

以超臨界流體萃取技術分離 B 炸藥主成分之研究

王建仁¹ 李金樹¹ 陸開泰¹ 葉早發¹ 廖純瑋²

¹國防大學理工學院應用化學研究所

²台超科技股份有限公司*

摘 要

目前國軍廢舊彈藥處理之方法以拆解、脫藥、切割、燒燬及爆燬等方式執行，處理過程極具危險性，且無法將火炸藥回收再利用；在考量工安、環保及經濟效益等因素，超臨界流體萃取分離技術是較佳的處理方法。本研究使用 CO₂ 超臨界流體，在不同的溫度及壓力之操作條件下測試 TNT 的溶解度及 B 炸藥中 TNT 與 RDX 的分離效果，隨後利用電子顯微鏡 (SEM) 觀測萃取物 TNT 的晶型與粒徑，及以高效能液相層析儀 (HPLC) 進行 TNT 與 RDX 分離效果的分析，藉以尋求最佳操作條件。本研究結果將有助於國軍評估以超臨界方法處理及回收廢舊彈藥的可行性。

關鍵詞：廢舊彈藥，超臨界流體，TNT，B 炸藥。

Separation of Main Compositions from Composition B Via Supercritical Fluid Extraction Technique

Chien-Jen Wang¹, Jin-Shuh Li¹, Kai-Tai Lu¹, Tsao-Fa Yeh¹, and Chun-Chiang Liao²

¹Department of Applied Chemistry, Chung Cheng Institute of Technology
National Defense University

²Taiwan Supercritical Technology Co., Ltd

ABSTRACT

The military waste ammunitions are destroyed by dismantling, cutting, burning, detonating or removing explosive at present, but these processes are very dangerous and the explosives in the ammunitions cannot be recovered to reuse. Considering the factors of industrial safety, environmental protection and economic performance, the supercritical fluid extraction is a better treatment method for waste ammunitions. This research used supercritical fluid CO₂ to determine the solubility of TNT and the separation efficiency between TNT and RDX in Composition B under different temperature and pressure, and then the scanning electron microscope (SEM) was used to observe crystal shape and diameter for the extract TNT, the high performance liquid chromatography (HPLC) was also conducted to analyze the content of both TNT and RDX in the extract and raffinate respectively, and finally the optimum operation conditions were obtained. The results of this research will contribute to the feasible evaluation to remove and recover explosives in waste ammunitions via the supercritical fluid extraction technique.

Keywords: Waste ammunitions, Supercritical fluid, TNT, Composition B.

一、前言

基於「寧可百年不用，不可一日不備」之戰備任務特性，國軍必需屯儲定量之戰備彈藥存量，然因每年訓練耗用有限及國軍近年兵力持續精減，致生龐大之庫儲彈藥，期間雖有彈檢機制實施檢查，惟大部份彈藥隨著庫儲時間增長，導致超過安全儲存年限成為逾期彈藥，再加上汰除武器後所遺留之不適用彈藥，統稱為「廢舊彈藥」，根據統計國軍待處理的廢舊彈藥總數約 2 萬 3 千餘噸[1]，大部分以傳統型火砲彈藥居多，如迫砲彈、榴彈及穿甲彈等，其彈頭主裝藥成分以 TNT 與 B 炸藥為最大宗[2]。

回顧國軍對於廢舊彈藥處理的方式，早期係採用開放式燒（爆）燬方法，如前新竹「南寮廢彈處理場」之作業模式，其後，為符合環保及工安法規要求，結合各彈藥庫整修所中輕兵器彈藥銷燬爐與脫藥廠線設施，區分彈藥口徑分別處理；然因廢舊彈藥數量龐大，為符實需，國軍於民國八十六年底停止「南寮廢彈處理場」的處理工作，並於民國八十九年三月六日在高雄旗山構建完成「廢彈處理中心」，專責處理國軍傳統火砲的廢舊彈藥；近年更尋求「委外境外」處理方式，以紓解廢舊彈藥庫儲的壓力。

