

F H

防化专业技术系列教材

# 烟幕技术基础

陈海平 编著

兵器工业出版社

# 烟幕技术基础

陈海平 编著

兵器工业出版社

## 内 容 简 介

本教材主要介绍各国已装备的发烟剂的主要配方、性能和发烟原理,烟幕气溶胶的动力学性质及在大气中扩散的浓度时空分布,烟幕气溶胶的光学性质及烟幕的遮蔽干扰原理,烟幕消光系数和遮蔽质量的测定,烟幕使用的计算原理及外军烟幕使用器材消耗量的简易计算方法。本书供防化指挥工程学院兵种战术学硕士研究生教学使用,也可作为从事烟幕技术、战术研究人员阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

烟幕技术基础/陈海平编著. --北京:兵器工业出版社, 2002.10

ISBN 7-80172-120-9

I . 烟... II . 陈... III . 烟幕弹药 - 军事技术 - 军事院校 - 教材 IV . E929.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 015444 号

出版发行: 兵器工业出版社

责任编辑: 于伟

责任技编: 魏丽华

邮编社址: 100089 北京市海淀区车道沟 10 号

经 销: 各地新华书店

印 刷: 兵器工业出版社印刷厂

版 次: 2002 年 10 月第 1 版第 1 次印刷

印 数: 1-2520

封面设计: 底晓娟

责任校对: 王 绅 全 静

责任印制: 王京华

开 本: 787×1092 1/16

印 张: 9.375

字 数: 213 千字

定 价: 30.00 元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)

## 编者的话

《烟幕技术基础》教材的编写遇到了较大的困难：一是资料缺乏，二是缺少实践，但迫于教学和科研工作的需要，在条件尚不充分的条件下，仍然受命在时间短促的情况下，着手编写这本教材，希望能给读者一些基本的烟幕知识和发展烟幕技术的思路和方法。由于多种原因，教材的系统性、完整性、深入性尚不够，要求读者不要去照搬照套而是要从中吸取有用的部分，阅读更多的新资料，在工作中去研究、发展、总结，使我军烟幕技术再上一个台阶。

本教材吸收了外国军队的有关烟幕技术的教材、教范、教令的内容，引进了各种文献报告中的最新资料，并写进了作者本人在烟幕计算理论方面的一些研究成果。适用于防化分队指挥专业的研究生教学使用，也可作为从事烟幕技术、战术研究的工作人员阅读、参考。

本教材编写过程中，安刚同志提供了许多资料，杨宇生同志绘制了全部插图并进行了校阅修改，最后由陈金周教授进行了严格的审修，在此表示衷心的感谢！

编著者 陈海平

2002年10月

# 前　　言

烟幕作为一种古老的战争手段,早在1913年就出现了。第一次世界大战中由于出现了坦克和飞机,火力得到了空前的加强,为了保存自己,促进了烟幕的使用和发展。第二次世界大战期间,发烟器材得到了很大的发展,出现了大面积发烟装备,不论陆战、海战,不论进攻、防御,烟幕都得到了广泛的使用,不但使用于支援战斗,而且发展成战役范围的作战保障。

这期间烟幕主要是用于削弱可见光和降低目标与背景的亮度差,使人眼看不清目标,达到遮蔽己军和迷惑敌军的目的。

现代高技术兵器的出现,对战役战斗的进程发生了深刻的影响。观察、瞄准、制导已不完全依赖可见光波,已发展为利用红外波段、毫米波段探测目标、引导弹头击中目标的全天候使用的高精度器材。不论在白天或黑夜的自然条件下,都能更精确地发现和捕捉目标,凡是被发现的目标就能被使用不同电磁波频率进行制导的、具有强大破坏力的光电武器所击中,目标的生存能力大大降低了。各国军事家面对这样严峻的现实,认为要使己军在战场上生存下来,不被对方摧毁,除首先摧毁对手外,就要千方百计地阻挠、破坏对方命中目标。要使对方不能命中目标,就要使用各种干扰、伪装、遮蔽手段使目标不被发现;或干扰、削弱光电武器上用于探测和制导的信号,使弹头失去方向。军事伪装正是达到这一目的的技术手段,而烟幕是军事伪装的重要组成部分和有效手段。

正是这种推动力,各国在改进传统发烟剂、发展现代发烟器材(又叫烟幕武器)上取得了新的进展,其主要标志为:

1. 研制和装备大面积发烟器材。发烟机向多功能、轻便、高效方向发展,可形成宽大正面和纵深的烟幕,对战役行动进行持续的遮蔽;航空发烟器可以形成大纵深的烟幕墙。
2. 装甲车辆、军舰装备快速、高效、多谱发烟器材,用于对地面和空中火力的自身防护,大大削弱反装甲兵器的效能。
3. 更加重视对空遮蔽发烟器材的研制和装备,用于对付现代战争中更显神威的空中打击力量。
4. 抗红外发烟剂和发烟器材的迅速发展,逐步形成了“全波段”或“全波段分段配套”的烟幕武器。

