

**А.И. СИТКИН**

**ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ПРОИЗВОДСТВ БРИЗАНТНЫХ  
ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие



**А.И.Ситкин**

**ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ПРОИЗВОДСТВ БРИЗАНТНЫХ  
ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ**

**Учебное пособие**

**2011**

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Казанский государственный технологический университет»

А.И.Ситкин

**ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ПРОИЗВОДСТВ БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ  
ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие

Казань  
КГТУ  
2011

УДК  
ББК  
С

Ситкин, А.И.

Технология и оборудование производств бризантных взрывчатых веществ: курс лекций / А.И. Ситкин. Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2011. - 148 с.

ISBN

Предназначен для студентов специальности 240706.65 «Автоматизированные производства химических предприятий», изучающих дисциплину «Оборудование химических заводов», а также для аспирантов и научных сотрудников кафедры «Оборудование химических заводов» и Казанского межвузовского инженерного центра «Новые технологии».

Подготовлено на кафедре «Оборудование химических заводов» КГТУ.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского государственного технологического университета.

Рецензенты: *д.т.н., профессор Наместников В.В.*  
*д.х.н., профессор Кадырова Р.Г.*

ISBN

© Ситкин А.И. 2011  
Казанский государственный  
технологический университет, 2011



## Оглавление

Предисловие	8
Введение. Бризантные взрывчатые вещества и их классификация	11
Лекция 1. Нитрующие средства для введения нитрогруппы в ароматические соединения	12
1. Азотная кислота	12
2. Смеси азотной кислоты с серной и уксусной кислотами и уксусным ангидридом	21
3. Тетраоксид азота	23
Лекция 2. Общая характеристика получения 2,4,6-тринитро-толуола нитрованием толуола серно-азотной кислотной смесью	27
Лекции 3-5. Описание технологического процесса и оборудования производства тротила	47
1. Характеристика сырья и приготовление исходных продуктов	47
2. Нитрование толуола до тротила	57
3. Водная промывка кислого тротила-сырца	70
4. Очистка тротила-сырца сульфитом натрия	74
5. Сушка и чешуирование тротила	81
6. Автоматическое взвешивание и упаковывание тротила	84
7. Грануляция и сушка тротила	87
8. Утилизация и уничтожение отходов производства	92
9. Требования безопасности	98
Лекции 6-7. Нитраты спиртов	101
1. Общая характеристика нитратов спиртов	101

2. Химия процессов получения, свойства и применение тетранитрата пентаэритрита	104
3. Технология и оборудования производства ТЭНа этерификацией пентаэритрита	110
3.1. Подготовка сырья	110
3.2. Этерификация пентаэритрита азотной кислотой	112
3.3. Перекристаллизация ТЭНа из ацетона	117
3.4. Флегматизация ТЭНа	123
3.5. Сушка, просейка и укупорка ТЭНа	126
3.6. Техника безопасности в производстве ТЭНа	130
<b>Лекции 8-9. Производство нитрата аммония</b>	<b>132</b>
1. Свойства нитрата аммония	132
2. Физико-химические основы производства нитрата аммония	134
3. Реакционный аппарат и ТН – пользователь теплоты нейтрализации	137
4. Технологическая схема получения нитрата аммония из 60%-ной азотной кислоты	142
Заключение	145
Библиографический список	149

# **ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВ БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ**

## **Предисловие**

Данное издание пособия «Технология и оборудование производств бризантных взрывчатых веществ», ч.1 предназначено для преподавания теоретической части учебных дисциплин «Производство спецпродуктов и промышленная экология» и «Оборудование химических заводов», а также проведения практических занятий и самостоятельной работы студентами по указанным дисциплинам. Оно соответствует учебным программам дисциплин и основным задачам их освоения и может быть использовано в качестве учебного пособия. Рассчитано на студентов очной формы обучения специальности 240706 «Автоматизированное производство химических предприятий» и магистерской программы 150900.68-37 «Машины и оборудование промышленной экологии».

Охватывает химизм, механизм и кинетику нитрования исходных продуктов различными нитрующими смесями, протекание побочных реакций, описание основных стадий производства, водооборот и утилизацию промывных вод,

требования безопасности, устройство и работу оборудования, материальные и тепловые расчеты.

Описаны закономерности процесса нитрования сырья и расчет количества кислот, необходимых для нитрования, указаны основные технологические параметры, определяющие безопасное и оптимальное протекание процессов. Особое внимание обращается на способы и приемы ведения процессов, позволяющих уменьшить количество отходов и минимизировать образование сточных вод и газовых выбросов.

Химия и технология производств бризантных взрывчатых веществ подробно описана ранее в следующих монографиях: А.Г.Горст «Химия и технология нитросоединений (1940г)» и Е.Ю.Орлова «Химия и технология бризантных взрывчатых веществ» (1960, 1973 и 1981 г.г. издания). Технология производства взрывчатых веществ в указанных книгах была написана по литературным источникам, опубликованным до и вскоре после окончания второй мировой войны, и показывала состояние производства в этот период. Однако в последующие годы наблюдался небывалый подъем в развитии технологии производств основного органического синтеза, что привело к значительному изменению и облика заводов, производящих взрывчатые вещества, технологии и оборудования их изготовления, в том числе производств взрывчатых бризантных веществ. Данный курс лекций как раз и служит частичному восполнению образовавшегося

разрыва между уровнем действующей технологии производства бризантных взрывчатых веществ и его описанием в учебной литературе.

Автор пособия благодарит сотрудника кафедры «Оборудование химических заводов» Лазарева М.Ю за помощь в подборе материалов и подготовке рукописи. Особая признательность выражается заведующему кафедрой КГТУ, доктору технических наук, профессору Махоткину А.Ф, а также доктору технических наук, профессору Наместникову В.В. и доктору химических наук, проф. Кадыровой Р.Г. за просмотр рукописи и ценные советы.

Все замечания и пожелания читателей будут приняты с благодарностью.

## Введение

В настоящее время промышленность взрывчатых веществ представляет собой высокоразвитую область техники, имеющую огромное значение для обороны страны и использования взрыва как мирной созидательной силы (горное дело, строительство, торфяное и другие отрасли промышленности, сельское хозяйство и др.)

По применению различаются несколько групп взрывчатых веществ (ВВ): бризантные, инициирующие, метательные (пороха) и пиротехнические вещества. Отдельную группу составляют взрывчатые смеси.

Индивидуальные бризантные ВВ преимущественно составляют органические вещества, содержащие нитрогруппы: С-нитросоединения (С-NO<sub>2</sub>), N-нитросоединения (N-NO<sub>2</sub>) и O-нитросоединения (O NO<sub>2</sub>). Из С-нитросоединений наибольшее значение имеют ароматические полинитропроизводные: нитропроизводные толуола, в первую очередь, тринитротолуол, бензола (ди-, три- и гексанитробензол), дифенила (гексанитродифенил, гексанитродифенилсульфид и сульфон), ксилола (тринитроксил, нафтамина (динитронафталин), галогенбензолов (динитро- и тринитрохлорбензолы)

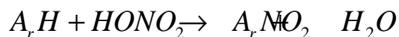
## Лекция 1

# НИТРУЮЩИЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ НИТРОГРУППЫ В АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наибольшее применение для нитрования ароматических соединений имеют азотная кислота, ее смеси с серной и уксусной кислотами и уксусным ангидридом, а также тетраоксид азота.

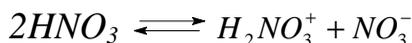
### 1. Азотная кислота

В общем виде реакцию нитрования ароматических соединений азотной кислотой можно представить уравнением:



Многие соединения (например, фенолы, нафталин и др.) чрезвычайно легко нитруются азотной кислотой. Однако, выделяющаяся при этом вода снижает концентрацию азотной кислоты, что приводит к уменьшению скорости реакции. Поэтому при применении в качестве нитрующего средства одной азотной кислоты использовать ее полностью не представляется возможным. Вместе с тем разбавленная азотная кислота, особенно при повышенной температуре, часто оказывает на органическое соединение в большей степени окислительное, чем нитрующее действие.

В настоящее время доказана амфотерность азотной кислоты: в концентрированной азотной кислоте взаимодействуют две молекулы азотной кислоты, одна из которых выполняет роль кислоты, а другая – основания:



Водная азотная кислота имеет строение соли:  $[H_3O]^+ [NO_3]^-$

В присутствии более сильной кислоты азотная кислота функционирует только как основание:



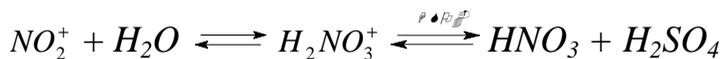
Азотная кислота в зависимости от концентрации может находиться в различных формах; чистая безводная азотная кислота состоит из ионов и нейтральных молекул, частично ассоциированных в димер за счет водородных связей.

Образующийся в азотной кислоте нитрацидий-катион диссоциирует на нитроний- ион  $NO_2^+$  и  $H_2O$ . При добавлении воды азотная кислота образует вначале неионизированные комплексы состава  $[H_2O][HNO_3]_2$  и  $[H_2O][HNO_3]$ , возникающие за счет водородных связей, затем диссоциация усиливается, при 8% воды ион  $NO_2^+$  спектроскопически не обнаруживается.

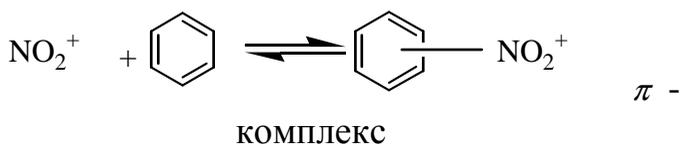
По мере добавления воды состояние  $HNO_3$  изменяется. Азотная кислота 50 %-ная содержит уже только 5-10 % недиссоциированных молекул.

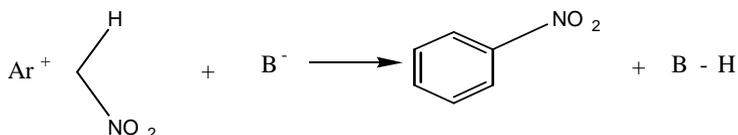
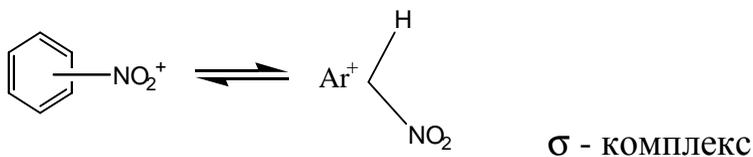
Более разбавленные растворы диссоциированы практически полностью.

Присутствие в реакционной смеси воды ухудшает результат реакции, поскольку вода способствует протеканию процесса, обратного образованию нитроний-иона:



К настоящему времени установлено, что нитроний-катион является наиболее энергичным нитрующим агентом. Электрофильное замещение в ароматическом соединении начинается с образования  $\pi$ -комплекса, в котором электрофильный агент связывается со всем  $\pi$ -электронным секстетом ароматического ядра.  $\pi$ -Комплекс перегруппировывается затем в карбоний-ион, в котором электрофильный агент связан с определенным углеродным атомом, а положительный заряд делокализуется по всей остальной сопряженной системе. Он обозначается как  $\sigma$ -комплекс.  $\sigma$ -Комплекс стабилизируется основанием, которое отрывает от него протон. Основанием (В) служит анион, возникающий при образовании электрофильного агента:





Самой медленной стадией процесса является превращение  $\pi$ -комплекса в  $\sigma$ -комплекс.

При проведении нитрования толуола, бензола и этилбензола большим избытком азотной кислоты (5 моль  $\text{HNO}_3$  на 0,1 моль нитруемого соединения) было обнаружено, что скорость нитрования остается неизменной, пока все нитруемое соединение не прореагирует. Следовательно, реакция имеет нулевой порядок:  $\frac{d[A_rH]}{d\tau} = K_0$ .

Величина константы скорости нитрования в этих условиях одинакова и не зависит от концентрации нитруемого соединения.

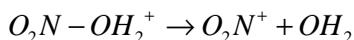
При нитровании в инертном растворе (уксусной кислоте или нитрометане) порядок реакции определяется природой нитруемого соединения. Нитрование достаточно реакционноспособных к электрофильному замещению ароматических соединений протекает практически с одинаковой скоростью и по нулевому порядку, а

малореакционноспособных к таким замещениям – по первому порядку:

$$\frac{d[A, H]}{d\tau} = K_1[A, H]$$

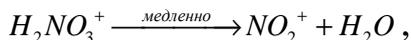
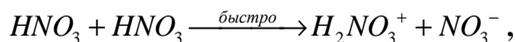
Нитрование ароматических соединений азотной кислотой, особенно в органических растворителях, ускоряется добавлением серной кислоты и замедляется диссоциирующими нитратами металлов и водой.

По Ингольду, скорость нитрования зависит от предварительного процесса, на который влияет растворитель. Этим процессом он считает образование катиона нитрония путем разрыва связи в нитрацидий – ионе Ганча:

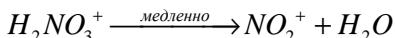
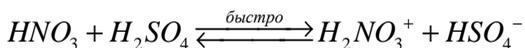


Предположение об образовании  $NO_2^+$  из  $H_2NO_3^+$  основывается на факте увеличения скорости нитрования при добавлении более сильных кислот ( $H_2SO_4$ ), способствующих превращению  $HNO_3$  в  $H_2NO_3^+$ .

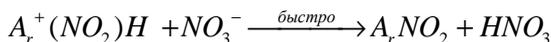
Таким образом, протон, присоединяющийся к молекуле азотной кислоты, поставляется либо самой азотной кислотой



либо более сильной кислотой ( $H_2SO_4$ ):



Вторым процессом при нитровании по Ингольду является процесс взаимодействия нитроний-катиона  $NO_2^+$  с нитруемым ароматическим соединением.



Если нитруемое соединение малореакционноспособно, то общую скорость реакции задает скорость именно этого процесса и порядок становится первым по ароматическому соединению, при этом константа скорости первого порядка зависит от природы нитруемого соединения. Если же нитруемое соединение является высокорекционноспособным, то оно взаимодействует с катионом нитрония быстрее, чем происходит распад  $H_2NO_3^+$ , поэтому константа скорости реакции в этом случае не зависит от природы нитруемого соединения, а порядок реакции является нулевым. При нитровании малореакционноспособного соединения смесью азотной и серной кислот, в которой азотная

кислота полностью превращена в нитроний-ион, скорость реакции оказывается пропорциональной также и концентрации иона  $NO_2^+$  (которая в данном случае равна концентрации азотной кислоты). Реакция имеет второй порядок:

$$\frac{d[A_rH]}{d\tau} = K_2[A_rH] \cdot [NO_2^+]$$

Однако следует отметить, что процесс нитрования ароматических соединений в производстве, как правило, проводится в гетерогенных условиях при наличии двух слоев - органического и кислотного. Реагирующие компоненты могут распределяться между обеими фазами и скорость протекания реакций в каждой будет определяться концентрацией этих компонентов. Кроме того, в гетерогенных условиях реакция начинается и в некоторой части протекает на поверхности раздела фаз. Скорость превращения в этих условиях зависит от скорости переноса реагирующих веществ из различных фаз в зону реакции, скорости химической реакции и быстроты удаления продуктов реакции из реакционной зоны, причем скорость превращения определяется скоростью наиболее медленно текущей стадии процесса.

Для медленных реакций процесс не успевает пройти на поверхности раздела, и зона реакции распространяется на весь объем той фазы, в которую переходят реагирующие компоненты.

Реакция идет в кинетической области. Перемешивание в данном случае будет лишь способствовать насыщению фазы реагентами.

Легконитруемые вещества взаимодействуют на поверхности раздела. На скорость их взаимодействия существенное влияние оказывает величина этой поверхности, определяемая часто интенсивностью перемешивания. Реакция идет в диффузионной области. Повышением интенсивности перемешивания процесс можно перевести из диффузионной области в кинетическую, и тогда общая скорость процесса будет равна скорости химического взаимодействия.

Труднонитруемые вещества реагируют главным образом в кислотном слое. В органическом слое скорость реакции весьма мала, так как в этот слой переходит в основном азотная кислота, которая при отсутствии серной кислоты обладает меньшей нитрующей способностью.

Скорость нитрования в кислотном слое с учетом доли растворенного в нем реагента  $A_rH$  будет равна:

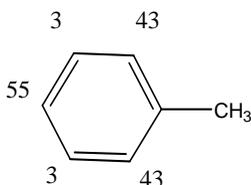
$$\frac{d[A_rNO_2]}{d\tau} = K \frac{V_M R_p}{V_0 + V_M \cdot R_p} \cdot [A_rH][NO_2^+],$$

где  $K$ -константа скорости;  $R_p$ - коэффициент распределения реагента  $A_rH$ ;  $V_0$  и  $V_M$  – объемы органического и кислотного слоев.

Большое влияние на скорость реакции нитрования, а также на изомерный состав получаемых при этом нитросоединений оказывает наличие заместителей в бензольном кольце. Нитрование ароматического ядра протекает тем легче, чем выше электронная плотность ароматической системы. Последняя повышается при наличии заместителей, которые увеличивают на нем электронную плотность индукционным эффектом, эффектом сопряжения и эффектом гиперконъюгации. Такие заместители, как известно, называются заместителями первого рода. Они не только способствуют повышению скорости нитрования по сравнению с незамещенным бензолом, но и направляют новую замещающую группу преимущественно в орто- и пара-положения. К таким заместителям относятся, в частности, алкилы и галогены. Электроноакценторные заместители, уменьшающие электронную плотность ароматического ядра, способствуют снижению скорости нитрования по сравнению с незамещенным бензолом и направляют новую замещающую группу преимущественно в мета-положение. К таким заместителям второго рода относится, в частности, нитрогруппа.

В молекуле толуола в ароматическом ядре имеется электронодонорная метильная группа, которая увеличивает электронную плотность бензола. В результате скорость нитрования толуола по сравнению с бензолом становится

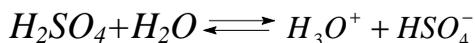
значительно выше и замещение происходит преимущественно в орто- и пара- положения. Так, на основании опытов по конкурирующему нитрованию Ингольд с сотрудниками, приняв скорость замещения одного атома водорода в бензоле за единицу, получили следующие относительные скорости замещения у отдельных атомов углерода толуола (величины их поставлены у соответствующих положений бензольного ядра):



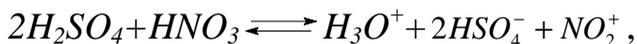
Эти цифры указывают на увеличение скорости нитрования во всех положениях ядра толуола, особенно резко выраженное в орто- и пара-положениях к метильной группе.

## 2. Смеси азотной кислоты с серной и уксусной кислотами и уксусным ангидридом

Для приготовления взрывчатых веществ из ароматических соединений широко применяются тройные серно-азотные кислотные смеси. При этом серная кислота взаимодействует с водой с образованием гидроксоний-катиона и аниона бисульфата



а с азотной кислотой еще с дополнительным образованием иона нитрония



В последней реакции серная кислота, как более сильная, выступает в качестве кислоты, а азотная кислота – в качестве основания. Следует отметить, что в этих смесях нитроний – ион присутствует в большей концентрации, чем в чистой азотной кислоте.