廢舊彈藥處理技術以 1980 年代為技術變革上的區分，80 年代以前屬傳統處理技術，多以開放式燒（爆）燬、投海與掩埋等方式進行；80 年代以後，新式處理技術多著重環保與安全考量，計有脫藥法（熱蒸氣或水浴方式）、水刀切割法（Waterjet cutting）、冷凍破壞法（Cryofracture）、銷燬爐燒燬法[3]、超臨界水氧化法[4]（Supercritical water oxidation）、電漿轉化法（Plasma waste converter）[5]等方式。國軍目前使用的脫藥方式係利用熱水（蒸氣）將彈頭內的火炸藥溶化後予以脫離，因係高溫處理具高度危險性，而產生的廢水必須耗費成本予以處理，以避免環境污染，故其處理的能量有限[6]。因此，企需引進新的處理技術以紓解廢彈庫儲的壓力。

超臨界流體萃取技術是近年來迅速發展的化工分離技術，由於超臨界流體兼具液體和氣體的特性，對溶質有較大的溶解度同時易於流動和擴散，且其在臨界點附近，溫度及壓力的微小變化可造成流體密度很大的改變，使溶解度亦產生變化，此一性能可應用於工業製程的分離程序，而相對於傳統的技術其低污染性更獲得重視[7-9]。Morris 及 Teipel 等人[10-12]曾以超臨界

CO₂ 流體進行 TNT 的萃取及 B 炸藥中 TNT 與 RDX 成分的分離研究，Morris[10]的研究指出在壓力 7000 lb/in²、溫度 80°C 的條件下，RDX 的最大溶解度為 0.25 mg/per gram CO₂，Teipel 等人[11]的研究則發現在相同的操作條件下，TNT 的最大溶解度為 55 mg/per gram CO₂，由上述研究顯示 TNT 的溶解度約為 RDX 的 220 倍[12]，就操作條件而言，由於 CO₂ 臨界溫度為 31°C，分離程序可在接近室溫的條件下進行，且其臨界壓力（7.39 MPa）適中，同時具有不可燃、無毒、化學安定性良好、廉價及容易獲得等優點，由此可知利用超臨界 CO₂ 流體萃取廢舊彈藥中的 TNT 及分離 B 炸藥中的 TNT 及 RDX 確為可行的技術。

本研究使用超臨界 CO₂ 流體，在不同的操作條件下（溫度、壓力）測試 TNT 的溶解度及 B 炸藥中 TNT 與 RDX 的分離效果，同時利用電子顯微鏡(SEM)觀測回收 TNT 的晶型與粒徑，及高效能液相層析儀(HPLC)進行 TNT 與 RDX 分離效果分析，研究成果將有助於國軍評估以超臨界流體萃取方法處理廢彈及回收火炸藥的可行性，同時希望回收之 TNT 炸藥能再利用，解決國軍目前 TNT 生產時所面臨廢酸處理的問題，降低生產與污染防治的成本。

二、實驗

2.1 藥品

2.1.1 TNT

2,4,6 - 三 硝 基 甲 苯 (2,4,6-trinitrotoluene)，外觀為淡黃色片狀或晶體，密度 1.654 g/cm³、溶點 80.9 °C，軍備局生產製造中心第 203 廠製造[13]。

2.1.2 B 炸藥

由 RDX(60%)、TNT(39%)及鈍化劑(1%)組成，外觀為黃褐色固體，密度 1.65 g/cm³，軍備局生產製造中心第 203 廠製造[13]。

2.2 儀器

2.2.1 超臨界流體萃取機(Supercritical fluid extraction apparatus)

型號 SC-2000，台超科技股份有限公司製造，具備空壓機、高壓泵浦、萃取槽、分離槽、電熱器、熱水槽、熱水馬達、冰水壓縮機、冰水槽、冰水馬達、操控面板及計時器等，最大操作壓力 60 MPa，最高操作溫度 90°C，萃取及分離槽體容量皆為 2000 mL。

