

# 火炸药工业的 污染及其防治

孙荣康 瞿美林 陆才正 编著



兵器工业出版社

# 火炸药工业的污染 及其防治

孙荣康 瞿美林 陆才正 编著

兵器工业出版社

## 前 言

火炸药是一种重要的化学能源，它具有能量密度高、瞬间功率大等特点，因而不仅在军事上，而且在工农业的建设和生产上有着广泛的用途。制造火炸药的某些原料及中间产品，在民用工业上也有用途。例如，制造硝化棉的原料精制棉，可用于制造软片和棉浆粕，后者可进一步加工成人造纤维；低氮量的硝化棉用于制造喷漆；制造聚氨酯塑料的甲苯二异氰酸酯的原料是生产梯恩梯的中间产物（二硝基甲苯）。可见，火炸药工业本身就是军民结合的，因此，本书在内容上包括了火炸药工业的军品与民品生产过程中的污染及其防治。

火炸药生产过程和装药过程对环境的污染，包括物理性的和化学性的两个方面。前者如噪音、振动等。对于物理性污染的防治，在顾及火炸药生产特点的基础上，可以借鉴或直接采用一般工业上的防治措施，本书就不再叙述。

与某些化学工业比较，火炸药工业排放出的化学污染物的量并不算多，但若不采取适当的防治措施，也可造成严重的局部环境污染。有些污染物的排放量虽然不大，但是火炸药工业所特有的，其中某些污染物是高毒物、甚至具有致癌性、致畸性、或致突变性，这是不容忽视的。

火炸药工业污染与防治的研究，国外开始得较早，国内也做了很多工作。但是，由于污染物的种类多，在环境中的变化复杂，至今仍有不少污染物的结构、毒性及其在环境中的转化等问题尚在研究之中，有些污染物的安全浓度和环境

质量标准尚未正式制定。本书尽量搜集和反映国内外的有关研究情况，供读者参考。

本书可作为大、中专院校有关专业的教学参考书，也可供有关的研究、设计和生产技术人员参考。

本书第1~3章由瞿美林执笔，第4~8章由孙荣康执笔，第9章由陆才正执笔，全书由孙荣康主编，包慰慈高级工程师主审，吕平、张雅英高级工程师和陆庆武教授等参加了审定。本书在编写过程中，得到了熊楚才教授、于纪丰、尹世英、王宗森、王琮玮和潘顺华等同志的帮助，在此，作者表示深切的谢意。限于作者的学识和写作水平，书中错误和不妥之处在所难免，敬希读者指正。

**著者**

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	( 1 )
§ 1. 火炸药工业的环境污染.....	( 2 )
§ 2. 火炸药工业的环境质量研究.....	( 5 )
§ 3. 火炸药工业的污染防治.....	( 9 )
参考文献.....	( 15 )
<b>第二章 地恩梯</b> .....	( 16 )
§ 1. 概述.....	( 16 )
§ 1.1 性质.....	( 16 )
§ 1.2 生产工艺简介和产生的污染物.....	( 19 )
§ 2. 重要污染物的毒性与危害.....	( 22 )
§ 2.1 地恩梯.....	( 22 )
§ 2.2 一硝基甲苯.....	( 30 )
§ 3. 生产中的污染防治.....	( 32 )
§ 3.1 加强水和废物的管理与利用.....	( 32 )
§ 3.2 改革工艺和设备.....	( 33 )
§ 3.3 研究发展无害工艺.....	( 33 )
§ 3.4 治理技术.....	( 35 )
参考文献.....	( 36 )
<b>第三章 梯恩梯</b> .....	( 38 )
§ 1. 概述.....	( 38 )
§ 1.1 性质.....	( 38 )
§ 1.2 生产工艺简介和产生的污染物.....	( 41 )
一、硝化.....	( 43 )