В производстве взрывчатых веществ в качестве нитрующей смеси применяют также смесь азотной кислоты с уксусной кислотой или уксусным ангидридом.

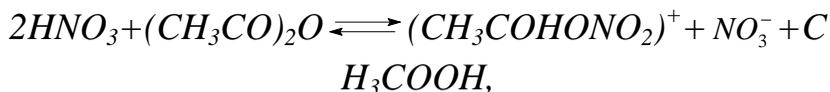
Уксусная кислота, являясь средой для нитрования, подобно серной, вступает с азотной кислотой во взаимодействие с образованием малоустойчивого соединения  $(CH_3COOH_2)^+NO_3^-$ .

Исследования кинетики нитрования толуола, бензола и его гомологов привело к выводу, что нитрующим агентом и в данном случае является катион нитрония  $NO_2^+$ .

В смеси с уксусным ангидридом азотная кислота вступает во взаимодействие с ним, образуя ацетилнитрат и уксусную кислоту:



Нитрующим агентом в этой смеси может служить протонированная форма ацетилнитрата, образующаяся по схеме:

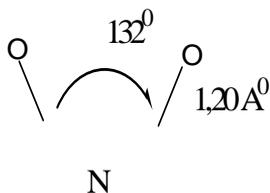


причем образование ее является лимитирующей стадией реакции нитрования.

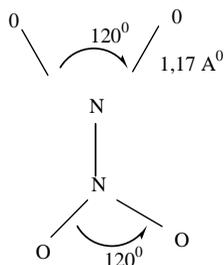
### 3. Тетраоксид азота

Четырехокись азота является крупнотоннажным, легкодоступным и дешевым продуктом. Его мономер - диоксид азота – служит промежуточным продуктом в производстве азотной кислоты. Этими обстоятельствами и объясняется целесообразность использования окислов азота для нитрования различных органических соединений, в том числе и ароматического характера.

Двуокись азота в газообразном состоянии находится в форме мономера  $\text{NO}_2$ , в жидком виде – в форме димера  $\text{N}_2\text{O}_4$ . В паровой фазе  $\text{NO}_2$  представляет собой стереоструктуру А, а жидкий  $\text{N}_2\text{O}_4$  - стереоструктуру Б.

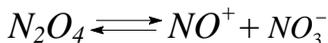


А

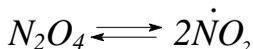


Б

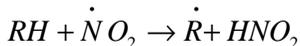
Распад тетраоксида азота может протекать с образованием иона нитрозония



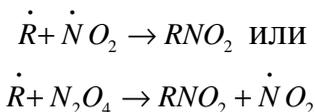
или гомолитически на радикалы:



В процессе нитрования радикалоподобный характер мономерной двуокиси азота приводит к возникновению свободных радикалов и у нитруемого соединения:



Далее взаимодействие радикала с диоксидом азота приводит к образованию нитросоединений:

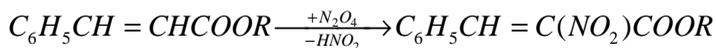


Толуол нитруется в различных направлениях в зависимости от действия на него мономерной или димерной формы диоксида азота. Реакция толуола с тетраоксидом азота приводит к образованию смеси изомерных нитротолуолов. При сильном разведении двуокиси азота толуолом резко

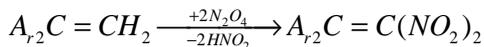
понижается выход нитротолуола при одновременном возрастании количества продуктов нитрования в боковой цепи. Насыщение смеси хлором или кислородом сильно ускоряет процесс.

Бензол с двуокисью азота на холоду не реагирует, при нагревании же реакция идет частично в направлении получения моно-, ди- и тринитробензолов, а частично – в сторону окисления и сопровождается образованием тринитрофенола, угольной и щавелевой кислот.

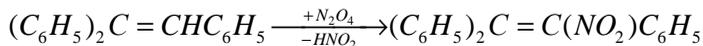
Тетрафенил- и трифенилнитроэтилены и их производные, содержащие заместители в ароматических ядрах, легко нитруются жидкой четырехокисью азота в п – положения каждого бензольного кольца. В отличие от них фенилалкены, содержащие атомы водорода при этиленовой связи, с четырехокисью азота образуют нитро- и гем-динитроэтилены, при этом нитрование в бензольные кольца не происходит. Так, смешение эфиров коричной кислоты с жидкой  $N_2O_4$  приводит к получению соответствующих эфиров 1- нитро- 2- фенилакриловой кислоты:



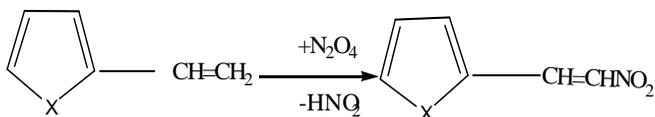
Конечными продуктами нитрования 1,1-диарилэтиленов являются 1,1-диарил-2,2-динитроэтилены:



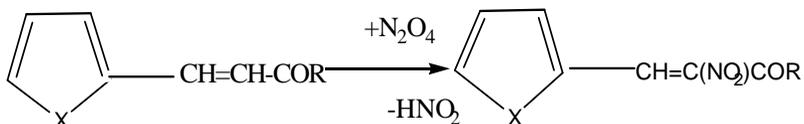
Трифенилэтилен с  $N_2O_4$  гладко переходит в 1,1,2-трифенил-2-нитроэтилен:



Такое направление реакции с жидкой  $N_2O_4$  характерно и для других «квазиароматических» соединений, в частности для фурил- и тиенилакенов. Например, при взаимодействии фурил- и тиенилэтиленов с  $N_2O_4$  получаются 1-(2-фурил)- и 1-(2-тиенил)-2-нитроэтилены:



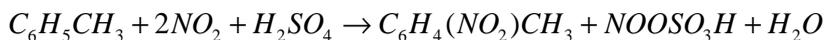
Продуктами нитрования 1-(2-фурил)- и 1-(2-тиенил)пропен-3-онов являются соответствующие 1-(2-фурил)- и 1-(2-тиенил)-2-нитропропен-3-оны:



где  $X=O$  или  $S$ ;  $R=AlK, Ar$ .

Из ароматических соединений наиболее легко реагируют с диоксидом азота фенолы и амины,

давая преимущественно моонитропроизводные. В качестве активатора при нитровании окислами азота можно применять серную кислоту или фторид бора. Введением серной кислоты в смесь углеводорода и окислов азота достигается полное поглощение последних. На нитрование, однако, используется только 50 % окислов азота, другая половина реагирует с  $H_2SO_4$ , образуя нитрозилсерную кислоту:



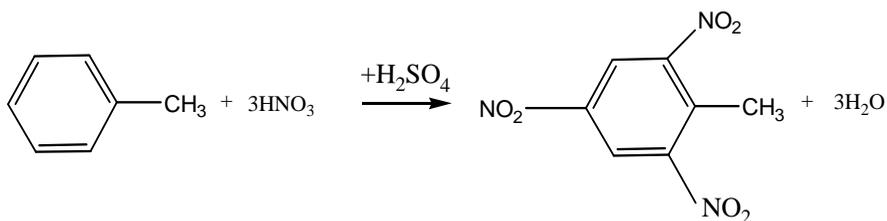
Целесообразность применения этой реакции зависит от успешного решения вопроса регенерирования 50 % двуокиси азота, которые связаны в нитрозилсерную кислоту.

## Лекция 2

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛУЧЕНИЯ 2,4,6-ТРИНИТРОТОЛУОЛА НИТРОВАНИЕМ ТОЛУОЛА СЕРНО-АЗОТНОЙ КИСЛОТНОЙ СМЕСЬЮ

Тротил является одним из наиболее широко применяемых взрывчатых веществ (ВВ). Состоит в основном из симметричного (2,4,6-) или  $\alpha$ -изомера тринитротолуола (ТНТ)-

кристаллического вещества желтого цвета. Представляет собой продукт нитрования толуола:



Эмпирическая формула  $C_7H_5N_3O_6$ ; относительная молекулярная масса – 227. Как вещество нейтральное, тротил не реагирует с металлами (медью, оловом, железом, сталью, цинком, никелем, латунью, бронзой, алюминием), не взаимодействует с эмалями и лаками. Влажность не оказывает влияния на стабильность тротила, он может длительное время храниться в морской воде. Концентрированная серная кислота при температуре до  $100^\circ C$  практически не взаимодействует с тротилом, повышение температуры до  $150^\circ C$  приводит к небольшому газовыделению. Концентрированная азотная кислота заметно окисляет тротил до тринитробензойной кислоты уже при температуре  $100-110^\circ C$ . В смесях серной и азотной кислот тротил также окисляется до тринитробензойной кислоты.

Тротил взаимодействует с водными и спиртовыми растворами щелочей, образуя металлические производные темно-коричневого цвета, которые нестойки и весьма чувствительны к

механическим воздействиям. Аммиак и амины действуют на тротил аналогично. Тротил совместим с нитратами, хлоратом калия, черным порохом.

Впервые он был получен в 1863 году Вильбрандом, но уже в первую мировую войну стал основным ВВ для снаряжения боеприпасов. Главное преимущество тротила в сравнении с другими ВВ состоит в том, что, являясь довольно сильным бризантным взрывчатым веществом, он обладает сравнительно малой чувствительностью к механическим воздействиям, что позволяет применять его для снаряжения всех видов боеприпасов. Кроме того, для производства тротила имеется практически неограниченная сырьевая база – нефтяной и каменноугольный толуол и синтетические азотная и серная кислоты. Высокая химическая стойкость ТНТ позволяет сохранять взрывчатые свойства его даже при длительном хранении. Низкая температура плавления предопределяет снаряжение боеприпасов простым в исполнении методом заливки, а также оформление технологии его производства в жидкой среде. Благодаря ограниченной реакционной способности тротила в обычных условиях на основе его можно приготавливать различные взрывчатые составы, например смеси и сплавы с гексогеном, октогеном, тэном, а также различные промышленные взрывчатые вещества, потребление которых достигает сотен тысяч тонн в год. В чистом виде

тротил используют для снаряжения артиллерийских снарядов и авиабомб, а также для изготовления подрывных средств и промежуточных детонаторов. Основные взрывчатые характеристики его имеют следующие значения: теплота взрыва – 4241 кДж/кг, температура взрыва - 3100°С, объем газообразных продуктов взрыва – 730л/кг, скорость детонации (при  $\rho=1,62$  г/см<sup>3</sup>) – 7000 м/с, бризантность по Гессу – 16 мм, по Касту – 3,9 мм, расширение в бомбе Трауця – 285 мл, температура вспышки - 290°С, чувствительность к удару ( при P=10 кгс, h=25 см) – 4-8% взрывов, температура вспышки 290-300°С.

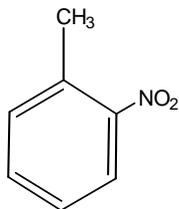
В большинстве стран мира тротил производят нитрованием толуола серно-азотной кислотной смесью.

Процесс получения тротила складывается из следующих стадий: приготовление кислотной смеси и слабой HNO<sub>3</sub>; нитрование толуола до тротила; водная промывка тротила; очистка тротила от примесей; сушка; чешуирование или грануляция продукта. В свою очередь, стадия нитрования делится на три фазы: нитрование толуола до мононитротолуола (МНТ), нитрование МНТ до динитротолуола (ДНТ) и нитрование ДНТ до ТНТ.

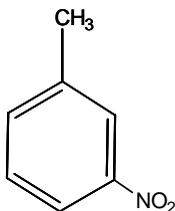
*Первая фаза стадии нитрования.* Толуол легко переходит в МНТ при действии на него 50%-ной азотной кислоты в среде отработанной кислотной смеси (ОКС) со второй фазы нитрования:



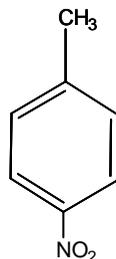
В результате этой реакции образуется смесь трех изомеров МНТ – орто-, мета- и пара-:



о-МНТ



м-МНТ



п-МНТ

Технический продукт представляет собой изомерную смесь МНТ с преимущественным содержанием орто- и пара- изомеров. Образование мета – изомера нежелательно, так как при его дальнейшем нитровании получают несимметричные ТНТ, ухудшающие физические и взрывчатые свойства тротила.

Изомерный состав МНТ зависит от температуры нитрования и массовой доли серной кислоты. Так, при 30°С образуется 59,2 % о-МНТ; 4,7 % м-МНТ и 36,1 % п-изомера. Повышение массовой доли серной кислоты на 10 % уменьшает массовую долю мета-изомера на 1,5 %.

Технический МНТ содержит также 10-30 % динитротолуола, в основном, поступающего с отработанной кислотой II фазы нитрования.

МНТ – не взрывчатое вещество. Он не способен к детонации, но является горючим веществом. Температура вспышки его равна  $90^{\circ}\text{C}$ , а температура воспламенения  $-103^{\circ}\text{C}$ .

Образующаяся смесь МНТ – это жидкость с началом вымораживания пара – изомера около  $0^{\circ}\text{C}$ , практически нерастворимая в воде. Хорошо растворяется в органических растворителях. Растворимость в серной кислоте резко повышается с увеличением ее концентрации. Так, при увеличении концентрации серной кислоты от 75 до 90% растворимость МНТ повышается от 0,8 до 33,9% масс. Плотность МНТ зависит от температуры и составляет при  $20,40$  и  $60^{\circ}\text{C}$  соответственно  $1,162$ ;  $1,143$  и  $1,125$  г/см<sup>3</sup>.

Основные работы по исследованию закономерностей реакции нитрования толуола до мононитротолуолов были направлены на выявление условий наименьшего выхода мета-изомера.

В первую очередь необходимо было определить место протекания реакции нитрования толуола серно-азотными смесями: или в гомогенных условиях в минеральном или органическом слоях или в гетерогенных условиях на поверхности раздела фаз. Для этого были исследованы растворимость толуола, распределение компонентов между слоями, влияние перемешивания и соотношения объемов органического и кислотного слоев на скорость реакции.

Растворимость толуола в серной кислоте различной концентрации при  $55^{\circ}\text{C}$  показана на рис. 1, из которого видно, что до концентрации кислоты, равной 80%, растворимость толуола очень низка. Однако, нитрование толуола обычно ведется кислотной смесью, содержащей более 20% воды, что обуславливает, следовательно, отсутствие заметной реакции в минеральном слое.

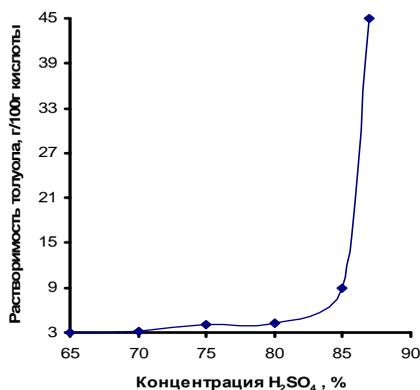


Рис.1. Растворимость толуола в серной кислоте различной концентрации при  $55^{\circ}\text{C}$

Коэффициент распределения азотной кислоты между толуольным и сернокислотным слоями мал, например, при  $5^{\circ}\text{C}$  и концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  70% , он равен 0,066. Это указывает на то, что азотная кислота при нитровании толуола лишь в незначительной степени переходит в органический слой, поэтому доля протекающей там реакции практически сводится к нулю.

Определение скорости нитрования толуола серно-азотными смесями показало, что она резко зависит от интенсивности перемешивания и модуля ванны (отношение объема минерального слоя к объему органического). Влияние интенсивности перемешивания на степень пронитрованности толуола при 30°С и модуле ванны, равной 3, кислотной смесью состава: 64%  $H_2SO_4$ , 11%  $HNO_3$  и 25%  $H_2O$  ( $\Phi=69$ ) – за 30 мин. показано на рис. 2а, а влияние модуля ванны на степень пронитрованности толуола смесью из 55%  $H_2SO_4$ , 20%  $HNO_3$  и 25%  $H_2O$  – за 50 мин. показано на рис. 2б.

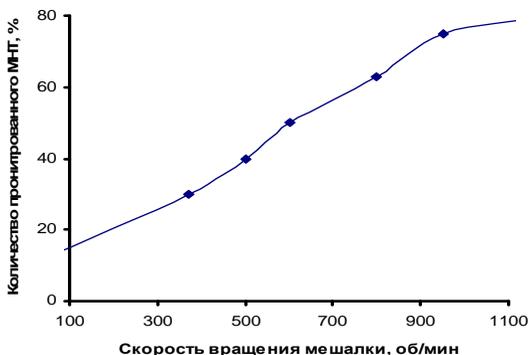


Рис.2а

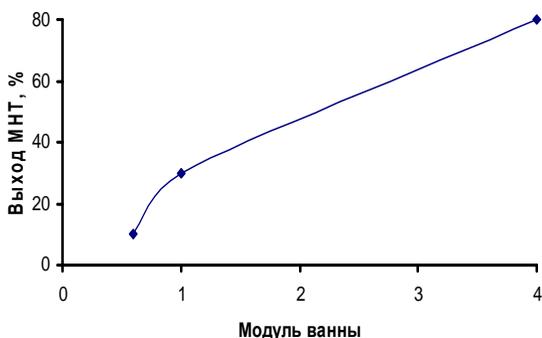


Рис.2б

Рис.2. Влияние интенсивности перемешивания (а) и модуля ванны (б) на степень нитрования толуола.

Из рисунков видно, что, чем выше интенсивность перемешивания и больше объемная доля неорганического слоя, тем выше скорость реакции нитрования толуола.

Низкая растворимость толуола в серной кислоте умеренных концентраций, отсутствие перехода азотной кислоты в органический слой, а также резкая зависимость скорости реакции нитрования толуола от интенсивности перемешивания и объемной доли минерального слоя позволяют считать, что нитрование толуола протекает в гетерогенных условиях на поверхности раздела слоев. Скорость реакции в этом случае будет определяться концентрацией реагирующих компонентов на этой поверхности, которая, в свою очередь, определяется скоростью диффузии реагирующих компонентов из глубины слоя к

поверхности раздела фаз и скоростью отхода от нее продуктов реакции.

Скорость нитрования в гетерогенных условиях сравнительно мало зависит от температуры. Однако, как уже указывалось выше, с понижением температуры снижается выход м-нитротолуола. Например, уменьшение температуры от 80 до 0°С (при  $\Phi=72,5$ ) приводит к снижению содержания мета-изомера в смеси МНТ от 4,9 до 3,1%. Следовательно, целесообразно проведение нитрования толуола при низкой температуре. Это будет способствовать снижению выхода м-нитротолуола и сравнительно мало повлияет на скорость нитрования.

На изомерный состав МНТ значительное влияние оказывает фактор нитрующей активности кислотной смеси ( $\Phi$ ). Так, повышение его с 68 до 82% (при 55°С) снижает выход м-МНТ в 2,4 раза.