2.2.2 電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

型號 S-3500N，HITACHI 公司製造。

2.2.3 高效能液相層析儀 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

WATERS 公司製造，使用 C18 層析管，移動相 (Mobile phase) 為 50% 甲醇水溶液，操作流速 1 mL/min。

2.3 實驗步驟及方法

2.3.1 TNT 溶解度測試

溫度測試範圍 25~75°C，壓力測試範圍 15~55 MPa，以矩陣形式，溫度每隔 10°C 設定 1 個測試點，壓力每隔 10 MPa 設定 1 個測試點，共計 30 組操作條件。每一組實驗取 20 克 TNT 放入樣品盤，低溫烘乾後，將樣品盤置入高壓萃取槽，調整槽體溫度升至設定溫度，緊閉高壓萃取槽加壓至設定壓力，進行 3 小時的批次萃取，減壓後於分離槽收集萃取物，經低溫烘乾後秤重，再以電子顯微鏡觀測晶型及粒徑。

2.3.2 B 炸藥分離測試

溫度測試範圍 35~55°C，壓力測試範圍 15~35 MPa，以矩陣形式，溫度每隔 10°C 設定 1 個測試點，壓力每隔 10 MPa 設定 1 個測試點，共計 9 組操作條件。每一組實驗取 20 克 B 炸藥放入樣品盤，低溫烘乾後，將樣品盤置入高壓萃取槽，調整槽體溫度升至設定溫度，緊閉高壓萃取槽加壓至設定壓力，進行 3 小時的批次萃取，減壓後於分離槽收集萃取物，經低溫烘乾後秤重；再於萃取槽收集萃餘物，經

低溫烘乾後秤重，兩者以電子顯微鏡觀測晶型及粒徑，並以高效能液相層析儀分析 TNT 與 RDX 的分離效果。

三、結果與討論

3.1 CO₂ 流體密度的估算

一般物質在不同的溫度及壓力條件下，會呈現固態、液態或氣態，即所謂的三相，當溫度及壓力超過該物質的臨界點時，即進入了超臨界狀態，此時流體已無液相與氣相共存時的明顯界面；超臨界流體兼具氣體的低黏度、高擴散係數、低表面張力和液體的高密度、高溶解度，及對物質的溶解能力可隨溫度及壓力改變等性質，因此，在許多的領域被廣泛應用。CO₂ 由於臨界溫度為 31°C，分離程序可在接近室溫的條件下進行，且其臨界壓力 7.39 MPa 適中，為最常使用的超臨界流體。

由於超臨界流體萃取分離的原理係利用超臨界流體的密度與其對溶質溶解能力的關係，即利用壓力和溫度的改變對超臨界流體溶解能力的影響而達成的，因此，透過壓力和溫度的變化，即改變超臨界流體的密度，便能溶解許多不同類型的物質，達到選擇性地萃取化合物的目的，故如何精確的估算超臨界流體在不同壓力和溫度條件下的密度為首要的工作。本研究利用 Peng-Robinson 狀態方程式，來估算 CO₂ 在不同壓力和溫度條件下的密度，方程式如下所示 [14]：

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (1)$$

其中

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) (1 - (\frac{T}{T_c})^{0.5})]^2 \quad (4)$$

方程式中 P 、 T 及 V_m 分別表示流體的壓

力、溫度及莫耳體積， P_c 及 T_c 則為流體臨界壓力及臨界溫度， R 及 ω 則為氣體常數 (8.314 J/mol.K) 及 Acentric factor (CO_2 為 0.228)。 CO_2 在不同壓力和溫度條件下的密度計算結果如圖 1 所示，其中 CO_2 流體的密度隨著壓力的增加而增加，但隨著溫度的增加而減少。

3.2 TNT 溶解度分析

本研究以批次方式進行 TNT 溶質在 CO_2 近臨界及超臨界流體中的溶解度測試，溶解度的計算方程式如下所示：

$$S = \frac{W}{V(D_1 - D_2)} \quad (5)$$

其中 S 為測試條件下 TNT 溶質在 CO_2 近臨界及超臨界流體中的溶解度， V 為高壓萃取槽容積， D_1 及 D_2 分別為測試條件及臨界條件下 CO_2 的密度， W 則為降壓後 TNT 溶質的析出重量，30 組測試條件的實驗結果如表 1 所示。

圖 2 顯示 TNT 溶質析出總重量與溫度及壓力之關係，在相同的實驗步驟下，當溫度固定時，TNT 的萃取總重量隨著壓力的增加而增加；當壓力固定時，TNT 的萃取總重量在 25~65°C 溫度範圍內呈現拋物線的趨勢，萃取總重量的最大值出現在 45°C，但當溫度超過 65°C 之後，TNT 的萃取總重量再呈現增加的趨勢。