可以想见,烟幕技术和其他一切伪装技术在现代战争中,作为一种保存自己消灭敌人的手段将发挥越来越大的作用,并日趋成熟。

我军虽有一定的发烟装备,但离现代高技术战争要求相差甚远。无疑,发展发烟装备、研究烟幕使用是我军在新形势下一项重要课题,应当在新的起点上奋起直追。

本着这个总目标,本教材试图阐明以发烟剂和烟幕计算原理为主要内容的烟幕技术基础。

本教材介绍了目前各国已装备的发烟剂的主要配方、性能和发烟原理,还介绍了装备或正在研制的抗红外发烟剂。所谓抗红外,包括干扰和削弱红外辐射两种原理,又叫红外发烟剂,

这是当前研究开发的热点和难点。由于毫米波雷达探测、制导的应用,又发展了抗毫米波辐射的烟幕或干扰剂,这样发烟剂的抗辐射波长已由零点几微米延伸到几千微米,但要真正达到“一剂抗多波段辐射”的要求,还任重道远。

发烟剂必须散布在大气中成为气溶胶或飘浮的薄片才能对微米、毫米波辐射起到干扰和削弱作用,掌握气溶胶的基本动力学性质,才能对烟幕效能做出定量的评价。气溶胶动力学性能以大气湍流扩散为主要内容。我们介绍了两个系统的理论,一是以梯度输送理论为基础的拉赫特曼大气湍流扩散方程,一是以统计理论为基础的高斯大气湍流扩散方程。前者为苏军的烟幕计算基础;后者为当前各国用于大气污染扩散的基本数学模型,其扩散参数有世界同行公认的,有我国国家标准制定的,有针对具体地形的实测值,完全可以用与烟幕气溶胶及扩散计算,且简便可靠。

气溶胶粒子所以能削弱辐射能,除物质的特性外,是因为无数微小粒子对辐射能的吸收、散射、反射或再辐射所致,因此气溶胶的光学性能是烟幕评价的另一个重要依据。人或仪器所以能识别目标是因为目标与背景存在差异,这种差异不仅仅是亮度、颜色、而且还有温度、反照率等等。当差异达到某个极限值时,目标就融合在背景中了,也就发现不了目标的具体位置和形状,或探测器材的噪声覆盖了真实的目标信号,或光屏上出现一片白花花的景象。在可见光的范围内,这种差异极限研究得比较成熟,从而导出遮蔽能力和遮蔽质量的概念和数值,可直接用于烟幕计算;但在红外辐射波及毫米波范围内的研究尚不充分,人们可以测出烟幕对辐射能的削弱率,但多大削弱率就能使红外探测器及雷达分辨不清目标,却无定论,因为和仪器的分辨率及目标性质关系太大了。本教材介绍了红外辐射的基本知识和烟幕对红外辐射的削弱原理,定量的研究尚须进一步开展。

有了烟幕粒子在大气中扩散的浓度分布及一定浓度下粒子对辐射削弱规律,就可以进行烟幕使用计算。烟幕计算是根据一定的烟幕使用战术要求及气象地形条件,计算烟幕内的能见度、遮蔽长度、遮蔽面积、发烟点间隔、发烟剂(器材)消耗量等。本教材中的烟幕计算只适用于可见光范围内的水平遮蔽和对空遮蔽,但是一旦有了目标与背景的红外辐射分辨极限值,也可进行相应的抗红外烟幕计算。

烟幕计算是相当复杂的过程,但也只是考虑了有限的几个因素,给出了预算值。计算结果与实际使用效果必然存在差别,因此要灵活运用,并不断在实践中加以修正和完善。当我们有了比较满意的计算原理以后,还要设计比较适用的计算方法,其途径是:一为简化计算,使指挥员用查表、四则运算就能得出概略数据,二为使用适于野战要求的计算机,数学模型不必过多简化,计算准确性要高,输入输出要简明适用。本教材不可能详尽地解决所有烟幕计算问题,所给方法也远没有达到野战要求,但做了尽量多的交待和提示,为读者去设计新的适用方法提供一些思路。

教材最后介绍了各国的发烟器材及外国军队的烟幕计算方法,这些方法的正确性,编著者未加考证。发烟器材正在发展中,特别是抗红外发烟器材正不断出现,我们应不断地从情报收集中获知最新的发展,以使我们了解烟幕科学的前沿。

