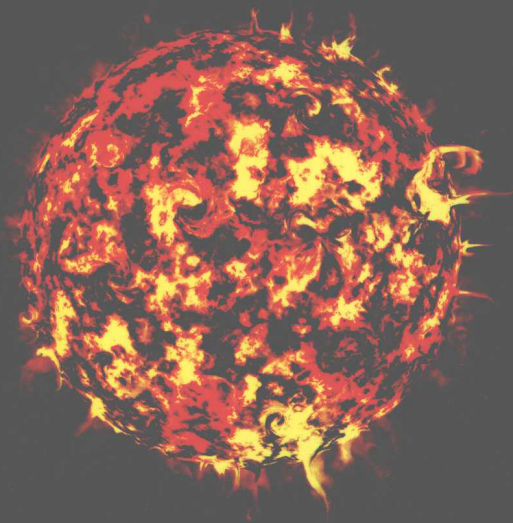


火炸药技术系列专著



炸药的绿色制造

Green Manufacturing Technology of Explosives

吕春绪 等著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

火炸药技术系列专著

炸药的绿色制造

Green Manufacturing Technology of Explosives

吕春绪 等著

国防工业出版社

·北京·

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

**国防科技图书出版基金
评审委员会**

序

火炸药包括枪炮发射药、推进剂和炸药,是陆、海、空、二炮武器装备实现“远程打击、高效毁伤”的动力能源、威力能源,是武器装备的重要组成部分,是大幅度提高武器装备作战效能最直接、最根本的源泉所在。武器装备的需求,有力促进了火炸药技术的发展;而火炸药的创新发展,又推动了武器装备的更新换代,甚至促使战争模式发生革命性变化。瑞典国防研究院一位专家曾说过:在现有基础上,使武器弹药的威力提高3倍以上时,武器装备的品种和战争模式将发生革命性变化,届时,战场上的毁伤与防护将出现不对称,占有技术和装备优势的一方,将完全占据战争的主动权。

我国火炸药行业经过几十年奋斗,从仿制走向自行研制,至今已形成一定规模的火炸药科研生产体系,为国防科技和武器装备发展做出了重要贡献。近十年来,在总装备部和国防科工局亲切关怀和领导下,火炸药行业技术进步取得令人瞩目的成绩,获得大量创新性科研成果。

在国防工业出版社的大力支持下,我们开展《火炸药技术系列专著》的编著,目的是反映近十年来火炸药行业构建自主创新平台,加强与前沿技术交叉融合,努力提高自主创新能力,所取得的丰硕成果。系列专著将充分展示这些成果的科学技术水平,体现火炸药及相关学科扎实的理论、新颖的学术思想和显著的技术创新。火炸药技术系列专著的出版,将为加强科学发展观的实践,为国防科技和武器装备发展,为科技人才培养做出贡献。

《火炸药技术系列专著》包括以下内容:

1. 先进火炸药设计与制备的理论和实践;
2. 火炸药装药设计与工艺理论及应用技术;
3. 火炸药用新型含能材料与功能材料技术;
4. 火炸药绿色制造与数字化工艺技术;
5. 新概念火炸药技术;
6. 火炸药燃烧爆炸基础理论与基础技术;
7. 火炸药性能测试与评估技术;

8. 废弃火炸药的处理与再利用技术。

上述内容,将充分反映著作者近年来在相关领域的最新科研成果,突出先进性和创新性;同时针对性地参考和引用国内外相关研究领域的最新科研动态,特别注重与相关化学、物理学、弹道学、材料力学、测试学、空气动力学、生物学、光学等学科交叉融合,系统地、全面地描述当今火炸药科学与技术发展的最新研究成果,预测未来新军事变革和信息化战争对火炸药技术的需求、火炸药技术的发展趋势和应用前景。这些专著是火炸药专业人员和相关专业科技人员、管理人员的重要参考书和必备的火炸药学术著作。

总装备部火炸药技术专业组

2010年3月

前 言

本书是炸药领域的一部科技专著。与以往的炸药化学与工艺学相比,它更注重绿色环保、节能减排、原子经济性及资源再利用等方面的撰写与论述,特别体现环境友好与绿色化的炸药化学与工艺学,是目前从事炸药科研、生产及应用工作者之急需。

