

成的,它是将球形药及其他固体组分与混合溶剂在配浆机中混成均匀的浆状物,然后再将浆状物浇铸到发动机壳体(模具)中。

(3) 固化成型。浇铸于发动机与模具中的推进剂各组分,在加热的条件下,硝化纤维素被溶剂膨溶、溶解,形成具有一定形状和一定物理机械性能的推进药柱。对于含有交联剂的改性双基推进剂,其固化过程还包括化学交联反应。

(4) 脱模、整形、探伤。脱模、整形、探伤是固化成型后的所谓“后处理”。对于壳体年节式发动机,脱模的主要任务是拔掉模芯即可;对于自由装填式药柱,不仅要拔掉模芯,还要把推进剂从模具中脱离出来。脱模后的推进剂用手工或机械的方法进行整形,使装药或药柱的尺寸符合要求。

对于固体推进剂装药(药柱)来讲,一般要全部经过探伤检查,合格者才能包装。

2. 充隙浇铸

(1) 浇铸药粒的制备。所谓浇铸药粒是指长度和直径各为 1 mm 左右的硝化纤维素小颗粒。浇铸药粒根据不同配方,通常有三种类型。

① 单基浇铸药粒。这种浇铸药粒中主要含有硝化纤维素及少量的安定剂和附加物,通常也含有少量的增塑剂。因为在一般装填条件下,浇铸药粒与浇铸溶剂的体积比为 2:1 左右,故所得产品硝化纤维素质量分数约为 60%,这种浇铸药粒用于生产高模量的自由装填浇铸双基推进剂。

② 双基浇铸药粒。除硝化纤维素外,还含有较多的硝化甘油或其他增塑剂。用这种药粒可制得塑化质量均匀、能量较高、模量较低、伸延率较高的壳体黏结式装药的浇铸双基推进剂。

③ 复合改性浇铸药粒。将大量的晶体氧化剂和金属燃料加入到双基浇铸药粒中,用于制造改性双基推进剂。这种推进剂的特点是能量很高,硝化甘油的增塑剂的质量分数大于硝化纤维素质量分数,硝化纤维素的塑化程度更高,适用于壳体黏结式装药。

三种浇铸药粒的典型组成及由他们组成的推进剂配方见表 6-25。

表 6-25 浇铸药粒组成和推进剂配方

%

分 类 组 分	单基浇铸药粒		双基浇铸药粒		复合改性浇铸药粒	
	药粒	推进剂	药粒	推进剂	药粒	推进剂
硝化纤维素	88.0	59.0	75.0	50.2	30.0	22.3
增塑剂	5.0	36.0	17.0	44.0	10.0	32.8
弹道改良剂	5.0	3.4	6.0	4.0	—	—
固体氧化剂	—	—	—	—	28.0	20.8
固体燃料	—	—	—	—	29.0	21.6
安定剂	2.0	1.6	1.6	1.8	3.0	2.5

浇铸药粒由机械造粒工艺制备,主要的工艺过程为混合、造粒、干燥和混同等。混合也称为塑化,是将硝化纤维素用挥发性溶剂塑化并与浇铸药粒中的其他组分均匀混合成塑性可压伸的药团。造粒是将药团在柱塞式挤压机(一般为双缸式压伸机)上经预压、过滤、压伸成药条,再切成圆柱状小粒。干燥是将小药粒用热风干燥,除去水分和挥发性溶剂。混同是将制品混成大批,保证产品的均匀性。

(2) 药粒装填。药粒装填是将浇铸药粒装入模具或发动机中。常用的装填方式为“筛装法”,它是将药粒由圆筒形的加料漏斗通过一个分配板,均匀分配到装有孔径约为药径两倍的筛网分散板上,依次将药粒分散到模具内。另一种装填方式为“空气分散药粒装填技术”,它是将药粒用空气加速,药粒随着空气流以相当高的速度流过管子,然后以适当的角度分散吹入发动机内。这两种方法都可以得到较高的装填密度。装填好药粒的模具或发动机,用抽真空除去空气和挥发物,等待浇铸。

(3) 溶剂配制。溶剂配制的目的是将推进剂组分中的液相组分及在常温下是固态,但可以溶解液相组分的组分都混合在一起,配制成混合溶剂。溶剂配制后要真空干燥,除去溶剂中的水分。

(4) 浇铸。浇铸的目的是用混合溶剂充满药粒的间隙。混合溶剂可以从顶部或底部流入药粒之间,从底部真空流入时,需经干燥中的溶剂在大气压下被压入药粒间,称为真空抽走。真空抽走的产品无气孔,常压下浇铸也可以成为无气浇铸。浇铸时要掌握浇铸速度,它是以在给定的时间内,溶剂充满药粒床的高度表示,往往用实验来确定。

3. 配浆浇铸

配浆浇铸工艺也称为淤浆法浇铸工艺。它对于性能优良的交联改性双基推进剂及复合双基推进剂是非常适宜的,这些推进剂中有加交联剂或高分子预聚物,使硝化纤维素交联,充隙浇铸工艺已不适用。配浆浇铸工艺在复合推进剂的基础上得到发展,成为改性双基推进剂的主要生产工艺。

(1) 固体物料混同及混合溶剂配制。固体物料混同是将推进剂数个或全部固体组分混合在一起。改性双基推进剂固体组分通常有球形药、铝粉、高氯酸铵、黑索金、奥克托金等,由于其水分质量分数小于0.1%,一般不必干燥即可使用。球形药吸湿性较大,必须烘干至0.5%以下。对于含有异氰酸酯或异氰酸酯基的高分子预聚体的推进剂配方,水分要求苛刻,固体物料的水分要控制在0.2%或0.5%以下,因为水分子与异氰酸酯基反应放出二氧化碳,影响其质量。

固体物料混同是用筛混法,颗粒通过振动筛达到混同的目的。对于危险性大的黑索金、奥克托金也可单独在配浆时加入,催化剂和铝粉也可加到球形药内,不能一概而论,要根据加入量的多少而定。混合液的配制如同充隙法浇铸工艺。对于二官能团异氰酸酯往往在配浆时直接加入。对于需要将聚酯预聚体溶于混合溶剂中时,要根据聚酯预聚体种类及分子量,经加热真空干燥后加入到充分干燥的硝化甘油混合液中。

(2) 淤浆配制。淤浆配制的目的是将固体推进剂配方中的固相物料组分与混合溶液均匀混合,制成具有一定流动性的淤浆,供浇铸使用。

淤浆配制在配浆机内进行,根据配方的黏度适当调整温度、加料方式和搅拌时间就可保证混合均匀性。配浆过程中浆料的混合在低剪切力下进行,这有利于安全。

(3) 淤浆浇铸。淤浆浇铸是将药浆注入装配好的发动机中。淤浆的流动性对浇铸质量影响很大,一般要考虑以下几个问题。

① 固液比(药浆中固体组分与液相组分质量比)对流动性的影响。固液比越大,说明药浆中固体组分越多,其流动性可能较差。改性双基推进剂固液比一般在70/30~60/40。

② 固体颗粒的粒度分布对流动性的影响。固体颗粒的级配影响堆积的空隙率,进而影响其流变性。在固液比一定的条件下,空隙率越大,其流动性越差。对于改性双基推进剂,固体组分的粒度是不相同的,本身构成了一种粒度级配,所以有较好的流动性。

③ 固体颗粒表面性质对流动性的影响。推进剂药浆是固液悬浮体系,其中固体颗粒在搅拌情况下分散于液相中,固体颗粒的堆集趋向紧密堆集,因此空隙率较低,致密,特别是球形药的表面性质影响流动性较大。对于堆集密度较大的球形药,空隙率较低,致密的表面层能耐溶剂膨胀,不会使液相减少,保证了流动性。相反,表面粗糙,不规则的颗粒,不可能成为紧密堆集,空隙较大,药浆流动性变坏。所以对球形药的要求较严就是这个缘故。

4. 固化成型

(1) 固化机理。双基和改性双基推进剂的黏结剂主要是由硝化纤维与硝化甘油构成,另外还含有一种或多种其他增塑剂。浇铸双基和改性双基推进剂的固化是低分子溶剂分子向高聚物的硝化纤维素分子间扩散,使硝化纤维素分子间的分子间力减弱,将刚性线性高分子变成柔顺性高分子,最后发生溶胀、溶解,成为高分子浓溶液。这种浓溶液黏度很大,流变特性很差,实际上是一种固液混合物,经一定的时间,固化成为固体推进剂。因此浇铸双基和改性双基推进剂的固化过程是塑溶固化过程。对于交联改性双基推进剂(XLDB)及复合双基推进剂(CDB)都是采用加入交联剂和预聚体部分或全部取代硝化纤维素。这样除塑溶固化过程外,又增加了化学反应的交联固化过程。

交联剂一般采用异氰酸酯交联剂和聚酯聚氨酯交联剂预聚体。它们是利用异氰酸酯基与羟基反应,生成氨基甲酸酯,自由的异氰酸酯端基与另外的硝化纤维素反应,形成交联结构。R为聚酯预聚体柔性高分子链效果更好。

(2) 固化质量及其控制。改性双基浇铸工艺最易出现的质量缺陷是气孔问题。原材料的微量水分子与异氰酸酯基反应放出二氧化碳,二氧化碳在固化时造成气孔。另外,浇铸过程中的物理缺陷,如溶剂短路、药浆搭桥,或由某种原因药浆没有充满等,这些只要采取措施就易于克服。对于在1 mm以下的气孔,往往是由于固化时收缩造成的。化学因素也可造成气孔,主要是大量高氯酸铵与微量水分作用,生成 H^+ , H^+ 的存在加剧了硝酸酯的热分解,使固化放气量增加,导致气孔。因此,除控制原材料水分外,还要控制环境湿度,固化温度不宜过高,从而

避免气孔的形成。固化过程中推进剂的体积收缩,主要是塑溶过程体积发生变化,浇铸药粒间微小的空隙引起的。配浆浇铸工艺生产的浇铸双基推进剂的固化收缩率为0.5%,而充隙浇铸的为0.7%,这在生产中应该注意。表面收缩是脱模后药柱表面有片状的收缩斑,其深度在1 mm以下,表面粗糙。它既影响外观,又对其性能不利。采用双基球形药,逐渐升温固化可消除表面收缩的疵病。固化成型的推进剂经脱模、整形和探伤等后处理工序,可得合格产品。

四、双基球形药制造工艺

1. 球形药制造方法

制造球形药的方法有内溶法(也称分布法)和外溶法(也称胶液法)两种工艺。

内溶法工艺是将硝化纤维素悬浮于大量水介质中,在搅拌下加入溶剂(例如乙酸乙酯),使硝化纤维互溶解并随之粉碎成滴状,然后加热除去溶剂,制成球形药。

外溶法工艺是将干燥的硝化纤维素(例如含水7%左右),用乙酸乙酯溶成胶团,然后用挤压机通过花板挤出,挤出药条用旋转刀切成直径与长度之比为1:1的小药柱,药柱落入不断搅拌的,含有动物胶、脱水盐并用乙酸乙酯饱和的介质水中,通过加入附加溶剂和加热的办法使药柱变软,并形成球状,然后除去溶剂,制成球形药。对于不经干燥的硝化纤维素溶于乙酸乙酯中,使成均匀的黏胶液,然后再加入含护胶剂的水介质,在搅拌条件下分散成球形药。这种工艺也称为外溶法工艺。

2. 内溶法球形药制造工艺

(1) 溶解成球。将硝化纤维素、吸收药、2号中定剂,乙酸乙酯及返工品依次加入成球锅中,硝化纤维素经溶剂溶解后,成为黏胶液(其中含有安定剂和其他组分),在介质水中形成“油-水”型的乳浊液体系,在借助外力搅拌的作用下,硝化纤维素黏胶液被分散成小颗粒。所以成球是由于被分散的硝化纤维素黏胶液颗粒的表面张力作用所致。

(2) 脱水。含有硝化纤维素、硝化甘油、安定剂等溶剂的球形颗粒内存在一些水分,必须除去这些水分,否则在驱除溶剂时,阻碍球形体内的收缩,从而影响球形药的密度和弹道性能。脱水的方法是一次驱溶,蒸出总溶剂量约30%之后,在水介质中加入脱水剂硫酸钠,利用球体内外的“渗透压”差除去水分,成为密实球体。

(3) 蒸溶。成球以后,球形药中的溶液就是多余的。因为溶剂的存在,球形药的密度会降低,弹道稳定性也差,所以应升高温度,进行二次蒸溶以除去大部分的溶剂。

(4) 筛选。筛选在水筛中进行,实际上是用热水洗去球形药表面多余的胶液,为降内挥创造条件。同时进行初选分级,以合格品分级,将合格产品尺寸以下和以上的作为返工品处理。

(5) 降内挥。经蒸溶和水筛以后,球形药体内仍含有4%的溶剂,需要降至产品要求以下。一般是在成球锅内,在升高温度并搅拌的情况下,将溶剂除去。间断法实际生产中有的将筛选放在降内挥之后。

(6) 钝感。将阻燃剂加二硝基甲苯、邻苯二甲酸二丁酯(或二乙酯)和动物胶等在有水的

情况下配制成乳化液。在加入阻燃剂之前,将药和水置于钝感锅内,水量为药量的5倍以上,钝感剂或阻燃剂为药量的5%~8%,在一定温度和搅拌下进行表面钝感。

(7) 预烘。预烘是除去由湿法钝感所带来的水分,一般温度不宜过高,控制在60℃左右,预烘至球形药柱流散为止。过多的水分不利于石墨附着在表面。

(8) 光泽。为了防止烘干过程中产生静电,提高球形药的假密度,需要用石墨进行光泽。光泽一般在转鼓筒内进行,有的在光泽机内装有一定量的木球以增强接触表面或提高光泽效率。

(9) 烘干。烘干是将双基球形药中的水分烘干到要求的范围,以保证弹道性能。有的在烘干以后还要进行吸潮,以保证外挥合格。有的球形药成型后就控制了弧厚,即球扁形的。有的要进行机械压扁,控制压延机辊子温度,压制成所要求的厚度。

(10) 混同、包装。将若干小批的球形药混成一大批,保证物理性能的均匀性和弹道性能的一致性,经检验合格后,进行装箱。

五、双基火药的其他成型工艺

双基火药除螺压工艺、浇铸工艺和球形药工艺外还有许多种,对于典型的工艺简介如下。

1. 柱塞式挤压工艺

柱塞式挤压工艺是压伸工艺的一种,它通常是用水压机的柱塞挤压已塑化好的双基药料,通过模具成型,将吸收药在卧式压延机上压延,经薄压、厚压、多次延压。在这一过程中主要是驱水、塑化,当塑化质量合格时,压制成药片,然后在立式压延机上压成厚度均匀的药片。药片的厚度应小于1mm,并卷制药卷,药卷的大小由水压机药缸尺寸而定。卷制的药卷由远红外干燥装置加热软化,放入柱塞式挤压机中挤压成型。当压完一卷后,退出柱塞,经清洗再装入下一卷继续挤压。挤压的药条或药柱,晾药后经切药机切成要求长度的药条或药粒,最后再混同与包装。在该工艺中,卧式压延也可以用沟槽式压延机。这种工艺较简单,只能间断操作,质量均匀性较差,但该工艺适应性强,对于批量不大,多品号双基发射药生产有其优越性。

2. 薄片状双基火药工艺

对于迫击炮、无后座炮用薄片状双基发射药,其工艺为卧式压延、立式压延、切药或冲型等。卧式压延同前所述,立压延也称为精压,是控制火药的燃烧层厚度,厚度差要求很严,通常为0.05~0.10mm。这种双基发射药中硝化甘油质量分数很高,可达43%,生产中压延的着火率较高。因此,严格控制工艺条件就显得十分重要。

第7章 复合火药生产技术

7.1 复合火药的种类和组成

7.1.1 复合火药的种类

按照复合火药所含主要组分(如氧化剂)分类如下。

硝酸铵复合火药——以硝酸铵为氧化剂与不同类型高分子化合物组成的复合火药；

高氯酸钾复合火药——以高氯酸钾为氧化剂的复合火药；

高氯酸铵复合火药——以高氯酸铵为氧化剂的复合火药；

其他类型复合火药——以其他氧化剂如高氯酸锂、高氯酸硝酸酯等所组成的复合火药。

7.1.2 复合火药的配方组成

复合火药是以聚合物为主体加上固体无机或有机氧化物等组成的异相混合物。复合火药具有以下基本组分。

(1) 燃料黏合剂。不同类型的聚合物,如沥青、聚硫橡胶、聚酯、酚醛树脂、天然橡胶、丙烯酸酯、聚乙烯、聚苯乙烯、环氧树脂、聚氯乙烯、聚氨酯、聚丁二烯和丁腈橡胶等皆可作为复合火药的燃料黏合剂。原则上任何一种高分子化合物都可以选作燃料黏合物。高分子化合物的种类和数目繁多,此处不一一列举。