编著者  
2002年10月

# 目 录

<b>第1章 发烟剂</b> .....	<b>1</b>
1.1 概述 .....	1
1.1.1 发烟剂的基本概念 .....	1
1.1.2 发烟剂的分类 .....	1
1.1.3 发烟剂分散的基本方法 .....	2
1.1.4 发烟能力 .....	2
1.2 S-4(C-4)混合发烟剂 .....	3
1.2.1 硫酸酐的物理性质 .....	3
1.2.2 硫酸酐的化学性质 .....	4
1.2.3 S-4混合发烟剂的组成 .....	4
1.2.4 S-4混合发烟剂的发烟过程 .....	4
1.2.5 S-4混合发烟剂的利用系数 $K_u$ .....	7
1.3 四氯化钛发烟剂 .....	8
1.3.1 四氯化钛的性质 .....	8
1.3.2 发烟过程 .....	9
1.3.3 利用系数 .....	9
1.4 磷发烟剂 .....	9
1.4.1 黄磷的物理性质 .....	9
1.4.2 红磷的物理性质 .....	11
1.4.3 磷的化学性质 .....	11
1.4.4 磷的发烟过程 .....	12
1.5 葱混合发烟剂 .....	14
1.5.1 粗葱的性质 .....	14
1.5.2 氯化铵的性质 .....	14
1.5.3 发烟过程的吸湿性 .....	15
1.5.4 几种葱、萘、氯化铵混合剂的配方 .....	17
1.6 金属氯化物发烟剂 .....	18
1.6.1 金属成分的性质 .....	18
1.6.2 含氯化合物的性质 .....	19
1.6.3 金属氯化物的性质 .....	19
1.6.4 几种金属氯化物发烟剂配方及 HC 发烟剂 .....	20

1.7 雾油发烟剂 .....	21
1.8 抗红外发烟剂 .....	21
1.8.1 红磷混合发烟剂 .....	21
1.8.2 改进 HC 发烟剂 .....	22
1.8.3 NT 发烟剂 .....	22
1.8.4 改进雾油发烟剂 .....	22
1.8.5 冷烟幕抗红外发烟剂 .....	22
1.8.6 干扰红外和雷达波的发烟剂或干扰物 .....	23
1.8.7 其他类型抗红外发烟剂 .....	23
<b>第 2 章 气溶胶的动力学性能 .....</b>	<b>24</b>
2.1 气溶胶的一般概念 .....	24
2.1.1 气溶胶的浓度 .....	24
2.1.2 气溶胶粒子的大小(分散度) .....	25
2.1.3 气溶胶粒子的形状 .....	26
2.1.4 气溶胶粒子大小的分布 .....	27
2.2 气溶胶粒子的布朗运动和重力沉降 .....	33
2.2.1 气溶胶粒子的布朗运动 .....	33
2.2.2 气溶胶粒子的重力沉降 .....	34
2.3 气溶胶在大气中的扩散 .....	37
2.3.1 大气扩散概述 .....	37
2.3.2 拉赫特曼湍流扩散方程 .....	39
2.3.3 用拉赫特曼方程进行浓度计算 .....	44
2.3.4 统计理论湍流扩散方程 .....	54
<b>第 3 章 烟幕的光学性质 .....</b>	<b>58</b>
3.1 蓝贝尔定律 .....	59
3.1.1 光在粒子上的散射 .....	59
3.1.2 蓝贝尔定律推导 .....	60
3.2 烟幕的遮蔽原理 .....	62
3.2.1 亮度对比阈值 .....	62
3.2.2 气幕亮度 .....	63
3.2.3 颜色对比对观测的影响 .....	64
3.3 能见度 .....	65
3.3.1 观察黑体的能见度计算原理 .....	65
3.3.2 观察非黑体的能见度计算原理 .....	67
3.4 遮蔽能力和遮蔽质量 .....	69
3.4.1 质量消光系数 .....	69
3.4.2 遮蔽质量 .....	71