本书重点介绍两部分内容,一部分是与炸药合成相关的单元反应(尤其是硝化反应)的研究;另一部分为典型炸药的合成。本书不仅详细讨论了炸药的共性与特性,更对其生产工艺进行了详述,具有以下几个主要特点:

(1) 系统性。本书按照芳烃、胺类、醇类的硝化(硝解)撰写,对目前国内外各大类的炸药,如梯恩梯、黑索金、奥克托金、太安、硝化甘油、六硝基芪、六硝基六氮杂异伍兹烷、塑料粘结炸药、膨化硝酸炸药、乳化炸药等的物化性质与生产工艺进行了详细的阐述,基本覆盖了常用的炸药种类,具有很好的系统性。

(2) 先进性。书中每位作者都是结合了自己近十年的科研实践经验,并以高校研究生导师的硕士生、博士生学位论文,企业技术人员多年的开发及技改项目为基础撰写本书,由于某些研究工作有独特见解,观点新、理论新,所撰写内容基本反映了当前该领域的新成就及新发展,具有很好的先进性。

(3) 创新性。在详细介绍各种炸药基本制备方法的同时,结合各编写单位的科研成果,提出了多种炸药的新型合成反应与技术,使得该书成为一本基础理论与创新实践相结合的专著。很多章节是我们科研项目的总结,大多是当前科研的重大基础项目、科研攻关项目、自然科学基金项目等。其中一些获得了国家及省市级奖励:“奥克托金的新法合成”获国家科技进步二等奖;“硝酸铵膨化技术”获兵器集团总公司科技进步特等奖、国家科技进步二等奖、联合国世界知识产权组织与国家知识产权局联合授予的“中国十大发明专利金奖”;“耐热炸药合成新方法”获国家发明三等奖;“梯恩梯结晶工艺”获江苏省科技进步三等奖等。这些内容以及作者的二十多项发明专利等内容的撰入,无疑使本书具有新颖性。

(4) 环保性。该书的特色之一是强调合成路线的绿色化。绿色环保、节能减排是当前的大政方针。但是,我们炸药厂的废酸、废水、废气是当前生产中的最大

问题,也是急待解决的重大困难。尽管摒弃了很多废水多、产率低、污染大的生产工艺,但我们对很多炸药的绿色合成新方法、新工艺仍是非常渴求的。本书对这方面的研究及推广工作做了详细介绍,完全符合当前环保方面的要求。

(5) 实用性。该书具有较大实用性。尽管是一本理论专著,但是本书结合了炸药制造技术,并根据我们十多年科学研究及工厂技术转让的实践,以及国内著名炸药生产企业技术人员的生产实践经验,详细介绍了工厂非常关心的某些设计、工艺以及设备中的技术问题,为工厂建线及工艺实施提供了指导及重要参考。

本书是炸药领域的一部科技专著,主要适于含能材料学科的研究生及教师阅读;可供从事炸药研究、设计、生产、使用和管理的有关科研、设计、工程技术人员及相关人员参考;也可作为高等院校炸药相关专业的教材。

本书由南京理工大学吕春绪教授等撰写,参与撰写的单位与个人有:南京理工大学蔡春教授、刘祖亮教授、陆明教授、刘大斌教授、彭新华教授、程广斌副教授、胡炳成副教授、叶志文副教授、罗军副教授、李斌栋副教授、钱华博士;国营第 375 厂王明辉高工;国营第 805 厂魏田玉高工;江苏红光化工厂徐嘉喜高工。

本初稿完成后承蒙西安近代化学研究所郝仲璋教授和北京理工大学化工与环境学院周智明教授主审并提出许多宝贵意见,在此谨向他们表示感谢。兵器集团总公司第三事业部科技处沙恒处长,火炸药专家委员会赵凤起主任对本书大纲的确定、内容的审定做了大量工作并给予了极大的支持,在此向他们表示衷心感谢!