(2) 氧化剂。无机或有机氧化剂,如高氯酸钾、高氯酸铵、硝酸铵、硝化甘油、黑索金和吉纳等。

(3) 高能燃烧剂。铝、镁和硼等金属粉。

(4) 燃烧催化剂。金属的无机或有机化合物,如二茂铁及其衍生物、三氧化二铁、铬酸铜等。

(5) 其他附加物。使火药固化成型的固化剂,如聚氨酯火药中使用的二异氰酸酯,为调整复合火药浆黏度的稀释剂,提高火物理化学性能而需要加入的增塑剂和防老剂等。一般复合火药采用配方见表7-1。

表 7-1 一般复合火药的配方

%

组 分 名 称	质量分数	组 分 名 称	质量分数
氧化剂(高氯酸铵或其他氧化剂)	65~85	金属粉	10~20
燃料黏合剂(聚合物)	10~15	燃烧催化剂	0.1~2
增塑剂	5~10	各种工艺附加物	0.5~2

由表 7-1 可见,复合火药的组分是多种多样的,因此,它的加工和性能就会随其中所含组分及质量分数的不同而不同。

不含铝粉的复合火药中按化学配方计算的燃料黏合剂比实际用量少,仅含 7%~10%(是实际用量的低限)。这是因为 7%~10%的黏合剂难以保证复合火药的力学性能,同时由于火药中大量的固体氧化剂在少量黏合剂存在下加工比较危险,所以实际的黏合剂用量要比计算量大。另一方面,不能任意增大燃料黏合剂的用量,因为燃料黏合剂质量分数的提高又会影响火药能量的降低。燃料黏合剂在复合火药中合理的用量,要由理论计算和实际应用结合确定。从表 7-2 数据可以看出复合火药中燃料黏合剂与氧化剂的质量分数对其燃烧时所放热量的影响。

表 7-2 燃料黏合剂与氧化剂质量分数对复合火药燃烧放热量的影响

橡胶或树脂质量分数/%	30	25	20	15	10
氧化剂质量分数/%	70	75	80	85	90
热量/(kJ·kg ⁻¹)	678	864	1 010	1 050	1 260

由表 7-2 可见,如果复合火药中燃料黏合剂的质量分数选在 20%~25%时,则火药的热量较低,不能达到高能量的要求。但此时,复合火药药料具有较好的加工性能和力学性能。所以在确定复合火药中燃料黏合剂的质量分数时,应满足对复合火药的全面要求。也就是说,燃料黏合剂除了满足提供复合火药燃烧时所需要的燃料元素(碳、氢等)外,还要保证它具有一定要求的能量和力学性能。实际上,经验用量一般为 10%~15%。

7.2 复合火药的原材料

7.2.1 氧化剂

氧化剂是复合火药的主要组分之一。为了保证火药充分地燃烧而获得高的比冲,一般情况下,氧化剂占火药总质量的 60%~85%(或高达 90%)。氧化剂对复合火药的各项性能及其加工工艺均有很大影响。氧化剂在复合火药中所起的主要作用是为复合火药燃烧时提供所需

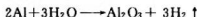
要的氧,在燃料黏合剂中起固定填料作用,提高火药的杨氏模量。可以通过调整氧化剂颗粒度的大小,改善和调节复合火药的燃烧速度。

可用作复合火药的氧化剂有无机物和有机物两大类。其中无机氧化剂主要有碱金属和碱土金属硝酸盐、碱金属和碱土金属过氯酸盐及非金属过氯酸盐。有机氧化剂主要包括表 7-3 所述的几种物质。

表 7-3 某些有机氧化剂及其主要性能

物 质 名 称	分子式	相对分子质量	生成热/(kJ·mol ⁻¹)	状态
乙二醇二硝酸酯	C ₂ H ₄ O ₆ N ₂	152.07	242.02	液
硝化甘油	C ₃ H ₅ O ₉ N ₃	227.09	372.63	液
硝化二乙二醇	C ₄ H ₈ O ₇ N ₂	196.12	428.31	液
二乙醇硝酸二硝酸酯(吉纳)	C ₄ H ₈ O ₈ N ₄	240.14	301.87	固
硝化三乙二醇	C ₆ H ₁₂ O ₈ N ₂	240.17	631.79	液
季戊四醇四硝酸酯(太安)	C ₅ H ₈ O ₁₂ N ₄	316.15	532.66	固
甘露醇六硝酸酯	C ₆ H ₈ O ₁₈ N ₆	452.17	644.77	固
四硝甲烷	CO ₃ N ₄	151.04	38.52	液
环三次甲基三硝酸胺(黑索金)	C ₃ H ₆ O ₆ N ₆	222.13	-71.59	固
环四次甲基四硝酸胺	C ₄ H ₈ O ₈ N ₈	296.00	-74.94	固

选择复合火药最佳的氧化剂,首先应考虑具有较高的有效含氧量。有效含氧量是 1 mol 氧化剂分子中全部可燃元素完全被氧化之后,所剩余的氧量与氧化剂的摩尔质量之比值;而含氧量则是指 1 mol 氧化剂中氧元素的质量与氧化剂的摩尔质量之比值。高氯酸铵的含氧量为 54.5%,而其有效含氧量为 34.04%。二高氯酸胍、高氯酸胍、高氯酸羟胺和高氯酸铵一样,其有效含氧量均低于其含氧量。有效含氧量越高,表明单位质量的氧化剂可提供越多能与可燃元素反应的氧量。有效含氧量高可使火药能量提高。另一方面,还可以在相同条件下,减少复合火药中氧化剂的质量分数,从而有利于药浆工艺性能的改善。同时,还应考虑氧化剂与复合火药中所含组分的作用关系。例如,当复合火药中含有金属铝时,采用硝酸铵作氧化剂时,由于



的反应,硝酸铵有效含氧量可达 50%。

另一个选择氧化剂的重要指标是它的生成热越小越好。因为复合火药燃烧的热值等于生成物与反应物生成热的差值,所以选用生成热越小或为吸热的物质则更能提高复合火药的能量。

此外,氧化剂在燃烧后产生气体的多少、是否存在大量的固体也是影响火药能量的因素。

最后,还要注意氧化剂的密度应大,机械感度和吸湿性越低越好。

以复合火药中常用的两种氧化剂高氯酸钾和高氯酸铵来看,高氯酸铵优于高氯酸钾。用高氯酸铵制得的火药,燃烧后不产生浓烟(燃烧后无固体物),密度也较用高氯酸钾的大。高氯酸钾燃烧后产生大量的浓烟,而且它的机械感度很高,制造火药带有很大的危险性。所以在一定程度上它远不及高氯酸铵。但是高氯酸钾的吸湿性小,密度大和热安定性好,这是早期复合火药大多数采用它作为氧化剂的原因。

综上所述,优良的氧化剂应具备的条件可概括为:有效含氧量要高;氧化剂的生成热要小;密度要大;燃烧产物放热且生成气体量要多;机械感度和吸热性要小;燃烧产物的相对分子质量小、固体物少和腐蚀性小;与火药中其他组分的相容性要好。

目前,复合火药大多数是用硝酸铵和高氯酸铵,其中又以后者占主要地位,下面将介绍这两种氧化剂的主要性能。

一、硝酸铵(见本教材第五章)

二、高氯酸铵

高氯酸铵的主要性能是易溶于水,且随温度的上升溶解度增加,见表7-4。

表7-4 不同温度下高氯酸铵在水中的溶解度

温度/℃	溶液密度/(g·cm ⁻³)	溶解度/[g·(100 g 水) ⁻¹]
10	1.059	12.39
20	1.098	23.43
40	1.128	37.18
60	1.158	51.55
80	1.193	67.77
107(沸点)	1.221	93.86

高氯酸铵有两种晶形变体,240℃以下为斜方晶体,240℃以上为立方晶体。高氯酸铵的其他性能见表7-5。

表7-5 高氯酸铵的其他性能

名称	分子式	相对分子质量	比重/(L·kg ⁻¹)	爆温/℃	密度/(g·cm ⁻³)	爆速/(m·s ⁻¹)
高氯酸铵	NH ₄ ClO ₄	117.49	763	1410	1.95	2500
注: NH ₄ ClO ₄ 在未达到熔点时已分解。						

高氯酸铵的热分解和燃烧特性是了解和研究复合火药的重要内容之一。下面分别对高氯酸铵的分解和燃烧问题作简要的介绍。

高氯酸铵的热分解是很复杂的过程,它受外界条件、本身物理状态以及实验方法的影响很大。高氯酸铵热分解可分为三个阶段:

在 300 ℃ 以下,为低温分解阶段,分解到 30% 以后停止,剩余物仍为高氯酸铵,其化学性能无变化;在 350~450 ℃,为高温分解阶段;在 450 ℃ 以上,热分解进行得非常迅速,分解气体的压力突然升高,甚至发生爆炸。

应该注意,在低温和高温分解期间均伴随高氯酸铵的离解和升华。

高氯酸铵在高温和高加热速度下分解过程与低温和低加热速度下的分解过程是不同的。实验证明,高温和高加热速度下,分解表面上有高黏性的液相存在。因此,要注意实际上复合火药燃烧,高氯酸铵是在高温和高加热速度下进行分解的,所以,不能简单地采用低温和低加热速度下得到的结论。

三、高能氧化剂

高能氧化剂的特点是有效含氧量、高密度、低生成热。在这方面研究的有金属高氯酸盐-高氯酸钾、非金属高氯酸盐-高氯酸胍、二高氯酸胍、高氯酸羟胺和高氯酸硝酸酯等。

从大量实验和研究来看,在高能无机氧化剂中高氯酸硝酸酯和高氯酸锂受到重视。下面简要介绍这两个氧化剂的主要性能。

1. 高氯酸硝酸酯(NO_2ClO_4)

高氯酸硝酸酯是白色细结晶,相对分子质量为 145.46,密度为 2.2 g/cm³,在 120~140 ℃ 熔化并分解,生成热为 33.49 kJ/mol。纯高氯酸硝酸酯的撞击感度低于高氯酸酐,但不纯的高氯酸硝酸酯对震动敏感。高氯酸硝酸酯能溶于有机溶剂中,它与某些有机物混合在一起时可发生爆炸。高氯酸硝酸酯易吸湿,溶于水并分解为硝酸和高氯酸,生成物高氯酸和硝酸可使复合火药中燃料黏合剂降解。

由于过强的氧化性和低的化学安定性,以及强的吸湿性,使其大量使用遇到困难。但是,由于它的有效含氧量较高,燃烧时不产生固体产物等优点,又吸引着火药的研究者。据资料报导,用包覆高氯酸硝酸酯的办法可以解决它的吸湿性和低化学安定性的问题。包覆材料有轻金属铝、镁、硼及轻金属的有机化合物(如烷基铝、烷基镁),有机化合物(如低分子树脂)等。表 7-6 列出高氯酸硝酸酯与高氯酸铵所组成(同一燃料)混合物的能量情况。

表 7-6 高氯酸硝酸酯与高氯酸铵组成混合物的比冲

$\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$

燃料	用 NO_2ClO_4 时的比冲	用 NH_4ClO_4 时的比冲
N_2H_4	2 950	2 650
C_2H_2	2 780	2 520

2. 高氯酸锂(LiClO_4)

高氯酸锂为白色结晶,易溶于水,在有机溶剂中溶解度更大,见表 7-7。

表 7-7 高氯酸锂的溶解度

溶 剂	溶液密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	溶解度/[$\text{g} \cdot (100 \text{ g 溶剂})^{-1}$]
水	1.268	59.71
甲醇	1.348	182.25
丙醇	1.323	136.52
乙酸乙酯	1.3	95.12
乙醚	1.211	113.72

据资料报告,虽然高氯酸锂比高氯酸铵在相对密度和有效含氧量方面都高,但由于其燃烧产物平均相对分子质量大,所制得的高氯酸锂火药的能量并不比高氯酸铵的高。例如含高氯酸铵为 86% 或 70% 的火药比冲分别为 $2\,580 \text{ N} \cdot \text{s/kg}$ 和 $2\,150 \text{ N} \cdot \text{s/kg}$,而含高氯酸锂为 77.9% 或 70% 的火药比冲分别为 $2\,390 \text{ N} \cdot \text{s/kg}$ 和 $2\,130 \text{ N} \cdot \text{s/kg}$ (燃烧室压力为 8.11 MPa)。高氯酸铵和高氯酸锂火药的燃烧温度分别为 $3\,570 \text{ K}$ 和 $2\,140 \text{ K}$,比冲分别为 $3\,780 \text{ N} \cdot \text{s/kg}$ 和 $2\,760 \text{ N} \cdot \text{s/kg}$ 。

此外, LiClO_4 具有较 NH_4NO_3 还要大的吸湿性,而且成本高,目前尚未见大量使用。

值得注意的是采用黑索金和奥克托金等作为复合火药的高能氧化剂,目前正在形成硝酸复合火药系列。高能有机氧化剂多属炸药之类,它们的主要性能可参考炸药化学与工艺。

7.2.2 黏合剂

燃料黏合剂是复合火药中另一主要组分,是高分子化合物。它在火药中起如下作用:提供复合火药必须的可燃组分(含有可燃元素 C、H 等);赋予复合火药合理的加工工艺性能和力学结构性能;能将复合火药的其他组分牢固地黏结在一起。

燃料黏合剂在复合火药中占 10%~15%。虽然其质量分数比氧化剂的少,但它对火药的物理化学性能和药料加工工艺性能起重要的作用。因此,为了满足对火箭火药提出的各项要求,必须对燃料黏合剂提出一系列的要求。这些要求可概括如下。

- (1) 燃料黏合剂燃烧时,应具有较高的燃烧热值,但本身的生成热要小。
- (2) 燃料黏合剂燃烧产物中不含有固体和有毒的物质。
- (3) 燃料黏合剂具有理想的黏结性能,能将大量的固体颗粒等牢固地黏结在一起。
- (4) 燃料黏合剂经固化成型后,具有良好地物理机械性能,如要求在使用温度下 (-50°C) 延伸率 $\geq 20\% \sim 30\%$,玻璃化温度和脆化温度要尽可能的低 ($< -50^\circ\text{C}$) 等。
- (5) 无论是固态燃料黏合剂,还是液态燃料黏合剂,均应具有良好地加工性能。即在适宜的加工条件下,药料具有适宜黏度和合理的流动性能,能安全顺利地进行挤压成型和浇铸成型。

(6) 燃料黏合剂固化时,放热越少越好,以避免固化时升温带来危险和避免药柱内产生较大的热应力(固化成型收缩率 $<2\%\sim 3\%$)。

(7) 燃料黏合剂在固化过程中不应有挥发性气体逸出,以避免在成型药柱内形成气泡而影响复合火药的燃烧和力学性能。

(8) 燃料黏合剂与其他组分应具有良好的相容性。

(9) 燃料黏合剂本身的物理化学安定性要好。

(10) 来源丰富,毒性小和成本低廉。

上述要求是选择燃料黏合剂的基本原则,也是指导我们更好地去研究合成新燃料黏合剂的指南。按上述要求,高分子化合物—聚合物是复合火药较为理想的燃料黏合剂。

燃料黏合剂——聚合物链的柔顺性直接影响其物理和力学性质。聚合物分子链的长短、链节的结构、分子间的作用力以及取代基团的极性都影响链的柔顺性。聚合物的玻璃化温度是表征其物理力学性能的特征。大分子链越柔顺,聚合物的玻璃化温度越低,力学性能越好,它们的延伸率越大,越能满足复合火药对它所提出的要求。不同链结构的聚合物有不同的玻璃化温度,其中以端羟基聚丁二烯的玻璃化温度最低。所以用端羟基聚丁二烯制成的复合火药的低温力学性能较其他的更佳。这些具有较低玻璃化温度的聚合物的使用温度范围也是较宽的,例如,天然橡胶的使用温度范围是 $-50^{\circ}\text{C}\sim +140^{\circ}\text{C}$ 。

用于复合火药的聚合物都需要在不同的情况下经过流动而成型。所以应该了解所用材料的流动活化能。表 7-8 列出几种聚合物的流动活化能以供参考。

表 7-8 一些聚合物的流动活化能

名 称	$\Delta E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	名 称	$\Delta E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
聚异丁烯	50~67	聚氯乙烯	94.62
聚丙烯	41.87	聚苯乙烯	104.67