*Вторая фаза стадии нитрования.* Изомерные МНТ переходят в ДНТ при действии на них концентрированной азотной кислоты в среде отработанных кислот с третьей фазы:

Установлено, что орто- и пара- изомеры нитротолуола практически нацело нитруются до 2,4 – и 2,6 – динитротолуолов (содержание 2,3 и 3,4 – динитротолуолов в продуктах реакции составляет 0,4 и 0,2% соответственно). 3,5 – и 3,6 – ДНТ образуются из мета-МНТ.

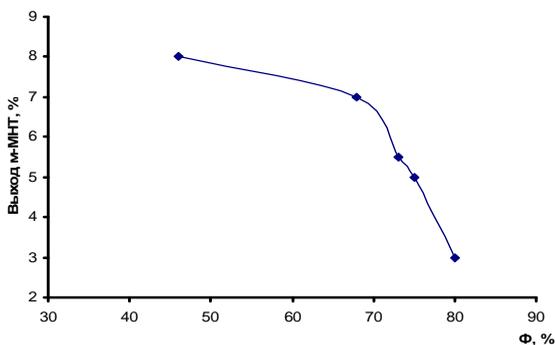
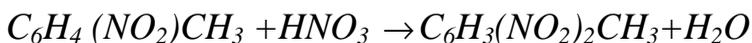


Рис.3. Влияние фактора нитрующей активности (Ф) на выход м-нитротолуола



Технический динитротолуол представляет собой кристаллическое вещество желтого цвета с температурой затвердевания 50-54°С со значительными включениями маслянистых примесей (сплав из изомеров динитротолуола). Плотность его при 71°С равна 1,32 г/см<sup>3</sup>.

Динитротолуол хорошо растворяется в органических растворителях, плохо – в воде.

Растворимость его в серной кислоте возрастает с повышением концентрации последней.

Взрывчатые свойства ДНТ имеют следующие показатели: удельная теплота взрыва – 3,82 МДж/кг; фугасность – 210 мл; бризантность – 2-2,1 мм; чувствительность к удару – 0%; температура вспышки - 350°С. ДНТ является взрывчатым веществом, но сравнительно слабым, и самостоятельно как ВВ не применяется

вследствие плохой восприимчивости к детонации. ДНТ используется как пластификатор в термопластичных взрывчатых составах и нитроглицериновых порохам. Широко применяется в составе промышленных взрывчатых веществ. При хранении технического ДНТ необходимо учитывать, что из него легко выделяется эвтектическая смесь изомеров ДНТ и ТНТ.

На рис. 4,5 показано, что с увеличением температуры и концентрации серной кислоты выход динитротолуола повышается.

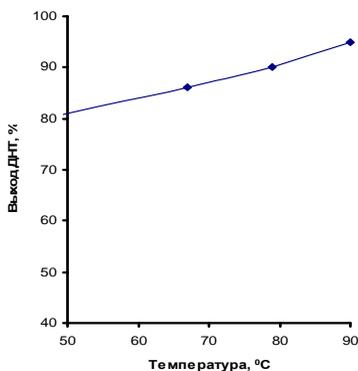


Рис.4. Влияние температуры на выход ДНТ при нитровании p-МНТ

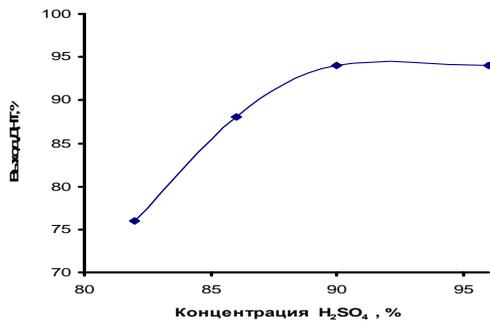


Рис.5. Влияние концентрации  $H_2SO_4$  на выход ДНТ при нитровании п-МНТ

Скорость нитрования МНТ увеличивается с повышением фактора нитрующей активности (рис.6), температуры (рис.7) и интенсивности перемешивания (рис.8).

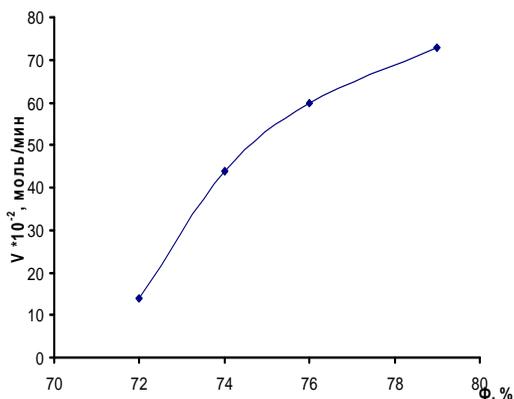


Рис.6. Влияние фактора нитрующей активности  $\Phi$

на скорость нитрования п-нитротолуола при 70 °С

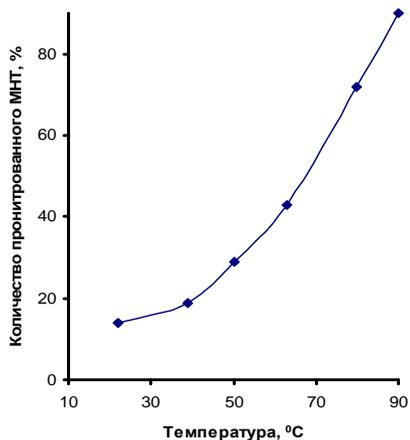


Рис. 7. Влияние температуры на скорость нитрования п-нитротолуола

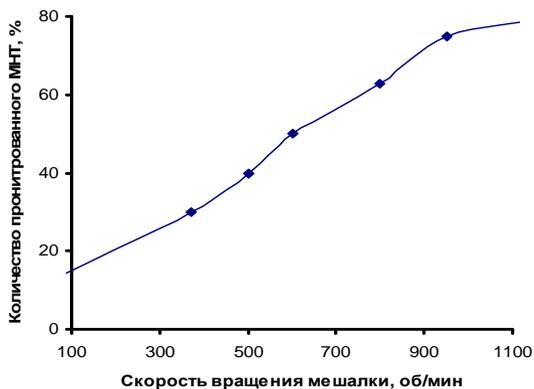
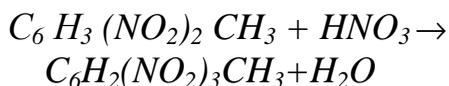


Рис. 8. Влияние интенсивности перемешивания на скорость нитрования п-нитротолуола

Данные этих опытов свидетельствуют о том, что нитрование МНТ в значительной степени протекает на поверхности раздела слоев. Наряду с этим идет нитрование и в минеральном слое, где

концентрация МНТ в условиях процесса достаточно высокая.

*Третья фаза стадии нитрования.* На этой фазе наблюдается переход ДНТ в ТНТ:



Нитрование технического динитротолуола, состоящего из шести изомеров, приводит к получению технического тринитротолуола, состоящего также из шести изомеров. Кроме того, он нередко содержит некоторое количество динитротолуолов. Основной изомер – 2, 4, 6 – тринитротолуол ( $\alpha$ -изомер) содержится в количестве более 95%.

Все изомеры тринитротолуола – белые кристаллические вещества, желтеющие на свету. Температура затвердевания  $\alpha$ -изомера составляет 80,85 °С. Плотность кристаллического 2,4,6-тринитротолуола равна 1,663 г/см<sup>3</sup>, расплавленного – 1,467 г/см<sup>3</sup> (при 82 °С).

Растворимость  $\alpha$ -тринитротолуола в воде низкая (0,15% при 100 °С), что является благоприятным свойством, обеспечивающим водную промывку его от кислот. Однако даже такая низкая растворимость влечет за собой потери продукта и загрязнение воды, которую нельзя спускать в водоемы. Поэтому воду предварительно подвергают охлаждению и

отстаиванию для выделения основной массы растворенного вещества.

В органических растворителях  $\alpha$ -тринитротолуол растворяется достаточно хорошо; лучшими растворителями его являются ацетон, толуол, хлороформ, пиридин. Для кристаллизации наиболее благоприятны этиловый спирт и четыреххлористый углерод.

ТНТ довольно хорошо растворяется в серной кислоте, поэтому при отделении тротила от отработанной кислоты путем сепарации часть его остается в растворе.

Растворимость ТНТ в азотной кислоте, даже разбавленной, очень высока. Это свойство используется при очистке технического тротила перекристаллизацией его из азотной кислоты.

Промытый тротил-сырец имеет следующий состав, в %:  $\alpha$ -ТНТ- 93,5-95,0; несимметричные изомеры ТНТ – 4,0-4,5; недонитрованный ДНТ – 0,2-1,0; продукты окисления боковой цепи ТНТ – 0,4-0,6; тетранитрометан – 0,2-0,4; продукты нитрования примесей толуола (динитробензол, тринитроксил) – 0,1-0,2; минеральные кислоты – 0,1-0,2.

При сульфитной очистке и водной промывке из тротила – сырца полностью удаляются примеси минеральных кислот, продуктов окисления и тетранитрометана. Несимметричные изомеры удаляются почти полностью на стадии сульфитной очистки.

Нитрование динитротолуола – наиболее медленная стадия процесса получения тротила вследствие резкого торможения скорости вступления третьей нитрогруппы двумя нитрогруппами, уже имеющимися в бензольном ядре. Концентрированная азотная кислота взаимодействует с ДНТ с незначительной скоростью. Повышение температуры мало изменяет эту скорость, а лишь способствует развитию сильных окислительных процессов. Серно-азотные кислотные смеси, особенно концентрированные, нитруют динитротолуол с большей скоростью, чем чистая азотная кислота, что используется на третьей фазе стадии нитрования в производстве тротила.

Реакция нитрования ДНТ протекает только частично на поверхности раздела фаз, о чем свидетельствует малая зависимость ее скорости от интенсивности перемешивания. Основная часть реакции протекает в минеральном слое, а перемешивание необходимо для облегчения диффузии реагирующих компонентов в зону реакции. Скорость нитрования в органическом слое значительно ниже скорости нитрования в минеральном слое, так как в органическом слое находится только азотная кислота (серная кислота в этот слой практически не переходит). Поэтому при сравнительно малых объемах органического слоя можно считать, что нитрование динитротолуола идет только в минеральном слое, причем скорость его зависит от растворимости

динитротолуола в кислоте. С повышением концентрации кислоты увеличивается растворимость в ней динитротолуола и значительно облегчается его нитрование.

Присутствие органического слоя отрицательно влияет на течение процесса нитрования. Органический слой обладает высокой растворяющей способностью по отношению к нитрующему агенту – азотной кислоте, что в значительной степени снижает концентрацию азотной кислоты в минеральном слое и, следовательно, скорость нитрования.

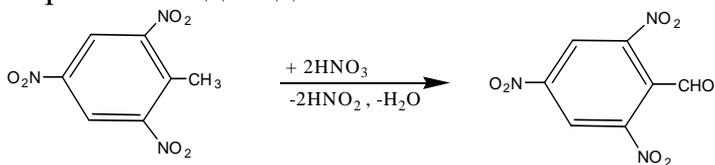
Вторичная реакция – окисление – протекает в органическом и минеральном слоях. При этом, по-видимому, окисление в органическом слое из-за присутствия в нем азотной кислоты и окислов азота без серной кислоты идет в большей степени, чем в минеральном. Окислительное действие азотной кислоты в минеральном слое снижается из-за присутствия серной кислоты.

Таким образом, наиболее благоприятные условия гетерогенного нитрования динитротолуола наблюдаются в начале процесса, когда органический слой состоит из чистого динитротолуола; скорость процесса при этом максимальная. Наименее благоприятные условия нитрования – в конце процесса, когда действующая масса динитротолуола в минеральном слое мала из-за накопления плава ДНТ-ТНТ. Чтобы увеличить скорость нитрования в конце процесса, необходимо его вести при более

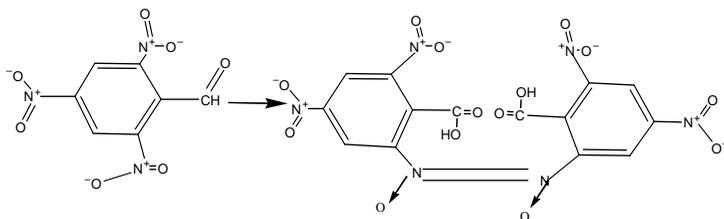
высокой температуре или применять концентрированную кислотную смесь. В начале процесса, благодаря значительной концентрации динитротолуола, можно применять слабые кислотные смеси и осуществлять нитрование при более низкой температуре. Отсюда следует, что в этом процессе целесообразен противоток между нитруемым соединением и нитрующей кислотной смесью.

Процесс нитрации ДНТ до тротила сопровождается значительными окислительными процессами. Одним из самых нежелательных продуктов окисления является так называемое «белое вещество». Оно образуется следующим образом:

- сначала тротил окисляется азотной кислотой в тринитробензальдегид

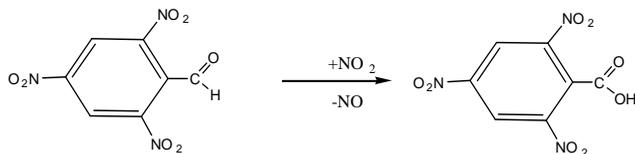


- затем протекает окисление альдегидной группы до карбоксильной за счет нитрогруппы в молекуле тротила и образуется димер динитронитрозобензойной кислоты — «белое вещество»



«Белое вещество» представляет собой аморфный порошок белого цвета, является хорошим эмульгатором и поступает в отстойное хозяйство I стадии нитрации. В результате происходит нарушение сепарации в сепараторах II фазы и в отстойных баках I фазы нитрации. Кроме того, это вещество представляет собой хотя и слабое, но взрывчатое вещество, более чувствительное, чем тротил. Поэтому его накопление нежелательно и с этой точки зрения.

Условием, предупреждающим получение «белого вещества», является наличие в отработанной кислоте последних трех аппаратов III фазы нитрации окислов азота в количестве, не менее 0,5%. Тогда промежуточный тринитробензальдегид окисляется окислами азота до тринитробензойной кислоты, которая растворяется в отработанной кислоте и выводится из системы:



## Лекции 3-5

# ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И ОБОРУДОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТРОТИЛА

Как уже указывалось, технологический процесс получения тротила включает стадии приготовления кислотной смеси и слабой азотной кислоты; приготовление растворов сульфита натрия и кальцинированной соды; нитрование толуола до тринитротолуола; кислую промывку тринитротолуола; очистку тротила-сырца сульфитом натрия; промывку очищенного тротила; сушку и чешуирование тротила; сушку и грануляцию тротила; утилизацию и уничтожение отходов.

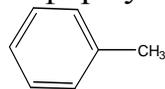
### **1. Характеристика сырья и приготовление исходных продуктов**

В качестве сырья для получения тротила используются толуол, концентрированная азотная кислота или меланж, серная кислота, слабая азотная кислота, сульфит натрия и кальцинированная сода.

*Толуол.* Можно применять нефтяной или каменноугольный толуол. Примесями в нефтяном толуоле являются бензол, бензины и непредельные соединения, а в каменноугольном толуоле еще дополнительно содержатся ксилол и этилбензол.

Толуол представляет собой бесцветную прозрачную легковоспламеняющуюся жидкость с

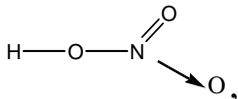
ароматическим запахом. Эмпирическая формула



$C_7H_8$ , структурная формула, относительная молекулярная масса 92,14, растворимость в воде при температуре  $16^\circ C$  составляет 0,06 %, плотность при температуре  $20^\circ C$  равна  $0,867 \text{ г/см}^3$ , температура кристаллизации – минус  $95^\circ C$ , удельная теплота испарения при  $25^\circ C$  - 412,61 кДж/кг.

Толуол – хороший растворитель органических веществ, легко смешивается с другими растворителями (спиртом, эфиром). При действии нитрующих смесей образует нитросоединения, при действии окислителей боковая цепь окисляется в карбоксильную группу.

*Азотная кислота.* В чистом виде представляет собой жидкость с желтоватым оттенком с плотностью при  $20^\circ C$ , равной  $1,513 \text{ г/см}^3$ . Температура кипения составляет  $86^\circ C$ , температура кристаллизации – минус  $41^\circ C$ . На свету и при нагревании разлагается с выделением окислов азота и кислорода, при этом кислота окрашивается в желтоватый цвет. С водой смешивается во всех отношениях. Эмпирическая формула азотной кислоты  $HNO_3$ , структурная



формула, относительная молекулярная масса равна 63, удельная теплоемкость  $1,926 \text{ кДж/кг} \cdot K$ .

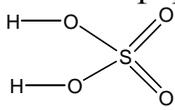
Азотная кислота является сильной кислотой и сильным окислителем. Солома, опилки, одежда, битум и другие органические материалы, облитые кислотой, воспламеняются. Азотная кислота взаимодействует с органическими соединениями как нитрующий или окисляющий агент. Тип реакции зависит от природы нитруемого соединения и концентрации азотной кислоты. Концентрированная азотная кислота проявляет нитрующее действие и при низкой температуре.

Она обладает высокой реакционной способностью также по отношению к неорганическим веществам. Так, она растворяет почти все металлы.

Стойким к концентрированной азотной кислоте (более 80%) является алюминий. Высокая температура увеличивает растворяющее действие азотной кислоты на алюминий. Существует большое число сплавов, стойких к азотной кислоте. В основном это хромоникелевые стали различных марок. Стойкими к слабой азотной кислоте являются также хромоникелевые стали.

*Меланж.* Представляет собой смесь азотной и серной кислот. Он обладает всеми свойствами крепкой азотной кислоты. Серную кислоту добавляют в азотную с целью предохранения стальной аппаратуры от коррозии. Меланж дымит на воздухе, выделяя оксиды азота, которые образуют с влагой воздуха туман. Температура замерзания меланжа составляет минус 41 °С.

*Серная кислота.* Это тяжелая маслянистая жидкость, в чистом виде – бесцветная, техническая кислота окрашена в темный цвет. Эмпирическая формула  $H_2SO_4$ , структурная



формула  $H_2SO_4$ , относительная молекулярная масса – 98. Регенерированная серная кислота – это водный раствор серной кислоты, полученный в результате концентрирования денитрированной отработанной кислоты.

Моногидрат (100%-ая серная кислота) при  $15^\circ\text{C}$  имеет плотность  $1,8356 \text{ г/см}^3$ . При добавлении воды до концентрации кислоты 97,25 % ее плотность повышается и составляет  $1,8415 \text{ г/см}^3$ , дальнейшее увеличение количества воды вызывает снижение плотности. Моногидрат начинает кипеть при  $290^\circ\text{C}$ , разлагаясь при этом на  $H_2O$  и  $SO_3$ . Последний улетучивается, а вода накапливается в остатке серной кислоты и при  $338^\circ\text{C}$  образуется азеотропная смесь состава 98 %  $H_2SO_4$  и 2 %  $H_2O$ .

Действие серной кислоты на металлы различно в зависимости от концентрации. Слабая серная кислота очень легко разъедает железо, но не действует на свинец, и, наоборот, концентрированная  $H_2SO_4$  легко разъедает свинец, но не действует на железо. Прекращение процесса растворения металла в кислоте обусловлено образованием на поверхности металла защитной пленки нерастворимой в кислоте соли-  $FeSO_4$  или  $PbSO_4$ .

