

硝化纤维素

(内部)

北京工业学院六二教研室

1974.7

序 言

硝化纖維素，习惯简称硝化棉，是目前火药生产中广泛、大量使用的原料之一。例如，单基药（又称硝化棉火药）的组成中，硝化纖維素含量占96%以上。双基药（又称硝化甘油火药）的组成中，硝化纖維素含量占50%以上。在其它类型的火药中，如改性双基药，硝化纖維素也常被采用，其含量亦占有30%左右。所以，硝化纖維素是火药的主要组成之一，它的性质常常直接影响着火药的加工工艺过程及其火药的一系列性质；如能量、安定性、机械强度等。因此，学习与研究硝化纖維素的性质及其生产过程，是火药专业学习的内容之一。

硝化纖維素的发现与发展，主要是随着火药发展的需要而被发现与发展起来的。十九世纪中，帝国主义掠夺殖民地的战争和帝国主义之间争夺殖民地的战争日益加剧，帝国主义为了进一步扩大侵略战争，各国资本家则豢养一批人，千方百计地寻找威力更大的新火药。1832年硝化纖維素以一种新的爆炸物被发现，此后，通过广大劳动人民的生产实践而发展至今。

硝化纖維素具有易燃性，在密闭容器内可以进行燃烧，燃烧后放出大量的热量及气体，常称之为能量。因为高温气体可以向外界做膨胀功。这种做功的能力正被人们应用于枪、炮、箭的发射中。另外，硝化纖維素在某些溶剂中的可溶性，本身高分子特性和所成制品的高机械性能，以及原料的易得等因素，也决定了它在火药生产上的重要地位。另外，它还可以用于制造可燃药筒、炸药等方面。

硝化纖維素在和平工业中也具有一定的用途。例如，人造丝、电影胶片、喷漆、塑料等，不过目前硝化纖維素在这些方面的应用已逐

步地被不具有燃烧性的纤维素酯、醚类，与合成的高分子化合物所取代。例如，硝化纤维素的人造丝现在已不使用，电影胶片正在被不燃烧的醋酸纤维素胶片所代替。

帝国主义是战争的根源，只要帝国主义存在，我们就要加紧战备。毛主席教导我们说：“我们是战争消灭论者，我们是不要战争的；但是只能经过战争去消灭战争，不要枪杆子必须拿起枪杆子。”我们为了巩固无产阶级专政，消灭帝修反，支援世界各国人民的革命斗争。应当不断地研制出更多、更好的火药，对世界人类做出应有的贡献。

“马克思主义者承认，在绝对的总的宇宙发展过程中，各个具体过程的发展都是相对的，因而在绝对真理的长河中，人们对于在各个一定发展阶段上的具体过程的认识只具有相对的真理性。无数相对真理之总和，就是绝对的真理。”我们必须遵循毛主席的教导，用辩证唯物主义的观点来对待与学习本课程。提倡辩证的发展的观点。反对绝对的、停止的观点。既要学习前人在实践中已做出的大量工作，又不要被这些工作所束缚。而要运用已学得的知识从实践中去不断发展我国的火药事业。

本教材是为学员学习专业课服务的。是基于现场教学的教学方式而编写的。

硝化纖維素

序言：

第一章：硝化棉的生产工艺简介

§ 1—1	原料准备	1.2
§ 1—2	纖維素的硝化	1.8
§ 1—3	硝化棉的安定处理	1.12
§ 1—4	硝化棉的混同及混合棉的配制	1.15

第二章：火药对硝化纖維素的质量要求

§ 2—1	硝化度	2.2
§ 2—2	溶介度(醇醚溶介度及乙醇溶介度)	2.9
§ 2—3	粘度	2.17
§ 2—4	安定度	2.24
§ 2—5	碱度与灰分含量	2.29
§ 2—6	细断度	2.30
§ 2—7	硝化棉的安全运输与贮存	2.31

第三章 纖維素的结构与性质

§ 3—1	纖維素的来源及其化学式	3.1
§ 3—2	棉纖維的形成及其形态结构	3.3
§ 3—3	纖維素的相态	3.9
§ 3—4	纖維素的化学性质	3.12
§ 3—5	液体对纖維素的润滑性	3.20
§ 3—6	纖維素的局部化学反应特征	3.22
§ 3—7	精制棉的质量指标	3.26

第四章：硝化纖維素的结构与性质

- § 4—1 硝化纖維素的结构..... 4.1
- § 4—2 硝化纖維素的物理性质..... 4.6
- § 4—3 硝化纖維素的化学性质..... 4.11
- § 4—4 硝化纖維素的燃烧与爆炸性..... 4.13