3.5 烟幕抗红外原理 .....	72
3.5.1 热辐射和红外辐射 .....	72
3.5.2 红外辐射的基本定律 .....	72
3.5.3 发射率和实际物体的辐射 .....	72
3.5.4 红外辐射在大气中的传输 .....	74
3.5.5 目标和背景的温度特性 .....	76
3.5.6 目标和背景的红外辐射特征 .....	77
3.5.7 红外烟幕对红外辐射的作用机制 .....	78
3.5.8 烟幕对激光的削弱规律 .....	78
<b>第4章 烟幕计算原理 .....</b>	<b>81</b>
4.1 单个发烟罐施放烟幕 .....	81
4.1.1 计算原理 .....	81
4.1.2 简化计算方法 .....	83
4.2 多点顺风排列施放烟幕 .....	84
4.2.1 各施放点源强相等 .....	84
4.2.2 各发烟点间隔相等 .....	88
4.3 多点正面风(垂直风向)排列施放烟幕 .....	90
4.3.1 计算原理 .....	91
4.3.2 作为迷盲烟幕时计算方法 .....	95
4.3.3 作为遮蔽烟幕时计算方法 .....	97
4.3.4 地域烟幕计算方法 .....	99
4.4 对空遮蔽烟幕计算原理 .....	102
4.4.1 单点施放构成的烟幕 .....	102
4.4.2 多点顺风排列施放构成的烟幕 .....	105
4.4.3 面排列施放构成的烟幕 .....	108
4.5 使用发烟弹药烟幕计算原理 .....	112
4.5.1 急袭发烟弹烟幕浓度方程 .....	112
4.5.2 烟幕计算 .....	113
4.6 用湍流统计理论扩散方程进行烟幕计算 .....	114
4.6.1 多点顺风排列施放浓度方程 .....	114
4.6.2 多点正面风排列施放浓度方程 .....	116
4.6.3 单点施放烟幕的遮蔽长度 .....	116
4.6.4 多点顺风排列施放烟幕的遮蔽长度 .....	116
4.6.5 多点正面风排列施放烟幕,发烟剂消耗量和发烟点间隔 .....	117
<b>第5章 发烟器材 .....</b>	<b>119</b>
5.1 发烟罐(发烟手榴弹) .....	119
5.1.1 发烟罐的装填物 .....	119

5.1.2 发烟罐的装填方法 .....	120
5.1.3 我军发烟罐及发烟手榴弹 .....	120
5.1.4 美军发烟罐及发烟手榴弹 .....	121
5.1.5 苏军发烟罐及发烟手榴弹 .....	122
5.1.6 日军发烟罐及发烟手榴弹 .....	123
5.2 发烟弹药 .....	125
5.2.1 我军发烟弹药 .....	126
5.2.2 美军发烟弹药 .....	129
5.2.3 苏军发烟弹药 .....	130
5.2.4 日军发烟弹药 .....	132
5.3 发烟机 .....	134
5.3.1 我军发烟机 .....	135
5.3.2 美军发烟机 .....	135
5.3.3 苏军发烟机 .....	136
5.3.4 日军发烟机 .....	136
5.4 就便发烟器材 .....	137
参考文献 .....	139

# 第1章 发 烟 剂

## 1.1 概 述

### 1.1.1 发烟剂的基本概念

许多物质都能被多次分散成微小的颗粒，这些颗粒散布在大气中，对光进行散射和吸收，从而改变大气能见度。但要成为发烟剂必须符合以下定义和基本要求。

发烟剂的定义为：凡导入大气中能发生稳定的烟和雾、并以烟或雾的光学性能达到遮蔽、迷盲、干扰目的的化学物质。

所谓遮蔽、迷盲、干扰不仅限于可见光区的目力观察领域，而且包括红外夜视（瞄准）、毫米波雷达制导等领域。当然对电磁辐射全频道都能有效削弱的物质很难找到，往往是制造能对一定波长范围的电磁辐射进行削弱的发烟剂，如可见光观察范围，波长  $0.4 \sim 0.76\mu\text{m}$ ；红外观察、瞄准、制导仪的频率范围，选在大气透视窗口（见第3章3.5）波长为  $3 \sim 5\mu\text{m}$  和  $8 \sim 14\mu\text{m}$  的中、远红外区；雷达探测、制导的波长在毫米级以上。

化学物质也不一定是单一的，可以是多种成分组成，共同作用对特定波长的电磁辐射进行干扰和削弱。

对发烟剂的要求，归纳如下：

1. 高度的遮蔽能力 发出来的烟只要很小的浓度就可以达到遮蔽、迷盲或干扰制导的目的，为达此目的，烟幕浓度越小，说明遮蔽能力越强；

2. 高度的发烟能力 所谓发烟能力是指发烟剂中生成烟的量与发烟剂消耗量之比，此比值越大，发烟能力越高；

3. 毒性、刺激、腐蚀作用小，这样在使用时不会顾及己方的人员和物资安全；

4. 生产、储存、运输和使用时要稳定、便利和安全；

5. 原料来源广泛，成本低廉，因为发烟剂使用消耗量很大，遮蔽的范围往往要超出目标物面积的几倍、十几倍；为在一个区域保持有效烟幕浓度，往往要连续使用，如此大的消耗量，没有广泛的原料来源和低廉的成本是不可想像的。

### 1.1.2 发烟剂的分类

分类方法很多，我们只介绍根据构成烟幕时所发生的变化过程来分类：

1. 因升华、蒸发作用使热蒸气冷却而发烟的发烟剂。例如氯化铵、雾油、有机酸等。因为它们在高温时，不产生分解，而变成热蒸气，冷却后形成过饱和气体而凝结成烟。由金属锌和含氯物质（六氯乙烷）所组成的金属氯化混合物也属于此类。