由于本书涉及面较宽、领域较深,限于本人的学识水平,书中疏漏在所难免,敬请读者批评指正。

吕春绪

2009 年 10 月于南京

目 录

第1章 绪论	1
1.1 绿色化学原理与技术	1
1.1.1 绿色化学原理	1
1.1.2 绿色化学技术	4
1.2 绿色精细化工的内涵及发展	5
1.2.1 绿色精细化工的内涵	5
1.2.2 绿色精细化工的发展	7
参考文献	8
第2章 绿色硝化反应与技术	13
2.1 硝酰阳离子理论	13
2.1.1 硝酰阳离子结构与光谱	13
2.1.2 硝酰阳离子的生成反应	14
2.1.3 硝酰阳离子与芳烃反应机理	20
2.1.4 硝酰阳离子与芳烃的副反应	25
2.1.5 硝酰阳离子与芳烃反应动力学	26
2.2 区域选择性硝化	29
2.2.1 沸石分子筛催化剂	30
2.2.2 金属氧化物及其复合物催化剂	30
2.2.3 杂多酸	30
2.2.4 离子液体存在下的区域选择性硝化反应	31
2.3 绿色硝化理论与技术	45
2.3.1 绿色硝化的意义	45
2.3.2 NO_2 硝化芳烃的理论研究	46
2.3.3 N_2O_5 硝化芳烃的理论研究	49
2.3.4 绿色硝化催化剂的研究	52
2.3.5 NO_2 绿色硝化技术研究	58

2.3.6	N_2O_5 绿色硝化技术研究	59
	参考文献	62
第3章	全氟溶剂在硝化反应中的应用	67
3.1	氟两相催化合成化学	67
3.1.1	全氟溶剂	67
3.1.2	氟代催化剂	68
3.1.3	氟两相体系的反应原理	69
3.2	氟两相催化在硝化反应中的应用	69
3.2.1	甲苯的氟两相硝化	70
3.2.2	卤代苯的氟两相硝化	76
3.2.3	其他芳烃的氟两相硝化	79
3.2.4	氟两相硝化反应机理推测	81
3.2.5	氟两相二硝化反应	81
	参考文献	86
第4章	分子印迹聚合物在芳烃硝化反应中的应用	89
4.1	概述	89
4.2	甲苯的催化选择性硝化反应	94
4.3	氯苯的硝化反应	99
	参考文献	102
第5章	离子液体在硝化反应中的应用	104
5.1	离子液体简介	104
5.2	离子液体的合成	105
5.2.1	两步法	105
5.2.2	一步法	106
5.3	离子液体中的芳烃硝化反应	107
5.3.1	中性离子液体中的芳烃硝化反应	107
5.3.2	酸性离子液体中的芳烃硝化反应	116
5.4	离子液体中胺的硝化和硝解反应	120
5.4.1	离子液体中吡啶的硝化反应	120
5.4.2	离子液体在奥克托金合成中的应用	121
5.5	离子液体中硝化反应机理	122

5.5.1	离子液体促进硝化反应的共性机理	123
5.5.2	酸性离子液体促进硝化反应的机理	123
	参考文献	124
第6章	原子经济性在硝化反应中的应用	127
6.1	原子经济与绿色化学	127
6.1.1	原子经济	127
6.1.2	绿色化学对炸药的要求	129
6.2	有机合成中的典型原子经济性反应	130
6.3	原子经济与清洁硝化技术	132
6.3.1	当前硝化工艺中存在的主要问题	133
6.3.2	清洁硝化工艺与技术	133
6.3.3	清洁硝化工艺的比较	137
6.4	原子经济性在硝化反应中的应用	137
6.4.1	N_2O_5 硝化技术	137
6.4.2	芳烃的绿色硝化和选择性硝化	139
6.4.3	TNAZ 的绿色制造技术	140
	参考文献	141
第7章	绿色环化反应与技术	143
7.1	概述	143
7.2	脱水缩合环化反应	144
7.2.1	醛胺缩合环化反应	144
7.2.2	曼尼希缩合环化反应	151
7.2.3	二肟脱水缩合环化反应	159
7.3	脱醇缩合环化反应	160
7.3.1	缩醛与胺及其衍生物的缩合环化反应	160
7.3.2	酯与胺及其衍生物的缩合环化反应	162
7.4	脱卤化物缩合环化反应	163
7.4.1	脱卤化氢缩合环化反应	163
7.4.2	脱卤素(卤盐)缩合环化反应	167
7.5	脱氨缩合环化反应	169
7.5.1	脱氨缩合反应历程	169
7.5.2	分子间脱氨	170

