

邵自强 编著

# 硝化纤维素 生产工艺及设备

XIAOHUA XIANWEISU SHENGCHAN GONGYI JI SHEBEI

北京理工大学出版社

52.711

750

TQ352.711

S34

# 硝化纤维素生产工艺及设备

邵自强 编著



北京理工大学出版社

· 北京 ·

### 图书在版编目(CIP)数据

硝化纤维素生产工艺及设备/邵自强编著. —北京:  
北京理工大学出版社, 2002.5

ISBN 7-81045-955-4

I. 硝… II. 邵… III. ①硝酸纤维素-生产工艺  
②硝酸纤维素-化工设备 IV. TQ352.711

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 031858 号

---

---

出版发行/北京理工大学出版社

社 址/北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编/100081

电 话/(010)68914775(办公室) 68912824(发行部)

网 址/<http://www.bitpress.com.cn>

电子邮箱/[chiefedit@bitpress.com.cn](mailto:chiefedit@bitpress.com.cn)

经 销/全国各地新华书店

印 刷/涿州星河印刷厂

开 本/787 毫米×1092 毫米 1/16

印 张/16.75

字 数/408 千字

版 次/2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月第 1 次印刷

印 数/1~1 200 册

定 价/29.00 元

---

## 前 言

硝化纤维素(NC)是天然纤维素的硝化产物,在国民经济中占有重要的地位。

NC作为军用含能粘合剂,目前还无一种材料可以替代它在火药领域的特殊地位。低酯化度 NC-皮罗棉及高酯化度 NC-混合强棉是制造枪、炮、火箭以及导弹武器用火药及推进剂的主要原料;在民用领域,NC的应用也极其广泛,低粘度的 NC 主要用于生产速干油漆,汽车、家具与其它工业用搪瓷漆,涂料,油布,胶泥,赛璐珞制品及 NC 胶片等。近年来,随着我国汽车工业的飞速发展,NC 工业有了极大的发展。

但是随着 NC 国际市场的变化以及我国军用 NC 生产能力的调整,军用及民用 NC 比例有所变化,亚洲的 NC 产量及出口量将有所增大,现有 NC 生产工艺及设备已不能满足要求。同时我国军用 NC 生产也迫切需要从原来的大批量、单品种向小批量、多品种生产转变,因此采用新工艺、新设备生产 NC,对我国现有 NC 生产进行工艺改造及设备更新是十分必要的。普通工艺生产的 NC 是由聚合度大小不同,含氮量高低不同,取代基位置不同的 NC 组成的混合物,属不均匀、多分散性产品。引入新技术,进行技术改造,提高产品质量是 NC 工业生产发展的必然趋势。

多年来人们对 NC 生产新工艺、新设备、新理论等进行了广泛研究。我国目前 NC 生产工艺及设备主要还是采用前苏联 50 年代的生产工艺及设备,设备陈旧、技术落后,难以满足小批量、多品种、高品质、可军民两用的柔性生产要求。随着对产品的性能稳定性要求的提高,以及对降低成本,减少生产过程中废酸、废水、废气要求的不断提高,对我国 NC 生产进行安全技术改造及设备更新势在必行。

《硝化纤维素生产工艺及设备》系统论述了棉、木纤维素的纤维素梳解计量、硝化、驱酸、酸置换、酸煮、细断、脱水工艺和设备,民用 NC 酒精驱水工艺及设备以及 NC 和原料的质量检测分析方法及仪器,并对目前 NC 生产制备的新技术、新工艺做了介绍。本书内容翔实、可靠、实用性强,包括 145 幅各种分析测试结果、设备、测试仪器示意图及生产工艺流程图,67 个性能参数及测试数据表格,基本体现了国内外 NC 生产的工艺水平及设备情况。本书可供从事 NC 生产、科研及工艺设计的人员参考。

《硝化纤维素生产工艺及设备》由邵自强主编,第 9 章和第 12 章由郝红英编写。全书的编写得到朱明勤、汪炳璋、第五旬宁、孔勇、谭惠民、王继勋、李凤生、韩聪智等各位专家、教授的指导和帮助,并获得 Р.Н.Яруллин 高工、В.Ю.Смирнов 工艺师和 Ю.М.Лотменцев 教授等俄罗斯专家提供的大量技术资料及图片,同时还得到中国兵器工业集团第三事业部及下属有关工厂的大力支持,在此一并表示衷心的感谢。

限于作者水平和经验,《硝化纤维素生产工艺及设备》尽管几经修改,不妥之处仍在所难免,诚请读者不吝赐教,以臻完善。

作者

2000 年 12 月

# 目 录

## 第 1 章 绪 论

- 1.1 硝化纤维素生产发展史····· (1)
  - 1.1.1 硝化纤维素分类及用途····· (2)
- 1.2 硝化纤维素的物化性能····· (4)
  - 1.2.1 硝化纤维素的结构····· (4)
  - 1.2.2 不同试剂对硝化纤维素的作用····· (5)
  - 1.2.3 硝化纤维素作为含能材料的性能····· (5)
  - 1.2.4 硝化纤维素的溶解性能····· (7)
  - 1.2.5 硝化纤维素的粘度····· (9)
  - 1.2.6 硝化纤维素的化学稳定性····· (10)
- 1.3 纤维素酯化机理····· (12)
  - 1.3.1 酯化反应的混酸理论····· (14)
  - 1.3.2 纤维素的性质对酯化过程的影响····· (15)
  - 1.3.3 纤维素酯化技术····· (22)
  - 1.3.4 硝化纤维素工业生产所用的纤维素原料····· (27)

