

硝化甘油化学工艺学

武超宇 编著

国防工业出版社

12562
7

硝化甘油化学工艺学

武超宇 编著

国防工业出版社

内 容 简 介

本书主要包括：硝化甘油的物理化学性质、爆炸性质和制造原理，其中着重论述了生产过程中的工艺理论，并扼要介绍几种典型的生产工艺。对硝化纤维素有溶塑作用，而又在目前用于火、炸药的其它几种主要液体硝酸酯，也将其性能和生产原理作了论述。书中利用相图关系对硝化甘油在安定处理用的几种介质中的溶解度及相之间的分配关系作了较详细地系统的叙述，并列出了有用的图表数据，对指导生产有一定的意义。

本书为高等院校火药专业的教材，亦可供有关中等专业学校师生及从事硝化甘油生产、使用的工程技术人员、管理人员及操作工人等参考。

硝化甘油化学工艺学

武超宇 编著

*

国防工业出版社 出版

国防工业出版社印刷厂印装 内部发行

*

787×1092¹/₁₆ 印张10¹/₄ 236千字

1982年1月第一版 1982年1月第一次印刷 印数：0,001—3,000册

统一书号：N15034·2338 定价：1.10元

前 言

本书是高等学校工科化工类有关爆炸物专业的主要教学用书。

本书共分五章，第一章较详细地介绍了硝化甘油的物理、化学性质和爆炸性质。第二章是本书重点，介绍硝化甘油制造过程的理论基础，如硝化过程中的物理化学变化、反应机理、硝化过程的反应平衡和相平衡、影响硝化的因素；离心分离的工艺原理；安定处理的工艺原理，用相图叙述了硝化甘油在洗涤介质中的溶解度和分配平衡关系，并列出了有关图表。第三章概括介绍了几种典型的生产设备及工艺流程。第四章简要介绍废酸、废水及废药的安全处理。第五章介绍对硝化纤维素有溶塑作用的火炸药中常用的几种硝酸酯。

从五十年代末期，硝化甘油生产得到迅速发展，在反应动力学方面、安全生产方面及新的生产工艺方面都有很大突破，但资料零散，不够系统。为适应教学需要，编写了本书，力求把工艺理论与生产技术相结合，利用基础理论，把制造过程中的一些反应机理和规律叙述清楚，对出现的一些现象能做出科学的解释。

本书在编写过程中曾得到晋安化工厂侯佐明同志的大力帮助，成稿后又对全书做了审查，提出不少宝贵意见，在此表示衷心的感谢。

由于时间仓促，水平有限，对资料收集整理不够全面，缺乏实践生产经验，因此书中缺点、错误在所难免，恳请读者给予批评和指正。

编 者

一九八〇年二月

目 录

绪言	1
第一章 硝化甘油的性质	3
§ 1 硝化甘油的物理性质	3
§ 2 硝化甘油的溶解性质	8
§ 3 硝化甘油的化学性质	11
§ 4 硝化甘油的热化学性质	13
§ 5 硝化甘油的安定性	14
§ 6 硝化甘油的爆炸性质	21
§ 7 硝化甘油的毒性	33
§ 8 硝化甘油的质量指标	34
第二章 硝化甘油制造过程中的物理化学变化	35
§ 1 硝化过程中的物理化学变化	35
§ 2 硝化甘油与废酸的分离	59
§ 3 硝化甘油的安定处理	63
第三章 硝化甘油的生产工艺	76
§ 1 硝化甘油生产的基本工艺流程	76
§ 2 几种典型生产工艺流程介绍	95
第四章 硝化甘油生产中的废酸、废水及废品的处理	101
§ 1 废酸的处理	101
§ 2 废水的处理	103
§ 3 硝化甘油废品的处理	104
第五章 其它几种液体硝酸酯的生产简介	105
§ 1 硝化乙二醇	106
§ 2 硝化二乙二醇	122
§ 3 硝化三乙二醇	128
§ 4 硝基异丁基甘油三硝酸酯	131
§ 5 季戊三醇三硝酸酯	139
§ 6 1,2,4-丁三醇三硝酸酯	142
§ 7 硝化二乙醇胺	143
附录 (一)	154
附录 (二)	155
附录 (三)	156
主要参考书目	159