第五章：硝化棉生产的基本知识

- § 5—1 硝化度的控制..... 5.1
- § 5—2 安定度的控制..... 5.10

第一章 硝化棉的生产

工艺简介

硝化棉是纤维素的硝酸酯，即纤维素 $[C_6H_7O_2(OH)_2]_n$ 与硝酸进行酯化反应而生成的产物。它是在一定的历史条件下，在劳动人民进行大量的生产实践的基础上发展起来的。

1832年法国的化学工作者布兰克诺 (Braconnot) 首先在人们大量的实践中，发现用硝酸与亚麻、淀粉、木屑（含纤维素50%左右）等作用可得一种爆炸物，这种爆炸物就是一种很不纯的硝化纤维素。从此人们对此爆炸物进行了广泛的研究。1846年巴塞尔的守恩滨 (schnein) 又在前人研究的基础上用硝酸与硫酸的混合物与棉花（含纤维素90%以上）作用而制得了硝化纤维素（目前称硝化棉），这种物质是一种燃烧爆炸物，它燃烧爆炸时所放出的能量比当时所用的火药——黑药要大好几倍，这时各个帝国主义国家都开始进行硝化棉的生产，由于对硝化棉的性质还了解得很少，所以各国在生产中都先后发生了重大的爆炸事故，迫使生产停顿。此后人们则转为对硝化棉的不安定性（自动燃烧与爆炸）进行广泛的研究，在此基础上，1865年以英国的化学工作者阿贝尔 (Abel) 为代表总结提出采用造纸工业中的打浆机把硝化棉的纤维切断，然后煮沸洗去纤维毛细管中的残酸，从而获得了安定的硝化棉。从此硝化棉又在各国正式进行大量生产，并逐步用于火药制造。

从硝化棉的发展史中，我们可以得知，硝化纤维素的制造必须经历两个主要步骤：一是纤维素与硝酸的化学反应过程——酯化过程；二是酯化以后的硝化纤维素的安定处理。这两个主要生产过程的保留至今。

目前我国的硝化棉生产工艺也是由两个主要工艺过程所组成：纤维素的硝化和硝化棉的安定处理。为了完成上述过程还配置了原料准备部分。其工序流程图见图(1-1)及生产流程示意图(1-2)。生产过程简介如下。

§ 1-1 原料准备：

我国目前工业生产硝化棉是用精制后的棉纤维(棉短绒)和混酸(硝酸、硫酸和水的混合物)进行反应而制得的。

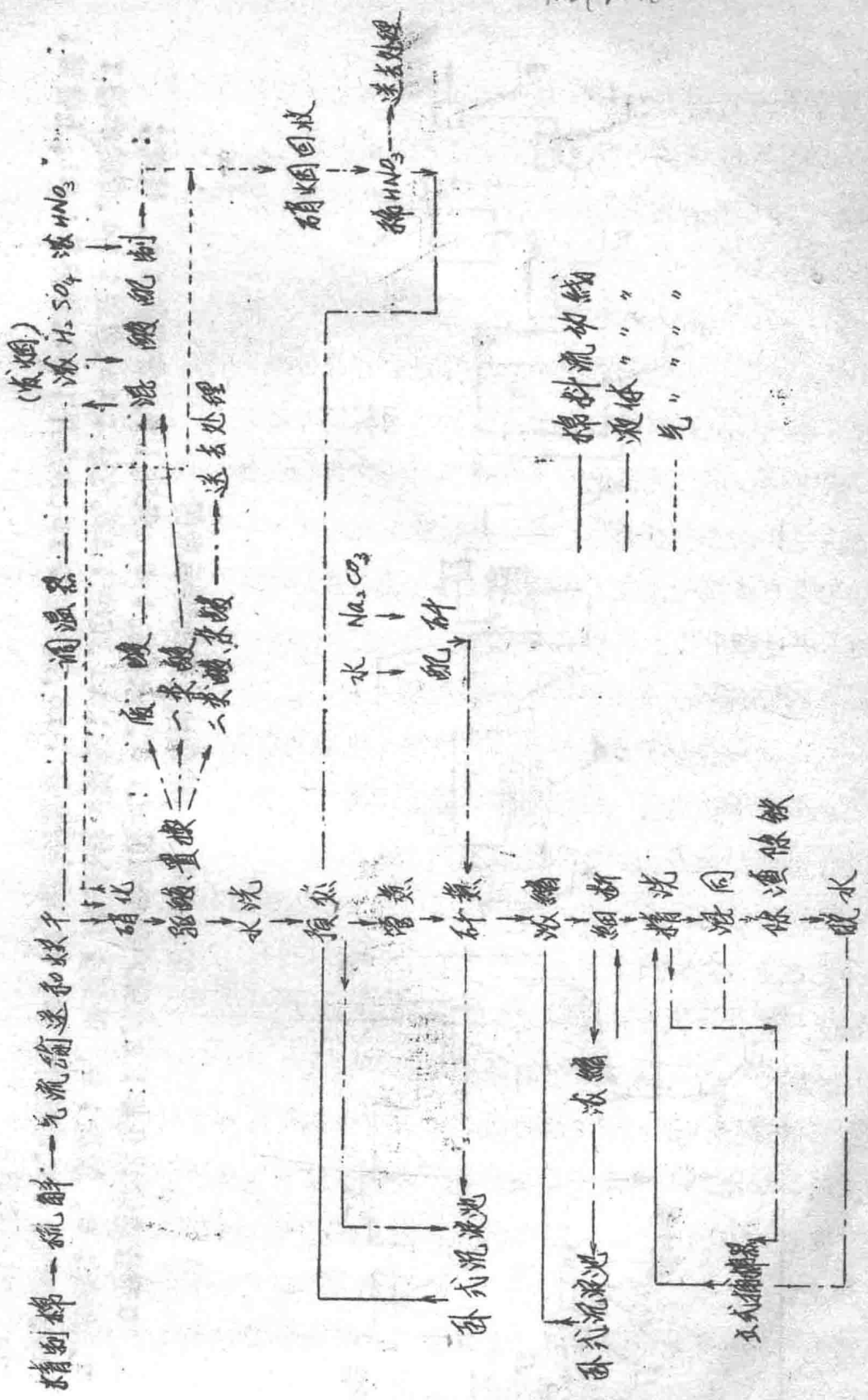
棉短绒不但必须预先进行精制达到一定质量指标(见§ 3-7)而且必须对其水份含量进行控制，然后才与配制成一定成份的硝硫酸进行酯化(硝化)反应，所以精制棉的梳介与烘干及混酸的配制是硝化棉生产过程中的原料准备工序。