## 第 2 章 硝化纤维素生产工艺概述

- 2.1 间歇式混合强棉生产工艺····· (31)
- 2.2 混合强棉连续生产工艺····· (34)
- 2.3 混合强棉复合生产工艺····· (36)
- 2.4 弱棉的连续生产工艺····· (38)

## 第 3 章 硝化用纤维素和硝化混酸的准备

- 3.1 硝化用纤维素原料准备····· (40)
  - 3.1.1 XII 和 IIA 品号纤维素硝化前准备····· (41)
  - 3.1.2 硝化用 PB 品号纤维浆粕的准备····· (42)
- 3.2 纤维素烘干····· (46)
  - 3.2.1 收缩—扩张漏斗····· (46)
  - 3.2.2 气动烘干管····· (48)
  - 3.2.3 烘干纤维素的接料漏斗····· (49)
  - 3.2.4 集尘室····· (49)
  - 3.2.5 气动烘干联动机的工作过程····· (50)
  - 3.2.6 气动输送烘干联动机的工艺计算····· (50)
  - 3.2.7  $I-w$  图····· (53)
  - 3.2.8 收缩—扩张漏斗的计算····· (55)
  - 3.2.9 收缩管计算····· (55)
  - 3.2.10 纤维素烘干接料斗计算····· (56)
  - 3.2.11 集尘室过滤网面积计算····· (56)

3.3 硝化混酸的准备	(57)
3.3.1 硝化混酸的计算	(58)
3.3.2 配酸	(60)
3.3.3 配酸设备	(62)
3.3.4 酸计量槽	(64)
3.4 废酸过滤器	(64)
<b>第4章 混酸回收</b>	
4.1 混酸间断回收法(OTB-40法)	(68)
4.2 驱酸离心机中混酸的快速回收法	(72)
4.3 混酸连续回收法	(74)
4.3.1 圆形设备 HYOK 结构	(74)
4.3.2 圆形设备 HYOK 工作过程	(78)
4.3.3 圆形设备 HYOK 工艺计算	(80)
4.3.4 圆形设备 HYOK 的酸循环计算	(84)
4.3.5 雨淋酸循环工艺流程	(88)
4.3.6 换热器	(88)
4.4 硝烟回收	(92)
4.4.1 吸收硝酸蒸气的塔式系统	(92)
4.4.2 无填料卧式硝酸蒸气吸收系统	(93)
4.4.3 硝酸蒸气的涡旋吸收器吸收系统	(94)
4.4.4 氧化氮接触还原反应器	(96)
<b>第5章 硝化纤维素生产中酸循环</b>	
5.1 强棉间歇式生产工艺废酸计算	(98)
5.1.1 硝化反应工序硝酸的理论消耗量计算	(98)
5.1.2 硝化所需硝酸量的计算	(101)
5.1.3 确定配酸和多余废酸量	(104)
5.2 H型硝化纤维素连续生产工艺酸平衡	(108)
5.2.1 理论硝化定额的计算	(108)
5.2.2 纤维素的实际消耗定额计算	(109)
5.2.3 硝化反应硝酸消耗量计算	(109)
5.2.4 配酸消耗计算	(112)
5.2.5 绝对消耗计算	(113)
<b>第6章 纤维素的硝化</b>	
6.1 配料仓斗计量器	(116)
6.2 柱式供料阀	(118)
6.3 硝化机	(119)
6.3.1 搅拌硝化机	(119)
6.3.2 六室硝化机	(120)
6.3.3 U型硝化机	(121)

6.4	驱酸离心机 .....	(122)
6.4.1	上悬式离心机 .....	(122)
6.4.2	卧式活塞卸料离心机 .....	(124)
6.4.3	废酸过滤器 .....	(125)
6.4.4	洗涤装置 .....	(125)
6.4.5	硝化联动机的工艺计算 .....	(127)
6.5	纤维素多段硝化技术 .....	(128)
<b>第7章 硝化纤维素的安定处理</b>		
7.1	安定处理基本原理 .....	(131)
7.2	在煮洗桶中预安定处理 .....	(132)
7.2.1	煮洗桶 .....	(134)
7.2.2	煮洗桶工艺计算 .....	(136)
7.2.3	槽中水蒸发和煮沸热消耗 .....	(139)
7.2.4	酸煮和碱煮放出的热量 .....	(139)
7.2.5	排泄、注入及热水冲洗时放出的热量 .....	(139)
7.2.6	冷凝塔 .....	(141)
7.3	硝化纤维素的高温和高压安定处理技术 .....	(142)
7.4	连续式高压管煮器 .....	(143)
7.4.1	管煮器运行过程 .....	(143)
7.4.2	预加热设备 .....	(145)
7.4.3	管煮器结构 .....	(146)
7.5	“梅里京”连续管煮器 .....	(147)
7.6	连续管煮器工艺计算 .....	(149)
7.6.1	预加热设备计算 .....	(149)
7.6.2	搅拌装置选择和计算 .....	(149)
7.6.3	螺旋桨搅拌器计算 .....	(149)
7.6.4	涡轮搅拌计算 .....	(150)
7.6.5	供料泵计算 .....	(151)
7.6.6	管煮器计算 .....	(151)
7.6.7	均热区 .....	(153)
7.6.8	冷却区 .....	(154)
7.6.9	接料槽 .....	(155)
7.7	间歇式煮洗桶 .....	(155)
7.8	细断 .....	(158)
7.8.1	细断过程物化机理 .....	(159)
7.9	细断机 .....	(160)
7.9.1	荷兰式打浆机 .....	(160)
7.9.2	PK-01型锥形细断机 .....	(164)
7.9.3	DMK型细断机 .....	(167)

