

文章编号: 1006-9941(2005)05-0323-04

超临界 CO₂ 抗溶剂法重结晶 AP 微细颗粒的研究

闻利群, 张景林

(中北大学环境与安全工程系, 山西 太原 030051)

摘要: 通过对比 CO₂ 在丙酮、乙醇、甲醇溶剂中的膨胀度, 选择丙酮为溶剂, 采用超临界 CO₂ 气体抗溶剂法重结晶了高氯酸铵(AP), 并研究了压力、温度、溶液初始浓度、进气速率、静置时间等对 GAS 重结晶过程、晶粒大小和晶型的影响。在 10 MPa、40 °C、35 kg·h⁻¹ 条件下, 可得到 30~40 nm 的球形 AP 微细颗粒。分析表明, GAS 细化过程中升压操作引起的液相湍动强度是影响样品粒径、晶型的决定性因素; 在 GAS 过程中, AP 晶体生长经历球形、多面体-棒状-雪花状或树枝状。

关键词: 物理化学; 高氯酸铵; 超临界流体; 气体抗溶剂; 二氧化碳

中图分类号: TJ55; TQ026.5; TQ564.3

文献标识码: A

1 引言

近年来, 研究者们发现超细高氯酸铵(AP)的粒度对推进剂的燃烧和力学性能及药浆的流变性有显著影响, 尤其是当粒度降至10 μm以下, 推进剂的燃速随粒度的减小而急剧增大。目前, 高氯酸铵的主要细化方法有气流粉碎法和振动湿磨法, 但这两种方法易对粉碎的物料造成污染或发生团聚, 而且细化的 AP 只能达到微米级^[1]。超临界流体重结晶是近二十年来国际上引人注目的新技术^[2]。这一方法是将溶有需要制备的超细粉体的溶质溶液与某种超临界流体相混合, 在有机溶剂中超临界流体的高溶解度使溶剂体积膨胀, 降低溶剂密度和溶解力, 导致溶液中溶质的沉淀。由于超临界流体对温度和压力的敏感, 使粒径分布(PSD)的控制成为可能^[3]。在气体抗溶剂(GAS, gas anti-solvent)过程中, 晶体粒径、粒径分布及晶型受溶剂膨胀度、温度、最终压力、初始浓度、静置时间和进气速率等多种因素的影响。本研究实验比较了 CO₂ 在丙酮、乙醇、甲醇溶剂中的膨胀度, 以丙酮为溶剂进行了 AP 的 GAS 细化研究。结合结晶样品的 TEM (Transmission Electron Microscope) 照片从理论上探讨了各参数对高氯酸铵 GAS 重结晶过程的影响。

2 实验装置与实验方法

实验装置见图 1, 最高工作压力为 50 MPa, 压力控

制精度 0.05 MPa; 最高工作温度为 100 °C, 控温精度 0.1 °C。高压泵采用变频器控制, 使供气量在 0.25 ~ 50 L·h⁻¹ 范围内连续可调。

GAS 细化过程中, 膨胀度的大小影响着超细粉体的粒径和粒度分布, 是细化实验的关键。高氯酸铵溶于甲醇、乙醇和丙酮有机溶剂中, 为此, 本研究比较了三种溶剂在超临界二氧化碳 (supercritical carbon dioxide, SC-CO₂) 中的膨胀度, 并测试了丙酮在常用温度范围内的膨胀度, 结果见图 2、图 3。由图 2 可见, 在一定温度下, CO₂ 在丙酮的膨胀度最大, 且在 6.0 MPa 附近, 丙酮膨胀度随压力急剧增长。由图 3 可见, 丙酮的膨胀度随温度的升高而降低。膨胀度越高说明在该溶剂中的过饱和度越高, 越易导致溶质“灾难结晶成核”。因此本研究选择丙酮作为溶剂进行 AP 的 GAS 细化研究。

