

urchase from www.A-PDF.com to remove the

3.1.2 黑索金的用途及其质量要求

一、黑索金的用途

单质白品(未钝化的)黑索金因其感度较高,可用作传爆管、导爆索等的装药,不宜用来装填炮弹。而单质红品(钝化后的)黑索金可装填炮弹,这种红品黑索金美国称其为A炸药,在前苏联称为A-IX-1。因黑索金略带甜味,还可作灭鼠药的组分。黑索金主要用作混合炸药的主体,如B炸药中黑索金占59.5%,TNT占39.5%,蜡占1%;梯黑炸药中RDX/TNT=(30%~80%)/(70%~20%);8321混合炸药中黑索金占94%等。它还可用作复合推进剂的主氧化剂,如 NH_4ClO_4 复合推进剂中黑索金占70%等。

二、对黑索金的质量要求

为保证黑索金的爆炸性能及安全使用,黑索金应符合一定的质量要求。一般控制以下几项指标:熔点(mp)、酸度、丙酮不溶物、外观及粒度等。黑索金的质量标准见表3-1和表3-2。

表3-1 白品黑索金质量标准

序号	指标名称		指标
1	熔点/℃		≥ 200.0
2	丙酮不溶物质量分数/%		≤ 0.05
3	无机不溶物质量分数/%		≤ 0.03
4	水分和挥发分质量分数/%		≤ 0.10
5	筛上不溶颗粒数(0.250 mm试验筛)/个		≤ 5
6	酸度(以硝酸计)(质量分数)/%	I型	≤ 0.050
		II型	≤ 0.063
7	II型产品堆积密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)		≥ 0.80

注:①若丙酮不溶物质量分数不超过无机不溶物允许质量分数时,不测定无机不溶物质量分数。
②有特殊要求的技术指标,由供需双方协商,在订货合同中注明。

表3-2 钝化黑索金质量标准

序号	指标名称	指标
1	外观	橙黄色颗粒,颜色允许略有深浅,无肉眼可见机械杂质
2	钝感剂质量分数/%	5.0~6.5
3	溶剂油和丙酮不溶物质量分数/%	≤ 0.10
4	无机不溶物质量分数/%	≤ 0.05
5	钝化黑索金内黑索金的熔点/℃	≥ 200.0

续表

序号	指标名称	指标
6	酸度(以硝酸计)(质量分数)/%	≤ 0.063
7	水分和挥发分质量分数/%	≤ 0.10
注:若溶剂油和丙酮不溶物质量分数不超过无机不溶物允许质量分数时,不测定无机不溶物质量分数。		

熔点反映产品的纯度,生产方法不同,熔点要求也不同,直接法的熔点一般要求大于 200°C ,熔点越低说明产品含杂质越多。酸度对炸药的化学安定性有影响,同时,酸对装药的外壳的金属也有腐蚀作用,所以一般控制酸的质量分数不大于 0.05% 。丙酮不溶物也是控制产品杂质质量分数的指标,一般指生产过程中(包括在原料中)所混入的杂质,大多数杂质对炸药的安定性和感度有不利影响,所以要求丙酮不溶物不大于 0.15% 。外观要求为白色结晶,不允许存在肉眼可见机械杂质,粒度大小按照用途不同规定。

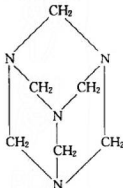
3.2 直接硝解法生产黑索金工艺

黑索金生产方法较多,其中直接硝解法原料简单,设备及工艺也较简单,研究成熟,所以目前绝大多数厂家基本上都采用该方法生产黑索金。直接法就是用大量的 98% 以上浓度的浓硝酸硝解乌洛托品制造黑索金的方法。

3.2.1 原材料及其性质

一、乌洛托品

化学式为 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 化学名为六甲撑基四胺, 简称六胺, 代号为 HA(即 Hexamethylenetetramine 六甲撑基四胺, 简称 Hexamine 六胺), 结构式为:



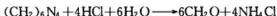
1. 物理性质

纯乌洛托品是白色、无臭味的结晶,有甜味。25℃时密度为1.27 g/cm³。乌洛托品的熔点(mp)为280℃,无水乌洛托品在空气中加热升华而不熔化,升华时伴随微量分解,在真空中于230~270℃很快升华。乌洛托品具有吸湿性,在空气中放置会吸湿结块,它易溶于水,其水溶液呈碱性(pH为8~8.5),水中溶有氨时,乌洛托品溶解度下降,在液氨中的溶解度为1.3 g/100 mL。乌洛托品点火缓慢燃烧而发出蓝色火焰,闪点为250℃,燃烧热为30.02 kJ/g,生成焓为136.91 kJ/mol。

2. 化学性质

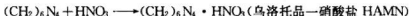
乌洛托品的主要化学性质如下。

(1) 水解。乌洛托品水溶液与强酸共热时水解,释放甲醛并生成铵盐。如:



没有强酸存在时,在常温下几乎没有水解作用,水溶液是相当安定的。

(2) 成盐。乌洛托品是弱碱,可与许多酸成盐。根据反应条件不同,可形成一价盐或二价盐,如与中等浓度硝酸作用时,生成乌洛托品二硝酸盐,而与硝酸的稀酒精溶液反应时,则生成乌洛托品的一硝酸盐。



注:乌洛托品与其他酸的成盐和它与硝酸的成盐一样,也可生成一价或二价盐;乌洛托品与硝酸成盐的条件是:

当 $w(\text{NA}) < 50\%$ 时,主要是成盐;

当 $w(\text{NA}) = 60\% \sim 80\%$ 时,主要是分解;

当 $w(\text{NA}) > 80\%$ 时,主要是硝解反应。

(3) 硝解。乌洛托品与硝化剂反应,生成环状硝基胺化合物和直链硝胺。在这种硝化反应中,存在着C—N键的断裂和N—N键的生成,为了区别于一般的硝化反应,把这种反应称为硝解反应,黑索金的直接法生产就是应用这一反应。

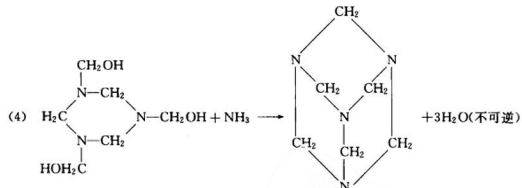
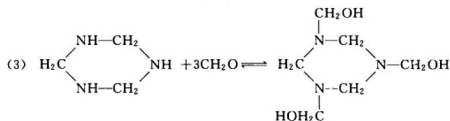
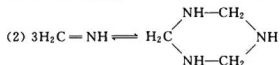
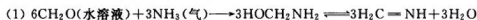
(4) 其他形式反应。乌洛托品可与多种无机盐生成加成物(类似于络合物),如乌洛托品水溶液与AgNO₃水溶液混合,可生成HA·AgNO₃的白色沉淀。乌洛托品还可与卤素作用生成不安定的分解产物,如乌洛托品水溶液中通入Cl₂,乌洛托品就分解并生成具有爆炸性的NCl₃。

乌洛托品在工业上主要以无水甲醛的形式用于合成树脂、固化蛋白质等,少量用于医药上作为泌尿系统消毒剂。

3. 乌洛托品的制备方法

将NH₃通入甲醛水溶液中即可制得乌洛托品,常温下反应速度很快,且反应很完全。即

$6\text{CH}_2\text{O}(\text{水溶液}) + 4\text{NH}_3(\text{气}) \longrightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4(\text{水溶液}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{液}) + 339.15 \text{ kJ}$
 在碱性介质中的反应历程可能如下:



乌洛托品质量标准见表 3-3。

表 3-3 乌洛托品质量标准

指标名称	技术指标	
	一级品	二级品
外观	白色粉末结晶	白色或微带色调粉末结晶
六次甲基胺质量分数/%	≥ 99.0	≥ 98.0
干燥失重/%	≤ 0.5	≤ 1.0
灰分/%	≤ 0.03	≤ 0.08

二、硝酸

根据硝酸与乌洛托品的不同和反应条件知,硝解需用高浓度的浓硝酸。根据硝酸的性质,在直接法中,其反应是硝解与硝酸的氧化两种反应竞争的过程,若硝酸浓度大,则硝解占主导地位,反之,氧化就占主导地位。

三、钝感剂

钝化用硬脂酸、地蜡及油溶黄(苏丹-I)质量标准见硝酸酯炸药生产技术一章。

3.2.2 直接硝解法原理

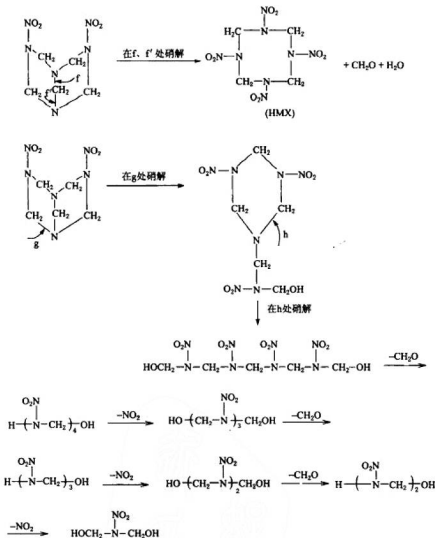
一、硝解中的进攻试剂

实验及推测知,硝解的进攻试剂为硝酰阳离子(NO_2^+)或硝酸合氢离子(H_2NO_3^+),大多数研究者认同是 NO_2^+ 。硝酸浓度很高时,体系中会产生 NO_2^+ ,从而进攻乌洛托品环进行硝解反应,随着反应进行,不断生成水,硝酸浓度下降,此时, NO_2^+ 可能较少,而进攻试剂才可能是 H_2NO_3^+ 。总之乌洛托品的硝解过程基本上也是一个亲电反应历程。

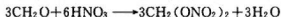
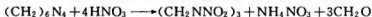
二、硝解历程

目前尚未完全了解,从部分实验结果出发,进行分析推测,较为可能的历程是,乌洛托品与硝酸首先形成乌洛托品二硝酸盐(HADN),HADN再进一步硝解从a-a'处断裂(见图3-1)生成中间物I,中间物I再经不同途径生成黑索金。若HADN首先在e-e'处断裂,则生成二硝基五甲撑基四胺(代号DPT),但由于硝酸浓度较高,DPT不稳定,容易分解,因此在浓硝酸中硝解乌洛托品,一般多数生成六元环硝胺黑索金,较少生成八元环硝胺奥克托金。

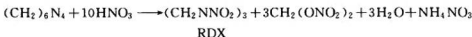
从图3-1历程看出,乌洛托品的硝解是很复杂的(对乌洛托品来说是一个复杂的平行-串联反应),反应条件的控制也很重要。当 $w(\text{NA}) > 80\%$ (或 $m(\text{NA})/m(\text{HA}) \geq 10$),基本上按a-a'硝解生成黑索金,当 $w(\text{NA}) < 85\%$ (或 $m(\text{NA})/m(\text{HA}) < 10$),则按e-e'硝解生成DPT,其分解产物的比例大幅度增大。



然而,从硝酸角度分析,它在反应中的身份也很复杂(对硝酸来说也是一个串联平行复杂反应),硝酸除进行各种硝解反应外,还进行氧化副反应等。最为典型的副反应是它与产物中的甲醛反应生成酯。所以,总体上看,用硝酸硝解乌洛托品的反应方程式可表示为:



总反应式为:



一般投料时,控制投料比 $m(\text{NA}) : m(\text{HA}) = 10.1 : 1$ 。

3.2.3 工艺过程及工艺条件

直接法生产黑索金的工艺流程如图 3-2 所示,现分述如下。

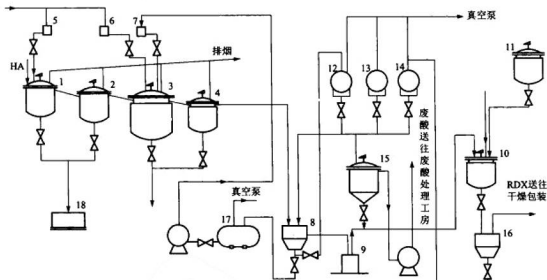


图 3-2 直接硝解法(连续法)制造黑索金工艺流程图

- 1—硝化机;2—成熟机;3—结晶机;4—冷却机;5,6—硝酸高位槽;
7—脱水高位槽;8—酸性过滤器;9—积聚槽;10—煮洗机;
11—钝感剂熔化机;12—废酸接收槽;13,17—废水接收槽;
14—钝化废水接收槽;15—废酸沉淀槽;16—中性过滤器;18—安全槽

一、原料乌洛托品的准备

由于乌洛托品容易吸潮结块,为了使硝解反应安全、正常地进行,必须先将乌洛托品粉碎、干燥,驱除其中的水分。

操作过程是先把乌洛托品用粉碎机粉碎,再用经除尘、间接加热到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的空气送入气流干燥器中进行气流干燥,并用该废气把乌洛托品送往硝化工房,经旋风分离器后,废气排入大气,乌洛托品进入料仓,经计量后用螺旋机送入主硝化机。

操作条件:热风进口温度 $110\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$,为避免乌洛托品的分解,热风进口温度不应超过

120℃；出口温度 60~65℃；干燥后乌洛托品水质量分数 < 0.3%。

浓硝酸经转手库泵送到硝化工房的浓 HNO_3 高位槽，再经流量计加入主硝化机中。

二、硝化

工厂中常称其为硝解，该工序是生产过程中的关键工序，目的是把处理后的乌洛托品与浓硝酸加在一起，经硝化机硝解后制得粗黑索金。

1. 工艺条件的确定

硝解工艺条件包括硝酸浓度、硝化系数、硝解温度等，这些工艺条件都要合理制定。

(1) 硝酸浓度。实验发现，黑索金的得率(收率)和所用的硝酸浓度间的关系如图 3-3 所示。

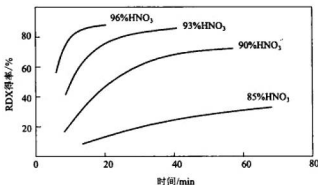


图 3-3 NA 浓度-RDX 得率关系曲线

由图可见，随硝酸浓度的增加，黑索金得率增加，反应速度也加快，因此，工业上生产黑索金一般选用 98% 以上的浓硝酸。

(2) 硝化系数。又称为料比(即硝酸与乌洛托品的投料质量比 $m(\text{NA})/m(\text{HA})$)，料比与所用硝酸的浓度有关，硝酸浓度高，料比就可以小一些，反之，料比就应当大一些，如图 3-4 所示。