7.9.4	MД 型细断机	(171)
7.9.5	BBK 型流体动力细断机	(172)
7.10	后安定处理(精洗)工艺	(174)
<b>第 8 章 硝化纤维素混同和脱水</b>		
8.1	组批的总原则	(177)
8.1.1	混合硝化纤维素组批的计算	(177)
8.1.2	混同硝化纤维素的精确配制	(179)
8.1.3	No.1NC、No.2NC、回收 NC 比例的计算方法	(179)
8.2	总批混同机	(182)
8.3	砂捕集器	(184)
8.4	浓缩器	(185)
8.5	硝化纤维素脱水	(185)
8.5.1	间断式离心机脱水	(185)
8.5.2	带硝化纤维素卸料刀的卧式离心机	(186)
8.5.3	脉冲卸料离心机	(187)
<b>第 9 章 硝化纤维素生产中的用水及废水处理</b>		
9.1	硝化纤维素生产中纤维素与水的平衡	(193)
9.1.1	硝化纤维素的物料平衡	(194)
9.1.2	硝化纤维素生产中水平衡	(195)
9.2	废水的处理及利用	(198)
9.2.1	酸性废水处理	(198)
9.2.2	中性废水处理	(198)
9.2.3	废水净化及悬浮物分离专用旋液分离器	(199)
<b>第 10 章 硝化纤维素酒精驱水</b>		
10.1	间断式的酒精驱水工艺	(202)
10.2	909K-01 型间断式离心机酒精驱水工艺	(204)
10.3	硝化纤维素的连续驱水	(207)
10.3.1	硝化纤维素辗压连续酒精驱水	(207)
10.3.2	立式离心机连续酒精驱水	(208)
10.3.3	往复卧式推料离心机连续酒精驱水	(208)
10.4	“柳米斯”液压机酒精驱水混合工艺过程	(209)
10.5	硝化纤维素产品的包装、贮存及运输	(212)
10.5.1	硝化纤维素的包装	(212)
10.5.2	硝化纤维素的贮存	(212)
10.5.3	硝化纤维素的运输	(212)
<b>第 11 章 硝化纤维素生产工艺及技术发展</b>		
11.1	硝化纤维素硝硫混酸生产工艺及设备改进	(214)
11.2	纤维素的预处理及计量技术	(216)
11.2.1	蒸气闪爆(Steam Explosion)处理技术	(216)



11.2.2	高能电子辐射处理技术	(220)
11.2.3	液氨处理技术	(221)
11.2.4	纤维素原料的计量技术	(221)
11.3	新型硝化技术	(221)
11.3.1	五氧化二氮硝化技术	(222)
11.3.2	气-液两相硝化技术	(226)
11.4	其它新技术在硝化纤维素生产中的应用	(227)
11.4.1	硝化纤维素生产中脱水技术的发展	(227)
11.4.2	膜分离技术在硝化纤维素生产中的应用	(228)
11.4.3	现代分析测试技术在硝化纤维素生产中的应用	(228)
11.5	新型纤维素含能材料的制备及发展	(228)
<b>第 12 章 硝化纤维素生产中的分析检验方法</b>		
12.1	分析检验用硝化纤维素样品准备	(230)
12.1.1	烘箱干燥	(230)
12.1.2	AYC-8 干燥仪	(231)
12.1.3	红外干燥仪	(231)
12.2	含氮量的测定	(232)
12.2.1	五管氮量计法	(232)
12.2.2	爆热法	(236)
12.2.3	气体干涉法	(239)
12.2.4	狄瓦尔德合金还原法	(241)
12.2.5	氯化亚钛法	(242)
12.3	硝化纤维素硝基分布的均匀性测定	(243)
12.4	水分(乙醇)含量测定	(244)
12.5	灰分测定	(245)
12.6	粘度测定	(245)
12.6.1	恩氏粘度计	(246)
12.6.2	落球粘度计	(247)
12.6.3	毛细管动力粘度测定计	(248)
12.7	溶解度测定	(249)
12.8	安定度测定	(250)
12.9	细断度测定	(253)
12.9.1	容积法	(253)
12.9.2	筛分法	(253)
12.9.3	过滤法	(254)

## 参考文献

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 硝化纤维素生产发展史

火药是我国古代四大发明之一,最初的火药是由硝石、硫磺和炭粉混合而成的,也就是我们常说的黑火药。从公元 1000 年左右到 18 世纪后半期,黑火药一直是惟一的一种火药,也是惟一的一种炸药。18 世纪末与 19 世纪初,随着科学技术的发展,特别是有机化学的飞速发展,可用作火药的含能材料种类越来越多,能量也越来越高。