Практически в железных емкостях можно хранить серную кислоту с содержанием воды не более 25 %. Стойкими по отношению к серной кислоте любых концентраций являются хромистый чугун и термосилид. Кислотоупорные хромоникелевые стали стойки к серной кислоте лишь при наличии в ней азотной кислоты. В отсутствие  $\text{HNO}_3$  стойкость их не превышает стойкости обыкновенной стали.

Промышленностью выпускаются в основном 75 %-ная, 92 %-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и олеум с 20 %  $\text{SO}_3$ . Олеум – это раствор серного ангидрида в моногидрате серной кислоты. Поэтому его состав выражают в процентах ангидрида. Плотность олеума по мере увеличения содержания  $\text{SO}_3$  до 30 % увеличивается, а далее падает.

Серная кислота в водном растворе проявляет все свойства, характерные для кислот. Она реагирует с металлами, оксидами, гидроксидами металлов и солями, образуя сульфаты. При определенных условиях от нее может отделяться кислород, благодаря этому концентрированная серная кислота является энергичным окислителем.

С органическими веществами, такими как сахар, крахмал, дерево, вата, ткань, концентрированная серная кислота реагирует с обугливанием, отщепляя от них воду.

Разбавление концентрированной серной кислоты водой сопровождается выделением большого количества теплоты. Это объясняется образованием гидратов.

*Сульфит натрия.* Применяется в виде водного раствора, который готовится или растворением кристаллического сульфита натрия, или непосредственно из отходящих газов сернокислотного производства при поглощении их раствором соды, или нейтрализацией бисульфита кальцинированной содой. Может применяться смешанный раствор сульфита натрия и соды.

Эмпирическая формула  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , относительная молекулярная масса – 126.

При хранении в водном растворе сульфит постепенно окисляется в сульфат натрия. При действии кислот выделяется диоксид серы. Раствор сульфита натрия концентрации 14-20 % при 20°С имеет плотность, равную 1,13-1,20 г/см<sup>3</sup>, рН среды 8,9-9,5 и массовую долю бисульфита натрия не более 0,3 %.

*Кальцинированная сода.* В производстве тротила сода применяется в виде 10-15 %-ного водного раствора. Готовится растворением порошка соды в воде. Его водный раствор вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию. Величина рН 1%-ного раствора соды равна 11. Водный раствор соды с массовой долей основного вещества в пределах 10-15 % при 20°С имеет плотность 1,10-1,16 г/см<sup>3</sup> и удельную теплоемкость 3,7-3,8 кДж/кг·К. Растворимость в воде составляет 17,8%. Эмпирическая формула  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , относительная молекулярная масса 105,99.

*Диоксид углерода.* Существует в газообразном и жидком состояниях. Газообразный диоксид

углерода – это инертный газ без цвета и запаха, при температуре 20°С и давлении 101,3 кПа (760 мм.рт.ст.) имеет плотность 1,839 кг/см<sup>3</sup>. Жидкий диоксид углерода - бесцветная жидкость, без запаха. В виде жидкости диоксид углерода может существовать при давлениях от  $73,8 \cdot 10^2$  (критическое давление) до  $5,18 \cdot 10^2$  (тройная точка) кПа ( от 75,3 до 5,28 кгс/см<sup>2</sup> ) и соответствующих температурах (от плюс 31,05 до минус 56,6°С). Эмпирическая формула – CO<sub>2</sub>, молекулярная масса – 44,01. Транспортируется в баллонах и цистернах.

*Приготовление смеси кислот.* Готовят смешением олеума, серной кислоты, азотной кислоты или меланжа в соотношениях, обеспечивающих получение продукта заданного состава.

Обозначим:

S, N- заданные массовые доли серной и азотной кислот в кислотной смеси, %;

S<sub>x</sub>- массовая доля серной кислоты в олеуме, %;

S<sub>y</sub>- массовая доля моногидрата серной кислоты в технической серной кислоте, %;

N<sub>z</sub>- массовая доля крепкой азотной кислоты, %;

x, y, z, P- масса олеума, серной кислоты, крепкой азотной кислоты и заданной кислотной смеси соответственно, т.

Уравнения материального баланса для приготовления кислотной смеси выглядят следующим образом:

- по серной кислоте

$$x S_x + y \cdot S_y = P \cdot S,$$

- по азотной кислоте

$$Z \cdot N_z = P \cdot N$$

- по смеси компонентов

$$x + y + z = P.$$

Решая совместно указанные уравнения, находим

$$z = \frac{N}{N_z} \cdot P; y = P - x - z;$$

$$x = \frac{S \cdot N_z - S_y (N_z - N)}{N_z \cdot (S_x - S_y)} \cdot P;$$

$$y = \frac{N_z \cdot (S_x - S) - S_x N}{N_z \cdot (S_x - S_y)} \cdot P.$$

Если для приготовления смеси кислот используется меланж, то уравнения материального баланса будут иметь вид:

- по серной кислоте

$$x \cdot S_x + y \cdot S_y + M \cdot S_m = P \cdot S,$$

- по азотной кислоте

$$M \cdot N_m = P \cdot N$$

- и по смеси компонентов

$$x + y + M = P,$$

где М- масса меланжа для приготовления кислотной смеси, т;

$S_m$ - массовая доля серной кислоты в меланже, %;

$N_m$ - массовая доля азотной кислоты в меланже, %;

Тогда массы олеума, регенерированной серной кислоты и меланжа можно определить по формулам:

$$M = \frac{N}{N_m} \cdot P; \quad x = P - M - y;$$

$$y = \frac{N_m \cdot (S - S_x) + N(S_x - S_m)}{N_m(S - S_x)} \cdot P$$

Состав кислотной смеси характеризуется массовой долей азотной кислоты и фактором нитрующей активности  $\Phi$ , который вычисляется по формуле:

$$\Phi = S \cdot \frac{140}{140 - N}$$

Смешение кислот производят в смесителях непрерывного действия, снабженных мешалками и змеевиками для охлаждения. Сначала смеситель на 25-30% объема заполняют серной кислотой. Затем включают мешалку и начинают дозировку олеума, серной кислоты и крепкой азотной кислоты через соответствующие дозаторы в заданных соотношениях. Кислотная смесь из смесителя поступает в промежуточную емкость или в хранилище. Температура смешения поддерживается не более 60° С.

По окончании перемешивания кислотной смеси проводится ее анализ на полный состав. В случае

получения некондиционной смеси исправление состава осуществляют добавлением недостающего компонента. Готовая смесь по мере надобности непрерывно подается на стадию нитрации.

*Приготовление слабой азотной кислоты.* Слабую азотную кислоту получают на установках абсорбции при переработке отработанных кислот и абсорбции нитрозных газов. Недостающее количество слабой азотной кислоты готовят смешением крепкой азотной кислоты или меланжа со слабой азотной кислотой. При отсутствии последней разбавление крепкой азотной кислоты или меланжа производится водой.

В разбавитель заливают слабую азотную кислоту на 25-30 % объема аппарата, затем начинают непрерывную дозировку слабой и крепкой кислот в заданных соотношениях. Из разбавителя готовую кислоту направляют в хранилище самотеком или перекачивают центробежным насосом. При получении неудовлетворительных результатов анализа корректируют дозировки компонентов, а в хранилище добавляют недостающий компонент. Температура смешения компонентов также не должна превышать 60°С. Массовая доля азотной кислоты в готовом продукте составляет 45-60 %, а плотность при 20°С – 1,28-1,37 г/см<sup>3</sup>.

*Приготовление растворов сульфита натрия и кальцинированной соды.* В аппарат-растворитель заливают воду, включают перемешивание и загружают сульфит натрия. Последний

выгружается из тары в бункер дробильной машины и элеватором подается в аппарат. Перемешивание продолжают до полного растворения сульфита натрия. По результату анализа пробы добавляют недостающий компонент. Приготовленный раствор перекачивают в хранилище.

Аналогично готовится раствор кальцинированной соды.

Смешанный раствор сульфита натрия и кальцинированной соды готовится растворением в воде расчетных масс соответствующих компонентов.

Контроль технологического процесса приготовления указанных растворов заключается в определении массовой доли сульфита натрия (14-20 %), массовой доли кальцинированной соды (10-15 %) и массовой доли смешанного раствора (10-15 % сульфита натрия и 3-7 % кальцинированной соды).

## **2. Нитрование толуола до тротила**

Как уже указывалось, нитрование толуола до тротила осуществляется в три фазы. На первой фазе толуол нитруется до МНТ, на второй фазе МНТ переходит в ДНТ и на третьей - из ДНТ образуется ТНТ.

### **2.1 Нитрование толуола до МНТ**

Нитрование толуола на этой фазе (рис.9) производится слабой азотной кислотой (45-50 %-

ной) при 30-35 °С в среде обработанной кислотной смеси второй фазы стадии нитрования (ОКС-11).

Процесс проводится в параллельно работающих реакторах (поз.1), снабженных механической мешалкой и элементами теплообмена (кожухотрубные или змеевиковые теплообменники). Толуол и слабая азотная кислота подаются из дозеров (поз.2,3) в реакторы через сифоны, заглубленные в нитромассу. ОКС-11 поступает через распределительную коробку (поз.4). Подача компонентов в реакторы осуществляется при работающих мешалках и наличии охлаждения. Аварийная температура составляет 100° С.

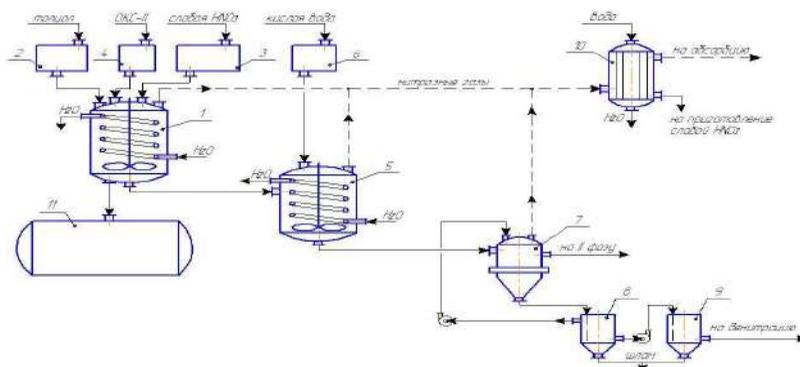


Рис.9. Принципиальная технологическая схема

I фазы стадии нитрования толуола:

1-нитратор, 2-дозатор толуола, 3-дозатор слабой  $\text{HNO}_3$ , 4-  
распределительная коробка, 5-разбавитель, 6-напорный бак, 7-  
сепарационная колонна, 8,9-отстойные баки, 10-холодильник, 11-  
аварийная емкость

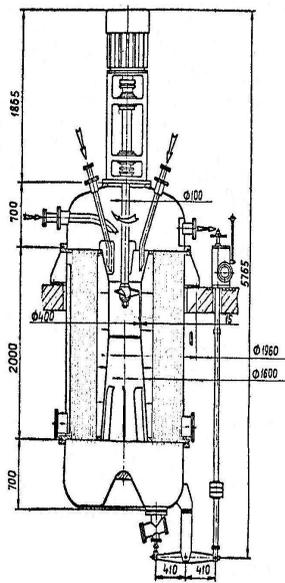


Рис.10. Реактор I фазы

фазы

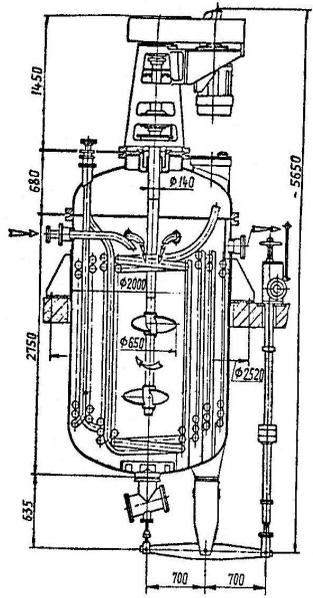


Рис.11. Реактор I

с кожухотрубным тепло-  
тепло-  
обменником

со змеевиковым  
обменником

Полученная нитромасса самотеком переходит из реакторов (поз.1) в разбавитель (поз.5). Сюда же дозируют кислую промывную воду из напорного бака (поз.6). Образующаяся эмульсия МНТ и отработанной кислоты самотеком поступает в сепарационную колонну (поз.7). Сепарационная колонна состоит из сепаратора и отстойной части. Эмульсия поступает в сепаратор, где за счет разности удельных весов МНТ и отработанной кислоты последняя самотеком поступает в отстойную зону сепарационной колонны. МНТ направляется в аппараты второй фазы стадии нитрации, а отработанная кислота перетекает последовательно в отстойные баки (поз.8,9). По мере накопления из бака (поз.9) отработанная кислота передается в кислотный цех на денитрацию. Суммарное время пребывания кислоты в сепарационной (поз.7) и отстойной колоннах (поз.8,9) должно составлять не менее 10-и часов.

Выделяющиеся газы из аппаратов первой фазы стадии нитрования подсоединяются к отдельному газоходу абсорбционной установки. Газы через холодильник (поз.10) направляют на абсорбционную установку цеха переработки кислот или на местную абсорбционную установку.

Минимальное время пребывания реакционной смеси в аппаратах с кожухотрубным теплообменником составляет 10 мин,

производительность реакторов (рис.10,11) определяется по теплосъему. В разбавителе (рис.12,13) химические превращения в основном отсутствуют, и время пребывания реакционной смеси не регламентируется. Температура в разбавителе поддерживается не более 60°С. Расчет производительности разбавителя также ведут по теплосъему. Поверхность теплообмена его составляет порядка 140 м<sup>2</sup>, частота вращения мешалки – 735 мин.<sup>-1</sup>, мощность привода – 17 кВт, основной материал – сталь 12 Х18Н10Т, масса аппарата – 7100 кг.

В зависимости от заданной производительности могут работать 3,4 или 5 реакторов. Рассмотрим пример.

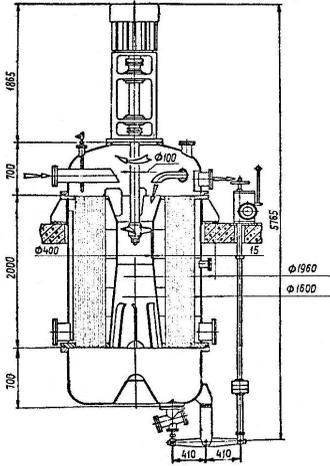


Рис.12. Разбавитель с кожухотрубным теплообменником

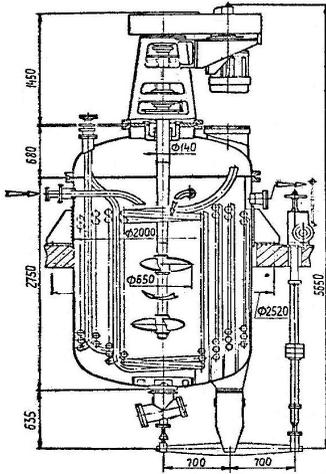


Рис.13. Разбавитель со змеевиковым теплообменником

Известно, что общее количество тепла, выделяющееся на I фазе в пересчете на 1 тонну тротила, составляет  $Q = 1394$  кДж/т.

Пусть поверхность теплообмена нитратора  $F=58,3 \text{ м}^2$ , коэффициент теплопередачи  $K=1988 \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{°С}$ , температура воды на входе во внутренний змеевик  $t_{\text{вх}}=23 \text{ °С}$ , температура воды на выходе из змеевика  $t_{\text{вых}}=27 \text{ °С}$ , а средняя температура нитрования  $t_{\text{нитр}}=45 \text{ °С}$ .

Задание на год  $G=41000 \text{ т/год}$  тротила.

Тогда

$$\Delta t_{cp} = \frac{(t_{\text{нитр}} - t_{\text{вх}}) + (t_{\text{нитр}} - t_{\text{вых}})}{2} = \frac{(45 - 23) + (45 - 27)}{2} = 20 \text{ °С}$$

Количество тепла, отводимое в час:

$$Q_{\text{час}} = K \cdot F \cdot \Delta t_{cp} = 1988 \cdot 58,3 \cdot 20 = 2318008 \text{ Дж/час} \cdot \text{°С}.$$

Производительность нитратора I фазы по тротилу в час составит;  $\Pi_{\text{час}} = \frac{Q_{\text{час}}}{Q} = \frac{2318008}{1394000} = 1,66 \text{ т/час}$ .

Годовая производительность при числе рабочих дней в году  $D_p=305$  и коэффициенте использования нитратора  $K_{\text{нитр}}=0,85$

$$\Pi_{\text{год}} = \Pi_{\text{час}} \cdot 24 \cdot D_p \cdot K_{\text{нитр}} = 1,66 \cdot 24 \cdot 305 \cdot 0,85 = 10328 \text{ т/год тротила}.$$

Тогда потребное количество нитраторов составит:

$$n = \frac{G}{\Pi_{\text{год}}} = \frac{41000}{10328} = 3,94 \approx 4.$$

## 2.2 Нитрование МНТ до ДНТ

Нитрование МНТ до ДНТ осуществляется концентрированной азотной кислотой или

меланжем в среде отработанной кислоты III фазы (ОКС-III) в трех совмещенных нитраторах – сепараторах (рис.14).

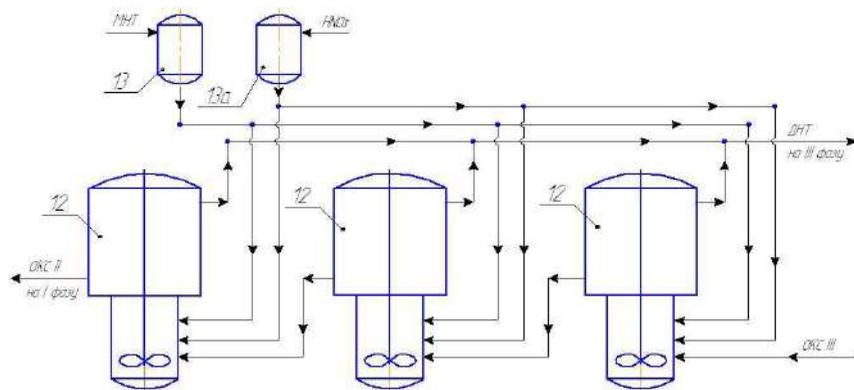


Рис.14. Принципиальная технологическая схема  
II фазы стадии нитрования:  
12-совмещенный нитратор-сепаратор, 13,13а – дозатор

В аппараты II фазы (поз.12) МНТ и азотная кислота дозируются параллельно в каждый аппарат. Дозировку МНТ осуществляют дозером (поз.13) непрерывно автоматически через заглубленные сифоны. Дозировка азотной кислоты (или меланжа) производится дозером (поз.13а).

Отработанная кислота ОКС- III поступает в реакторы (поз.12) последовательно. Сначала ОКС- III поступает в последний по номеру аппарат II фазы, затем проходит второй и далее первый реакторы. После первого реактора отработанную кислоту ОКС-II направляют в распределительную коробку (поз.4) на I фазу.