绪 言

硝化甘油是甘油和硝酸发生酯化反应的产物，学名为丙三醇三硝酸酯。俗称硝化甘油。硝化甘油与硝基化物在结构上是有区别的，硝基化物的一 NO_2 是和碳原子直接相连，而硝化甘油的一 NO_2 则是通过氧原子与碳原子相连，故不是硝基而是硝酸酯基（有的书上叫连氧硝基）。由于习惯的原因，现在仍称其为硝化甘油。

硝化甘油是一种广泛应用的爆炸物，但由于它对撞击、摩擦和震动都很敏感，单独应用非常危险，一般都是制成硝化甘油含量不同的胶质炸药或溶塑性火药。硝化甘油在工业上及军事上都有很重要的用途。到目前为止，在火炸药生产中硝化甘油仍占有相当大的比重，特别是在双基火药及改性双基药中，硝化甘油更占有十分重要的地位。由于硝化甘油感度较高，不便远距离运输，一般都是使用单位自己制备，所以从事火炸药工作的人员，对硝化甘油的性能及其制备，应该有所了解。

1847年意大利化学家A.索布列罗(Ascanio Sobrero)，首次在实验室用硝酸混酸，在低温下硝化制得了硝化甘油，并研究了它的爆炸性质，把它叫做“火甘油”，这些性质引起了人们的注意，但由于硝化甘油敏感易爆，在生产和使用上都有很大危险，当时并未得到应用。

1862年瑞典工程师A.诺贝尔(Alfred Nobel)开始较大量地生产硝化甘油，并用于采矿。他建起了第一个生产硝化甘油的工厂，日产量达300磅。1867年诺贝尔制得硅藻土炸药(75份硝化甘油和25份硅藻土)，这种炸药很快闻名于世。

1875年诺贝尔将硝化纤维素溶于硝化甘油中，制成爆胶，在此基础上混以载氧体如硝酸铵或硝酸钠等，制成代那买特炸药。迄今仍在应用。1888年诺贝尔开始把硝化甘油用于制造双基火药。至此，硝化甘油得到了广泛应用。

到1908年，英国化学家那单(F. L. Nathan)、汤姆逊(R. A. Thomson)和林托尔(W. Rintoul)等人，首次较系统地研究了硝化工艺条件对得率的影响，并采用了置换分离，使间断法生产工艺得到了完善，在安全、经济两方面都前进了一步。

1927年斯密德(A. Schmid)等人第一次建成了容器型机械搅拌式连续生产线，称为斯密德法。1935年又建成了拜亚兹(M. Biazzi)法生产线。到五十年代末期，连续法生产工艺才日臻完善，并实现了连续、遥控、程序控制的生产线。

1956年瑞典的吉托普(Gyttorp)工厂提出了喷射硝化及高速离心分离的连续生产新工艺，并于1957年8月正式投产，取得了良好效果。因而使硝化甘油生产进入一个新的阶段。到1961年已成套设备出口，为各国所采用。由于采用了废酸外循环冷却，从而使工艺更为合理，生产易于控制，设备大大简化，并消除了局部过热的危险隐患。

在安全技术方面，也积累了较丰富的经验，认清了一些事故原因和规律。值得一提的是华尔特·奥赫曼(V. Öhman)，他对酸性硝化甘油及废酸的安定性问题进行了系统的研究，弄清了分解的主要原因，并找出了酸性硝化甘油安定性和废酸成分关系的安全指导

图,这对安全生产有着重要的参考价值。

早在1930年,奥赫曼就对分离和洗涤过程的相平衡及分配系数进行过系统的研究,这对合理制定洗涤工艺条件提供了理论基础。

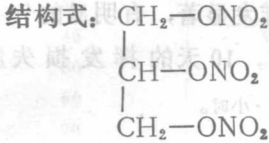
我国的硝化甘油生产历史是比较短的。大规模的工业生产,是在解放后才开始进行。目前我国的硝化甘油生产,已经实现了连续、遥控和程序控制的先进水平。