CO₂ 的临界温度为 31.1 °C, 临界压力为 7.38 MPa^[4], 因此, 本研究选取 25, 31, 40 °C 代表临界点和临界点上、下的温度; 通过 Peng-Robinson 方程计算丙酮-CO₂ 气液相平衡的数据^[2]可见, 在 6.0 MPa 时存在气液平衡, 而在 9.0 MPa 下, 气液界面消失, 因此压力选取 6.0, 9.0 MPa, 初始浓度则为 0.1, 1.0, 1.3 g/100 ml, 进气速率 F 为 14, 35 kg·h⁻¹。

AP 的 GAS 细化实验采用分批操作。所得样品用干燥二氧化碳吹洗 1 h。并用光学显微镜和透射电子显微镜(TEM)分析, 其分析指标为平均粒径 D , 浓度均为 1.0 g/100 ml, 细化 AP 的 TEM 图如图 4 所示。

3 实验结果与讨论

3.1 温度对 AP 粒径的影响

图 5 为不同初始浓度下, 晶体平均粒度随温度变

收稿日期: 2005-06-13; 修回日期: 2005-09-08

基金项目: 山西省青年基金(项目号: 20031013), 中北大学校基金资助

作者简介: 闻利群(1970-), 女, 副教授, 在读博士, 从事军事化学研究。e-mail: liuwuy@nuc.edu.cn

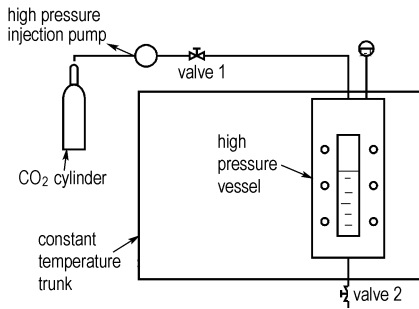


图 1 GAS 过程装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the GAS process

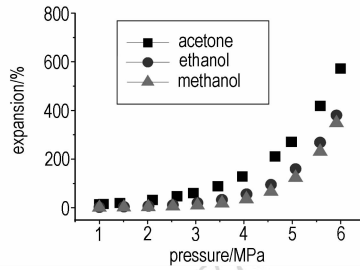


图 2 25 °C 时丙酮、甲醇、乙醇的压力-膨胀度关系

Fig. 2 Volumetric expansion curves of acetone, methanol and ethanol at 25 °C

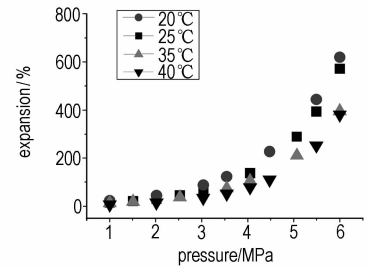


图 3 丙酮在不同温度下的压力-膨胀度曲线

Fig. 3 Volumetric expansion curves of acetone at different temperatures

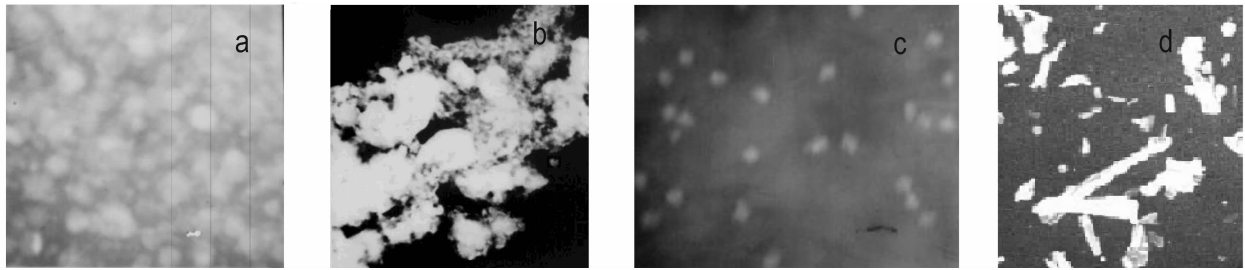


图 4 细化 AP 的 TEM 图

a—沙粒状(40 °C, 9 MPa, $F=35 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, $D=40 \text{ nm} (\times 10^5)$); b—球形和多面体(31 °C, 6 MPa, $F=35 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, $D=5 \mu\text{m} (\times 1000)$); c—雪花状(40 °C, 9 MPa, $F=24 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, $D=18 \mu\text{m} (\times 100)$); d—棒状和多面体(31 °C, 9 MPa, $F=24 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, $D=15 \mu\text{m} (\times 300)$)

