

文章编号:1006-9941(2023)01-0008-10

基于膜分离的 HMX 绿色结晶制备与表征

王腾^{1,2},周鑫¹,郝世龙¹,张树海²,苟瑞君²,李洪珍¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 针对常规炸药结晶方法(蒸发、溶析及降温等)过饱和度均一性调控难、溶剂回收率低等问题,设计了基于压力驱动、错流过滤的有机溶剂纳滤(OSN)膜结晶装置,并用于奥克托今(HMX)的膜结晶工艺研究。探讨了关键工艺参量(温度、压力)对其结晶形态和粒度的影响,与蒸发结晶进行了晶体形貌、结构的对比。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉末衍射仪(XRD)、热重-差示扫描量热仪(TG-DSC)等方法表征了2种方法重结晶后的HMX晶体。进一步考察了纳滤膜的长期操作稳定性,并将渗透回收的溶剂进行了再次膜结晶。结果表明,通过对温度与压力的优化控制,膜结晶工艺能够获得粒度分布窄(变异系数<46%)、晶体密度高($\rho_{\text{avg}}=1.8997\sim 1.9004\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)及热稳定性优异的 β -HMX。相较蒸发结晶,膜结晶过程中的过饱和度调控更易操作,制备的晶体形态更加均一;纳滤膜多次重复使用后,对溶剂中HMX分子的截留率仍能保持在92%以上,表现出良好的渗透选择稳定性;采用渗透回收的溶剂进行膜结晶仍能获得中值直径为34.92 μm 、变异系数为37.22%的 β 型HMX晶体,表明该技术能够实现对结晶溶剂的高效回收再利用。

关键词: 膜结晶;有机溶剂纳滤;HMX;粒度;蒸发结晶

中图分类号: TJ55; TQ028.8

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022134

0 引言

炸药晶体的结构形态决定着炸药的安全、爆轰与贮存等性能,改进和调控炸药晶体结构形态、提升炸药性能已成为含能材料发展的重要方向^[1-2]。奥克托今(1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷,HMX)作为目前综合性能最优的单质炸药,被广泛应用于复合推进剂和高能混合炸药中^[3-4]。HMX晶体结构形态的调控、优化,常用蒸发结晶、冷却结晶、溶析结晶等方法。Tao Jun等^[5]采用缓慢蒸发法在丙酮溶液中制备出表面光滑的HMX单晶,改变的晶体形态有效降低了HMX的冲击波感度;Kroeber等^[6]通过冷却结晶在碳酸丙烯酯溶液中加入少量水控制成核速率,得到密

度较高、感度较低的高质量HMX晶体;Dong Woo Kim等^[7]在DMSO/乙醇作为溶剂/反溶剂体系中加入聚合物黏结剂,得到纯度高于99%的亚微米级 β -HMX晶体。周鑫等^[8]在DMSO/乙醇作为溶剂/反溶剂体系中加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)高分子化合物,制备得到机械感度远低于已报道 γ -HMX的花球状HMX晶体。然而,这些结晶方法难以精确调控过饱和度,保持其均一性,面临结晶形貌一致性差^[9-11]、耗能大、溶剂回收利用率低等问题,难以实现绿色可持续生产^[12-13]。

膜结晶(MCr)是利用高分子膜对液相组分的选择渗透性来实现组分分离与结晶耦合的新兴技术^[14]。目前,MCr技术主要有4种^[15]:(1)反渗透(RO):通过压力驱动溶剂从高饱和区向低饱和区传递,浓缩溶质而实现结晶;(2)膜蒸馏:以膜两侧温度差作为传质推动力,溶剂在高温侧蒸发,蒸气通过膜的疏水孔道并在低温侧冷凝实现结晶;(3)膜模板:使用膜作为晶体生长的结构支撑,通过移除模板获得特定大小和形状的晶体;(4)膜乳化:利用多孔膜混合两种不相溶的溶剂形成尺寸均一的乳液液滴,使溶液过饱和,从而析出晶

收稿日期:2022-05-18;修回日期:2022-09-24

网络出版日期:2022-10-24

基金项目:国家自然科学基金资助(22105183)

作者简介:王腾(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料结晶研究。e-mail:1486302069@qq.com

通信联系人:周鑫(1989-),男,特聘副研究员,主要从事含能材料结晶研究。e-mail:zhouxin19510@caep.cn

引用本文:王腾,周鑫,郝世龙,等.基于膜分离的HMX绿色结晶制备与表征[J].含能材料,2023,31(1):8-17.

WANG Teng, ZHOU Xin, HAO Shi-long, et al. Green Crystallization of HMX Based on Membrane Separation: Preparation and Characterization[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(1):8-17.

体。膜蒸馏一般需要在高温下进行;膜模板则需要牺牲模板来获得独特形状的晶体,制备效率低,难以规模化生产;膜乳化为保证获得粒径均一的乳液液滴,要求膜表面和内部孔结构基本一致,目前专门用于膜乳化的有机聚合物多孔膜材料极少,膜材料有机溶剂耐受性差、膜孔形状不规则、孔径分布较宽等问题,限制了膜乳化技术的应用。RO 过程以压力差作为传质推动力,可在室温下进行组分分离,能够降低炸药在生产过程中受到高温刺激而发生爆炸的风险,基于反渗透原理的膜结晶技术很适合炸药结晶。

有机溶剂纳滤(OSN)是一种基于 RO 过程的绿色、节能、高效的膜分离技术,可以实现有机溶剂体系中分子量约为 200~2000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 组分筛分^[16]。耦合 OSN 的膜结晶具有以下优势:一方面,可在室温下进行分子尺度的分离,物质传递无相变,能耗更少^[17];另一方面,膜作为能够产生和维持晶体成核和生长的受控过饱和环境的物理支撑,通过调节工艺参量(温度、压力、流量)可以精确控制过饱和度变化速率及均一性,制备出形态均一、尺寸分布均匀的晶体^[18-22]。然而有机溶剂体系的膜结晶研究还处于起步阶段,有机溶剂中膜结晶炸药,鲜有研究。因此,为探索膜结晶技术在炸药结晶制备上的可行性,本研究设计了基于压力驱动、错流过滤的有机溶剂纳滤膜结晶实验装置,利用商用耐有机溶剂纳滤膜,研究 OSN 辅助下的 HMX 在乙腈溶液中的结晶行为,考察了关键工艺参量(温度、压力)对 HMX 晶体的形貌、粒度、晶型和热性能的影响,并与蒸发结晶实验进行了对比,进一步研究了纳滤膜的选择渗透稳定性及溶剂回收再结晶可行性,为开发炸药绿色结晶新工艺提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:原料 HMX, β 晶型,在 DMSO/H₂O 体系中通过溶析结晶获得,平均粒径约 20 μm ,纯度 >99%,中国工程物理研究院化工材料研究所;乙腈(ACN, AR, 99.0%),成都市科隆化学品有限公司;丙酮(AC, AR, 99.0%),成都市科隆化学品有限公司;N, N-二甲基甲酰胺(DMF, AR, 99.0%),成都市科隆化学品有限公司;环戊酮(AR, 99.0%),成都市科隆化学品有限公司;耐有机溶剂纳滤膜(材料:改性聚酰亚胺 PI, 型号规格:GC-DM200, 截留分子量 MWCO 为 200 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 厦门国初科技有限公司)。