圖 3 顯示 TNT 溶質在 CO_2 近臨界及超臨界流體中的溶解度（即每克 CO_2 中 TNT 的溶解量）與溫度及壓力之關係，當溫度固定在 25、35、65 及 75°C 時，TNT 的溶解度隨著壓力的增加呈現拋物線的趨勢，溶解度的最大值出現在 35 MPa，當溫度固定在 45°C 時，TNT 的溶解度隨著壓力的增加亦呈現拋物線趨勢，但溶解度的最大值出現在 25 MPa，當溫度固定在 55°C 時，TNT 的溶解度則隨著壓力的增加而增加，溶解度的最大值出現在 55 MPa；當壓力固定

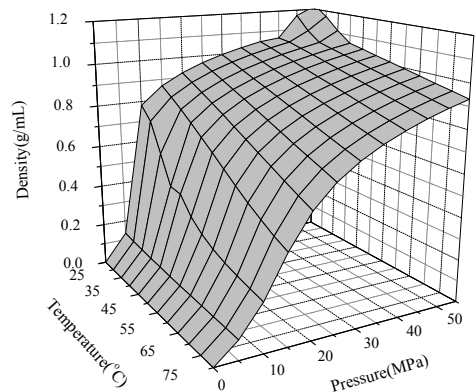


圖 1. 在不同壓力和溫度條件下 CO_2 的密度圖。

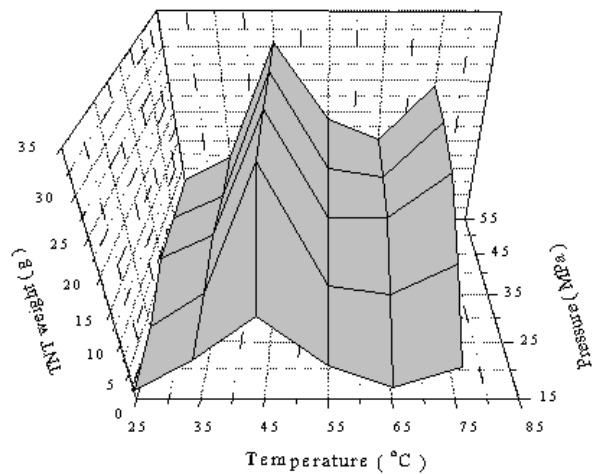


圖 2. TNT 萃取總重量與溫度及壓力關係圖。

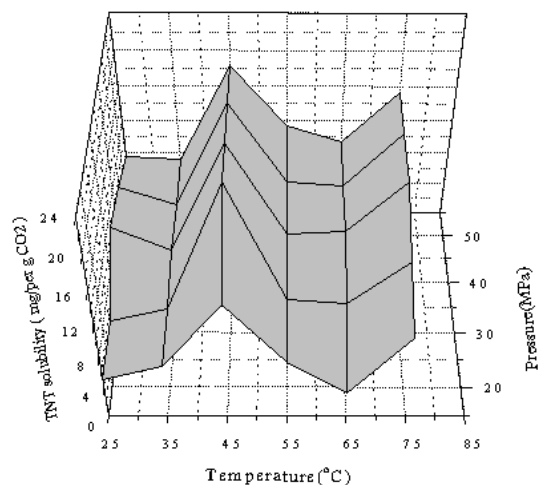


圖 3. TNT 在 CO_2 中溶解度與溫度及壓力關係圖。

時，TNT 的溶解度在 25~65°C 溫度範圍內呈現拋物線的趨勢，溶解度的最大值出現在 45°C，但當溫度超過 65°C 之後，TNT 的溶解度再呈現增加的趨勢。綜上所述，以批次方式運用 CO₂ 超臨界流體萃取 TNT 溶質，就 TNT 析出的總重量而言，

最佳操作溫度及壓力分別為 45°C 及 55 MPa；若考量成本效益（高壓泵浦、高壓萃取槽及 CO₂ 耗用量等），應選擇高 TNT 溶解度的操作條件，則其操作溫度及壓力分別為 45°C 及 25 MPa。