二、精制	( 45 )
三、干燥、制片和包装	( 50 )
四、废酸处理	( 51 )
五、红水浓缩焚烧	( 53 )
§ 2. 重要污染物的毒性与危害	( 54 )
§ 2.1 废气特征、毒性与危害	( 54 )
一、废气特征	( 54 )
二、废气污染物的毒性与危害	( 60 )
三、废气污染物的排放阈浓度	( 66 )
§ 2.2 废水特征、毒性与危害	( 67 )
一、黄水	( 70 )
二、粉红水	( 72 )
三、红水	( 82 )
四、冷凝水	( 86 )
§ 2.3 固体污染物的毒性与危害	( 94 )
一、梯恩梯	( 95 )
二、地恩梯	( 106 )
三、1,3-二硝基苯	( 106 )
四、三硝基苯	( 109 )
§ 3. 生产中的污染防治	( 113 )
§ 3.1 加强水和废物的管理	( 113 )
§ 3.2 改革工艺和设备	( 114 )
§ 3.3 研究发展无害工艺	( 120 )
§ 3.4 污染物的回收利用	( 124 )
§ 3.5 治理技术	( 132 )
一、黄水的治理	( 132 )

二、	粉红水的治理	( 133 )
三、	废药治理	( 135 )
	参考文献	( 135 )
<b>第四章</b>	<b>黑索今和奥克托今</b>	<b>( 139 )</b>
§ 1.	概述	( 139 )
§ 1.1	黑索今的性质	( 139 )
§ 1.2	奥克托今的性质	( 143 )
§ 1.3	生产工艺简介和产生的污染物	( 143 )
一、	直接硝解法	( 143 )
二、	乙酐法	( 146 )
§ 2.	重要污染物的毒性与危害	( 158 )
§ 2.1	黑索今	( 158 )
§ 2.2	奥克托今	( 163 )
§ 2.3	乌洛托品	( 165 )
§ 2.4	氧化黑索今	( 167 )
§ 2.5	1-乙酰基-3,5-二硝基-1,3,5-三氮杂 环己烷和1-乙酰基-3,5,7-三硝基- 1,3,5,7-四氮杂环辛烷	( 168 )
§ 2.6	1-亚硝基-3,5-二硝基六氢化均三嗪	( 171 )
§ 2.7	甲胺类化合物	( 171 )
§ 2.8	环己酮	( 180 )
§ 3.	生产中的污染防治	( 187 )
§ 3.1	加强水的管理和利用	( 187 )
一、	直接硝解法	( 187 )

二、 乙酰法·····	( 188 )
§ 3.2 治理技术·····	( 188 )
参考文献·····	( 204 )
<b>第五章 精制棉和硝化棉</b> ·····	<b>( 208 )</b>
§ 1. 精制棉·····	( 208 )
§ 1.1 棉纤维·····	( 208 )
§ 1.2 $\alpha$ -纤维素的性质·····	( 209 )
§ 1.3 生产工艺简介和产生的污染物·····	( 211 )
§ 2. 硝化棉·····	( 213 )
§ 2.1 性质·····	( 213 )
§ 2.2 生产工艺简介和产生的污染物·····	( 216 )
一、 硝化·····	( 216 )
二、 安定处理·····	( 218 )
§ 3. 硝化纤维素的毒性与危害·····	( 223 )
§ 4. 生产中的污染防治·····	( 225 )
§ 4.1 改进工艺, 提高用水的复用率·····	( 225 )
一、 精制棉·····	( 225 )
二、 硝化棉·····	( 225 )
§ 4.2 硝化棉废水的治理技术·····	( 228 )
参考文献·····	( 233 )
<b>第六章 硝化甘油</b> ·····	<b>( 235 )</b>
§ 1. 概述·····	( 235 )
§ 1.1 硝化甘油的性质·····	( 235 )
§ 1.2 生产工艺简介和产生的污染物·····	( 239 )
§ 2. 硝化甘油的毒性与危害·····	( 244 )
§ 3. 生产中的污染防治·····	( 256 )