仪器:平板膜池,中国工程物理研究院化工材料研究所;耐溶剂高压恒流泵(Y-1000,北京翔悦环宇科技发展有限公司);制冷/循环恒温器(Julabo,德国);LCD 数控顶置式电子搅拌器(Dragon Lab,北京);电子天平(METTLER TOLEDO,瑞士);六通道平行浓缩仪(BUCHI,瑞士)。

1.2 膜结晶装置与实验方法

图 1 为膜结晶实验装置及原理示意图。由图 1 可以看到,高压恒流泵提供稳定压力将进料液输送至平板膜池内(图 1a),压力驱动下溶剂透过膜孔形成渗透液(图 1c),进料液达到过饱和,析出晶体。由于膜结晶过程中浓差极化会诱导膜表面溶质聚集形成晶垢^[23],而错流过滤模式中进料液在膜表面切向流动并垂直于渗透液(图 1b),可以通过增加膜表面的剪切速率减缓浓差极化现象,因此研究设计了错流过滤模式避免晶体在膜表面过度沉积,减小晶垢对纳滤膜渗透通量的影响。

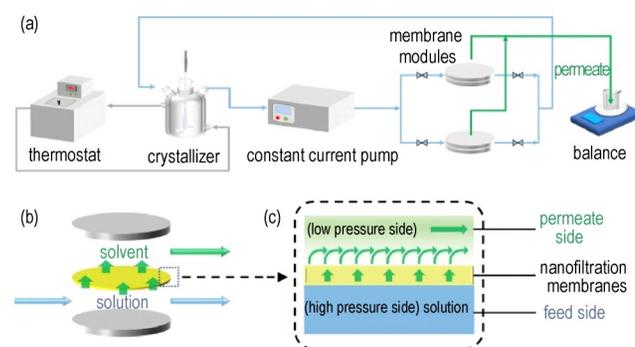


图 1 (a)膜结晶实验装置、(b)平板膜池结构图、(c)膜结晶过程的过饱和度控制原理

Fig. 1 (a) Membrane crystallization device, (b) structural diagram of flat membrane cell, and (c) supersaturation control principle of membrane crystallization process

主要实验步骤为:(1)首先配制 HMX/乙腈饱和溶液加入结晶器内,机械搅拌速率为 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,并保持在设定温度;(2)打开高压恒流泵,设定压力驱动饱和溶液形成稳定回路,设定流量为 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;(3)饱和溶液在纳滤膜两侧压力差驱动下,溶剂透过纳滤膜形成渗透液被回收,结晶器内原料液达到过饱和状态,析出 HMX 晶体,记录渗透液体积随时间的变化;(4)实验结束后过滤原料液收集 HMX 晶体并进行性能表征;(5)在不同温度(20, 25, 30 $^{\circ}\text{C}$)和不同压力(0.5, 1, 2, 3 MPa)条件下重复上述实验步骤。

1.3 纳滤膜性能表征

纳滤膜性能通常采用渗透通量(Flux)、截留率

(Rejection) 表征, 其中, 渗透通量是指单位时间通过单位膜面积的溶剂体积, 截留率是指纳滤膜阻止溶质通过的能力。通过测试结晶中不同温度和压力下纳滤膜的渗透通量和截留率, 并对其不同使用次数下的变化, 可以分析纳滤膜的操作稳定性。

渗透通量由式(1)可得^[24]:

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

式中, J 为渗透通量, $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; V 为渗透液体积, L ; A 为耐有机溶剂纳滤膜的有效分离面积, m^2 ; Δt 为分离时间, h 。

截留率由式(2)可得^[24]:

$$R_j = \left(1 - \frac{c_p}{c_i} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中, R_j 为纳滤膜对 HMX 的截留率, %; c_p 为渗透液浓度, $g \cdot L^{-1}$; c_i 为进料液浓度, $g \cdot L^{-1}$ 。

纳滤膜使用前后的表面形态采用扫描电子显微镜 (SEM, Sigma-HD-0129 型 Zeiss 场, 德国) 表征, 加速电压为 5 kV, 制样前首先将样品在真空干燥箱中充分干燥。

1.4 蒸发结晶对比实验

由于膜结晶与蒸发结晶 (ECr) 方法都是通过去除溶剂使溶液达到过饱和和状态析出晶体, 形成过饱和的条件类似, 因此本研究选取蒸发结晶对比实验, 比较 2 种不同结晶方法在晶体形貌、结构调控方面的差异。

蒸发结晶实验采用 BUCHI 六通道平行浓缩仪, 分别在 20、25、30 °C 条件下, 将 10 mL HMX/乙腈饱和溶液浓缩至 1 mL, 由真空漩涡蒸发溶剂, 使溶液达到过饱和析出晶体, 再分别设置 3 个真空度 (7, 8, 10 kPa) 降低压力来降低溶剂沸点提高蒸发效率, 搅拌速率为 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 过滤收集并干燥, 得到 HMX 晶体。

1.5 HMX 晶体性能表征

晶体形貌分析采用折光指数匹配的光学显微分析 (OMS, Sigma-HD, Zeiss, 德国) 和扫描电子显微镜 (SEM, Sigma-HD-0129 型 Zeiss 场, 德国), 加速电压

为 3 kV; 晶体结构分析采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, DX-27mini 台式衍射仪, 丹东浩元仪器有限公司), $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 衍射角度 $8 \sim 70^\circ$, 管电压: 40 kV, 管电流: 13 mA, 步宽: 0.02° ; 晶体粒度分析采用激光粒度仪 (MICROTRAC S3500 型, 美国); 晶体表面观密度分析采用密度梯度法; 晶体热性能分析采用热重-差示扫描量热仪 (TG-DSC, METTLER TOLEDO, 瑞士), N_2 气氛, 流量 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温范围 $40 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$, 氧化铝坩埚。

