

HMX/RDX 复合物细化与热分解特性研究

悦 征¹, 李志华², 魏成龙², 晁 惠², 曹端林¹

(1.中北大学化学工程与技术学院, 山西 太原, 030051; 2.甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银, 730900)

摘 要: 为了回收利用 HMX 生产过程中产生的 HMX/RDX 复合物, 采用溶剂-非溶剂重结晶法在 DMSO-无水乙醇体系中对 HMX/RDX 复合物进行细化; 采用粒度仪及差示扫描量热仪(DSC)分别对细化前后 HMX/RDX 复合物的粒度及热分解行为进行研究, 并对其热分解反应的表现活化能、热分解参数以及安定性参数进行计算。结果表明: 细化前后 HMX/RDX 复合物表现活化能平均值分别为 $169.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $152.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 热爆炸临界温度分别为 500.37 K 和 508.70 K ; 自加速分解温度分别为 488.06 K 和 494.54 K , 细化后 HMX/RDX 复合物的热安定性更高。

关键词: HMX/RDX 复合物; 细化; 表现活化能; 热分解参数; 热安定性

中图分类号: TQ564 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.01.011

Refinement and Thermal Decomposition of HMX/RDX Complex

YUE Zheng¹, LI Zhi-hua², WEI Cheng-long², CHAO Hui², CAO Duan-lin¹

(1.School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan, 030051; 2.Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co.Ltd., Yinguang, 730900)

Abstract: In order to study the recovery and utilization of HMX/RDX complex produced during HMX production, the refined HMX/RDX complex was prepared by solvent-nonsolvent recrystallization method in DMSO-ethanol system. The particle size and thermal decomposition behavior of HMX/RDX complex and refined HMX/RDX complex were measured and analyzed. Then the apparent activation energy, the thermodynamic parameters and stability parameters were calculated. The results show that the apparent activation energy of HMX/RDX complex before and after refining are $169.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $152.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, the critical temperature of thermal explosion are 500.37 K and 508.70 K , and the self-accelerate decomposition temperature are 488.06 K and 494.54 K , respectively. The study show the thermal stability of refined HMX/RDX complex is higher than that of HMX/RDX complex.

Key words: HMX/RDX complex; Refining; Apparent activation energy; Thermal decomposition parameters; Thermal stability

HMX 是目前应用最广泛的含能材料之一^[1], 但在 HMX 生产过程中会产生大量的 HMX/RDX 复合物, 这部分复合物一向被视为废药^[2]。国外处理废弃炸药的主要方法有:(1) 回收高成本含能组分^[3], 重新用于军用或民用;(2) 制备工业炸药及用于锅炉燃烧辅料^[4];(3) 经过回收改性^[5]后作为主要组分用于制作民用炸药^[6]。在国内, 废药的处理方式主要是焚

烧^[7], 这种处理方式既不安全环保, 也是对资源的极大浪费。为了能够将废药重新利用, 需要借鉴国外的方法来将 HMX 生产过程中产生的废药进行处理。由于直接使用 HMX/RDX 复合物存在安全问题, 所以在使用前需要经过改性。Deng-Jr Peng^[1]等人通过慢煮蒸发、冷凝后, 在丙酮中溶解, 再用乙酸清洗, 使 HMX/RDX 复合物成为一种晶体, 其工艺较为复杂。

收稿日期: 2020-08-13

作者简介: 悦征(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料回收利用研究。

研究表明,炸药在细化后其性能会得到很大的提高^[8],故尝试将 HMX/RDX 复合物细化,探究其可行性。

本研究通过将 HMX/RDX 复合物煮洗,在 DMSO-无水乙醇体系中将之细化,得到了细化后的 HMX/RDX 复合物,采用差示扫描量热仪(DSC)对细化前后的复合物进行热分解特性研究,为其贮运及使用提供了参考依据。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:HMX、RDX,甘肃银光化学工业集团有限公司;二甲基亚砜(DMSO)无水乙醇,上海泰坦科技股份有限公司,分析纯;超纯水,实验室自制。仪器:差示扫描量热仪(DSC3),瑞典梅特勒-托利多公司;激光粒度分布仪(BT-2002),丹东百特仪器有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 HMX/RDX 复合物的制备