由图可知，当使用 97% 的硝酸时，只要 $n(\text{NA})/n(\text{HA}) = 26/1$ (相当于质量比为 11.7 : 1)，就可以达到最高得率；而对于 88% 的硝酸，只有 $n(\text{NA})/n(\text{HA}) = 110/1$ 时，才能达到最高得率。从生产的经济观点出发，我们宁可选高浓度硝酸低料比而不愿选择低浓度高料比，所以工业上常用 98% 以上的浓硝酸，取硝化系数为 10.5~12。

(3) 硝解温度和时间。表 3-4 列出了反应温度和反应时间对黑索金得率的影响。由表可知，温度升高，反应速度加快，但由于氧化反应加快，结果黑索金得率下降。因此，低温对提高黑索金得率有利。但在工业生产上还要考虑设备的生产能力和冷却等其他费用，温度不宜控制太低，一般在 10~15℃ 较为合适。为安全起见，工厂还规定 20℃ 为停止加料温度，25℃ 为安全放料温度。反应时间比表中相应时间控制的要长，为 20~40 min。

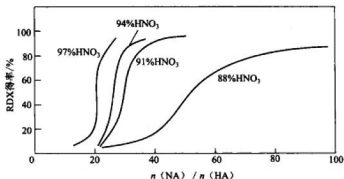
图 3-4 硝酸浓度不同时, $n(\text{NA})/n(\text{HA})$ 与 RDX 得率的关系

表 3-4 反应温度对黑索金得率的影响

温度/℃	RDX 产量/g	得率/%	完成硝解反应 所需时间/min	温度/℃	RDX 产量/g	得率/%	完成硝解反应 所需时间/min
-25	13.2	83.3	600	30	12.75	80.4	5~10
-15	13.1	82.7	360	35	12.75	80.4	5~10
0	13.0	82.0	120	40	12.50	78.8	5
10	12.95	81.7	45	50	11.50	72.3	5
20	12.80	80.7	10~15	60	9.97	62.0	5

注: 条件 $w(\text{NA})=98\%$; 硝化系数 11; 投料量乌洛托品 = 10 g。

(4) 机内负压。乌洛托品硝解过程中产生的氧化氮气体应及时排走, 以减少氧化等副反应, 改善劳动条件, 所以硝解反应一般都是在负压下操作。但机内负压不宜过大, 否则, 会增加硝酸的挥发损失, 降低硝化酸的浓度, 硝解机内负压通常控制在 $2\sim4\text{ mmHg}$ 。成熟机负压为 $4\sim10\text{ mmHg}$ 。

2. 操作过程

硝解工序一般采用两台连续釜式反应器串联(第一台为主硝化机, 第二台为成熟机), 把准备好的乌洛托品由定量加料器加入到主硝化机, 同时向机中加入来自高位槽的浓硝酸, 在主机中进行硝解反应。由于硝解反应是强放热的(每反应 1 kg 乌洛托品放热 $2\,302.85\text{ kJ}$), 故需用冷冻盐水经机内蛇管冷却, 控制釜内温度为 $10\sim20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。又因乌洛托品与硝酸反应激烈, 所以反应过程中必须进行有效的强烈搅拌, 以免局部过热, 同时注意乌洛托品与浓硝酸都均匀地加到反应液中, 勿使浓硝酸与乌洛托品粉末在硝化液外接触, 否则会导致着火。在主硝化机停留反应一定时间后, 混合液溢流到成熟机中继续硝解, 其操作条件大致与主机相似。成熟后的硝化液连续溢流入氧化结晶机中。由于硝化反应分解出大量气体, 所以硝化机(包括成熟机)

必须有排烟系统,排出的氧化氮气体经硝烟吸收成稀硝酸进行回收。为应付偶然事故发生(如温度急剧升高),在硝化机和成熟机下部设有安全水槽,以备事故放料用。

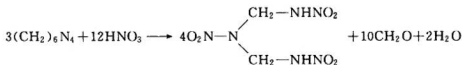
三、氧化结晶

黑索金在硝酸中的溶解度随硝酸浓度的增加而增加,当硝酸浓度达90%时,黑索金溶解度约为20 g/100 gNA,因此,经硝解生成的黑索金在硝解条件下,完全溶解在硝解液内。此外,硝解液内还溶有大量不安定的副产物。氧化结晶就是往硝解液内加入适量的水,并适当升高温度,使黑索金结晶出来,同时使不安定的副产物分解。

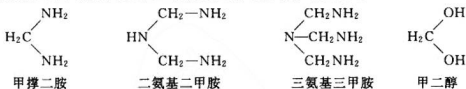
1. 工艺条件的确定

氧化结晶工艺条件包括温度、废酸(WA)浓度、停留时间和搅拌等。这些工艺条件应根据结晶过程的需要和副产物氧化分解反应的特征来制定。

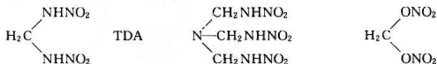
(1) 影响副产物氧化分解的因素。存在于硝化液中的各种副产物较多,如三硝基二氨基二甲胺(代号TDA)、三硝基三氨基三甲胺(TTA)、二羟甲基硝胺、甲二醇二硝酸酯、甲醛等。其来源是乌洛托品与硝酸反应生成黑索金的同时还会发生副反应及水解反应:



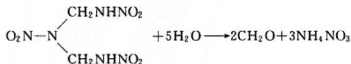
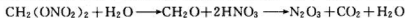
硝化后期,由于硝酸浓度下降,乌洛托品部分水解,其产物主要有:

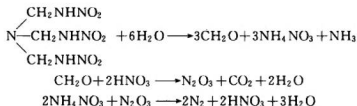


它们可进一步与硝酸反应,产物主要为:



在氧化结晶机的操作条件下,这些副产物被氧化分解为气体产物而移出,如:





影响氧化反应的主要因素是温度和硝酸浓度。温度是影响氧化结晶过程的主要因素,若温度低于 60°C ,副产物将难于分解完全,氧化分解反应慢,会产生副产物的积累,在一定条件下,会发生突发性氧化反应,造成事故。但温度也不宜高于 75°C ,否则,会因氧化分解激烈,不易控制,甚至造成喷料、着火或爆炸事故。硝酸是一种硝化剂,又是一种很强的氧化剂,硝酸的氧化能力不仅与温度有关,还与硝酸浓度有关,硝酸浓度低时,氧化能力减弱,硝酸浓度过高,又会阻止副产物的水解,因此应当适当控制硝酸浓度。

(2) 影响黑索金结晶过程的因素。结晶一般由下列三步组成,即体系达到过饱和状态;晶核形成及晶体生长。影响结晶过程的主要因素是硝酸浓度、温度、停留时间、搅拌等。

① 硝酸浓度的影响。任何结晶过程只有在过饱和溶液中才能发生。体系的过饱和度越大,成核速度就越快。当 $w(\text{NA}) < 60\%$ 时,黑索金在硝酸中溶解度很小。因此,将废酸稀释至 $w(\text{NA}) < 60\%$,可以使体系达到过饱和状态,为黑索金结晶析出创造条件。但 $w(\text{NA})$ 不能太低,否则,体系过饱和度过大,成核速度过大,会使大量黑索金晶核同时析出,得不到长大,使晶粒细、流散性差,影响产品质量,只有控制适当的 $w(\text{NA})$,才能保证成核速度适当,晶体均匀长大。

② 温度的影响。晶体产生过程与化学反应过程一样,需要一定的活化能。温度对晶体生长过程的影响也可以用形如阿累尼乌斯公式的方程来表示:

$$\ln k = \ln A - (E/RT)$$

式中, k 为晶体生长速度常数; E 是晶体生长过程所需的活化能。由此可见,适当提高温度,有利于晶体生长,得到较大颗粒的产品。

③ 停留时间影响。适当延长晶体在结晶机内的停留时间,可以增加核成长的机会,使晶粒增大。

④ 搅拌的影响。良好的搅拌能加速黑索金分子扩散,使之易于接近并按照某些规律排列在一起,有利于成核和晶体生长。但搅拌过于激烈,也会使已生成的晶粒打碎,因此,搅拌强度要适当。

结晶过程正常时,黑索金晶粒借搅拌作用,充分悬浮在废酸中并按照一定的速度,在冷却蛇管圈内自上而下,蛇管圈外自下而上循环流动,这时蛇管起着导流筒作用。在这种流动状态下,晶体在一定的停留时间内,完成晶核产生和生长的过程,然后离开结晶机,这样得到的晶体粒度均匀。如果因为搅拌效率降低或其他因素造成机内物料循环被破坏,可能的晶粒在结晶机内的停留时间小于平均停留时间而短路流出,有的则在较长时间内在机底或设备的其他

部分回旋互相黏结成团。晶粒黏结后,更难沿着正规的搅拌路线翻动,结果逐渐形成圆环颗粒,即所谓球状体,这种球状体的出现,直接影响生产的正常进行,因此,应尽量避免产生球状体。综上所述,选取氧化结晶机工艺条件如下:

氧化结晶温度 $64\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, 正常控制 $68\sim 71\text{ }^{\circ}\text{C}$; 停料温度 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$; 安全放料温度 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$; 废酸稀释浓度 $48\%\sim 55\%$; 结晶机负压 $20\sim 50\text{ mmHg}$; 停留时间 1.5 h 。

2. 操作过程

一般用两台机,一台为氧化结晶机,另一台为冷却机。在成熟机的硝化液排入结晶机的同时,向机内加入一定量的水或稀硝酸,将其稀释到 $w(\text{NA}) = 50\%$ 左右,由于大量稀释热和分解反应热,使硝化液温度升高,用冷却蛇管中的冷却水将结晶机内温度控制在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,此时副产物分解,大量的氧化氮气体由排烟管排出,而黑索金大量结晶析出。黑索金与废酸的悬浮液一起从结晶机连续溢流至冷却机降温到 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后由该机下面排料口排放到酸性过滤器过滤,滤出的废酸送去处理,滤饼黑索金经三次洗涤后用水冲至积聚槽,再用蒸汽喷射输送到煮洗去处理。

四、煮洗

驱酸水洗后的黑索金,在晶体表面和晶体间仍含有一定数量的残酸和某些未分解净的不溶于水的副产物(如 TDA 等),为此要通过煮洗除去晶体残酸,并将残存的不安定副产物进一步予以加热水解。

由蒸汽喷射送来的黑索金加入煮洗机内,用热水进行煮洗,在煮洗过程中,不断搅拌,控制煮洗温度 $90\sim 98\text{ }^{\circ}\text{C}$, 直到酸值小于 0.05% 合格后,降温经排料口排入中性过滤器过滤,并用水洗涤数次送干燥工房。

五、钝化

生产白品黑索金无钝化过程,为了降低黑索金机械感度,便于安全使用,往往要进行钝化处理,使白品黑索金变成红品黑索金。常用的钝感剂组成是:地蜡(包覆层,钝化剂)60%,硬脂酸(作乳化剂)38.8%,苏丹即油溶黄(着色剂)1.2%。将地蜡与硬脂酸按一定比例加入熔合机内,间接蒸汽加热,待全部熔化后(温度 $95\sim 125\text{ }^{\circ}\text{C}$),加入油溶黄,搅拌均匀,即为配制好的钝感剂。

黑索金煮洗合格后,以 25% 的 NaOH 溶液中和其中的残酸,在 $90\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加入一定量的钝感剂(其量为钝化黑索金的 $5\%\sim 6\%$),并加入相当的 NaOH 溶液使硬脂酸发生皂化反应:



此时 25% 的 NaOH 溶液加入量约为钝感剂加入量的 10% 。通过皂化反应和搅拌,形成乳浊液,使黑索金充分悬浮,再加入质量分数为 50% 的硝酸破坏乳状悬浮液,以利于钝感剂均

匀包覆于其颗粒上。然后降温至 50℃ 以下,并进行中性过滤。

主要工艺条件:加钝感剂温度 90~100℃;保温搅拌时间 30~40 min;加稀硝酸后搅拌时间 10~15 min;降温终温 50℃ 以下。

六、干燥

经中性过滤并洗涤后的黑索金已经是相当纯的湿产品了,然而由于水质量分数大,不利于贮存和使用,应当除去水分直到成品要求为止。

干燥一般采取真空柜式干燥或热风干燥,目前工厂中这两种干燥方式共存。真空柜式干燥操作是将洗涤过滤后的湿黑索金人工送到干燥工房,人工将黑索金铺放在一个个的小铝盘中,再将若干铝盘放入真空干燥柜中(柜中有多层空心隔板,隔板中心通加热水,铝盘置于隔板上),在真空度大于 400 mmHg,温度 70~80℃(干燥红品时为 50~65℃)下干燥 7~8 h(干燥红品为 18~20 h),直到水分达到 0.1% 以下时,降温至室温出料(降温时,将空心隔板中的热水切换成冷水即可降温)。此法劳动强度大,效率低,工房存药量大,从技术安全观点看也有严重缺点。为改进上述不足,可采用热风干燥,热风干燥器实为“三用机”,即中性过滤器、运输器和干燥器。将中性过滤洗涤后的湿黑索金连同过滤器一起推至(运输)干燥工房,向其过滤器(此时可称其为干燥器)上方接上送风盖,下方安上抽风盖(口),由上向下送热风进行干燥,热风穿过湿黑索金层及滤布从篦板下方抽出排空,就这样,热风与湿黑索金进行传热传质(水分气化),使黑索金得以干燥。一般地,干燥白品黑索金,热风进口温度为 70~80℃;干燥红品黑索金时为 60~65℃。这种干燥方法比前者优越,它可以减轻人工体力劳动,省掉中间转手环节,克服人工装药中的撒药等现象,干燥效率也有所提高。然而工房存药量大,热效率仍较低。若采用沸腾床或其他流态化干燥方法,则可大大提高劳动生产效率,但目前此法干燥过程中的静电问题未彻底解决,所以工业上仍沿用上述低效率的两种干燥方式。