§ 3.1 加强水的管理和利用	( 256 )
§ 3.2 治理技术	( 256 )
参考文献	( 263 )
<b>第七章 硝基胍</b>	( 266 )
§ 1. 概述	( 266 )
§ 1.1 性质	( 266 )
§ 1.2 生产工艺简介和产生的污染物	( 268 )
一、 硝酸胍的制造	( 268 )
二、 硝基胍的制造	( 270 )
§ 2. 硝基胍的毒性与危害	( 272 )
§ 3. 生产中的污染防治	( 273 )
参考文献	( 279 )
<b>第八章 无烟火药</b>	( 280 )
§ 1. 概述	( 280 )
§ 1.1 无烟药的分类	( 280 )
§ 1.2 生产工艺简介和产生的污染物	( 282 )
一、 溶剂法	( 282 )
二、 无溶剂压伸法	( 290 )
§ 2. 重要污染物的毒性与危害	( 292 )
§ 2.1 二苯胺	( 293 )
§ 2.2 2-硝基二苯胺	( 298 )
§ 2.3 乙基中定剂	( 301 )
§ 2.4 o-苯二甲酸酯	( 303 )
§ 3. 生产中的污染防治	( 310 )
§ 3.1 加强水的管理	( 310 )
§ 3.2 现行的治理技术	( 311 )

§ 3.3 研究新的治理技术.....	( 313 )
参考文献.....	( 316 )
<b>第九章 治理技术</b> .....	<b>( 318 )</b>
§ 1. 概述.....	( 318 )
§ 2. 中和法.....	( 320 )
§ 2.1 投药中和法.....	( 321 )
§ 2.2 过滤中和法.....	( 323 )
一、普通中和滤池.....	( 325 )
二、升流膨胀中和滤池.....	( 325 )
三、变速升流膨胀中和滤池.....	( 327 )
四、滚筒中和滤池.....	( 328 )
§ 3. 气浮分离法.....	( 328 )
§ 3.1 气浮原理.....	( 329 )
§ 3.2 加压气浮法.....	( 330 )
§ 3.3 加压气浮法使用的主要设备.....	( 333 )
一、加压溶气缸.....	( 333 )
二、释放器.....	( 334 )
三、浮选池.....	( 335 )
四、加压气浮法工艺设计计算.....	( 336 )
§ 4. 生物化学处理法.....	( 339 )
§ 4.1 生化法分类.....	( 340 )
§ 4.2 影响生物降解的因素.....	( 341 )
一、废水中污染物的种类和性质.....	( 341 )
二、微生物.....	( 344 )
三、生物处理的主要工艺条件.....	( 344 )
§ 4.3 治理方法.....	( 346 )

(11)	一、活性污泥法	(346)
	二、生物膜法	(349)
	三、氧化塘法	(351)
(12)	§ 4.4 梯恩梯废水生化处理	(354)
(13)	一、微生物的培养和接种挂膜	(354)
(14)	二、工艺流程及控制条件	(355)
(15)	三、净化效果	(356)
(16)	§ 4.5 黑索今与梯恩梯混合废水两步生化 处理	(359)
(17)	一、试验装置和处理流程	(359)
(18)	二、微生物培养和接种挂膜	(360)
(19)	三、试验与结果	(360)
(20)	§ 5. 活性炭吸附和树脂吸附法	(363)
(21)	§ 5.1 吸附理论	(363)
(22)	§ 5.2 活性炭品种及其特性	(366)
(23)	§ 5.3 吸附过程	(371)
(24)	一、静态吸附法	(371)
(25)	二、动态吸附法	(371)
(26)	§ 5.4 吸附设备	(373)
(27)	一、固定床	(373)
(28)	二、移动床	(374)
(29)	三、流化床	(375)
(30)	§ 5.5 活性炭吸附梯恩梯废水(粉红 水)	(375)
(31)	一、废水组分与水量	(375)
(32)	二、活性炭吸附处理工艺	(376)

三、处理装置及工艺参数	( 377 )
§ 5.6 活性炭吸附梯恩梯-黑素今混合	
废水	( 380 )
§ 5.7 饱和吸附炭的再生	( 381 )
一、热再生法	( 381 )
二、化学再生法	( 386 )
§ 5.8 树脂吸附法	( 391 )
§ 6. 焚烧法	( 394 )
§ 6.1 红水焚烧原理	( 395 )
§ 6.2 处理流程	( 396 )
§ 6.3 主要工艺参数及技术经济指标	( 397 )
§ 6.4 使用的主要设备	( 397 )
§ 6.5 处理过程中的若干问题和改进	( 400 )
§ 7. 紫外光解和紫外光氧化法	( 403 )
§ 7.1 紫外光解法	( 403 )
§ 7.2 紫外光-臭氧氧化法	( 404 )
§ 8. 粉尘治理	( 407 )
§ 8.1 概述	( 407 )
§ 8.2 湿法除尘	( 409 )
一、喷淋除尘器	( 409 )
二、泡沫除尘器	( 409 )
三、水浴除尘器	( 410 )
§ 8.3 袋式过滤器	( 411 )
§ 9. 硫酸雾和氮氧化物治理	( 419 )
§ 9.1 概述	( 419 )
§ 9.2 硫酸雾的产生与特征	( 420 )