表 1. TNT 溶解度測試實驗結果

樣品編號	測試溫度 (°C)	測試壓力 (MPa)	CO ₂ 耗用量 (g)	TNT 析出量 (mg)	TNT 溶解度 (mg/ per g CO ₂)
1		15	346.400	1720	4.967
2		25	539.400	2816	5.220
3	25	35	662.400	6865	10.364
4		45	734.400	6903	9.399
5		55	1044.600	7734	7.404
6		15	1051.600	7202	6.849
7		25	1295.800	8919	6.883
8	35	35	1439.200	10874	7.556
9		45	1542.200	11038	7.157
10		55	1692.800	15038	8.883
11		15	989.600	14285	14.436
12		25	1299.600	28203	21.701
13	45	35	1466.000	29563	20.166
14		45	1582.000	30278	19.139
15		55	1671.200	30506	18.258
16		15	852.800	6339	7.433
17		25	1240.200	10100	8.144
18	55	35	1431.600	13768	9.617
19		45	1561.200	15671	10.038
20		55	1659.400	18670	11.251
21		15	703.200	2268	3.225
22		25	1161.600	8839	7.609
23	65	35	1378.600	13755	9.977
24		45	1522.200	14427	9.478
25		55	1629.400	15258	9.364
26		15	577.000	6035	10.460
27		25	1075.400	13667	12.709
28	75	35	1317.000	20849	15.830
29		45	1474.000	23190	15.732
30		55	1590.400	24273	15.262

附註：30 組操作條件均測試 3 次，實驗結果係取 3 次測試的平均值，正負誤差範圍在 2% 以內。

3.3 B 炸藥中 TNT 及 RDX 的分離效果分析

本研究在測試溫度 35~55°C 及測試壓力 15~35 MPa 範圍內，規劃 9 組操作條件，在相同的實驗步驟下，進行 B 炸藥中 TNT 及 RDX 的萃取分離效果測試。測試前後的實驗樣品分別以高效能液相層析儀(HPLC)進行 RDX 及 TNT 的含量檢測，實驗結果如表 2 所示。表中顯示萃取出物中 RDX 的含量均低於 1% 以下，而 TNT 的含量則在 98% 以上；而萃餘物中的 RDX 及 TNT 的含量，除在 15 MPa 的 3 組操作條件下，因 TNT 溶質在 CO₂ 超臨界流體中的溶解度較低，使得 B 炸藥樣品中的 TNT 無法完全溶解，導致

TNT 含量偏高外，其餘 6 組操作條件，TNT 的含量均低於 8% 以下，而 RDX 的含量則在 90% 以上，顯示以 CO₂ 超臨界流體萃取分離 B 炸藥中的 TNT 及 RDX，可獲得良好的分離效果。測試前 B 炸藥樣品經 HPLC 檢測，其 RDX 及 TNT 含量分別為 60.5±0.5% 及 39.1±0.2%，如圖 4 所示；實驗結果顯示，以 45°C 及 35 MPa 的操作條件，分離效果最佳，實驗後萃取出物經 HPLC 檢測結果如圖 5 所示，其 RDX 及 TNT 的含量分別為未偵測到 (<0.1%) 及 99.1±0.3%，而萃餘物檢測結果如圖 6 所示，其 RDX 及 TNT 的含量分別為 96.5±0.4% 及 1.9±0.1%。

表 2. B 炸藥萃取出物及萃餘物中 TNT 及 RDX 含量分析

樣品編號	測試溫度 (°C)	測試壓力 (MPa)	萃取出物			萃餘物		
			RDX (%)	TNT (%)	WAX (%)	RDX (%)	TNT (%)	WAX (%)
1		15	0.3	98.8±0.4	0.9±0.2	70.8±0.2	28.3±0.2	0.9±0.2
2	35	25	0.2	98.9±0.4	0.9±0.2	94.8±0.4	4.3±0.1	0.9±0.1
3		35	0.2	99.1±0.2	0.7±0.3	91.5±0.4	7.6±0.1	0.9±0.1
4		15	未偵測到	99.0±0.4	1.0±0.2	79.6±0.3	19.4±0.2	1.0±0.2
5	45	25	0.8	98.5±0.4	0.7±0.2	96.4±0.4	2.2±0.1	1.4±0.2
6		35	未偵測到	99.1±0.3	0.9±0.1	97.5±0.4	1.9±0.1	0.6±0.2
7		15	0.2	99.0±0.5	0.8±0.2	70.3±0.3	28.1±0.2	1.6±0.2
8	55	25	0.2	99.0±0.3	0.8±0.2	93.7±0.4	4.8±0.1	1.5±0.2
9		35	0.2	99.1±0.4	0.7±0.2	97.3±0.4	2.3±0.1	0.4±0.2