黑索金的干燥工房,因其存药量大,温度较高,粉尘又大,所以在操作中应特别注意安全,减轻或防止静电的产生,有关设备应接地,干燥现场应强通风,在干燥过程中少去现场操作,穿戴工服及口罩等防护用具。

3.2.4 直接法工艺过程评价

直接硝酸法之所以至今仍是一种重要的黑索金的生产方法,是因为它有很多优点。该法用以生产黑索金的原料简单,只有乌洛托品和硝酸两种,硝酸价格便宜,此法生产黑索金的工艺过程和设备都较简单,生产过程容易控制并且比较安全。但是,直接法也存在着很大缺点:第一,从资源利用上看来,此法对甲醛的利用率很不充分,大约只有 40% 的甲醛反应构成了黑索金,其余近 60% 的甲醛都氧化成为 CO_2 、 H_2O 等损失掉了。第二,此法必须使用大量高质量分数(98% 以上)的硝酸,硝酸与乌洛托品投料质量比为 11:1,绝大部分的硝酸不是构成黑

索金所需要的(生成 1 mol 黑索金只需 4 mol 硝酸),多余的硝酸一部分与副产物进行氧化反应时分解掉了,大部分硝酸在工艺过程中被稀释成 50% 的稀硝酸,生产 1 t 黑索金需要处理约 15 t 50% 的稀硝酸,使废酸处理成为生产中的一大负担。

鉴于以上缺点,可以提出以下改进意见:其一,可将乌洛托品的加料方式由一点加料改成两点加料。实验证明,将乌洛托品由一次加入到主硝化机的一点加料改为一部分加入到主硝化机、另一部分加入到成熟机的两点加料,其黑索金得率明显提高,理论计算可使黑索金得率达 76% (而一点加料得率仅为 58%);其二,可研究开发黑索金的其他生产方法以弥补直接法的不足。

3.3 直接法生产的安全与防护

3.3.1 乌洛托品的粉碎、干燥、输送安全技术

一、乌洛托品的粉碎

由于乌洛托品具有吸湿性,在存放期间,由于堆放挤压作用,易结成坚硬的大块。在使用前,首先应当用包铝片的木锤把大块打碎,然后用齿轮破碎机进行预碎,经过预碎后的乌洛托品最大直径不大于 20~30 mm。再经过锤式破碎机进行二次粉碎,然后用螺旋输送机送去干燥。

二、乌洛托品的干燥、输送

由于乌洛托品的吸湿性,因而必须把它干燥至水的质量分数低于 0.3%。一般采用气流干燥,即乌洛托品物料悬浮于热气流中,一边输送一边干燥,该法可提高生产能力。然而,某厂的乌洛托品气流干燥曾发生了爆炸事故,这是国内罕见的。分析其原因,可能是气流温度过高引起乌洛托品分解,分解产物甲胺易燃;也有可能是由于乌洛托品颗粒在涡流的搅动下互相摩擦产生静电,静电不能及时导走,使静电电压升高放电,火花点燃气流粉尘引起着火爆炸。乌洛托品气流干燥的爆炸事故还可使人联想到面粉粉尘的爆炸事故。面粉是非爆物,然而,当它的细微颗粒分散于空气中,在一定体积比值时,一旦接触明火,也可以发生类似矿井瓦斯爆炸那样的事故。由此可见,乌洛托品的气流干燥是不允许有明火的。操作人员严禁在工房抽烟,以防火种引发乌洛托品细微粉尘和空气的混合物而发生爆炸。

在乌洛托品准备工房,电气设备管线应符合防火要求,安装防火雨淋管,有关的工具要用有色金属材料制造,工房内乌洛托品粉尘要定期清理。在气流输送管道中设几处 90°弯管,在弯头上安装排燃排爆孔,当管道内因燃烧、爆炸所产生的高压气体传送到该弯头时,自行冲破

排燃排爆孔的薄弱环节,排到管外,不会顺管道转 90° 弯继续传送。

3.3.2 乌洛托品硝解、结晶的安全技术

黑索金是由原料乌洛托品经硝酸硝解后生成的产物。伴随着生成的副产物还有硝酸铵、甲二醇二硝酸酯及水。其中甲二醇二硝酸酯极不稳定,可进一步分解生成甲醛。甲醛是一种活性较高的化合物,它极易和硝酸反应产生氧化副反应,这就是生产黑索金过程中的一个重要的技术问题。

另外,原料乌洛托品也能被硝酸氧化生成氧化氮及二氧化碳气体。当氧化氮质量分数增长后,会促进氧化副反应的加剧,这是不利于安全的。在一定条件下,还会生成亚甲基硝酸胺、二亚甲基三硝酸胺、二硝基五亚甲基四胺(代号DPT)等副产物,并同时生成甲醛。上述这些副反应的存在会导致硝化液的分解、喷溅甚至着火爆炸,威胁着生产安全。

原料乌洛托品的质量直接关系到黑索金生产的安全问题,在原料中水不溶物的指标不能大于0.14%,所指的水不溶物是油脂及不溶于水的无机盐杂质。油脂与硝酸接触可放出大量热,造成局部高温,威胁硝化过程的安全。

原料中不允许有强烈的甲醛味,过多的残存甲醛会和硝酸发生剧烈氧化,给生产带来危险。

原料中胺质量分数不得大于1.2%,胺和硝酸也会发生剧烈反应,使得反应温度波动,不利于生产安全。

一、控制硝解、结晶的反应温度

浓硝酸硝解乌洛托品时,反应速度较快。黑索金得率一般与硝酸浓度成正比,为了得到得率高于70%的黑索金,必须使用浓度为98%以上的硝酸。

如果硝酸和乌洛托品的比例固定,硝酸浓度固定,则反应温度对黑索金的得率有着十分密切的关系。

当反应温度升高时,可加快反应进程,使硝解反应速度加快,同时也使氧化反应速度加快。随着反应液中氧化氮的逐渐积累,氧化副反应速度增大更为突出,这两个反应的作用结果使得黑索金的得率下降。然而,反应温度过低时,使得反应周期太长,这便大大降低了设备的生产能力。

乌洛托品硝解后,得到一种无色透明的液体,这种硝解液中除含有黑索金外,还有一定量的甲二醇二硝酸酯等酯类化合物及其他裂解副产物。因为酯类副产物在酸性介质中极易分解,可生成甲醛,甲醛又容易和硝酸反应放出反应热,所以硝解液是一种不安定的因素。必须指出,在硝解过程中,严禁有水进入硝解液,要检查蛇管是否渗漏,蛇管漏水十分危险。

在常温下,硝解液就开始缓慢地氧化自动分解,温度升高,硝解液分解速度剧升。基于上

述的各种因素,控制反应温度即可确保黑索金的得率,又可保证安全生产。一般控制温度如下:硝解过程 0~22℃;硝解停止加料 22℃;事故放料 25℃。

当硝解反应结束后,接着是氧化、结晶工序,这是一个十分重要的工序。如果不能顺利氧化,就会造成严重的突发性喷料事故,这类事故教训不胜枚举。

反应温度是控制氧化、结晶的一个很重要的条件,一般控制温度在 64~75℃。如果温度低于 60℃,在一定的停留时间内,硝解液中含有的副产物分解不安全,导致结晶机内未氧化物的积聚,在一定条件下,会发生突发性的氧化反应,使物料冲出设备而发生事故。如果温度较高,大于 85℃,则会使氧化反应加速进行,因而带来一定的危险性。

二、对硝解液突发性分解的预防措施

在黑索金生产中,经常出现硝解液突发性分解,硝烟喷发,轻者中毒伤人,重者着火爆炸。分析事故原因,除了工艺操作上的缺陷外,设备检修不当及管理失误等因素也是造成事故的主要原因,为此,应当采取下列具体安全技术措施。

(1) 要防止冷冻盐水的泄漏,必须定期停产检查蛇管,用 0.6 MPa 水压进行试验。蛇管安装焊接时,其焊缝要有严格的检查措施(如用 X 光透视探伤拍片检查)。

(2) 设备的夹套也要定期用 0.1 MPa 的水压进行试漏检查。

(3) 开工前,仔细检查设备,防止管线有积存水。尤其是对新安装的设备管线,先用水刷干净后,再用 20%~30% 的硝酸作进一步的冲洗。

上述这些预防措施的共同目的是避免硝解液水解生成甲醛,而甲醛又容易被硝酸氧化,且反应激烈,导致硝解液的喷溅危险,甚至引起爆炸。

三、着火的预防及抢救措施

在直接法生产黑索金的过程中,经常发生硝解着火现象,分析其着火原因有以下几方面。

1. 乌洛托品加料斗位置不恰当

按要求乌洛托品应加到液面旋涡中心附近,立即被硝解液压下就可以保证正常的硝解反应。如果加料口靠外偏斜,乌洛托品一时压不下去,或靠机壁太近,粉尘附在机壁上,被硝酸氧化,再者加热量不能很快导走,就会着火。加料斗太长,离液面太近,硝解液溅到料斗上,也会引起料斗下边沿上的乌洛托品氧化着火。所以要注意检查调整加料斗的位置,并注意检查机壁是否过热,并采取措施。

2. 搅拌效果不好

乌洛托品加入后不能立即压入硝解液中,飘浮在液面上,造成氧化着火,搅拌不良的原因一般是转速低或传动皮带松弛,发生“掉转”;搅拌翅的角度、高低不当;冷却蛇管的间隙太大,导流效果不好等。应进行改进,保证搅拌时硝解液面有明显的旋涡。

3. 乌洛托品发潮、发沾

加料斗堵塞或“搭棚”造成加料不均匀,或乌洛托品粉碎得太细,再加上机内负压太大,乌洛托品飞扬附着在机壁和搅拌轴上,甚至吸入排烟管,都会造成氧化着火。硝化机内负压在保证氧化氮逸出机外的前提下尽量低一些为好,一般控制在 $2\sim 4\text{ mmHg}$, 并应有专门仪表进行检测。

4. 硝解液液面过低

蛇管部分裸露于液面,这样会使部分乌洛托品黏附在蛇管上,导致被硝酸氧化着火。上述的情况应及时调整液面,控制液面在蛇管上面。

5. 乌洛托品原料中有时会混进棉纱、纸张、油脂等有机物

这些物质一旦遇着强酸就会立即着火。应当指出,搅拌轴不能用填料结构密封,防止油污顺轴而漏入设备中,应采取水封或铅封结构,并且保证水封盒内充满水。

6. 冷却蛇管泄漏

其原因及防范措施在 TNT 安全问题中已述。

一旦硝解液着火,应立即停止加入乌洛托品。但是,应该继续加入硝酸。操作人员应当使用 CO_2 或 CCl_4 灭火器来灭火,绝对不能用水救火。如果火不能被扑灭,则应毫不犹豫地放料。

四、氧化结晶的安全技术

氧化结晶工序是黑索金生产过程中最易出现喷溅事故的环节,这类教训不胜枚举。技术上的关键是要控制硝酸浓度和反应温度,如果硝酸质量分数为 $46\%\sim 60\%$, 温度在 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$, 这样就能顺利地开始氧化。操作人员要密切注意排烟管窥视孔内的气体颜色,当由无色变为黄色时表明氧化反应已开始,由黄色进一步变为棕红色,则表明氧化正常。

如果出现不正常的情况,例如硝解液进入结晶机 $2\sim 4\text{ min}$ 后,仍没有一点氧化迹象,此时应立即停加硝解液,以免出现突发性氧化而导致喷溅事故。一次氧化结晶不成功,经查明原因采取措施后,允许做第二次结晶。如仍不能结晶,则立即放料,重新配料再结晶。绝不能片面考虑节约,接连不断地结晶,贪小失大而酿成喷溅伤人的严重事故。

一般来说,氧化结晶不成功的原因是:

① 乌洛托品与硝酸配料不准确,其中硝酸密度偏小,不符合要求。

② 反应温度偏低。

③ 排烟管道上的蝶形阀未关严,致使氧化氮抽走,氧化氮浓度不足时,影响氧化结晶。

合理控制机内负压,为避免氧化氮的逸出并将其回收,生产线上设有硝烟吸收工房,用风机将各反应器中产生的硝烟抽入吸收塔用水吸收,回收稀硝酸,所以氧化结晶机内部在负压状态下。由于氧化结晶机中的反应会产生大量硝烟,必须严格保持负压。机内负压不够的原因,一般是搅拌轴水封或硝烟管漏气,硝烟冷凝管积存过多冷凝液,或冷凝效率不够,或硝烟管线布置不平,而在 U 形处形成液封而造成,生产中应认真对待分析,以便对症下药。

五、停电停水的处理措施

当工厂外界电源突然中断时,会造成搅拌停止、加料停止、冷却水及冷冻水停止以及硝烟吸收停止、仪表不能显示等困难局面,进而引发十分危险的事故。此时,车间领导要及时加强指挥,不能消极等待。操作人员要戴上防毒面具,严密监视各个机内的温度情况。若停电5 min内不能及时供电,那么,不论机内温度是否达到放料温度,应立即果断地放料,以防硝解液突发性喷溅伤人。

通常,黑索金生产工房应考虑安装独立的第二电源,并安装外界电源中断时能自动切换第二电源的装置。

六、黑索金熏洗与过滤的安全技术

这个工序的主要安全问题是黑索金的存药量大,中性黑索金的摩擦感度、冲击感度都较高,有关的操作人员用力不可太猛,尤其是在搬运过程中,必须做到轻拿轻放,更不可把黑索金撒落在地面及平台上。有的工厂个别人员曾因为拖拉药桶,桶底和平台钢板摩擦而引起局部爆炸事故。虽然未引起殉爆,但事故性质严重。