常用的燃料黏合剂有两种。

一、聚硫橡胶

聚硫橡胶是低黏度的液态聚合物,其链端具有可起固化反应的官能团—SH 基。常用的液态聚硫橡胶是乙基缩甲醛聚硫橡胶、丁基缩甲醛聚硫橡胶或丁基醚聚硫橡胶。硫醇基团很容易经过氧化连接成硫—硫链的大分子,这是聚硫橡胶火药固化的化学基础。聚硫橡胶预聚物相对分子质量越大黏度越大,当相对分子质量为 1 000 时,其黏度为 $0.7\sim 1.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$;相对分子质量为 300 时,其黏度为 $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。预聚物的黏度大小直接影响复合火药的工艺性能。药料黏度小流动性好,可以增加火药中固体的质量分数,从而提高火药的能量。但是黏度过小也会使固体悬浮物沉降。所以黏度的大小应以药浆中固体成分悬浮而不下降为标准。一般情况下,聚硫橡胶预聚物的黏度最好为 $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$;相对分子质量为 300~4 000;pH 为 5~8;聚

硫橡胶预聚物的密度为 $1.23 \sim 1.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

聚硫橡胶在室温下为琥珀色流体,水的质量分数为 0.1%。这种聚硫橡胶能溶于苯、甲苯、环己酮等,稍溶于丙酮和丁酮,不溶于甲醇、乙醇、丁醇和脂肪族的碳氢化合物之中。经固化的聚硫橡胶具有良好的抗氧化、抗臭氧、抗日光和抗气候影响的特性;具有一定的弹性和黏结性,其脆化温度为 $-48^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$,在 $-50^{\circ}\text{C} \sim +125^{\circ}\text{C}$ 之间力学性能良好;具有较好的不透气和防潮性。油脂和一般溶剂、弱酸和弱碱都不能使它溶解,但未固化的聚硫橡胶(液态)却能溶于上述溶剂之中,而且相对分子质量越低,溶解度越大。

二、聚氨基甲酸酯

聚氨基甲酸酯(聚氨酯)是指聚合体内含有相当数量的重复链节的氨基甲酸酯。聚氨基甲酸酯是由含有多羟基化合物和异氰酸酯共聚而得,羟基化合物中活泼氢原子转移至另一个分子上,在氢原子转移的同时并无其他副反应。因此,用聚氨基甲酸酯作复合火药时,复合火药药柱体积变化小。用来制造聚氨基甲酸酯的羟基化合物,按其主链结构的不同可分为以下 3 种。

(1) 聚酯类。聚酯的品种很多,其得到应用的有聚新戊二醇壬二酸酯,聚酯的黏度较大。

(2) 聚醚类。聚醚是较常用的一种燃料黏合剂,它的黏度比聚酯的低,来源丰富,可在较低温度下固化,常用的有聚(1,2-氧丙撑)二醇。

(3) 端羟基聚丁二烯类。端羟基聚丁二烯与其他燃料黏合剂相比具有许多优点,主要是未固化的羟基聚丁二烯的黏度小,流动性接近于牛顿流动特性,因此可制成高的固体质量分数(可达 90%)的复合火药,具有良好的弹道性能和力学性能。

7.2.3 金属和金属氢化物燃烧剂

在复合火药中加入不同粉碎程度的金属粉末和金属氢化物作为燃烧剂是为了提高能量和在一定程度上改善火药的燃烧性能。从周期表中氮以左的各元素可考虑作为燃烧剂,这些元素中有碳、铍、锂、铝、镁、硼,它们燃烧都有较高的热值。

用轻金属的氢化物作为燃烧物加入复合火药中,除了能提高复合火药的能量外,还可以使其点火温度、燃烧温度降低(与醇金属相比)。加入金属粉末后,还可以提高火药的密度,由 1.6 g/cm^3 增至 2.0 g/cm^3 。这种金属燃烧剂一般可占火药的 10%~20%。表 7-9 列出了几种金属燃烧剂的燃烧热。

表 7-9 几种金属的燃烧热

元 素	Li	Be	B	C	Mg	Al	Si
燃烧热/(kJ·kg ⁻¹)	43 124.04	67 825.16	57 777.84	31 401	2 468.38	30 772.9	30 228.7

由表 7-9 可见,燃烧热以铍为最高,其次是硼、锂、铝、硅和镁。含铍的复合改性双基火药的理论比冲可达 $3\,150\text{ N}\cdot\text{s/kg}$ 。尽管铍的热值高,但铍属于价昂、来源少的稀有金属,燃烧产物剧毒,故使用较少。加入金属粉后,一般可提高火药比冲 $100\sim 150\text{ N}\cdot\text{s/kg}$ 。金属粉在燃烧时生成氧化物,放出大量热能,使燃烧温度提高,这是它能提高火药能量的基本原因。金属燃烧后生成的金属氧化物相对分子质量比较大是其缺点。但是,总的来看,其火焰温度是提高了。应该考虑金属燃烧剂在燃烧前后的物质的聚集状态,在发动机中拉瓦喷管中能量的转变要求产物必须是气体状态,如果氧化产物是液态或固态,则它们尚需要消耗相当的能量来蒸发或熔化。从表 7-10 可看出某些轻金属氧化物的沸点和熔点,有一些是在正常燃烧温度之上。

表 7-10 几种金属氧化物的沸点和熔点

氧化物	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
Li_2O	1 700	—
BeO	2 570	3 900
B_2O_3	557	1 700
Al_2O_3	2 050	2 900
MgO	2 800	3 600

在计算火药能量时,如不考虑熔化热与蒸发热时,热值数据要比实际的高。铍和镁在氧中燃烧热值虽高,但它们需要相当热量来使其燃烧产物全部蒸发为气体,所以实用价值很小。金属形成氧化物的活化能可确定引燃金属颗粒所消耗的能量,表 7-11 列出铝、铍、锆形成氧化物的活化能。

表 7-11 某些金属形成氧化物的活化能

金属	温度/ $^{\circ}\text{C}$	活化能/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Al	550~475	95.46
Be	350~950	210.60
Zr	200~425	76.62

可见铍比铝难于氧化。此外,所用金属的沸点和形成的氧化物沸点可能对金属的燃烧速度有影响。如果金属的沸点低于氧化物的沸点,此时氧化物速盖住金属颗粒的表面,则燃烧缓慢(由于难供给氧),硼就是如此情况。如果氧化剂沸点高于金属的沸点,金属将蒸发,这时蒸气经氧化扩散与氧混合进行燃烧。此时,火焰前端将靠近金属表面,并以较大的速度进行燃烧。

一、铝

铝具有高度的活泼性,在自然界中没有单体铝存在,而是以各种化合物状态存在。它的特点是相对密度小、导电率高、热传导性良好。在空气中铝被氧化成氧化铝,失去光泽,在表面上包上一层薄的氧化铝膜,厚度为0.000 1~0.002 mm。

铝粉的主要物理性质为银白色粉末,密度2.7 g/cm³,熔点658.9℃,沸点1 800~2 200℃,熔化热10.46 kJ/mol,汽化热257.07 kJ/mol。

铝的氧化物Al₂O₃的相对分子质量为102,熔点为2 050℃,熔化热为108.86 kJ/mol,汽化热为485.75 kJ/mol。铝能熔于苛性碱、盐酸与硫酸,对浓硝酸和有机酸无作用。复合火药加入铝粉后,其主要性能见表7-12。

表7-12 含铝粉的复合火药主要性能

火药成分/%	比冲/(N·s·kg ⁻¹)	燃烧温度/K	燃烧产物中固体物质/%
高氯酸铵 70,黏合剂 15,铝 15	2 640	3 519	27.9
高氯酸铵 67.5,黏合剂 22.5,铝 10	2 483	3 002	18.9

由表7-12可见,加入铝量由10%增至15%时,其比冲约提高150 N·s/kg;燃烧温度提高约500 K,燃烧产物中固体物质增加9%。

二、硼

硼的化学性质主要取决于它的结晶度和产物的纯度,“非晶态”的硼在空气中加热氧化缓慢,7 800℃时发火燃烧,硼燃烧时生成B₂O₃薄膜,阻碍硼的继续燃烧。结晶型的硼具有耐性热,不易发生燃烧,盐酸和氢氟酸长时间煮沸也无作用。发烟硝酸对晶体硼氧化缓慢,但能迅速氧化非晶态硼。硼的一些主要物理性质为灰褐色固体粉末,密度2.3~2.4 g/cm³,熔点(2 075±50)℃,沸点2 500~2 550℃,蒸发热1 281.16 kJ/mol(20~750℃),导热系数125.6 (20~80℃)。

加热时粉状硼燃烧,在硼表面上产生硼氧化物的薄膜,继续加热则可发生硼氧化物的蒸发,直至硼表面薄膜完全消失而与氧接触。显然可见,固体火箭发动机在使用含金属的复合火药时,除了注意金属的化学反应外,还应注意改进燃烧产物的排出过程。复合火药中加入硼的量在5%左右,再增多有可能产生不易气化的B₂O₃薄膜,而使硼粉燃烧不完全。即使硼粉能燃烧完全,其B₂O₃也有可能在发动机喷管的扩散部分凝结。

三、金属氢化物

轻金属氢化物能量比轻金属的高,可用以获得高比冲复合火药。但轻金属氢化物的化学安定性和相容性差、成本高、毒性大。比较有前景的氢化物是氢化铝、氢化锂和氢化铍。

7.2.4 燃烧催化剂

为了满足不同武器的设计要求,需要复合火药具有不同的燃烧速度。调节复合火药燃烧速度的方法有:

- (1) 改变发动机燃烧室的压力,使火药能在该压力下达到所需的燃烧速度。
- (2) 调节控制火药药柱内的气孔量,即做成不同程度的多孔火药,以达到所需的燃烧速度。
- (3) 改变火药中氧化剂的用量和不同级配颗粒的氧化剂。
- (4) 加入金属丝、金属纤维和金属片以提高燃烧速度。
- (5) 加入少量的燃烧催化剂或燃烧抑制剂。加入燃烧催化剂的量为 $0.1\% \sim 2\%$ 。燃烧催化剂加到火药中,其调节的效果应显著,且不应恶化火药的其他性能,如火药的加工性能和物理化学性能等。

7.2.5 固化剂、稀释剂、增塑剂和防老剂

一、固化剂

固化剂是为了固化成型而加入的,它随所选用燃料黏合剂类型的不同而不同。固化剂应具有活性基团,可以与燃料黏合剂的活性基团发生化学变化,形成网状结构而达到药料固化成型的目的。例如,聚硫橡胶火药所用的固化剂是对苯醌二肟;聚氨酯复合火药所用的固化剂是多羟基化合物,如丙三醇。选择优良的固化剂,首先应考虑固化时不应放热太多,以避免固化时温度自行升高而发生危险和在药柱内产生较大的内应力(收缩率少 $2\% \sim 3\%$)。其次,固化时不应放出易挥发性的低分子物,否则会在药柱中生成气泡,影响复合火药的力学性能和燃烧性能。

二、稀释剂

加入稀释剂是为了解决燃料本身黏度过大的问题,改善复合火药药浆的流动性,或需要改善含氧化剂较多的药浆黏度。稀释剂应具备:①可改善药浆的流动性;②无挥发性或挥发性小;③做成火药后,不汗析和不晶析;④相容性好;⑤不恶化复合火药的其他性能。

稀释剂可分为:

- (1) 充填性的,即在固化后稀释剂充填在燃料黏合剂之中,呈小滴状;
- (2) 增塑性的,在火药中稀释剂能增塑燃料黏合剂;
- (3) 低熔点型的,即在固化后稀释剂在燃料黏合剂中呈结晶状态。

(4) 聚合型的, 稀释剂本身也能聚合, 起补充黏合剂作用。

按照能量来划分稀释剂, 有惰性和富氧之分。从提高复合火药能量的观点, 稀释剂应为富氧含能聚合型。富氧稀释剂有硝化甘油、失水木糖醇三硝酸酯等, 表 7-13 列出了某些富氧稀释剂的熔点和密度。

表 7-13 某些富氧稀释剂的熔点和密度

名 称	分 子 式	熔点/℃	密度/(g·cm ⁻³)
硝化甘油	$C_3H_5(ONO_2)_3$	2.13	1.6
失水木糖醇三硝酸酯	$(CH_2)_2O(CH)_2(ONO_2)_3$	-16	1.575
硝基异丁甘油三硝酸酯	$CNO_2(CH_2)_3(ONO_2)_3$	-30.5	1.617
四硝基甲烷	$C(NO_2)_4$	13	
硝化五元醇	$(CH_2)_2(CH)_3(ONO_2)_5$	38	

除上表中所提物质外, 三硝基甲苯、黑索金、太安、奥科托金等都可以分别与一种富氧稀释剂(如硝化甘油等)配制成低熔点共溶物作为复合火药的稀释剂。

三、增塑剂

加入增塑剂是为改善复合火药药料的工艺性能和物理性能, 特别是低温下的力学性能, 如降低火药的玻璃化温度和脆性。一般情况是一些有机酸酯可作为增塑剂, 如苯二甲酸二丁酯等。前面所述富氧稀释剂中硝酸酯类化合物也可作为富氧增塑剂。用作复合火药的增塑剂, 除了能与燃料黏合剂、氧化剂等各组分有很好的相容性外, 它们的沸点应高, 凝固点应低。表 7-14 列出了某些复合火药常用的一些增塑剂。

表 7-14 复合火药常用的增塑剂

名 称	冰点/℃	密度(25℃)/(g·cm ⁻³)	黏度/(×10 ⁻³ Pa·s)
壬酸异癸酯	-80	0.855~0.866	1.38(100℃)
癸二酸二辛酯	-55	0.910~0.913	19.9(20℃)
己二酸二辛酯	-70	0.913~0.924	13.7(20℃)

四、防老剂

所谓防老就是防止“老化”, “老化”是指高分子材料在加工和贮存过程中, 因各种原因使其失去原有的力学性能和其他的物理化学性能。复合火药的“老化”是指不能保持其原有力学性能和物理化学性能而超过了预定的指标的时间, 亦有“有效寿命”之称。“有效寿命”是用来估算复合火药贮存期的一种标志。老化可分为化学老化和物理老化。化学老化是指因化学反应

引起的火药性能的变化;物理老化是指由于物理因素(如组分的相变、组分的迁移和应力变化等)的影响所引起的火药中某些组分物理状态的变化。在贮存过程往往是同时发生这两种变化,而且是互相影响的。燃料黏合剂分子链的解聚或断裂、分解反应、相变等都可引起老化。老化是一复杂的物理化学过程,此过程包括有某些组分的单独分解,各组分的彼此作用,或与大气产生作用形成新的化合物,某些增塑剂和稀释剂的迁移和蒸发,黏合剂的交联或断链等。这些变化都将会使火药的外观和内部结构、力学性能产生变化,如变软、发黏、变硬、变脆、裂纹和表面颜色改变等。由于部分或全部丧失了应有的力学性能,进而恶化了火药的弹道性能。

影响老化的主要因素如下。

1. 温度

复合火药和已装备好的火箭和导弹在贮存期间温度是要经常变化的。长期升温或温度变化都会使燃料黏合剂降解,会使火药变硬和变脆或发软,力学性能降低,甚至与包覆层脱黏。老化实验常在高温下进行。高温加速老化实验与常温下长期贮存老化结果并不完全相同,这只是对复合火药的“有效寿命”做粗略的估价。复合火药在高温下贮存,燃料黏合剂会发生链断裂,其中热解与火药所含氧化剂的纯度和颗粒度大小有关。

2. 湿度

复合火药吸收极少量的水分(0.1%或更少)会使火药与包覆层的黏结强度下降。湿度对复合火药的影响有:① 氧化剂吸湿;② 氧化剂迁移;③ 氧化剂沉淀;④ 黏合剂在网络交联点处水解。

湿气是通过扩散进入火药或火药与包覆层之界面处的。空气相对湿度很高时,火药暴露面大,接触时间长,渗透进行得较深入。常温下水扩散至火药内部,积累于氧化剂晶体的表面,减弱氧化剂与燃料黏合剂的亲和力,出现脱湿现象,此时氧化剂与燃料黏合剂分离。扩散到火药的水还可能使氧化剂溶解,由于存在浓度差可导致氧化剂发生迁移,以致会发生晶析现象。这些都会对火药的力学性能、包覆层与火药的黏结能力以及火药的点火能力有很大影响。

实验表明,聚氨酯火药在相对湿度很高的空气中,低温下就会使火药脆裂。如果对比含有水的和不含有水的高氯酸铵火药时,就会发现它们的力学性能相差很大。要注意水可以溶解于某些聚合物之中,例如,在22℃下,聚(1,2-氧丙撑)二醇中可溶水2.3%。高氯酸铵在燃料黏合剂中也有少量溶解,例如,聚(1,2-氧丙撑)二醇在22℃时可溶解 NH_4ClO_4 14.3%,在含 NH_4ClO_4 的情况下溶解水可增加到15.8%。大量实验表明,在许多燃料黏合剂中,湿气脆裂仅发生在燃料黏合剂吸收水分之后,可见水分对复合火药物理化学性能的破坏是相当厉害的。与此同样条件下,对于那些极性较弱,不易吸水的燃料黏合剂,则不发生低温湿气脆裂现象。因此,复合火药在制造、使用和保管过程中,应控制空气的湿度<30%,且尽量密封贮存。贮存期的估算是在升高温度下,测定一定的老化时间后所对应的力学性能,再找到比老化前减少一半所对应的时间,此时间称为临界贮存时间。