2 结果与讨论

2.1 膜与溶剂的筛选

膜结晶过程中膜材料是实现溶液组分分离和固化, 提升膜结晶装置的制备能力、强化分离过程的关键^[14]。重结晶法精制炸药通常在有机溶剂中进行, 因此要求膜材料能够耐受有机溶剂、溶胀程度小、在压力条件下具有良好的稳定性, 易于清洗等特点^[25]。HMX 的分子量 ($MW = 296.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 在纳滤与反渗透的截留范围内, 反渗过程相比纳滤过程的操作压力更高, 对分离膜的耐压性能要求更高, 耗能相对较高^[26], 所以选用截留分子量为 $200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($MWCO = 200$) 的商用改性聚酰亚胺 PI 纳滤膜进行研究。

溶剂的分子量大小、粘度及相对极性会影响溶剂的跨膜传质阻力, 进而影响渗透通量及分离效率^[27]。溶剂分子量越小, 越容易穿过纳滤膜内的纳米孔道; 溶剂分子极性越强, 越容易与有机纳滤膜内高分子链的极性基团结合, 在分子链间扩散; 溶剂粘度越小, 分子扩散能力越强, 传质效率越强。除此, 溶质的浓度也会对分离过程产生影响。膜界面上较高的溶质浓度一方面会增强跨膜渗透压, 另一方面会使溶质在膜表面结垢, 降低分离效率^[28]。综上, 本研究结合纳滤膜可耐受溶剂种类及 HMX 在不同溶剂中的溶解度数据^[29], 对乙腈、丙酮、DMF、环戊酮 4 种溶剂的渗透通量进行了测试, 结果见表 1。由表 1 可见, 渗透通量排

表 1 不同溶剂中 HMX 的摩尔分数溶解度 (25 °C)、分子量、相对极性、粘度和在纳滤膜的渗透通量

Table 1 The mole fraction solubility of HMX (25 °C), molecular weight, relative polarity, viscosity and flux for nanofiltration membrane in different solvents

solvent	mole fraction solubility	molecular weight / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	relative polarity ^[30]	viscosity / $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ^[31]	flux / $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
acetonitrile	0.0024	41.05	0.460	0.325 (30 °C)	12.980
acetone	0.0051	58.08	0.355	0.316 (25 °C)	5.506
DMF	0.0081	73.10	0.386	0.802 (25 °C)	3.556
cyclopentanone	0.0042	84.12	-	0.990 (30 °C)	3.404

序为乙腈>丙酮>DMF>环戊酮,表明溶剂分子量的大小对渗透通量的影响较大,分子量越小,渗透通量越大。为此,本研究选取乙腈作为溶剂进行 HMX 的膜结晶实验,以保证膜结晶的过程效率。

2.2 晶体形貌表征

温度和压力是影响 HMX 晶体形貌的重要因素,为此,先考察相同压力(2 MPa),不同温度(20, 25, 30 °C)对 HMX 结晶形貌的影响。图 2 为不同温度下膜结晶与蒸发结晶所得 HMX 晶体的结晶折光指数匹配光学显微分析(OMS)结果。由图 2a~2c 可以发现,在不同温度条件下膜结晶制备的晶体颗粒均为分散的块状晶体,形态均一;20, 25 °C 制备的晶体颗粒尺寸比较均匀,晶体透光性好,品质较高(图 2a~2b);30 °C 条

件下制备的晶体内部缺陷较多,品质较差(图 2c)。由图 2d~2f 可见,通过控制与膜结晶实验条件相近的溶剂去除速率,蒸发结晶制备的晶体颗粒形态均一性差,且团聚严重,由于聚晶晶体内部缺陷的折光指数与周围介质相差较大,使得晶体发黑、不透明。膜结晶与蒸发结晶制备得到晶体形态的巨大差异是因为在膜结晶过程中溶液产生过饱和度的过程无相变,膜表面致密的多孔结构作为溶剂去除点可使膜池内形成稳定的过饱和梯度,且过饱和度变化均一,而蒸发结晶溶剂存在相转变过程,溶液表面分子扰动剧烈,与内部存在温度差,容易出现局部高过饱和度导致晶体形态不均一。通过晶体形貌对比表明膜结晶在晶体形貌均匀性控制方面具有突出优势。

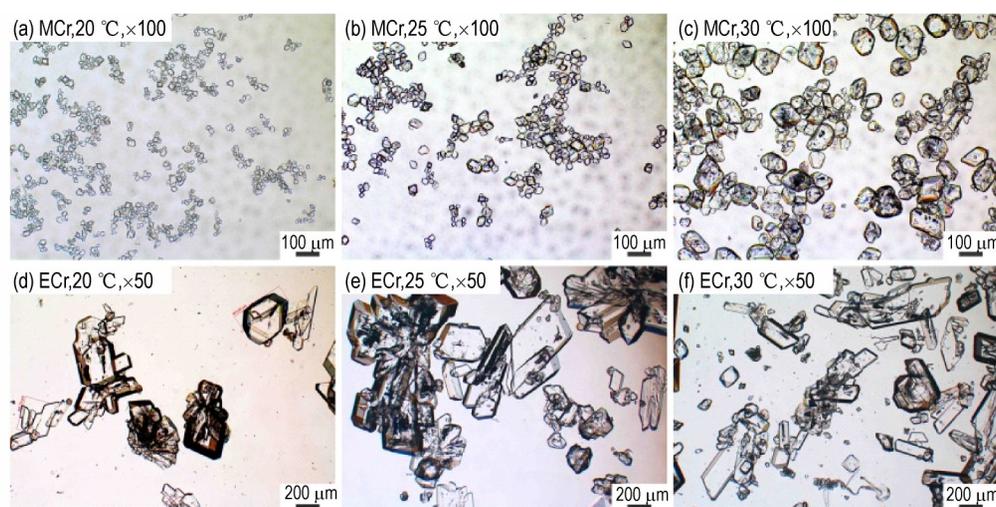


图 2 不同温度下膜结晶(MCr)与蒸发结晶(ECr)所得 HMX 的晶体光学显微镜图

Fig.2 Optical microscope images of HMX crystals obtained by membrane crystallization (MCr) and evaporation crystallization (ECr) method at different temperatures

为分析不同膜结晶工艺参数对 HMX 晶体形貌的影响,研究对膜结晶制备的 HMX 晶体与原料 HMX 进行了 SEM 比较,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,原料 HMX 与膜结晶制备的 HMX 晶体都为块状晶体。20, 25 °C 中制备所得 HMX 晶体颗粒尺寸均一(图 3b~3c), 30 °C 中 HMX 晶体生长不均匀,颗粒大小有明显差异(图 3d),可能是因为结晶器与膜池内存在温差,造成膜池内发生二次成核产生较多细小晶体。因此,保持结晶器与膜池内温度的一致性对颗粒均匀性也很重要。