随着我国石油和天然气化学工业的迅速发展,近年来扩大了原料范围,采用了多元醇、硝基异丁基甘油、合成甘油等以代替皂化甘油,并研究采用硝化二乙醇胺、硝化三乙醇胺等原料,部分或全部代替硝化甘油,所有这些都为硝化甘油及其它硝酸酯的生产提供了广阔的前途。

第一章 硝化甘油的性质

硝化甘油是一种带有特殊甜味的液体硝酸酯。

分子式: $C_3H_5(ONO_2)_3$



分子量: 227.09

代号: NG

纯的硝化甘油在常温下为无色透明油状液体, 工业品为淡黄色或褐色。含水大于 0.3% 的硝化甘油为半透明的乳状液。随贮存时间的延长, 其颜色会逐渐变深。

§1 硝化甘油的物理性质

一、粘 度

硝化甘油的粘度比水大, 在 20°C 时, 约为水的 35 倍, 但比甘油的粘度小得多, 在 20°C 时, 约为甘油粘度的 1/40。硝化甘油的粘度随温度升高而降低, 其粘度与温度的关系如表 1-1 所示:

表1-1 不同温度下, 硝化甘油的粘度值

温度(°C)	5.1	10	20	25	30	35	40	45	50	55	60
粘度(厘泊)	103.3	69.2	36	27	21	16.8	13.6	11.2	9.38	8.75	6.80

硝化甘油粘度与温度的关系, 可以用下式近似地计算:

$$\log \eta = 3.248 - 1.319 \log t$$

式中 η —— 粘度 (厘泊);

t —— 温度 (°C)。

二、比重或密度

常温下硝化甘油的比重约为 1.6, 随温度的升高而减小。不同温度下硝化甘油的密度如表 1-2 所示。

表1-2 不同温度下, 硝化甘油的密度

温度 (°C)	10	4	15	20	25
密度 (克/厘米 ³)	1.735 ^①	1.614	1.600	1.596	1.591

① 硝化甘油凝固时体积收缩达 8.3%，在10°C时稳定形晶体的密度为 1.735克/厘米³。

三、挥发性

在硝酸酯的酯基中有半极性键存在, 所以有较高的蒸气压, 挥发性比相应的醇类要大。常温下硝化甘油的挥发性不大, 温度升高挥发性增大, 50°C时挥发显著, 有明显的气味。

硝化甘油在 20°C时, 10 天的挥发损失量为 0.45%; 50°C时, 10 天的挥发损失量为 1.68%; 在 60°C时加热 1 小时, 其挥发损失量为 0.11 毫克/厘米²·小时。

不同条件下硝化甘油的挥发损失见表 1-3 及表 1-4。

表1-3 硝化甘油挥发损失与温度的关系

温度 (°C)	挥发损失		试验条件
	克	%	
50	0.04	0.2	在70毫米直径的无盖玻璃表皿上20克试样, 加热24小时
75	0.32	1.6	
100	2.00	10	

表1-4 在相同温度下, 硝化甘油挥发损失与时间的关系

加热时间 (小时)	挥发损失 (%)	温度 (°C)	试验条件
9	0.19	60	10克硝化甘油, 在直径为70毫米无盖玻璃表皿上加热
17	0.56		
26	0.79		
35	1.25		
44	1.44		
52	1.72		
62	1.97	75	同上
6	10		
12	28		
18	54		
25	73.5		

四、蒸气压

硝化甘油的蒸气压, 随温度的升高而增加。但由于选用的测定方法不同, 而且所用试样也非绝对干燥的硝化甘油, 所以不同研究者测得的蒸气压数据相差很大, 现将不同研究者所测数据列于表 1-5 中, 以供参考。

表1-5 不同温度下, 硝化甘油的蒸气压

温 度 (°C)	蒸 气 压 (毫米汞柱)			
	测 定 人			
	布兰德列尔	克莱捷尔	马尔沙勒和皮斯	柯克-奥斯莫
10	0.00012	—	—	—
15	0.00021	—	—	—
20	0.00038	—	0.00025	0.0015
25	0.00065	—	—	—
30	0.00110	0.0033	0.00083	—
35	0.00190	—	—	—
40	0.00310	0.0065	0.0024	—
45	0.00500	—	—	—
50	0.00810	0.0238	0.0072	—
60	—	—	0.0188	0.060
70	—	—	0.043	—
80	—	—	0.098	—
93.3	—	—	0.29	—