§ 9.3	电滤器除雾	( 421 )
§ 9.4	文丘里管除雾	( 426 )
§ 9.5	纤维(丝网)除雾	( 430 )
	一、粗纤维丝网除雾	( 431 )
	二、细纤维丝网(玻璃棉)除雾	( 435 )
	三、粗、细纤维丝网两级除雾 工艺	( 438 )
§ 9.6	氮氧化物治理	( 440 )
§ 10.	固体废物处置	( 445 )
§ 10.1	焚烧炉法	( 445 )
	一、立式焚烧炉	( 445 )
	二、转窑式焚烧炉	( 445 )
	三、流化床焚烧炉	( 446 )
	四、封闭坑焚烧炉	( 447 )
§ 10.2	堆肥法	( 447 )
参考文献		( 449 )
附录一	常用术语	( 451 )
附录二	火炸药生产中排放污染物的毒性 数据	( 455 )
附录三	火炸药工业污染物排放标准	( 465 )

## 第一章 绪 论

环境保护是当今世界各国人民共同关心的重大问题。20世纪50年代以来，随着社会生产力和科学技术的迅速发展，环境污染日益严重，不断出现各种环境污染事件。如日本出现的汞污染造成的水俣病和石油化工企业排放的大气污染物造成的四日市哮喘事件；美国、加拿大、荷兰等国和我国的一些大城市曾发生过的光化学烟雾事件；北欧、北美和我国个别城市经常降落pH值小于5的酸雨等。工业废水和下水道污水排入河流，污染水体。1970年，美国就有1/5以上的河流遭受了污染；1981年，我国估计有20%以上的河流遭受了污染。工业废物排入环境，通过生物、水和气的传播，使有毒物和病原体扩散，危害着人民健康，据日本1977年统计，这类污染事件占所有公害事件的一半以上。

当今，人类制取的各种化合物已超过 $5 \times 10^6$ 种。其中相当数量是有毒的，这些有毒物质在制备和使用过程中进入环境中，在环境中扩散，迁移、累积和转化，严重污染了环境；许多有毒物进入人体和其它生物体内，产生近期和潜在的远期危害。人类活动排放的废物，日益严重地超过了环境的自净能力，影响全球的环境质量。据70年代的统计，全世界每年排入环境的固体废物超过3Gt，废水达700Gt，废气中仅一氧化碳和二氧化碳两项就达400Mt〔1〕。这些废物使大气和水体组成发生变化。据估计现在大气层中的氧气，有1/4是靠海洋中的浮游生物通过光合作用而产生的，一旦浮

游生物遭受了损害，必然影响全球的氧含量平衡。

由于环境遭受污染，威胁着人类的健康和生存，迫使人类逐步重视环境科学和研究防治措施，以达到保护环境的目的。工业发达国家的防治工作已经历了几个阶段。50年代主要是单纯的三废治理，解决已发生的污染事件；60年代转向区域性污染的综合治理，许多国家建立了相应的研究机构，开展大气、水和土壤污染的防治研究；到70年代时，开始注意到从根本上防治，强调区域规划和合理布局，从根本上研究经济并合理而有效的污染控制技术，而且加强了基础性的研究。目前，国际上正在发展环境预测，预先防治污染，定向控制环境发展，为人类创造更加美好而洁净的生活环境。

1973年，我国召开了第一次全国环境保护会议，提出了“全面规划，合理布局，综合利用，化害为利，依靠群众，大家动手，保护环境，造福人民”的方针。此后，兵器工业的环境保护工作迅速开展起来。十几年来，环境保护取得很大进展，现已处于由治理向预防的过渡阶段。