为避免结晶器与膜池存在的温差造成二次成核,控制结晶器温度为室温 20 °C,考察了 4 个不同压力(0.5, 1, 2, 3 MPa)对 HMX 结晶形貌的影响。由图 3e~3h 可以发现,在不同压力条件下制备的晶体颗粒尺寸都比较均一,形貌规则。与原料 HMX(图 3a)相比,膜

结晶条件下制备的晶体形貌有所改善,轮廓清晰,表面更加平整,缺陷更少,HMX 晶体品质较高。

对不同温度(图 3b~3d)及不同压力(图 3e~3h)条件下膜结晶制备的 HMX 晶体形貌分析表明:通过纳滤膜辅助分离去除溶剂,以及错流过滤使溶质在膜结晶系统内充分混合,溶液中各部分过饱和度变化均一,提供了温和稳定的晶体成核和生长环境,可以获得形态规则且均匀的 HMX 晶体。

2.3 晶体粒度分析

晶体粒度分布通常由中值直径和变异系数(CV)定义^[32], CV, 表示晶体粒径在平均尺寸周围的分布^[33],可由式(3)计算获得。在工业结晶中,通常以低于 50% 的 CV 值作为窄粒度分布的判断标准, CV 值越大,粒度分布越宽^[34]。

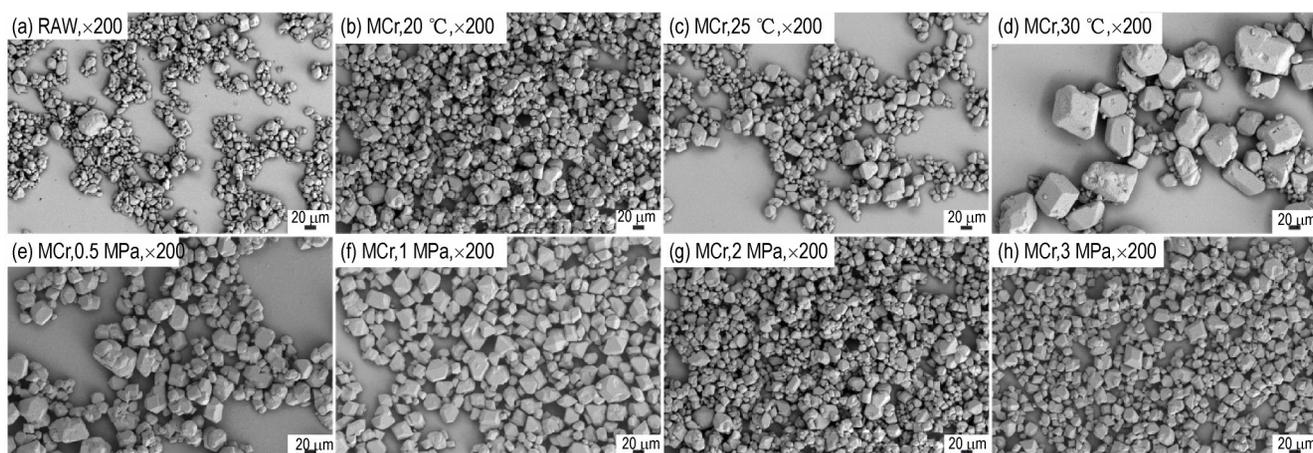


图3 原料HMX与不同温度、压力下膜结晶制备的HMX晶体SEM图

Fig.3 SEM images of raw HMX and HMX crystals obtained by MCr at different temperatures and pressures

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \times 100\% \quad (3)$$

式中, σ 为粒径整体的标准偏差(SD), μm ; μ 为粒径的平均值, μm 。

在不同温度(20, 25, 30 °C)、不同压力(0.5, 1, 2, 3 MPa)条件下获得的HMX晶体样品的累计粒度分布数、平均粒径、标准偏差、CV值、平均密度及内部孔隙

率如表2所示, 粒度分布结果如图4所示。

由表2和图4a可以看出, 20、25 °C制备的HMX晶体具有相似的粒度分布和中值晶体尺寸 D_{50} (32.38, 32.76 μm), 呈正态单峰分布, 在25 °C具有最小的CV值(34.17%), 晶体粒度分布范围最窄; 而在30 °C制备的晶体具有较大范围的粒度分布, CV值高达86.11%, 粒度分布呈双峰分布, 这是因为在结晶过程中出现二

表2 不同温度和压力下, 膜结晶样品的累计粒度分布数、平均粒径、标准偏差、CV值、平均密度及内部孔隙率

Table 2 Cumulative particle size distribution parameters, mean size, standard deviation, coefficient of variation (CV), average density and internal porosity of samples obtained by MCr at different temperatures and pressures

$T / ^\circ\text{C}$	p / MPa	sample							
		$D_{10} / \mu\text{m}$	$D_{50} / \mu\text{m}$	$D_{90} / \mu\text{m}$	mean size / μm	SD / μm	CV / %	$\rho_{\text{avg}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\delta / \%$
20	2	16.62	32.38	59.07	34.41	15.75	45.77	1.9004	0.13
25	2	18.92	32.76	49.18	33.27	11.37	34.17	1.9002	0.14
30	2	15.29	53.99	166.4	72.98	62.84	86.11	1.8998	0.16
20	0.5	30.76	55.25	110.6	60.52	27.29	45.09	1.9001	0.14
20	1	25.33	42.99	66.66	44.05	15.23	34.57	1.8997	0.16
20	3	18.07	37.98	63.51	38.84	17.72	45.62	1.8997	0.16

Note: T is the temperature. p is the pressure. D_{10} , D_{50} , D_{90} are cumulative particle size distribution parameters. SD is the standard deviation. CV is the coefficient of variation. ρ_{avg} is the average density of crystal. δ is the internal porosity of crystal.

