J]. *J Chem Eng Data*, 1994, 39: 793-795.
- [4] Chen M M, Ma P S, Wang L, et al. A novel experimental method solid solubility determination facing with environment issue [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2004, 20(4): 445-448.
- [5] 周彩荣, 蒋登高, 王斐. 1, 2-环己二醇溶解度的测定及关联 [J]. *化工学报*, 2004, 55(9): 1412-1416.  
ZHOU Cai-rong, JIANG Deng-gao, WANG Fei. Measurement and correlation of solubilities of 1, 2-cyclohexanediol [J]. *J Chem Ind Eng(China)*, 2004, 55(9): 1412-1416.
- [6] 叶毓鹏, 曹欣茂, 叶玲, 等. 炸药结晶工艺学及其应用 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995: 114.
- [7] 黄亨建. RDX 的钝化和 B 炸药的改性研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2002.  
HUANG Heng-jian. Studies of desensitization on RDX and modifications on composition B [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2002.
- [8] Yamashita N, Fukushima M. On the rate of convergence of the levenberg-marquardt method [J]. *Computing*, 2001, 15: 239-249.

## Measurement of Solid-Liquid Equilibrium and Its Model for RDX Solution

ZHU Yong, GE Zhong-xue, WANG Bo-zhou, LI Pu-rui

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Using a laser monitoring observation technique, the solubility of RDX in cyclohexanone, dimethylsulfoxide,  $\gamma$ -butyrolactone, *N*-methyl-2-pyrrolidone and *N,N*-dimethylformamide was determined. The Apelblat equation,  $\lambda h$  equation and NRTL equation were used to correlate the solubility data. The results show that the Apelblat equation could best correlate the solid-liquid equilibrium data, the corresponding average relative deviations are between 0.1% and 2.18%. For the solubility curves, the selection of appropriate polynomial and the parameter fitting were conducted, the relative deviations were less than 1%.

**Key words:** physical chemistry; RDX; solubility; solid-liquid equilibrium

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.008