(一)精制棉的梳介与烘干(二次烘干)：

精制棉一般含有水份10~12%左右，它不能直接用于硝化，这样多的水份会稀释混酸，降低硝酸的酯化能力，所以硝化前必须对精制棉进行烘干至水份为4%以下。(人们常称此烘干为二次烘干，因为棉纤维经精制后已进行过一次烘干使水份达10~12%)，另外为了烘干及硝化反应能较均匀的进行，还须在烘干前将精制棉进行梳介，令精制棉呈蓬松状，便于混酸与它相作用。

梳解是采用纺织工厂用的粗梳机改制而成的，是利用梳棉辊的转动而将棉进行梳松，梳松后的棉料由于重力作用而落至梳棉机下部的吹送漏斗中而进入热风管被热风烘干并送至硝化工房。这种烘干方法称“管道气流烘干”。一般热风温度为90~100°C，管长达200米。另外也有采用“上喷式气流烘干”法，见图(1-3)棉料在怀斗中与热风充分接触而被烘干。烘干后的棉料，相继被热风送走。这种设备，管少、紧凑。

material



图(1-1) 硝化棉生产流程图

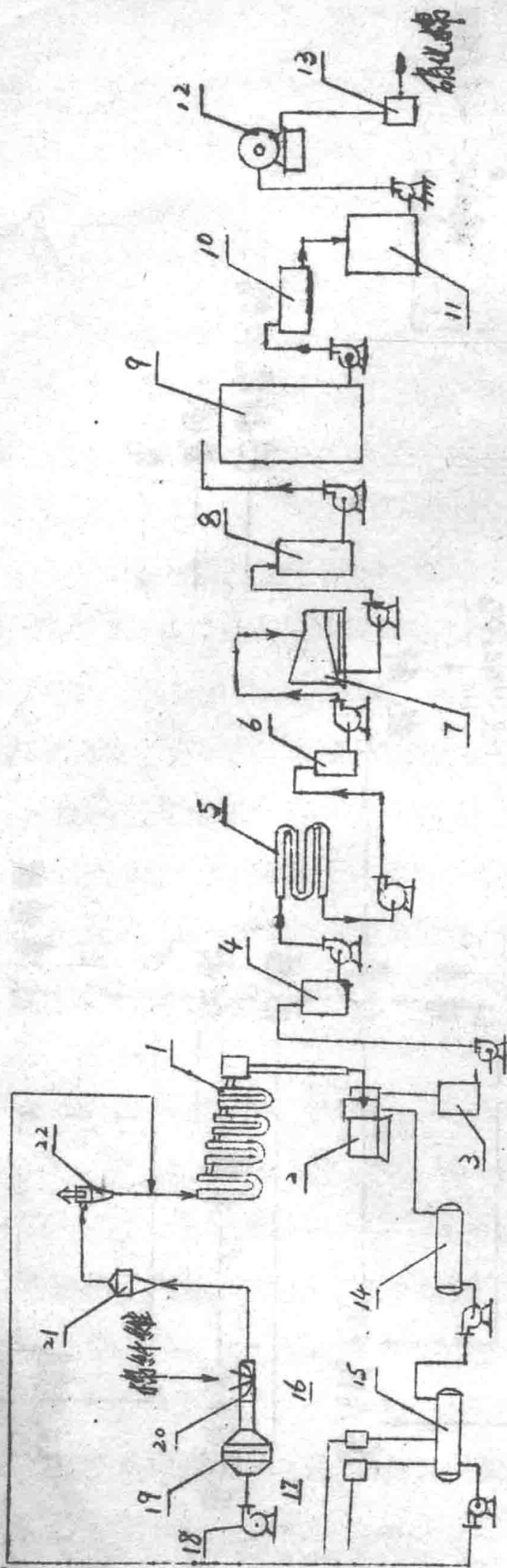


图 1-2 硝化棉生产流程示意图