2. 以自己的蒸气与空气中的湿气作用而发烟的发烟剂。如硫酸酐、氯磺酸、四氯化钛、四氯化硅和其他无机氯化酰。此类发烟剂都是易挥发的液体，很少为固体，它们都有很强的吸湿性，与水的作用很猛烈。由于空气中常常有水蒸气，所以此类发烟剂能在空气中自行发烟，但由于与空气接触面小，自行发烟较弱，一般要在尽可能分散以后，使发烟剂与湿空气充分混合，发出浓密的烟雾。

3. 与空气中氧作用燃烧而发烟的发烟剂，磷是此类发烟剂的代表物，在空气中与氧作用生成氧化物，并凝结成烟雾。另外二乙锌的蒸气在空气中燃烧即生成氧化锌蒸气，凝结生成白色烟。

4. 两种或两种以上物质相互作用而成烟的发烟剂组，其中每一种物质单独不可能成为发烟的物质。例如 HCl 和 NH<sub>3</sub> 组成的发烟剂便是一例，这两种气体相互作用生成氯化铵白烟。

5. 研细的微粒、薄片，用布洒或爆炸的方法将其散布在大气中形成烟幕，在成烟过程中不发生化学反应，如尘埃、金属薄片、膨化石墨等。

### 1.1.3 发烟剂分散的基本方法

把发烟剂分散成烟幕，有布洒法、爆炸法、燃烧法和蒸发法。

**布洒法** 把固体发烟剂研磨成气溶胶粒子水平，然后布洒在大气中形成烟幕，这种烟幕的稳定不会太好；也可把发烟剂溶解在某种溶剂中，布洒后溶剂挥发形成烟幕。

**爆炸法** 把固体发烟剂和炸药混合或分别装在弹体中，靠爆炸的能量将发烟剂分散成烟，其分散度很不均匀，但能立即形成烟团，成烟较快。有些液体发烟剂也可用爆炸法分散。

**燃烧法** 把固体发烟剂和燃烧剂等混合，点燃后，发烟剂升华，冷却后凝结成烟粒，粒子属高分散度，能稳定悬浮在大气中。

**蒸发法** 液体发烟剂加热蒸发形成过饱和蒸气，遇冷后凝结成雾，粒子也是高分散度，能稳定悬浮在大气中。

### 1.1.4 发烟能力

发烟能力指单位质量的发烟剂与所造成的烟幕分散相的质量之比。设发烟剂质量为  $G$ ，所得烟幕分散相的质量为  $g$ ，则发烟能力  $D$  为：

$$D = \frac{g}{G} \quad (1-1)$$

$D$  越大，则发烟剂的发烟能力越大。发烟能力取决于发烟剂变成分散相的量和发烟剂与大气组成物质间发生二次反应的过程。

与空气中水汽及氧气起反应的物质具有大于 1 的发烟能力；对于因升华、蒸发且不起化学反应而发烟的发烟剂来讲，其发烟能力通常小于 1。

测定发烟能力的方法是，把一定量的发烟剂放入烟雾室中，用喷洒、爆炸、加热等方法使之成为气溶胶状，测定烟的质量浓度，将质量浓度乘烟雾室体积即得烟的质量，从而计算出发烟能力。由于烟的不断下沉，浓度是随时间而下降的。经过多次测定，作出浓度和时间的变化曲线。从图上外推到时间为零时的浓度，可作为计算发烟能力的起始浓度值。

## 1.2 S-4(C-4)混合发烟剂

S-4混合发烟剂是溶解在含氯化合物中的硫酸酐溶液，其相对密度为1.9，它的成分很稳定。

硫酸酐( $\text{SO}_3$ )，它与水的化合物为硫酸，它在硫酸中的溶液为发烟硫酸，都是重要化工产品，来源非常广泛。

德国在1914~1918年的一战期间，曾利用硫酸酐作为发烟剂，装填在炮弹和吹放钢瓶中使用，现外国军队仍有装备，我海军也有类似装备。其缺点是腐蚀性较强。

### 1.2.1 硫酸酐的物理性质

硫酸酐有 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 型， $\alpha$ 型硫酸酐为无色液体，在14.3℃时结成针状透明的晶体。沸点为45℃，表1-1列出硫酸酐在不同温度下的密度和粘度。

表1-1 硫酸酐的密度和粘度

温度/℃	密度/(g/cm³)	粘度/(N·S)	温度/℃	密度/(g/cm³)	粘度/(N·S)
15	1.929	$4.5 \times 10^{-3}$	40	1.840	$1.185 \times 10^{-3}$
20	1.911	$3.9 \times 10^{-3}$	45	1.808	
25	1.893	$2.48 \times 10^{-3}$	50	1.781	
30	1.875	$1.82 \times 10^{-3}$	60	1.728	
35	1.857	$1.435 \times 10^{-3}$	70	1.628	