为防止老化现象过程早出现,通常加入防老剂来延长复合火药的贮存期,复合火药可近似

地比拟于高填料的硬橡胶制品,普通橡胶所用防老剂皆可选用。最广泛应用的是芳胺类防老剂,如 N,N' -二苯基二胺,简称防老剂 H; N,N' -二(β -萘基)对苯二胺,简称防老剂 DNP。防老剂是在老化变质进行中起作用的,它不能一开始就从根本上杜绝老化。在长期贮存过程中,复合火药是在不断进行自动氧化的,防老剂也在不断地起抑制作用。可以从所贮存的火药中防老剂的耗量的测量来了解火药的老化程度。实际上,复合火药的贮存期,也即“有效寿命”的预估只能是粗略定性的,老化过程和机理都尚待进一步研究。

7.3 典型复合火药的制造

复合火药一般都使用高氯酸铵作为氧化剂,燃料黏合剂则是多种多样的。现代复合火药经历了聚硫橡胶火药、聚氨酯火药和聚丁二烯火药等发展阶段。目前,各国广泛使用的是聚氨酯和聚丁二烯火药,聚硫橡胶火药和聚氯乙烯火药也有一定的应用。根据各种不同发动机的要求,在火药的燃烧性能、能量特性、力学性能、安全贮存性能等方面研制出了许多系列产品。由此可见,复合火药的产品类型是十分繁杂的。为了对复合火药有一个概括的了解,在此介绍几种具有代表性的、目前国内外应用较为广泛的复合火药。

7.3.1 几种典型的复合火药

一、聚氨酯火药

聚氨酯火药是20世纪50年代中期继聚硫橡胶火药之后,为了满足战略导弹和宇宙航行等用途的大型固体发动机装药的需要而发展起来的。聚氨酯火药的出现,使固体复合火药进入了一个新阶段,使复合火药在弹道性能和机械强度方面获得重大改进,是目前各国广泛使用并继续研究发展的一种重要的复合火药。目前,美国装备部队的战略导弹“民兵1”的第二级、“北极星A2”的第一级、“北极星A3”的第一级、空间飞行“侦察兵”的第一级以及空-空导弹“妖怪”都是使用聚氨酯火药。法国60年代初开始研制聚氨酯火药,到1966年已制成直径2m,重27t的大药柱。1974年装备部队的舰对地战略导弹(M-2)的第一级也使用了聚氨酯火药。在战术导弹中,像地对空导弹“霍克”的助推器和主发动机等,也都使用了聚氨酯火药。日本也很重视聚氨酯火药的研究,它的高空探测火箭K-9M、K-1和“朗达4S”火箭第一级、第二级都使用了聚氨酯火药。我国对聚氨酯火药的研究也很重视,并取得了很大的进展。聚氨酯火药之所以使用得这样广泛,是因为它具有很多优点,例如它有较高的能量,较好的力学性能,药柱尺寸不受限制;它具有良好的黏合力,可以使它能直接与火箭燃烧室里结合;它还具有良好的老化安定性,较低的固化温度。聚氨酯火药的主要缺点是它对湿气敏感,低温变脆,这些缺点在很大程度上已得到克服,并在继续解决中。典型聚氨酯火药组成如下。

1. 主剂

聚氨酯火药主要是以聚氨基甲酸酯为基体,其中加入颗粒状高氯酸铵和铝粉,以及其他附加成分所组成的异相复合聚合物体系。聚氨酯是由二官能或三官能的端羟基预聚物与二异氰酸酯或多异氰酸酯共聚而成。羟基预聚物在黏合剂系统中是主要聚合单体,称其为主剂。起交联或链延长作用时,称其为交联剂。从原则上讲,任何二醇和三醇化合物均可与二异氰酸酯反应形成网状结构。从满足火药要求来看,还应选取其固化收缩率低、放热反应少的二醇或三醇化合物,通常是用长链端羟基二醇。

2. 固化剂

常用的固化剂有甲苯二异氰酸酯,无色透明液体,有刺激气味,有毒性。在 1 333 Pa 真空下,蒸馏沸点为 120 ℃,其分子式为 $\text{CH}_3\text{Ar}(\text{NCO})_2$ 。其中的两种异构体为 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯。对位异氰酸酯基在常温下反应速度比邻位异氰酸酯基快 8 倍,当温度升高到 100 ℃时,邻位与对位的异氰酸酯基反应速度近于相同。

3. 交联剂

交联剂的作用是将大分子链间连接起来,形成网状结构。甘油单蓖麻油酸酯是琥珀色清澈液体,相对分子质量 372,密度 0.981 g/cm³ (25 ℃),凝固点 -50 ℃。交联剂还有甘油三蓖麻油酸酯和三乙醇胺。如果主剂是三羟基化合物,它本身就起到交联剂的作用,此时为了调节力学性能常加入一些二羟基化合物作为链延长剂,如一缩二乙二醇。

4. 增塑剂

增塑剂不参加固化系统的固化反应,它的主要作用是降低未固化药浆的黏度和改进推进剂的低温性能。常用增塑剂的主要物理参数见表 7-15。

表 7-15 常用增塑剂的主要物理参数

增 塑 剂	凝固点/℃	密度(25 ℃)/(g·cm ⁻³)	黏度/(10 ⁻³ Pa·s)
壬酸异癸酯	-80	0.855~0.866	0.38(100 ℃)
癸二酸二辛酯	-55	0.910~0.913	19.9(20 ℃)
己二酸二辛酯	-70	0.919~0.924	13.7(20 ℃)

增塑剂分子能渗入到高聚物分子间,从而减弱高聚物之间的相互作用力。同时,加入增塑剂后,增塑剂小分子取代了原高聚物分子的位置,由于增塑剂小分子比高聚物大分子容易活动,能够为附近的高聚物大分子链断活动提供所需要的空间,而且大多数增塑剂的玻璃化转变温度为 -50 ℃~-150 ℃。因此增塑剂的加入能够降低药浆的黏度,并改善复合火药的低温性能。增塑剂的质量分数一般都比较少,在配方中只占 0%~2%。

5. 引发剂

引发剂的作用是在聚合条件下能分解出游离基,并能引发单体使之聚合。引发剂必须具备两个条件:在聚合温度范围内有适当的分解速度;所产生的游离基具有适当的稳定性,这样

就可有效地引发单体使之发生聚合反应。常用的链引发剂有过氧化物,其通式为 $R-O-O-R$,其中 R 代表烷基,其特点是具有一 $O-O$ 链,受热后断裂生成两个相应的游离基。

6. 其他附加成分

除了上述各组分外,在复合火药中有的还加入防老剂、固化催化剂如乙酰丙酮铁(红色粉末,分子式为 $C_{15}H_{21}O_6Fe$)、燃速调节剂、补强剂、结合剂、稳定剂以及加工助剂等。

复合火药在长期存放过程中,由于受热、氧、湿气等因素的影响,常发生物理老化、化学老化,使复合火药失去原有的各种性质而不能用。为了克服这种现象,常加防老剂。在聚氨酯火药中常用的防老剂是 N, N' -二苯基对苯二胺,它是一种灰褐色粉末,密度 $1.18 \sim 1.22 \text{ g/cm}^3$ 。此外,还有 N, N' -二(β -萘基)对苯二胺,它对热老化、氧老化、气候老化有良好的防护作用。

用于聚氨酯固化反应的催化剂是一种 α, γ -二酮的金属螯合物。最常用的固化催化剂是乙酰丙酮铁,它是红色粉末物质。乙酰丙酮铁和乙酰丙酮配合使用,可以很好地延长使用期。

目前在复合火药中常用的增速催化剂有 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、亚铬酸酐、二茂铁及其衍生物。常用的降速催化剂有碱金属的碳酸盐(如 $CaCO_3$)、碱金属的硫酸盐(如 $(NH_4)_2SO_4$)。

在聚氨酯复合火药中,常加有结合剂三乙醇胺,常用的补强剂有邻氯苯胺,常用的加工助剂有卵磷脂、硅酮油等。

二、端羟基聚丁二烯火药

端羟基聚丁二烯火药(HTPB)属聚丁二烯类型火药,聚丁二烯火药是当前世界各国广泛使用的重要复合火药之一。由于液态预聚物两端带官能团,可以形成不含自由链端的具有良好弹性的网状结构,因此,可提高体系的延伸率,使火药的力学性质获得重大改进。其中端羟基聚丁二烯(HTPB)和端羧基聚丁二烯(CTPB)火药发展迅速,并已装备军队大量使用。聚丁二烯火药的典型配方列于表 7-16 中。

表 7-16 聚丁二烯火药的典型配方

CTPB 火药组分	高氯酸铍	铝粉	CTPB	固化剂	附加剂
组分质量分数/%	68	20	10.563	0.377	1.1

端羧基聚丁二烯(CTPB)是在 20 世纪 60 年代发展起来的,其结构特点是羧基在大分子的两端,中间是聚丁二烯长链,因此称为端羧基聚丁二烯。这种丁二烯预聚物是用自由基引发技术合成的,其平均相对分子质量为 $3\,500 \sim 5\,000$,并且具有接近于二官能团的结构。正是由于这种结构显著地改进了高固体含量复合火药的力学性能,特别是低温下的力学性能。所以,对于需要严格要求力学性能的复合火药时,火箭发动机的设计者总是优先选用端羧基聚丁二烯(CTPB)复合火药,而不是选用聚丁二烯-丙烯腈(PBAN)复合火药。

三、聚氯乙烯火药

聚氯乙烯分子式为 $[-CH_2-CHCl]_n$ ，是热塑性高分子化合物，它和固体氧化剂等组成异相体系，它的能量较低。以 NH_4NO_3 为氧化剂的聚氯乙烯火药常用于燃气发生器和起飞加速器；以 NH_4ClO_4 为氧化剂的聚氯乙烯火药可用于火箭发动机，如用于高空气象火箭以及某些战术火箭。聚氯乙烯是固态粉末状物质，它与增塑剂混合可形成塑溶胶，此种增塑剂的聚氯乙烯在一定条件下（如温度、压力等）呈熔融状，具有流动性。表7-17介绍了三种典型的聚氯乙烯塑溶胶火药的组分。

表 7-17 三种典型的聚氯乙烯塑溶胶火药的组分的质量分数

%

组 分	阿塞第 368	阿塞第 373	阿塞第 286
聚氯乙烯	8.44	8.62	11.61
增塑剂	9.90	10.79	11.67
NH_4ClO_4	81.03	58.9	73.93
铝粉	—	21.1	0.99
表面活性剂	0.25	0.25	0.25
安定剂	0.33	0.34	0.47
炭黑	0.05	—	0.05
亚铬酸酐	—	—	0.97

聚氯乙烯火药与聚氨酯和聚丁烯火药有显著不同。聚氨酯和聚丁烯火药是通过聚合反应而完成固化，而聚氯乙烯火药是通过聚氯乙烯粒子在不挥发性液体中溶剂化（或溶解）而完成固化的。这种不挥发性液体一般是增塑剂，达到溶剂化或固化的办法是，加热到一定温度使粒子很快地溶于增塑剂中，形成一种凝胶，这种凝胶在浊度重新降至室温时具有一定的力学性能。聚氯乙烯火药的能量受氧化剂的种类、质量分数影响。由于聚氯乙烯含有卤素，能量较低，其实际比冲为 $2\,000\sim 2\,200\text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ，密度为 $1.71\text{ g}/\text{cm}^3$ ，它的燃烧速度在 10 MPa 压力下为 $2.5\sim 25\text{ mm}/\text{s}$ ，压力指数为 $0.25\sim 0.5$ ，温度系数为 $0.27\sim 0.45(-29\text{ }^\circ\text{C}\sim +80\text{ }^\circ\text{C})$ 。应该指出，聚氯乙烯火药含有固体氧化剂过高时，药料的黏度过大，会使药浆相互堆积形成空隙，固化后，则会成为药柱内部的缺陷。因此，低黏度的药浆适于浇铸工艺，高黏度的药浆适于通过挤压机挤压成型。聚氯乙烯火药所用原料聚氯乙烯来源丰富，价格低廉是其最大特点。同时它既适于浇铸工艺制造各种复杂构型和大直径的药，也适于挤压工艺制造高黏度药浆的聚氯乙烯复合火药。聚氯乙烯火药的特点是固化温度较高，容易引起热应力和收缩。此外，它的低温力学性能不佳，燃烧产物含有氯化氢，腐蚀性大。

四、聚硫橡胶火药

聚硫橡胶火药具有良好的黏结性能，加工性能良好，制造过程简单，聚合收缩率较低和安

全等优点。但是聚硫橡胶含有一定量的硫(约10%),硫的相对原子质量比氧大1倍,因此由它制成的火药比冲不高。聚硫橡胶火药的组分有聚硫橡胶、固化剂(对苯醌二酐、顺丁烯二酸酐、环氧树脂)、氧化剂以及其他附加成分。聚硫橡胶火药常温下抗拉强度为0.98~1.57 MPa,延伸率为50%~100%,理论比冲为2 300 N·s/kg,火焰温度为2 400 ℃,密度为1.72 g/cm³,燃烧速度在4~10 mm/s,燃烧速度压力指数为0.2~0.4,燃烧速度温度系数为1.5%~2.5%,稳定燃烧压力下限为1.42 MPa。但随着聚氨酯火药和聚丁二烯等火药的出现,聚硫橡胶火药已退居次位。

7.3.2 复合火药的制造工艺

由于复合火药所采用燃料黏合剂种类很多,并且他们都具有各自的化学反应和不同的物理化学性能,所以复合火药制造的工艺条件是多种多样的,但是制造的基本原理是相同的。复合火药可视为固体氧化剂(或加铝粉)与固体填料的聚合物制品,它们在加工制造上与聚合物制造工艺不同之处是火药药柱的直径很大,且含有爆炸性物质,因而在制造工艺过程中有危险性。复合火药的制造工艺并不复杂,它以简单和能制造构型复杂及大型药柱为特点。图7-1为复合火药的制造工艺流程框图。

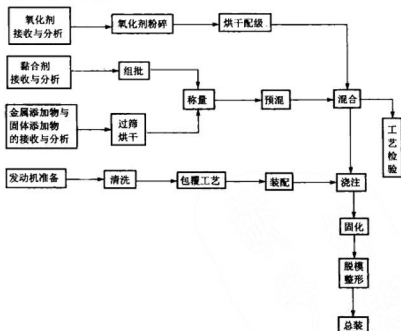


图 7-1 复合火药浇铸工艺流程框图

由图 7-1 可见,复合火药制造工艺流程包括原材料准备——燃料黏合剂准备、金属附加物和氧化剂的准备、燃料黏合剂与金属以及附加物的预混。

一、燃料黏合剂的准备

通常称为燃料黏合剂预混物的准备,其主要任务是在液态预混物(聚硫橡胶+环氧树脂+对苯醌二肟+顺丁烯二酸酐混合物)中加入火药配方中所包含的其他组分(氧化剂除外),在一定条件下制备出成分均匀的浆状物。此浆状物是组成复合火药的骨架(燃料预混体系),为下一步与氧化剂混合做好准备。燃料体系预混前各种原料都要经分析检验合格后方能使用。聚硫体系和环氧树脂等在预混前需组批,在带搅拌器槽中,一般搅拌 1 h,停 15 min,再搅拌 1 h 即可达到均匀。金属粉、燃料催化剂等在投料前需过筛和烘干(95℃下烘干 6 h 左右),在进行预混前要严格避免热源和阳光以防止过早聚合。预混过程如下。

将聚硫橡胶+环氧树脂+增塑剂在保温室中 85~90℃下预烘 2~3 h;然后降温至 55~60℃;将称量好的顺丁烯二酸酐进行熔融(在 85℃左右搅拌成均匀状态),并将其加入到 55~60℃的聚硫橡胶中;加入铝粉和对苯醌二肟。预混的全部过程是在搅拌下进行的。

一般情况下,燃料预混体系可以容纳处理多种不同的成分,这些成份可以是液态,也可以是固态。可将所有的固体物质和液体物质分别混合,然后再全部混合;也可以分别加入各种物质一次混合。对于不互溶的液体应注意要使体系成为高度分散体,混合时应按照规定的温度进行(防止不适当地提高固化温度)。

