

文章编号: 1006-9941(2006)03-0178-03

## 黑索今炸药在超临界二氧化碳中溶解特性的实验研究

闻利群, 张树海, 张景林

(中北大学环境与安全工程系, 山西 太原 030051)

**摘要:** 用紫外分光光度计测定了温度为 303, 308, 313, 323 K, 压力为 7~20 MPa 条件下, 黑索今炸药 (RDX) 在超临界二氧化碳中的溶解度, 并建立了波长为 255 nm 时 RDX/乙腈溶液的浓度-吸光度关系。结果表明, 在低压条件下 (7~15 MPa) 黑索今炸药在超临界二氧化碳中的溶解度随着温度的升高略有降低; 但随着压力增大, 溶解度随温度的升高而增大。对这一实验结果进行了理论分析。从整个测试结果看, RDX 在超临界二氧化碳中的溶解度非常低, 每克二氧化碳中最多能溶解  $10^{-5}$  克量级的 RDX。

**关键词:** 物理化学; 超临界流体; RDX; 紫外分光光度计; 溶解度

**中图分类号:** TJ55; O657.14

**文献标识码:** A

### 1 引 言

传统的处理废旧炸药的方法虽然操作简单, 处理费用较低, 但焚烧时产生的大量废气以及固态燃烧残渣, 仍侵害人类和生态环境<sup>[1]</sup>。超临界萃取技术作为一种新的分离技术具有环境友好、低能耗、高效率等特点已为人们所公认, 在热敏性、难分离物质的回收和微量杂质的脱除等方面表现出极大优越性, 并在一些领域实现了工业化生产<sup>[2,3]</sup>。用超临界萃取技术进行废弃炸药的回收和利用, 以“绿色溶剂”二氧化碳取代有机溶剂, 不仅可以保护环境, 而且可以有效分离各组分, 实现对废弃炸药的回收应用, 前景广阔。

黑索今 (RDX), 是多种炸药中的主要成份<sup>[4]</sup>, 因此对 RDX 的回收利用有重要的现实意义。目前常用的测定固体溶质在超临界流体中的溶解度的方法是称重法, 该法虽然操作简便, 但对于微量成份的测定很难达到较高的精度。而分光光度法能迅速准确地测定微量成份, 且灵敏度高, 可以用来精确地测量和计算微量成份含量。本研究在实验的基础上, 通过优选溶剂, 确定以乙腈为参比溶剂, 用紫外分光光度计测定了不同实验条件下 RDX 在超临界二氧化碳 (SC-CO<sub>2</sub>) 中的溶解性, 为用超临界萃取技术回收利用过期含能材料提供实验依据。

### 2 实验及结果

#### 2.1 仪器、装置及实验方法

实验装置如图 1 所示, 主要包括高压注射泵, 带视

窗的高压釜, 恒温箱, 取样器及其它配套组件。

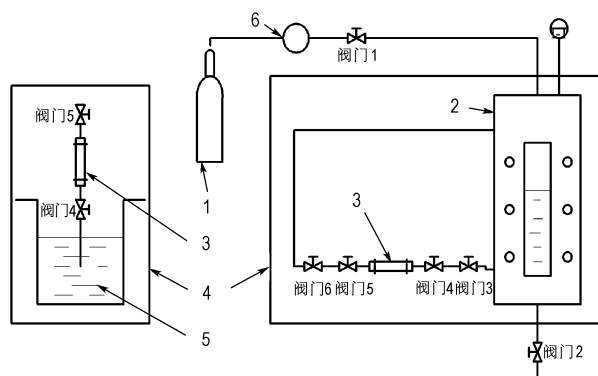


图 1 GAS 过程相平衡装置图

1—CO<sub>2</sub> 钢瓶, 2—高压釜, 3—液相取样器,  
4—恒温箱, 5—盛有乙腈的烧杯, 6—高压注射泵

Fig. 1 Phase equilibrium apparatus of GAS

1—CO<sub>2</sub> cylinder, 2—high pressure vessel,  
3—sample getting apparatus, 4—constant temperature trunk,  
5—beaker containing acetonitrile, 6—high pressure injection pump