过滤桶的滤布要定期检查,应及时检查滤布有无损漏,避免黑索金混入滤液中,影响滤液的处理工作。

生产中出现的废药应存放在专门的铝桶中,定期销毁,不要用水冲入下水道,造成下水道存药而影响安全。

七、检修中的安全技术

检修工作是确保安全生产的重要环节。大修时,必须将设备中的物料全部排空,工房内不允许有积存的炸药。如果操作人员要进入设备内工作,则必须对设备内的有害气体进行分析,待分析认为合格后,还应把有关的电源全部切断,关闭所有阀门,穿戴好防毒面具。并有专人负责照顾,方可进入设备检修。

黑索金生产线停工检修前,应将系统物料全部排放。首先停止加乌洛托品,继续加硝酸,将硝化机、成熟机的硝解液全部置换出来,直到机内硝酸浓度达96%以上,黑索金、甲醛只有微量时才能停加硝酸,将机内物料加入安全槽稀释,析出的黑索金装桶送去销毁。在置换过程中,结晶机继续加酸水,进行氧化结晶,直到硝解液停止往结晶机溢流,继续保温搅拌30 min,冷却至35℃以下,将物料放入排净过滤器中。排完料后,先用水冲洗机内和排料阀,再用浓硝酸刷洗溶解机内的黑索金,经稀释降温后排空,再用水冲洗干净。某厂在一次停工时,置换后,结晶机没有保温就放料了,接着浓硝酸刷洗附药,在稀释时,发生分解喷料事故,人孔大盖直冲天花板。其主要原因是没有按规定保温,某些副产物未氧化而附在机内,在刷洗后稀释时副产物激烈分解。

当黑索金生产工房的设备、管路需要进行焊接时,一般应卸下来清理干净,然后在室外或专设地点进行焊接。若无法拆卸时,则应当把设备清洗干净,再把与它相连接的管道、阀门拆开,敞开孔盖后才能焊接。

凡拆下的设备、管路、阀门等都应当清理干净,妥善放置在固定场所。

3.3.3 黑索金干燥、筛选、包装的安全技术

从安全技术上分析,黑索金处于较高温度条件下,水质量分数很小,感度大大提高,而且药粉飞扬及撞击摩擦,也会增加危险性。

黑索金的爆点不高,在 200℃ 时其热分解速度加快,因此干燥温度不宜过高。然而,干燥温度过低会降低生产效率,增加黑索金的周转量,对安全也是不利的。为此,宜采用真空干燥工艺,这样既能在一个不太高的温度下干燥,减少因感度高发生危险的可能性,又能确保水分蒸发的速率,保证一定的生产效率,从而使安全和生产两方面都可以得到保障。

干燥工艺条件是:

白品黑索金 热水温度 90~100℃;柜内温度 70~80℃;真空度为 53 kPa 以上;

干燥时间 7~8 h;要求水分 0.1% 以下。

钝化黑索金 热水温度 70~80℃;柜内温度 50~65℃;真空度为 53 kPa 以上;

干燥时间 18~20 h;要求水分 0.1% 以下。

从安全技术上分析,有一些工序(干燥、筛选、装箱)静电比较严重,这是生产人员普遍担心的一个问题。曾经通过大量的系统测定,真空干燥卸料柜处的静电电压最大值可达到 15 kV,这样大的静电电压放电时无疑是一个潜在的危险因素。为了保证生产的安全性,必须采用消除静电的可靠措施,具体如下:

(1) 各个设备都应该有接地的金属线,法兰接头之间要加接跨线。

(2) 应提高室内的相对湿度,一般控制在 70%~75% 比较理想。

(3) 操作不要过猛,要轻拿轻放,不要拖拉或撞击。

(4) 利用抗静电添加剂等先进技术来减少静电。

黑索金的干燥安全特点与 TNT 的相似,只是干燥状态不尽一致(TNT 是熔融态,而黑索金是晶体颗粒),需注意的安全问题基本上相似,除 TNT 干燥安全问题中讲述的外,依黑索金干燥具体操作及黑索金性能特点,还应注意:

① 装药的铝桶、铝盘,每用一次后,应将附在外壁上的药粉擦干净。

② 每次出料后,用水冲洗真空干燥柜内部,不得有附药。

③ 防止干燥柜内温度超过规定值,严禁在高温下出料,因高温下黑索金感度较高。大约在 1995 年某厂黑索金干燥工房就是因高温引起爆炸,幸亏存药量不大,人员伤亡小。

④ 严格控制存药量,以防发生严重的殉爆现象。

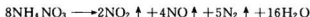
3.4 黑索金的其他生产方法简介

3.4.1 硝酸-硝酸铵法

一、原料

1. 乌洛托品(前面已介绍)
2. 浓硝酸(前面已介绍)
3. 硝酸铵(NH_4NO_3)

代号 AN, NH_4NO_3 在常温常压下为白色结晶, 熔点(mp) 为 169.6°C , 极易溶于水, 也能很好地溶于硝酸、液氨及氨水、乙酸和丙酮。它极易吸湿和结块。硝酸铵是一种强氧化剂, 能与如 Pb、Ni、Zn、Cu 等反应生成不稳定的亚硝酸盐, 但不易与 Al、Sn 等作用, 所以在硝酸铵炸药生产中多用铝制设备。它不稳定, 易分解(受热更明显): $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$, 本身具有爆炸性, 其爆炸方程式为:

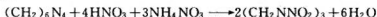


二、原理

由于直接法中乌洛托品的利用率(实为亚甲基— CH_2 利用率)不高, 理论上为 50%, 而乌洛托品中有 6 个亚甲基基团, 氨基氮只有 4 个, 再加入 NH_4NO_3 , 就可能使多余的甲醛和硝酸铵中的氨基氮作用生成黑索金, 从而提高 CH_2O 的利用率, 增加黑索金的得率。其反应式为:



总反应式为:

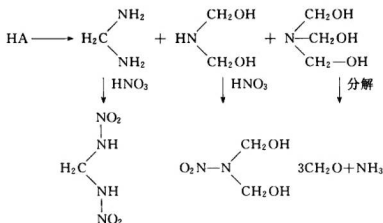


RDX

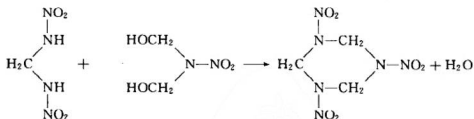
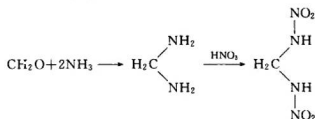
由总反应式知, 1 mol 乌洛托品可得 2 mol 黑索金, 得率比直接法大大提高。

三、注释

此法是 1936 年柯脑费勒(Knoffler)发明的, 故有些书又叫其 K 法。 NH_4NO_3 在其中起的作用是抑制硝酸的氧化, 因为硝酸与硝酸铵形成盐, 减少了游离的硝酸, 提供氨基氮(因为 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$), 为合成黑索金提供了小分子, 从而进一步由碎片合成黑索金, 如:



而



此法的优点是亚甲基利用率高,黑索金得率大。然而其缺点是物料较多,料比大 $w(\text{HA}) : w(\text{AN}) : w(\text{NA}) = 1 : 10 : 18$,从而使废酸处理量大,所以很少用于工业生产。

3.4.2 甲醛-硝酸铵法

一、原料

1. 甲醛

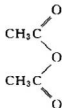
化学式为 CH_2O , 常温时为无色气体, 有强烈刺激性臭味, 极易损伤眼睛, 易溶于水、醇和其他溶剂, 40% 的甲醛水溶液叫福尔马林, 作防腐剂用。甲醛沸点 -19.2°C , 400°C 以上分解成 CO 和 H_2 , 自燃温度为 300°C , 易聚合, 所以常使用的是多聚甲醛固体, 或是配成的甲醛水

溶液,以便贮存输送。

2. NH_4NO_3 (前面已介绍)

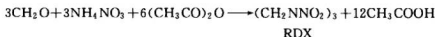
3. 醋酸酐

又叫乙酸酐,简称醋酐或乙酐,化学式为 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$,结构式为:



代号为 Ac_2O 。常态下为无色、具有刺激性臭味的液体,熔点 -73°C ,沸点 139.6°C ,微溶于水,能溶于有机溶剂,它本身就是一种良好的有机溶剂。它能水解生成两分子乙酸(吸水性),能醇解生成乙酸和酯。

二、原理

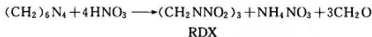


表面上看,此法过程中没有乌洛托品与硝酸,其实质上仍然是以硝酸硝解乌洛托品合成黑索金的。

第一步:甲醛与硝酸铵首先合成了乌洛托品,并同时产生了相应量的硝酸:



第二步:乌洛托品再与硝酸硝解反应而得黑索金:



此二式相加即为上面的总反应式。

三、特点

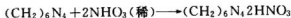
此法是德国人埃贝勒(Ebele)发明的,所以有的资料又叫E法。该方法的优点是系统中不加进硝酸、乌洛托品,且 CH_2O 利用率比直接法高,黑索金得率也高。但不足是乙醇用量很大,废酸处理量太大,加之后来又出现了醋酐法,对此法的研究就停止了。

3.4.3 醋酐法

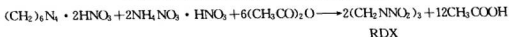
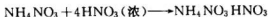
一、原料

乌洛托品、浓硝酸、硝酸铵、醋酸酐的性质前面已介绍,在此不赘述。

二、原理



乌洛托品二硝酸盐 HADN



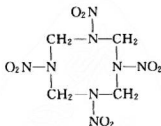
三、特点

此法的优点是比直接法的乌洛托品利用率高,硝酸用量也较少,而醋酸酐用量比 E 法也少,并且改变生产工艺条件就可利用原生产线来生产奥克托金。但是,此法系统中物料复杂,副反应多,工艺也复杂,尤其是废酸处理困难,产品中因含杂质,其质量较低(即熔点降低)。

从以上介绍来看,其他的各种方法在某些方面(如提高 CH_2O 的利用率方面)可能比直接法有所改进,但各自都有其严重的缺点,总的权衡结果是直接法有着自己独有的特点,即工艺简单,废酸处理相对也简单,技术成熟,所以目前工业生产中绝大多数均采用直接法。

3.5 奥克托金生产技术

奥克托金是目前使用炸药中性能最好的炸药。奥克托金是西文“Octogen”的音译,代号 HMX(即 High Melting Point Explosive 高熔点炸药缩写),化学式为 $(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_4$,结构式为:



化学名为 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷,依其特点人们常称其为“三高”炸药(高密度、高爆速、高耐热性)。

3.5.1 奥克托金的性质

奥克托金是白色结晶,β-型晶体稳定,熔点为 $270 \sim 273^\circ\text{C}$,密度为 1.90 g/cm^3 。热安定性比黑索金好。其爆炸性能如下。

爆速: $D=8\,917\text{ m/s}(\rho=1.85\text{ g/cm}^3)$;

撞击感度: 100%(10 kg 锤, 25 cm 高);

爆发点: $327\text{ }^\circ\text{C}(5\text{ s})$;

威力: 486 mL(铅铸扩张值);

猛度: 54.5~60.49 g(抛砂量), 而 TNT 相应为 48 g。

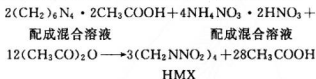
奥克托金的毒性一般比黑索金的低, 奥克托金对大鼠的口服 LD_{50} (半数致死剂量) 大于 5 000 mg/kg, 这说明奥克托金仅微毒。对小鼠喂药量的临床观察, 发现有“动作增强”、对声音刺激敏感性增加及痉挛等症状, 同时血红蛋白轻微下降, 白血细胞和淋巴细胞增加, 糖、丙氨酸转氨酶和碱性活性磷酸酯下降。对大鼠和小鼠喂药(500 mg/(kg·d), 4 d) 检查, 绝大部分奥克托金从尿、粪及呼吸气(以 CO_2 形式) 排出, 体内存留量仅 0.7%, 这说明奥克托金能较快从摄入的生物体内排出或代谢。

长期大量接触奥克托金仍有中毒的可能, 且由于环硝胺经紫外线照射可能光解形成亚硝胺, 其潜在毒性不容忽视。

美国国家工业卫生会议规定空气中奥克托金的最大容许量为 1.5 mg/m^3 。

奥克托金的优点很多, 其密度、爆速、爆压和热安定性均优于黑索金, 是目前单质炸药的佼佼者, 其用途很广, 如用来装填炮弹、制高威力混合炸药、作火箭发射药及推进剂中的主要能量组分等。但由于其生产成本低, 价格昂贵, 加之其感度高, 所以目前还没有大量用于常规炮弹装药, 只用于导弹战斗部和少数反坦克弹的装药。随着奥克托金生产工艺的改进, 生产成本的下降, 它的使用范围将会日益扩大, 预计奥克托金将会成为弹药的主要炸药之一。

奥克托金目前用于工业生产的方法就是醋酐法, 生产所用原料是醋酸酐(Ac_2O)、醋酸(HAc)、浓硝酸(NA)、硝酸铵(AN)及乌洛托品(HA), 其反应原理为:

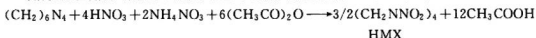


体系中物料复杂、反应复杂, 应严格控制条件方能得到较好的结果。

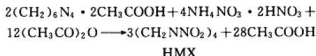
3.5.2 奥克托金制造方法

奥克托金的合成方法主要有两种。一是硝解(或酞解)乌洛托品, 令碳氮键解离, 生成六元或八元杂氮环的氮硝基化合物, 此法合成奥克托金很方便, 长期以来, 人们对这一方法进行了充分的研究, 现在工业上生产奥克托金用的就是这种方法, 即醋酐法或 Bachmann 法。二是用小分子硝胺或酞胺与甲醛缩合成四氮杂八元环化合物或其前体四氮杂双环壬烷。这种方法自 20 世纪 60 年代末 70 年代初期已进行了研究, 现仍为人瞩目。