HMX/RDX 复合物根据醋酐法生产 HMX 的生产线上得到的 HMX/RDX 比例(65:35)自制,HMX 晶型为 β 晶型。

1.2.2 HMX/RDX 复合物的细化

取 5g HMX/RDX 复合物加入四口瓶中,再加入 9mLDMSO,搅拌速率为 300r/min,升温至 50℃;待复合物全部溶解后,继续搅拌 20min,搅拌速率升至 500r/min;将 36mL 无水乙醇快速倒入四口瓶,撤去水浴,继续搅拌 30min 后,将药液抽滤,干燥,得到细化的 HMX/RDX 混合物。

1.3 实验过程

1.3.1 粒度测试

使用 BT-2002 激光粒度分布仪测试 HMX/RDX 复合物的粒度,分散剂为超纯水,样品的粒度分别测 3 次,取其平均值。

1.3.2 热性能测试

采用差示扫描量热仪(梅特勒-托利多,DSC3)测试 HMX/RDX 复合物热性能,实验条件:铝坩埚;载气为高纯氮气(99.999%),吹扫气流量为 50mL·

min⁻¹,保护气流量为 20mL·min⁻¹;样品质量在 0.6~0.7 mg,升温速率为 5K·min⁻¹、10K·min⁻¹、15K·min⁻¹ 和 20K·min⁻¹,测试温度为 25~350℃。

2 结果与讨论

2.1 复合物粒度

细化前后 HMX/RDX 复合物的粒度如表 1 所示。

表 1 细化前后 HMX/RDX 复合物的粒度对比

Tab.1 Particle size comparison of HMX/RDX complex before and after refining

样品	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
HMX/RDX 复合物	70.46	164.21	312.59
细化后 HMX/RDX 复合物	10.92	28.11	53.61

由表 1 可见,HMX/RDX 复合物的 50%粒度分布时所对应的粒径(D_{50})为 164.21 μm ;HMX/RDX 复合物细化后其 50%粒度分布时所对应的粒径(D_{50})为 28.11 μm 。

2.2 热分解性能分析

图 1 为 RDX 与 HMX 的 DSC 曲线。图 2 为 HMX/RDX 复合物及其细化后的 DSC 曲线。由图 1 (a)可见,随升温速率的升高纯 RDX 的熔融峰温有向后移的趋势,而由图 2 可见,在 180~200℃的吸热峰并没有随升温速率的升高而向后移的趋势。

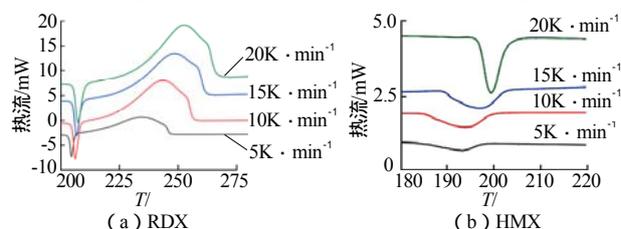


图 1 RDX 和 HMX 转晶的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of RDX and HMX phase transition

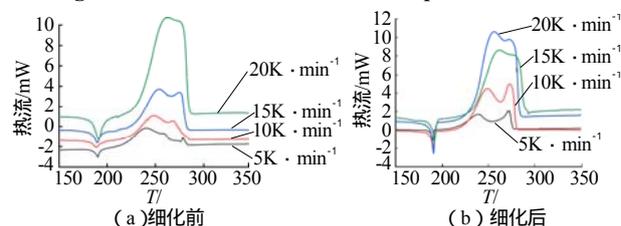


图 2 细化前后 HMX/RDX 复合物的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of HMX/RDX complex before and after refining

从图 1 (b) 可以看出,纯 HMX 在 180~200℃之间有吸热峰,可能为转晶吸热,经过 DSC 软件的计算可得到此处的转晶焓 ΔH ,具体数据如表 2 所示。

查阅文献得到 HMX 发生 $\beta \rightarrow \delta$ 转晶的温度如表 3

所示。通过与文献记录的转晶温度及转晶焓对比,发现纯 HMX 在 $5\sim 20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下,其转晶峰温在 $193.21\sim 199.21^\circ\text{C}$ 之间,转晶焓 ΔH 与文献[15]记录值相差不大。可以证明,纯 HMX 在 $180\sim 200^\circ\text{C}$ 之间的吸热峰为发生 $\beta\rightarrow\delta$ 转晶所致。经过计算,65% HMX 的转晶焓 ΔH 及 35% 的 RDX 熔融过程所吸收的总热量 ($63.87\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) 与 HMX/RDX 复合物吸热量 ($65.98\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) 吻合。所以, HMX/RDX 复合物在 $180\sim 200^\circ\text{C}$ 时的吸热峰出现反常现象的原因可能是:在此处发生的过程为 RDX 熔融与 HMX 转晶的综合过程,2者相互影响导致 HMX/RDX 复合物的吸热峰并没有随升温速率的升高而向后移的趋势。

