

文章编号: 1006-9941(2012)03-0306-04

超临界状态下 TNT-RDX-CO₂ 三元体系固液平衡研究

姬文苏^{1,2}, 丁玉奎², 张怀智¹, 李金明², 李惠明¹

(1. 武汉军械士官学校, 湖北 武汉 430075; 2. 军械工程学院, 河北 石家庄 050003)

摘要: 用紫外分光光度计测定了 303.0 K、308.0 K、323.0 K、338.0 K 下, 10.0 ~ 50.0 MPa 范围内 TNT 和 RDX 混合物在超临界 CO₂ (SC-CO₂) 流体中的固液平衡数据。分析了压力、温度、RDX 和 TNT 分子间夹带效应 (SE) 对 TNT/RDX/SC-CO₂ 溶解度的影响。结果表明: TNT 和 RDX 在 TNT/RDX/SC-CO₂ 三元体系中的溶解度比在 TNT/SC-CO₂ 和 RDX/SC-CO₂ 中有提高。TNT 和 RDX 的 SE 值随压力增大先升后降。SE 压力转变点, TNT 出现在 25 ~ 28 MPa 区间, RDX 出现在 13 ~ 20 MPa 区间。

关键词: 物理化学; 溶解度; 相平衡; 超临界萃取**中图分类号:** TJ55; O64**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.009

1 引言

对于废弃火炸药, 传统的非军事化技术处理方法主要是销毁场露天焚烧或露天引爆, 这些处理方式不仅浪费资源, 产生的大量烟尘对环境也构成巨大威胁。针对资源回收利用和环境保护两方面的要求, 当前, 改变技术、发展环境友好型处理方式已显得尤为必要。

超临界流体萃取技术 (supercritical fluid extraction, SFE) 是近 20 年来国内外取得迅速发展的化工分离高新技术, 在食品、制药等化工领域有着广泛的应用, 并取得了一系列工业应用成果^[1-4]。SFE 具有环境友好、低能耗、高效率等特点, 已为人们所公认, 尤其在高沸点、热敏性、难分离物质的回收和微量杂质的脱除方面表现出极大优越性, 受到越来越多的关注, 应用前景广阔。

用超临界流体萃取技术进行废弃炸药的分离, 实现有效成分的回收应用, 是一个新的技术途径, 但国内在这方面的研究起步较晚。见报道的有闻利群等^[5-6]对 TNT 和 RDX 在超临界二氧化碳中溶解特性进行研究, 分析了 TNT 和 RDX 在二元体系中的溶解规律。但在实际生产中往往涉及到是 TNT-RDX-CO₂ 三元甚至更复杂混合体系。本研究借助紫外分光光度法, 完

善与建立了固体混合物在超临界流体中相平衡研究的试验装置, 在此基础上, 测定了 TNT 和 RDX 混合物在 SCF-CO₂ 中的固液平衡数据, 深入分析了压力、温度、溶质分子间夹带效应等因素对溶解度的影响, 为用超临界萃取技术回收含能材料提供试验参考。

2 试验

2.1 仪器装置

所用萃取装置是基于静态法取样原理, 由江苏南通华安临界萃取有限公司生产的 HA121-50-01 型超临界反应装置改造而成。气罐 (1) 流出的 CO₂ 气体经制冷器 (2) 制冷后, 首先由高压计量泵 (3) 加压, 然后通过萃取釜 (4) 底部缓慢流入, 与萃取釜内的固体炸药试样充分接触、溶解。萃取釜是通过加热器 (5) 加热, 由温度显示器 (6) 动态显示, 分辨精度 ± 0.1 K。釜内压力是通过回压调节器 (9) 进行调节, 由安装在控制面板上的高精度压力计 (7) 指示, 压力计精度为 ± 0.01 MPa, 试验中压力波动为 ± 0.5 MPa。萃取混合物从萃取釜顶部流出, 减压接近常压后通入两个串联的 U 型收集器 (10) (11) 中^[7], 固体溶质与 CO₂ 流体分离。U 型收集器 (10) 起到收集固体溶质的作用, 内部填充棉花, 以防止溶质的微小颗粒流失, U 型收集器 (11) 则用于确定溶质是否在第一个收集器中沉析完全。减压后的 CO₂ 经湿式气体流量计 (12) 计量累计的 CO₂ 体积后放空。实际生产过程中放空的 CO₂ 可收集起来, 循环使用, 不产生污染。工作流程见图 1。

收稿日期: 2011-06-21; **修回日期:** 2011-10-10**基金项目:** 总装预研基金项目 (9140A05090410Q0401); 军械工程学院科学研究基金项目 (YJXM10028)**作者简介:** 姬文苏 (1986 -), 男, 助教, 从事含能材料回收利用研究。
e-mail: jiwensu@sina.com