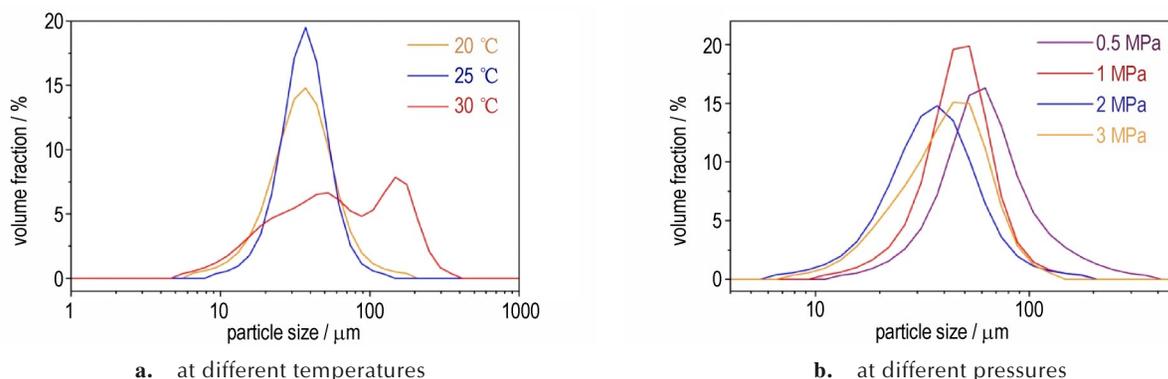


图4 不同温度、压力下膜结晶制备的HMX晶体粒度分布

Fig.4 Particle size distribution of HMX crystals obtained by MCr at different temperatures and pressures

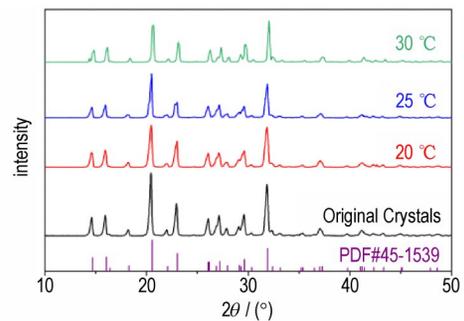
次成核产生不同生长周期的晶体,使得晶体大小差异明显,这与 OMS(图 2c)及 SEM(图 3d)测试结果相一致,表明膜结晶在室温条件下进行炸药结晶更能有效控制结晶粒度分布。

由表 2 和图 4b 可以看出,在 20 °C,不同压力(0.5, 1, 2, 3 MPa)条件下均能获得窄粒度分布样品,晶体粒度分布都呈现单峰分布,且 CV 值均在 46% 以下,1 MPa 条件下制备出的 HMX 晶体的 CV 值为 34.57%,粒度分布最窄。随着压力的升高,晶体平均粒度有减小的趋势,这是因为在高压下,溶剂渗透速率快,溶液过饱和度变化快,使得在成核初期有更大的驱动力,成核速率大于生长速率,从而形成大量尺寸较小的晶体。

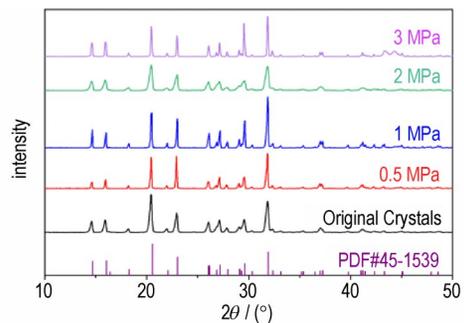
由表 2 中不同温度(20, 25, 30 °C)、不同压力(0.5, 1, 2, 3 MPa)条件下的 CV 值数据对比,可以发现,与温度调控相比,压力更能有效调控晶体粒度,通过压力变化可以精准调控过饱和度变化速率,而溶剂在膜孔内的过程传递只有质量传递,没有热量传递,不存在相变过程,可以保证结晶器内溶液过饱和度变化的均一性,形成稳定的结晶驱动力^[35],进而获得粒度分布均匀的晶体。由表 2 中对膜结晶样品的平均密度及内部孔隙率分析表明,膜结晶制备的样品的平均密度值都接近 HMX 的理论密度^[36]1.9028 g·cm⁻³,晶体内部孔隙率较低,结晶品质较高。

2.4 晶体结构分析

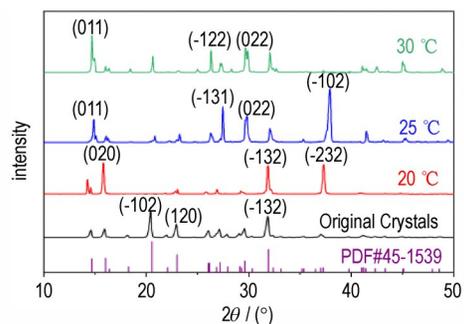
图 5 所示为不同操作条件下通过膜结晶和蒸发结晶制备样品的 XRD 图。图 5a~5b 中可以看出,在不同温度和压力条件下,膜结晶制备的 HMX 晶体的最大峰值出现在 15.9°、20.4°、22.9°、29.6°、31.8°,与 β -HMX 的标准卡片(PDF#45-1539)相一致。图 5c 中可以看出,在不同蒸发结晶温度条件下,制备的 HMX 晶体的主要衍射峰的位置与原料及 β -HMX 的标准卡片(PDF#45-1539)基本一致,但峰的相对强度相差较大。原料 HMX 晶体的三强峰对应晶面分别为(-102)、(120)、(-132),而蒸发结晶样品的优势晶面与原料 HMX 有明显不同,可能原因为蒸发结晶过程中容器壁影响某晶面方向择优生长,使晶体形貌不均匀,这与显微镜观察的结果(图 2d~2f)一致。值得一提的是,根据离线取样观测发现,膜结晶析晶过程中并未产生亚稳晶型,而是直接生成稳定的 β 晶型,不涉及转晶过程,故而形态一致性更高,表明膜结晶技术在稳定晶型的形态控制方面具有明显优势。



a. MCr samples under different temperatures conditions at 2 MPa



b. MCr samples under different pressures conditions at 20 °C

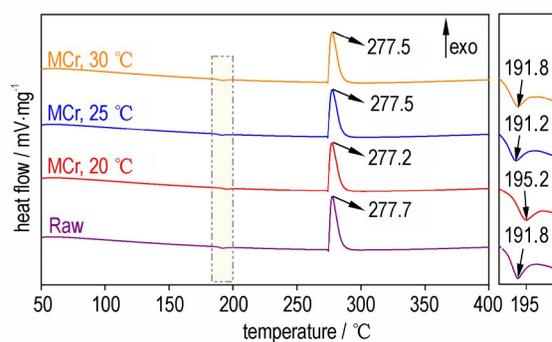


c. ECr samples at different temperatures

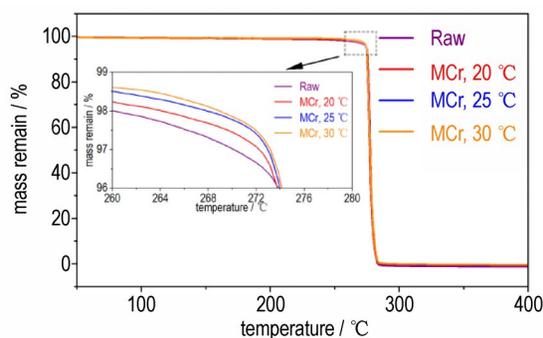
图 5 不同条件下膜结晶和蒸发结晶制备的 HMX 晶体的 XRD 图
Fig.5 XRD curves for HMX crystals obtained by the methods of MCr and ECr under different conditions