硝化甘油同硝化乙二醇混合物的蒸气压, 如表 1-6 所示:

表1-6 不同温度下, 硝化甘油和硝化乙二醇混合物的蒸气压

混合物中含硝化乙二醇量 (%)	蒸 气 压 (毫米汞柱)			
	10°C	30°C	40°C	50°C
10	0.0027	0.0186	0.0433	0.1002
20	0.0051	0.0345	0.1159	0.1841
40	0.0093	0.0624	0.1475	0.3314

五、沸 点

硝化甘油加热时, 不仅蒸发, 同时伴随着分解, 温度愈高分解愈显著, 因此很难测得其精确的沸点。常压下加热到 200~218°C 时, 发生爆炸。一般认为硝化甘油在 180°C 以上开始沸腾, 同时伴有分解, 放出氧化氮和水蒸汽, 在馏出物中, 有稀硝酸和少许硝化甘油。

有的资料报导, 在减压下可测得硝化甘油的沸点, 其沸点与压力的关系如表 1-7 所示:

表1-7 硝化甘油的沸点与压力的关系

压力 (毫米汞柱)	2	15	50
沸 点 (°C)	125	160	180

六、熔点与凝固点

硝化甘油有两种不同的晶形, 一为双锥体斜方晶形, 为稳定型, 其熔点为 13.2~13.5°C, 熔解热 (或结晶热) 33.2 卡/克分子; 另一种为三斜晶形, 为不稳定型, 其熔点为 1.9~2.3°C, 熔解热 (或结晶热) 5.2 卡/克分子。纯硝化甘油自动结晶很慢, 并有过冷现象, 可

以过冷至 $-20\sim-40^{\circ}\text{C}$ 仍不结晶。若加入一种晶体，则会立即析出结晶，结晶形状取决于加入的晶种。不稳定型晶体一般可保持1~2周不变，时间再长，则逐渐转变为稳定型晶体。其晶形转化热为28卡/克分子。

硝化甘油的两种晶形如图1-1所示：

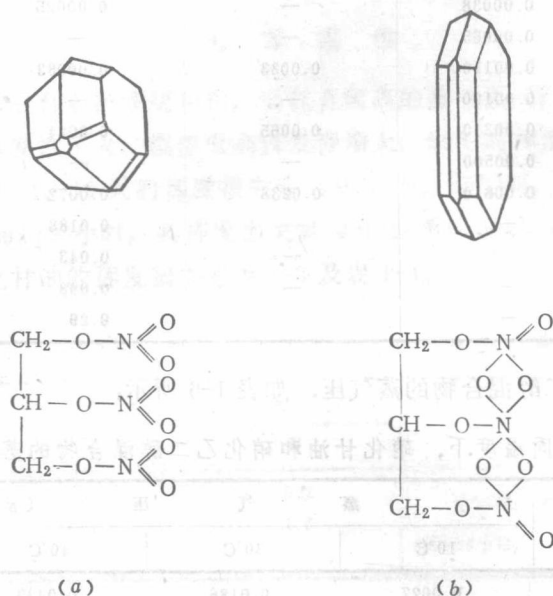


图1-1 硝化甘油的两种晶形

(a)—双锥体斜方晶形 (稳定型)；(b)—三斜晶形 (不稳定型)。

不同研究者测得之熔点和凝固点略有出入，如表1-8所示：

表1-8 硝化甘油的熔点与凝固点

测定人	不稳定型		稳定型	
	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	凝固点 ($^{\circ}\text{C}$)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	凝固点 ($^{\circ}\text{C}$)
诺姆	2.8	2.1	13.5	13.2
季伯特	2.0	1.9	13.2	13.0
戴维斯	2.0	1.9	13.5	13.2

在硝化甘油中加入某些有机物质时，对其生成的晶形有明显影响，并且可以组成低共熔物。如加入脲烷、苯基脲烷、胶棉、硝化棉、黑索金、特屈儿、二硝基苯、1号或2号中定剂，都能促进不稳定型晶形的生成；加入硅土、三硝基苯、梯恩梯等，则有利于生成稳定型晶形。