乌洛托品在醋酐-硝酸中的硝解原理与制备黑索金相同,可用下式近似表示。



或



醋酐法制得的是奥克托金与黑索金的混合物,但控制反应条件,可得到含适量黑索金的奥克托金,或含少量奥克托金的黑索金。

乌洛托品在醋酐-硝酸中的硝解与在过量浓硝酸中硝解大不相同,前者尤为复杂,尚未完完全清楚。从现有的实验结果分析,醋酐法的主要特点如下。

① 反应的第一阶段是生成乌洛托品硝酸盐,且主要是一硝酸盐,但也可能存在少量二硝酸盐。

② 反应的第二阶段是乌洛托品硝酸盐的硝解,主要中间产物是二硝基五亚甲基四胺(DPT),DPT可转变为奥克托金,也可转变为黑索金。

③ 以醋酐法硝解乌洛托品时可从几个不同途径得到黑索金,而奥克托金只能来自DPT的一部分,因此,通过醋酐法制取奥克托金比制取黑索金要困难得多,而且由于乌洛托品在反应中消耗于很多方面,所以奥克托金的得率不太高。

④ 过程中有两对竞争反应影响着奥克托金的得率,其一是生成环硝胺与链硝胺的竞争;其二是生成八元环与六元环的竞争。

3.5.3 醋酐法制造奥克托金工艺

醋酐法是以醋酐、硝酸为硝解剂,在有硝酸铵参与下,硝解乌洛托品制造奥克托金的一种方法。

现在工业上采用的典型方法是一步两段法,分为间断法和连续法两种,但间断法得率稍高,且组织生产时比较灵活机动;而连续法则较适合于大规模的稳定性生产,下面叙述的是连续法工艺。

一、原料 NH_4NO_3 的破碎

目的是将块状 NH_4NO_3 破碎供配料岗位使用。过滤筛网 8# ~ 10# 为铜质材料。用硬木锤打碎结块的 NH_4NO_3 ,严禁用铁器。破碎后的 NH_4NO_3 送往配料岗位。

二、配料和醋烟吸收

目的是配制合格的 HA-HAc 溶液和合格的 NA-AN 溶液;确保硝化系统在负压下操作,改善硝化工房条件,回收稀醋酸,减少醋烟排放。

工艺过程如下。

1. HA-HAc 溶液配制

由 HAc 高位槽向配料机中加入 HAc,再将称好的乌洛托品在搅拌下人工加入配料机内,控制机内温度在正常范围,溶解 10 min 后,分析达合格后放料到溶液贮槽,准备硝化用。为间歇操作配料,料比为 $w(\text{HA}):w(\text{HAc})=1:(9.3\sim10)$,配料温度(配料机的) $\leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2. NA-AN 溶液配制

由 NA 高位槽向配料机中加入 NA,再将称好的 AN 在搅拌下人工加入配料机内,控制机内温度在正常范围,溶解 30 min,分析合格后放料到溶液贮槽,准备硝化用。为间歇操作配料,料比为 $w(\text{NA}):w(\text{AN})=1:1$,配料温度(配料机的) $\leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

醋烟吸收是通过高压风机把醋烟抽出,通过冷凝器后变成醋酸从而吸收了醋烟。

三、硝化

目的是完成乌洛托品在 HAc、 Ac_2O 、AN 存在下与 NA 进行硝化反应以及硝化液的水解和冷却。

工艺过程如下。

把配制好的 NA-AN 溶液和 HA-HAc 溶液加入到硝化机中进行硝化。分两段硝化,共 7 台硝化机:1[#] 机中加入两种配料在 $40\sim48\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行硝化,然后流入 2[#] 机在 $40\sim48\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进一步硝化即成熟硝化(又称 2[#] 机为 I 段成熟机);然后流入 3[#] 机中,补加 Ac_2O 及上面的两种配好的料液在 $42\sim50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行 II 段硝化,接着流入 4[#] 机在 $42\sim50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进一步硝化即成熟硝化(又称 4[#] 机为 II 段成熟机),再流入 5[#] 机中在 $65\sim75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水解(加入水以降低酸质量分数),然后流入 6[#] 机在 $95\sim105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热解(加高温),接着流入 7[#] 机中降温到 $60\sim80\text{ }^{\circ}\text{C}$,最后流入接收过滤槽得粗制奥克托金。

其中,1[#]、2[#] 机组成 I 段硝化;3[#]、4[#] 机组成 II 段硝化;5[#] 机为水解;6[#] 机为热解;7[#] 机为冷却。

过滤为真空过滤。滤饼为粗制奥克托金,用小桶装上,再用平车人工送到精制(转晶)工房;而滤液则为废酸,用浸液泵将其打到废酸处理工房。

投料比为 $w(\text{HA}):w(\text{HAc}):w(\text{Ac}_2\text{O}):w(\text{NA}):w(\text{AN})=1:(9.3\sim10):(8\sim10):(2.3\sim2.5):(2.3\sim2.5)$ 。

连续一步两段法硝化的工艺流程如图 3-5 所示。

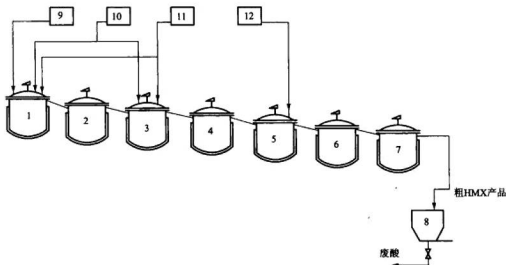


图 3-5 连续一步两段法硝解工艺流程图

- 1—一段硝化机；2—一段成熟机；3—二段硝化机；4—二段成熟机；
5、6—热解机；7—冷却机；8—过滤器；9—乌洛托品—醋酸高位槽；
10—硝酸—硝酸高位槽；11—肼肼高位槽；12—水高位槽

四、过滤

目的是将水解后的硝化液经过滤、水洗得粗制奥克托金；将废酸送往废酸处理工房外的沉淀槽。

工艺过程如下。

由7[#]机放料到过滤槽，进行驱酸（用抽真空驱酸），驱酸时间 ≥ 40 min。驱酸后加热水浸泡5 min左右，控制药比为1: (2~3)，水洗时间 ≤ 1.5 h，水洗两次，热水温度50~60℃。用人工搅拌均匀，打开抽水阀门抽水，将水抽入废水接收槽留做水解用。同上，再用热水洗一次（水温50~60℃），废水抽入废水接收槽内，多余废水可排入下水道。进行两次水洗过滤后，采样分析粗品的水分、酸值、熔点，均合格后出料，将药装入小铝桶，用平车送转晶工房。

五、精制（转晶）

目的是用配制好的丙酮、乙酸乙酯、水三元组分混合溶剂将 α -型粗制HMX在溶剂中重新结晶转成 β -型产品，同时除去副产物。料比（质量比）为干粗品奥克托金：混合溶剂=1: (6~12)。

工艺过程如下。

1. 转晶

按计算好的数量，将粗品奥克托金和混合溶剂先后加入转晶机内，再升温到40~45℃开

始搅拌转晶,当转晶 50 min 后取样分析,若已转晶,再继续保温 30 min 后降温,降到 35℃ 以下停止搅拌,静置 10 min,用临时管将母液抽到母液真空接受槽。母液抽完后加水,关闭加料口,开动搅拌升温进行赶溶剂。当机内达 92℃ 后,继续煮 10 min。溶剂赶完后,降温至 40~50℃。通知过滤岗位准备放料,放完料后,停止搅拌,用水将机内冲洗干净,冲洗水流入过滤器内,关闭放料阀并清理,准备下次投料。

2. 过滤

转晶岗位把料放到抽滤槽后,将产品扒平,水洗一次进行抽滤 60~120 min。抽滤完后取样分析水分,合格后装入小桶出料送到集聚槽中,并加入药重 2~3 倍的水,用压空搅拌,然后开蒸汽进行喷射,当喷射 5~10 次后,根据集聚槽液面情况进行过筛,不能通过 12 目/英寸^①的产品重新投入集聚槽进行喷射。通过筛的粒子药装入小桶送干燥工房。

3. 母液蒸馏

目的是将转晶岗位的母液蒸馏,回收其溶剂以供循环使用。转晶岗位来的母液送接受槽,然后通过流量计加入蒸馏器中,当机内物料上升至下层搅拌翅中间时,开动搅拌、升温,蒸馏温度在 60~70℃ 时连续加母液,加入量根据冷凝器出料量定。当温度达 70℃,物料达最高液位即可停止加母液,继续蒸馏 5~10 min,降温到 50℃ 以下,取残液分析其溶剂质量分数,合格后放料到废药过滤器过滤出废药,一次废药再进行第一次转晶,抽干后作工业品。

六、干燥包装

目的是将精制的奥克托金湿产品进行真空加热,干燥到水分合格,包装入库。

工艺过程如下。

将湿药装入盘中扒平放在柜中每层上,进行抽真空保持柜中真空度 ≥ 450 mmHg,用 90~95℃ 加热水间接加热升温干燥,每 2 h 放一次水,6 h 后发现玻璃板上无水珠时关闭柜中真空阀,打开冷凝水阀破坏真空,分别在柜的上、中、下层取样分析,合格后放掉热水,自然降温到 50℃ 以下,再通入水降温到 35℃ 以下方可出料,最后过筛包装。

3.6 其他硝基胺类炸药简介

一、硝基胍

硝基胍(NQ)的结构式有两种:Ⅰ式为硝胺,Ⅱ式为硝亚胺,一般认为在固体状态下是硝亚胺结构,而在溶液中则存在着两种互变异构体之间的平衡。硝基胍分子式 $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$,相对分子质量 104.07,氧平衡 -30.75%。

^① 1 英寸 = 2.54 cm。



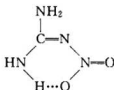
(I)



(II)

1. 性质

硝基胍是白色结晶,有 α 及 β 两种晶型, α 型是常用的。用硫酸作用于硝酸胍,在水中结晶得 α 型,它是一种长的针状晶体。硝化硫酸胍和硫酸铵的混合物得 β 型,它是一种薄而长的片状晶体。硝基胍不吸湿,室温下不挥发,微溶于水,溶于热水、碱液、硫酸及硝酸。在一般有机溶剂中溶解度不大,微溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、苯、甲苯,溶于吡啶、二甲基亚砷和二甲基甲酰胺。密度 1.715 g/cm^3 ,熔点 232°C (分解),爆发点 275°C (5 s),密度 1.58 g/cm^3 时爆热 3.40 MJ/kg (气态水),密度 1.55 g/cm^3 时爆速 7650 m/s ,爆温约 2400 K ,威力 305 mL (铅铸扩张值),猛度 23.7 mm (铅柱压缩值)。硝基胍的机械感度极低,撞击感度及摩擦感度均为 0% 。硝基胍由于存在分子内氢键而具有下述分子结构:

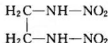


2. 用途

由于硝基胍爆温低,它与硝化甘油及硝化棉组成的三基火药,称为冷火药,对炮膛烧蚀小,可延长炮管使用寿命。20世纪80年代提出低易损性弹药后,钝感的硝基胍越来越为人青睐。德国研制了以硝基胍为主的低感熔铸炸药,美国也研制了硝基胍与乙二硝酸、硝酸铵等组成的钝感混合炸药。此外,硝基胍反应能力较强,是有机合成和炸药合成的重要中间体。

二、乙二硝酸

乙二硝酸又名N,N'-二硝基乙二胺(EDNA),分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$,相对分子质量 150.10,氧平衡 -31.98% 。结构式如下:



1. 性质

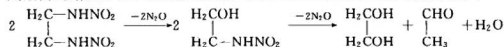
乙二硝酸是白色斜方晶体,在常温及潮湿空气中的吸湿量是 0.01% ,不挥发,溶于二噁烷、硝基苯、硝酸、乙醇、沸水,微溶于冷水,不溶于乙醚。晶体密度 1.71 g/cm^3 ,纯品熔点 177.3°C ,爆发点 189°C (5 s,分解),爆热 5.34 MJ/kg ,爆速 7750 m/s (密度 1.62 g/cm^3),

爆容 908 L/kg, 威力 354 mL (铅铸扩张值), 猛度 28 mm (铅柱压缩值)。乙二硝胺的机械感度相当低, 撞击感度 8%, 摩擦感度 0%。100 °C 第一个 48 h 失重 0.2%, 第二个 48 h 失重 0.3%, 100 h 内不爆炸。

乙二硝胺是二价酸, 可以和一系列金属或铵离子形成中性盐, 如钠盐、钾盐、铵盐、铁盐、铜盐、铅盐和银盐等。这类金属盐尤其是铅盐、银盐等重金属盐, 对撞击十分敏感。

在潮湿状况下, 乙二硝胺对铜、黄铜、镉、镍、锌等有强烈腐蚀作用, 对铝有轻微腐蚀, 不腐蚀不锈钢。

在热稀硫酸作用下, 乙二硝胺分解生成 N_2O 、 CH_3CHO 和乙二醇。反应式如下:

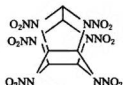


2. 用途

乙二硝胺的爆炸威力接近太安, 而其机械感度又较低, 具有作为炸药的某些特点。它可与一些较廉价的氧化剂如高氯酸铵盐(钾盐、钠盐)制得能量水平很高的一系列混合炸药, 也可与梯恩梯组成熔铸炸药, 用于填装火箭弹、手榴弹、枪榴弹及其他炮弹。55/45 乙二硝胺/梯恩梯的熔铸体密度 1.62 g/cm³, 爆速 7 340 m/s。

三、六硝基六氮杂异伍兹烷

六硝基六氮杂异伍兹烷是一个由两个五元环及一个六元环组成的笼形硝胺, 六个桥氮原子上各带有一个硝基, 它的学名是 2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂四环[5.5.0.0.0.5.9]十二烷, 代号为 HNIW。其分子式为 $C_6H_6N_{12}O_{12}$, 相对分子质量为 438.28, 元素组成为 C 16.44%, H 1.36%, N 38.35%, 氧平衡 -10.95% (HMX 为 -21.60%)。六硝基六氮杂异伍兹烷的结构式如下:

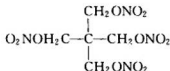


HNIW 是白色结晶, 易溶于丙酮、乙酸乙酯, 不溶于脂肪烃、氯代烃及水。HNIW 是多晶型物, 常温常压下已发现有四种晶型(α 、 β 、 γ 及 ϵ), 其中 ϵ -晶型的结晶密度可达 2.04~2.05 g/cm³, 爆速可达 9 500~9 600 m/s, 爆压可达 42~43 GPa, 爆热 6.23 MJ/kg, 标准生成焓约 900 kJ/kg (HMX 为 250 kJ/kg)。由 DSC 法(升温速度 10 °C/min, 氮气氛)测得的 HNIW 的热分解峰温为 244~250 °C。HNIW 的撞击感度 15~20 cm(h_{50}), 摩擦感度 100%, 静电火花感度 0.68 J, 爆发点(5 s) 283.9 °C。

第4章 硝酸酯炸药生产技术

硝酸酯炸药的典型代表是太安炸药,本章将重点介绍太安的性质和生产工艺技术。

太安是季戊四醇的四硝酸酯,化学式为 $C(CH_2ONO_2)_4$, 化学名为季戊四醇四硝酸酯,也叫硝化季戊四醇,英文代号 PETN(即 Pentaerythrite tetranitrate 的缩写,意为季戊四醇四硝酸酯,有人又称其为喷特儿),结构式为:



4.1 太安的性质及用途

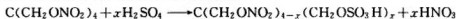
4.1.1 太安的性质

一、物理性质

太安是白色结晶,有两种晶型, α -型稳定, β -型不稳定,熔融态冷却时, β -型自动转成 α -型。熔点为 141.3°C , 密度为 1.77 g/cm^3 , 不吸湿,几乎不溶于水,在乙醇、乙醚、苯等中溶解度都不大,但易溶于有机酮、醋酸甲酯等,其中丙酮是太安的最好溶剂。太安在 NA 中的溶解度随 NA 质量分数的增大而增大。太安可与芳香族硝基化合物、硝酸酯类等形成最低共熔物,依此性质可在 100°C 以下熔化它进行装弹。太安的比热为 $1.675\text{ J/(g}\cdot\text{K)}$, 燃烧热为 $8\,265.1\text{ kJ/kg}$, 熔化热为 $96.3\sim 100.5\text{ kJ/mol}$ 。

二、化学性质

太安是一种有机酯,它与硫酸可形成混合酯:



在 $FeCl_2$ 溶液中煮沸太安时,很快分解,放出一定量的氧化氮,太安可被 Na_2S 分解,但远不如其他硝酸酯那么容易,在工厂或实验室中销毁少量太安时可采用此法。太安的热安定性虽比其他类炸药(如 TNT、RDX 等)的差,但却是硝酸酯类最好的。实验测得常温保存 12 年不变质, 60°C 下两个月失重 0.3% , 一年失重 3.3% , $140\sim 145^\circ\text{C}$ 开始有微量 NO_2 , 175°C 就

冒 NO_2 , 190 °C 分解激烈, 202~205 °C 发生爆炸。

三、毒性

太安的毒性比硝化甘油(NG)的要低, 且蒸气压极低, 溶解度很小, 故不致因吸入蒸气而发生中毒, 即使吸入少量太安尘粒, 也不会发生有害影响。太安在医药上作为长效冠状动脉扩张药, 用于治疗心绞痛、心肌梗塞等, 这一点它与 NG(硝化甘油)性质相似。

四、爆炸性质

太安的爆炸性能相当好, 其威力比黑索金的还要大, 但其感度、安定性又比黑索金差, 所以目前有被黑索金取代的趋势。太安的一些爆炸参数如下。

- (1) 爆速: $D=8\ 300\ \text{m/s}$ ($\rho=1.70\ \text{g/cm}^3$) 且装填密度增加, 其爆速也增大;
- (2) 威力: 铅块扩张值 500 mL (而黑索金为 475 mL);
- (3) 猛度: 铅柱压缩值 14~16 mm;
- (4) 爆热: 6 406.1 kJ/kg;
- (5) 爆温: 4 230 °C;
- (6) 感度: 5 s 延滞期下的爆发点为 225 °C; 10 kg 落锤, 25 cm 落高, 爆炸百分数 100%; 摆角 90°, 表压 50 atm, 药量 0.2 g, 爆炸百分数 92%~96%。

4.1.2 太安的用途及其质量要求

一、太安的用途

单质的白品太安因其感度高而不宜单独装弹, 但可利用它的这一性质来装填雷管、导爆索及引信的传爆药柱。经钝化处理后的红品太安可单独用来装填杀伤弹、杀伤爆破弹、杀伤曳光弹等。还可用来与其他炸药或组分混合制成混合炸药, 如它与特殊处理的矿物油可制成塑性炸药, 在 -15 °C 以上就可成型, 军用的喷特里特就是太安与 TNT 以不同比例混合而成用来装填破甲弹和爆破药包。当然, 必要时白品太安可用作医药。虽然其威力比黑索金大, 但其各项综合指标性能不及黑索金, 大有被黑索金取代之势, 目前主要用于装填雷管、传爆药柱等。

二、对太安的质量要求

为满足安全使用, 对太安应有一定的质量要求, 一般最常控制的指标为熔点、氮质量分数、丙酮不溶物、酸度及粒度。

熔点反映出太安的纯度, 一般要求大于 140 °C, 熔点越低, 说明太安含杂越多。

氮质量分数则表示季戊四醇硝化的完全程度, 一般要求大于 17.5%, 否则硝化不完全, 纯

度不高。丙酮不溶物也是反映含杂(包括机械杂质质量分数)多少的参数,产品中应控制其量小于0.1%。产品中要求酸、碱质量分数应尽可能少,不大于0.003%,因为残酸或残碱的存在都会影响太安的性质。至于太安的粒度根据需要来要求,我国基本不做要求,而美国要求无留在40[#]标准筛上的颗粒。

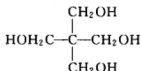
4.2 直接酯化法生产太安工艺

无论是在工业上或实验室都是通过直接硝化季戊四醇制造太安的。生产工艺上有间断法和连续法之分,硝化剂也有浓NA和硝硫混酸法。然而从生产控制及质量保证等诸方面考虑,连续法应优于间断法,浓硝酸优于硝硫混酸做硝化剂。所以这里重点讨论以浓NA做硝化剂的连续生产太安工艺。

4.2.1 原材料及其性质

一、季戊四醇

化学式为 $C(CH_2OH)_4$,代号为PE(即季戊四醇 Pentaerythrite 的缩写),结构式为:



为白色粒状结晶,无气味,有甜味,易溶于水,微溶于醇,几乎不溶于大多数有机溶剂如苯、醚等,密度为 1.396 g/cm^3 ,熔点为 $261\sim 262\text{ }^\circ\text{C}$ 。工业季戊四醇含有多种杂质,主要杂质是一缩二季戊四醇(简称二季戊四醇),同时含有少量的二缩三季戊四醇及三缩四季戊四醇,所以工业季戊四醇的熔点比 $261\text{ }^\circ\text{C}$ 低,一般要求其熔点在 $240\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。PE最重要的特性是可与酸进行酯化反应,太安的生产就是利用这一性质。生产用季戊四醇质量标准见表4-1。

表4-1 季戊四醇质量标准

指标名称	规格
外观	白色或微黄色的粉状结晶,无肉眼可见的机械杂质
熔点/ $^\circ\text{C}$	>245
水分及挥发分/%	≤ 0.20
水不溶物/%	≤ 0.10
灰分/%	≤ 0.10

续表

指标名称	规格
酸度/%	≤ 0.20
糖类/%	≤ 0.05
纯度/%	≥ 95.0

二、硝酸

硝酸的性质前已述及,这里是利用酯化反应来生产太安的。

三、丙酮

制造太安的反应物不用丙酮,丙酮主要用来进行粗太安的精制,是太安的良好溶剂,用来进行重结晶,以除去太安中的杂质。常态下丙酮为无色易挥发和易燃液体,有微香气味,相对密度 0.789 8(20/4℃),熔点 -94.6℃,沸点 56.5℃,闪点为 -20℃。能与水、甲醇、乙醇、乙醚等混溶,本身是一种良好的有机溶剂,太安生产中就是应用这一性质。丙酮蒸气与空气混合物的爆炸极限为 2.55%~12.8%(体积),化学性质较活泼,能起卤代、加成、缩合等反应。丙酮质量标准见表 4-2。

表 4-2 丙酮质量标准

指标名称	规格	
	一级品	二级品
外观	透明液体	透明液体
色泽(铂-钴)	5	5
蒸馏水中溶解性	无乳光	无乳光
相对密度 d_4^{20}	0.791~0.793	0.791~0.793
馏程范围/℃	55.5~56.5	55.5~57.5
不挥发物质量分数/%	≤ 0.0025	≤ 0.0050
酸度(以 CH_3COOH 计)/%	≤ 0.003	≤ 0.01
水分试验	符合标准	符合标准
高锰酸钾试验/min	60	30
丙酮质量分数/%	≥ 99.0	≥ 98.0

四、碳酸钠

又名纯碱或苏打,水溶液呈碱性,太安生产中利用此性质作除酸剂用。纯的无水 Na_2CO_3

为白色粉末,相对密度 2.532,熔点 851 ℃,易溶于水。生产用碳酸钠质量标准见表 4-3。

表 4-3 碳酸钠质量标准

指标名称	规格	
	一级品	二级品
外观	白色结晶粉末	白色结晶粉末
总碱量(换算为碳酸钠)/%	≥98.5	≥98
氯化钠质量分数/%	≤1.0	≤1.2
铁质量分数(换算为 Fe_2O_3)/%	≤0.010	≤0.020
水不溶物质量分数/%	≤0.15	≤0.20
硫酸钠质量分数(H_2SO_4)/%	≤0.08	≤0.10
灼烧失重/%	≤0.5	≤0.7

五、钝化用硬脂酸、地蜡及油溶黄(苏丹-I)

硬脂酸质量标准见表 4-4,地蜡质量标准见表 4-5,油溶黄(苏丹-I)质量标准见表 4-6。

表 4-4 硬脂酸质量标准

指标名称	技术指标	
	一级品	二级品
外观	洁白带光泽晶体	
碘值	≤2	≤4
皂化值/($\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$)	206~211	205~220
酸值/($\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$)	205~210	203~218
凝固点/℃	54~57	>54
水分/%	≤0.02	≤0.02
灰分/%	≤0.03	≤0.03
无机酸/%	≤0.001	≤0.001

表 4-5 提纯地蜡质量标准

指标名称	规格	
	80 号	75 号
滴点/℃	≥80	≥75
针入度(25 ℃, 100 g)/(10 ⁻¹ mm)	≤16	≤18

续表

指标名称	规格	
	80号	75号
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	≤0.28	≤0.28
水溶性酸及碱	无	无
水分	无	无
灰分/%	≤0.03	≤0.03
机械杂质/%	≤0.1	≤0.1
1:20的汽油溶液中颜色玻璃号数	≤5.5	≤5.5

表4-6 油溶黄(苏丹-I)质量标准

指标名称	规格
熔点/℃	129~134(2℃间隔)
灼烧残渣/%	≤0.6
干燥后失重/%	≤4.0
乙醇溶解试验	合格
均一性	合格

4.2.2 制造原理

工业上生产太安的反应原理就是利用季戊四醇与浓 HNO_3 进行的酯化反应来完成的,反应式为:



由于硝酸既能进行酯化(又叫硝化)反应,又能进行氧化反应,并且在高浓度下酯化占优势,而低浓度时氧化占优势,所以应控制反应硝酸为高浓度。

如果所用的季戊四醇质量很好,硝化结束后将废酸稀释至硝酸质量分数为30%左右,使产品充分结晶沉淀下来;如果所用的季戊四醇质量较好,硝化结束后将废酸稀释至硝酸质量分数为50%~60%,使产品较充分沉淀;如果所用的季戊四醇质量差,硝化结束后不需稀释,就直接过滤。废酸浓度越高,对杂质和太安溶解力越大。稀释后的硝酸质量分数越低,溶解的物质就越少,粗产品得率就越高,废酸也易处理。

4.2.3 工艺过程及工艺条件

直接连续法生产太安的工艺流程如图 4-1 示,现分别叙述如下。

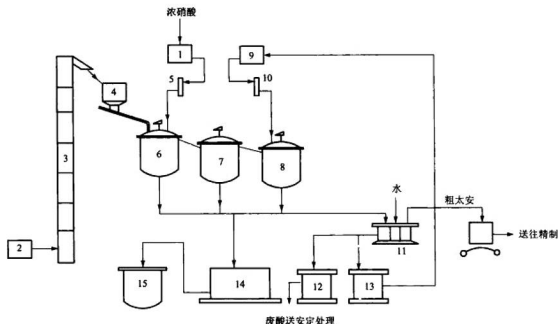


图 4-1 硝酸法连续硝化季戊四醇工艺流程图

- 1—浓硝酸高位槽;2—季戊四醇储桶;3—提升机;4—加料器;5—浓硝酸流量计;
6—硝化机;7—成熟机;8—稀释机;9—酸水高位槽;10—酸水流量计;
11、15—过滤器;12—度酸接收槽;13—酸水接收槽;14—安全槽

一、硝化

硝化工序由三台釜式反应器串联。把季戊四醇用提升器吊到二楼,通过漏斗进入螺旋加料器,再由该加料器将季戊四醇加入到6#机中(又称主硝化机),同时加入浓硝酸进行硝化反应,由于该反应是放热的,反应器中要保持低温,则机内通冷冻盐水经机内蛇管冷却,同时机外有夹套冷却水冷却,硝化后混合液由6#机溢流到7#机(又叫成熟机)进一步硝化,不加任何物料,成熟反应后的混合液溢流到8#机(又叫稀释机)进行加水稀释,使太安充分沉淀析出,稀释后从机底部排料口排到过滤槽过滤(过滤为间歇操作),抽真空过滤,滤液废酸送去处理,滤后的粗太安装桶送去精制工房。6#、7#、8#机上均有排烟管排出硝烟去吸收工序以回收稀