- 1. U形管连续硝化器；2. 脉冲离心驱酸机；3. 水洗；4. 煮洗；5. 管蒸煮；6. 碱煮；
- 7. 细断；8. 精洗；9. 混同；10. 除铁、除渣；11. 浓缩；12. 脱水；13. 包装；14. 废酸贮槽；
- 15. 配酸机；16. 硝酸计量器；17. 鼓风机；18. 加热片；19. 投棉斗；20. 上喷器；
- 22. 旋风分离器。

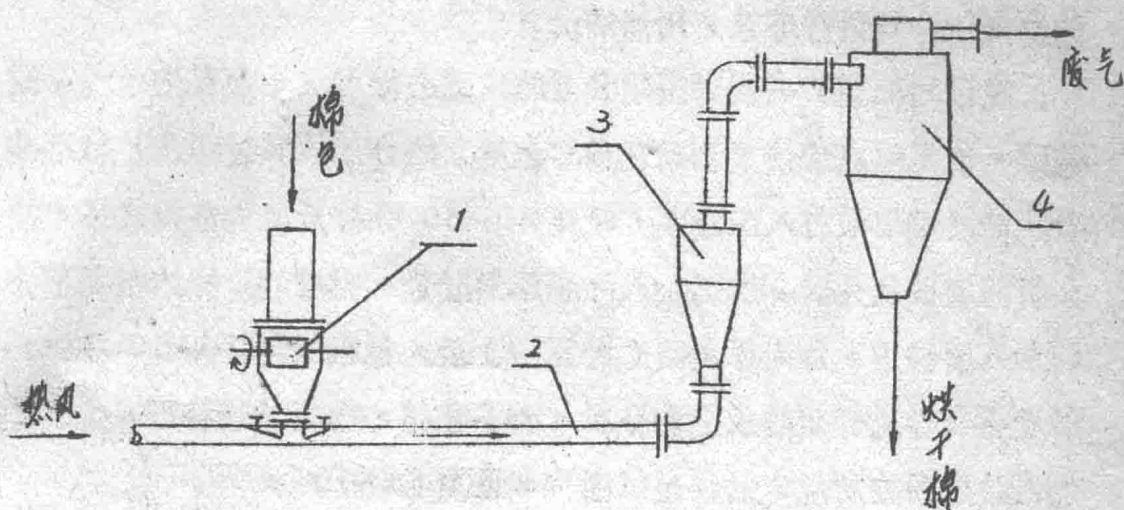


图 1—3 气流烘干工艺流程图

1—梳棉机；2—烘棉管道；3—上喷斗；4—旋风分离器。

(二)混酸配制：(配酸工序)

配酸工序在硝化棉生产中是属于原料准备工序，即将硝酸、硫酸、水按规定的成份(百分率)配制而成为硝化工序用的混酸。

目前生产中用的混酸成分举例如下：表(1—1)

表(1-1) 生产不同品号硝化棉的混酸成份

混酸成份% / 棉品号	1#硝化棉	2#硝化棉	3#硝化棉(弱棉)
HNO ₃	19~25±0.5	18~24±0.2	20~22±0.2
H ₂ SO ₄	67~74	58~65	60~63
H ₂ O	7~13±0.5	16~18±0.15	13~18