二、氧化剂的准备

大多数复合火药所用的氧化剂是高氯酸铵,制造复合火药用的高氯酸铵是粗、细两种粒度配合,细粒度<60 目,粗粒度<30~60 目,粗细粒度级配比为 3:1。氧化剂准备的过程:①过筛把坚硬的杂质和成团的物质除去;②粉碎到规定的粒度;③烘干;④称量。

1. 氧化剂的粉碎

生产细氧化剂的方法分为两大类,即粒子粉碎法和直接生产法。粒子粉碎法包括振能磨、气流粉碎法、锤式磨、管式磨和球式磨法。直接生产法包括气相合成、重结晶、喷雾干燥、乳化溶液沉淀法。

(1) 粒子粉碎法生产细氧化剂。

① 气流粉碎法。氧化剂在用气流粉碎过程中由于离心机的作用而自动分类,大颗粒在粉碎区继续粉碎,合格的小颗粒自动流出。由于该方法的粉碎室体积小,产品停留时间短,所以生产效率高,并且生产安全。气流粉碎发生在被加速的粒子与渗入气流中的粒子之间以及粒子与器壁之间的相互碰撞过程中,只有高密度的粒子才能保证足够的碰撞率。粒子可达到的最大速度随粒径减小而增大,粉碎强度随外加功率(空气流量及表压)的增加而提高,并达到最大值。

② 振能磨粉碎。随着固体火箭技术的发展,对复合火药燃速的要求越来越快。如反坦克炮用的丁羟复合火药,其燃速为 144.78 mm/s (在 $1.372 \times 10^7 \text{ Pa}$ 下),这就要求氧化剂高氯酸铵的颗粒直径在 $2.5 \mu\text{m}$ 以下,使用振能磨粉碎能使高氯酸铵的粒度达到 $0.4 \mu\text{m}$ 。

振能磨是一个填满磨球的震动容器,将悬浮在惰性煤剂中的高氯酸铵装入容器中,在一定条件下振动一定时间,然后出料,烘干并收回煤体。振能磨的结构如图 7-2 所示。

振能磨由一个环形研磨室和装有固定在圆柱体下端的电动机构成,当电动机产生高频转动促使传送煤剂把动能转为碰撞能时,悬浮于煤剂中的高氯酸铵被粉碎。粉碎作用主要是磨损效应,而不是压碎和打碎作用。

(2) 直接法制备细高氯酸铵。

① 气相合成法。经喷嘴喷出高浓度的 HClO_4 到 NH_3 的喷雾室中,按下式反应:



该反应热可使水分蒸发,对细高氯酸铵进行干燥。

根据欲制造高氯酸铵的粒度,可调节喷雾压力、高氯酸的密度、氨气量、喷雾室内的气流导向等。该方法的优点是利用反应热进行干燥,节约能源,加热均匀,制成的细粒高氯酸铵无缩孔。

② 喷雾法。该法是将 30% 的高氯酸铵水溶液经过喷雾机喷成微小的液滴,当液滴在喷雾室内沉降时与高温气流接触,使水分蒸发,变为细小的高氯酸铵颗粒。该法的优点是工艺简单,生产安全,可加改性添加剂,产品质量均匀。缺点是有时干燥不充分,有缩孔现象。中等粒度的高氯酸铵有较好的流散性,但是细和超细的高氯酸铵的流散性很差,甚至完全失去流散性。细高氯酸铵非常容易结块,改变了高氯酸铵的粒径和粒形,严重影响复合火药药浆的流变特性和复合火药成品的弹道性能。

2. 氧化剂的干燥

由于氧化剂有吸湿性,微量水分就能影响制造复合火药的工艺性能、力学性能和弹道性能,因此要求氧化剂中的水分质量分数要小于 0.05%。氧化剂的除湿是采用干燥法,其干燥方法与普通干燥方法基本相同,不同的是高氯酸铵在较高温度下易分解、爆燃或爆炸,要特别注意安全。

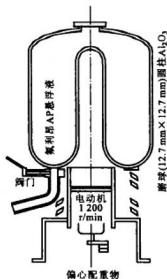


图 7-2 振能磨的结构

三、药料混合

在混合药料前,首先,将各种原材料进行分析检验,符合技术标准后才能进行混合。同时

将黏结剂分批进行小型实验,当它的工艺性能、力学性能、弹道性能达到预定指标后,则将各批黏结剂组批,混合。铝粉等金属材料需要过筛除去杂质,并在 95℃ 下干燥 6 h,以除去水分。

1. 预混

除氧化剂以外的所有固体物料在液态预聚物和增塑剂中预混合,使其均匀以排除与氧化剂捏合时的危险性。由于氧化剂与金属粉直接摩擦是很危险的,经预混后金属粉外表面上涂上一层液体燃料,起润滑作用,使混合更安全。如果是小批生产,预混可在混合机中进行。预烘、过筛、称量、预混等都是手工操作。

2. 混合

复合火药药浆是高浓度悬浮体,制造该高浓度的悬浮液是很危险的操作,生产这样的药浆需要大功率的捏合机进行混合。由于固体原料与液体原料的密度相差很大,因此混合时应该防止分层和固体颗粒下沉。混合时应严格控制温度,因为温度对药浆的黏度影响很大,温度低黏度大,混合效果不好,但温度太高又会引起燃烧和爆炸。为了完成混合药料的任务而设计的混合机械是多种多样的,已应用的混合机有卧式的,还有立式混合机和立式螺旋形混合机。

卧式混合机有密封盖,可进行减压操作并进行除气。卧式混合机可以有效地混合高黏度复合火药,但是要特别注意,在混合药料时药浆可能浸入轴瓦而引起燃烧或爆炸,同时出料不方便,因而在应用中受到限制。立式混合机的优点是桨叶的轴在混合机的上部,不与药浆接触,因此使用更安全,生产效率更高。

3. 几种连续混合系统

连续混合机常用的有螺旋混合机以及用气体或液体作载体的快速混合系统。螺旋混合机可混合高黏度药浆并能顺利排出料,而由气体或液体作载体的快速混合系统,可以快速连续地混合药浆,提高生产效率,并可远距离自动控制。

(1) 双轴螺旋混合机。在挤压螺旋杆中段装有混合的啮合滚子,加强了挤压螺旋的混合作用,对较高黏度的药浆有很好的混合效果。

(2) 改性型螺旋混合机。该机的结构是在轴杆的圆周方向上有三排齿轮,轴向上有一定的间隙,筒体内壁装有许多搅拌齿。当螺旋旋转运动时,物料边混合边向前输送,物料在压机内运动处于紊流状态,混合效率高。

(3) 连续混合系统。该系统由连续送料机、混合机和除气机组成。连续送料机将已称量的固体、液体物料输送入螺旋混合机,将各种物料混合后制成药浆,经除气机排除气体,进行质量检验后都用泵打入运输缸或直接浇入发动机内。

(4) 气动混合系统。气动混合机由一根多孔管组成,经过计量由气体将固体和液体物料喷入多孔管中,气体载体经管孔迅速流入管内,使固体和液体均匀混合。液体垂直喷入混合机中的固体物料高速气流中,利用液体流的动能穿透气流,使液体与高速气流相遇。通过选定流体喷入口截面积的大小,使极小的液滴在管外形成一层液膜,如果这层液膜足够密实,就能有效地将固体物料混合在液体中。此时,混合机中出现一种被气体冲淡了的无规则而分散得很

好的固体和液体混合物。用旋风分离器除气后,就可以得到混合均匀的药浆。

四、浇铸

复合火药药柱浇铸的方法有五种,即插管浇铸、底部浇铸、真空浇铸、新浇铸法和药块浇铸法。因为真空浇铸法在浇铸药浆时不带入空气,所以,是广泛应用的浇铸方法。

1. 插管浇铸法

插管浇铸法必须在浇铸前将混合时进入药浆中的空气除去,可用氮气或空气作为驱动气体,用压力推动药浆通过管路进入发动机壳体。在浇铸过程中,随着药面的上升,调节器自动控制向上提高插管,保证浇铸顺利的进行,防止插管被埋在发动机的药浆中。虽然该方法会增加药柱中的气孔,药浆损失比其他方法多,但是该方法的设备简单,价格便宜。插管浇铸技术已广泛应用于0.5 kg的小发动机到大发动机(直径6.6 m)。

2. 真空浇铸法

在真空条件下,将未经除气的复合火药药浆经过花盘分散成许多细条后浇入火箭发动机中。由于在浇铸过程中混在药浆中的气体随时被排出,所以制成的复合火药药柱中含有最少的气泡。

复合火药的药浆流变性对药柱的质量影响很大。因为药浆通过花盘流进发动机壳体的驱动力是依靠药浆的质量和真空造成的负压,因此,对于黏度很高的药浆采用真空浇铸技术较困难,在浇铸时应注意控制其真空度。浇铸的推动力大小主要依靠真空度的大小,真空条件又是排除药浆内部混入气体的主要手段。由于药浆的黏度大,混入的气体很难靠空气和药浆的密度差自行排出,要想排出混入药浆中的气体,只有借助真空。在浇铸时把药浆制成细药条,以达到排除气体的最佳效果,使制造的复合火药密度大、结构强度高和弹道性能稳定。同时也要注意,在高真空度下复合火药中,那些质量分数少但作用很大的易挥发组分会有所损失,因而影响复合火药的性能。浇铸速度对复合火药的质量影响也很大,虽然浇铸速度快对生产率的提高有利,但浇铸速度太快,混入药浆中的空气来不及排除,同时已浇入发动机中的药浆还没有流平,上面又浇入新药浆,则会造成药柱内部有气孔和疵病,所以要根据不同的发动机,经试验得到适当的浇铸速度。浇铸温度也是在浇铸过程中要特别注意控制的问题,因为复合火药药浆的黏度与温度有关,而它的黏度又与浇铸速度有关,所以应严格控制浇铸温度。温度高,药浆黏度低,固化反应快,又会使药浆黏度升高,因而温度不易过高。同时温度高使药浆的感度增大,对安全不利。温度低时药浆黏度增大,流变性能变差,不能保证浇铸速度和药柱的质量,因此浇铸温度又不能过低。

3. 底部浇铸法

底部浇铸法是通过压力将药浆从发动机底部压入发动机壳体中。通常用软管将压力浇铸罐与发动机底部连接起来,浇铸前必须将药浆中的空气除去,如图7-3所示。

4. 药块浇铸法

用一块块固化好的复合火药装入发动机中,随后用新混合的药浆填充其余隙,称为药块浇铸法。未固化的药浆流变性能是影响浇铸工艺的重要因素。浇铸时,一方面要求药浆中悬浮的固体颗粒在固化前不发生明显的沉降;另一方面还要求药浆具有足够的流动性,以便夹杂的气泡易于逸出,常常加入少量的表面活性剂以增进界面效应来达到改善复合火药药浆浇铸时的流动性。例如,只加入2%的甲基丙烯酸烷基酯于药浆中,即可减少黏合剂的用量但仍可保持良好的流动性。

5. 新浇铸法

(1) 气压插管浇铸法。将插管浇铸与真空浇铸结合起来,称为气压插管浇铸。药浆从一个容器压入一根管中,通过插管的除气段下落,落入钢插管底部(部分埋入药浆中),待插管里的药浆压力大于大气压对真空度的压差,药浆就会流入发动机中,如图7-4所示。

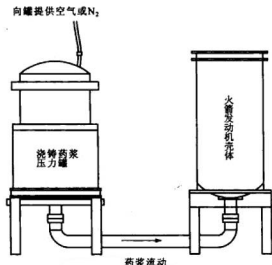


图 7-3 底部浇铸工艺

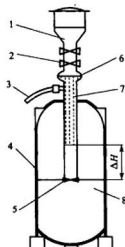


图 7-4 气压插管浇铸工艺

1—浇铸漏斗；2—阀；3—真空；4—发动机壳体；
5—遥控操作阀；6—除气装置；7—真空段；8—药浆

(2) 离心浇铸法。离心浇铸是用压力将药浆送到旋转的发动机中,靠离心力将药浆推向发动机壁,挤出混入药浆中的空气,同时也将药浆中夹杂的易挥发性物质产生的气体除去。这种方法对端部只有小开口的发动机壳体是理想的,但对大型发动机则受到一定的限制。该法对制造不同配方同心层的复合火药很有独到之处。

五、固化

固化分为化学固化和物理固化两种。化学固化是通过化学反应而交联的过程,物理固化是经溶解塑化由流动态转变为固化的过程。聚硫橡胶火药是化学交联固化,聚氯乙烯或改性双基火药的固化则是物理固化。复合火药使用的燃料黏合剂不同,固化剂也就不同,固化反应机理和固化工艺条件如固化温度和固化时间也不同。聚硫橡胶火药固化条件是在温度为 80°C 下,经过20 h左右体系完成化学交联,药柱固化成型。也有的在 $(70\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下,经过180~200 h固化成型。药柱固化时主要工艺条件是温度和时间,固化温度可高可低,温度越高固化速度越快,固化时间越短。但是,高温固化危险性加大,而且还会因药柱和燃烧室壁的热膨胀系数不同而引起热应力加大。因此室温固化最为理想。室温固化可简化生产过程,其关键是寻找低温固化剂。

固化时升温速度不能过快(一般情况下,经聚合作用而固化是放热过程),一般为 $4\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{h}$,应随时注意固化时热量的聚集,控制药柱中心温度不能过热,否则会产生热爆炸。

药柱到达固化后,要采取适当的降温速度,一般为 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。因为快速降温会引起药柱表面迅速收缩,使药柱表面产生裂纹而影响其力学性质。判断复合火药是否达到最佳性能时的固化点,要根据测定固化药柱的最佳性能的起始点而定,主要是测定力学性能,如抗拉、抗压强度、延伸率和硬度等最佳值。

浇铸工艺制造复合火药药柱的最大优点是可制出大型壳体黏结型药柱。但是浇铸大型药柱需要的浇铸时间长,会产生药柱下端已逐渐固化,上端尚未浇铸完毕的现象。这是有待解决的实际问题。

固化的工艺条件主要是依靠固化温度和固化时间确定,两者又有一定的关系。

1. 固化温度

固化反应速度与固化温度有关,固化温度高,所需固化时间短。但是,温度太高会使药柱受到热应力,易产生脱黏。大多数复合火药的固化反应是放热反应,当生成的热量大于固化装置的散热时,其热量逐渐积累使复合火药的温度升高,达到一定温度时就发生燃烧或爆炸事故。复合火药的热膨胀系数大约是发动机壳体膨胀系数的10倍。因为两者膨胀系数不一样,所以当冷却降温达到室温时,易使复合火药与包覆层、包覆层与绝热层、绝热层与发动机壳体之间产生脱开现象。固化温度越高,发动机的尺寸越大,越易产生脱开现象。要特别注意严格控制固化温度,因为固化温度控制不严格,则反应历程、产生的热量不一样,产品质量也不一样。

2. 固化时间

复合火药在较低的温度下需要较长的固化时间,而在较高的温度下固化则需要较短的时间。例如丁腈胺复合火药欲达到1.01 MPa的抗拉强度时,在 50°C 下固化需要12天,而在 70°C 下固化,只需要4天。

六、脱模、包覆、整形和探伤

1. 脱模

对与发动机燃烧室壁紧密黏结的固化成型的药柱来讲,只许脱去模芯,显露出药柱的燃烧面,即告完成脱模。对非壳体浇铸药柱来讲,脱模是将固化成型的药柱借外力脱去模芯和模具。经脱模后,便得到一定形状和尺寸的完整药柱。脱模芯和模具的操作均为危险操作,一般是用气动油压千斤顶将模芯和药柱脱出。如果是大型药柱,可用吊车将模芯脱出。

2. 包覆

药柱的包覆是用一种在一定温度下能流动的聚合物阻燃材料包覆于药柱的部分表面,以达到药柱部分表面的阻燃。用包覆层覆盖药柱的一部分表面,可以达到防止这部分药柱表面的非本意的燃烧。如果包覆层与药柱表面黏结不良,以致脱落,则会导致火箭弹道性能变坏或火箭解体,这是必须避免的。

(1) 对包覆层的技术要求。

- ① 包覆层使用温度在 $-40^{\circ}\text{C}\sim+60^{\circ}\text{C}$;
- ② 包覆材料的弹性和膨胀系数与药柱的弹性和膨胀系数尽量接近;
- ③ 药柱燃烧时包覆层必须能承受所产生的机械力和热负载;
- ④ 药柱燃烧时包覆层燃烧尽可能是气态,因为炭粒和其他固体物质比较多时,会产生黑烟,影响火箭飞行中的指导;
- ⑤ 包覆层材料与药柱中各组分相容性好;
- ⑥ 燃烧时,包覆层不呈碎片状,以避免阻塞喷管;
- ⑦ 包覆层的材料价廉、无毒、包覆工艺简单。