1833 年 Braconnot 首先报道了硝化纤维素(NC)的制备方法。他把一系列碳水化合物如棉花、淀粉、木纤维等溶于浓硝酸中,制得一种易燃物,并命名为“木炸药”,即 NC 的前身。Braconnot 把这种“木炸药”描述为一种固态、能剧烈燃烧但不留灰烬的物质,其含氮量约为 5%~6%。1845 年 Schonbein 初步解决了硝酸与碳水化合物的酯化问题,并采用硝酸和硫酸组成的混酸对棉纤维素进行硝化,得到了纤维素的硝酸酯,定名为“火棉”。Schonbein 对 NC 工业发展所做的贡献,不仅仅是在历史上首次采用硝硫混酸制备了 NC,而且他还指出了 NC 作为火药原材料将被大规模应用的可能性。

1846 年 Otto 声称把棉花浸入浓硝酸中约半分钟,洗涤、干燥,成功地获得了与 Schonbein 的火棉相似的物质。由于 NC 是一种易燃易爆物,它燃烧后所放出的热量在当时比通常使用的黑火药大好几倍,各个国家都采用 Schonbein 所提供的专利进行生产。然而当时人们在 NC 生产中并没有采取相应的安定处理措施,许多 NC 工厂进行大规模生产时,都发生了爆炸事故,生产被迫停止。从此,人们开始对 NC 安定处理技术进行了深入而漫长的摸索和研究。

1865 年,英国科学家 Abel 指出,造成 NC 不安定的主要原因是纤维内部保留的残酸,它在一般冲洗条件下是难以除尽的。Abel 当时还建议采用造纸工业中的打浆机把 NC 磨碎后,再经水洗、沸煮以除去所含的残酸,以获得较安定的 NC。Abel 的建议在世界范围受到重视,也正是从此重新启动了停滞近 20 年之久的 NC 生产。

作为含能材料,NC 主要是用于制造无烟推进剂。1891 年俄罗斯著名化学家 Д.И. Менделеев 开始探索能溶于醇醚混合溶剂的高氮量 NC 制备技术。1895 年左右,他制备出能溶于醇醚溶剂的、含氮量为 12.6% 的 NC,并命名为“皮罗棉”,此后世界各国 NC 专家陆续提出了许多制备 NC 的方法。

皮罗棉不安定,有一定的危险性,而且由于它的密度低,再加上快速无规律的燃烧,很难用于战争。实际上含氮量为 12.6% 左右的皮罗棉俄罗斯早在 1846~1847 年间就开始试制,1846 年在俄罗斯的研究专刊上对皮罗棉作为爆炸物已有初步的报道。主要研究者 А.Фадеев 认为,使用颗粒状皮罗棉会大大降低对武器的爆炸可能性。增大皮罗棉颗粒密度会极大地降低气体形成速度,在当时还有人称皮罗棉为“金属纸”或“纸火药”。

在皮罗棉发明的初期,许多著名学者和专家都在进行皮罗棉及其性能的研究。在俄罗斯,Г.Гесс 院士和 А.Гобель、А.Фадеев 等专家们也都对皮罗棉的生产、性能测试和应用作了大量

研究工作。后来人们开始投入大量的精力对降低 NC 爆炸性及提高最终产品的安定性进行研究,同时努力寻找 NC 作为含能材料用于各种武器的途径,并将 NC 作为油漆、涂料及塑料在民用领域进行推广。

在炸药的合成史上,1846 年有一个重大发明,即意大利人发明的硝化甘油(NG)。到了 19 世纪中叶,一些国家采用 NC 及 NG 为主要原料,开始了无烟火药的配方及应用研究。为了强调它的坚硬特性,瑞典化学家 A. A. Nobel 还将它命名为 Ballistite 火药。到了 1865 年 Abel 将皮罗棉粉碎,酸洗,与水混合压成湿度为 25% 的块状爆破药。将皮罗棉制成火药在俄罗斯是 1887 年,从此也引发了人们对火药螺压成型工艺的研究,直到 1891 年,皮罗棉才真正在发射药上应用。后来随着研究的广泛和深入,人们探索以丙酮为挥发性溶剂,由高氮量 NC 及 NG 等原料来制造 Card 型火药。当时在法国许多专家试着采用皮罗棉制备均质无烟火药,采用的主要方法是先将皮罗棉溶解,然后驱除溶剂。研究结果表明,皮罗棉在醇醚溶剂中只溶胀,溶解需要将其与低氮量 NC 混合,用醇醚混合溶剂增塑,所得的物料可以形成一定尺寸和形状的火药,然后驱溶。

初期生产的炮用皮罗棉火药性能较差,主要是当时还没突破大直径药柱生产的关键技术,所压制的火药难以适合大口径的海上武器系统。1890 年俄罗斯海军总司令请求 Д. И. Менделеев 开展这方面研究,企图将皮罗棉火药用于火炮系统。经过仔细考虑,Д. И. Менделеев 决定采用含氮量为 12.6% 的 NC。1893 年 6 月,俄罗斯首次进行了无烟火药的火炮发射试验,试验结果十分令人满意,海军部官员对这种新型无烟火药性能给予充分肯定。Д. И. Менделеев 后来曾写道“自中国人发明黑火药以来,无烟火药的发明完全是在现代化学理论的指导下的又一重大发现”。

