

文章编号: 1006-9941(2019)03-0216-04

三基发射药生产过程中气态硝化甘油的销爆研究

刘秉鑫¹, 韩坤祥², 孙志杨³, 陈朋朋⁴, 张志芳⁵, 刘大斌¹, 钱华^{1,6}

(1. 南京理工大学 化学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 浙江永联民爆器材有限公司宁波分公司, 浙江 宁波 315000; 3. 浙江永联民爆器材有限公司, 浙江 金华 321000; 4. 南通维立科化工有限公司, 江苏 南通 226400; 5. 辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽宁 辽阳 111002; 6. 国家民用爆破器材质量监督检验中心, 江苏 南京 210094)

摘要: 针对三基药生产过程中因含有微量(0.02~4.83 mg·kg⁻¹)硝化甘油(NG)导致气态有机溶剂难以回收的现状, 采用吸收-分解联用法, 通过喷淋液, 吸收、化学分解 NG。结果表明, 氢氧化钠水溶液、氢氧化钠醇溶液以及硫化钠水溶液均可作为喷淋液使用, 且销爆性能与温度及溶液浓度呈正相关关系。以气态 NG 初始浓度 5 mg·kg⁻¹ 为例, 当氢氧化钠水溶液浓度 2.0%, 体系温度 50 °C, 气液接触时间 20 s, 液气比 0.16 L·m⁻³ 时, 气态 NG 去除率达到 99.92%。

关键词: 硝化甘油(NG); 三基药; 火炸药; 气体销爆; 硝酸酯水解

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018168

1 引言

硝化甘油(NG)在火炸药生产领域有着广泛的应用^[1]。以三基药为例, 其生产前段工序需要大量的醇酮溶剂以提高药态流动性; 而在干燥工序, 需驱除溶剂以控制总挥发量。由于气态有机溶剂中含有高感度特性的 NG^[2], 导致气态有机溶剂无法回收^[3], 工厂多采取直排方式处理。每生产 1 吨三基药约排放 500 kg 醇酮溶剂, 不仅极大增加生产成本, 严重污染环境, 而且气态 NG 凝结积聚后, 具有极大的安全隐患, 亟需解决。

中国北方化学工业集团有限公司曾采用物理吸附方式去除气态 NG, 但去除率不理想, 且不可避免存在 NG 脱附现象。因此, 相对于物理吸附, 化学法分解更为安全可靠。Halasz 等^[4]曾提出微波分解法去除水中的 NG, NG 分解率达到 50% 以上; 刘亮等^[5]曾以 Fenton 试剂分解废水中含 NG 混合硝酸酯, 去除率可达 98.2%; 李

峰等^[6]采用碱分解或硫化钠还原法, 能将废水中 NG 含量从 0.10%~0.24% 降低至 0.04%。但以上处理方式均存在能耗高、NG 去除率低、反应液二次污染等问题。

与 NG 废水处理相比^[7-13], 近年来含气态 NG 的处理研究较少。为此, 本研究拟采用吸收-分解联用法, 通过液体喷淋吸收气态 NG, 再利用喷淋液分解 NG, 彻底消除 NG 隐患。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: NG(自制, 纯度 98%); 氢氧化钠、硫化钠、无水乙醇、浓硫酸均为化学纯, 南京化学试剂有限公司。

仪器: 日本岛津公司 SPD-20A 型高效液相色谱仪。

2.2 实验原理

气态 NG 处理工艺分为气-液接触吸收和液-液化学反应两部分。试验过程采用逆向分段研究法, 先从液-液化学反应入手, 以氢氧化钠水溶液、氢氧化钠乙醇溶液和硫化钠水溶液作为研究对象, 改变反应参数, 确定最佳的反应液种类、浓度及反应温度, 再通过小试喷淋塔确定液气比、接触时间等工艺参数。最终优化气态 NG 处理工艺。

NG 化学分解反应原理如下:

收稿日期: 2018-06-26; 修回日期: 2018-09-18

网络出版日期: 2018-12-28

基金项目: 国防科工局基础产品创新科研项目

作者简介: 刘秉鑫(1993-), 男, 研究生, 主要从事含能材料处理工艺研究。e-mail: 18252501712@163.com

通信联系人: 钱华(1981-), 男, 研究员, 主要从事化工工艺研究。e-mail: qianhua@njust.edu.cn

引用本文: 刘秉鑫, 韩坤祥, 孙志杨, 等. 三基发射药生产过程中气态硝化甘油的销爆研究[J]. 含能材料, 2019, 27(3): 216-219.

LIU Bing-xin, HAN Kun-xiang, SUN Zhi-yang, et al. Explosion-elimination of Gaseous Nitroglycerin During the Production Process of Tri-base Gun Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2019, 27(3): 216-219.