有人用热分析方法进行了广泛的研究，以确定稳定型和不稳定型硝化甘油与芳香族硝基物及制造火药所用的物质的低共熔物组份，结果如表1-9所示。

表1-9 硝化甘油形成的低共熔物组分

共熔物组分	稳 定 型 结 晶		不 稳 定 型 结 晶	
	硝化甘油在低共熔物中的百分数 (%)	低共熔物的凝固点 (°C)	硝化甘油在低共熔物中的百分数 (%)	低共熔物的凝固点 (°C)
硝基苯	45.5	-15.2	57.5	-22.9
间位二硝基苯	82.5	5.0	88.0	-5.4
2, 4 二硝基甲苯	72.7	6.1	89.0	-4.1
2, 4, 6 三硝基甲苯	82.9	6.3	90.0	-4.0
特屈儿	90.0	9.8	94.0	-0.6
黑索金	99.5	12.3	99.7	1.2
硝化乙二醇	约20	约-30	约40	约-40
季戊四醇四硝酸酯	98.5	12.3	98.9	1.3
苯基脲烷	90.0	9.6	93.0	-0.8
苯 酚	76.5	0.8	8.10	-8.2
甲基中定剂	96.5	10.6	98.0	0.8
二 苯 胺	93.0	9.8	96.0	-0.4

七、吸 湿 性

硝化甘油的吸湿性很小，在常温及相对湿度为 100% 的情况下，存放 24 小时后，其平衡水分只有 0.12%。

八、表 面 张 力

硝化甘油的表面张力如表 1-10 所示：

表1-10 硝化甘油的表面张力

温 度 (°C)	16.5	20.5	21.5
表面张力 (达因/厘米)	51.1	50.4	50.3

九、折 射 率

硝化甘油的折射率为： $n_D^{20} = 1.4732$ 。

十、介 电 常 数

硝化甘油的介电常数为： $\epsilon_{20} = 19.25$ 。

十一、偶 极 矩

硝化甘油在不同溶剂中其偶极矩亦不相同，如表 1-11 所示：

表1-11 硝化甘油在不同溶剂中的偶极矩

溶 剂	偶极矩 (德拜)	溶 剂	偶极矩 (德拜)
纯硝化甘油 (液态)	$\mu = 3.82$	硝化甘油在四氯化碳中	$\mu = 2.88$
硝化甘油在乙烷中	$\mu = 2.56$	硝化甘油在苯中	$\mu = 3.16$

§ 2 硝化甘油的溶解性质

一、硝化甘油在水中的溶解性质

硝化甘油在水中的溶解度很小，但随着温度和 pH 的改变，溶解度也随之变化。当温度升高时，溶解度增加；当 pH 值增加时，溶解度降低。

1. 硝化甘油在中性水中的溶解度，如表 1-12 所示：

表 1-12 在不同温度下硝化甘油在水中的溶解度

温 度 (°C)	12	20	30	40	50
100克水中溶解的硝化甘油克数	0.14	0.15	0.16	0.19	0.25

当温度超过 80°C 时，硝化甘油开始发生水解。

2. 硝化甘油在酸性水溶液中的溶解度，随 pH 值的减小而增加。在硝酸水溶液中的溶解度如表 1-13 所示：

表 1-13 硝化甘油在稀硝酸水溶液中的溶解度(20~22°C)

硝酸在水中的浓度 (%重量)	0	5	10	15	20	29
100 克溶液中溶解的硝化甘油量 (克)	0.15	0.24	0.35	0.45	0.60	0.93

说明：不同研究者所测数据略有出入。

3. 硝化甘油在碱性水溶液中的溶解度，随碱浓度的增加而减少，如在碳酸钠溶液中的溶解度如表 1-14 所示：

表 1-14 硝化甘油在 Na_2CO_3 水溶液中的溶解度(20~22°C)

Na_2CO_3 在水中的浓度 (%重量)	0	1.39	4.95	10.31
100克溶液中溶解的硝化甘油量 (克)	0.15	0.10	0.05	0.02

不同研究者所测数据相差较大，如有的人测得碳酸钠为 2% 时，硝化甘油的溶解度为 0.05%；碳酸钠为 4% 时，硝化甘油的溶解度为 0.001%；碳酸钠为 6% 时，溶解量几乎为零。