系统压力由压力表检测, 在 0~25 MPa 范围内, 压力测量误差不大于 0.05 MPa; 控温和测温系统是由一水浴烘箱改造而成, 精度为 0.1 K。带视窗的高压釜, 体积约为 240 ml, 中部有取样口。

实验时, 首先用蒸馏水清洗高压釜, 然后用易挥发的乙醇或丙酮洗去蒸馏水、晾干。恒温至设定的温度, 打开阀门 3、4、6, 关闭阀门 5。高压釜放入一定量的 RDX, 密闭装置, 向体系通二氧化碳, 达到预定压力后, 停止加压。保持温度和压力恒定, 静置 1 h 左右, 以确保体系充分扩散、浓度均匀。慢慢打开阀门 5, 流体流速非常小, 使溶有 RDX 的 SC-CO<sub>2</sub> 从高压釜进入取样

收稿日期: 2005-05-09; 修回日期: 2006-01-09

基金项目: 山西省青年基金(20031013)和中北大学校基金的资助

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

器。通入一定时间后,关闭阀门 5、3、4、6,取下取样器,然后将取样器接到盛有乙腈烧杯上,开启取样器阀门,释放出取样器内各组分。由于降压,各组分分离,气相主要为 CO<sub>2</sub>,其量可用气体状态方程计算得到。

液相主要为乙腈,固相为 RDX。然后用乙腈冲洗取样器,将洗液收集到烧杯中。将盛有洗液的烧杯放入干燥箱中将乙腈蒸发掉,然后把结晶出的 RDX 配制成样品液,用紫外分光光度计测定样品液中的 RDX 的量。测试原理可用以下方程式<sup>[4]</sup>表示:

$$A = f(C_1, \lambda) \quad (1)$$

$$S_g = \frac{C_1 V_1}{m_{CO_2}} \quad (2)$$

其中,  $A$  为样品液在测定波长下的吸光度,它与测试波长  $\lambda$  和样品液浓度  $C_1$  有关;  $C_1$  为测定的样品液的 RDX 浓度值;  $V_1$  为样品液的体积;  $S_g$  为 RDX 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度;  $m_{CO_2}$  是采样器中二氧化碳的量(g),可由 PR(Peng-Robinson) 方程<sup>[2]</sup> 计算得到。

通过计算可以得到不同温度、压力下的二氧化碳的体积  $V(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 。

$$m_{CO_2} = V \times M \quad (3)$$

其中,  $M$  为二氧化碳分子量。

首先进行标准曲线的测定,即通过  $A = f(C_1, \lambda)$  关系的确定,得出样品液中 RDX 浓度值  $C_1$ ,然后利用式(2)、(3)求出 RDX 在 SC-CO<sub>2</sub> 中的溶解度  $S_g$ 。

## 2.2 参比溶剂的选择和标准曲线的测定

### 2.2.1 参比溶剂的确定

根据前述分析,样品液中参比溶剂的选择直接影响测定值的准确性,为此根据 RDX 的溶解性,分别用丙酮和乙腈作参比液在仪器波长范围内进行了扫描,结果分别如图 2 和图 3 所示。