硝酸。

太安生产不仅与酯化系数有关,而且还与酯化温度、硝酸质量分数、硝酸中氧化氮的质量分数、季戊四醇的质量、投料量、酯化机中的停留时间等参数有关。

1. 硝酸质量分数

生产实践证明硝酸对太安的得率和产品质量影响很大,在酯化系数不变的情况下,改变硝酸质量分数,太安得率和熔点都有不同的变化,有人曾做过如下实验,其结果见表4-7。

表4-7 HNO_3 质量分数对太安得率和熔点的影响

序号	酯化系数	HNO_3 质量分数/%	太安得率/%	太安熔点/℃
1	7.41	97.7	95.7	130~137.5
2	7.41	93.6	93.1	128~138
3	7.41	91.9	86.2	127~137.5
4	7.41	81.7	分解	

由表4-7可知, HNO_3 质量分数越高,越有利于提高酯化得率和产品质量,当硝酸质量分数低到一定值时(低于80%),则因发生剧烈的氧化和分解而得不到产品。所以工业上一般使用98%或更浓的 HNO_3 。

2. 酯化温度

在浓硝酸直接酯化季戊四醇的生产过程中,存在着酯化与氧化的竞争反应,温度对二者的影响程度不同,所以也影响着太安的得率,其实验数据见表4-8。由表4-8看出,当温度为 $-1\text{℃}\sim+1\text{℃}$ 时得率最高,质量也最好,但在此条件下进行工业生产,其冷冻费用太高。当季戊四醇质量好(mp在 250℃),硝化温度也可选高一点。经比较,选用 $19\sim 20\text{℃}$ 的酯化温度是合理的,它既可得到高质量的产品,冷冻费用还不高, HNO_3 氧化损失少,氧化副反应速度也可降低。

表4-8 酯化温度对太安得率及熔点的影响

序号	酯化温度/℃	太安得率/%	太安熔点/℃
1	$-10\sim+7$	71.6	119~137.2
2	$-1\sim+1$	98.3	126.5~138.5
3	12~15	96.1	126.5~138.5
4	28~31	95.7	126~138.5
注: $w(\text{NA})=97\%$,季戊四醇熔点 $225\sim 245\text{℃}$,料比5。			

3. 酯化系数

又称投料比即 $w(\text{NA}):w(\text{PE})$,同一质量分数硝酸,料比越大,则越有利于酯化。一般

采用较低质量分数硝酸、高料比,可获得与采用较高质量分数硝酸、低料比相近或相同的反应结果,然而生产上宁可采用后者而不愿用前者,因为高料比不仅硝酸用量大,而且废酸处理量也大,氧化副反应也大,酯化状态不理想,所以生产上一般采用 98% 的浓硝酸,酯化系数为 5~6 ($w(\text{NA}):w(\text{PE})=(5\sim6):1$)。

4. HNO_3 中氧化氮质量分数

太安生产中,氧化氮的存在不仅会增加酯化过程中的副反应,而且更重要的是易与季戊四醇反应生成 HNO_3 及 HNO_2 的混合酯:



这种混合酯热安定性很差,严重影响太安成品质量。因此在生产中必须严格控制氧化氮的质量分数。此外,氧化氮的质量分数大硝烟吸收负担重,所以一般控制在 0.3% 以下为宜。

5. 一缩二季戊四醇质量分数

实验测得,一缩二季戊四醇质量分数增加,不仅使太安的产率降低,而且太安熔点也下降。所以生产中一般要求季戊四醇中一缩二季戊四醇的质量分数控制在 2%~5%。

二、精制

酯化过程中因原料纯度及副反应影响,以及粗品洗涤后仍含有残酸,所以应当采用精制工序将杂质及残酸去除到规定值以下。太安的精制工艺流程如图 4-2 所示。

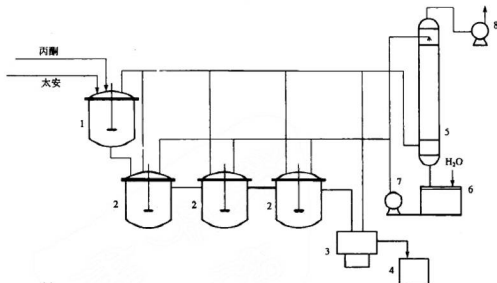


图 4-2 太安连续精制流程图

1—溶解机;2—结晶机;3—过滤器;4—太安包装机;5—丙酮气体吸收塔;

6—稀丙酮槽;7—稀丙酮泵;8—排风机

精制工房共有三台连续釜串联。由硝化工房过滤洗涤后的粗太安经小桶加入到1[#]机(叫溶解机),再向其中加入丙酮溶解,同时加入少量 Na_2CO_3 溶液以除去残酸,进行搅拌溶解除酸,合格后用压缩空气将混合液压入2[#]机(叫结晶机),再向结晶机中加入冷水稀释丙酮,进行搅拌结晶,合格后由压缩空气压入到3[#]机(叫钝感机),向其中加入配制好的钝感剂进行钝化处理(基本上与黑索金的钝化处理相似,若是生产白品太安,则无须进行3[#]机),合格后从该机放料到洗涤过滤槽,过滤后的滤液送去丙酮回收,再用水洗涤数次(一般为三次),把太安手工装小桶送去干燥工房。

太安的精制实质上是太安在丙酮中的重结晶过程。其目的是使太安结晶从母液中重新析出,而一部分杂质仍留在母液中处于不饱和状态,通过过滤除去。其重结晶过程原理在黑索金一章中已介绍,下面讨论精制工艺条件的选择。

1. 丙酮质量分数

采用丙酮为溶剂,具有溶解度大、毒性小、价格便宜、容易回收等优点,另外太安中的杂质溶于丙酮中不呈现饱和状态,结晶时不与太安一起析出,可残留在丙酮中除去。精制目的首先是要将太安及其杂质全部溶解,而它们在丙酮中的溶解度随丙酮质量分数的提高而增大,所以采用的原料丙酮应当是质量分数相当高的丙酮,一般其质量分数不小于96%。当丙酮充分溶解后,让其重结晶,此时应使丙酮中的太安处于过饱和状态,依溶解度规律,应当稀释丙酮使太安重新结晶出来,若不稀释,丙酮较浓,太安达不到过饱和态,不能结晶;反之,若稀释得太低,太安饱和度太大,太安结晶不完整,也是不利的。实践证明,稀释后丙酮质量分数应为50%左右。

2. 搅拌

溶解太安时,适当的搅拌有利于溶解及传热。结晶时也需要适当的搅拌,搅拌太慢时结晶生长较慢,当晶体长到一定程度之后就会在某个面上畸形生长,从而影响产品质量;搅拌太快时,液体在釜内易出现打旋现象,会使已生成的晶核破碎,而且也易使杂质再包入晶体中,也会影响产品质量。所以生产上一般控制搅拌转速在30~50 r/min为宜。

3. 温度

太安在丙酮中的溶解度随温度的升高而增大,所以在溶解太安时,适当提高温度对溶解是有利的,但温度太高(高于60℃),热耗会增加,另一方面温度接近丙酮沸点(56℃)时,必然使丙酮挥发量增加,增加丙酮回收负担,同时也会影响到丙酮浓度及太安在丙酮中的过饱和度。但温度太低又会降低太安在丙酮中的溶解度而影响太安的溶解。所以生产上一般控制溶解温度为55~59℃。太安结晶时,对温度的要求恰好与溶解相反,当然也不能过高和过低,一般控制结晶机温度为一降温过程,终了时降至20℃以下。当然冷却速度(降温速度)对结晶也是有重要影响的,降温太慢会难于形成过饱和态而影响结晶,降温太快会使体系急速达到太高的过饱和态,晶体生长存在缺陷,所以要有适当的降温速度,生产上一般控制在每5 min降低1℃。依这个降温速度和溶解温度及结晶终温控制结晶时间为2 h左右。若采用96%的丙酮

及 55~95 ℃ 的溶解温度,控制溶解时间为 20~30 min 即可。

4. 料比

即丙酮与太安投料质量比。一般地以太安能完全溶解为原则。若所用丙酮浓度偏低,则料比应大一些;若所用丙酮浓度高,则料比应低一些。如果可能的话,应当选择高丙酮浓度、低料比,否则回收丙酮负担就重。生产上在用 96% 丙酮时,料比 $w(\text{丙酮}):w(\text{PETN})=(1\sim2):1$ 。

5. 除酸剂的选择

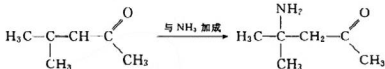
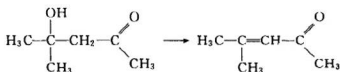
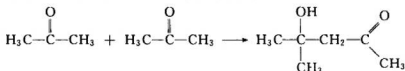
一般地,仅仅除酸的话,可供选择的除酸剂可以是 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 等,但从生产上及物系性质综合考虑,不宜采用碳酸的铵盐(即 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 NH_4HCO_3),原因如下。

(1) 若用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 NH_4HCO_3 , 体系中会发生如下反应:



以上气体与丙酮蒸气一同进入冷凝器,冷凝后又生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 此物长期积累会堵塞管道,影响排风。

(2) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 分解出的 NH_3 还可与溶剂丙酮反应:



4-氨基-4-甲基戊酮-2(黄色)

该黄色物质残留在太安中,影响太安的质量及外观。所以生产上一般要选用 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 作为除酸剂。

三、干燥

结晶工序经过滤洗涤后的太安为精制的湿太安,应当进行干燥操作以除去其中的水分至合格。太安的干燥也是采用真空柜式干燥或热风干燥,其具体的操作方法及工艺条件确定与黑紫金的干燥相似,在此不再重述。其基本指导思想是温度不宜过高,要采用真空干燥,且长

时间干燥方能除去水分至合格。生产上一般采用的操作条件是:

温度(柜内) 白品 65~75 ℃, 红品 65~70 ℃;

(热水) 白品 70~80 ℃, 红品 68~75 ℃;

柜内真空度 33.76 mmHg 以上;

时间 白品 5~8 h, 红品 7~8 h。

四、溶剂回收

目的是将稀丙酮溶液中的杂质(硝化物)除去后再浓缩成浓丙酮溶液循环利用,以节约生产成本。回收的原理是精馏原理,利用丙酮与水的沸点差异(或挥发度差异)通过精馏使两者加以分离。

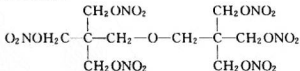
从精制工序压来的母液(稀丙酮)送至丙酮稀释槽,加水稀释除去残渣(主要是溶解的硝化物及一些其他杂质),经过滤将稀丙酮液用真空泵抽至稀丙酮接收槽,再用压缩空气压至高位槽流至预热器,预热后送入精馏塔的上部,塔底通加热蒸汽间接加热,双方进行热交换后,丙酮汽化由塔顶移出进入冷凝器冷凝后再冷却,一部分作回流,另一部分送回收丙酮贮槽供精制循环使用,而塔底排出的水可循环也可排放。

工艺条件:稀丙酮浓度 20~35 g/100 mL;加料速度 6~16 L/min;预热温度 60~73 ℃ (正常在 70 ℃ 左右);塔顶温度 50~59 ℃ (正常 52~56 ℃);塔釜温度 95~107 ℃ (正常在 100~104 ℃);回收丙酮质量:浓度 94% 以上;相对密度 0.79~0.8;颜色无色或微黄色透明液体。

4.3 季戊四醇其他硝酸酯

一、二季戊四醇六硝酸酯

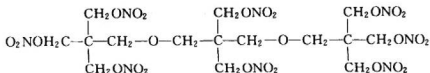
代号为 DPEHN, 结构式为:



白色晶体,密度为 1.63 g/cm³,熔点(稳定型)为 72.5 ℃。它的爆炸性能比太安差,安定性也比太安差,机械感度比太安高,因此可用它作为点火药或击发药的组分。太安中若含有少量的 DPEHN 可以改善太安的结晶外形和流散性,但不得超过 5%。

二、三季戊四醇八硝酸酯

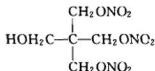
代号 TPEON, 结构式为:



白色晶体,稳定型晶体密度 1.58 g/cm^3 ,熔点 83°C 左右,不溶于水,极易溶于热苯与丙酮中。由于其熔点低,可作为硝酸铵或太安的包覆剂或作为硝化纤维素的增塑剂。

三、季戊四醇三硝酸酯

代号 Petrin,结构式为:



白色固体,熔点为 $26\sim 28^\circ\text{C}$,密度为 1.544 g/cm^3 ,撞击感度比太安低,爆热 5041.1 kJ/kg ,可用作炸药、推进剂或点火药中的低熔点组分。

总之,季戊四醇的硝酸酯种类很多,其中绝大多数具有爆炸性,它们的各种性质也有差异,但爆炸性能都不如太安。它们可以在某些性质方面进行互补,作为炸药中的某些添加剂。

4.4 太安生产的安全与防护

4.4.1 硝化工序

- (1) 工作中穿戴好劳保护具,不得随意脱离工作岗位。
- (2) 管线的法兰、考克、截止阀保护罩应齐全、完好。
- (3) 酸烧伤时,用备用的 $1\%\sim 3\%$ 的碳酸钠溶液或大量水冲洗,溅入眼内需用水缓缓冲洗。
- (4) 开车投料前做好安全放料自动连锁系统试验,检查三机搅拌运行情况。
- (5) 硝化液浓度较低需停车缓慢补加硝酸,控制好硝化机温度,正常后开车投料,出现异常立即放料处理。
- (6) 岗位配备面罩式防毒面具、耐酸手套、护眼镜、耐酸雨衣等必备劳保护具,要定期检查,保证有效好用,位置固定。
- (7) 管线、设备焊接作业前必须销毁处理,经技安人员检查合格后方可动火焊接作业。
- (8) 粗制太安存放时间不得超过 24 h 。