Fig. 4 TEM micrographs of recrystallized AP

a—sand-like AP with 40 nm at 40 °C, 9 MPa and $F=35 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} (\times 10^5)$;

b—spherulitic type and polyhedron-shaped AP with 5 μm at 31 °C, 6 MPa and $F=35 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} (\times 1000)$;

c—snow-shaped AP with 18 μm at 40 °C, 9 MPa and $F=24 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} (\times 100)$;

d—rod-like and polyhedron-shaped AP with 15 μm at 31 °C, 9 MPa and $F=24 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} (\times 300)$

化的情况。从图 5 可以看出,相同的初始浓度和进气速率下,晶体的平均粒度有随着温度的增加有减小的趋势,当浓度为 0.1g/100 ml 时,平均粒径从 15 μm 减小到 4 μm; 当浓度为 1.0 g/100 ml 时,平均粒径从 13 μm 减小到 0.04 μm。这主要是由于在常压下,AP 在丙酮中的溶解度虽受温度的影响不强烈,但却会随温度升高而减小,从而减小了 AP 在丙酮中溶解度,使得实验过程中所能达到的过饱和度增加,得到平均粒径小、规则沙粒状的 AP 微粒(见图 4(a))。

3.2 初始浓度对 AP 粒径的影响

图 6 为温度 25 °C、进气速率 35 kg·h⁻¹ 时初始浓度对细化高氯酸铵粒径的影响。从图 6 可以看出,当初始浓度由 0.1g/100 ml 增至 1.3 g/100 ml 时,平均粒径相应由 15 μm 减小到 6 μm。根据结晶机理,提高溶液初始浓度可使相同条件下溶液的瞬时过饱和度增

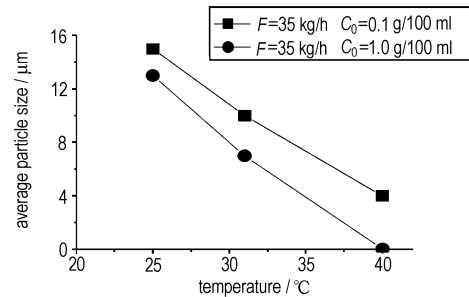


图 5 不同初始浓度下温度对平均粒径的影响

Fig. 5 Effect of temperatures on the average size of AP at different initial concentrations

大,瞬时过饱和度的增大既有利于提高晶核生成的速率,使晶体数量增多,也有利于提高晶体的生长速度,使晶体长大。这两个过程的竞争最终决定了晶体的尺寸大小^[5]。图 6 中在 25 °C、高速升压下,提高溶液浓

度使瞬时过饱和度增大,可供晶体继续生长消耗的溶质减少,从而得到了平均粒度较小的 AP 晶体。

实验还表明提高初始浓度易产生双峰粒度。这一方面是因为溶液初始浓度的增大促进了晶体的生长;另一方面,在进气过程中溶液受到扰动,并且溶液中析出的晶体数量随初始浓度的增大而增加,增加了流体剪应力成核与接触成核的机会,即二次成核的机会,同时也增加了大尺寸晶体因为摩擦碰撞等因素发生破裂和解理的机会,因此产生一定数量的较小晶体。