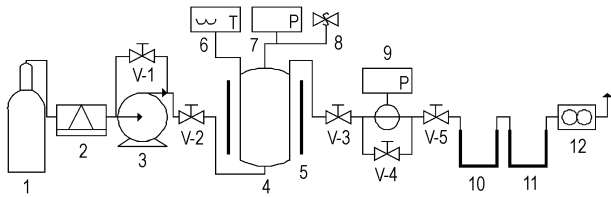


图1 萃取装置工作流程

1—CO₂ 气罐, 2—制冷器, 3—高压计量泵, 4—萃取釜, 5—加热器, 6—温度计, 7—压力计, 8—安全阀, 9—回压调节器, 10, 11—U 型收集器, 12—湿式气体流量计, V-1 ~ V-5—旋拧阀

Fig. 1 Performance flow diagram of the extraction apparatus
1—CO₂ cylinder, 2—cooling unit, 3—high-pressure pump, 4—extraction vessel, 5—cartridge heater, 6—thermometer, 7—pressure gauge, 8—safety valve, 9—back-pressure regulator, 10, 11—U-collection kettle, 12—wet gas meter, V-1 ~ V-5—stop valves

2.2 测试方法

紫外分光光度法是一种比较精确的定性和定量分析方法,其参比溶剂如蒸馏水、甲醇、丙酮、乙腈等一般在实验室均可轻易得到,而且此方法操作简单,使用方便。根据文献[5-6],采用紫外分光光度计对沉析在 U 型管中的固体溶质进行质量测定。参照式(1)~(4)计算 TNT

和 RDX 的溶解度。

溶质样品液的浓度:

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

溶质的质量:

$$m_1 = C_1 V_1 \quad (2)$$

CO₂ 的物质的量:

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{(p - p_w) V_{\text{CO}_2}}{RT} \quad (3)$$

溶解度:

$$x_1 = \frac{m_1}{N_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

式中, A 为样品液在测定波长下的吸光度; l 为测试波长, nm; C_1 为样品液浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; V_1 为样品液体积, mL; p 为试验压力, MPa; p_w 为水的饱和蒸汽压, MPa; m_1 为萃取溶质的质量, g。

3 结果与讨论

为了便于比较,测定了 TNT 和 RDX 等质量混合时在超临界 CO₂ 中的溶解度。试验温度分别为 303.0、308.0、323.0、338.0 K, 试验压力分别为 10.4、13.8、27.6、41.4、48.3 MPa。试验结果列于表 1。

表 1 TNT 和 RDX 在二元体系 TNT/SC-CO₂ 和 RDX/SC-CO₂ 及三元体系 TNT/RDX/SC-CO₂ 中的溶解度

Table 1 Solubility of TNT and RDX in binary systems TNT/SC-CO₂ and RDX/SC-CO₂, and ternary system TNT/RDX/SC-CO₂

T/K	p/MPa	density/g · cm ⁻³	TNT			RDX		
			binary/mg · g ⁻¹	ternary/mg · g ⁻¹	SE	binary/mg · g ⁻¹	ternary/mg · g ⁻¹	SE
303.0	10.4	0.824	7.8	7.89	1.28	0.008	0.00843	5.43
	13.8	0.867	12.0	12.27	2.3	0.013	0.01388	6.79
	27.6	0.950	17.9	18.77	4.87	0.032	0.03545	10.81
	41.4	1.000	32.3	33.68	4.28	0.053	0.05781	9.13
	48.3	1.022	39.6	41.12	3.91	0.055	0.05746	3.20
308.0	10.4	0.784	5.9	6.02	4.31	0.007	0.00741	6.81
	13.8	0.823	9.6	9.92	5.73	0.013	0.01431	10.11
	27.6	0.931	18.4	19.45	6.75	0.034	0.03711	9.17
	41.4	0.984	34.8	36.58	5.13	0.064	0.06783	6.03
	48.3	1.007	50.6	52.41	3.59	0.067	0.06776	1.18
323.0	10.4	0.443	1.0	2.91	1.87	0.003	0.00317	5.73
	13.8	0.720	8.0	8.31	3.97	0.013	0.01445	11.17
	27.6	0.871	19.4	20.78	7.16	0.051	0.05634	9.79
	41.4	0.938	45.6	45.75	4.72	0.097	0.10153	5.14
	48.3	0.963	—	—	—	0.111	0.11404	2.74
338.0	10.4	0.278	0.1	0.10	2.13	0.001	0.00104	4.17
	13.8	0.527	3.0	3.14	4.73	0.009	0.00968	7.62
	27.6	0.806	19.8	20.98	5.98	0.076	0.08331	8.81
	41.4	0.889	47.9	50.40	5.23	0.173	0.18226	5.32
	48.3	0.919	—	—	—	0.173	0.17578	1.61

Note: Data is the mean value of two groups of measurements. SE is support effects.