## § 1. 火炸药工业的环境污染

火炸药工业是工业生产中的重要污染源之一，生产过程中产生各种污染物，以气体、液体和固体等形态排入环境。早在第一次世界大战期间，梯恩梯（TNT）生产和装药工人中，中毒的工人达到24000多人，其中死亡580余人〔2〕。1965年，美国弹药厂为越南战争满负荷生产，当时年产量约150kt梯恩梯的渥伦堤尔陆军弹药厂（Volunteer AAP）产生了严重的环境污染，使所在地区成了全国第三个严重污

染地区，遭到居民的强烈反对，被迫停产。我国梯恩梯生产环境污染也很严重，有的工厂周围空间硝烟成龙，酸雾如云，红水曾毒死了附近河流中的鱼虾，污染了几十公里以外的水源，毒害了树木和农田作物等，影响了工农业生产，受到人民的多次控告。

火炸药工业排放的污染物有以下特点：

(1) 成分复杂 火炸药的原料、中间物、副产物、产品以及它们在环境中形成的转化物，有上百种之多，其中大部分有毒。排放的大气污染物，有氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ )、硫酸雾、四硝基甲烷 (TNM)、硝基甲苯和甲醛等 40 多种；排放的水污染物，有地恩梯 (DNT)、梯恩梯 (TNT) 黑索今 (RDX) 等 60 多种；排放的粉尘，有梯恩梯、黑索今和棉尘等；在环境中变成稳定的化合物，如二硝基苯 (DNB) 和三硝基苯 (TNB) 等成了土壤污染物。还有许多物质至今尚未分离、鉴定出来。

(2) 排放量大 仅就我国 1979 年的粗略统计<sup>(3)</sup>来看，废气排放量约  $2.4\text{Gm}^3$ ；随废气排入大气的硫酸近 10kt；排放的火炸药废水约 25Mt，其中：梯恩梯废水 450kt，黑索今废水 220kt，精制棉废水和硝化棉废水 21Mt；随废水流入环境的芳烃硝基化合物约 110t、硝化棉 1.2kt。全年流入环境的有用物价值 815 万元，其中废水流失物价值约 628 万元，占 77%；废气流失物价值占 23%；废气中硫酸损失最大，占 18.4%。此外，有相当数量的未反应完全的物质、副反应形成的物质以及废药排入环境，有些长期积累在土壤中。

(3) 有毒 排入环境的污染物大多有毒。美国根据哺乳动物的口服半致死量 ( $\text{LD}_{50}$ ) 和吸入半致死浓度 ( $\text{LC}_{50}$ )



将毒性物质分为 6 级（见表 1-1）〔4〕。

表 1-1 有毒物的毒性分类

毒物等级	毒性程度	LD <sub>50</sub> (mg/l)	LC <sub>50</sub> ( $\times 10^{-6}$ )
1	剧毒	$\leq 1$	$< 10$
2	高毒	1~50	10~100
3	中毒	50~500	100~1000
4	轻毒	$(0.5 \sim 5) \times 10^3$	$(1 \sim 10) \times 10^3$
5	实际无毒	$(5 \sim 15) \times 10^3$	$(10 \sim 100) \times 10^3$
6	相对无毒	$> 15 \times 10^3$	$> 100 \times 10^3$

卡彭特 (Carpenter) 等人根据上述原则，将火炸药工业排放的大气污染物进行了毒性分级，属高毒物质的有 4,6-二硝基-O-甲酚和 N-亚硝基二甲胺等；属中毒物质的有地恩梯、黑索今和甲酚等 10 多种；属轻毒物质的有醋酐、醋酸、环己酮和一硝基甲苯等 30 多种。当时，尚未发现地恩梯和氨基联苯是致癌物。为了研究这些污染物对人的毒害程度，他们作了大量的调查、实验和分析研究工作，列出了这些污染物对人和哺乳动物的中毒途径、中毒剂量以及毒性反应，详见附录〔4〕。虽然，今天看来这些数据 and 情况不够准确，但可以看出这些污染物的相对毒性和相对危害程度。

如此多种而大量的有毒污染物排入环境，污染了工厂厂区和周围的大气和水体，危害人民的身体健康，破坏生态平衡，造成的损失是无法估量的。近年来，随着污染防治工作的进展，环境状况不断改善；但是污染并未得到全部控制，有的仍很严重。此外，还有噪声污染，包括：通风