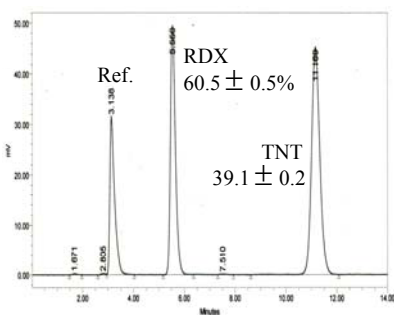


圖 4. B 炸藥實驗樣品 TNT 及 RDX 含量之 HPLC 檢測圖。

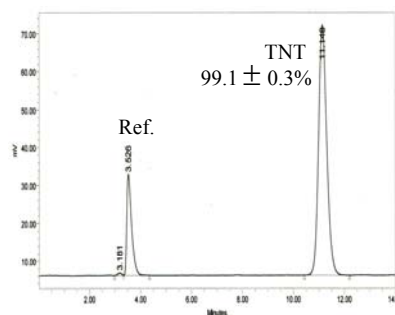


圖 5. B 炸藥萃取出物中 TNT 及 RDX 含量之 HPLC 檢測圖 (萃取分離測試條件 45°C 及 35 MPa)。

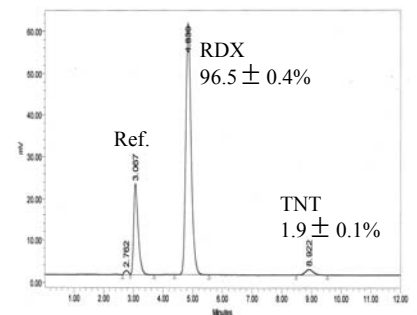


圖 6. B 炸藥萃餘物中 TNT 及 RDX 含量之 HPLC 檢測圖 (萃取分離測試條件 45°C 及 35 MPa)。

3.4 SEM 圖觀測分析

TNT 原料經由 CO₂ 超臨界流體萃取所得之晶體呈塊狀團聚的現象，平均大小約為 1-5 μm，如圖 7 所示；而 B 炸藥經由 CO₂ 超臨界流體萃取分離所得之 TNT 晶體亦呈塊狀團聚的現象，平均大小約為 5-15 μm，因其中含有少量的鈍化劑（蠟），而鈍化劑在 TNT 中具有膠結晶體的作用，故其團聚的形狀及大小較不規則，如圖 8 所示。