2.5 晶体热性能分析

为研究膜结晶工艺对 HMX 晶体热性能的影响,对原料(溶析重结晶法制备)HMX 与在不同膜结晶温度下制备的 HMX 晶体进行了 TG-DSC 测试,表征结果如图 6 所示。从图 6a 可以看出,在 20、25 °C 制备的晶体相转变温度分别滞后 3.4 °C、提前 0.7 °C;与原料 HMX 的最大放热峰 277.7 °C 相比,膜结晶制备的 HMX 晶体在 20、25、30 °C 时最大放热峰值分别降低 0.5、0.2、0.2 °C。DSC 测试结果表明:膜结晶制备的晶体热稳定性与原料 HMX 基本一致,稳定性较好。从图 6b 的 TG 图可看出,膜结晶制备的 HMX 晶体样品质



a. DSC curves



b. TG curves

图6 不同膜结晶温度条件下制备的HMX晶体与原料HMX的DSC与TG结果

Fig.6 TG-DSC curves for raw HMX and HMX crystals obtained by the MCr method at different temperatures

量损失与演变和原料HMX相一致,放大图可以看出,膜结晶制备的晶体比原料HMX分解较晚,但相差不大,表明膜结晶制备的晶体颗粒与原料细颗粒HMX的热分解过程与热分解性能基本一致,只是因为粒度的不同导致了热分解过程的细微差异。

2.6 纳滤膜性能研究

纳滤膜的长期操作稳定性是膜分离在实际应用中的重要指标,可以通过对纳滤膜在有机溶剂分离过程中渗透通量和截留率的变化来分析。研究在相同温度(20 °C)和压力(2 MPa)条件下,每隔一定时间取样,对纳滤膜的渗透通量和截留率随使用次数的变化进行了测试,结果如图7和图8所示。由图7可以看出,纳滤膜在每次使用过程中膜通量能够保持相对稳定,但随着使用次数的增加,渗透通量开始降低,对重复使用5次后的纳滤膜表面进行SEM测试(图9)可以发现,纳滤膜表面沉积的HMX形成晶垢引起了膜渗透通量下降。由图8可以看出,纳滤膜的平均截留率保持在92%~96%范围内,随使用次数的增加,纳滤膜的平均截留率有所波动但仍能保持在92%以上,表明纳滤膜

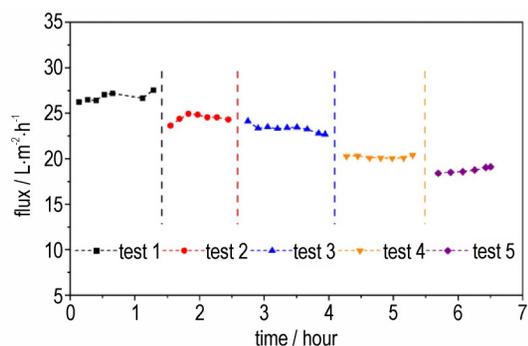


图7 在2 MPa条件下膜渗透通量随使用次数的变化

Fig.7 Flux variation with use times at 2 MPa

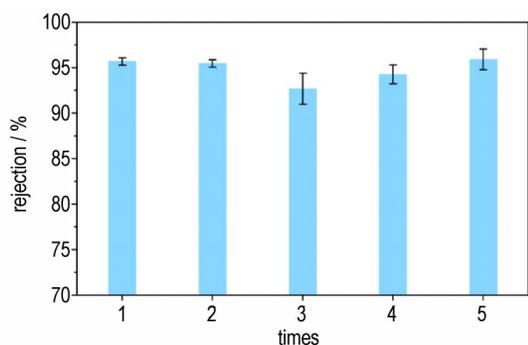


图8 膜截留率随使用次数的变化

Fig.8 Membrane rejection variation with use times

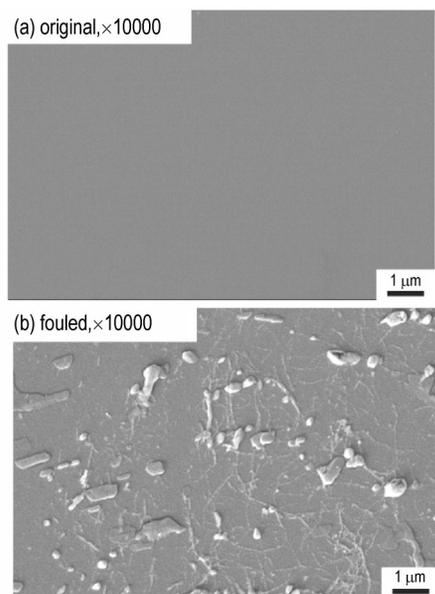


图9 膜表面形貌SEM图(a)原始膜表面;(b)使用5次后的污染膜表面

Fig.9 SEM images of membrane surface morphology (a) original membrane surface; (b) fouled membrane surface after 5 uses

对溶质HMX的截留性能较好,渗透液内残留HMX的含量低,可以实现溶剂的回收利用。渗透通量和截留率的分析结果表明纳滤膜具有较好的组分分离性能,

在 HMX/乙腈体系中具有较好的稳定性。

2.7 溶剂再利用结晶研究

为考察回收溶剂再次用于结晶的可行性,研究将回收的渗透液重新配制成饱和溶液进行二次膜结晶实验。通过对前面实验现象观察发现,在 3 MPa 条件下膜表面浓差极化现象明显,膜池内残留较多晶体;而 0.5、1 MPa 条件下渗透通量较小,实验时间较长,因此选择 20 °C、2 MPa 条件进行二次膜结晶实验。所得 HMX 晶体性能(形貌、晶型、粒度分布)表征结果如