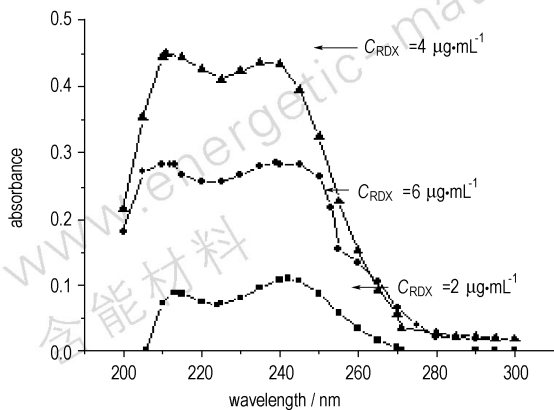


图 2 RDX/乙腈溶液的紫外吸收曲线

Fig. 2 The ultraviolet-absorbing curves of RDX/acetone solution

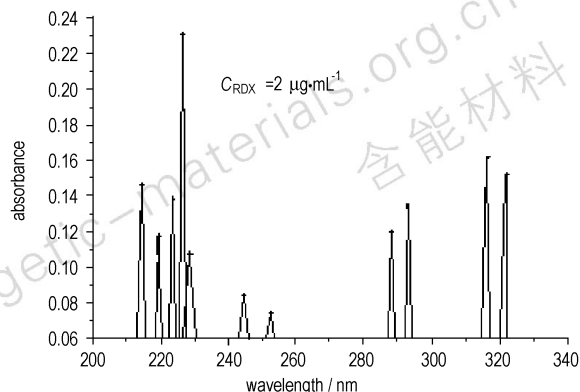


图 3 RDX/丙酮溶液的紫外吸收曲线

Fig. 3 The ultraviolet-absorbing curves of RDX/acetone solution

通过对比分析以丙酮和乙腈为参比溶剂的实验结果发现,不同浓度的 RDX/乙腈溶液在 200 ~ 300 nm 波长间有最大值,但不同浓度溶液的紫外吸收曲线略有偏移,且在 255 nm 附近处吸收值呈线性关系。而不同浓度的 RDX 丙酮溶液紫外吸收曲线规律性较差,且在各波长处的吸收值不呈线性关系,分析原因可能是受丙酮纯溶剂紫外吸收特性的干扰。为此确定乙腈作为实验用的参比溶剂,以 255 nm 为测定波长,进行了标准曲线的测定。

### 2.2.2 RDX/乙腈溶液在一定波长下的浓度-吸光度关系测定

标准液:准确称取 RDX 试剂 25 mg 置于 100 mL 烧杯中,用乙腈溶解后移入 250 mL 容量瓶中,用乙腈稀释到刻度,摇匀后其浓度为  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。从其中分别取 1, 2, 3, 4, 5, 6 mL 溶液,定容到 50 mL,分别配制成 2, 4, 6, 8, 10, 12  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的标准溶液。255 nm 处 RDX/乙腈溶液标准曲线如图 4 所示。

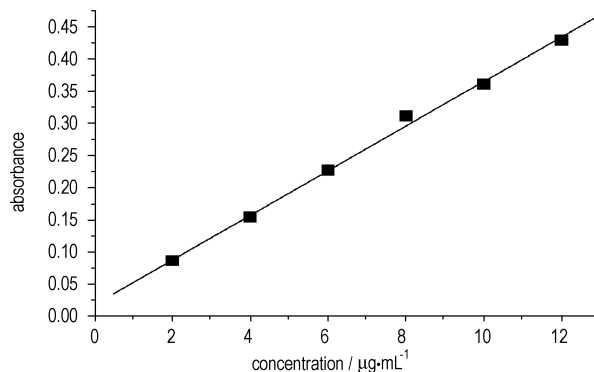


图 4 255 nm 处 RDX/乙腈溶液标准曲线

Fig. 4 The standard curve of RDX/acetone solution at 255 nm wavelength

计算处理得到回归方程

$$A = 0.02047 + 0.03446C$$

结果表明,RDX在 $2 \sim 12 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 浓度范围内与吸光度的线性关系良好(见图4)。

### 2.3 RDX在SC-CO<sub>2</sub>中的溶解度测试

在超临界条件下,RDX在SC-CO<sub>2</sub>中的溶解度主要取决于温度和二氧化碳的压力,因此结合实验室条件,测定了温度为303,308,313,323 K,压力为7,10,15,20 MPa的条件下,RDX在SC-CO<sub>2</sub>中的溶解度,结果如图5所示。