ДНТ из сепараторов совмещенных аппаратов (поз.12) поступает в общий коллектор, а затем – в первый аппарат III фазы нитрации (поз.14).

Совмещенный аппарат (поз.12) представляет собой вертикальную цилиндрическую емкость со съемной крышкой. В аппарате совмещаются нитратор и сепаратор. Аппарат снабжен змеевиками, мешалкой и шнек-подъемником для передачи реакционной массы из нитратора в сепаратор. Рабочий объем нитратора составляет  $6,3 \text{ м}^3$ , сепаратора –  $3,7 \text{ м}^3$ . Поверхность теплообмена нитратора равна  $55 \text{ м}^2$ , частота вращения мешалки –  $250 \text{ мин.}^{-1}$ , мощность привода – 13 кВт, основной материал – сталь 08Х22Н6Т, масса аппарата 8500 кг (рис.15).

В каждом нитраторе МНТ пронитровывается до ДНТ практически полностью. Реакционная масса из нитратора шнек-подъемником передается в сепаратор, где происходит отделение ДНТ от ОКС-II.

Процесс нитрования МНТ до ДНТ происходит с большим выделением тепла, для отвода которого в змеевики аппаратов подается охлаждающая вода. Регулирование температуры в аппаратах производится автоматически.

Температура в нитраторах (поз.12) поддерживается в пределах  $60-75^\circ \text{C}$ , температура в сепараторах –  $60-85^\circ \text{C}$ , фактор нитрующей активности кислотной смеси составляет 84-87%. Аварийной температурой на II фазе стадии нитрования является  $120^\circ \text{C}$ .

Все аппараты II фазы подсоединены к общему с третьей фазой газоходу абсорбционной системы.

Производительность аппаратов II фазы лимитируется теплосъемом. Время пребывания реакционной смеси в аппаратах  $\approx 15$  мин. Минимальное время сепарации эмульсии составляет 5 мин.

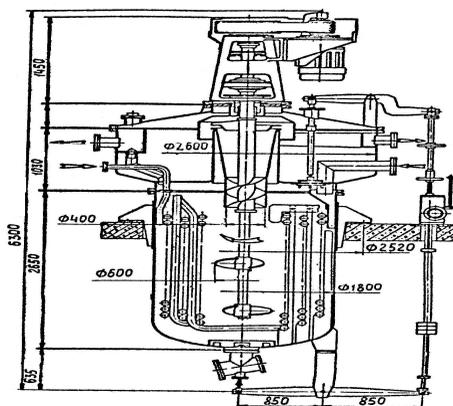


Рис.15. Реактор II фазы

### 2.3 Нитрование ДНТ до ТНТ

Нитрование ДНТ до ТНТ осуществляют концентрированной азотной кислотой или меланжем в среде крепкой серной кислоты на нитрационной установке, состоящей из 6-12 реакторов, работающих непрерывно, противоточным способом (рис.16).

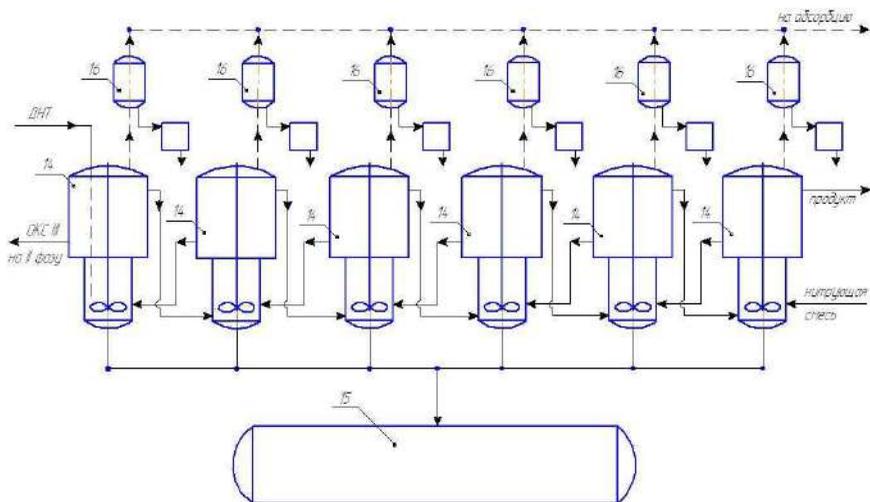


Рис.16. Принципиальная технологическая схема  
III фазы стадии нитрования:

14 – реактор, 15 – аварийный бак, 16 – обратный холодильник

Каждый реактор является самостоятельной ступенью третьей фазы стадии нитрования (поз.14). С целью получения в отработанной кислоте последнего аппарата массовой доли окислов азота не менее 0,5% для предотвращения образования «белого вещества», последние два-три (по ходу нитропродукта) реактора могут работать по проточной схеме. Тогда проточные аппараты представляют собой сместитель без сепаратора, остальные реакторы являются аппаратами совмещенного типа (рис.17,18). Основной материал аппаратов – сталь Ст.3.

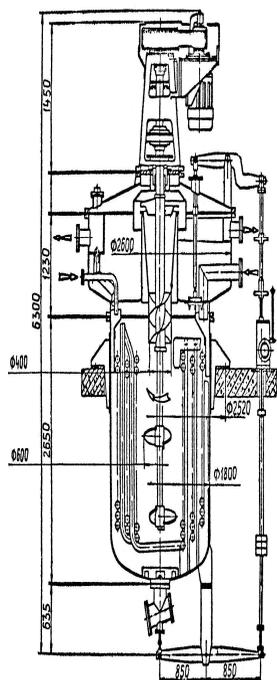


Рис.17. Реактор III фазы  
совмещенный

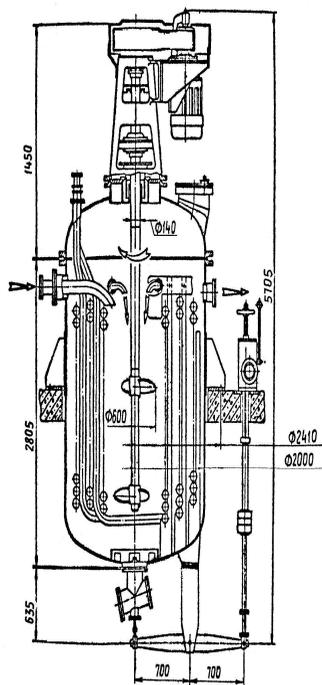


Рис.18. Реактор III фазы  
не совмещенный

Концентрированная азотная кислота или меланж могут поступать в смеситель каждого реактора, тогда концентрированная серная кислота поступает в конец системы. По другому варианту предварительно приготовленную нитрующую смесь из хранилищ дозируют в конец (предпоследний аппарат) и в середину системы.

ДНТ поступает в первый аппарат III фазы, проходит в противотоке с кислотой все аппараты и выходит из последнего в виде кислого тротила – сырца. Время, необходимое для практически полного нитрования ДНТ до тротила, составляет

от 1,5 до 2,5 ч. Время сепарации эмульсии составляет 4-6 мин.

В совмещенных аппаратах III фазы (поз.14) предусмотрена рециркуляция отработанной кислоты из сепаратора в нитратор для поддержания модуля не менее 2,5.

Реакционная масса из каждого нитратора шнековым подъемником подается в сепаратор. Отсепарированный нитропродукт самотеком по перетоку поступает в последующий аппарат, а отсепарированная отработанная кислота – в предыдущий аппарат.

Нитрование ДНТ является наиболее медленной реакцией получения тротила вследствие резкого торможения скорости вступления третьей нитрогруппы. Так как нитрование ДНТ сопровождается значительными окислительными процессами, расход азотной кислоты на III фазе составляет 160-180% от теоретического.

Концентрированная азотная кислота взаимодействует с ДНТ в органическом слое с незначительной скоростью, больше окисляя ДНТ, чем нитруя. Нитрование ДНТ происходит в минеральном слое. По мере повышения содержания тротила в сплаве с динитротолуолом скорость нитрования ДНТ уменьшается и для достижения нужной степени пронитрованности ДНТ требуется последовательное повышение температуры реакции от первого реактора до конца схемы от 75 до 115°С (табл.3.1). Фактор нитрующей активности составляет 89-98%.

Аварийной температурой на III фазе стадии нитрования является 140°С.

Все аппараты III фазы нитрования подсоединены к газоходу абсорбционной системы. Газы проходят через холодильник (поз.16) и направляются на абсорбцию. Из холодильников (поз.16) конденсат слабой азотной кислоты поступает в отдельный сборник и используется на I фазе стадии нитрации в качестве слабой азотной кислоты.

Таблица 3.1. – Температурный режим по аппаратам

Номер аппарата по ходу продукта	Количество работающих аппаратов; температура, °С					
	11	10	9	8	7	6
1	75-85	75-85	75-85	75-85	75-85	75-85
2	80-90	80-90	80-90	80-90	80-90	80-90
3	85-95	85-95	85-95	85-95	85-95	85-95
4	85-95	85-95	85-95	85-95	90-100	90-100
5	85-100	90-100	90-100	90-100	95-110	90-110
6	90-105	90-105	90-110	90-110	95-115	100-115
7	95-105	95-105	90-110	95-115	100-115	-
8	95-110	95-110	95-115	100-115	-	-
9	95-110	95-115	100-115	-	-	-
10	95-115	100-115	-	-	-	-
11	100-115	-	-	-	-	-

### 3. Водная промывка кислого тротила сырца

Кислый тротил при выходе из последнего реактора (поз.14) III фазы стадии нитрования содержит в себе следующие примеси:

минеральные кислоты (до 3,5%), недонитрованный ДНТ (до 0,5%), несимметричные изомеры тротила (до 0,5%), небольшие количества динитробензола, тринитробензола, органических кислот и окрашенных соединений фенольного характера. Для удаления минеральных кислот и растворимых в воде примесей (фенолов, органических кислот) отсепарированный тротил промывают водой.

Промывку осуществляют в промывных аппаратах (поз.17,18), имеющих смесительную и сепарационную зону.

Кислый отсепарированный тротил из сепаратора последнего по ходу продукта аппарата (поз.14) III фазы поступает самотеком в промывную зону первого аппарата кислой промывки (поз.17), куда подают также промывную воду из второго промывного аппарата (поз.18). Температура в аппарате поддерживается в пределах 85-95°С, чтобы тротил был в жидком состоянии. Аппарат снабжен мешалкой пропеллерного типа.

Схема промывки представлена на рис.19.

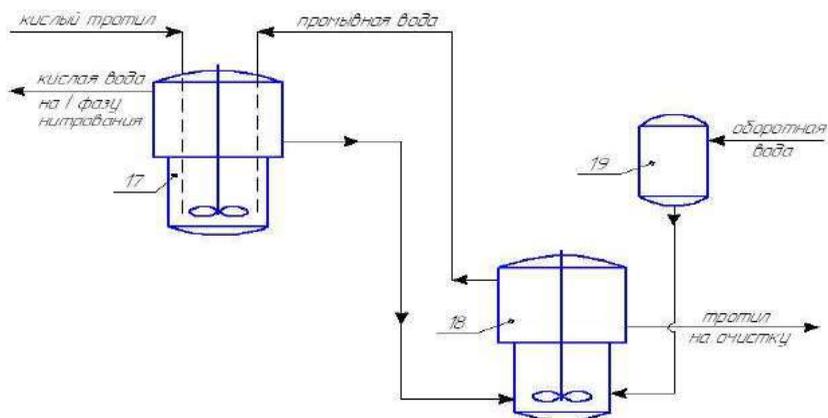


Рис.19. Водная промывка кислого тротила:  
17,18 – промывной аппарат, 19 – напорный бак воды

Эмульсия тротила в воде из промывной зоны аппарата (поз.17) шнек - подъемником подается в сепарационную, где происходит разделение слоев. Из сепаратора тротил самотеком поступает в нижнюю смешительную зону второго промывного аппарата (поз.18), а промывная вода направляется в разбавитель I фазы стадии нитрования. Промывная вода содержит в себе до 10-30% серной кислоты и 1-2% азотной кислоты.

Как известно, разбавленная серная кислота обладает высокой коррозионной активностью даже к нержавеющей хромоникелевой стали. Поэтому для снижения ее агрессивного действия предусматривается дозирование в аппарат (поз.17) азотной кислоты, добавка которой стабилизирует оксидную пленку поверхности материала аппарата. Иногда аппарат футеруется изнутри кислотоупорным кирпичом. Используются также аппараты из марганцевой стали.



соответствующего объема оборотной воды из кольца сушки» или из «кольца грануляции» в бак оборотной воды.

#### **4. Очистка тротила-сырца сульфитом натрия**

После кислой промывки в качестве основных примесей тротил-сырец содержит несимметричные изомеры ТНТ. Кроме них, в его состав входят также небольшие количества минеральных кислот, тетранитрометана, недонитрованного ДНТ и продуктов окисления боковой цепи ТНТ. Указанные соединения снижают температуру затвердевания тротила, образуют низкоплавкие эвтектические смеси. Тетранитрометан придает тротилу запах окислов азота и повышает его токсичность.

Для удаления из тротила указанных примесей предложены несколько методов, которые можно разделить на физические и химические.

Из физических методов наиболее приемлемыми являются перекристаллизация тротила из растворителей-азотной кислоты и спирта.

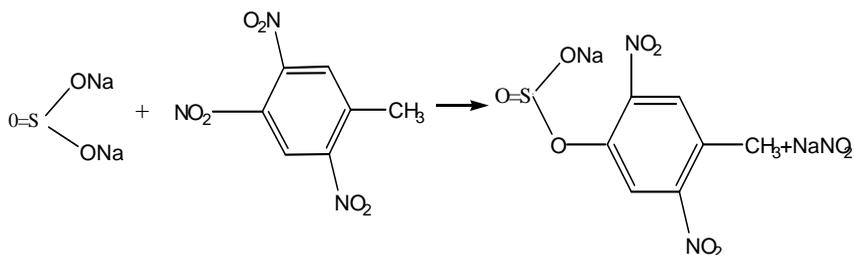
Недостатками способа перекристаллизации из азотной кислоты являются накопление в кислотообороте маслянистых веществ, большие потери растворителя и длительность кристаллизации. При использовании в качестве растворителя спирта к указанным недостаткам добавляется большая пожароопасность процесса.

При химическом методе расплавленный тротил очищают водным раствором сульфита натрия или

водным раствором смеси кальцинированной соды с сульфитом натрия.

Тротил, поступающий на очистку, должен иметь температуру плавления не менее 74,4°С и кислотность не выше 0,25%. Количество сульфитного раствора берется из расчета 60кг активного сульфита на 1т тротила.

Несимметричные ТНТ в связи с нахождением нитрогрупп в соседних положениях бензольного кольца молекул обладают большей активностью к реакциям нуклеофильного замещения по сравнению с симметричным α-ТНТ. Поэтому сульфит натрия преимущественно взаимодействует с несимметричными ТНТ и переводит их в соединения, растворимые в маточном сульфитном растворе и воде. Протекающие реакции на примере 2,4,5 – ТНТ можно описать следующим образом:



динитротолуолсульфонат натрия

Тетранитрометан с сульфитом натрия образует хорошо растворимую в воде натриевую соль нитроформа.

$\alpha$ -ТНТ с разбавленными растворами сульфита натрия при низких температурах практически не взаимодействует, но в концентрированных растворах образует комплексы, которые при подкислении разлагаются с регенерацией части  $\alpha$ -ТНТ. При повышении температуры возрастает как растворимость  $\alpha$ -ТНТ, так и доля нерегенерируемых потерь, поэтому в процессе очистки тротила–сырца раствором сульфита натрия температуру реакционной смеси поддерживают не выше 78-82 °С.

Процесс очистки проводится с использованием основного и буферного реакторов и не менее трех совмещенных промывных аппаратов (рис.21).

Буферный и промывные аппараты имеют реактор и сепаратор. На валу перемешивающего устройства каждого совмещенного аппарата имеется шнек-подъемник для транспортирования реакционной массы из реактора в сепаратор. Все аппараты работают последовательно по ходу продукта.

Эмульсию воды и тротила со стадии промывки кислого тротила – сырца направляют в один из двух последовательно работающих сепараторов (поз. 20), где происходит разделение воды и тротила. Вода из первого сепаратора самотеком по перетоку поступает во второй сепаратор, а затем в сборник оборотной воды (поз. 21).

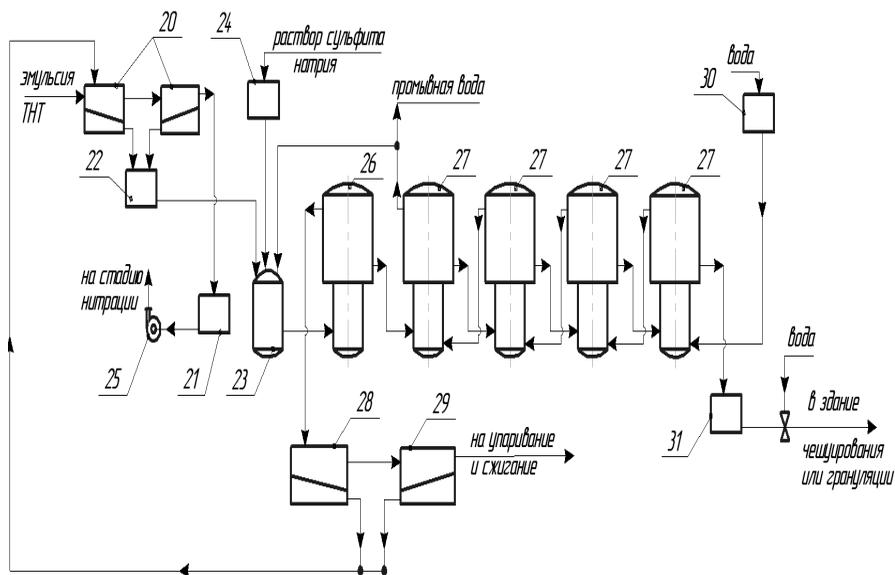


Рис.21. Схема очистки тротила-сырца  
сульфитом натрия:

20-сепаратор, 21-сборник оборотной воды, 22-дозер, 23-основной  
реактор, 24-мерник, 25-центробежный насос, 26-буферный реактор, 27-  
промывной аппарат, 28, 29-ловушки, 30-расходная емкость, 31-  
приемник очищенного тротила

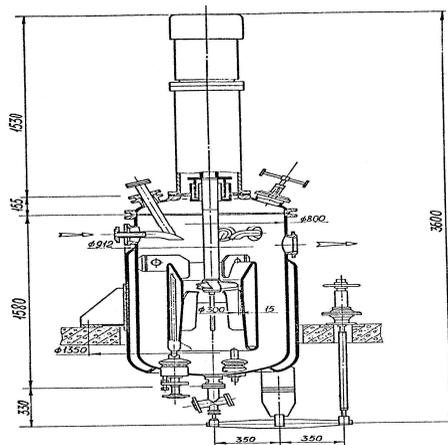


Рис.22. Реактор очистки

Тротил из обоих сепараторов самотеком через дозер (поз.22) поступает в основной реактор очистки (поз.23). Сюда же (поз.23) непрерывно дозируется раствор сульфита натрия из емкости (поз.24). Воду из сборника оборотной воды (поз.21) центробежным насосом (поз.25) перекачивают в мастерскую нитрации. Рабочий объем реактора очистки (рис.22) составляет  $0,5 \text{ м}^3$ , поверхность теплообмена рубашки равна  $3,1 \text{ м}^2$ , а диффузора –  $2,3 \text{ м}^2$ , частота вращения мешалки –  $720 \text{ мин.}^{-1}$ , мощность привода –  $7,5 \text{ кВт}$ , масса аппарата  $1350 \text{ кг}$ .