二、硝化甘油与有机溶剂的溶解性质

硝化甘油可以溶于许多有机溶剂中，同时也是其它许多有机物的良好溶剂。

1. 在常温下硝化甘油可以同下列物质任意比例相互混溶：甲醇、乙醚、丙酮、无水醋酸、醋酸乙酯、醋酸戊酯、氯仿、二氯乙烷、溴乙烷、氯乙烯、二氯乙烯、溴乙烯、吡啶、酚、苯、甲苯、二甲苯、硝基苯、硝基甲苯、液体二硝基甲苯等。

硝化甘油可以任意比例与其它液体硝酸酯混溶，如硝酸甲酯、硝化乙二醇、硝化二乙

二硝、硝化三乙二醇、甘油二硝酸酯、硝基异丁基甘油三硝酸酯等。

2. 硝化甘油在烃的卤代衍生物中的溶解度，与卤素含量有关。例如，硝化甘油在常温下与二氯乙烯可以任意比例混溶，但100份三氯乙烯只能与20份硝化甘油混溶；而四氯乙烯和五氯乙烷则很难溶解硝化甘油。

3. 硝化甘油在乙醇中的溶解度与乙醇的浓度及温度有关。常温下较难溶解，温度升高后溶解度增加；乙醇浓度增高，溶解度亦随之增加，当浓度小于50%时，其溶解度很小。硝化甘油在乙醇中的溶解度与温度及浓度的关系如表1-15所示：

表1-15 硝化甘油在乙醇中的溶解度

乙醇浓度 (%)	温度 (°C)	溶解度 (克/100毫升)
100	0	37.5 (有的资料为30)
100	20	54.0 (有的资料为43)
96	20	31.0 (有的资料为31.6)
96	50	任意比例混溶
50	20	1.8
25	20	0.7

硝化甘油在其它醇类如丙醇、异丙醇和戊醇中，在室温下只能部分溶解，而在90~100°C时，则可任意比例互溶。

硝化甘油在多元醇中溶解甚微，多元醇中以乙二醇对硝化甘油溶解为最好，如100克乙二醇在20°C和80°C时分别溶解12克和20克硝化甘油。硝化甘油在甘油中的溶解度极低。

4. 硝化甘油可微溶于脂肪烃中，例如，汽油、石油英、煤油、石蜡油、润滑油、凡士林油等。其溶解度，如表1-16所示：

表1-16 硝化甘油在脂肪烃中的溶解度

溶 剂	温 度 (°C)	硝化甘油在 100克溶剂中溶解的克数
石 油 英	20	约 1.5
	80	约 6.0
汽 油	20	约 2
	80	约 6
精 制 油	20	约 4
	80	约 9

5. 硝化甘油在植物油中的溶解度较大，如20°C时，100克橄榄油能溶解20克硝化甘油；在100°C时，能溶解约25克。硝化甘油也较易溶于蓖麻油中。

6. 硝化甘油易溶于65%以上的醋酸，而难溶于二硫化碳，在室温下，100毫升二硫化碳约溶解1.25克硝化甘油。这一性质可用以从芳香族硝基物中分离硝化甘油。因硝基物不溶于醋酸，易溶于二硫化碳；而硝化甘油易溶于醋酸难溶于二硫化碳。

三、硝化甘油在硝酸、硫酸及其混合物中的溶解性质

1. 硝化甘油在常温下与无水硝酸可以任意比例混溶，随硝酸浓度的降低，溶解度也随之减小，如 100 克 56% 的硝酸，只能溶解 8 克硝化甘油。

2. 硝化甘油易溶于浓硫酸中，100 克 98% 的硫酸，在 20°C 时，约溶解 26 克硝化甘油；浓度降低溶解度亦减少，如 70~80% 的硫酸，只能溶解 7.5 克硝化甘油。