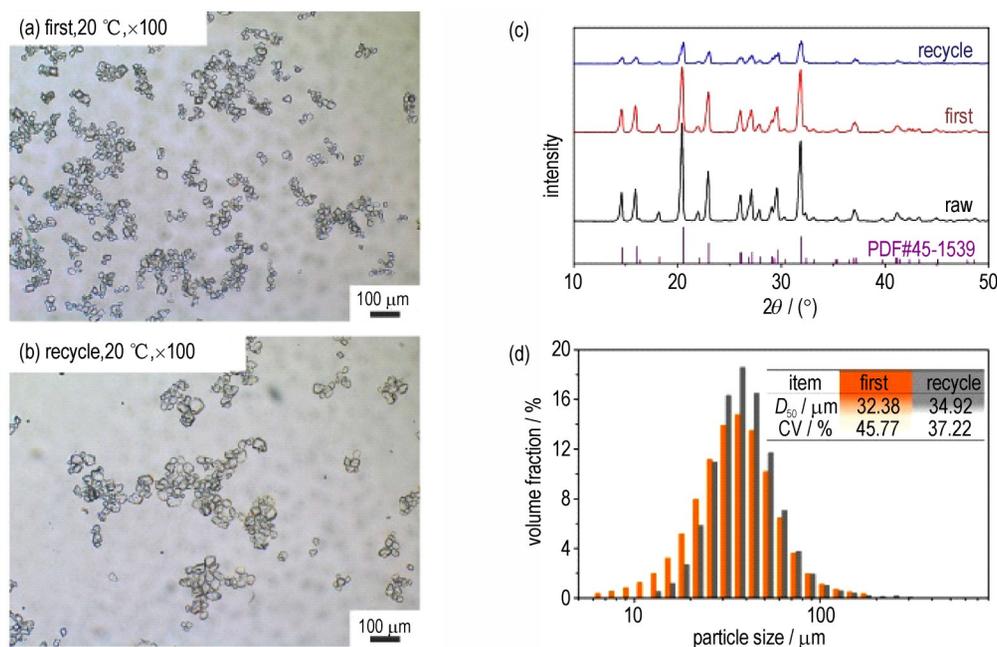


图 10 20 °C、2 MPa 条件下回收溶剂二次结晶性能表征结果(a)首次实验 OMS 图;(b)二次实验 OMS 图;(c)XRD 图;(d)粒度分布曲线图

Fig.10 Characterization results of secondary crystallization performance of recovered solvent at 20 °C and 2 MPa (a) OMS image of the first experiment; (b) OMS image of the secondary experiment; (c) XRD curves; (d) particle size distribution curves

3 结论

(1)通过蒸发结晶对比实验,发现在不同温度(20、25、30 °C)条件下,膜结晶制备的 HMX 晶体形态更为均一,表明膜结晶技术在调控晶体形貌方面比蒸发结晶更有优势。

(2)与温度调控相比,调控压力更容易获得粒度分布均匀的晶体。控制实验温度为 20 °C,对不同压力(0.5、1、2、3 MPa)下制备的 HMX 晶体粒度分布对比表明, CV 值均小于 46%,其中在 1 MPa 条件下制备出的 HMX 晶体的 CV 值为 34.57%,粒度分布最窄。

(3)XRD 和 TG-DSC 结果表明,不同膜结晶条件制备的 HMX 晶体都为稳定的 β 晶型,热稳定性及热分解性能与溶析结晶制备的 HMX 基本一致。

图 10 所示。对比图 10a 和 10b 可以发现,二次结晶实验仍能制备得到颗粒分散且均匀的块状晶体、晶体透光性好、品质较高;且二次结晶实验制备的 HMX 晶体为 β 晶型,未发生晶型的变化(图 10c)。2 次实验制备的 HMX 晶体具有相似的粒度分布中值 D_{50} (32.38、34.92 μm),均呈正态单峰分布,二次结晶实验的 CV 值为 37.22%,粒度分布范围更窄(图 10d)。表明膜结晶过程中回收溶剂能够再次用于结晶制备,且不影响晶体品质,可以实现真正意义上的溶剂回收。

(4)纳滤膜在乙腈体系内具有较好的分离效果和稳定性。随着使用次数的增加,纳滤膜渗透通量呈现下降趋势;纳滤膜平均截留率变化不大,在 92%~96% 范围内波动。

(5)通过回收溶剂再次结晶仍能制备透光性好、CV 值为 37.22% 的 β 型 HMX 晶体,实现了溶剂回收再利用,为膜结晶技术应用于炸药绿色结晶工艺领域提供参考。

参考文献:

- [1] 李洪珍. 炸药晶体结构形态调控——研究进展及发展建议[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 874-888.
Li Hong-zhen. Research progress and suggestion for the modification of the explosive crystal characteristics[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(9): 874-888.