В основном реакторе (поз.23) и буферном реакторе (поз.26) происходит взаимодействие сульфита натрия с примесями тротила. В буферном реакторе (поз.26) происходит также разделение очищенного тротила и маточного сульфитного щелока.

Из основного реактора (поз.23) реакционная масса поступает в реакционную зону буферного реактора (поз.26), откуда шнек–подъемником перемещается в сепарационную зону этого аппарата. Здесь происходит разделение тротила и маточного щелока. Из сепаратора буферного реактора (поз.26) тротил поступает в зону промывки первого (по ходу продукта) промывного аппарата (поз.27), а маточный сульфитный щелок – в последовательно работающие ловушки (поз.28,29) и далее по трубопроводу в мастерскую упаривания и сжигания.

В зону промывки первого промывного аппарата одновременно с тротилом поступает промывная вода из сепаратора второго промывного аппарата.

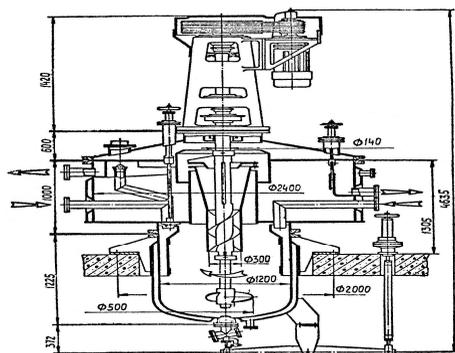


Рис. 23. Аппарат промывной

Эмульсия воды и тротила из зоны промывки первого промывного аппарата шнек – подъемником перемещается в сепарационную зону этого аппарата, где происходит разделение воды и тротила. Тротил поступает в следующий промывной аппарат и затем проходит последовательно все промывные аппараты, а промывная вода частично поступает в основной реактор (поз.23) для поддержания необходимого модуля, основная же часть выводится из системы.

В последний промывной аппарат (поз.27) из расходной емкости (поз.30) непрерывно дозируется конденсат, который, пройдя последний промыватель, поступает в предыдущий промывной аппарат и затем последовательно проходит все промывные аппараты в противотоке

с движущимся навстречу тротилу. Из сепаратора последнего промывного аппарата тротил поступает в приемники очищенного тротила (поз.31), откуда его инжектируют в здание чешуирования или грануляции. Для инжектирования используют оборотную воду, поступающую из здания чешуирования или грануляции. Общее время пребывания в основном и буферном реакторах колеблется в пределах 6-9 мин, в зоне смешения промывных аппаратов – 3 мин. Время пребывания в зоне сепарации буферного реактора и промывных аппаратов составляет 8 мин. Заданную температуру в аппаратах (78-82°C) и в приемнике продукта (80-95°C) поддерживают за счет подачи горячей воды за рубашки аппаратов.

Промывной аппарат (рис. 23) имеет рабочий объем реактора 1150 л., сепаратора – 3465 л., частота вращения мешалки -300 мин.<sup>-1</sup>, мощность привода – 10 кВт, масса аппарата 4850 кг.

Очистка продукта в зависимости от производительности может осуществляться в одном или двух основных реакторах. При работе на двух реакторах дозировку тротила, сульфита натрия и раствора соды производят параллельно в оба реактора. Промывка в этом случае осуществляется не менее чем в двух промывных аппаратах.

## 5. Сушка и чешуирование тротила

Эмульсия тротила с водой с температурой 85-95°С со стадии очистки инжектируется в сепаратор (поз.32) мастерской сушки, где благодаря разнице удельных весов происходит разделение тротила и воды (рис.24).

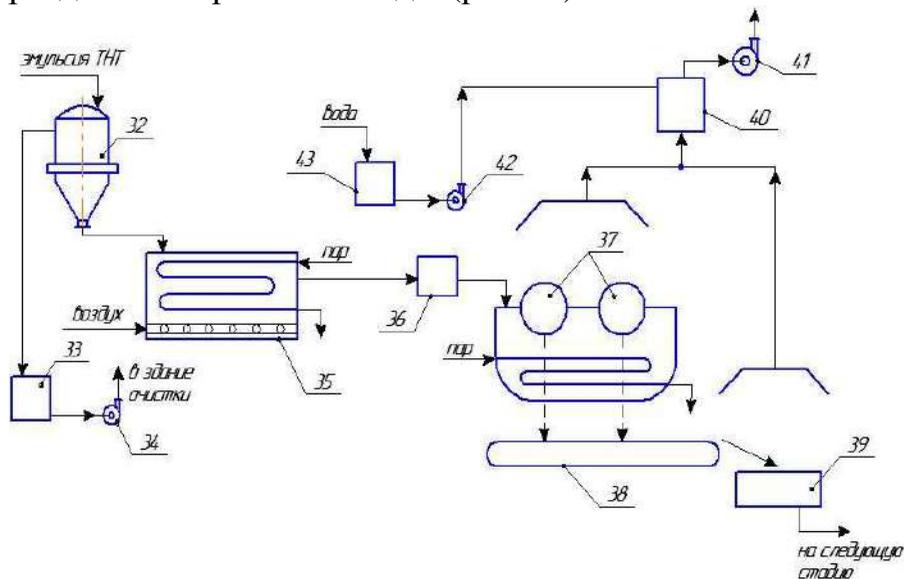


Рис.24. Принципиальная схема стадии сушки и чешуирования тротила:

- 32-сепаратор, 33-бак оборотной воды, 34,42-центробежный насос,
- 35-сушильная ванна,36-распределитель, 37-барабаны чешуирования,
- 38-качающийся конвейер, 39-бункер автомата дозирования, 40-пенный фильтр, 41-вентилятор, 43-бак для воды

Отсепарированная вода из верхнего штуцера сепаратора (поз.32) самотеком поступает в приемник оборотной воды (поз.33), откуда центробежным насосом (поз.34) возвращается в напорный бак оборотной воды стадии очистки. Из

этого бака воду вновь используют для инъектирования тротила в мастерскую сушилки.

Тротил из нижней части сепаратора (поз.32) самотеком поступает в сушильную ванну (поз.35), где подвергается сушке. Сушильная ванна (поз.35) представляет собой хромоникелевую прямоугольную коробку, разделенную внутри перегородками на четырнадцать секций. Путем подачи пара в змеевики сушильных секций температуру в сушильной ванне поддерживают в пределах 95-120°С. Для интенсификации процесса сушки тротила во все секции сушильной ванны через барботеры, уложенные на дне ванны, непрерывно подают воздух. Испаряющуюся влагу из ванны отводят через воздухопроводы в атмосферу.

Во избежание получения чешуек с высокой температурой в последнюю по ходу продукта секцию сушильных ванн подают холодную воду в змеевик для охлаждения тротила до 90-95°С.

По трубопроводу с рубашкой тротил из сушильной ванны самотеком поступает в распределитель (поз.36) и далее в ванну барабана чешуирования (поз.37). Барабан для чешуирования (поз.37) представляет собой полый горизонтальный цилиндр, внутрь которого подается охлаждающая вода через цапфы. На дне ванны барабана располагается паровой змеевик. Барабан частью своей поверхности погружен в расплавленный тротил и, вращаясь со скоростью 10-12 об/мин, захватывает холодной поверхностью продукт из ванны, который быстро застывает коркой.

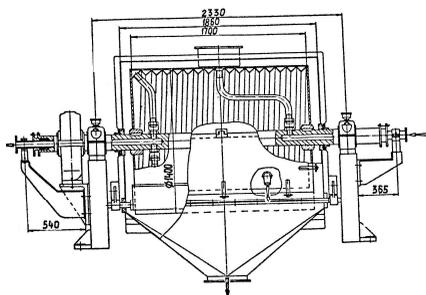


Рис.25. Барабан чешуирования

Толщина корки зависит от скорости вращения барабана, степени охлаждения его поверхности и от глубины погружения барабана в продукт. Застывший тротил снимается с барабана медным или бронзовым ножом и в виде чешуек сыпается в бункер барабана. Температура чешуек тротила должна быть не более  $50^{\circ}\text{C}$ , в противном случае продукт будет слеживаться.

Из бункеров барабана чешуирования через точки тротил поступает на качающийся конвейер (поз.38) и за счет его возвратно-поступательного движения поступает в бункер автомата дозирования (поз.39).

Барабан чешуирования (рис. 25) имеет производительность, равную 2,5 т/ч, поверхность охлаждения –  $7,5 \text{ м}^2$ , число оборотов барабана – 10 об/мин., мощность привода – 5 кВт, основной материал – сталь Ст.3.

Вытяжку от барабанов чешуирования и весов подсоединяют к пенному фильтру (поз.40),

разряжение в котором поддерживают с помощью вентилятора (поз.41). Пенный фильтр (поз.40) орошается водой, подаваемой центробежным насосом (поз.42) из бака (поз.43).

Пенный фильтр (поз. 40) представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, снабженный двумя перфорированными решетками, расположенными одна под другой. На верхнюю решетку для создания пенного слоя подается обратная вода. Часть воды просачивается через перфорацию и образует пенный слой на нижней решетке. Частицы продукта из воздуха улавливаются в пенном режиме водой, находящейся на решетках. Образующаяся суспензия сливается через боковой штуцер в приемники суспензии.

## **6. Автоматическое взвешивание и упаковывание тротила**

Взвешивание и упаковывание тротила могут осуществляться на механизированной линии или с применением поворотного стола.

В случае использования механизированной линии тротил из бункеров чешуирования через точки поступает на качающийся конвейер, а затем в бункер автомата дозирования, состоящего из двух аналогичных весовых дозаторов. Взвешивание производят автоматически в два приема: грубая и точная досыпка. Выдача навески тротила с весов в мешки, которые подвешены на люльках конвейера, производят в момент подхода

мешка под узел засыпки после стыковки и уплотнения последнего с воронкой люльки. При подходе люльки конвейера с подвешенным мешком к узлу засыпки нажимается конечный выключатель (подвешенным мешком, при отсутствии мешка нажатия не произойдет), который дает сигнал на выдачу взвешенной дозы. После наполнения затаренный мешок утрясается и подается в здание упаковки на транспортер мешкозашивочных машин. Сброс мешка с люльки производят автоматически. Одевание пустых мешков производят вручную на остановленную люльку при непрерывной работе конвейера.

Зашитые мешки с ленточного транспортера поступают на автомат пакетирования, набирающий по 15-18 мешков в пакет. Автомат пакетирования состоит из узла формирования ряда мешков (схема формирования-тройник), узла подачи ряда на подъемно-спускной стол, подъемно-спускного стола, на котором происходит послонная укладка рядов в пакет, и сталкивателя, передающего пакет с подъемно-спускного стола на другую позицию. Формирование пакета производят на поддоне.

Съем пакета с автомата пакетирования и укладку его в железнодорожный вагон производят пневмоили электропогрузчиком во взрывобезопасном исполнении.

Поштучную укладку мешков в ящики для длительного хранения производят автоматом

укладки мешков при синхронной работе узлов подачи мешков и ящиков.

В случае взвешивания и упаковывания тротила с применением поворотного стола тротил из бункера барабанов чешуирования поступает на качающийся конвейер и далее в бункер автоматических весов. Из бункера тротил через открытую щель поступает в ковш автоматических весов. При наполнении бункера до определенной массы заслонку частично прикрывают и производят досыпку тротила до точной массы. По достижении точной массы заслонку закрывают полностью и готовую навеску тротила высыпают в очередную воронку поворотного стола с подвешенным к ней свободным мешком. С замком пояса мешкодержателя, закрепляющим мешок на воронке поворотного стола, заблокирован рычажной механизм насыпки тротила в мешок.

Во время насыпки тротила в мешок механизм встряхивания уплотняет тротил в мешке. Мешок, наполненный тротилом, подают с помощью поворотного стола на транспортер зашивочной машины. Сбрасывание мешка на транспортер происходит при столкновении рычага замка с неподвижным упором. Защищенные мешки с транспортера зашивочных головок по склизу попадают на транспортер в подземном туннеле. После их упаковки в жесткую тару последние подают в вагон или на автомашину.

## 7. Грануляция и сушка тротила

Очищенный от изомеров и примесей тротил в расплавленном состоянии со стадии очистки инжектируют обратной горячей водой в сепаратор (поз.44, рис.26), где за счет разницы плотностей происходит разделение на два слоя: верхний – обратная инжекционная вода, нижний – расплав тротила. Температура в сепараторе поддерживается в пределах 85-95° С.

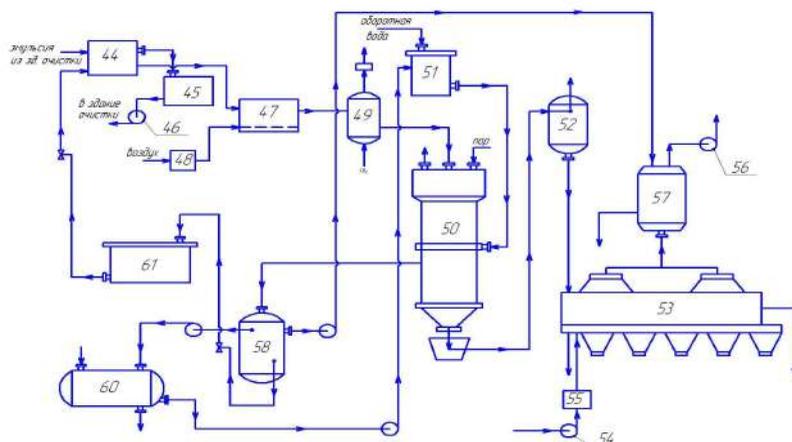


Рис. 26. Принципиальная схема грануляции и сушки тротила:  
44 – сепаратор; 45-промывной бак; 46, 59 – центробежный насос;  
47 – сушильная ванна; 48, 55 – калорифер; 49 – колонка газонасыщения; 50 – гранулятор; 51 – напорный бак; 52 – воздухораспределитель;  
53 – сушилка КС; 54 – воздуходувка; 56 – вытяжной вентилятор;  
57 – пенный фильтр; 58 – ловушка; 60 – теплообменник; 61 – плавитель

Оборотная инжекционная вода через верхний переливной штуцер сепаратора непрерывно поступает в промывной бак ( поз.45), откуда центробежным насосом (поз.46) ее возвращают в здание очистки, где вновь используют для инжектирования тротила.

Расплав тротила из сепараторов (поз.44) самотеком поступает в сушильную ванну (поз.47), где он непрерывно перемешивается воздухом, подаваемым через калориферную установку (поз.48) и барботеры, уложенные на дне ванны. Температура в сушильных секциях ванны составляет 100-120° С. Расход воздуха в сушилке-30000 м<sup>3</sup>/ч., площадь решетки равна 322 м<sup>2</sup>, основной материал-сталь 12Х18Н10Т (рис.27).

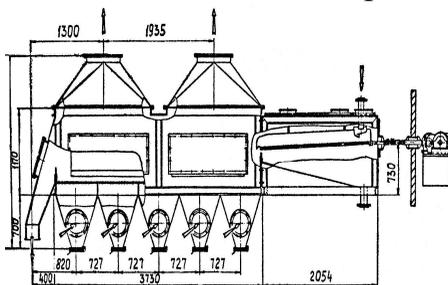


Рис.27. Сушилка

Из последней охлаждающей секции тротил непрерывно самотеком поступает в колонну газонасыщения (поз.49). Насыщение расплава тротила углекислотой необходимо для получения гранул в процессе грануляции без раковин.

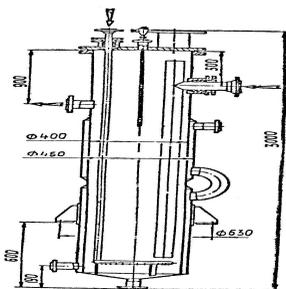


Рис.28. Колонка газонасыщения

Колонка газонасыщения (рис.28) представляет собой цилиндрический аппарат с барботером, через который барботирует углекислый газ. Неабсорбированный в тротиле диоксид углерода из колонки насыщения через воздушник выбрасывают в атмосферу. Температура в аппарате поддерживается не более  $110^{\circ}\text{C}$ , расход углекислого газа составляет 1-3 кг на одну тонну тротила, основной материал-сталь 12X18H10T, масса аппарата – 320 кг.

Расплавленный тротил из колонки газонасыщения через распределитель самотеком поступает в корзины грануляторов (поз.50). Через отверстия в дне корзины тротил сливают в виде отдельных струй, которые в слое горячей воды за счет разности поверхностных натяжений распределяются на капли размером 1-5 мм. Затем капли, погружаясь в слой холодной воды, застывают в виде плотных сферических гранул. Температура в горячей зоне составляет  $80-95^{\circ}\text{C}$ , в холодной  $-30-45^{\circ}\text{C}$ . Гранулятор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с коническим днищем (рис.29). Имеет рабочий объем, равный  $2,7\text{ м}^3$ , поверхность теплообмена –  $5\text{ м}^2$ , основной материал – сталь 12X18H10T, масса аппарата 1000 кг.

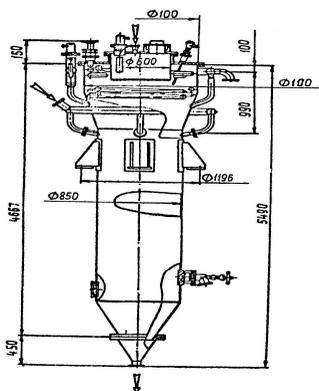


Рис.29. Гранулятор

С целью отвода теплоты охлаждения и теплоты кристаллизации тротила и непрерывного вывода гранул из нижней части гранулятора через распределительное кольцо в середину цилиндрической части корпуса гранулятора подают охлажденную оборотную воду с температурой не выше  $23^{\circ}\text{C}$  из напорного бака (поз.51) из расчета 10-12 масс.ч. на 1 масс. ч. продукта. Из нижней конической части гранулятора смесь гранул и воды по эрлифту поднимают на 2 м выше верхнего уровня воды в корпусе, и суспензия, пройдя воздухораспределитель (поз.52) сливается самотеком на водоотделитель сушилки (поз.53).

На водоотделителе с сетчатым дном гранулы тротила отделяются от воды и непрерывно поступают в первую секцию сушилки с кипящим

слоем (поз.53). Поток гранул проходит через секции сушилки при непрерывном кипении.