由表中数据控制范围可见，混酸的配制必须达到成份准备与稳定，否则将直接影响到硝化产品的合格率，所以配酸工序在硝化棉生产中却占有重要地位。

配制混酸的方法即是液体混合的方法，目前均采用机械搅拌法。搅拌器多采用螺旋桨。容器有采用立式或卧式配酸槽。以前曾采用压

缩空气搅拌及泵循环法，均被淘汰。

混酸的配制，一般采用硝化后的废酸进行补正（加入浓硝酸、浓硫酸，使混酸成份恢复到硝化前的浓度）的办法。其过程是，将所需补正的废酸用泵打入配酸机，搅拌20~60分钟后取样分析成分，按分析的废酸成分计算所需加入的各原料酸量，然后在搅拌的情况下分别加入废酸中，加完原料酸（补正酸）后，继续搅拌20~60分钟，然后再取样进行混酸成分的分析。如不合格，则再重新补正。必须控制混酸成份在所规定的误差范围内，见表(1-1)。

我国工人阶级在生产实践中对硝化之后废酸成分的变化已掌握了它的规律，因此就可以根据其预知的变化规律来进行原料酸的预加料。这样既缩短了生产周期又简化了操作。但是自动连续配酸仍是需要解决的问题。

混酸的配制在正常生产中实际上是废酸的补正。即将硝化工序中酯化反应后的废酸再补强（加入 HNO_3 及 H_2SO_4 ）至硝化用的混酸成份。因为酯化反应中 HNO_3 不断地进行酯化反应而减少，水份不断地产生而增加。一般废酸成份见表(1-2)

表(1-2) 硝化后的废酸组成

以上成份的废酸，各自加入多少 HNO_3 、 H_2SO_4 方能获得合乎要求的混酸呢？这需要通过计算，不论用什么浓度的酸来进行废酸补

正，都是根据所需混酸组成进行计算的，由于混酸中硝酸和水分含量，对硝化质量起着重要的作用，因此配酸计算均以此为基础，列出硝酸与水分的平衡方程式即可进行计算。现举例如下：

例如：现在有废酸 81340 公斤，成分是硝酸 18.94%，水 17.38%。
用原料酸：浓度为 98% 的硝酸及浓度为 93.5% 的硫酸将上述废酸补正至： HNO_3 21%， H_2O 16.7% 的混酸，计算所需加入的原料 HNO_3 量(X)及原料 H_2SO_4 量(Y)。计算时以 1 公斤废酸为基准，设相应加入的硝酸、硫酸量为 X 及 Y。

根据混酸中 HNO_3 的含量应等于废酸中的 HNO_3 含量与加入原料 HNO_3 量之和，因此列平衡式：

$$18.94 + X \cdot 98 = (1 + X + Y) 21 \dots\dots\dots (1)$$

根据混酸中 H_2O 的含量应等于废酸中的水分与加入的原料 HNO_3 、 H_2SO_4 中所含水分的和。

$$17.38 + X \cdot 2 + Y \cdot 6.5 = (1 + X + Y) 16.7 \dots\dots\dots (2)$$

将①②式化简后得

$$77X - 21Y = 2.06 \dots\dots\dots (3)$$

$$14.7X + 10.2Y = 0.68 \dots\dots\dots (4)$$

解(3)(4)式二元一次方程得：

$$\begin{cases} X = 0.03226 \\ Y = 0.02017 \end{cases}$$

$$\text{得 } X = 81340 \times 0.03226 = 2621 \text{ 公斤}$$

$$Y = 81340 \times 0.02017 = 1641 \text{ 公斤}$$

将以上求得各值分别除以各自的比重，即可求得所需加入原料酸的体积值。通过这个例子的演算即可掌握了计算的原则，其它类型的废酸的补正可相应解决了。

§ 1—2 纖維素的硝化

纖維素的硝化即是將精制棉纖維與酯化劑（經配酸工序配制合格的确硫混酸）充分均勻的混合，以保證酯化反應而制得符合我們要求的硝化棉。所以硝化工序是保證纖維素酯化的關鍵工序，在硝化棉生產中占有重要地位。

硝化的方法主要是採用機械攪拌法，而容器的形狀有採用管道式（U型管）連續硝化見圖（1-6）及四室式連續硝化見圖（1-7）也有採用橢圓形容器的間斷式攪拌硝化，即容器為橢圓形，採用雙軸平漿攪拌，下部進行出料的硝化器。

經梳解烘乾後的棉纖維由風管送至硝化器上部的旋風分離器，熱風從上部排風口逸出，棉料自由落下，在旋風分離器下部設有噴酸管由此連續噴出混酸從而及時將棉料較均勻的被混酸浸潤而送入硝化器中。見硝化流程示意圖，圖（1-4）。由於攪拌力的作用，物料則由U型管道連續硝化器的第一管依次流入第四管（或四室連續硝化器的第一室依次流入第四室），即可得到硝化合格的确化棉，然後送往驅酸將硝化棉與廢酸進行分離，分離後之酸性硝化棉立即沒入水中進行水洗。