表2 纯 HMX 发生 $\beta\rightarrow\delta$ 转晶时的温度与转晶焓Tab.2 The temperature and enthalpy change of $\beta\rightarrow\delta$ phase transition of pure HMX

$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
5	193.21	33.10
10	195.38	34.67
15	197.03	33.37
20	199.21	31.35

注: T_p 为转晶峰温。表3 文献中 HMX 发生 $\beta\rightarrow\delta$ 的转晶温度Tab.3 The temperature of $\beta\rightarrow\delta$ phase transition

文献	$T/^\circ\text{C}$	升温速率/ $(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$
[9]	195.15~198.85	5
[10]	194.85	10
[11]	189.85~197.85	1~10
[12]	189.85	20
[13]	188.15	20
[14]	168.85~198.00	0.5~50

由图2可以看出, HMX/RDX 复合物的第1个分解峰随升温速率的升高而向后移的趋势较为明显。升温速率为 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,可以看出 HMX/RDX 复合物中 RDX 分解的肩峰较为明显。在肩峰之后出现的分解峰在升温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的分解峰之后。为了确保此现象并非偶然, HMX/RDX 复合物升温速率为 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的实验做了3次,均发现 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的分解峰温在 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 之后。

2.3 非等温动力学分析

分别采用 Kissinger 法和 Ozawa 法对细化前后的 HMX/RDX 复合物的热分解动力学参数进行计算,得到表观活化能(E)、线性相关系数(R^2)、指前因子(A),见表4。

由表4结果可知, Ozawa 法和 Kissinger 法计算出的细化前的第1个分解峰的活化能分别为 169.21 和 $169.02\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 平均值为 $169.11\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且 $R^2 > 0.98$; 细化后的第1个分解峰的活化能分别为 152.53

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $151.48\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 平均值为 $152.00\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且 $R^2 > 0.99$, 说明计算结果准确。2种方法的计算结果均表明细化前的 HMX/RDX 复合物的表观活化能更高,说明细化前的复合物在高温下的反应速率增加得更快,热安定性较差。

表4 细化前后复合物热分解动力学参数

Tab.4 Thermal decomposition kinetic parameters of complex before and after refinement

样品	$\beta/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_p/^\circ\text{C}$	$A/^\circ\text{C}^{-1}$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		R^2	
				Ozawa	Kissinger	Ozawa	Kissinger
HMX/RDX 复合物	5	512.55	1.08	169.21	169.02	0.9853	0.9838
	10	523.08					
	15	526.60					
细化后的 HMX/RDX 复合物	20	530.06	9.73	152.53	151.48	0.9996	0.9996
	5	512.24					
	10	522.07					
	15	527.49	10 ¹⁵				
	20	531.96					

注: T_p 为第1个分解峰温。

2.4 热力学和热安定性参数

根据 GJB 772A-97 中的方法 505.1, 按式(1)线性回归分别求得细化前后 HMX/RDX 复合物在加热速率趋于零时的外推峰温 T_{p0} , 然后根据(2)~(4)分别求得细化前后 HMX/RDX 复合物的活化熵 ΔS^\ddagger 、活化焓 ΔH^\ddagger 、活化自由能 ΔG^\ddagger , 计算结果如表5所示。

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_{i2} + d\beta_{i3} \quad i=1,2,3,4 \quad (1)$$

$$A \exp\left(\frac{-E}{RT_{p0}}\right) = K_B \frac{T_{p0}}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT_{p0}}\right) \quad (2)$$

$$H = E - RT_{p0} \quad (3)$$

$$G = H - T_{p0} S \quad (4)$$

根据 GJB 772A-97 中的方法 505.1 和文献[16], 按式(5)计算热爆炸临界温度 T_{bpo} :

$$T_{bpo} = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4ERT_{p0}}}{2R} \quad (5)$$

自加速热分解温度按式(6)计算:

$$T_{SADT} = T_{bpo} - \frac{RT_{bpo}^2}{E} \quad (6)$$

式(1)~(6)中: β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; K_B 为 Boltzman 常数, $1.3807 \times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; h 为 Plank 常数, $6.626 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$; E 为 Ozawa 法与 Kissinger 法得出的表观活化能的平均值; A 为指前因子。