В первые четыре секции через перфорированное дно сушилки подают горячий воздух с температурой 60-70°С, а в последнюю секцию – воздух с температурой 20-30°С для охлаждения гранул. Подача горячего воздуха осуществляется воздуходувкой (поз.54) через калориферную установку (поз.55). «Кипящий слой» на решетках создается потоком воздуха, скорость которого на полную площадь сечения сушилки составляет 2,3 – 2,8 м/с.

Из агрегата сушилки КС вытяжным вентилятором (поз.56) отработанный влажный воздух отсасывают через пенный фильтр (поз.57) и далее выбрасывают в атмосферу. Пенный фильтр (поз.57) орошается водой из ловушек – сепараторов (поз.58) при помощи центробежного насоса (поз.59).

Одна часть оборотной воды из гранулятора (поз.50) самотеком поступает в ловушку – сепаратор (поз.58), затем на охлаждение в теплообменник (поз.60) и оттуда обратно в гранулятор. Другая часть воды с помощью центробежного насоса подается в форсунки градирни, где подвергается охлаждению воздухом. Ловушку (поз.58) освобождают от тротила не реже одного раза в месяц во время планово-предупредительного ремонта вручную, а продукт уничтожают сжиганием.

Высушенные гранулы с влажностью не более 2% через направляющий лоток подаются в приемный бункер автоматических весов.

Автоматическая навеска и укупорка гранулированного тротила производится аналогично чешуированному.

Смывные воды с полов здания грануляции собирают в приямок, откуда с помощью вакуума передают в приемник и далее вертикальным насосом в мастерскую сжигания.

## **8. Утилизация и уничтожение отходов производства**

### **8.1 Характеристика отходов производства**

Отходами производства тротила являются отработанная кислота I фазы стадии нитрации, сульфитные щелока стадии очистки, отходы нитропродукта с разных стадий производства и вода, образующаяся при промывке оборудования и мойке производственных помещений.

*Отработанная кислота.* Образуется на I фазе стадии нитрации и имеет следующий состав, %: серная кислота – 66-70; азотная кислота – 0,2-1,2; окислы азота – 3-6; нитропродукты, не более- 0,5; вода- 22-30;

*Сульфитные щелока.* Образуются на стадии очистки тротила и представляют собой водный раствор продуктов реакции сульфита натрия с тротилом и его примесями. Щелока имеют плотность от 1,06 до 1,21 г/см<sup>3</sup> в зависимости от

расхода сульфита натрия. При очистке тротила смесью кальцинированной соды и сульфита натрия плотность щелоков составляет 1,06-1,12 г/см<sup>3</sup> при массовой доле плотного остатка 9-18 %.

Сухой плотный остаток щелоков имеет следующий компонентный состав, %: сульфат натрия 10-12; нитрит натрия -6-8; сульфит натрия – 1-3; динитротолуолсульфонат натрия – 30-40; углекислый натрий- 7-9; нитрат натрия – 3-5; продукты взаимодействия сульфита с  $\alpha$ -ТНТ-25-35.

Плотный остаток сульфитных щелоков обладает высокой чувствительностью к удару. Полностью высушенный плотный остаток дает 95-100 % взрывов при испытании по стандартной методике. При влажности 1-3 % чувствительность снижается до 40-60 %, при содержании влаги более 10 % плотный остаток не взрывается. Температура вспышки сухого остатка составляет 200-230 °С, а с влажностью 3 %-312-316 °С.

*Твердые отходы нитропродуктов.* Образуются и накапливаются в ловушках сульфитных щелоков, в ловушках оборотной воды на стадии грануляции, на дне приемных сепараторов и сепараторов стадии грануляции и чешуирования. Отходы нитропродуктов в сухом виде имеют более высокую чувствительность к механическим воздействиям, чем чистый тротил, что обусловлено примесями неорганического шлама и высокочувствительных продуктов из сульфитных щелоков. Неорганический шлам вносится с

технологической водой в виде механических примесей, образующихся на стадии очистки из солей жесткости при применении для промывки загрязненной воды.

*Кислые промывные воды.* Образуются на стадии нитрации при промывке оборудования и помещений. Кислые воды содержат 0,5-2 % серной кислоты и 0,01-0,02 % растворенных нитровеществ.

*Щелочные воды.* Образуются при промывке оборудования перед подготовкой его к ремонту и содержат 2-5 % кальцинированной соды и 0,01-0,02 % растворенных нитровеществ.

По своим свойствам промывные воды практически не отличаются от слабых водных растворов серной кислоты и щелочей. Токсичность их обусловлена наличием растворенных кислот, щелочей и нитропродуктов. Взрывоопасность сточных вод обусловлена возможностью высаживания из них тротила и его полупродуктов.

## **8.2 Переработка отработанной кислоты и абсорбция оксидов азота**

*Переработка отработанной кислоты.* Со стадии нитрации отработанная кислота направляется на регенерацию, включающую ее денитрацию и последующее концентрирование. Регенерированную серную кислоту частично используют в производстве для приготовления кислотной смеси, а другую часть отправляют как товарную серную кислоту. Окислы азота со стадии

денитрации направляют на абсорбцию для получения слабой азотной кислоты, используемой в производстве.

*Абсорбция оксидов азота.* Со стадии нитрования нитрозные газы, содержащие 3-4% паров азотной кислоты, 1,5-4,5 %  $N_2O_3$ , 0,2-0,5%  $NO$  и незначительное количество паров нитропродуктов, направляют в холодильники, где охлаждают до температуры не более  $35^\circ C$ , затем они поступают на абсорбцию. Разрежение в газоходах составляет не менее 2 кПа ( $0,02 \text{ кгс/см}^2$ ).

Абсорбция проводится в 5÷6 последовательно соединенных башнях, заполненных кольцами Рашига. Нитрозные газы непрерывно протягивают газодувкой через всю поглотительную систему. Из последней башни газ после брызгоуловителя выбрасывается в атмосферу.

В качестве абсорбента в последнюю башню подают воду, которая по мере прохождения через башни поглощает оксиды азота. Из первой по ходу газа башни выходит слабая азотная кислота с плотностью 1,28-1,33  $\text{г/см}^3$ , что соответствует концентрации не менее 45%. Степень абсорбции оксидов азота должна быть не менее 98%.

### **8.3 Уничтожение сульфитных щелоков и отходов нитропродуктов**

При очистки тротила раствором сульфита натрия в качестве отхода образуется маточный сульфитный щелок. Он подвергается предварительному упариванию с последующим

сжиганием в топке в пламени горящего мазута или газа.

Непрерывная установка по уничтожению сульфитного щелока состоит из скруббера, в котором маточный щелок упаривают топочными газами, и топочного устройства, где сжигают упаренный маточный щелок и мазут или газ. Скруббер представляет собой полую башню цилиндрической формы с коническим днищем. Изготавливается из жаропрочной стали и заключается в каркас из огнестойкого кирпича. Топочное устройство оборудовано форсунками и горелками.

Центробежными насосами из хранилищ маточный щелок подается сначала в рабочий сборник, а затем – в форсунки скруббера с давлением не менее 400 кПа (4 кгс/см<sup>2</sup>). Здесь он распыляется и подается навстречу движущимся вверх топочным газам. При этом часть влаги щелока испаряется и вместе с топочными газами выбрасывается в атмосферу за счет естественной тяги.

Концентрированный щелок из сборников центробежными насосами подают на сжигание. Давление щелока, поступающего в топку, поддерживают на уровне от 300 до 800 кПа (от 3 до 8 кгс/см<sup>2</sup>), а температуру в топке – в пределах от 800 до 1100°С за счет регулирования расхода мазута (газа) и щелока, подаваемых в топку. Твердый продукт сгорания щелока (шлак)

непрерывно поступает на тарельчатоцепной транспортер и далее на золоотвал.

*Уничтожение отходов нитропродуктов.* Отходы нитропродуктов собираются в ловушках на стадии переработки щелоков, в ловушках после скрубберов отделения грануляции, на дне сепараторов. Их упаковывают в полиэтиленовые мешки и отправляют на уничтожение сжиганием.

#### **8.4 Водооборот и утилизация промывных вод**

Воду, используемую на отвод реакционной теплоты через элементы теплообмена, подают на градирни на охлаждение, откуда возвращают снова на охлаждение реакционных масс. Потери воды за счет испарения компенсируют из водопровода. Расход воды на технологические нужды сводят до минимума за счет многократного использования воды для инжектирования и промывки.

Часть воды из кислого кольца инжектирования расходуют на разбавление I отработанной кислоты. Ее восполняют водой из колец «очистка-сушка» и «очистка-грануляция», которые пополняют, в свою очередь, свежей водой или конденсатом. Вода, используемая в процессе сульфитной очистки, выводится из системы в виде сульфитных щелоков.

Вода, применяемая для отвода теплоты грануляции, из нижней части гранулятора после отделения от гранул тротила поступает в ловушки и затем на охлаждение в градирни или скруббера.

Охлажденную воду после отстоя снова подают в гранулятор.

При промывке оборудования, подготовке его к ремонту, при различных разливах, при сбросе содержимого реакторов в аварийные резервуары образуются кислые и щелочные токсичные воды. Их направляют на стадию по сбору и нейтрализации сточных вод, а затем на уничтожение в печи сжигания. В мастерской сульфитной очистки предусматривают сбор кислых и щелочных вод в соответствующие приемки. Кислые воды из приемка подвергают очистке на адсорбционной установке, затем при помощи вакуума передают в бак оборотной воды кислой инъекции. Щелочные воды из приемков транспортируют в ловушки, а оттуда на сжигание. Аналогичной обработке подвергаются смывные воды с полов мастерских чешуирования и грануляции.

## **9. Требования безопасности**

Производство тротила является взрыво-, пожароопасным и вредным производством. Стадии производства размещаются в изолированных мастерских. Операции производства относятся к опасным и особоопасным операциям. Основным условием безопасного ведения работ и предупреждения пожаров и взрывов является строгое соблюдение технологического процесса.

Токсичные и пожароопасные свойства сырья (толуол, минеральные кислоты, сульфит натрия, кальцинированная сода, диоксид углерода) и полупродуктов получения тротила – моно – и динитротолуолов и меры предосторожности при работе с ними широко описаны в литературе.

Готовый продукт – тринитротолуол по степени вредного воздействия на организм человека относится к высокоопасным вредным веществам второго класса. Является кровяным и нервным ядом. Предельно допустимая концентрация его в воздухе производственных помещений составляет  $1 \text{ мг/м}^3$ .

Тротил является достаточно стойким веществом (выдержка при  $120^\circ\text{C}$  в течение 350 часов не приводит к заметному разложению). Однако длительный нагрев при температуре  $140^\circ\text{C}$  вызывает понижение температуры затвердевания и термической стойкости, поэтому нагрев ТНТ до  $140^\circ\text{C}$  в производстве недопустим. Примеси органических горючих веществ (машинного масла, древесных опилок, асфальта, гудрона и битума) снижают термическую стойкость тротила, поэтому нельзя допускать даже кратковременного хранения при высокой температуре ТНТ, загрязненного указанными примесями.

Пыль тротила может образовать с воздухом взрывоопасные смеси – оптимальная концентрация к искровому разряду составляет  $6 \text{ кг/м}^3$ . Мастерские сушки, грануляции, упаковки оборудуются дренчерной системой.

В производстве тротила предусматривается автоматическое и дистанционное управление процессом в установившемся режиме. Для защиты технологического процесса предусмотрены блокировки и сигнализация при нарушениях технологического режима.

## Лекции 6-7

# НИТРАТЫ СПИРТОВ

### 1. Общая характеристика нитратов спиртов

К нитратам спиртов из группы бризантных ВВ относятся нитраты целлюлоз, составляющие основу пироксилиновых порохов; нитроглицерин, применяемый для получения баллиститных порохов; тетранитрат пентаэритрита (ТЭН), используемый для снаряжения капсюлей-детонаторов, детонирующих шнуров и детонаторов, и другие соединения с высокими взрывчатыми характеристиками. Многие нитраты спиртов входят в состав промышленных взрывчатых веществ (динамитов, победитов, некоторых аммонитов и др.)

Нитраты спиртов по своей природе легко подвергаются гидролизу как в щелочной, так и в кислой среде



Наряду с образованием спиртов и кислот как основных продуктов реакции, гидролиз сопровождается образованием побочных продуктов: альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, ненасыщенных соединений и т.п., что необходимо учитывать при оформлении технологического процесса получения нитратов.

Следует также помнить, что нитраты спиртов могут вступать в реакцию переэтерификации. В

частности, взаимодействие их с серной кислотой, входящей в состав нитрующей смеси, приводит к замене нитрогруппы сульфогруппой:



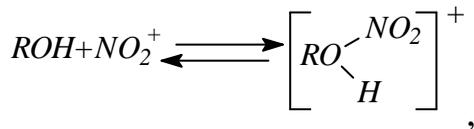
Указанная реакция влияет на выбор состава исходной смеси.

Низкая энергия связи *O-NO*<sub>2</sub> в нитратах спиртов (147-172 кДж/моль) по сравнению с энергиями связей *C-NO*<sub>2</sub> в нитроуглеводородах (218-239 кДж/моль) и *N-NO*<sub>2</sub> в нитраминах (172-197 кДж/моль) объясняет их низкую термическую стойкость. Температура вспышки нитроэфиров лежит в пределах 195-215°С. Термический распад ВВ этого класса характеризуется резким автокаталитическим ускорением и часто заканчивается взрывом. Особенно низкой стойкостью отличаются влажные продукты, плохо отмытые от кислоты.

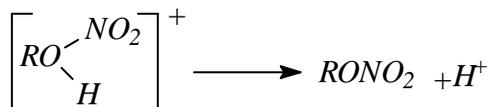
Нитраты спиртов относятся к токсичным веществам. Попадание их в организм человека приводит к расширению сосудов, головной боли, а при больших концентрациях и к смерти. В небольших количествах некоторые нитроэфиры (нитроглицерин, ТЭН и др.) используются в медицинской практике как сосудорасширяющие средства.

В заводской практике нитроэфиры получают этерификацией спиртов азотной кислотой или серно-азотной кислотной смесью.

Ингольд рассматривает этерификацию спиртов как О-нитрование и считает, что процесс идет в две стадии: сначала происходит присоединение нитроний-катиона



а затем отрыв протона

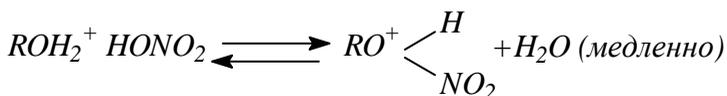


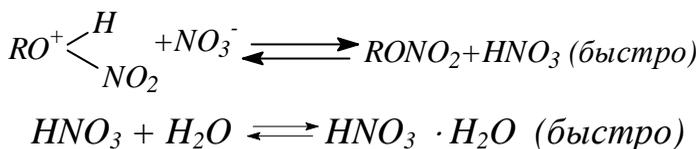
Первая стадия протекает медленно, вторая быстро.

Еременко Л.Т. с сотрудниками на основании кинетических исследований по выделению реакционного тепла, а также проведением реакции нитрования меченого мезоэритрита ( $^{18}O$ ) азотной кислотой сделали предположение, что О-нитрующим агентом является свободная неионизированная азотная кислота. Механизм складывается из следующих реакций:



(медленно)

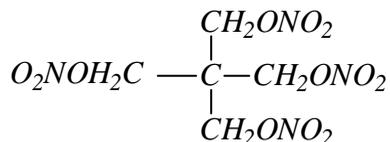




Получение нитратов спиртов осуществляется при невысоких температурах, поскольку повышение температуры увеличивает скорость не только этерификации, но и обратной реакции омыления, а также процессов окисления. Окислительные процессы снижают выход нитроэфиров и увеличивают опасность их производства. Из-за большого теплового эффекта окисления охлаждающая поверхность аппаратуры может не обеспечить полный отвод выделившегося тепла, температура реакционной массы будет прогрессивно расти и может достичь температуры воспламенения спирта и нитрата, что повлечет за собой взрыв.

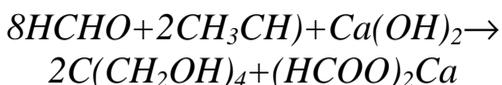
## 2. Химия процессов получения, свойства и применение тетранитрата пентаэритрита

Тетранитрат пентаэритрита впервые был получен в 1894 г. этерификацией пентаэритрита. Структура его следующая:



Изучение его взрывчатых свойств показало, что из эфиров азотной кислоты ТЭН – наиболее стойкое и сравнительно мало чувствительное к

механическому воздействию мощное бризантное взрывчатое вещество. Сырьем для получения ТЭНа является пентаэритрит, получаемый конденсацией доступных и дешевых формальдегида и ацетальдегида в присутствии гидроксида кальция



ТЭН представляет собой белое с голубоватым оттенком кристаллическое вещество с температурой плавления  $141,3^\circ\text{C}$  и плотностью  $1,77 \text{ г/см}^3$ . Он плохо прессуется: прессованием можно достичь плотности  $1,6 \text{ г/см}^3$ . Удельная теплоемкость его составляет  $1,7 \text{ Дж}(\text{г}^\circ\text{C})$ , теплота сгорания  $8158 \text{ кДж/кг}$ , теплота образования  $1634 \text{ кДж/кг}$ , теплота плавления  $96-101 \text{ кДж/моль}$ , скрытая теплота сублимации  $152,1 \text{ кДж/моль}$ .

Плохо растворяется в воде: растворимость при  $19^\circ\text{C}$  равна  $0,01\%$ , а при  $100^\circ\text{C}$  –  $0,035\%$ . При продолжительном взаимодействии с водой при  $100^\circ\text{C}$  наступает гидролиз, приводящий к отщеплению азотной кислоты и образованию пентаэритритдинитрата. Растворы щелочи и разбавленные кислоты гидролизуют ТЭН значительно легче, чем вода. ТЭН хорошо растворим в азотной кислоте, ледяной уксусной кислоте и ацетоне. Лучшим растворителем для перекристаллизации ТЭНа является ацетон. Теплота кристаллизации его из ацетона составляет  $17,8 \text{ кДж/моль}$ .

Являясь инертным веществом ТЭН не действует на металлы, следовательно, отсутствует реакция его с металлами корпуса. Дает цветную реакцию с фенолдисульфоновой кислотой, которая используется для анализа на присутствие ТЭНа в промышленных сточных водах.

По стойкости ТЭН превосходит многие нитраты многоатомных спиртов. Это объясняется тем обстоятельством, что по агрегатному состоянию он является твердым веществом, а по химической структуре его молекула имеет симметричное строение. Хранение ТЭНа при температуре 100°С в течение 18 месяцев не показывает практически никаких признаков разложения. Однако при более высокой температуре ТЭН разлагается с выделением окислов азота, а при 215°С происходит вспышка. Энергия активации термического разложения ТЭНа составляет 19,7 кДж/моль. Воспламеняется с трудом, зажженный в небольших количествах сгорает спокойно.