随着科学的发展,火药的种类越来越多,威力也越来越大。NC 按不同的含氮量等级,广泛用于单基药、双基药、三基药、改性双基、交联改性双基及复合改性双基推进剂中,是火药最重要的原材料之一。无论是过去、现在还是将来,从应用范围、使用数量以及在战争中发挥的作用,还没有任何一种物质能取代 NC 在火炸药领域的地位。其能量大小直接影响武器射程和威力,其物理化学性能指标又决定火药产品的加工成型、贮存和使用性能。利用先进的技术、工艺和设备,在尽量降低能耗和减少污染的情况下,生产出高品质的 NC,一直是世界各国普遍关注的课题。

为了扩大生产规模,早在 1915~1916 年间,俄罗斯就对 NC 生产线进行了改造,并采用了当时较先进的设备。在二战前五年中,前苏联又一次对旧的生产线进行改造,提高了生产能力。战后,前苏联政府又组织专家对 NC 生产中存在的问题进行深入研究,开发了新的连续生产工艺及设备,使 NC 生产高度机械化。自 20 世纪 50 年代从前苏联引进 NC 生产工艺及技术以来,我国硝化棉专家及科技工作者也进行了多项技术革新及改进。从总体上看,现有硝化棉生产线应向适应各种原材料、多品质、小批量的生产要求的方向发展。

### 1.1.1 硝化纤维素的分类及用途

NC 的用途取决于它的特性。

由于 NC 易燃、易爆,又可以通过增塑制成各种材料,且能按照一定的平行层规律燃烧,燃烧时产生大量气体,因此大部分都用于制造无烟火药;

由于 NC 有较高的力学强度,与多种增塑剂有较好的相容性,在不太高的温度下可处在塑性状态,故又可加工成赛璐珞制品;

在常规溶剂中,NC 溶解性能良好,可用于制备有较高力学强度的膜,又可用作硝基漆布及油漆原料。NC 的具体分类及用途见表 1-1。

含氮量是 NC 一项十分重要的指标,有酯化度、含氮量(氮的百分含量)和硝化度三种不同的表示方法:

酯化度表示每个葡萄糖单元中被  $-ONO_2$  取代的  $-OH$  的平均数,最大值为 3,用  $\gamma$  表示;

含氮量指一定质量的 NC 样品中氮元素所占的百分数,用  $N\%$  表示;

硝化度则是 1gNC 完全分解时,所释放出的 NO 在标准状态下的体积,以 mL 计,用 mL-NO/gNC 表示。三者关系如下:

$$\text{硝化度} = \frac{N \times 22.4 \times 1000}{100 \times 14} = 16N$$

$$\text{含氮量 } N\% = \frac{14 \times \gamma}{162 + 45\gamma}$$

$$\text{酯化度 } \gamma = \frac{3.6 \times N}{31.11 - N}$$

常用的表示方法是含氮量  $N\%$ 。

工业生产中,常将 NC 分为 No.1NC、No.2NC 和弱棉:含氮量在 13% ~ 13.5% 的是 No.1NC;含氮量在 12.2% ~ 12.4% 的为 No.2NC;含氮量在 10.7% ~ 12.2% 的为弱棉。按照各种强、弱棉的用途,又可将它们分成不同的牌号(详见表 1-1 和表 1-2)。

表 1-1 弱棉及其工艺参数

弱棉名称	含氮量		规定粘度/E	应用范围
	mL NO/g	N/(%)		
高粘度漆用	190~196	11.89~12.26	1.9~2.2	航空清漆、绝缘漆
革制品高粘度漆用	190~196	11.89~12.26	1.95~2.2	皮革漆或瓷漆
中粘度漆用	190~196	11.89~12.26	1.31~1.89	用于木材、航空件、金属、胶组分、人造革、编织物漆
低粘度漆用	190~196	11.89~12.26	1.11~1.3	瓷漆、底漆及胶组分
超低粘度漆用	190~196	11.89~12.26	1.03~1.1	金属清漆、载重卡车用瓷漆
高品质超低粘度漆用	190~196	11.89~12.26	1.04~1.08	轻型或小汽车用瓷漆
半秒粘度(家具)漆用	190~196	11.89~12.26	0.98~1.02	家具、纸及硝基布用漆
粘胶漆用	170~198	10.64~12.39	0.98~1.01	家具用漆
漆(油)布用	170~185	10.64~11.58	1.3~3	用于工艺织物的胶粘剂(玛蹄酯)
	170~185	10.95~11.58		
赛璐珞胶片用	I类	172~180	1.5~2.5	赛璐珞制品
	II类	172~180		
醇溶解型	I类	171~177		硝基漆
	II类	170~177		
硝基胶片用	182~188	11.4~11.76		硝基片
电动真空用	190~196	11.89~12.26		发光灯管阴极涂层
H型火药用	189~194.5	11.82~12.17	1.9~3	Ballistite 火药

表 1-2 强棉及其工艺参数

强棉名称		含氮量		规定粘度/°E	溶解度/(%)	应用范围
		mL NO/g	N/(%)			
高氮量	BA-1	不小于 208	不小于 13.02	4~15	22	火药用原材料
	BA-2	208.5~210	13.05~13.14	8~12	31.5	
中氮量 CA		204~207.9	12.76~13.01	8~12	32	
低氮量 H		198~200	12.39~12.51	8~12		
No.1		不小于 209	不小于 13.09	8~12	4	制混合棉
No.2	1	194.5~198	12.17~12.39	8~12		
	2	不小于 198	不小于 12.39	6~10	99	制混合棉
	3	不小于 190	不小于 11.89	6~10	96	制混合棉
	4	不小于 188	不小于 11.76	6~10		制混合棉