(2) 复合火药常用的包覆层材料。

① 增塑或为增塑的弹性聚合物,或塑性聚合物制成的有机胶黏剂(如聚氨酯、不饱和聚酯或环氧树脂)。

② 无机或有机填料(如石棉、云母、粉末状石英等),以及某些制冷剂。制冷剂在高温下大量地吸热分解为气态产物,由此降低其环境温度。例如:硫酸钴、硫酸镁、硅酸钠、草酸铵、硼酸铵、氢氧化铝,或容易分解的化合物如尿素或三聚氰胺等。可见包覆层是由聚合物组成的黏结剂(异氰酸酯的聚酯预聚物、固化剂和脂肪族增塑剂)掺合某些无机或有机填料所组成。应该指出:药柱与包覆层之间常常涂以防护黏结层,常用三异氰酸酯作为防护黏结层。三官能团化合物在物质的量很小的情况下,能形成防止增塑剂迁移的一层物质。由于防护黏结层的存在,会避免或减少增塑剂因逐渐迁移而引起包覆黏结层的性质变坏。

3. 整形

药柱的整形是将其端面和内孔不规整处进行整形。无论是壳体黏结式,还是非壳体黏结的浇铸药柱均需对药柱不规则的外形(端面倾斜、毛刺等)加以整形,以达到所需精确的形状与

尺寸。整形可以用刀子、车床对不规则的药形进行整形。

4. 探伤

探伤是检查药柱内部是否有足以影响药柱物理化学性能的内伤。探伤是为了确保固体火箭发动机发射的安全性和可靠性,这是对已包覆好的药柱或已装填好的火箭发动机最后一次全面检查,探伤是无损探伤。药柱内部和药柱与包覆层之间存在异质杂质或大气孔时会影响复合火药的燃烧性能和力学性能,一般情况,在直径为 300 mm 左右的药柱内不允许有 5 mm 的气孔存在。

用于药柱无损探伤的方法有射线法、超声波法,以及微波检查法等。一般情况下是用射线探伤法检查药柱内部气孔缺陷,用超声波探伤法检查衬里与药柱的脱黏和发动机壁与绝热层的脱黏,微波技术用于大型药柱探伤的补充。

(1) 射线探伤的原理。射线对不同材料的透过程度不同,射线通过材料的吸收取决于材料的厚度、种类及其辐射能量。药柱被探伤时,药柱的一面置射线源,另一面置指示器或 X 射线软片。射线源发出的射线通过药柱时,有缺陷处和无缺陷处有不同的吸收,落在指示器上的强度也不一样,通过药柱无缺陷处的射线要比有缺陷的射线弱。射线探伤时,药柱中的缺陷(气孔)呈阴影投射到指示器上,记录在照相软片上的缺陷经过定影成像。射线探伤的灵敏度是指能显示出的最小缺陷程度。射线探伤法对存在宽度很小裂缝的药柱是难以显示的,如怀疑药柱存在小裂缝而又无显示时,则需采用其他探伤法做补充检查。

(2) 超声波探伤的原理。超声波能在许多固体物质内传播,传播的距离决定于超声波的波长、能量和药柱的性质。当药柱有缺陷时声波就从缺陷处反射,利用灵敏度较高的仪器来接受遇到缺陷反射回来的声波,或者在药柱后面垂直于波的传播方向上放置声波接受器,这就可以确定药柱内有无缺陷及缺陷的尺寸和位置。超声波探伤是在纯机油、柴油等接触剂中进行的。也就是说,药柱是浸在接触剂中进行超声波探伤的。超声波探伤法可用来检查药柱内部缺陷,也可用来检查药柱与包覆层、燃烧室壁与隔热层的脱黏。

(3) 微波探伤法的原理。微波可贯穿 165 cm 的药柱,检查出 30~40 cm 深的小气泡,90~120 cm 深处的大气泡。微波是频率为 1~1 000 kHz、波长为 30~0.3 mm 波段的电磁波。探伤时就是利用信号源发出的信号和受到缺陷衰减的信号差别程度,这种相对衰减作为探伤标准。微波探伤只需 0.01~0.1 s,但是微波探伤不能完全代替射线和超声波探伤,它可作为辅助之用。

7.4 复合火药的制造安全技术

复合火药无论是成品、半成品,还是某些原材料都具有燃烧或爆炸的性质,在它们的加工、运输、贮存和使用都具有一定的危险性,稍有不慎就可能发生燃烧或爆炸事故,因此必须十分注意安全。

7.4.1 复合火药的爆炸特性

复合火药的主要组分是固体氧化剂、金属燃料和黏合剂,它具有的能量密度可以与常规猛炸药相匹敌,有的甚至更高。多数复合火药爆轰能力特性大大不同于猛炸药,其主要差异是复合火药爆轰时,支配能量释放速率的因素与常规猛炸药不同。首先,复合火药是异质的,在黏合剂的潜能释放之前,要求黏合剂蒸发且与氧化剂气态产物相混合,这个过程需要时间,因此有力地限制了这些反应中能量的汇集,而对维持爆轰起爆机理,这种汇集是重要的、有效的。其次,复合火药药柱的气孔率非常小,这就使复合火药受冲击发热到高温的起爆机理产生相当低的功效,因为根据“热点”起爆机理,高温通常发生在环境空气泡或气泡的地方。炸药装药密度大约为理论值的95%,而固化好的复合火药的密度为理论值的99%。由此可见,复合火药受冲击产生的热点浓度大大小于炸药装药中产生热点的浓度。最后,复合火药的氧化剂(AP)爆炸时,它的分解动力学比起典型猛炸药要缓慢得多。根据上述分析,美国在军用炸药和弹药危险等级中(区分为12类),常把复合火药列入第2级危险品(此类只有燃烧危险),但是含有高能炸药的复合火药则列入7级危险(具有整体爆轰的危险性)。

研究表明,组成为 $AP/wax/Al=62.5/18.75/18.75$ 的复合火药的爆轰临界直径(d_c)是非常大的,即使在临界直径以上,也需要极强的冲击波才能引起稳定的爆轰。爆轰临界直径随装药密度(ρ_0)的增加而增加(称为第二类炸药),而TNT等猛炸药则表现为爆轰临界直径随装药密度的增加而减小(称为第一类炸药)。

7.4.2 复合火药生产的技安措施

一、复合火药生产技安守则

1. 一般组分

(1) 原材料及其性能鉴定。原材料问题主要是考虑是否有燃烧爆炸危险或毒性。每一种被选入配方的原材料,在实际使用之前应全面进行安全性能鉴定。这些鉴定包括:

- ① 组分的物理化学性能鉴定;
- ② 常规相容性实验;
- ③ 在工艺条件下,成分变化的可能性;
- ④ 工艺过程中,能否产生更为危险的中间产物(如升华,再结晶)。

(2) 实验室试验。在大批生产或批量生产之前,必须进行全面的实验,以了解各组分及其配方的性能,以此作为确定加工特性的依据。

(3) 氧化剂。目前最广泛应用的氧化剂仍是高氯酸铵(AP),AP处理不存在严重的问题。

实验表明, AP 含水 6.02%~0.5% 时最为敏感, 特别是含有铜或其他金属盐杂质时更是如此。被 AP 污染的衣服特别容易着火, 小颗粒的 AP ($<15\ \mu\text{m}$) 对冲击更敏感。

① 对氧化剂厂房和设备的技安措施。

- a. 厂房要少用木材, 若一定用木材时, 应涂上防火涂料。
- b. 铜和铜合金遇到 AP 时会形成非常敏感的化合物, 因此不能使用铜和铜合金工具处理氧化剂。
- c. 尽可能在封闭系统中进行制备, 要局部通风, 以防止粉尘的悬浮和积累。
- d. 管道法兰与设备连接要简单可靠, 并保证拆卸安全, 系统要有防火等设备。
- e. 设备易被氧化, 要严格按制度进行定期预防性检修。
- f. 所有氧化剂处理设备要电性连接并要接地。
- g. 有机碳氢润滑剂与氧化剂不相容, 因为它们混合时易形成爆炸性物质, 因此应注意防止氧化剂被污染。

② 氧化剂准备。

- a. 氧化剂和燃料要在分别的厂房中准备。
- b. 当干燥氧化剂时, 要规定最高安全温度, 所用设备应有双重温度控制系统。由于某些高能氧化剂在干燥时要放出分解物质, 因此干燥设备要设计得便于清理、通风, 并装有警报系统和自动断电的安全装置。
- c. 许多氧化剂尤其是高能氧化剂具有吸湿性, 因此氧化剂准备系统和设备要考虑保证排湿气的设备。
- d. 氧化剂只能贮存在指定地点的专用设备中。
- e. 要防止小件金属(如硬币、钥匙、铅笔、小工具等)掉入氧化剂中, 所用工具要及时清点好, 最好有阴模工具箱(如同砝码盒一样)。
- f. 氧化剂筛选、混同、粉碎要遥控。

(4) 燃料。

① 厂房和设备要求。

- a. 厂房要有最大的通风面积。
- b. 金属粉末加工要有导电地板, 设备要接地。
- c. 要控制湿度, 相对湿度为 50%~55%。
- d. 局部通风要大流量, 低流速, 高速易产生静电。
- e. 把真空收集器装在加工厂房外面。

② 燃料准备。

- a. 所有倾卸、过筛、称量以及处理设备均应有静电防护装置并接地, 工作人员要穿不产生电火花的导电鞋和棉织内衣。
- b. 勺、刮铲、计量、搅拌金属粉用的工具都要接地。

- c. 最好是真空清洗积存粉末(吸尘器),要避免造成金属悬浮空中,造成易爆的金属尘石。
- d. 在金属粉与氧化剂混合前,应先与黏结剂混合。因为氧化剂加到混合机时,一般是干燥的,易出现粉尘飞扬现象,先把金属粉与黏结剂混合,可避免出现燃料粉与氧化剂的空中混合现象。
- e. 预混时应避免出现粉尘现象。
- f. 预混前所有组分(指固体组分)应过筛,要防止小件金属、工具等掉入混合器中。

2. 设备

(1) 混合设备。不用铜及铜合金,混合机上要有轻质盖以防外来物的落入;立式混合机不易排气,在混合机壁上(混合物水平线上)开口,装上排气管;在使用前,其传动部分应用惰性气体吹一下,以除去粉尘的污染;混合设备运转零件应定期进行无损探测,检查有无裂纹、裂缝等;混合器上部螺母上的药浆在机器停车后,方能进入工房清理,待人员出来后方能开车继续混合。

(2) 浇铸设备。要求没有内部裂纹、尖角、凹处;浇铸容器的盖子要能保证加压浇铸容器安全工作,要能经受设计压力,并应定期检查;加压浇铸容器能承受的压力至少是最大允许工作压力的两倍。每半年进行一次1.5倍最大工作压力的检查,每五年进行一次2倍最大工作压力的检查;浇铸设备应有爆破膜,其破坏压力为最大允许压力的120%;浇铸容器的提升器要进行负荷检查,所用的负载是容器质量、附件质量和复合火药质量三者总合的120%;管道、阀门的连接或浇铸容器的装料、出料系统的任何部分都不允许用螺纹连接,这些连接装配要以1.5倍最大浇铸压力进行强度实验,连接方法要简单,但应绝对可靠;浇铸真空罩应设计得能完成浇铸时的各种条件。

二、废药的销毁

在复合火药生产过程中常有废药产生并需及时加以销毁。复合火药生产中的废药包括混合、浇铸工序中所清理的药浆;固化后整形所处理下来的废药块;测定各种物理、机械性能所用过的废的试样;生产中所产生的废品,如成分不合格,安全性不合格等;混入能增加复合火药感度的杂质,但又不便去除;由于其他原因,不便保留的复合火药等。

1. 销毁方法的选择

销毁方法的选择是由销毁场地情况、废药的性能和危险情况而定。销毁工作进行的好坏,是否安全,能否保证处理的彻底,与所采用的销毁方法是否正确密切相关。废药的销毁方法主要有炸毁法、烧毁法、化学法、溶解法(或流没法)四种。

对于各种复合火药用梯恩梯、黑索金等废药,多采用烧毁的办法;各种含硝化甘油较多的混合火药,可采用爆炸销毁方法处理;各种性质不同的复合火药不能混在一起进行销毁,必须分开进行销毁;禁止采用掩埋法处理各种爆炸物;禁止采用投入水中法(即投入江、河、湖、海)来处理各种废药,对于能溶于水而又不产生有害的物质时,才能采用投水法。

2. 销毁场地

废药的销毁工作是极其危险的,因此在销毁场地的选择上必须注意安全,一般应符合下列要求。

(1) 销毁场地最好选在有天然屏障隐蔽的地区,如山沟、丘陵、盆地等地区内。

(2) 为了避免销毁时对周围工厂、企业、交通线等造成危害,销毁场地应有足够的安全距离。距10万以下人口的城镇在5 000 m以上,距附近的火药工厂、库房等在5 000 m以上,距居民点3 000 m以上,距国家铁路,通航河流1 500 m以上等。

(3) 销毁场地不应选择森林地带,而且50 m半径的范围内不应有杂草,以防引起野火。

(4) 销毁场地应选择当地主要风向的下风向,避免在烧毁过程中,因风势过大使火灾蔓延。

3. 销毁方法

复合火药及其原材料的销毁方法可用雷管引爆,而更多采用的是烧毁方法。

销毁时可将待处理的废药铺成长条形,其厚度不得超过2 cm,宽度不超过1~1.5 m,每条长不得超过40 m,可同时铺两条,但其间距离不得小于20 m。药条应顺风铺设、铺直,不可弯曲。采用逆风向点火,各药条点火时应分别进行,不得同时点火。操作人员应采用电点火或用导火索点火,导火索长度可采用1~1.5 m(约有2 min的延迟期)。为了点火确实,可在导火索靠近炸药端头的地方放上10~20 g无烟药包或黑火药药包,或在点火端放置废油布或浸有酒精、煤油的木屑、棉纱等作为引火物。还应注意,第二次销毁时,药条最好铺在另一地点,或者只有当原来药条烧完冷却后,才可在原地铺药条。下雨、下雪、刮大风时,应停止销毁工作。工作结束后,应进行认真检查现场,待火完全熄灭后,才能离开现场。

第8章 三废处理及安全通则

8.1 梯恩梯与硝化甘油废酸处理

8.1.1 梯恩梯废酸处理

TNT 生产中的废酸(WA)成分大致为 65%~70% 的 H_2SO_4 、1%左右的 HNO_3 、3%~5% 的 HNO_2 、1%以下的硝化物(NC)及 H_2O 。处理的目的是分离、分解 NC, 分离出 NA 和 SA 进行循环使用。WA 处理过程中主要应用了精馏、吸收、蒸发等化工原理中的单元操作。

一、废酸的沉淀

梯恩梯废酸中含有的硝化物主要是一硝基甲苯、二硝基甲苯及某些硝化副产物。这些杂质本身虽然比较安定,但是质量分数过高时,不仅降低硝化得率,而且对废酸脱硝也是不利的。因为在脱硝过程中,废酸中的硝化物会析出而积聚在脱硝塔上部,甚至硝烟冷凝器内,这样一方面增加了脱硝时的危险性,另一方面会堵塞塔内的气体通道,降低塔的生产能力和脱硝效率,而且塔的清理也很麻烦。废酸中硝化物质量分数增高还会增大脱硝后稀硫酸中硝化物质量分数,这些硝化物进入鼓式浓缩器后,在高温及强烈气流的作用下,能生成很多细小的微粒,它们能带走更多的酸雾,从而造成尾气中酸雾质量分数增高,并且使酸雾更难净化。同时稀硫酸中硝化物质量分数过高也会堵塞硫酸浓缩系统的管道。

为了减少废酸中的硝化物质量分数,一是要控制废酸中的硫酸浓度;二是使废酸在室温(温度越低,沉淀效果越好)下经过较长时间的沉淀,使尽可能多的硝化物分离出来。

降低梯恩梯废酸的浓度,可以减小硝化物在其中的溶解度,并且使亚硝基硫酸更易于分解,但废酸浓度不能过低,否则会增大废酸的处理量和处理费用。

在梯恩梯硝化车间和废酸处理车间,一般都设置有梯恩梯废酸沉淀槽。图 8-1 是梯恩梯废酸连续沉淀流程,前三个槽是沉淀槽,后二个槽是计量槽(当然也起沉淀作用),且是轮流使用。

废酸连续沉淀时,自第一个沉淀槽下部进入,依次通过各串联的沉淀槽,自计量槽的下部抽出送往脱硝。而废酸中分离出来的甲苯油则浮在各沉淀槽(主要是前几个沉淀槽)的上部,并送往硝化车间重新使用。各沉淀槽底部积聚的沉淀物则定期加以清除。连续沉淀时,如果沉淀槽是碳钢衬铅的,在酸界面易遭腐蚀。