硝化工藝條件：

1. 硝化係數：

反應所用混酸量與精制棉量的重量比稱為硝化係數，也叫混酸倍數，一般為40~60。

2. 硝化溫度：

就是硝化反應進行時，硝化器內的溫度。硝化反應是一放熱反應，由硝化棉的燃燒熱計算得知；氮量在10~13.5%範圍內，每一克分子硝酸與一個羥基反應放出熱量約為1170卡，這樣在硝化過程中溫

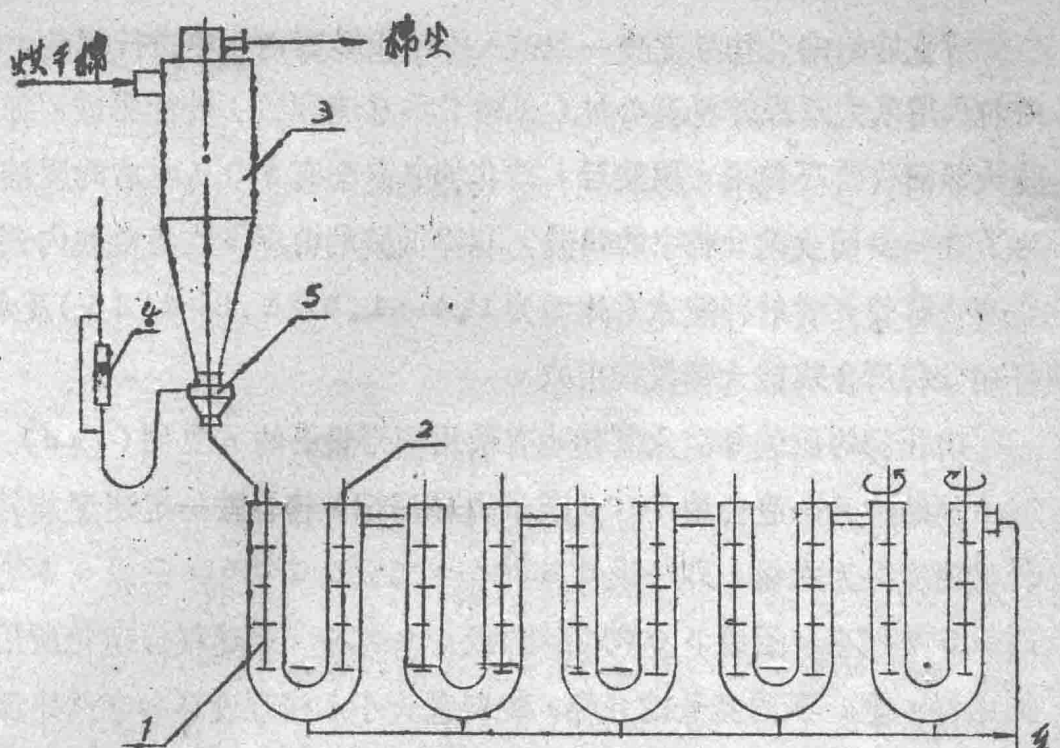


图 1—4 U型硝化流程图

1. U型硝化器 2. 平浆搅拌器 3. 旋风分离器 4. 转子流量计 5. 喷酸管

度的升高是较稳定的，同时由于硝化系数大，温度升高则有限，一般生产中硝化1#棉温升 $3\sim 7^{\circ}\text{C}$ ，2#棉温升 $3\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，3#棉温升 3°C 左右。所以生产中采用控制混酸温度的方法以达到硝化温度控制的目的。