为了更容易比较固体纯 TNT、RDX 及其混合物之间的溶解度差异,参照夹带剂的提携效应 E (含夹带剂时的溶解度与不含夹带剂时的溶解度之比),在此定义溶解度的提高效应系数 SE ^[8]:

$$SE = \frac{y_t - y_b}{y_b} \times 100 \quad (5)$$

其中, y_b 和 y_t 分别是固体在二元和三元超临界体系中的溶解度。

由表 1 可以看出,相对于二元体系而言,TNT 和 RDX 在三元体系中的溶解度均有提高,这说明在三元体系中 TNT 和 RDX 彼此存在提携作用,但提携效果不同,RDX 的 SE 值大约是 TNT 的 3~4 倍。分析原因,是由 TNT 和 RDX 在二元体系中溶解度不同所致。在同样操作条件下,纯 TNT 在超临界 CO_2 中溶解度远大于纯 RDX 在超临界 CO_2 中溶解度,进而在固体混合物的三元体系中,相对于 RDX,TNT 作为其夹带剂的浓度就大,在压力一定时,夹带剂的提携效应与夹带剂的浓度近似为指数关系,因而 TNT 的夹带剂效应就明显。图 2,图 3 分别为混合物中 TNT 与 RDX 在 $SCF-CO_2$ 中的不同溶解度曲线,由图 2~图 3 可以看出溶质间提携效应并没有改变温度和压力的冲突关系,“转变压力”现象仍存在^[5-6],这说明提携效应只是起到整体拉动溶解度的作用。

由表 1 还可以看出,随着压力的升高,TNT 和 RDX 在三元体系中的溶解度强化效应 SE 存在先升高后降低的变化趋势。从夹带剂提携效应角度分析原因,在一般的三元系统中,加入夹带剂可起到提高溶质溶解度的作用, SE 与夹带剂的提携效应 E 成正相关。压力一定时,夹带剂效应与夹带剂的浓度近似为指数关系,而夹带剂浓度一定时,夹带剂效应却随压力的升高而降低,因而压力和夹带剂浓度在影响夹带剂效应时构成两个互相竞争的制约因素。相对于传统含夹带剂的三元体系,在本文的三元体系中,研究其中某一固体的溶解度时,另外一种混合固体组分可被视为特殊固相“夹带剂”。不同于传统的三元相平衡体系,固相“夹带剂”的浓度是随压力和温度的变化而变化的。这就导致夹带剂效应存在两个变化阶段:相对于夹带剂的提携效应,在低压情况下,压力升高导致了夹带剂提携效应的大幅提升,从而大大提高了溶质的溶解度;在高压情况下,压力的升高表现为负效应,“夹带剂”的浓度随压力提升缓慢,近似为常数,压力对夹带剂的作用近似为传统条件下夹带剂浓度固定时的压力效应,此时,夹带剂效应随着压力的升高而降低。因而存

在 SE 压力转变点,TNT 在 25~28 MPa 区间,RDX 在 13~20 MPa 区间。判断此压力转变点的位置,对于超临界技术萃取分离具有重要意义:低于此转变点,另外一种固体溶质对该溶质溶解度的拉动效应明显,但杂质含量也高,高于此转变点,拉动不明显,杂质含量低,分离效果好。

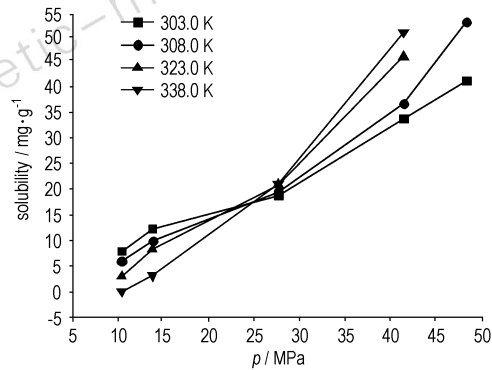


图 2 不同温度下 TNT 在三元体系 TNT/RDX/SC- CO_2 中的溶解度

Fig. 2 Solubility of TNT in TNT/RDX/SC- CO_2 ternary system at different temperatures

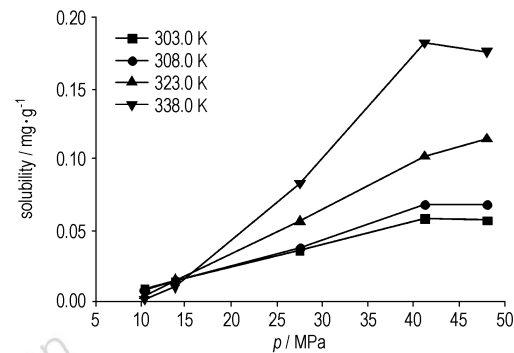


图 3 不同温度下 RDX 在三元体系 TNT/RDX/SC- CO_2 中的溶解度

Fig. 3 Solubility of RDX in TNT/RDX/SC- CO_2 ternary system at different temperatures