7.5.3 分子内脱氨	171
参考文献	172
第8章 绿色氧化反应与技术	176
8.1 催化氧化	176
8.2 绿色氧化剂	179
8.2.1 氧气/空气	179
8.2.2 过氧化氢	179
8.2.3 臭氧	185
8.2.4 生物氧化酶	186
8.2.5 固载氧化剂	186
8.3 均相催化剂固定化技术	186
8.3.1 固定于有机高分子上的催化技术	187
8.3.2 固定于无机载体上的催化技术	191
8.3.3 固定于液相载体上的催化技术	194
参考文献	196
第9章 绿色还原反应及技术	200
9.1 概述	200
9.1.1 还原反应及其重要性	200
9.1.2 还原方法的分类	200
9.2 催化加氢	201
9.2.1 催化加氢的基本原理	201
9.2.2 催化加氢反应类型	206
9.2.3 催化加氢工艺方法	212
9.3 化学还原	214
9.3.1 水合肼还原	214
9.3.2 金属氢化物还原	215
9.3.3 醇铝还原	216
9.3.4 硼烷还原	216
9.4 电解还原	217
9.4.1 电解还原基本过程	217
9.4.2 电解还原影响因素	217
9.4.3 应用实例	218

9.5	芳硝基化合物还原制备芳胺的绿色方法	219
9.5.1	水合肼为氢给体	220
9.5.2	异丙醇为氢给体	221
9.5.3	甲酸铵为氢给体	222
9.5.4	甲酸为氢给体	222
9.5.5	环境友好策略在芳硝基化合物还原制备芳胺中的应用	223
	参考文献	229
第10章	绿色氟化反应与技术	233
10.1	氟对含能材料性质的影响	233
10.1.1	氟原子的特殊性	233
10.1.2	含氟原子的含能材料分类	234
10.2	直接氟化	235
10.2.1	元素氟的直接氟化反应	235
10.2.2	四氟化硫对羰基的偕二氟化反应	238
10.2.3	高氯酰氟的直接氟化反应	239
10.2.4	其他氟化剂的直接氟化反应	241
10.3	重氮化—氟化法	242
10.3.1	Balz-Schiemann 反应	242
10.3.2	三氮烯类的 HF 分解	243
10.3.3	光催化重氮化—氟化反应	244
10.3.4	一步重氮化—氟化反应	245
10.4	三氟甲基化	246
10.5	二氟氨基化	248
10.5.1	以二氟氨为二氟氨基化试剂	249
10.5.2	以四氟肼作为二氟氨基化试剂	252
10.5.3	以全氟脬为二氟氨基化试剂	255
10.5.4	二氟氨基磺酸及其衍生物的二氟氨基化反应	255
10.5.5	新型二氟氨基化试剂三苯甲基二氟胺	256
10.6	通过含氟砌块的间接氟化	257
10.6.1	氟硝仿	257
10.6.2	氟二硝基甲烷	258
10.6.3	氟二硝基乙醇	258
10.7	几种新型含氟炸药的合成进展	261

10.7.1	HNFx 及其类似物的合成	261
10.7.2	3,3,7,7-四(三氟甲基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0] 辛烷的合成	263
10.7.3	含五氟硫基的新型炸药合成	264
10.7.4	氮族含氟盐的合成	265
	参考文献	266

第 11 章	常见炸药的绿色制造技术	272
11.1	梯恩梯的绿色制造工艺	272
11.1.1	概述	272
11.1.2	制造工艺	273
11.1.3	质量控制	284
11.1.4	梯恩梯制造其他工艺简介	284
11.2	黑索金的绿色制造工艺	285
11.2.1	黑索金的性能与用途	285
11.2.2	制备黑索金的主要原料	288
11.2.3	直接硝解法制造黑索金	289
11.2.4	黑索金制造工艺集散控制系统	298
11.2.5	黑索金制造工艺的环境治理	300
11.2.6	特殊规格黑索金与造粒黑索金的生产	302
11.3	奥克托金的绿色制造工艺	304
11.3.1	概述	304
11.3.2	奥克托金的制备	305
11.3.3	奥克托金绿色工艺研究	310
11.4	太安的绿色制造工艺	323
11.4.1	概述	323
11.4.2	制造工艺	326
11.4.3	质量指标	330
11.4.4	产品用途	331
11.5	硝化甘油的绿色制造工艺	331
11.5.1	概述	331
11.5.2	硝化甘油制造的理论基础	334
11.5.3	硝化甘油的生产工艺	335
11.5.4	硝化甘油废酸、废水及废品的安全处理	341