- [2] ZHANG X X, YANG Z J, NIE F D, et al. Recent advances on the crystallization engineering of energetic materials[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3-4): 141-156.
- [3] HU J Y, BI J K, ZHOU M, et al. Phase transition of HMX and RDX by low wavenumber Raman vibrations under high pressure[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 336.
- [4] BENNION J C, MATZGER A J. Development and evolution of energetic cocrystals [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(7): 1699-1710.
- [5] TAO J, WANG X F. Crystal structure and morphology of beta-HMX in acetone: A molecular dynamics simulation and experimental study [J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2017, 129(4): 495-503.
- [6] KRÖBER H, TEIPEL U. Crystallization of Insensitive HMX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 33-36.
- [7] KIM D W, KIM H, HUH E, et al. Estane-assisted preparation of submicron β -form HMX particles through antisolvent crystallization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(6): 944-949.
- [8] ZHOU X, REN Y, LI H Z, et al. Polymer-directed crystallization of HMX to construct nano-/microstructured aggregates with tunable polymorph and microstructure [J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(4): 755-764.
- [9] MCBRIDE S A, DASH S, VARANASI K K. Evaporative crystallization in drops on superhydrophobic and liquid-impregnated surfaces [J]. *Langmuir*, 2018, 34(41): 12350-12358.
- [10] TIAN F, QU H, LOUHI-KULTANEN M, et al. Mechanistic insight into the evaporative crystallization of two polymorphs of nitrofurantoin monohydrate [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(8): 2580-2589.
- [11] MOSTAFA N S, ABBAS A, ROMAGNOLI J A. Antisolvent crystallization: Model identification, experimental validation and dynamic simulation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(22): 5457-5467.
- [12] 龚俊波, 陈明洋, 黄翠, 等. 面向清洁生产的制药结晶 [J]. *化工学报*, 2015, 66(9): 3271-3278.
GONG Jun-bo, CHEN Ming-yang, HUANG Cui, et al. Clean production of pharmaceutical crystallization [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(9): 3271-3278.
- [13] 李冠男, 贺高红, 姜晓滨. 膜结晶处理高浓度 Na^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- - H_2O 溶液的结晶调控 [J]. *化工学报*, 2019, 70(9): 3412-3420.
LI Guan-nan, HE Gao-hong, JIANG Xiao-bin. Treatment of high concentration Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- - H_2O solution and crystallization control via membrane distillation crystallization [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(9): 3412-3420.
- [14] JIANG X B, SHAO Y S, SHENG L, et al. Membrane crystallization for process intensification and control: A Review [J]. *Engineering*, 2021, 7(1): 50-62.
- [15] CHARCOSSET C, KIEFFER R, MANGIN D, et al. Coupling between membrane processes and crystallization operations [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(23): 12332-12332.
- [16] MARCHETTI P, SOLOMON M F J, SZEKELY G, et al. Molecular separation with organic solvent nanofiltration: A critical review [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 10735-10806.
- [17] RUNDQUIST E M, PINK C J, LIVINGSTON A G. Organic solvent nanofiltration: A potential alternative to distillation for solvent recovery from crystallisation mother liquors [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(8): 2197-2205.
- [18] SAIDI S, MACEDONIO F, RUSSO F, et al. Preparation and characterization of hydrophobic P(VDF-HFP) flat sheet membranes using Tamsolve (R) NxG solvent for the treatment of saline water by direct contact membrane distillation and membrane crystallization [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 10.
- [19] DRIOLI E, DI PROFIO G, CURCIO E. Progress in membrane crystallization [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2012, 1(2): 178-182.
- [20] SALMON I R, LUIS P. Membrane crystallization via membrane distillation [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2018, 123: 258-271.
- [21] DI PROFIO G, TUCCI S, CURCIO E, et al. Selective glycine polymorph crystallization by using microporous membranes [J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7(3): 526-530.
- [22] DI PROFIO G, CURCIO E, DRIOLI E. Trypsin crystallization by membrane-based techniques [J]. *Journal of Structural Biology*, 2005, 150(1): 41-49.
- [23] DUONG H C, GRAY S, DUKE M, et al. Scaling control during membrane distillation of coal seam gas reverse osmosis brine [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493: 673-682.
- [24] CAMPBELL J, PEEVA L G, LIVINGSTON A G. Controlling crystallization via organic solvent nanofiltration: The influence of flux on griseofulvin crystallization [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(5): 2192-2200.
- [25] VANDEZANDE P, GEVERS L E M, VANKELECOM I F J. Solvent resistant nanofiltration: Separating on a molecular level [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(2): 365-405.
- [26] 魏恋瓔, 陈明星, 张威, 等. 芳香聚酰胺材料在膜分离领域应用研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(1): 155-169.
WEI Lian-ying, CHEN Ming-xing, ZHANG Wei, et al. The progress of aromatic polyamide materials in the application of membrane separation [J]. *Membrane Science and Technology*, 2022, 42(1): 155-169.
- [27] 脱凌晗. 赤藓糖醇膜辅助溶析结晶过程的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
TUO Ling-han. Study on the Erythritol Membrane Assisted Antisolvent Crystallization Process [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [28] NTHUNYA L N, BOPAPE M F, MAHLANGU O T, et al. Fouling, performance and cost analysis of membrane-based water desalination technologies: A critical review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 301: 14.
- [29] WANG L, CHEN D, YU Y W, et al. Solubility of Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine in 12 Pure Organic Solvents from 298.15 to 358.15 K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2020, 65(4): 2098-2108.
- [30] 金业豪, 冯孝权, 朱军勇, 等. 有机溶剂纳滤传递模型及最新膜材料研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(11): 6181-6194.
JIN Ye-hao, FENG Xiao-quan, ZHU Jun-yong, et al. Research progress in transfer models and membrane materials for organic solvent nanofiltration [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(11): 6181-6194.
- [31] 程能林. 溶剂手册(第四版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
CHENG Neng-lin. *Solvents Handbook (Fourth Edition)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [32] SPARENBERG M C, CHERGAOUI S, SEFIDI V S, et al. Crys-

- tallization control via membrane distillation-crystallization: A review[J]. *Desalination*, 2021, 519: 16.
- [33] CURCIO E, JI X S, QUAZI A M, et al. Hybrid nanofiltration-membrane crystallization system for the treatment of sulfate wastes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 360(1-2): 493-498.
- [34] MACEDONIO F, DRIOLI E. Hydrophobic membranes for salts recovery from desalination plants[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2010, 18(1-3): 224-234.
- [35] ALI A, QUIST-JENSEN C A, JORGENSEN M K, et al. A review of membrane crystallization, forward osmosis and membrane capacitive deionization for liquid mining[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2021, 168: 33.
- [36] 黄明, 段晓惠. 炸药晶态控制与表征[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2020.
- HUANG Ming, DUAN Xiao-hui. *Crystalline Control and Characterization of Explosives*[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2020.

Green Crystallization of HMX Based on Membrane Separation: Preparation and Characterization

WANG Teng^{1,2}, ZHOU Xin¹, HAO Shi-long¹, ZHANG Shu-hai², GOU Rui-jun², LI Hong-zhen¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Aiming at the problems that the crystallization methods (evaporation, antisolvent and cooling, etc.) of the conventional explosive are difficult to accurately control the uniformity of supersaturation and the low solvent recovery rate, an organic solvent nanofiltration (OSN) membrane crystallization apparatus based on pressure-driven and cross-flow filtration was designed and used to study the membrane crystallization process of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (HMX). The effects of key process parameters (temperature and pressure) on the crystal morphology and particle size were discussed, and the crystal morphology and structure were compared with those of evaporative crystallization. The HMX crystals after recrystallization by both methods were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffractometer (XRD) and thermogravimetric-differential scanning calorimeter (TG-DSC). The long-term operational stability of the nanofiltration membrane was further investigated, and the solvent recovered by permeation was used to re-crystallize. Results show that by the optimal control of temperature and pressure, the membrane crystallization process can obtain β -phase HMX with narrow particle size distribution (coefficient of variation < 46%), high crystal density ($\rho_{\text{avg}}=1.8997-1.9004 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) and excellent thermal stability. Compared with evaporation crystallization, the supersaturation control in the membrane crystallization process is easier to operate, and the prepared crystal morphology is more uniform. After repeated use, the rejection of HMX molecules in the solvent still remained above 92%, showing a good permeation selectivity stability. The β -phase HMX crystals with an median particle size of 34.92 μm and a coefficient of variation of 37.22% can still be prepared by membrane crystallization using permeation-recovered solvent, indicating that this technology can realize the efficient recovery and reuse of the crystallization solvent.

Key words: membrane crystallization; organic solvent nanofiltration; HMX; crystal size; evaporation crystallization

CLC number: TJ55; TQ028.8

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022134

Grand support: National Natural Science Foundation of China (No. 22105183)

(责编: 姜梅)