## 1.2 硝化纤维素的物化性能

### 1.2.1 硝化纤维素的结构

NC 仍然保持原始纤维素的纤维状结构。在普通光线下观察,硝化后的纤维外观结构与原始纤维素相似,而在偏振光下观察可发现二者有明显差别。偏振光下 NC 的色调亮度随着酯化度不同而发生变化。随着酯化度不断提高,NC 逐渐从铁灰色(11%)变为亮黄色,甚至纯蓝色(超过 11.8%)。纤维素均匀性差异使得在同样条件下制备的 NC 其含氮量也有差别,在偏振光下色彩及亮度也不同。通常认为,NC 的酯化度不同是由于硝化过程工艺条件波动所致,不同的纤维素的分子及超分子结构间差异也是一个重要的影响因素。

现有的 NC 制造工艺,包括硝化阶段与安定处理阶段,不能保证生产过程条件及参数的绝对恒定。例如对于 NC 连续生产线的补充硝化段,很难保证 NC 的表面能被硝硫混酸均匀喷淋等。另外制备 NC 的原料其物理结构也不均匀,尤其是木质纤维素原料,因此在化学及物理结构上 NC 都具有不均匀性。NC 与其原料纤维素一样,是一个化学结构不均匀的、复杂的且分散性强的聚合物,含有 5%~15% 未被取代的羟基。

一般硝化条件下制得的 NC,不仅含氮量不均匀,就是其聚合度及 NC 大分子上的硝酸酯基的分布分散性也较大。其原因一方面是纤维素原料的聚合度不均匀,另一方面,在实际生产过程中 NC 制造工艺条件及参数也很难保证恒定。

NC 的大分子结构比纤维素要复杂得多。从微观上讲,酯化过程是  $-ONO_2$  基取代了纤维素大分子中的  $-OH$  基, $-ONO_2$  基比  $-OH$  基体积大而极性小,使得大分子间氢键削弱,NC 大分子比纤维素大分子要柔顺,从而改变了原纤维素大分子间距离及作用力,影响到大分子的超分子结构,即排列及堆砌状态。这些变化由取代基的数量、位置所决定,进一步影响了 NC 的结构均匀性。

通过分级,可将聚合度在 50~1800 的 NC 分成 90 个等级。NC 在物理结构上的不均匀性主要表现在产品密度及堆砌度的不均匀性。X-射线衍射技术分析结果表明,NC 堆砌度大约在 20%~30% 范围,堆砌度随着酯化度的提高而增大。化学均匀性主要指其硝酸酯基

取代均匀与否。硝化及预安定处理后的 NC 仍然保持原纤维素的毛细管状结构,具有较大的内表面,只是直径变大内腔变小,在纤维形态上出现毛面、多层和折断,变硬等。但经过细断后 NC 的比表面大大增大,除相对分子质量有所下降外,其大分子结构、聚集态结构基本上没有变化。

### 1.2.2 不同试剂对硝化纤维素的作用

与纤维素相比,NC 对酸性溶液相对较稳定。用 1% 的稀强酸溶液在高温下长时间处理 NC,其含氮量仍保持不变。温度超过 100℃,其粘度降低比在惰性介质中迅速。在实际生产中,高温酸处理是 NC 安定处理的一种方法,因为酸性溶液在加热条件下能够破坏 NC 中的低分子糖类、亚硝酸酯等物质。

浓度在 20% 以下的硫酸溶液对 NC 几乎没有什么作用;而高浓度的硫酸溶液会慢慢降低其中的氮含量,当硫酸溶液浓度高达 92% 时,即便在 0℃ 以下,NC 也会溶解及分解,利用这一性质可以用浓硫酸溶液测定 NC 含氮量。当 NC 中硝酸含量为 50%,温度低于 0℃,NC 会慢慢分解而形成低粘度产品;当 NC 中硝酸含量达 60% 时,在低温下,也会使 NC 发生解聚和纤维破坏,加热到 70~80℃,60% 硝酸溶液会直接破坏 NC 的结构;当 NC 中硝酸含量达 80%~85%,低粘度的 NC 开始溶解。

NC 对氧化剂是相对稳定的,正是由于 NC 对氧化剂感度不高,才使高品质增白的民用 NC 生产成为可能。实际生产中生产高品质的民用棉需要增白,采用的氧化剂通常有次氯酸盐、氯水、高锰酸钾等等。

尽管生产 NC 的纤维素原料对碱性介质是稳定的,但碱性介质相对容易引起 NC 分解。小于 1% 的苛性钠溶液在 0℃ 以下也会引起 NC 的分解,并使其粘度降低,所以在 NC 生产中不用苛性钠溶液。NC 对光敏感,在长时间的强光照射下,NC 会慢慢分解,其粘度也会下降。由于分解产生气体,其质量下降,机械强度、粘度及在有机溶剂中的溶解能力都会下降。

### 1.2.3 硝化纤维素作为含能材料的性能

#### 1.2.3.1 干燥强棉

干燥状态下,强棉具有较高的撞击感度。干燥的 No.1NC 及 No.2NC 可以通过钢质体撞击引爆。干燥的强棉在超过 1MPa 的撞击压力下会被引爆。在密度为 0.8~1.3g/cm<sup>3</sup> 情况下,强棉撞击爆破速度为 6500~7500m/s。