在15~46℃之间，密度 $\rho$ 与温度 $t$ 的关系可用下式表示。

$$\rho = 1.9972 - 0.003214t - 0.0000218t^2 \quad (1-2)$$

20℃时表面张力为 $3.39 \times 10^{-2}$ N/m、40℃时为 $2.99 \times 10^{-2}$ N/m。

$\alpha$ 型硫酸酐极易挥发，在不同温度下蒸气压见表1-2。

表1-2 硫酸酐的蒸气压

温度/℃	蒸气压/Pa	温度/℃	蒸气压/Pa
10	$1.352 \times 10^4$	80	$4.357 \times 10^5$
20	$2.534 \times 10^4$	100	$8.714 \times 10^5$
30	$4.330 \times 10^4$	120	$1.348 \times 10^6$
40	$7.923 \times 10^4$	140	$2.087 \times 10^6$
45	$1.013 \times 10^5$	160	$3.070 \times 10^6$
50	$1.332 \times 10^5$	180	$4.398 \times 10^6$
60	$2.027 \times 10^5$	200	$6.19 \times 10^6$
		217.6	$8.48 \times 10^6$

10~50℃范围内蒸气压 $P$ (Pa)可用式(1-3)计算：

$$\ln P = 27.97 - \frac{5225}{T} \quad (1-3)$$

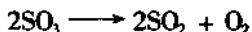
式中 $T$ 为绝对温度。

硫酸酐的溶解潜热在-30℃时为 $9.965 \times 10^4$ J/g，蒸发潜热为 $6.196 \times 10^2$ J/g。

液体硫酸酐可和硫酸及几种氯化硫酰混合溶解。

### 1.2.2 硫酸酐的化学性质

加热固体聚合型硫酸酐时,即分解成普通的  $\text{SO}_3$  分子,同时  $\text{SO}_3$  分解为  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$ :

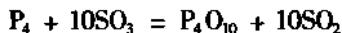


400℃时分解 2%, 700℃时分解 40%, 1mol 硫酸酐分解后要消耗  $9.672 \times 10^4 \text{ J}$  的热。

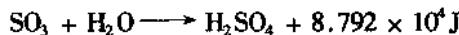
在常温和干燥时,硫酸酐对金属不起腐蚀作用,而在高温时有显著的腐蚀作用。

碘溶于硫酸酐溶液中,生成深绿色的  $\text{I}(\text{SO}_3)_3$ 。

硫酸酐能将磷引燃使其氧化:



硫酸酐与水化合十分激烈,其反应生成硫酸并放出大量的热:



硫酸酐蒸气和水汽反应时即生成硫酸雾。

### 1.2.3 S-4 混合发烟剂的组成

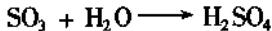
工业品含有 37% ~ 41% 的硫酸酐和 6% ~ 7% 的硫酸,其余部分是含氯化合物,主要是氯碳酸酰和部分焦硫酰,还有氯化硫酰、高焦硫氯化物。

在低温条件下,混合剂呈半贫化,即硫酸酐呈焦硫化物的晶体沉淀。温度越低,混合剂的半贫化越大。当气温在 -10℃ 以下时,这种半贫化已显著地影响了发烟效能。以后计算时,以混合剂的平均组成为依据,即硫酸酐 39%,含氯化合物约 57%,硫酸 4%,此时我们近似地把含氯化合物的总量全看作是氯磺酸。含氯化合物发烟能力很弱,主要是硫酸酐发烟,它的饱和蒸气压比氯磺酸大得多。

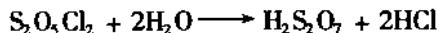
### 1.2.4 S-4 混合发烟剂的发烟过程

在发烟过程的第一阶段,在压力作用下,经过特殊的喷管喷洒时,混合发烟剂被分散为微粒。液滴从喷洒口向空中飞行时,即发生蒸发,主要是硫酸酐蒸发。显然温度越高,分散越细,硫酸酐从液滴中蒸发得越快越彻底。在特殊条件下,不可能使全部发烟剂都蒸发,有相当大的一部分液滴在地面上造成损失。温度低时,这种现象更明显,况且还有半贫化状态出现。

在发烟过程的第二阶段,转化为气相的硫酸酐和空气中的水分发生反应:



这是 S-4 混合发烟剂的基本发烟反应。少量的氯化硫酰和氯化焦硫酰蒸气也与水作用:



但这两个反应在发烟过程中作用不大。

在空气中大量地生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  蒸气分子,但  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的蒸气压比硫酸酐大约小 35 万倍,因此大气中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  蒸气是过饱和的,这就促使硫酸凝聚成许多微小的雾滴。气相中另一种反应生成物 HCl,它具有相当高的蒸气压,它几乎不凝结,不参加发烟过程。