(9) 工房内氧化氮气体(换算成二氧化氮) $\leq 5 \text{ mg/m}^3$ 。

4.4.2 精制工序

(1) 工作中穿戴好劳保护具,禁止穿戴化纤衣物、禁止携带和使用手机等电信器材。

(2) 室内丙酮质量浓度不能超过 400 mg/m^3 ,结晶机放料时打开排风机。

(3) 拆卸带药螺丝时应先用丙酮擦洗,蒸汽处理。拆卸中边冲水边拆卸或在水中进行拆卸。

(4) 投料操作中严禁抖动加料斗,允许使用木棒疏通,严禁碰撞摩擦,开启溶解加料盖时,先用水浇,然后再开启。

(5) 落地药必须过筛去除杂质,用水洗涤后投料。

(6) 压料管堵塞时应使用木、竹制品边冲水边清理或使用蒸汽、丙酮溶剂清洗,严禁使用金属器材清理。

4.4.3 丙酮回收工序

(1) 工作中穿戴好劳保护具,禁止穿戴化纤衣物、禁止携带和使用手机等电信器材。

(2) 母液必须沉淀时间不少于 8 h,进行蒸馏作业,严禁蒸馏当班母液,保持母液沉淀时间。

(3) 母液贮槽每槽允许最高收入量不得超过总存量的 85%,即不超过安全警戒线。

(4) 管线堵塞时应使用木、竹制品边冲水边清理或使用蒸汽、丙酮溶剂清洗,严禁使用金属器具清理。

(5) 拆卸带药螺丝时应先用丙酮擦洗,蒸汽处理,拆卸中边冲水边拆卸或在水中进行拆卸。

4.4.4 钝化工序

(1) 工作中穿戴好劳保护具,禁止穿戴化纤衣物、禁止携带和使用手机等电信器材。

(2) 室内丙酮质量浓度不能超过 400 mg/m^3 ,结晶机放料时打开排风机。

(3) 拆卸带药螺丝时应先用丙酮擦洗,蒸汽处理,拆卸中边冲水边拆卸或在水中进行拆卸。

(4) 投料操作中严禁抖动加料斗,允许用木棒疏通,严禁碰撞摩擦。

(5) 压料管堵塞时应使用木、竹制品边冲水边清理或使用蒸汽、丙酮溶剂清洗,严禁使用金属器具清理。

4.4.5 干燥工序

- (1) 出料时,室内湿度要达到 65% 以上。
- (2) 定期测定导静电装置及接地线是否正常好用。
- (3) 烘干作业时,送风温控气阀旁通正常情况下禁止开启。在出入料时,应轻拿轻放,严禁碰撞摩擦,禁止摩擦、晃动筛网。
- (4) 禁止穿戴化纤衣物、禁止穿戴带钉子鞋、禁止携带和使用手机等电信器材。
- (5) 工房内太安粉尘 $\leq 10 \text{ mg/m}^3$ 。
- (6) 工房内每班进行冲洗,防止粉尘积存。

4.4.6 包装工序

- (1) 出料时,室内湿度要达到 65% 以上。定期测定静电装置及接地线、接地电阻应符合安全要求。
- (2) 操作时要轻拿轻放,药袋运输过程中禁止在地面拖拽,避免摩擦和撞击。
- (3) 禁止穿戴化纤衣物、禁止穿戴带钉子鞋、禁止携带和使用手机等电信器材。

4.5 硝化甘油生产技术

硝化甘油是甘油和硝酸酯化作用的产物,它的学名为丙三醇三硝酸酯,其分子式为 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$ 。硝化甘油是一种广泛应用的爆炸物,由于它对撞击、摩擦和震动都十分敏感,所以不宜贮藏、长途运输和单独使用,一般都制成硝化甘油质量分数不同的胶质炸药或塑性火药,广泛用于军事和民用领域。

4.5.1 硝化甘油的性质

一、物理性质

纯硝化甘油在常温下是无色透明的油状液体,工业产品为淡黄色或褐色;黏度比水大,在 20°C 时为 $0.036 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,且黏度随温度的升高而降低;常温下硝化甘油的密度约为 1.6 g/cm^3 ,且随温度的升高而变小;在常温下挥发性很小,加热挥发速度加快,在 50°C 时开始出现显著挥发,在 60°C 时加热 1 h,挥发量为 $0.11 \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。硝化甘油可溶于甲醇、醋酸乙酯、甲苯等有机溶剂,同时它也是一些有机物的良好溶剂。硝化甘油能与低氮量的硝化纤维素(氮质量

分数为 11.8%~12.2%) 混溶并形成胶状的高聚合物溶塑体,用于制造双基发射药。

二、化学性质

硝化甘油与硫酸发生酯交换反应,生成甘油的硝、硫混合酯;加热时可被硝酸分解生成亚硝酸和甘油酸;加热时可被盐酸分解生成氯化亚硝酸(NOCl)使溶液呈深黄色,在加热条件下,硝化甘油可被含酒精的氢氧化钠溶液分解,生产中利用这一性质来除去容器中少量残存的硝化甘油。

三、爆炸性质

由于硝化甘油的特殊性,不同测定者提出的数据存在差异,以下一组数据比较具有代表性:

爆热 6 686 kJ/kg(水为液态),爆温 3 982 K,爆容 715 L/kg(水为气态),威力 600 mL(铅埭扩张值),猛度 13.0 mm(铜柱压缩值)。

硝化甘油的感度:硝化甘油最主要特性是机械感度高,容易发生爆炸分解。撞击感度 100%(2 kg, 15 cm),摩擦感度 100%(摩擦摆试验),热感度 220 °C(5 s),射击感度 150 m(步枪射击发生爆炸)。

四、生理和毒性

硝化甘油并不产生慢性中毒症状,它可用作扩张血管和降低血压药。对硝化甘油作用的敏感程度,在很大程度上因人而异,一般人员对硝化甘油的适应性在工作几天后就可以形成。硝化甘油中毒的主要症状为严重头疼,当偶然硝化甘油中毒时,观察到的症状有头疼、呕吐、皮肤发青、视觉错乱、四肢浮肿及瘫痪等,很少报道有致命的中毒。硝化甘油质量标准见表 4-9。

表 4-9 硝化甘油质量标准

序号	指标名称	指标
1	外观	无色或淡黄色透明液体
2	阿贝尔安定性试验/min	$\geq 15(75\text{ }^{\circ}\text{C})$
3	碱度(折为 Na_2CO_3)/%	≤ 0.005
4	酸度	按 GJB2012 中 4.5.2 条试验方法应合格
5	水分/%	≤ 0.5

硝化甘油是粉状硝化甘油炸药、爆胶及胶质炸药的重要组分,这几类炸药仍用于工程爆破或采矿爆破中。为了防止炸药在低温结冻,往往在硝化甘油中加入硝化乙二醇、硝化二乙二醇、四硝化二甘油或某些硝基芳烃以降低硝化甘油凝固点,制成耐冻硝化甘油炸药。

硝化甘油的主要用途是在火药领域。它与硝化纤维素制成双基发射药,与硝化纤维素和硝基胍制成三基火药,更是各类近、中、远程导弹用固体推进剂不可缺少的组分。

4.5.2 主要原材料及规格

硝化甘油生产用原材料有甘油、浓硝酸、浓硫酸和发烟硫酸、碳酸钠等。

一、甘油

无色、无臭、黏稠性的油状液体,因有甜味而得名。学名丙三醇,相对分子质量为 92,分子式为 $C_3H_5(OH)_3$ 。沸点 $224 \sim 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ (99%),密度 1.2628 g/cm^3 (99%),凝固点 $13.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (98.2%)。甘油有很强的吸水性,它能吸收达 40% 的水分,所以,放置在空气中会逐渐吸收空气中的水分而变稀。由于甘油分子间存在着氢键,可使分子缔合,所以甘油的黏度很大,几乎为水的 100 倍。甘油易溶于水和醇,但不溶于醚。

甘油是一种简单的有机醇,具有一般醇类的化学反应性能,如酯化、氧化、醚化等。由于甘油的分子结构中存在位置不同的三个羟基,所以,它可以生成各种衍生物,而一衍生物和二衍生物存在着两种异构物。生产硝化甘油用甘油的质量指标见表 4-10。

表 4-10 甘油质量指标

序号	指标名称	指标
1	色泽/mL	≤ 0.8
2	透明度	透明
3	气味(在沸水中加热 10 min)	无异味
4	相对密度(25/25 $^{\circ}\text{C}$)	≥ 1.2582
5	酸碱性/(mL)(滴定 50 g 甘油需 0.1 mol/L 盐酸或氢氧化钠溶液)	≤ 1.2
6	皂化值/(mg NaOH $\cdot\text{g}^{-1}$)	≤ 0.5
7	不挥发残渣/%	≤ 0.10
8	灰分/%	≤ 0.02
9	丙烯醛及其还原物(葡萄糖溶液所产生的“银胶”混浊度)	$\leq 50\text{ ppm}^{\text{①}}$
10	铁盐及蛋白质	无
11	氯化物(以 Cl 计)/%	≤ 0.0005

无论从什么原料来源制得的甘油,在符合上述指标的情况下,仍需对每批甘油进行小型硝

① $1\text{ ppm} = 10^{-6}$ 。

化试验,这是测定甘油质量最直接的办法。其试验条件应接近正常生产条件,在硝化试验中必须严格记录工艺条件和各种现象,如温度、硝化甘油和酸层的分离速度、相的接触面等。同时和大生产一样,在分离洗涤之后测定得率。只有小型硝化试验正常时方能用于生产。

二、浓硝酸

性质及质量标准见第2章。

三、浓硫酸及发烟硫酸

性质及质量标准见第2章。浓硝酸与发烟硫酸配置的无水混酸质量指标见表4-11。

表4-11 无水混酸质量指标

序号	指标名称	指 标
1	外观	无色至微黄色透明液体
2	硫酸质量分数/%	49~51
3	硝酸质量分数/%	49~51
4	氧化氮(以 N_2O_5 计)/%	≤ 0.6
5	水分/%	≤ 0.3
6	游离硫酸酐(以 SO_3 计)/%	≤ 3.0

四、碳酸钠

性质及质量标准见太安生产工艺4.2节。

4.5.3 生产工艺及操作

硝化甘油的生产由间断法不断地向前发展到连续法,大约经历了一百余年的时间,随着硝化反应动力学的深入研究,使硝化甘油生产跃出了原有容器式工艺的范畴,出现了管道式喷射硝化法。喷射硝化法硝化甘油的生产工艺过程简述如下。

将生产需要的混酸、甘油、碱液等原材料由原料工序准备好,分别用压空压送或靠位差自流到硝化工序的原料岗位、配酸岗位的各相应贮槽。在配酸工房,用混酸和硝化后产生的废酸配成合格的混酸,用压空送入硝化原料岗位的混酸贮槽备用。

用压空把混酸从贮槽中压出,经酸冷却器、酸过滤器进入硝化喷射器,以高速通过喷嘴来造成负压。从而把一定量的甘油(或混合甘油)与一定量的空气吸入,并使之充分混合,即刻进行酯化反应生成硝化甘油和废酸混合液。生产过程采用计算机远距离控制,手动或自动调节甘油流量、混酸的温度与流量、离心机入口温度及其他工艺参数。为使生产稳定、安全、可靠,

喷射过程中,吸入少量(5%~15%)空气,用以调节真空度,并能促进甘油与混酸的强乳化,充分酯化,减少局部过热,抑制副反应,且有利于硝化混合物输送过程的安全。

硝化混合物乳液通过输送管路、蛇管冷却器,经冷却盐水冷却后连续不断地进入离心机。由于废酸与硝化甘油密度不同,借助离心机离心力的作用使硝化甘油酯与废酸分离。

酸性硝化甘油由离心机轻液口排出,自流到冷水洗涤槽(预洗槽),再流入第一油水分离器。油水分离后,硝化甘油进入一塔,在空气喷射作用下使硝化甘油与温水在塔中充分乳化、洗涤。混合液从塔上部出口流入第二油水分离器。油水分离后,硝化甘油进入二塔,进行碱液洗涤。之后混合液从二塔上部出口自流到机械预混工序硝化甘油接收槽,待制预混药。

输送和洗涤硝化甘油过程中产生的废水经废水油水分离器,然后,通过各自的废水管道进入沉淀工房的废水大油水分离器,经沉淀分离后,废水排入室外污水沟中;分离出的硝化甘油,可回收的送回硝化工序洗涤,不可回收的拌上木粉将之烧毁。

废酸从离心机重液口流出,靠位差流入旋液分离器,进行二次分离。二次分离出的硝化甘油,经冷水初洗后送到预洗槽中。经二次分离的废酸流入稀释槽中,一部分直接流入配酸槽中用于配制混酸;一部分废酸加约2%的水稀释后,流入废酸接收工房的废酸接收槽,再经扬液器压出,由酸车送到酸处理单位。工艺用压缩空气和冷冻盐水分别由压空工序和冷冻工序提供。由于炸药用硝化甘油是用来制造胶质硝化甘油炸药,因此胶棉还需经搓筛、风干后加入硝化甘油中进行预先混合,制成预混药,以便于运输,供胶质炸药厂制造捏合药,最后制成胶质硝化甘油炸药或胶质震源药柱。

一、硝化前的准备工作

- (1) 硝化准备工作完毕,通知有关岗位准备硝化。
- (2) 启动离心分离机,并观察离心分离机的运转情况。
- (3) 通知原料岗位,开始送硝化酸,试验真空度,不加空气时真空度应不小于 640 mmHg。真空度正常后,加入空气使真空度降至 400 mmHg 左右。
- (4) 试验、检查声光信号,各停料接点和连锁装置,正常时开始回流甘油。
- (5) 根据硝化酸中氮质量分数(或成分)确定当天硝化温度。
- (6) 一切正常,通知制冷岗位送冷冻盐水,开始冷却硝化酸。停止回流甘油,并将甘油低位恒液槽加上甘油,打开开关,并向预洗槽(或第一塔)送水并打开压缩空气。

二、开始硝化

(1) 调整硝化酸至规定流量,当硝化酸温度降到 15℃ 以下时,缓慢打开甘油流量开关,开始硝化(但应注意硝化酸温度不可太低,否则投料后半小时也升不到正常温度)。通知后分离使废酸排入后分离器。

- (2) 调整空气加入量,使真空度控制在 320 mmHg 左右,开始硝化 5~10 min,使硝化温