例如不同品号的混酸温度及硝化温度

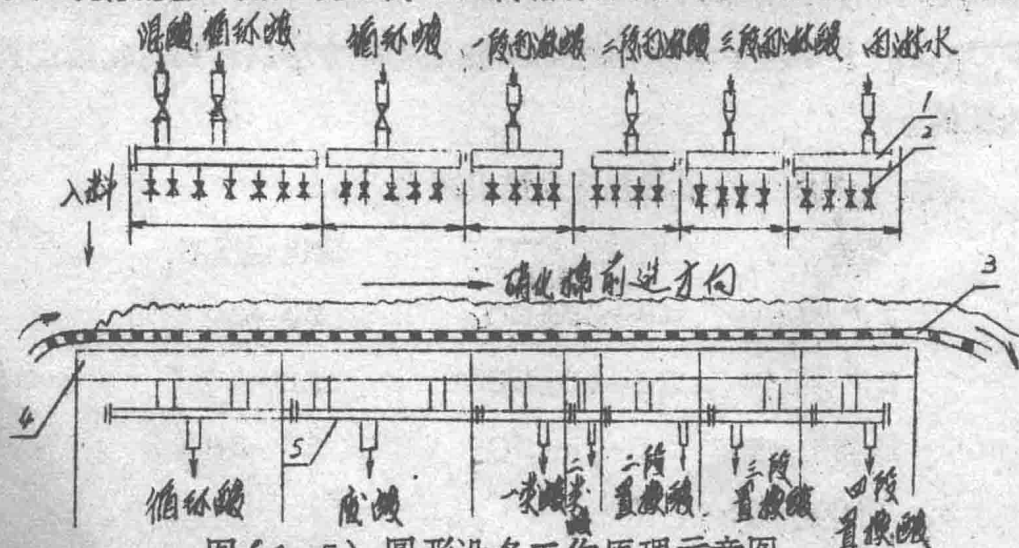
品号	混酸温度 $^{\circ}\text{C}$	硝化温度 $^{\circ}\text{C}$
1#棉	$18\sim 25\pm 2^{\circ}\text{C}$	$23\sim 30$
2#棉	$20\sim 30\pm 2^{\circ}\text{C}$	$25\sim 35$
弱棉	$25\sim 35\pm 2^{\circ}\text{C}$	$28\sim 38$

3. 硝化时间：

间断法 30—40分钟 连续法 20—25分钟

硝化后的硝化棉与废酸一起流入连续出料离心机中进行驱酸，离心机采用卧式活塞卸料离心机（见硝化示意图）进行驱酸，将废酸大部回收循环使用。驱酸后，硝化棉中尚含有50%左右的废酸，为了进一步回收硝化棉中的残酸，以降低酸的消耗。在离心机内侧可装有喷雾管，喷射稀酸水（比重为1.4~1.5及1.2~1.25）及水，将硝化棉所含残酸大部置换出来。

硝化棉的驱酸与酸水置换也有采用圆形设备的。见图(1-5)。其主要结构为一直径为7800毫米的环形槽，槽体按一定速度旋转，转动速度分为六级，即一级55分/转，二级50分/转，三级43分/转，四级37分/转，五级30分/转，六级19分/转，转速根据硝化所用不同原料，生产不同品号硝化棉，投料量大小，清理设备和事故处理等的需要，用变速箱进行调节即可获得。回转槽体下部为20块可以活动的扇形底板，为了滤酸扇形板上钻有许多直径3毫米的小孔，底部有各种酸回收的底槽，其中有许多挡板将回收的各类酸分隔开，槽体上部有喷淋各类酸用的上部集流管（雨淋管），下部有回收各类酸用的下部集流管。圆形设备内部回转槽体分为四个工作段：即加料段，