硝化甘油与硫酸共存时，能使硝化甘油水解，并产生硝酸，同时根据硫酸的浓度不同，可生成甘油二硝酸酯或硝、硫酸混合酯。

3. 硝化甘油在硝、硫混酸中的溶解度（包括分解量），取决于混酸的组成。

有人详细研究了硝化甘油在硝酸、硫酸及水三成分混合物中的溶解度，并建立了三角图，如图 1-2 及表 1-17 所示：

表 1-17 硝化甘油在硝酸、硫酸及水的混合物中的溶解度

混合物代号	混合物的成分 (%)			硝化甘油的溶解度 (%)
	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O	
M ₁	24	50	26	13.5
M ₂	38	20	42	1.6
M ₃	13	75	12	2.5

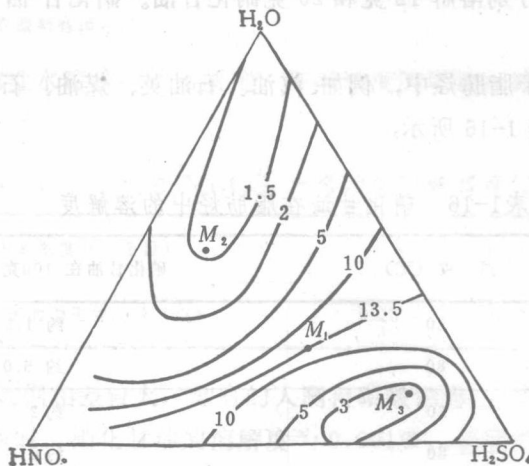


图 1-2 硝化甘油在硝酸、硫酸和水混合物中的溶解度 (%)

图中 M_1 、 M_2 、 M_3 为表 1-17 中混合物的代号，曲线上的数字为硝化甘油的溶解度 %。

由表 1-17 及图 1-2 可看出，硝酸含量增加时，硝化甘油的溶解度降低，而硫酸和水增加时，溶解度增加。

还有人研究了硝化甘油在不同成分废酸中的溶解度，如表 1-18 和图 1-3 所示。

表1-18 硝化甘油在不同废酸中的溶解度

混合物的组成 (%)	I	II	III	IV	V	VI
HNO ₃	10	10	10	15	15	15
H ₂ SO ₄	70	75	80	80	75	75
H ₂ O	20	15	10	5	10	15
100克废酸中溶解的NG量(克)	6.00	3.55	3.33	4.37	2.60	2.36

曲线上的数字表示废酸中的硝酸含量%。

由表 1-18 和图 1-3 可以看出:硝化甘油在废酸中的溶解度,随废酸成分的改变而变化,当硝酸含量增加时溶解度降低,硝酸含量相同时,溶解度随废酸中水含量的增减而增减,当废酸中水含量为 13.5% 左右时,其溶解度最小。此时相当于废酸中的硫酸与水生成水合物 $H_2SO_4 \cdot H_2O$,当水含量超过此值时,由于水解反应增加,甘油二硝酸酯的量增多,故溶于废酸中的硝酸酯量增加。因此,从理论上讲,为了减少硝化甘油的损失,应尽量使废酸中的含水量接近于水合物 $H_2SO_4 \cdot H_2O$ 的值(即 $H_2O:H_2SO_4=1$)。

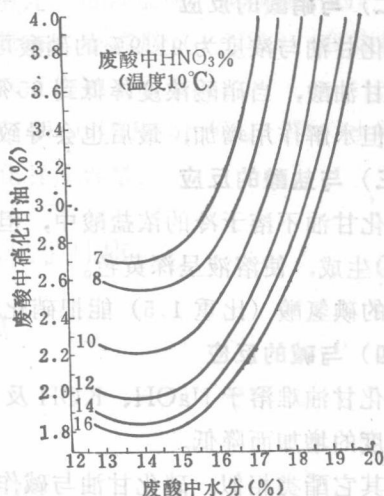


图1-3 硝化甘油在废酸中的溶解度 (%)

四、硝化甘油与硝化纤维素及硝基化物的溶解性质

1. 硝化甘油具有溶解芳香族硝基化物的能力,在 60°C 时,可与固体二硝基甲苯、三硝基甲苯互溶。在 20°C 时,100 克硝化甘油可溶解 35 克二硝基甲苯或 30 克三硝基甲苯。

硝化甘油还可与许多含氮有机物生成低共熔混合物,如前边表 1-9 所列。这一性能在火炸药生产中极为有用,如用硝化甘油与硝化乙二醇生成的低共熔物,可制成耐冻炸药;又如在双基火药中加入二硝基甲苯和中定剂,可以调整热量和改善安定性,还可起到增塑作用。