对于干燥强棉,在 10kg 的载荷、250mm 的落差试验条件下,100% 爆炸,而 TNT 只有 4%~8% 的爆炸概率。因此在生产过程中必须对强棉的这些性质予以重视。

按照盖斯标准,强棉在松散装填下铅柱撞击的爆炸性(高)是 14mm,干燥的强棉在火焰上或与烧红的金属丝接触只燃烧不爆炸。

人们还测定了强棉的爆炸临界密度及临界压力,在临界值下它可以从燃烧转爆轰。密度越小、压力越高,燃烧转爆轰的概率也就越大。

#### 1.2.3.2 湿强棉

NC 湿度越高,撞击感度越低。但在冰点下,湿的撞击 NC 感度却急剧升高,且与含氮量呈直线关系。加热到 40℃ 时,几乎所有种类的 NC 都有较高的撞击感度(见表 1-3)。

表 1-3 NC 的撞击感度(撞击高度 250mm, 载荷 10kg)

含氮量		湿度 /(%)	在不同温度下爆炸的几率/(%)			TNT 爆炸的 几率/(%)
mLNO/g	N/(%)		+20℃	+40℃	-40℃	
215.5~212.6	13.3~13.5	24.6~25.6	8~12	16	56	4~8
209.5	13.1	25.1~24.5	4~12	16	36	
206.6	12.9	25.5	0	4	20	
198.5	12.4	25.5	0	4	8	
189	11.8	24.8	0	4	8	
212.1	13.2	19	100		92	
201	12.6	11.9	100			

湿度小于 20% 的 NC 对撞击是敏感的(在上述条件下是 100% 爆炸几率), 在生产实际中极不安全。当湿度大于 20%, 在 20~40℃ 条件下, 所有种类的 NC 对摩擦不敏感, 与缓燃导线火焰接触也不燃烧。

对于湿态的 NC, 也是含氮量越高其爆破能力越高, 见表 1-4。按照盖斯(铅柱)标准, 湿强棉在密实装填下可以通过 8 号雷管 TNT 引爆系统引爆, 这种情况下, 含氮量越高越易引爆, 湿度为 25% 的 NC 的爆破能力与 TNT 相当, 见表 1-5。

表 1-4 NC 爆炸性能

硝化度/mLNO/g	湿度/(%)	铅柱引爆高度/mm	
		湿态	结冰状态
215.3	24.8	8~6.8	8.1~7.6
209.3	25.1	7~6.5	
206.3	25.5	1.1~1.1	
198.5	25.2	0.4~0.4	
189.0	24.8	1~0	

表 1-5 NC 爆破能力(10g 计量, 用 No.8 雷管 TNT 起爆)

硝化度/mLNO/g	湿度/(%)	膨胀体积/cm <sup>3</sup>	
		未结冰状态	结冰状态
215.3	24.8	328	298
209.3	25.1	288	
206.3	25.5	288	
198.5	25.2	255	
189.0	24.8	248	
TNT		285	

与干燥的强棉相比, 湿度为 10% 的 No.1 与 No.2NC, 在松散状态下引爆要困难些。

### 1.2.3.3 酸性 NC

经过离心机驱酸后, 仍含一定酸度的 NC 对撞击不太敏感, 但仍然保持爆炸物的特性。比

如含氮量为 11.8% (188 mLNO/g) 的 NC, 在残酸度为 54.2% 的情况下, 撞击感度为 0, 对铅柱的引爆感度很小。酸性强棉的燃点为 112~114℃。

在一定温度下, NC 的分解时间随着温度提高而明显缩短。如 No.1NC (210 mLNO/g) 在 56℃ 下 7~8h 后有气体生成, 而在 78℃ 下只需 36~40min 就有气体生成。

#### 1.2.3.4 电火花感度

表征电火花感度的指标是最小起火电能。在 NC 生产线上部分工序的设备可能使物料处于带电状态, 电起火的概率很大。电荷也可能不集中在设备内物料上, 而聚集在空气中弥漫的物料尘粉中, 如在脱水离心机卸料工序较为严重。

专家研究结果表明: 当 NC 的分散度为 0.2~0.3mm, 湿度不高于 4%, 周围空气温度 18~22℃, 相对湿度 40%~70%, 其燃烧能量最低为 0.02J (见表 1-6)。

高氮量强棉集中的电荷能量最小要达到  $2 \sim 10^{-2}$ J 才起爆, 在这种情况下对于低氮量 NC 只是闪火花; 纤维素粉尘及强棉粉尘在同样的电荷下极易被点燃。

表 1-6 NC 引燃能量 (电荷作用时间:  $3 \sim 9 \times 10^{-5}$ s)

名称	含氮量/(%)	电荷能量/J	电荷作用	物理状态
NC	13.1	$2.3 \times 10^{-2}$	偶然起爆, 经常燃烧	分散度 0.2~0.3mm
	13.4	$2.81 \times 10^{-2}$	燃烧	
	12.8	$2.3 \times 10^{-2}$	引燃	
强棉粉尘	13.02	$3.8 \times 10^{-3}$	引燃	物料浓度为 0.5~0.6kg/m <sup>3</sup>
	12.76~13.02	$3.5 \times 10^{-3}$	引燃	
	12.39~12.52	$3 \times 10^{-3}$	引燃	
纤维素粉尘		$7 \times 10^{-3}$	引燃	
		$6.2 \times 10^{-3}$	引燃	
		$6.8 \times 10^{-3}$	引燃	