4 结论

(1) 不同于二元体系,由于溶质分子间提携效应,TNT 和 RDX 在三元体系中的溶解度均有提高,但增幅不同。提携效应没有改变温度和压力的制约关系,“转变压力”现象仍存在。

(2) 定义另一固体为某种特殊“夹带剂”,引入高效应系数 SE ,试验结果表明,TNT 和 RDX 在三元体系中的溶解度强化效应存在先升高后降低的变化趋势,出现 SE 压力转变点,TNT 在 25~28 MPa 区间,RDX 在 13~20 MPa 区间。

参考文献:

- [1] 石冰洁,申家杰,张泽廷,等. 连续逆流超临界萃取天然维生素 E 的实验研究[J]. 现代化工,2008,28(3): 59-61.
SHI Bing-jie, SHEN Jia-jie, ZHANG Ze-ting, et al. Experimental study on continuous countercurrent supercritical extraction of natural Vitamin E[J]. *Modern Chemical Industry*,2008,28(3): 59-61.
- [2] 唐正姣,王存文,王为国,等. 近临界状态下甲醇-大豆油液液平衡数据的测定与关联[J]. 化学与生物工程,2008,25(11): 11-14.
TANG Zheng-jiao, WANG Cun-wen, WANG Wei-guo, et al. Determination and correlation of the liquid-liquid equilibrium data for the system methanol-soybean oil under near critical state[J]. *Chemistry & Engineering*,2008,25(11): 11-14.
- [3] Stockfleth R, Brunner G. Hydrodynamics of a packed countercurrent column for the gas extraction[J]. *Ind Eng Chem Res*,1999,38: 4000-4006.
- [4] Batista E, Monnerat S, Stragevitch L, et al. Prediction of liquid-liquid equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids, and ethanol[J]. *J Chem Eng Data*,1999,44(6): 1365-1369.
- [5] 闻利群,张同来,秦清风. TNT 在超临界二氧化碳中的溶解特性[J]. 含能材料,2010,18(3): 278-281.
WEN Li-qun, ZHANG Tong-lai, QIN Qing-feng. Solubility of TNT in supercritical carbon dioxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2010,18(3): 278-281.
- [6] 闻利群,张树海,张景林. 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.
WEN Li-qun, ZHANG Shu-hai, ZHANG Jing-lin. RDX solubility in supercritical carbon dioxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2006,14(3): 178-180.
- [7] 姚晓敏,张泽廷,李群生,等. 邻羟基苯甲酸和邻甲氧基苯甲酸在超临界 CO₂ 中的溶解度研究[J]. 化工进展,2004,23(4): 407-411.
YAO Xiao-min, ZHANG Ze-ting, LI Qun-sheng, et al. Study on the solubility of salicylic acid and 2-methoxybenzoic acid in supercritical carbon dioxide[J]. *Chemical Industry and Engineering Process*,2004,23(4): 407-411.
- [8] Zhang Z T, Li W M, Jin J S, et al. Solubility of *p*-methylbenzene sulfonic acid in pure and mixed supercritical carbon dioxide[J]. *J Chem Eng Data*,2008,53(2): 600-602.

Solid-Liquid Equilibrium of TNT/RDX/CO₂ Ternary System under Supercritical ConditionsJI Wen-su^{1,2}, DING Yu-kui², ZHANG Huai-zhi¹, LI Jin-ming², LI Hui-ming¹

(1. Wuhan N. C. O. Academy of P. L. A., Wuhan 430075, China; 2. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: The solid-liquid equilibrium data for TNT and RDX in supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) were measured at 303.0, 308.0, 323.0 and 338.0 K, and over the pressures range from 10.0 MPa to 50.0 MPa by an ultraviolet-visible (UV-Vis) detector. The effects of pressure, temperature and support effect (SE) between molecules of RDX and TNT on the solubility of TNT/RDX/SC-CO₂ system were analyzed. The results show that the solubility of TNT and RDX in ternary system TNT/RDX/SC-CO₂ is better than that in binary systems TNT/SC-CO₂ and RDX/SC-CO₂. The values of SE of TNT and RDX increase first and decrease then with the pressure increasing. The pressure turning point occurred over the pressure range from 25 MPa to 28 MPa for TNT and from 13 MPa to 20 MPa for RDX.

Key words: physical chemistry; solubility; equilibrium; supercritical extraction

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.009