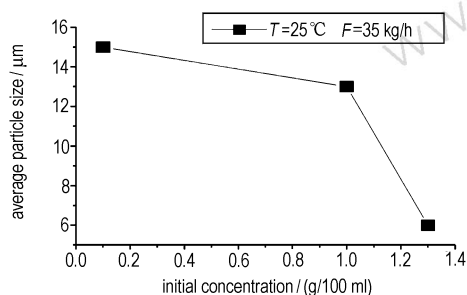


图6 初始浓度对平均粒度的影响

Fig. 6 Effect of initial concentrations on the average size of AP

3.3 进气速率对 AP 粒径的影响

图7为一定初始浓度下,进气速率在不同温度条件下与平均粒度的关系。

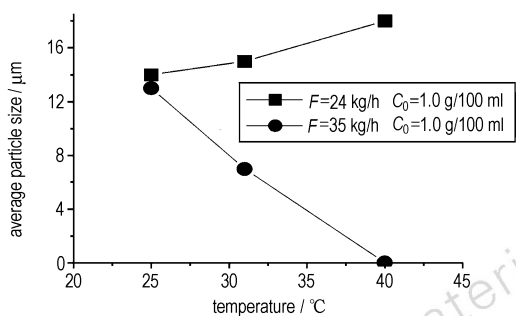


图7 进气速率对平均粒度的影响

Fig. 7 Effect of injecting CO₂ rate on the average size of AP

由图7可见,在高进气速率 $F=35 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 下,随着温度的升高 AP 晶体的平均粒度由 $13 \mu\text{m}$ 减小到 $0.04 \mu\text{m}$,而在低进气速率 $F=24 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 下,随着温度的升高 AP 晶体的平均粒径由 $14 \mu\text{m}$ 增大到 $18 \mu\text{m}$ 。图4(c)、(d)也可看出粒径的变化。分析原因是因为在高进气速率,溶液所能达到的过饱和度随温度的升高而增大,提高了各种机理的成核速率和数量,因此所得 AP 晶体的平均粒度有所减小。而在低进气速率下,溶液的过饱和度较低,结晶成核机理主要是初级非

均相成核和不太剧烈的二次成核,而且成核的数量不多,晶核生成后往往有较长的生长时间,导致结晶样品的平均粒度较大^[5];并且系统传质速度随温度升高而降低,使溶液湍动减弱,最终使得低进气速率下 AP 的粒径随温度的升高而增大。

3.4 终点压力对 AP 粒径的影响

图8为不同温度条件下终点压力与平均粒度的关系。

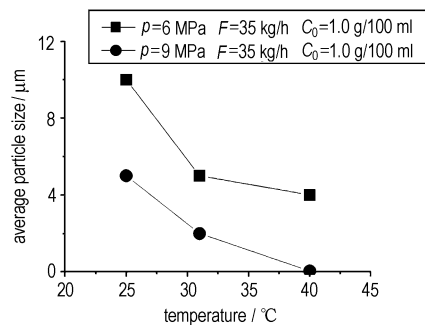


图8 终点压力对平均粒度的影响

Fig. 8 Effect of terminal pressure on the average size of AP

从图8可以看出,在相同实验条件下,把终点压力从 6.0 MPa 提高到 9.0 MPa ,平均粒径明显减小。分析原因是在 CO₂-丙酮的气液平衡相图中, 6.0 MPa 时存在气液平衡;而在 9.0 MPa 下,气液界面消失,二氧化碳与丙酮完全混溶,不存在传质的界面阻力,因此传质速率较快;另外,在 6.0 MPa 下晶体是在液相中成核和生长,故而有足够的生长时间,可得到较大的晶体颗粒(如图4(b)所示);但 9.0 MPa 下通常为超临界相($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 除外),其溶解度要小于液相中,所得晶体的粒径较小。因此,在传质速率和溶解度的双重影响下, 9.0 MPa 时易得到极大的过饱和度,得到较小粒径的 AP 微粒。这也解释了压力大于 9 MPa 时终点压力的提高为何对粒度的影响非常小。

3.5 升压后静置时间对 AP 粒径的影响

图9为 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $F=35 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, $C_0=1.0 \text{ g}/100 \text{ ml}$ 时终点压力为 6 MPa 和 9 MPa 下静置时间对平均粒度的影响。当终点压力为 6.0 MPa ,延长静置时间为 $0, 10, 50 \text{ min}$ 时, AP 平均粒度分别为 $4, 12, 15 \mu\text{m}$,且分布较宽。分析其原因是当终点压力较低时,溶液所能达到的过饱和度也较低, AP 的成核与生长速度也变得较慢,因此在静置相当一段时间后溶液中才能析出较多数量的 AP 晶体,而成核生成和生长时间区间变长,导致晶体粒度变大,分布变宽。当终点压力升为 9.0 MPa 时,静置时间为 0 和 30 min 的实验结果几乎无差异, AP 平均粒度分别为 $0.04 \mu\text{m}$ 和 $0.1 \mu\text{m}$,平均