#### 1.2.4 硝化纤维素的溶解性能

NC 的溶解分为两个阶段: 溶胀和溶解。溶胀是指原始 NC 物料及溶剂从未混合转换到均匀混合状态, 而溶解是 NC 在溶剂中由溶胀转变为真溶液的过程。NC 可以溶解在许多有机溶剂中。影响 NC 溶解度的因素有含氮量、粘度、温度、酯化均匀度、相对分子质量及溶剂的种类及配比等。通常低氮量 NC 在一些溶剂中是溶解的, 但若其粘度高的话, 在这些溶剂中就只溶胀。一些极性溶剂, 像酮、醚等在室温下, 能够溶解几乎所有含氮量 NC (见表 1-7)。

表 1-7 常用硝化纤维素混合溶剂的组成

溶剂组分	在产品中的百分含量/(%)	
	硝基涂料(硝基瓷漆)	硝基油漆
醋酸丁酯	4.08~10.45	6.24~18.4
醋酸乙酯	4.44~4.75	7.56~18.4
丙酮	3.18~4.18	3.79~13.6
乙基纤维素		1.99~7.19
环己醇	4.07	



续表

溶剂组分	在产品中的百分含量/(%)		作用
	硝基涂料(硝基瓷漆)	硝基油漆	
乙醇	9.52~14.64	7.03~11.17	潜在溶剂 <sup>1</sup>
丁醇	16.06	6.24~15.06	
异丁醇	20.9	18.64~31.3	
甲苯	13.02~13.89		稀释剂 <sup>2</sup>
二甲苯	10.25~29.86	2.07	

注:1 提高基本溶剂的溶解能力; 2 降低油漆的粘度及成本。

低级醇如乙醇、甲醇是 NC 有限作用溶剂(又称潜在溶剂)。NC 要在这些溶剂中形成溶液,其含氮量必须在 10.7%~11.1% 范围及或属低粘度 NC。含氮量在 10.7%~11.1% 范围的 NC 正好是赛璐珞棉,若粘度低于 0.98°E,且在乙醇中浓度不小于 96% 体积百分数,则 100% 溶解;含氮量在 11.9%~12.3% 范围,若粘度低于 0.98°E,在乙醇中的溶解度为 10%~30%;含氮量在 11.7%~12.4% 的 NC 仅在 -50℃ 下完全溶解于乙醇。

甲醇对 NC 的溶解性能与乙醇一样取决于其含氮量大小,可是与乙醇相比,甲醇活性更大,可溶解更多种类的 NC,在室温下能溶解含氮量 12.6% 的 NC;在 -50℃ 下甲醇甚至能将含氮量 13.9% 的 NC 溶解。提高温度,对 NC 在乙醇、甲醇中的溶解度影响不大。

研究 NC 在混合溶剂中的溶解度具有极其重要的实际意义。混合溶剂是一、两种活性溶剂与一种或几种潜在溶剂或弱溶解性的稀释剂组成的混合溶剂。在 NC 油漆工业领域大都采用混合溶剂。

二元混合溶剂有较好的溶解效果,最常见的是醇醚混合溶剂,也是火药工业中广泛使用的一种溶剂。NC 在醇醚溶剂中的溶解度取决于溶剂的组成、NC 的含氮量。

俄罗斯专家研究的结果是醇醚比在 1:1.5 时对 NC 溶解效果最佳。图 1-1 是 NC 在醇醚比为 1:2 的醇醚混合溶剂中的溶解度与其含氮量关系曲线。含氮量为 7% 的 NC 几乎不溶;随着含氮量的增加,溶解度有所提高,直至 12.6%,然后迅速下降。在图中 I 区是可溶解区,曲线以外是 NC 不溶解区。其中 AB 段是高溶解度的 NC 含氮量区:10.5%~12.6%。NC 溶解度随着聚合度、粘度的提高而下降。温度对 NC 的溶解速度及程度有一定影响。部分 NC 产品在 1:2 醇醚混合溶剂中的溶解度随着温度的变化结果见图 1-2。随着温度的下降,溶解度增大,且溶解速度提高,在室温下完全溶解需要 1h, -40℃ 时仅需 3min。

NC(强棉)火药可以看成是一种固体溶液体系,其中粘结剂是可溶解的低粘度 No.2NC,其溶解度可达 99% 左右,起一个溶剂的作用;而不溶解的高氮量 No.1NC 好像分散在 No.2NC 中,只起一个填料的作用。在工厂实际生产中,NC 都是 No.1NC 与 No.2NC 混合而成的,在醇醚中的溶解度约 31% 左右。调节 No.1NC 与 No.2NC 的含量可以得到所需氮量的 NC 混合物。对于 BA 牌号的强棉,其中作为粘结剂的低氮量 No.2NC 含量不应低于 20%。

通常人们希望通过提高混合棉的含氮量来提高火药的能量,但仅靠提高其中的 No.1NC 的含氮量难以达到目的,有时是通过用含氮量 12.6% ± 0.1% 的 NC 代替 12.0%~12.4% 的 No.2NC 来提高含氮量,以保证 NC 在醇醚溶剂中充分溶解,这也是生产均质火药的保证和前提。含氮量在 11.82%~12.7% 范围的 NC 在难挥发含能增塑剂 NG、DEGDN、TEGDN 等中的溶解度不大,室温下