发烟反应消耗的水分并不很大,空气中仍有大量的水分,由于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  吸水性非常强烈,所以形成的气溶胶粒子也开始强烈的吸收空气中的水分,使微粒内稀释并使体积增大,分散相便

由硫酸水溶液的微粒子组成,硫酸水溶液的蒸气压与空气中水蒸气的压力便处在动态平衡中,最后出现这种情况:当跑出粒子的水分分子数量等于进入粒子的量时,粒子的质量不再因吸水而膨胀,也就是说分散相中溶液的蒸气压力( $P$ )与在分散介质中的水蒸气压力( $P_1$ )之间发生动态平衡:

$$P = P_1$$

此时吸湿过程停止。因为水的蒸气压是湿度的函数,因此知道了湿度,我们就可定量地表明发烟过程。

硫酸溶液的蒸气压见表 1-3。

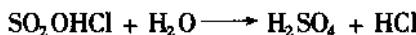
表 1-3  $H_2SO_4$  溶液蒸气压(Pa)

$H_2SO_4$ 溶液 (%)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
温 度 ℃	-10	264	259									
	0	599	584	561	536	496	457	408	340	276	207	144
	10	1210	1170	1120	1070	995	921	831	696	559	427	301
	20	2290	2210	2150	2050	1910	1760	1570	1330	1080	827	591
	30	4130	4000	3880	3710	3470	3170	2830	2480	1960	1510	1110
												721

因为水蒸气压力  $P_1$  所表示的空气绝对湿度很容易用湿度仪器测出,由  $P_1 = P$  原理,可以从表 1-3 中查出  $H_2SO_4$  溶液的浓度,从而计算出单位质量的发烟剂吸收了多少水。

例 1.1 设发烟物质在发烟过程中没有损失,当温度为 30℃,绝对湿度为  $1.96 \times 10^3$  Pa 时,求 1kg 的 S-4 混合发烟剂所生成的烟质量。

解 S-4 混合发烟剂含有 39% 左右游离  $SO_3$ ,此外有 57% 的含氯化合物氯磺酸中呈化合状态存在的硫酸酐参加。



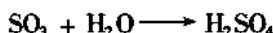
$SO_2OHCl$  分子中,只有一个 S 原子和 3 个 O 原子被利用,其质量相当于一个  $SO_3$  分子。

计算  $SO_2OHCl$  中,  $SO_3$  占的比例:

$$116.5 : 0.57 = 80 : X$$

$$X = \frac{80 \times 0.57}{116.5} = 39\%$$

这时在 S-4 混合发烟剂中,总共含有近  $39\% + 39\% = 78\%$  的  $SO_3$ ,即 1kg 的 S-4 中含有  $SO_3$  共 780g



1mol 的  $SO_3$  和 1mol 的  $H_2O$  反应形成 1mol 的  $H_2SO_4$ , 1kg 的 S-4 在发烟反应时所含水量为:

$$\frac{780 \times 18}{80} = 176g$$

分散相中硫酸的质量由硫酸酐的质量与反应所含水的质量相加即得,即  $780 + 176 = 956g$ 。

吸湿过程中,硫酸能吸收大量的水。已知 30℃ 时绝对湿度  $1.96 \times 10^3$  Pa, 它与硫酸溶液蒸气压平衡,查表 1-3 得  $H_2SO_4$  浓度为 45%, 这样 1kg 的 S-4 混合发烟剂成烟的质量为

$$\frac{956}{0.45} = 2120\text{g}$$

根据平衡条件  $P = P_1$ , 不能作出绝对温度大, 是由于吸收的水分多的结论。这种情况只有在一定的温度下才是正确的, 随着温度的改变平衡点也可改变, 且被吸收的水分数量也不一样, 且看下列数据(参见表 1-3):

$$t = 0^\circ\text{C} \quad t = 20^\circ\text{C}$$

$$P_1 = 5.99 \times 10^2 \text{ Pa} \quad P_1 = 5.91 \times 10^2 \text{ Pa}$$

$$\text{硫酸浓度: } C = 5\%, \quad C = 55\%$$

同样的湿度( $P_1$ ), 不同温度, 吸湿量不同( $C$ 不同), 再看一例:

$$t = 0^\circ\text{C} \quad t = 30^\circ\text{C}$$

$$P_1 = 5.84 \times 10^2 \text{ Pa} \quad P_1 = 2.4 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$C = 10\%, \quad C = 40\%$$