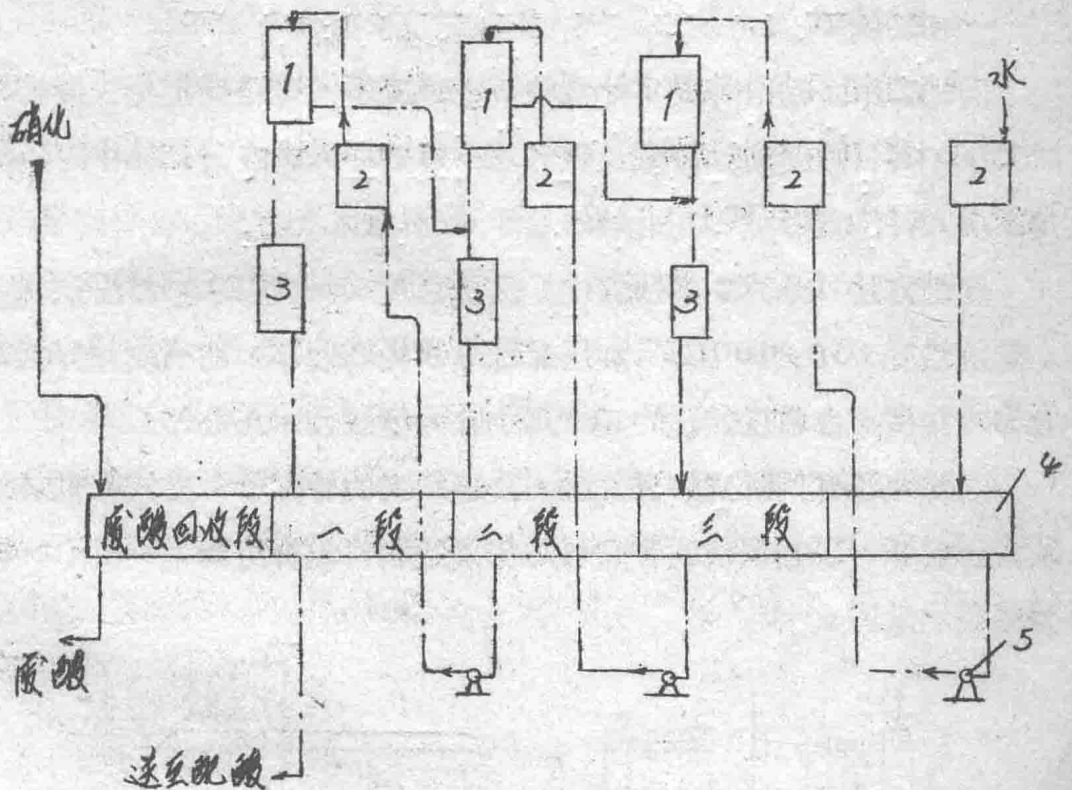


图(1-5) 圆形设备工作原理示意图

1. 上集流管 2. 雨淋管 3. 扇形底板 4. 酸收集底槽 5. 下集流管

废酸回收段，置换回收段和出料段。置换回收段按生产需要可分为三段、四段或五段。

硝化完后的硝化棉和酸一起放入圆形设备加料段的扇形板上，酸则经过扇形板小孔流入底槽，由酸泵将收集的废酸打至配酸工序。棉料随着回转槽体一起运转则进入置换回收段。置换回收的基本原理是利用不同浓度的稀酸，置换硝化棉中的残酸，置换方式采用分段多次逆流置换，以便提高置换效率。置换流程见图(1-6)。



图(1-6) 圆形设备的酸水置换流程图

1. 高位槽 2. 调温器 3. 比重计 4. 圆形设备 5. 泵

一段酸比重：1.5~1.6

二段酸比重：1.35~1.45

三段酸比重：1.20以下

采用圆形设备，生产较安全，但设备庞大，置换过程中硝化棉脱硝较严重，置换后的稀酸水量大，增大稀酸浓缩费用。

§ 1—3 硝化棉的安定处理：

在水洗机中的硝化棉，尚含有少量的残酸及硝化反应时产生的一些付反应产物；如硫酸酯、硝化醣类等物质，这些物质会促使硝化棉加速分解，是硝化棉不安定的杂质。所以必须进行硝化棉的安定处理，除去上述杂质。安定处理由以下几个工序组成：煮洗、细断、清洗。

一、煮洗：

煮洗工序是硝化棉安定处理的第一道工序，也是安定处理最重要的工序，其目的是通过酸煮及碱煮以分解破坏夹杂在硝化棉中的不安定杂质，并降低与控制硝化棉的粘度。

煮洗方法可分为：常压煮洗（煮洗温度 $95\sim 98^{\circ}\text{C}$ ），加压煮洗（煮洗温度 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ ）。加压煮洗可以提高效率，能有效地降低硝化棉的粘度。由常压煮洗的二十几小时，缩短至十几分钟。

煮洗设备有间断式的煮洗桶，及连续式的管煮器；立式管煮器或卧式管煮器，现在以卧式管煮器的煮洗过程为例介绍如下，图（1-6）为流程示意图。

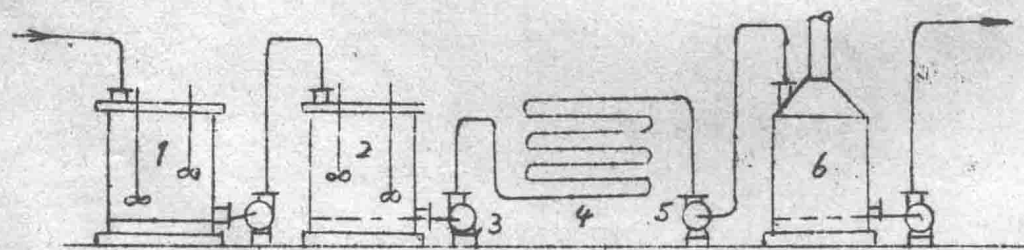


图 1—7 管道煮洗流程图

1. 预热槽 2. 供料槽 3. 供料泵 4. 管煮器 5. 制动泵 6. 接料槽

硝化工房从水洗槽中将硝化棉用泵打入煮洗工房的预热槽中，在预热槽中进行调整棉浆浓度、酸度及预热。为了能准确地调整酸度，