氢氧化钠水(或乙醇)溶液: $C_3H_5(ONO_2)_3+5NaOH \rightarrow NaNO_3+2NaNO_2+CH_3COONa+HCOONa+3H_2O$

氢氧化钠可与NG反应,生成不含爆炸性基团的小分子。惰性溶剂可选水或乙醇,其中乙醇可提高NG的溶解性,有利于缩短气-液接触时间,但不利于氢氧化钠溶解。

硫化钠水溶液: $C_3H_5(ONO_2)_3+12Na_2S+18H_2O \rightarrow C_3H_5(OH)_3+12S+24NaOH+3NH_3$

硫化钠与NG反应后生成安全性高的丙三醇,反应条件温和且时间较短。但产物中胶体硫难以处理,可能引发水体污染等问题。

2.3 实验过程

2.3.1 液-液化学分解

将100 mL设定浓度的饱和硫化钠水溶液、氢氧化钠水溶液或氢氧化钠乙醇溶液加入带机械搅拌的三口烧瓶中。体系升温至反应温度后,快速加入液态NG。NG的加入量(摩尔比)是销爆活性组分的0.05倍。规定时间取样,冰水浴冷却并迅速滴加浓硫酸调节pH至中性。静置,取上层清液进样检测。

NG分解率测定(HPLC法^[14]):柱温25℃,流动相55%甲醇水溶液,流速 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长200 nm,进样量 $2\ \mu\text{L}$,NG保留时间约为5.6 min。NG分解率 $\eta=(1-S_2\cdot S_1^{-1})\times 100\%$ 。其中, S_1 为原溶液中NG的积分面积, S_2 为反应后NG的积分面积。

2.3.2 气-液接触吸收

氮气以 $2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒速通入含液态NG的双口烧瓶,将NG蒸汽吹至销爆喷淋塔。氮气瓶、烧瓶及连接管道50℃保温,通过调节氮气吹扫管口与NG液面的距离控制气态NG的浓度。销爆喷淋塔示意图如图1。具体设计参数如下:塔高 $H=4\text{ m}$,塔径 $\Phi=1.8\text{ m}$,空塔速度 $V_g=0.6\sim 0.8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,喷淋液气比 $W=0.066\sim 0.266\text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$,喷雾压力 $p_L=1.2\sim 5.0\times 10^5\text{ Pa}$,喷淋液滴粒径: $d_p=0.5\sim 1.0\text{ mm}$,设备压降 $\Delta p=200\text{ Pa}$ 。

某厂三基药生产车间各工序的气态NG实测浓度范围为 $0.02\sim 4.83\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,故设定喷淋塔入口前气态NG浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。调节工艺参数,依照标准GB16212-1996(车间空气中硝化甘油卫生标准),对出口气体中NG浓度进行检测。

3 结果与讨论

3.1 喷淋液种类及温度对液态NG分解率的影响

为缩短气-液接触时间,提高生产效率,固定反应

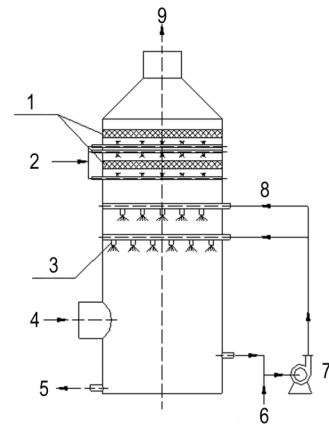


图1 销爆喷淋塔示意图

1—除雾器,2—清洗水进口,3—喷嘴,4—气体入口,5—排污口,6—喷淋液补充口,7—循环泵,8—喷淋液入口,9—气体出口

Fig.1 Schematic diagram of the explosion-elimination spray tower

1—demister, 2—cleaning water inlet, 3—nozzle, 4—gas inlet, 5—sewage outlet, 6—spray liquid supplementary port, 7—circulation pump, 8—spray liquid inlet, 9—gas outlet

时间1 min,以饱和硫化钠水溶液、氢氧化钠水溶液和氢氧化钠乙醇溶液三种喷淋液为研究对象。依据2.3.1节的实验步骤,考察销爆液种类及温度对液态NG分解率的影响,结果如图2所示。

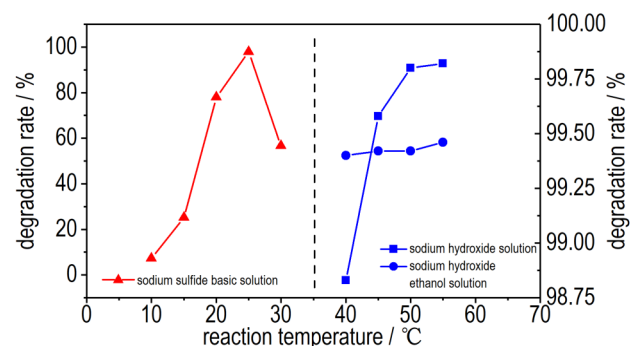


图2 温度及销爆液种类对液态NG分解率的影响

Fig.2 Effect of temperature and kinds of explosion-elimination liquid on the degradation rate of liquid NG