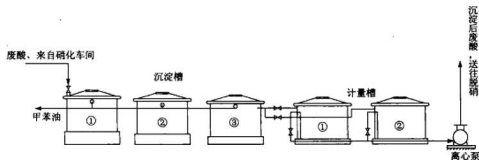


图 8-1 梯恩梯废酸连续沉淀流程图

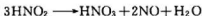
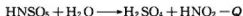
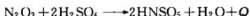
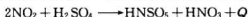
间断沉淀是让废酸在单独的槽内静置充分的时间，分离出甲苯油后送往脱硝。间断沉淀时，操作比较麻烦，需要倒槽。

无论是连续沉淀或是间断沉淀，废酸在沉淀槽中的停留时间均应在 8 h 以上，经沉淀后的废酸，其中的硝化物总质量分数（包括溶解量）应小于 1%。

二、废酸的脱硝

这是 WA 处理的第一步，主要目的是将 NC 分解掉以利于安全，使 WA 中的含硝物（包括硝酸、氧化氮、亚硝酸等）从 WA 中以气相蒸出，而 SA 还存在于液相中，这样基本上将 SA 与 NA 加以分离。

脱硝的原理就是精馏原理，在脱硝塔中同时还进行着如下的化学反应：



这样可使 WA 中的不稳定的硝基化合物该分解的分解，该气化的气化，达到了 WA 的初步分离的目的。脱硝工艺流程图如图 8-2 所示。

经过沉淀后的梯恩梯废酸，自沉淀槽流入计量槽，再用泵送至高位槽，然后经流量计流入预热器预热后，从脱硝塔的顶部（多数为泡罩塔）加入。饱和蒸汽或过热蒸汽则从塔的底部分两处加入进行直接加热精馏。塔的上半部主要进行 HNSO_5 的分解以及把氮的氧化物、硝酸及甲苯油蒸出，塔的下半部主要是未分解的 HNSO_5 继续分解。蒸出的氮氧化物、 HNO_3 蒸气、水蒸气及甲苯油蒸气等，从塔顶抽出进入冷凝器，冷凝后的液体进入甲苯油分离器，分离出甲苯油后得到稀 NA，再根据其浓度送入相应的吸收塔作为吸收剂。未凝硝烟则被抽入吸收系统。WA 中的 SA 则自塔底流出，沿保温管线至 SA 浓缩器进行浓缩。

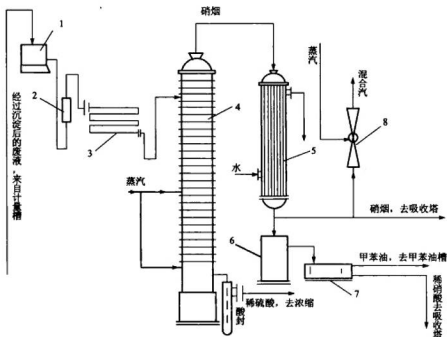


图 8-2 梯恩梯废酸脱硝流程图

1—废酸高位槽；2—转子流量计；3—废酸预热器；4—脱硝塔；5—硝烟冷凝器；
6—冷凝液接收槽；7—甲苯油分离器；8—蒸汽喷射泵

三、稀 SA 浓缩

脱硝后得到的 SA 浓度为 63%~68%，须经浓缩后才能循环使用。SA 浓缩主要是除去稀 SA 中的 H_2O 以使 SA 提浓，其原理依然是精馏原理。由于 SA 和水在同一温度下具有不同蒸气压，而且相差甚大，所以可以用精馏办法加以分离。此法只能使 SA 浓度高至 98.3%（因为 H_2SO_4 与 H_2O 在 98.3% 组成时可形成恒沸物，其沸点为 336.6℃）。脱硝工艺流程有锅式 SA 浓缩和鼓式硫酸浓缩两大典型流程，图 8-3 所示的是鼓式 SA 浓缩工艺流程。

将重油在 8~15 atm^① 下用重油喷射器（亦称喷枪）喷呈雾状送入燃烧炉中，与由鼓风机送入的空气均匀混合而燃烧。炉内气体温度即炉膛温度控制在 900~1150℃ 的范围内。炉侧有两个进入空气的侧风道，用以调节炉气温度至 750~900℃，然后进入浓缩器的第一室。

① 1 atm=101.325 kPa。

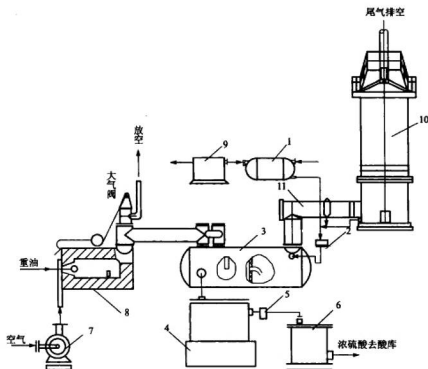


图 8-3 三室鼓式硫酸浓缩典型流程图

1—稀硫酸高位槽；2—流量计；3—浓缩器；4—浓硫酸冷却器；5—相对密度测定器；6—计量槽；
7—鼓风机；8—燃烧炉；9—稀硫酸冷却槽；10—电滤器；11—接管

气体在第一室内穿过酸层鼓泡冒出，故气体和酸的接触非常良好，因而进行着强烈的换热过程，很快即把酸液加热，并将酸内的水分及部分硫酸蒸发。从第一室出来的带有水蒸气和硫酸蒸气的气体，温度降至 $230\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后，由安装在隔墙上的鼓泡弯管进入第二室，在第二室也是穿过酸层鼓泡冒出。此时，由第一室带来的硫酸蒸气部分被冷凝进入液相，并且放出冷凝热，同时从酸中蒸发出多量水蒸气，并由于蒸汽的急剧冷凝而形成大量酸雾。由第二室出来的带有大量的水蒸气及酸雾的气体，温度降至 $200\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后进入第三室，并进行与第二室相似的过程。从第三室出来的气体，温度降至 $130\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，经接管进入尾气净化系统——电滤器。在电滤器内，气体带出的酸雾，被捕集成 $67\%\sim 80\%$ 的硫酸，流回浓缩器的第三室。

另一方面，自脱硝塔底流出的热稀硫酸先进入高位槽，再经流量计加入浓缩器的第三室，与炉气在浓缩器中相对流动，再依次通过溢流孔进入第二室及第一室。由第一室流出的成品酸进入冷却器，冷却后经相对密度测定器溢流到浓硫酸计量槽，再用泵送往贮槽或直接送往使用单位。

四、生产中可能出现的异常现象及其产生原因和处理方法(表 8-1)

表 8-1 生产中可能出现的异常现象及其产生原因和处理方法

序号	异常现象	产生原因	处理方法
1	油燃烧不良	(1) 喷嘴选择不当;(2) 喷嘴堵塞;(3) 油压不足或过滤器堵塞;(4) 油温过低;(5) 风量、油压配比不适;(6) 油内含水过多;(7) 炉膛温度过低	(1) 更换喷嘴;(2) 更换喷嘴;(3) 提高油压,清洗过滤器;(4) 提高油预热温度;(5) 调整配比;(6) 换槽除水;(7) 适当减少风压,增加油压
2	燃烧炉产生回火	(1) 投料量过大;(2) 侧风道或回流器开的过大;(3) 鼓泡管插入深度过大	(1) 减少投料量;(2) 调节风量;(3) 调整插入深度
3	浓硫酸浓度低	(1) 投料量大;(2) 油压下降;(3) 浓硫酸冷却器漏水	(1) 减少投料量;(2) 增加油压、风量;(3) 停产更换漏水的硅快管
4	炉膛温度高	(1) 油量过大;(2) 浓缩器出酸管堵塞	(1) 减少油压;(2) 停产疏通
5	炉膛温度低	(1) 风量过大;(2) 油量过小	(1) 减少风量;(2) 增加油压
6	炉气温度高	(1) 侧风道风量过小;(2) 油量大,风量小	(1) 适当开大侧风道;(2) 适当调整油量及风量
7	炉气温度低	(1) 侧风道风量过大;(2) 油量小	(1) 适当关小侧风道;(2) 适当增加油量
8	冷却器出口酸温过高	(1) 冷却水量不足或水温高;(2) 产量大	(1) 增大水量;(2) 适当降低产量
9	冷却水呈酸性	冷却水管漏水	更换冷却水管
10	浓硫酸冷却器冒烟	(1) 稀硫酸投料量不均;(2) 浓硫酸浓度过高;(3) 浓硫酸冷却器水量不足;(4) 浓硫酸冷却器漏水;(5) 浓硫酸冷却器冷却管内水垢多	(1) 调整投料量;(2) 调整浓度;(3) 增加水量;(4) 更换漏水管;(5) 除水垢
11	浓缩器一室温度高	(1) 稀硫酸加料不正常;(2) 鼓泡管可能破裂;(3) 浓硫酸溢出出口堵塞	(1) 调整稀硫酸量;(2) 更换鼓泡管;(3) 疏通溢流口
12	缸管温度高,成品酸浓度低	(1) 鼓泡管插入深度浅;(2) 鼓泡管可能被腐蚀穿孔或破裂;(3) 投料量小而炉气温度高	(1) 调整鼓泡管插入深度;(2) 更换鼓泡管;(3) 调整
13	燃烧炉空气供给突然停止	风机系统出故障	(1) 立即停止喷油,取出喷枪;(2) 稍提大气阀 2~3 min 并关空气阀;(3) 停止加入稀硫酸
14	一室酸烧干	(1) 一室酸液多,酸液少;(2) 稀硫酸加入量太小或停止而炉气量大且炉气温度高	(1) 掏渣;(2) 停车处理
15	突然停电		停止加酸及喷油,提起大气阀 2~3 min,然后落下大气阀保压
16	突然停水		关闭各水阀,如停水时间过长,按停工处理

五、硝烟吸收 (详见 8.5 节)

六、稀硝酸浓缩 (详见 8.2 节)

8.1.2 硝化甘油废酸处理

硝化分离后的硝化甘油浓废酸中,除含有 1.5%~2.3% 溶解状的硝化甘油外,还含有少量游离状的硝化甘油。游离硝化甘油的存在是很不安全的,所以硝化甘油废酸在脱硝前,必须进行热安定处理以除去其中的游离硝化甘油。

硝化甘油废酸热安定处理的目的,是使废酸中的硝酸酯在热分解器内几乎全部分解。图 8-4 是硝化甘油废酸热安定处理流程。

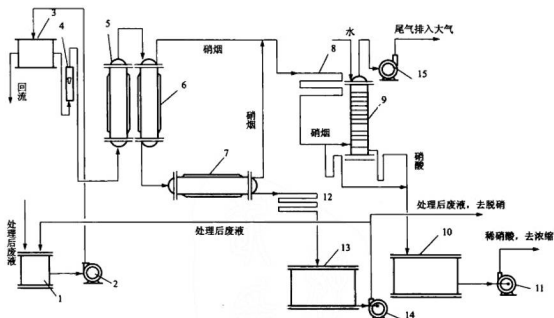


图 8-4 硝化甘油废酸热安定处理流程图

1—混合废酸贮槽;2,11,14—离心泵;3—高位槽;4—流量计;5—废酸预热器;6—废酸热分解器;7—废酸热分解器;
8—硝烟冷凝器;9—吸收塔;10—稀硝酸贮槽;12—废酸冷凝器;13—废酸贮槽;15—排风机

废酸自高位槽经流量计进入预热器,预热至 40℃ 左右再进入热分解器。废酸在热分解器中部的温度为 80~90℃,出口处的温度为 100~110℃。废酸在热分解器中停留约 20 min 后流入废酸冷却器,冷却到 25~30℃ 后流入贮槽,再用泵送往脱硝。热分解时产生的硝烟,

先进入冷凝器,冷凝后得到一部分较浓的硝酸,直接流入稀硝酸贮槽,未冷凝硝烟则进入吸收塔,经水吸收后生成稀硝酸。

在废酸热分解器内,废酸中的硝化甘油及部分硝酸分别按下列二式分解:



经过热安定处理的废酸,其中的硝酸酯几乎全部分解,其后的废酸处理方法与梯恩梯废酸处理是一样的。

8.2 黑索金与太安废酸处理

8.2.1 黑索金废酸处理

直接法生产黑索金(RDX)的废酸主要成分是NA(浓度基本上是48%~55%)和 H_2O ,其中除溶有微量的RDX外,还会悬浮有少量过滤时未能除去的RDX颗粒,此种悬浮药粒要尽量在WA输送和浓缩前予以除去,否则在输送及浓缩废酸时很不安全,又容易堵塞废酸管道及阀门。WA处理的目的就是除去WA中的硝化物后再使其浓缩成浓NA后循环再用。

清除废酸中黑索金的方法是让废酸连续通过3~5个底部为锥形的串联沉淀塔。废酸自第一个塔的上部流入,由最末一个塔的上部流出并送往浓缩,而废酸中带有黑索金颗粒就沉到塔的锥形底部,并及时过滤清除。废酸经沉淀24 h以上再送往浓缩处理,其流程如图8-5所示。

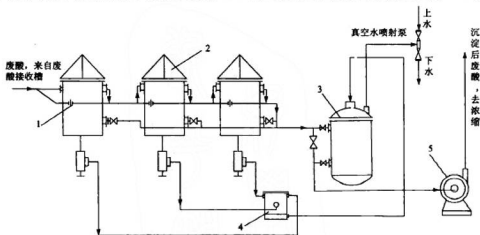


图8-5 黑索金废酸连续沉淀流程图

1—盲板;2—沉淀塔;3—真空接收槽;4—过滤器;5—离心泵

经沉淀后的 WA 实际上相当于稀 NA, 其浓缩原理就是精馏原理。由于 NA 与水能形成最高共沸物(常压下), 其沸点为 121.9°C , 组成是 NA 浓度为 68.4%, 也就是说在常压下采取普通精馏办法只能得到 68.4% 浓度的 NA, 达不到更浓的目的。所以要浓缩 NA 应采取特殊精馏的办法, 工业上常采用萃取精馏来实现, 即在稀 NA(即 WA) 中加入第三组分, 该组分对 H_2O 有较强烈的亲和力, 能显著降低水的蒸气压, 从而增大 NA 对 H_2O 的相对挥发度, 以达到 NA 与水分离的目的。目前工业上采用的第三组分(又叫萃取剂或吸水剂)有浓 SA 和一定浓度的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液, 在此仅介绍浓 SA 浓缩稀 NA 的方法。

一、硫酸法浓缩硝酸的工艺流程

稀硝酸的浓缩过程是在浓缩塔内进行的。浓缩塔有泡罩塔和填料塔, 采用泡罩塔时, 其工艺流程如图 8-6 所示。

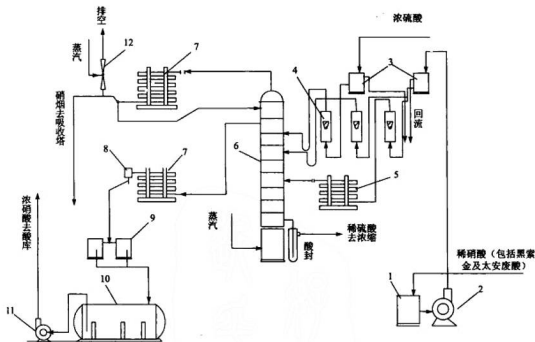


图 8-6 硫酸法浓缩硝酸流程图

- 1—稀硝酸贮槽; 2—离心泵; 3—高位槽; 4—转子流量计; 5—预热器; 6—浓缩塔; 7—冷却器;
8—相对密度测量器; 9—计量槽; 10—浓硝酸贮槽; 11—离心泵; 12—蒸汽喷射泵

稀硝酸由贮槽用泵不断地打到高位槽, 再通过流量计一部分直接加入浓缩塔的第八节, 另一部分则通过预热器预热后加入浓缩塔的第十一节。

作为吸水剂的浓硫酸,从硫酸浓缩工房用泵连续地打到高位槽,再通过流量计加入浓缩塔的第六节。浓缩用的直接蒸汽由浓缩塔的最下一节(俗称塔底)送入。

浓缩所产生的硝酸蒸汽和少量氮氧化物由塔顶逸出,进入冷凝器,冷凝成的硝酸重新进入浓缩塔顶,在塔的第一、二、三节进行漂白,然后由第三节流出,再经冷却器冷却并经计量槽计量后转入贮槽,再定时用离心泵送往酸库。