粒度略微增大了一些,且晶形略有些不规则。分析原因是由于在实验的升压操作过程中发生了灾变成核,升压结束后溶液的残留过饱和度很低,所以在升压静置后,静置时间的增加没有使晶体明显长大。这一实验结果也表明 AP 晶体在 GAS 重结晶过程中,晶习不是很稳定的,在长时间的静置过程中会发生一些改变。

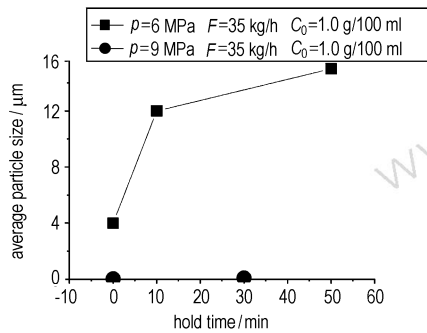


图9 终点压力为6 MPa和9 MPa下静置时间对平均粒径的影响

Fig. 9 Effect of the hold time on the average size of AP at 6 MPa and 9 MPa

4 结论

采用超临界 CO_2 气体抗溶剂法以丙酮为溶剂重结晶了高氯酸铵(AP),实验分析了压力、温度、溶液初始浓度、进气速率、静置时间等对 GAS 重结晶过程、AP 晶粒大小和 AP 晶型的影响,发现进气速率对 AP 粒径、晶形的影响较大,初始体积小,晶体粒度较小,初始体积较大,晶体粒度较大。由此,进气速率对 GAS 过

程的影响,本质上是升压操作引起的液相湍动强度对其的影响,更确切地说,单位体积的进气速率越高,平均粒径越小。

同时通过分析 GAS 方法重结晶得到的高氯酸铵粒度和晶型,可以看出 AP 晶粒生长时间很短,粒度较小时,晶形一般呈球形或多面体,当成核生成和生长时间较长时,粒度较大时,晶形一般为棒状、树枝状。因此可以认为在 GAS 过程中高氯酸铵的晶体生长经历了球形、多面体-棒状-雪花状或树枝状。

参考文献:

- [1] 陈爱四,李凤生,马振叶,等. 超细 TMO 复合催化剂对高氯酸铵热分解的影响[J]. 含能材料,2004,12(6): 322-325.
CHEN Ai-si, LI Feng-sheng, MA Zhen-ye, et al. Effect of superfine composite transition metal oxide on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Hanneng Cailiao*, 2004, 12(6): 322-325.
- [2] 朱自强. 超临界流体技术: 原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
ZHU Zi-qiang. *Supercritical Fluids Technology: Principle and Application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [3] CAI Jiang-guo, ZHOU Zhan-yun, DENG Xiu. Microparticle formation and crystallization rate of HMX with supercritical CO_2 antisolvent recrystallization[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2001, 9(3): 258-261.
- [4] WANG Yu-lu, Rajesh N, Robert P. Polymer coating/encapsulation of nano particles using a supercritical anti-solvent process[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 28: 85-99.
- [5] 张克从,张乐惠. 晶体生长[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
ZHANG Ke-cong, ZHANG Le-hui. *Crystal Growth*[M]. Beijing: Science Press, 1980.

Recrystallization of AP by Supercritical CO_2 as Anti-Solvent Method

WEN Li-qun, ZHANG Jing-lin

(Department of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The recrystallization of AP was carried out using supercritical CO_2 as the anti-solvent and acetone as the organic solvent for AP. The effects of the main parameters including temperature, initial concentration of the solution, the final pressure and hold time after the pressurization on the gas anti-solvent (GAS) recrystallization process were studied. AP particles (30-40 nm) with narrow size distribution are obtained at 10 MPa, 40 °C and $35\text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. The results show that the intensity of liquid onflow have a great influence on AP average size and morphological characters in GAS, and AP crystals develop from the nuclei to sphericity, polyhedron, needles, and whiskers in GAS.

Key words: physical chemistry; ammonium perchlorate; supercritical fluids; gas anti-solvent; carbon dioxide