在此例中, 绝对湿度小, 吸湿量大(溶液浓度小)。

这两个例子说明, 空气中水分的数量(绝对湿度)还不能决定吸湿过程, 必须同时考虑温度和绝对湿度的共同作用。

我们知道, 不挥发物质溶液的饱和蒸气压永远比纯溶剂的饱和蒸气压小, 且蒸气压的降低与溶液的浓度成正比。设  $P$  表示不同温度下溶液的饱和蒸气压,  $P_0$  表示溶剂的饱和蒸气压, 根据理论推导存在:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \text{常数}$$

也就是说不同温度下, 一定浓度的溶液, 其饱和蒸气压的降低量与相应温度下的溶剂的饱和蒸气压之比为一定值。

又因

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = 1 - \frac{P}{P_0} = \text{常数}$$

得知该浓度的溶液饱和蒸气压对纯溶剂的饱和蒸气压之比也是常数。该常数不依温度而转移, 只决定于溶液的浓度。因而, 我们可以根据溶液饱和蒸气压对溶剂饱和蒸气压的比值来判定溶液的浓度。

我们还回到硫酸雾滴的蒸气压上来, 在这里溶剂为水, 水的饱和蒸气压为  $P_0$ , 当平衡时,  $P = P_1$ , 有

$$\frac{P}{P_0} = \frac{P_1}{P_0}$$

而  $P_1/P_0$  为水汽的相对湿度, 因而可得出结论: 相对湿度的一定值(不依温度而转移)与溶液的浓度相对应。举例说明, 按表 1-3 在不同温度及不同绝对湿度条件下, 然而溶液的浓度却是相同的:

$$\text{I.} \quad t = 10^\circ\text{C} \quad t = 20^\circ\text{C}$$

$$P_1 = 427 \text{ Pa} \quad P = 827 \text{ Pa}$$

$$C = 50\%, \quad C = 50\%$$

这种吻合并非偶然, 其原因是在此两种情况下, 相对湿度接近相等。10℃时,  $P_0 = 1228 \text{ Pa}$ ,

20℃时,  $P_0 = 2338\text{Pa}$ , 表(1-4), 则

I.

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{P}{P_0} = \frac{427}{1228} \approx 35\%$$

II.

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{P}{P_0} = \frac{827}{2338} \approx 35\%$$

这个例子说明, 在相对湿度为 35% 时, 在任何温度条件下, 分散相中硫酸的浓度永远是 50%。

表 1-4 水的饱和蒸气压  $P_0$  (Pa)

$t/^\circ\text{C}$	-10	-5	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$P_0$	287	422	610	872	1228	1705	2338	3168	4242	5624	7375	9583	12330

利用表 1-3 和表 1-4 可查出各种不同相对湿度相对应的溶液浓度, 然后可计算一份发烟剂可吸收多少份的水。前面已求出在相对湿度为 35% 条件下, 在分散相中 50% 的硫酸溶液形成, 根据相对分子质量关系, 可以求出  $\text{SO}_3$  的浓度:

$$\frac{80 \times 0.5}{98} = 40.8\%$$

说明在硫酸溶液中有 40.8% 的无水  $\text{SO}_3$ , 就要有 59.2% 的水, 这些水一部分参加反应, 一部分用于吸湿, 可求出 1 份  $\text{SO}_3$  所含  $\text{H}_2\text{O}$  的份数  $n$ ,

$$n = \frac{59.2}{40.8} \approx 1.45$$

用此方法所求得的  $n$  的数值列于表 1-5 及图 1-1 中。

表 1-5 单位质量  $\text{SO}_3$  所吸收的水的份量  $n$  与相对湿度关系

相对湿度(%)	16.1	29.9	34.9	45.8	56.5	67.1	75.1	81.4	87.5	91.7	95.2	98.2
$n$	1.04	1.23	1.45	1.72	2.06	2.50	3.08	3.90	5.12	7.16	1.20	23.50
溶液浓度(%)	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5

利用图 1-1 和表 1-5, 只要知道相对湿度便可从数量上判定吸湿过程, 求出一定量的发烟剂可生成多少烟。

例 1.2 相对湿度为 80%, 用 20kg 的 S-4 混合发烟剂发烟, 设发烟过程中硫酸酐未受损失, 求分散相的质量。

解 前面知 S-4 发烟剂含有约 78% 的硫酸酐, 因此硫酸酐质量为:

$$20 \times 0.78 = 15.6\text{kg}$$

根据图 1-1 或表 1-5 求得, 相对湿度为 80% 时, 可结合 3.8 份水, 即  $n = 3.8$ , 于是:

结合水的质量:  $15.6 \times 3.8 = 59.28\text{kg}$

分散相的质量:  $15.6 + 59.28 = 74.88\text{kg}$

### 1.2.5 S-4 混合发烟剂的利用系数 $K_u$

S-4 混合发烟剂的利用系数  $K_u$  可用转化为分散相的  $\text{SO}_3$  的质量对全部消耗的发烟剂的