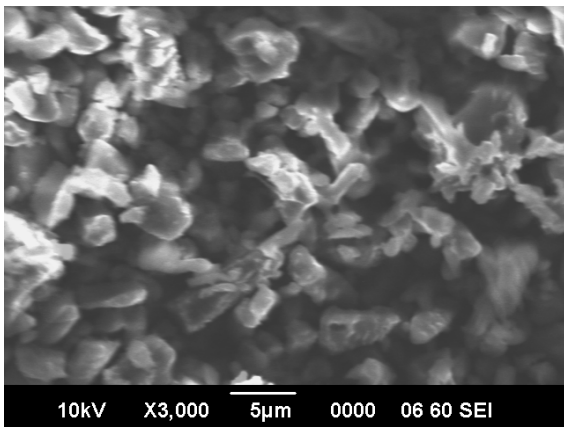


圖 7. TNT 原料經 CO₂ 超臨界流體萃取所得晶體之 SEM 圖（萃取分離測試條件 45°C 及 35 MPa）。

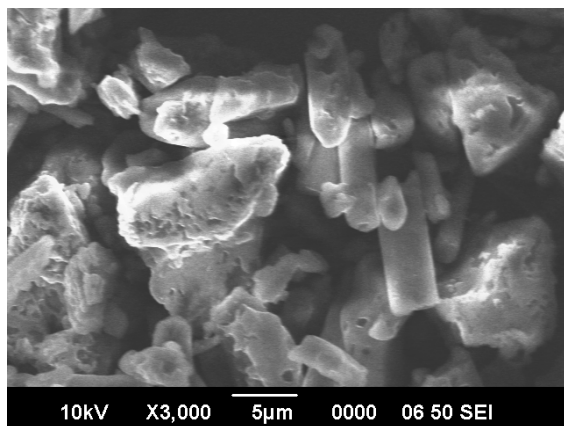


圖 8. B 炸藥經 CO₂ 超臨界流體萃取分離所得 TNT 晶體之 SEM 圖（萃取分離測試條件 45°C 及 35 MPa）。

四、結論

本研究以 CO₂ 超臨界流體萃取 TNT 及分離 B 炸藥主成分確實可行，並得到以下結論：

1. 利用 CO₂ 超臨界流體批次萃取 TNT 溶質，就其

析出總重量而言，最佳操作條件分別為 45°C 及 55 MPa；若考量成本效益，則應選擇高 TNT 溶解度的操作條件，其溫度及壓力分別為 45°C 及 25 MPa。

2. 在本研究溫度及壓力的測試範圍內，以 CO₂ 超臨界流體批次萃取分離 B 炸藥中的 TNT 及 RDX，可獲得良好的分離效果，其中以 45°C 及 35 MPa 的操作條件，分離效果最佳。
3. TNT 原料經由 CO₂ 超臨界流體萃取後其晶體呈塊狀團聚，平均粒徑約為 1-5 μm；而由 B 炸藥中萃取分離所得之 TNT 晶體平均粒徑約為 5-15 μm，但團聚的形狀及大小較不規則。

五、誌謝

本研究由台超科技股份有限公司提供設備與經費補助，特此致謝。

六、參考文獻

- [1] 國防部聯合後勤司令部，國防部「汐止彈藥庫庫房意外事件檢討」專案報告，中華民國 95 年 5 月 15 日立法院第 6 屆第 3 會期第 16 次國防委員會（網址 <http://www.ans.org.tw/shuaiissues.php>）。
- [2] 國防部聯合後勤司令部，國軍彈藥檢查手冊修訂本-附件各式彈藥諸元表，2001 年。
- [3] “APE Catalog TM43-0001-47”，Ammunition Equipment Directorate.
- [4] 陳政群、賴重光、郁宏如，「利用超臨界水氧化技術處理有害廢液」，工研院環安簡訊電子報第 31 期，2003 年。
- [5] 吳慶謨、邱太銘、洪聰民、郭慶輝，「放射性廢料電漿處理技術之發展與應用」，行政院原子能委員會核能研究所研究計劃，1999/07 - 2000/12。
- [6] 郭晃佑，「國軍廢彈藥處理作業研析」，聯合後勤季刊，第四期，2006 年。
- [7] 張鏡澄，超臨界流體萃取，化學工業出版社，北京，第 13-30 頁，2000。
- [8] 朱自強，超臨界技術原理和應用，北京化學工業出版社，2000。

- [9] 韓布興等，超臨界流體科學與技術，中國石化出版社，北京，第1頁，2005。
- [10] Morris, J. B., "Relative Solubility of RDX and TNT in Supercritical CO₂," U.S. Army Research Laboratory ARL-TR-1343 Aberdeen Proving Ground, Maryland 21005-5066, April 1997.
- [11] Teipel, U., Gerber, P., and Krause, H., "Characterization of the Phase Equilibrium of the System Trinitrotoluene/Carbon Dioxide," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* Vol.23, pp.82-85, 1998.
- [12] Morris, J. B., "Separation of RDX from Composition B via a Supercritical Fluid Extraction Process," *JANNAF Propellant Development and Characterization, Vol.1*, pp.283-290, 1997.
- [13] 聯勤第203廠，火炸藥特性手冊，中華民國75年9月編著。
- [14] Ohe, S., Vapor-Liquid Equilibrium Data at High Pressure, Elsevier, pp.105, 1990.