11.6	六硝基芪的绿色制造工艺	343
11.6.1	六硝基芪简介	343
11.6.2	两步法合成六硝基芪	343
11.6.3	两步法制造六硝基芪的绿色工艺	345
11.6.4	六硝基芪的应用	352
11.7	六硝基六氮杂异伍兹烷的绿色制造工艺	353
11.7.1	概述	353
11.7.2	制造工艺	353
11.7.3	质量指标	357
11.8	塑料粘结炸药的绿色制造工艺	358
11.8.1	概述	358
11.8.2	塑料粘结炸药的国内外现状	358
11.8.3	塑料粘结炸药的绿色制造技术	359
11.9	膨化硝酸铵炸药的绿色制造工艺	363
11.9.1	概述	363
11.9.2	膨化硝酸铵炸药制造的基本原理和特性	364
11.9.3	膨化硝酸铵炸药的绿色制造技术	378
11.9.4	膨化硝酸铵炸药的发展	384
11.10	乳化炸药的绿色制造工艺	386
11.10.1	概述	386
11.10.2	粉状乳化炸药	388
11.10.3	乳化铵油炸药	391
11.10.4	乳膨炸药	396
11.10.5	含退役火药的乳化炸药	399
11.10.6	微乳炸药	401
11.10.7	乳化炸药的绿色化学特征	404
	参考文献	415

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Principles and technology of green chemistry	1
1.1.1 Principles of green chemistry	1
1.1.2 Technology of green chemistry	4
1.2 Connotation and development of green fine chemical technology	5
1.2.1 Connotation of green fine chemical technology	5
1.2.2 Development of green fine chemical technology	7
References	8
Chapter 2 Green nitration	13
2.1 Nitronium(NO_2^+) theory	13
2.1.1 Structure and spectral parameters of nitronium	13
2.1.2 Formation reaction of nitronium	14
2.1.3 Reaction mechanism between NO_2^+ and aromatics	20
2.1.4 Secondary reaction between NO_2^+ and aromatics	25
2.1.5 Reaction kinetics between NO_2^+ and aromatics	26
2.2 Regioselective nitration	29
2.2.1 Zeolite catalyst	30
2.2.2 Metal oxide and complex catalyst	30
2.2.3 Heteropoly acid	30
2.2.4 Regioselective nitration in the presence of ionic liquid	31
2.3 Green nitration theory and technology	45
2.3.1 Significance of green nitration	45
2.3.2 Theory study of NO_2 nitration aromatics	46
2.3.3 Theory study of N_2O_5 nitration aromatics	49
2.3.4 Study on green nitration catalyst	52
2.3.5 Study on technology of green nitration with NO_2	58

2.3.6 Study on technology of green nitration with N_2O_5	59
References	62
Chapter 3 Application of fluorous solvent in nitration	67
3.1 Fluorous biphasic catalysis	67
3.1.1 Fluorous solvent	67
3.1.2 Fluorous catalysts	68
3.1.3 Reaction principle of fluorous biphasic system	69
3.2 Application of fluorous biphasic catalysis in nitration	69
3.2.1 Nitration with fluorous biphasic system on toluene	70
3.2.2 Nitration with fluorous biphasic system on halobenzenes	76
3.2.3 Nitration with fluorous biphasic system on other aromatics	79
3.2.4 Speculation on reaction mechanism of nitration with fluorous biphasic system	81
3.2.5 Dinitration of fluorous biphasic system	81
References	86
Chapter 4 Application of molecularly imprinted polymer in nitration aromatics	89
4.1 Summary	89
4.2 Regioselective nitration of toluene in the presence of catalysts	94
4.3 Nitration of chlorobenzene	99
References	102
Chapter 5 Application of ionic liquid in Nitration	104
5.1 Brief introduction of ionic liquid	104
5.2 Synthesis of ionic liquid	105
5.2.1 Two-step method	105
5.2.2 One-step method	106
5.3 Nitration aromatics in ionic liquid	107
5.3.1 Nitration aromatics in neutral ionic liquid	107
5.3.2 Nitration aromatics in acidic ionic liquid	116
5.4 Nitration and nitrolysis of amine in ionic liquid	120
5.4.1 Nitration of pyrazole in ionic liquid	120