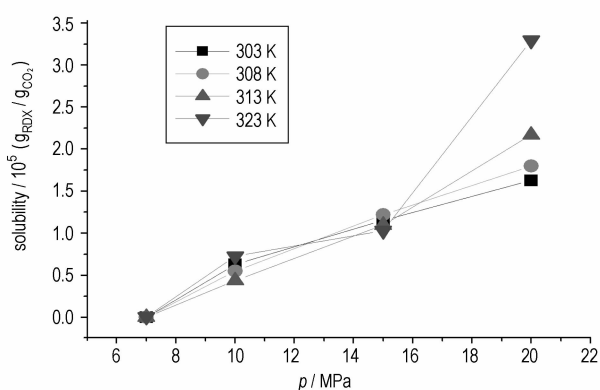


图5 RDX在CO<sub>2</sub>中的溶解度随温度和压力变化曲线

Fig.5 The solubility of RDX in CO<sub>2</sub> as a function of temperature and pressure

从图5可以看出RDX在SC-CO<sub>2</sub>中的溶解度在不同的压力区间,溶解度随压力变化趋势不同。在7~15 MPa,溶解度随着温度增大略有减小;在压力大于15 MPa时,溶解度随温度增大而增大。分析原因,是由于溶解度对温度的依赖本质上是对溶质蒸汽压和溶剂密度的依赖。提高温度,导致了RDX的饱和蒸汽压增大和CO<sub>2</sub>密度的减小。但是当升高温度

时,RDX蒸汽压呈直线上升,而溶剂密度呈指数形式上升,因此当压力较低而温度较高时,由于CO<sub>2</sub>的密度随温度的下降大于溶质蒸汽压的增大,导致较低的溶解度;当压力足够大,CO<sub>2</sub>的密度随温度的下降小于溶质蒸汽压的增大,进而溶解度增大。

### 3 结论

测定了温度为303,308,313,323 K,压力为7~20 MPa条件下黑索今炸药(RDX)在超临界二氧化碳中的溶解度。结果表明:RDX在超临界二氧化碳中的溶解度非常低,即每克二氧化碳中最多能溶解 $10^{-5}$ 克量级的RDX。

由于RDX通常是含能材料配方中一种重要的组分,因此在回收含有RDX的废弃炸药的过程中,用超临界二氧化碳萃取含能材料中的其它组分(例如粘结剂、TNT等)将是经济、便捷的选择。

#### 参考文献:

- [1] 张丽华,王泽山. 过期火炸药的处置与利用研究[J]. 火炸药学报,1998,1: 47-50.  
ZHANG Li-hua, WANG Ze-shan. The state of approach to disposal and utilization of obsolete explosives and propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, (1): 47-50.
- [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.
- [3] 陆铭,孙杰,陈煜,等. 包覆方法对PBX-RDX撞击感度的影响[J]. 含能材料,2004,12(6): 333-337.  
LU Ming, SUN Jie, CHEN Yu, et al. Effects of coating methods on PBX-RDX impact sensitivity [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(6): 333-337.
- [4] 吴金宏,田英华. 紫外分光光度计介绍[J]. 分析仪器, 1994, (3): 30-33.  
WU Jin-hong, TIAN Ying-hua. The introduction of ultraviolet-visible spectrophotometer [J]. *Analytical Instrument*, 1994, (3): 30-33.

### RDX's Solubility in Supercritical Carbon Dioxide

WEN Li-qun, ZHANG Shu-hai, ZHANG Jin-lin

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

**Abstract:** Ultraviolet-visible detector (UV-Vis) was used to measure the solubility of RDX in supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) at 303,308,313,323 K and a pressure range of 7-20 MPa and the relationship between concentration and absorbance of RDX/acetone solution was set up at 255 nm wavelength. The results show that the solubility decreases with increasing of the temperature under low pressures 7-15 MPa. While, the solubility increases with increasing of the temperature at high pressures. The experimental results indicate that RDX's solubility in SC-CO<sub>2</sub> is very low and the maximum value of solubility is only  $10^{-5}$  g RDX per gram CO<sub>2</sub>.

**Key words:** physical chemistry; supercritical fluid; cyclotrimethylenetrinitramine(RDX); ultraviolet-visible (UV-Vis); solubility