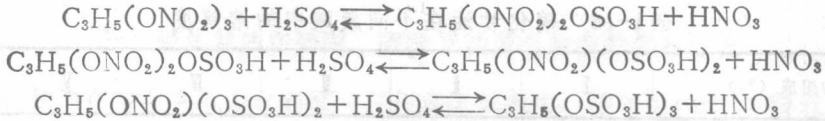
2. 硝化甘油可以溶解一定氮量范围的硝化纤维素(含氮量在 11.8~12.2%)。在常温下溶解较慢,而加热到 60~65°C 时,溶解加快,大约在 15 分钟到 20 分钟即可完成。利用这种性能可以制造双基火药和混合炸药。

§ 3 硝化甘油的化学性质

一、硝化甘油与酸碱的反应

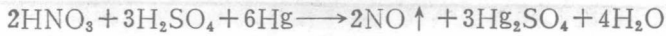
(一) 与硫酸的反应

硝化甘油能被硫酸酯化生成硫-硝混合酯,同时游离出硝酸。根据硫酸量的多少,可发生如下反应:



生产中所用混酸，若硫酸含量过多时，会导致上述反应的发生，使硝化甘油在废酸中的溶解、分解损失增大，从而使得率和安定性降低。

在分析中利用此性质，借助五管氮量计，可测定硝化甘油的含氮量。其反应机理如下：



(二) 与硝酸的反应

硝化甘油与浓度为 91.9% 的硝酸可任意比例混溶，加热时能使硝化甘油分解，生成亚硝酸和甘油酸，当硝酸浓度降低到 65% 时，只能部分溶解。硝酸浓度降低时，氧化能力减弱，但水解作用增加，最后也会导致硝化甘油分解破坏。这在后边还要谈到。

(三) 与盐酸的反应

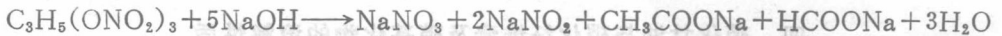
硝化甘油不溶于冷的浓盐酸中，但加热时可使硝化甘油逐渐分解，并有氯化亚硝酰 (NOCl) 生成，使溶液呈深黄色。

浓的碘氢酸 (比重 1.5) 能把硝化甘油分解为甘油和氧化氮。

(四) 与碱的反应

硝化甘油难溶于 NaOH、KOH 及 NH₄OH 的溶液中，在 Na₂CO₃ 水溶液中的溶解度，随其浓度的增加而降低。

与其它酯类相似，硝化甘油与碱作用时，可发生轻微的皂化水解，碱浓度大时则发生皂化分解反应，但在常温下作用很慢。与强碱作用皂化加剧，如在氢氧化钠或氢氧化钾的酒精溶液中，硝化甘油迅速发生皂化分解，加热时分解加剧，其反应可用下式表示：



实际上分解产物比反应式所表示的要复杂得多，除上述分解产物外，还有醛类、草酸及氨等产物。

在生产和科研中，常用氢氧化钠的酒精饱和溶液 (约 10% 左右) 销毁少量的硝化甘油，或破坏容器和管道中残存的硝化甘油。

在浓度不大的碳酸钠水溶液中，硝化甘油没有明显的皂化作用，因此生产中常用 1~2.5% 的碳酸钠水溶液洗涤硝化甘油，并使产品呈微碱性 (pH = 8~9)。但碳酸钠浓度大于 12.4% 时，就有显著的皂化作用，在浓度更大时，会按上述反应式显示出剧烈的分解，加热时反应加剧。

二、硝化甘油的水解和还原反应

(一) 硝化甘油的水解反应

在碱性或酸性介质中，硝化甘油可发生水解，在中性介质中水解较困难。如在 22°C 时，硝化甘油在水中 10 天，由于水解产生的酸度不大于 0.002%；60°C 时，在水中 5 天，水解产生的酸度仅 0.005%，但超过 80°C 时，水解反应就会增加。在酸性水溶液中，硝化甘油易被水解，生成甘油二硝酸酯等产物。

水解过程在理论上可用下式表示：