由图2可知,硫化钠水溶液的低温活性较好。反应温度为25℃时,NG分解率最高,为97.85%。但随着反应的进行,体系会产生大量胶体硫,易堵塞后续喷淋塔中的管路。故硫化钠水溶液不适合作为喷淋液使用。氢氧化钠水溶液和氢氧化钠乙醇溶液的销爆效果均随着温度的升高而逐渐增强。其中,氢氧化钠乙醇溶液受温度影响较小,在40~55℃范围内具有较好的销爆稳定性,但整体销爆效果相对较弱;氢氧化钠水溶液低温下分解活性较差,50℃以上则活性显著增

加,且增幅减弱。故选择 50 ℃的氢氧化钠水溶液作为喷淋液使用。

3.2 反应时间对液态 NG 分解率的影响

在本方案中,喷淋塔内气-液接触吸收后,NG 和销爆组分在液相中发生化学反应。销爆反应所需时间越短,NG 重新挥发至气相中的几率越低。为此,固定反应温度 50 ℃,以饱和氢氧化钠水溶液作为销爆液,依据 2.3.1 节的实验步骤,考察反应时间对水溶液中 NG 分解率的影响,结果见表 1。由表 1 可见,随着反应时间延长,NG 分解率逐步增加,1 min 以上分解率大于 99.95%,NG 分解率较高,满足一定的安全需求。

表 1 反应时间对液态 NG 分解率的影响

Table 1 Effect of reaction time on the degradation rate of liquid NG

reaction time / s	10	20	40	60	120
degradation rate / %	46.78	77.42	91.21	99.95	99.98

3.3 氢氧化钠浓度对液态 NG 分解率的影响

固定反应温度 50 ℃,反应时间 1 min,分别以不同浓度的氢氧化钠水溶液作为销爆液。依据 2.3.1 节的实验步骤,考察反应时间对 NG 分解率的影响,结果见表 2。由表 2 可知,当氢氧化钠浓度低于 0.8% 时,NG 分解率随着氢氧化钠浓度的改变产生较大波动,当浓度高于 2.0% 时,NG 分解率趋于稳定,能够达到 99.80% 以上。结合使用成本,选择氢氧化钠浓度 2.0% 作为本实验的反应物最佳浓度。

表 2 氢氧化钠浓度对液态 NG 分解率的影响

Table 2 Effect of sodium hydroxide concentration on the degradation rate of liquid NG

concentration of sodium hydroxide	degradation rate
0.4	76.25
0.8	98.22
1.2	99.17
2.0	99.80
3.0	99.91
59.2(saturated)	99.98

3.4 气态 NG 销爆参数优化

将含 5 mg·kg⁻¹ NG 的氮气以 2 L·min⁻¹ 恒速由塔底通入喷淋塔内,喷淋液为质量浓度 2.0% 的氢氧化钠水溶液,塔内温度为 50 ℃,考察液气比及气液接触时间对 NG 去除率的影响,结果见表 3。由表 3 可知,随着液气比的增大和反应时间的延长,气态 NG 的去除率逐渐

提高。而液气比过大会使泵负荷增大,能耗增加;接触时间过长,导致气体处理量减低,且塔板数增加。综上所述,选择液气比 0.16 L·m⁻³,接触时间 20 s 作为气态 NG 销爆的最佳实验参数,此时 NG 的去除率为 99.92%。

表 3 液气比与接触时间对气态 NG 去除率的影响

Table 3 Effect of liquid-gas ratio and contact time on the removal rate of gaseous NG

liquid-gas ratio / L·m ⁻³	contact time / s	elimination / %
0.08	5	47.20
	10	73.47
	15	93.40
	20	97.56
0.16	5	75.24
	10	95.60
	15	99.35
	20	99.92
0.24	5	88.24
	10	98.78
	15	99.95
	20	99.98

4 结论

(1) 通过液体喷淋吸收气态 NG,再利用喷淋液分解 NG,彻底消除气体中因含有 NG 而导致的安全隐患,有利于后续的溶剂回收及三基药生产的本质安全性。吸收-分解联用是去除气体中低浓度 NG 的有效方法之一。

(2) 以气态 NG 初始浓度 5 mg·kg⁻¹ 为例,当氢氧化钠水溶液浓度 2.0%,体系温度 50 ℃,气液接触时间 20 s,液气比 0.16 L·m⁻³ 时,气态 NG 去除率为 99.92%。

参考文献:

- [1] 王庆法, 石飞, 张香文, 等. N₂O₅ 在硝化甘油合成中的应用[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 304-306.
WANG Qing-fa, SHI Fei, ZHANG Xiang-wen, et al. Synthesis of nitroglycerin with N₂O₅[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 304-306.
- [2] 黎留鑫. 硝化甘油安全生产技术[J]. 火炸药, 1984(3): 28-36.
- [3] 肯索尼 R E, 黄迅. 气体排放物中挥发性有机溶剂的回收与再用——用高效活性炭纤维吸附装置回收溶剂,实现了溶剂的循环使用[J]. 国外环境科学技术, 1990(4): 72-76.
- [4] Halasz A, Thiboutot S, Ampleman G, et al. Microwave-assisted hydrolysis of nitroglycerin (NG) under mild alkaline conditions: new insight into the degradation pathway[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(2): 228-232.
- [5] 刘亮, 张银玲, 王中合, 等. Fenton 法分解 NG/TEGDN 废水研究[J]. 固体火箭技术, 2014(3): 396-399.

- LIU Liang, ZHANG Yin-ling, WANG Zhong-he, et al. Research on decomposing wastewater of NG/TEGDN with Fenton reagent [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, (3): 396-399, 407.
- [6] 李峰, 张小军, 樊娟. 含混合硝酸酯废水处理工艺研究[C]//中国宇航学会固体火箭推进年会, 成都 2005.
- [7] 张端庆. 火药用原材料性能与制备[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995: 83-84.
- [8] Garg S, Castaldini C. Oxygen correction factors and their applications to oxygen-enriched incinerators[J]. *Waste Management*, 1991, 11(3): 79-83.
- [9] Parette R, Cannon F S, Weeks K. Removing low ppb level perchlorate, RDX, and HMX from groundwater with cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) pre-loaded activated carbon. [J]. *Water Research*, 2005, 39(19): 4683-4692.
- [10] Smith L L, Carrazza J, Wong K. Treatment of wastewaters containing propellants and explosives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1983, 7(3): 303-316.
- [11] Boschan R, Merrow R T, Dolah R W V. The chemistry of nitrate esters[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 55(3): 485-510.
- [12] Capellos C, Fisco W J, Ribaud C, et al. Basic hydrolysis of glyceryl nitrate esters. III. Trinitroglycerin[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1984, 16(8): 1027-1051.
- [13] Tsaplev Y B. Alkaline hydrolysis of nitroglycerin and activation of luminol chemiluminescence [J]. *High Energy Chemistry*, 2004, 38(3): 174-179.
- [14] 聂海英, 马新刚, 张劲民. HPLC-TOFMS测定 NG/TEGDN 中的丙三醇二硝酸酯[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 384-387.
- NIE Hai-ying, MA Xin-gang, ZHANG Jin-min. Determination of propanetriol dinitrate in NG/TEGDN by HPLC-TOFMS [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 384-387.

Explosion-elimination of Gaseous Nitroglycerin During the Production Process of Tri-base Gun Propellant

LIU Bing-xin¹, HAN Kun-xiang², SUN Zhi-yang³, CHEN Peng-peng⁴, ZHANG Zhi-fang⁵, LIU Da-bin¹, QIAN Hua^{1,6}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Zhejiang Yong Lian Civil Explosive Equipment Co., Ltd. Ningbo branch, Ningbo 315000, China; 3. Zhejiang Yong Lian Civil Explosive Equipment Co., Ltd., Jinhua 321000, China; 4. The Nantong Department of Willey Chemical Co. Ltd., Nantong 226400, China; 5. Liaoning Qingyang Special Chemical Co. Ltd., Liaoyang 111002, China; 6. National Center for Quality Supervision and Inspection of Civil Blasting Equipment, Nanjing 210094, China)

Abstract: Aiming at the current situation that gaseous organic solvents are difficult to recover due to the existence of trace amount of nitroglycerin (NG) ($0.02-4.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) during the production of tri-base gun propellant, the absorption-degradation method is adopted to absorb and chemically decompose NG via spray liquid. Results show that sodium hydroxide aqueous solution, sodium hydroxide ethanol aqueous solution and sodium sulfide aqueous solution can be used as spray liquid and the explosion-elimination performance is positively correlated with temperature and solution concentration. Taking the initial concentration of gaseous NG, $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, as an example, the removal rate of gaseous NG reaches 99.92% when the concentration of sodium hydroxide aqueous solution is 2.0%, the system temperature is $50 \text{ }^\circ\text{C}$, the gas-liquid contact time is 20 s and the ratio of the liquid to gas is $0.16 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$.

Key words: nitroglycerin (NG); tri-base gun propellant; propellants and explosives; gas explosion-elimination; hydrolysis of nitrate ester

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018168

(责编 王艳秀)