由表5中结果可知, HMX/RDX 复合物的热爆炸临界温度为 500.37 K , 细化后复合物的热爆炸临界温度为 508.70 K , 比细化前高 8°C 左右; HMX/RDX 复合物的自加速热分解温度为 488.06 K , 细化后复合物的热爆炸临界温度为 494.54 K , 比细化前高 6.5°C 左

右,表明细化后复合物的热安定性更高。

表 5 细化前后 HMX/RDX 复合物的热分解反应热力学和安定性参数对比

Tab.5 Comparison of thermodynamic and stability parameters of the thermal decomposition reaction of HMX/RDX complex before and after refinement

样品	T_{p0} /K	ΔS^\ddagger (kJ mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ ·mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ ·mol ⁻¹)	T_{p90} /K	T_{SADF} /K
HMX/RDX 复合物	488.06	-38.72	169.11	150.17	500.37	488.06
细化后 HMX/ RDX 复合物	494.54	-29.30	147.89	133.31	508.70	494.54

3 结论

(1) HMX/RDX 复合物的 D_{50} 为 164.21 μ m, 细化后的粒度为 28.11 μ m, HMX/RDX 复合物在细化后其粒度比细化前大大降低。

(2) HMX/RDX 复合物的热行为综合了 RDX 的熔融、HMX 的转晶以及 2 种物质的分解过程, 其中 RDX 的热分解受到的影响较小, 具有明显的规律, 而 RDX 的熔融被 HMX 的转晶影响, 随升温速率的变化规律不明显; HMX 的热分解则由 RDX 分解时放出的热量所影响, 分解机理可能发生了变化, 从而影响了不同升温速率下分解峰温出现的先后顺序。

(3) 通过对比细化前后 HMX/RDX 复合物中热分解安定性参数, 可知细化后 HMX/RDX 复合物的热爆炸临界温度和自加速热分解温度要更高, 表明其在运输、贮存过程中要更安全。

参考文献:

[1] 汤翥, 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, 19(04): 396-400.

[2] Deng-Jr Peng, Cheng-Ming Chang, Yo-yu Chang. Safe reuse of waste product RDXH from HMX manufacturing process[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45(9): 2 954-2 961.

[3] 常文平, 杜仕国, 江劲勇. 国外废弃火炸药资源化利用研究

现状[J]. 山西化工, 2010, 30(06): 23-26.

- [4] 田轩, 王晓峰, 黄亚峰, 等. 国外废旧火炸药非军事化处理技术进展[J]. 飞航导弹, 2015(02): 79-83.
- [5] Little A D. Propellant treuse/recovery technology [R]. AD-A206306, 1988.
- [6] 顾建良. 废弃含能材料的资源化利用[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2004(02): 180-184.
- [7] 王军, 蔺向阳, 潘仁明, 等. 废弃复合推进剂组分回收与资源化利用[J]. 材料导报, 2011, 25(23): 69-72.
- [8] 张帆, 李斌栋. TEX 的细化及 TEX 基高聚物黏结炸药的制备与性能表征[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(16): 193-197.
- [9] McKenney R L Jr, Krawietz T R. Binary phase diagram series: HMX/RDX[J]. J. Energ. Mater, 2003(21): 141-166.
- [10] Lee J S, Hsu C K, Chang C L. A study on the thermal decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX[J]. Thermochem. Acta, 2002(392): 173-176.
- [11] Weese R K, Maienschein J L, Perrino C T. Kinetics of the $\beta \rightarrow \delta$ solid-solid phase transition of HMX, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. Thermochem. Acta, 2003(401): 1-7.
- [12] Hussain G, Rees G J. Thermal decomposition of HMX and Mixtures[J]. Propellants, Explos., Pyrotech., 1995(20): 74-78.
- [13] Zeman S. Some predictions in the field of the physical thermal stability of nitramines[J]. Thermochem. Acta, 1997(302): 11-16.
- [14] Herrmann M, Engel W, Eisenreich N. Thermal expansion, transitions, sensitivities and burning rates of HMX[J]. Propellants, Explos., Pyrotech., 1992(17): 190-195.
- [15] Hall P G. Thermal decomposition and phase transitions in solid nitramines[J]. Trans. Faraday Soc., 1971(67): 556-562.
- [16] Tonglai Zhang, Rongzu Hu, Yi Xie, et al.. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC[J]. Thermochemica Acta, 1994(244): 171-176.