在冷凝器中未冷凝的硝烟则进入吸收塔用水吸收,生成的稀硝酸重新加入浓缩塔浓缩。脱硝后的稀硫酸由浓缩塔底流出,经酸封直接流至硫酸浓缩器进行浓缩。

此法的特点是工艺技术成熟,适应性好,由于与设备接触的多是在 NA 、 SA 和 H_2O 同时存在下,它对钢腐蚀不大,并且高温下在 SA 存在时, WA 中的残余 RDX 也可以完全破坏,保证了 WA 处理的安全。但其不足是过程中产生大量的稀 SA ,其浓缩回收麻烦,需要庞大的稀 SA 浓缩工房,并且由于 SA 浓缩空气中带出大量的 SA 酸雾而污染环境。尽管如此,目前工业上大多采用的稀 NA 浓缩方法仍属于此法。

二、硫酸法浓缩硝酸(泡罩浓缩塔)的工艺条件

塔顶温度 $65\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$,塔第四节温度 $100\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$,稀硝酸预热温度 $90\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$,入塔过热蒸汽温度 $200\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$,塔底温度 $155\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$,冷凝器出口酸温度 $35\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$,冷凝器出口硝烟气体温度 $\leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$,冷却器出口酸温度 $\leq 40\text{ }^{\circ}\text{C}$,塔顶负压 $300\sim 500\text{ mmHg}$,成品硝酸浓度 $96\%\sim 98\%$,塔底稀硫酸浓度 $67\%\sim 72\%$,塔底稀硫酸含硝(以 N_2O_5 计)量 $\leq 0.03\%$ 。

三、生产中的不正常现象及其产生原因和处理方法(表 8-2)

表 8-2 生产中的不正常现象及其产生原因和处理方法

不正常现象	产生原因	处理方法
塔底稀硫酸含硝 (以 N_2O_5 计) 高于 0.03%	(1) 入塔蒸汽量少;(2) 稀硝酸投料量大或硫酸投料量小或二者均大;(3) 塔顶负压低;(4) 稀硝酸预热温度低;(5) 塔底稀硫酸浓度高	(1) 增加入塔蒸汽量;(2) 调整或减少投料量;(3) 开大减压旋塞;(4) 增加稀硝酸预热器蒸汽量;(5) 增加入塔蒸汽量或减少硫酸投料量
塔底稀硫酸 浓度高于 72%	(1) 硫酸投料量大或稀硝酸投料量小;(2) 入塔蒸汽量少	(1) 减少硫酸投料量或增加稀硝酸投料量; (2) 增加入塔蒸汽量
塔底稀硫酸浓度 低于 67%	(1) 硫酸投料量小或稀硝酸投料量大;(2) 入塔蒸汽量大;(3) 稀硝酸预热器漏	(1) 增加硫酸投料量或减少稀硝酸投料量; (2) 减少入塔蒸汽量;(3) 检修
成品硝酸浓度低于 98% (一级)或 96% (二级)	(1) 入塔蒸汽量大;(2) 硫酸投料量小;(3) 塔顶负压大;(4) 硝酸冷凝器、冷却器或稀硝酸预热器漏;(5) 稀硝酸预热温度过高或热稀硝酸多	(1) 减少入塔蒸汽量;(2) 增加硫酸投料量;(3) 关小负压旋塞;(4) 检修;(5) 减少稀硝酸预热器蒸汽量或热稀硝酸投料量

续表

不正常现象	产生原因	处理方法
成品硝酸氮氧化物 (以 N_2O_4 计) 质量分数超过 0.3% (一级)或 0.4%(二级)	(1) 冷凝器出口酸温低;(2) 塔顶负压小	(1) 减少冷凝器用水量;(2) 开大负压旋塞
成品硝酸含硫量 (以 H_2SO_4 计) 超过 0.08%(一级) 或 0.2%(二级)	(1) 入塔蒸汽量大;(2) 塔顶负压大;(3) 稀硝酸预热温度高或热稀硝酸量多	(1) 减少入塔蒸汽量;(2) 关小负压旋塞; (3) 减少稀硝酸预热器蒸汽量或减少热稀硝酸量
塔底加压或平压	(1) 投料量大;(2) 冷凝器堵塞;(3) 入塔蒸汽量大;(4) 系统漏气;(5) 冷凝器出口气体温度高;(6) 风机故障	(1) 减少投料量;(2) 检修;(3) 减少入塔蒸汽量;(4) 排除漏气处;(5) 加大冷凝器冷却水量;(6) 检修
突然停水		(1) 关闭所有水阀,停止加稀硝酸,减少浓硫酸和蒸汽加入量,适当减小塔顶负压,塔进行保温;(2) 停止向硝酸高位槽送酸;(3) 吸收系统停泵,停止采酸
突然停电		(1) 立即打开蒸汽喷射泵的蒸汽阀,以维持塔顶负压,并减量或停止加料;(2) 关闭所有酸泵出入口阀门;(3) 吸收系统停止加水 and 采酸
突然停汽		(1) 停止加料,关闭入塔或入预热器蒸汽阀,适当减小塔负压,并将不合格产品放至稀硝酸贮槽;(2) 停止向高位槽送酸;(3) 吸收系统停止加水,继续循环

8.2.2 太安废酸处理

直接酯化法生产 PETN 的 WA 主要成分为 NA 45%~60%,硝酸酯 0.55% 以下及少量氧化氮。处理目的是除去其中的硝化物及其他杂质,将 NA 浓缩后再循环使用。其方法是先将 WA 进行安定处理后,再进行浓缩。

一、废酸的安定处理

用浓硝酸硝化季戊四醇制造太安时,废酸是稀硝酸。如果硝化后不进行稀释,废酸浓度比

较高,它的成分是 HNO_3 80%~82%, N_2O_3 0.5%~0.7%, 硝酸酯 1.0%~1.5%。这种废酸由于带有多量的不安定的硝酸酯,直接将它浓缩是不安全的,所以一般先将其进行热安定处理。处理的方法通常是将废酸在铝制贮槽中沉淀 24 h 以上,使其中的硝酸酯质量分数降至 0.75% 以下,然后让废酸依次流入五个串联的塔中。塔有夹套,用蒸汽加热,废酸在塔中被加热到 90~100℃。废酸中的硝酸酯主要是在第一塔和第二塔中被分解。在第三塔中加入适量的水,使废酸中分解出大量的氮氧化物,发生强烈的氧化作用,而将废酸中剩余的硝酸酯继续分解。经过这样处理后的废酸,浓度是 65%~70%,几乎不含硝酸酯,可送往浓缩。

废酸浓度过高是不适宜的,一方面酯化产物的损失较大,另一方面废酸热处理较复杂,也欠安全。如果在硝化反应完成后,将废酸的浓度在稀释机中稀释到 48%~57%,则酯化产物在废酸中的溶解度较少,废酸热处理时也比较简单和安全。这种废酸的热安定处理方法是:废酸先进行一定时间的沉淀后,送入套管热分解器,在此被加热到 95~100℃,并停留 20~30 min 后,流入套管冷却器,冷却至 25~30℃ 后流入贮槽,然后送往硝酸浓缩车间,单独浓缩或与稀硝酸及黑索金废酸一同浓缩。废酸热安定处理时产生的硝烟,经气液分离器分离后,进入吸收塔,被水吸收,生成稀硝酸。经过热安定处理后的废酸,酯化物质量分数在 0.1% 以下。

太安废酸热安定处理的流程如图 8-7 所示。

二、稀硝酸浓缩

其浓缩原理、方法与 8.2.1 节叙述的相一致,在此不重述。

8.3 奥克托金(醋酐法)废酸处理

醋酐法生产奥克托金,由于原料使用了大量的醋酸和醋酸酐,所以其废酸主要是大量稀释了的醋酸,废酸中的醋酸质量分数几乎是乌洛托品用量的 20 倍,大体相当于奥克托金产品的 20 倍。奥克托金的成本,在很大程度上与废酸回收处理费用有关。

在奥克托金废酸中,除了作为主要组分的醋酸(在废酸中质量分数为 70%~80%)外,还有少量的硝酸(百分之几)、硝酸铵(百分之几)以及微量的硝化物。废酸处理的主要目的是回收醋酸,附带将一部分醋酸转变成成为奥克托金生产所需要的醋酸酐。奥克托金的废酸处理涉及醋酸的分出、醋酸的浓缩和醋酸转化为醋酸酐。

8.3.1 醋酸的分离回收

奥克托金废酸在送往废酸处理装置进行处理以前,也应在沉淀槽进行充分的沉淀,使废酸中悬浮的硝化物等颗粒减少到最低程度。一般要求硝化物质量分数(包括溶解部分)小于 0.5%。

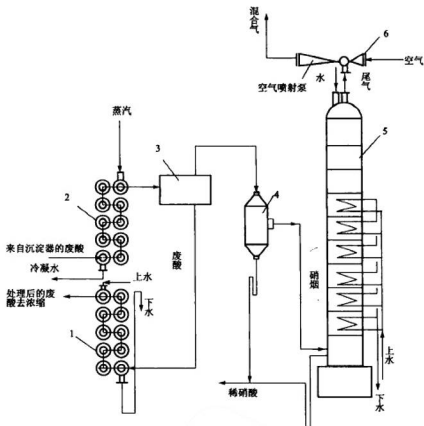


图 8-7 太安废酸热安定处理流程图

1—废酸冷却器；2—废酸热分解器；3—气液分离器；4—气液分离器；5—吸收塔；6—空气喷射泵

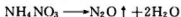
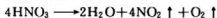
一、醋酸的分出

要回收醋酸，就必须使醋酸和废酸中的其他杂质分离开来。换句话说，也就是要考虑如何将废酸中的少量硝酸、硝酸铵和微量硝基化合物除去。

可供考虑的有以下几种方法。

1. 硫酸法

在废酸中加入浓硫酸，在加热的情况下，可以使废酸中的硝酸、硝酸铵和硝基胺类化合物分解。硝酸、硝酸铵分解为氮的氧化物和水。



热废酸中的硝基化合物遇到硫酸也会很快地分解为氮的氧化物、甲醛等气体而脱出。

其方法是将废酸加入发烟釜，预热至 95~100℃，然后慢慢加入浓硫酸，待反应开始后，再按一定比例加入废酸和浓硫酸（废酸和浓硫酸的体积比为 10:1~2）。分解气体产物由发烟釜顶端排除，脱除了硝酸、硝酸铵、硝基化合物的液体进入分离塔蒸出醋酸，塔底残液中硫酸质量分数大于 50%，并含有相当数量的醋酸，此残液中的一部分可与部分新鲜浓硫酸混合循环使用。

此种方法可以有效地除去硝酸铵及硝化物，但粗醋酸中仍含有少许硝酸，同时设备腐蚀也严重，积累下来的残液还要设法处理。

2. 吸附法

废酸中的硝基化合物，主要是溶解的和生产运转中带出的悬浮奥克托金和黑索金。实验证明，活性炭对废酸中的奥克托金和黑索金有选择性的吸附作用。资料指出，将废酸在常温下通过充填活性炭的吸附柱，从吸附前后的废酸分析结果可看出，活性炭只对黑索金和奥克托金具有选择性的吸附作用，试验数据见表 8-3。

表 8-3 吸附前后的废酸中各成分分析结果

%

成 分	吸附前分析	吸附后分析	
NH ₄ NO ₃	1.68	1.54	1.68
CH ₃ COOH	33.35	33.43	33.52
HNO ₃	0.89	0.78	0.82
RDX	247×10 ⁻⁶	无	无
HMX	110×10 ⁻⁶	无	无

经过吸附除去硝基化合物的废酸，可以安全地进行蒸馏而将醋酸分出，残液内留下硝酸铵、少量醋酸和硝酸。

3. 直接蒸出法

在醋酐法生产工艺中，硝化后的硝化液还要经过加水在 95~105℃进行热解，此时较不稳定的副产物绝大部分分解，废酸内残留的硝化物主要为奥克托金和黑索金等环状硝胺。考虑到奥克托金和黑索金在 120℃左右（醋酸的沸点附近）的热安定性较好，所以有可能由废酸中直接将醋酸蒸出回收。蒸馏塔釜内的残液，经稀释后可将硝基化合物过滤出来予以销毁。此种方法比较简便，但在安全上不及前述两种方法。为保证安全，必须严格控制蒸馏塔釜温度，避免过热现象，并应及时排出积累起来的硝化物，勿使硝化物在塔釜内长期受热。

二、醋酸的浓缩

从废酸中回收的粗醋酸，浓度可达 80% 或 80% 以上，要进一步提浓到 98% 以上以便生产

上作为原料循环使用。醋酸和水的沸点相差不太远,前者为 118.1°C ,后者为 100°C 。根据醋酸-水溶液的气-液平衡数据知,如果要通过一般精馏的方法将水和醋酸完全分开,是很不经济的。在粗醋酸的浓缩塔中初步精馏后,塔底可以得到 98% 以上的浓醋酸,而塔顶部蒸出的是 40% 左右的稀醋酸,这些稀醋酸不能用普通的精馏方法予以增浓,而是要采取共沸蒸馏法来使之达到需要的浓度。

所谓共沸蒸馏,就是在溶液的两组分中加入第三组分,此第三组分与溶液中两组分之一可形成恒定组成的共沸物,此共沸物沸点一般低于溶液中原两组分的沸点,从而可通过蒸馏除去原溶液中之一组分,达到将溶液中原来两组分分开的目的。

醋酸脱水的共沸剂,可以考虑的有以下几种,现将有关数据列于表 8-4。

表 8-4 几种含水两元共沸物的共沸数据

共沸剂	760 mmHg 下沸点/ $^{\circ}\text{C}$		质量分数/%	
	共沸剂沸点	共沸物沸点	水	共沸剂
苯	80.2	69.3	8.9	91.1
氯化乙烯	83.7	72	8.3	91.7
醋酸乙酯	77.1	70.4	6.1	93.9
醋酸丙酯	101.6	82.4	14	86
醋酸丁酯	126.2	90.2	28.7	71.3

从表 8-4 可以看出,在这些共沸剂中,醋酸丁酯是比较好的一种。醋酸丁酯与水的共沸物中,水的质量分数较大,带水量为醋酸丙酯的 2.4 倍,苯的 4.11 倍,氯化乙烯的 4.43 倍,醋酸乙酯的 6.2 倍。可以用较少的共沸剂达到脱水的目的,从而可以降低脱水的热耗。醋酸丁酯的沸点为 126.2°C ,高于醋酸的沸点,因此如醋酸丁酯过量,将难以从脱水塔底馏出。由于这一原因,所以操作时在脱水塔的下部要保持较不足的丁酯以与水形成共沸物。醋酸丁酯的沸点高,挥发损失少,过程中只补充少量就行,也可以补充丁醇,使之与 HAc 酯化成为丁酯。

采用醋酸丁酯为共沸剂,在脱水塔下部可以得到 99.5% 的 HAc,脱水水中的醋酸质量分数在 0.01%~0.1%。

醋酸的共沸蒸馏脱水装置如图 8-8 所示。这套装置主要由脱水塔 1、水分塔 2、冷凝器 3、分离器 4 以及必要管线组成。稀醋酸和共沸剂由塔 1 加入,塔釜用间接蒸汽加热,蒸出的带水共沸物由塔 1 顶端经管线 5 进入冷凝器冷凝,由管线 7 流进分离器 4,共沸混合物在此分离成两层,水层的水由管线 9 进入塔 2,利用直接蒸汽或间接蒸汽将水中含有的少量共沸物进一步脱除,在此脱除的共沸物由管线 6 进入冷凝器,冷凝后也进入共沸混合物分离器 4。分离器的共沸剂经管线 8 又返回塔 1 用于稀醋酸脱水。塔 1 底部是脱除了水分的浓醋酸,由管线 10 流出送往浓醋酸贮槽。塔 2 底部脱除了共沸物的水由管 11 排除。

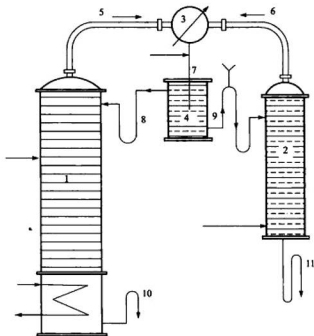


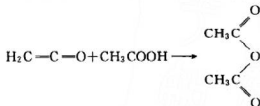
图 8-8 醋酸共沸蒸馏脱水装置示意图

1—脱水塔；2—水分塔；3—冷凝器；4—分离器；5、6—气体管道；
7—冷凝液管道；8、9—回流管道；10、11—液封

8.3.2 由醋酸制备醋酸酐

在奥克托金的生产中，大量的醋酸酐经过反应水解成为醋酸，而回收得到的醋酸数量大大多于生产再投料的需要量，因此在奥克托金生产工厂将一部分回收醋酸转化为醋酸酐成为必要。

醋酸先裂解成乙烯酮，然后乙烯酮与醋酸反应得到醋酸酐，其化学反应方程式为



按上述两个反应，过程可分为两个阶段。醋酸在以磷酸三乙酯为催化剂的条件下进行热