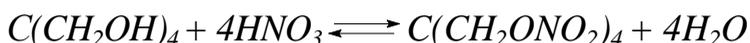
Обладает высокой чувствительностью к удару: при падении груза 2 кг с высоты 17 см он детонирует безотказно. Теплота взрывчатого разложения составляет 5843 кДж/кг; объем газообразных продуктов равен 790 л/кг; скорость детонации при плотности 1,6 г/см<sup>3</sup> составляет 8300 м/с; расширение в бомбе Трауця – 500 мл; температура взрыва 4000°С.

ТЭН является диэлектриком, поэтому при его производстве нужно соблюдать меры по борьбе со статическим электричеством.

Первоначально ТЭН применялся в качестве добавки в бездымных порохах. После второй мировой войны ТЭН получил широкое применение в боеприпасах. В настоящее время он используется в капсюлях-детонаторах, а также для производства детонирующего шнура и взрывчатых пенопластов, способных детонировать от готовых детонационных волн. Им снаряжают также малокалиберные авиационные и зенитные снаряды.

В сплавах с другими нитропроизводными чувствительность ТЭНа снижается и в то же время сохраняется достаточная стойкость. Хорошими флегматизаторами ТЭНа являются вазелин, парафин и церезин, но они существенно снижают его мощность.

ТЭН легко получается действием концентрированной азотной кислоты на пентаэритрит:



С повышением концентрации исходной азотной кислоты выход продукта увеличивается. Модуль ванны берется таким, чтобы отработанная кислота содержала 80-82%  $HNO_3$ . Уменьшение модуля ванны и концентрации исходной азотной кислоты приводит к интенсивным окислительным процессам. На окислительные процессы также влияют температуры реакции и окислы азота, в связи с чем температура этерификации должна быть не выше  $20^\circ C$ , а

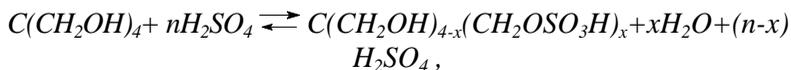
содержание окислов азота в азотной кислоте не более 2%.

Этерификация пентаэритрита протекает с большой скоростью и с большим выделением тепла, поэтому для поддержания указанной температуры необходимо энергичное перемешивание, хорошее охлаждение и постепенное прибавление спирта в кислоту. Полученный ТЭН, вследствие малой растворимости в разбавленной кислоте, выпадает в виде кристаллов из отработанной кислоты. Полное выделение ТЭНа достигается дополнительным разбавлением отработанной кислоты водой до концентрации 40-50% по  $\text{HNO}_3$ .

Известен также способ получения ТЭНа этерификацией пентаэритрита концентрированной азотной кислотой с последующим разбавлением раствора серной кислотой, однако более распространенным является способ получения ТЭНа этерификацией пентаэритрита, концентрацией азотной кислотой без использования для разбавления серной кислотой.

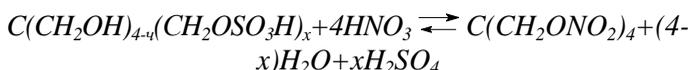
Отжатый ТЭН подвергается промывке водой и 1%-ным раствором соды, затем фильтруется. Для очистки ТЭН далее растворяется в горячем ацетоне. В полученный раствор добавляют карбонат аммония с целью нейтрализации оставшихся в ТЭНе минеральных и органических кислот. Раствор отфильтровывают от избытка карбоната аммония, а также механических примесей. Для выделения кристаллов ТЭНа раствор охлаждают или выливают струей в 2-3-х кратное количество воды.

Другой способ получения ТЭНа заключается в действии на пентаэритрит серной кислоты с образованием сложного пентаэритритсульфата



где  $n = 2, 3, 4$ .

В результате реакции получается пентаэритритдисульфат, пентаэритриттрисульфат и пентаэритриттетрасульфат. Превращение этих продуктов в эфир азотной кислоты происходит под действием концентрированной азотной кислоты или меланжа.



Следует отметить, что переэтерификация пентаэритритсульфатов происходит труднее, чем этерификация пентаэритрита: если этерификация идет с довольно большой скоростью даже при  $0^\circ\text{C}$ , то переэтерификация начинается при  $35-40^\circ\text{C}$ , а с достаточной скоростью протекает только при  $55-60^\circ\text{C}$ .

В качестве промежуточного продукта переэтерификации образуется пентаэритритдинитратдисульфат

$C(CH_2ONO_2)_2(CH_2OSO_3H)_2$ , который не полностью превращается в ТЭН и частично в нем остается. Смешанные эфиры нестойки и являются причиной низкой стойкости нестабилизированного ТЭНа.

В промышленности основное применение нашел способ производства ТЭНа этерификацией пентаэритрита.

### **3. Технология и оборудование производства ТЭНа этерификацией пентаэритрита**

Технологический процесс получения ТЭНа включает следующие стадии:

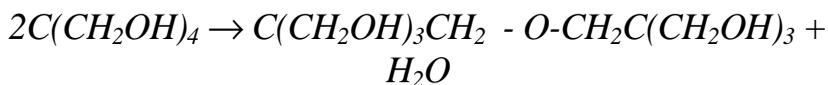
- подготовка сырья;
- этерификация пентаэритрита азотной кислотой;
- перекристаллизация ТЭНа из ацетона;
- флегматизация ТЭНа;
- сушка, просейка и укупорка готового продукта.

#### **3.1 Подготовка сырья**

Сырьем для получения ТЭНа является пентаэритрит и концентрированная азотная кислота.

Пентаэритрит представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 260°C, не имеющее запаха и сладковатое на вкус. Он довольно хорошо растворим в воде: при 15°C в 100 г воды растворяется 5,55 г пентаэритрита.

Технический пентаэритрит содержит значительное количество примесей. Основная примесь дипентаэритрит – является продуктом конденсации двух молекул пентаэритрита



Содержание его в пентаэритрите может составлять до 10%.

Второй неизбежной примесью пентаэритрита являются сахаристые вещества, содержание которых доходит до 0,26%. Они образуются вследствие побочной реакции альдольной конденсации формальдегида в щелочной среде



Третьей примесью являются смолы, придающие продукту желтоватую окраску.

Большое содержание окисляющихся и сахаристых веществ в пентаэритрите вызывает в процессе получения ТЭНа побочные реакции, в результате которых происходит повышение температуры, что может вызвать вспышку и даже взрыв. Поэтому необходимо тщательно следить за тем, чтобы содержание подобных примесей не превосходило норм, предусмотренных техническими условиями.

Пентаэритрит поступает на завод партиями в железнодорожных закрытых вагонах и разгружается в цехе в специальный склад для хранения. Может также поступать в плотных деревянных ящиках, бочках или мешках из плотной х/б ткани, вложенных в перфорированные мешки. Хранится в закрытом сухом помещении. Перед использованием берется анализ. При удовлетворительном анализе пентаэритрит измельчают в бункер, установленный на счетных весах, и взвешивают. Затем включается вакуум-насос и пентаэритрит по трубопроводу транспортируется в мастерскую нитрации. Забор навески осуществляется при помощи шланга,

который имеет специальную насадку с размерами ячеек 2 x 3 мм, исключая попадание в бункер механических примесей. Разрежение в системе при транспортировке должно быть ~ 300-400 мм рт.ст.

В качестве концентрированной азотной кислоты используется продукт, получающийся при концентрировании слабой азотной кислоты или образующийся методом прямого синтеза из окислов азота. Поступает на завод в железнодорожных цистернах и перекачивается в хранилище кислоты.

### **3.2 Этерификация пентаэритрита азотной кислотой**

Эта стадия включает в себя этерификацию пентаэритрита 98-99%-ной азотной кислотой, разбавление нитромассы, отжим продукта от кислоты, промывку и инъектирование на стадию кристаллизации.

В качестве реактора этерификации может использоваться аппарат, показанный на рисунке 30. В этот аппарат загрузка концентрированной азотной кислоты осуществляется из мерников через оросители (поз. 4) из расчета 5,35-5,5 в.ч. на 1 в.ч. пентаэритрита. При температуре азотной кислоты в реакторе менее 20°C включаются шнек-питатели, дозирующие пентаэритрит.

Процесс этерификации пентаэритрита экзотермичен и протекает с большой скоростью, поэтому для поддержания температуры нитрования 15-25°C необходимо очень энергичное перемешивание,

хорошее охлаждение и постепенное прибавление спирта в кислоту. При повышении температуры выше 25°C автоматически отключается дозировка пентаэритрита, а при увеличении более 35°C автоматически производится аварийный сброс. Сброс осуществляется в аварийный бак, заполненный водой. Температура в этерификаторах во время дозировки пентаэритрита регулируется подачей рассола азотнокислого калия или артезианской воды в змеевики аппарата. В процессе реакции на внутренних стенках аппарата, мешалке, на поверхности змеевиков может образовываться корка нестойкого ТЭНа. Несвоевременное удаление ее может привести к взрыву. Поэтому подача пентаэритрита осуществляется к центру аппарата, чтобы уменьшить попадание пентаэритрита на стенки аппарата.

Этерификатор (рис. 30) имеет цилиндрический корпус (поз. 1) со сферическим днищем и сферической объемной крышкой (поз. 2). Аппарат снабжен змеевиком (поз. 3) для охлаждения реакционной смеси. Внутри аппарата в верхней части крышки приварены оросители (поз. 4).

После 10 мин. выдержки содержимое этерификатора сливается в разбавитель. Этерификатор приготавливается для очередной загрузки. Для этого в него через оросители из мерников заливается 45-50 л чистой воды, нагретой до температуры 80°C. Вода после промывки реактора через разбавитель и вакуум-воронку затягивается в вакуум-приемник второй

оборотной воды. Затем реактор промывается азотной кислотой при температуре 35-40°C в течение 30 мин.

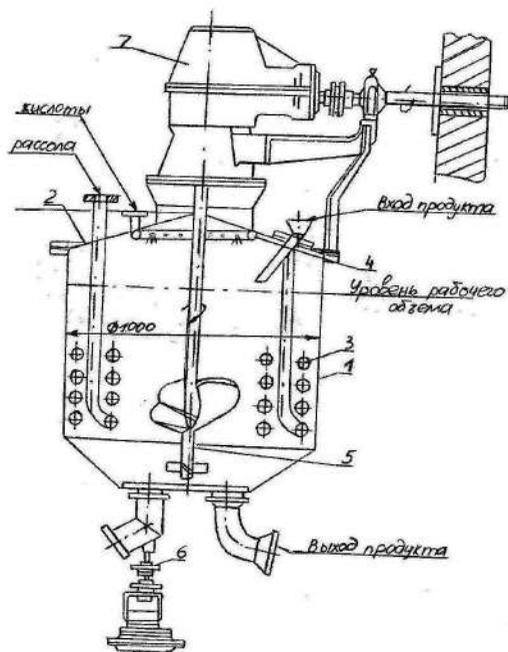


Рисунок 30 – Этерификатор.

1 – корпус; 2 – крышка; 3 – змеевики; 4 – ороситель; 5 – мешалка; 6 – спускной клапан; 7 - головка гидропривода.

Получение ТЭНа ведется на двух параллельно и одновременно работающих агрегатах (рис. 31), включающих этерификатор (поз. 1), разбавитель (поз. 2) и вакуум-воронку (поз. 3).

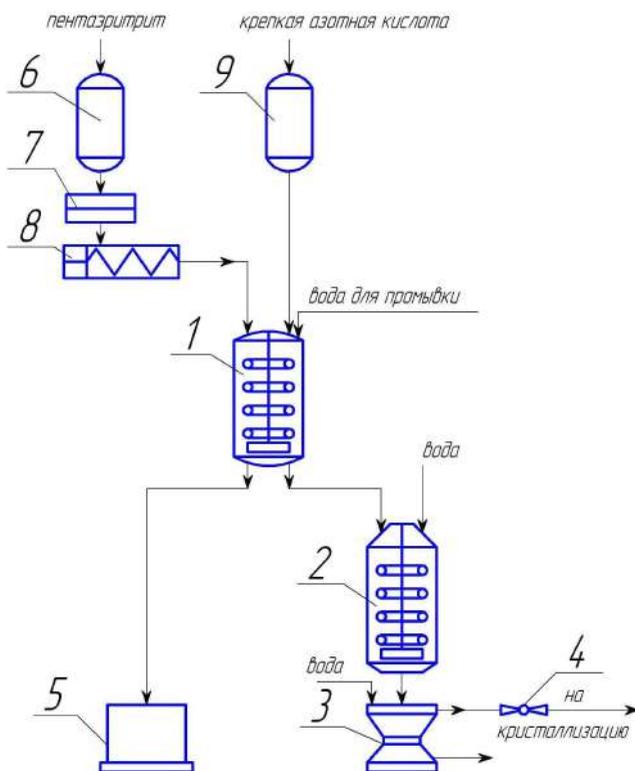


Рис.31 - Этерификация пентаэритрита азотной кислотой.

1 - этерификатор; 2 - разбавитель; 3 - вакуум-воронка; 4 -инжектор; 5 - аварийный чан; 6 - бункер; 7 - весы; 8 - шнек-питатель; 9 - мерник азотной кислоты.

Разбавитель (поз. 2) предназначен для разбавления нитромассы. Перед приемом нитромассы в него заливается из мерников вода. После 20 мин. выдержки масса из разбавителей спускается на вакуум-воронки (поз. 3). Разбавитель представляет собой вертикально-

цилиндрический аппарат с плоским наклонным днищем и плоской крышкой. На валу имеются пропеллерная и турбинная мешалки. К верхней части аппарата приварен ороситель. Привод аппарата гидравлический.

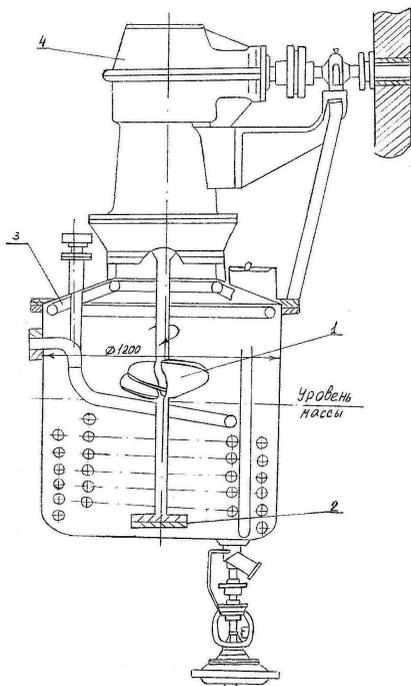


Рисунок 32 – Разбавитель.

1, 2 – мешалка; 3 – ороситель; 4 – головка гидропривода.

На вакуум-воронках продукт отжимается от отработанной кислоты и подвергается трехкратной промывке. По окончании промывки вакуум-воронки заливаются обратной водой, которая подается из

монжуса, и далее масса инжектируется в мастерскую кристаллизации при помощи инжектора (поз. 4). После инжектирования трубопроводы промываются водой и продуваются сжатым воздухом.

В аварийных случаях содержимое этерификаторов сливается в аварийный чан с водой (поз. 3.5). Оттуда разбавленная масса сливается самотеком в вакуум-воронку. Разбавленная кислота с вакуум-воронки отжимается в вакуум-приемнике. Сливные воды поступают в мастерскую нитрации через канализационный сток, затем в ловушку и далее в люнжус для нейтрализации. После нейтрализации сливные воды сбрасываются в канализацию.

Выход продукта составляет 98-99% от теоретического. Отработанная кислота содержит 82-85% азотной кислоты. Процесс этерификации ведется без присутствия людей, управление дистанционное, запрограммированное наблюдение за процессом осуществляется по телевизору.

### **3.3 Перекристаллизация ТЭНа из ацетона**

Целью перекристаллизации является стабилизация ТЭНа путем освобождения его от остаточной кислотности и очистка малостойких органических примесей и нерастворимого осадка. Большое значение придается однородности кристаллов и сыпучести продукта.

Схема перекристаллизации ТЭНа представлена на рисунке 33.

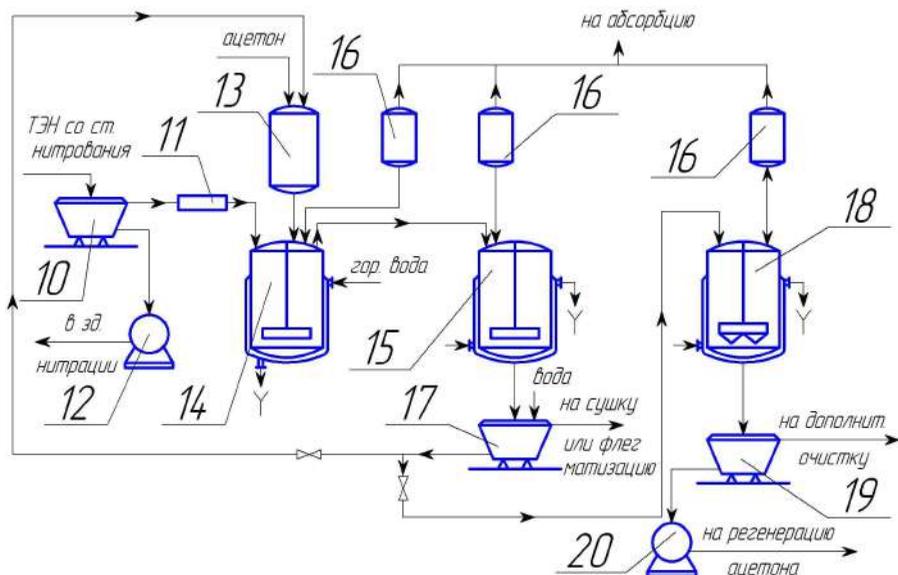


Рис.33 - Перекристаллизация ТЭНа из ацетона.

10,17,19-вакуум -воронка; 11-весы; 12-монжус инъекционных вод; 13-мерник ацетона; 14-растворитель; 15-кристаллизатор; 16-холодильники; 18-высадитель; 20-монжус разбавленного ацетона.

Из здания нейтрализации суспензия ТЭНа-сырца поступает в вакуум-воронку (поз. 10), вода отжимается в монжусы инъекционных вод (поз. 12) и перегоняется сжатым воздухом в монжусы здания нитрации. По окончании отжима с вакуум-воронки отбирается проба продукта на определение влажности и кислотности. Влажность ТЭНа должна быть не более 10%, кислотность - не более 1 %. При получении удовлетворительного результата анализа ТЭН из вакуум-воронки подается на взвешивание (поз. 11).

Ацетон из хранилища при помощи вакуума затягивается в мерники (поз. 13) и самотеком сливается в растворители (поз. 14). В растворители загружается также предварительно взвешенный продукт. Растворение производится при температуре 57-60°C, для подогрева за рубашку аппарата подается горячая вода. После подогрева содержимое аппарата перемешивается в течение 20 минут. Проверка полноты растворения производится по прозрачности раствора при помощи хромоникелевого зеркала-отражателя или при помощи деревянного стержня при остановленной мешалке. При неполной растворимости в растворитель (поз. 14) добавляется ацетон и дается 10 минут выдержки при работающей мешалке. При полном растворении продукта закрывается люк аппарата и содержимое растворителя через фильтр-мешок передавливается в кристаллизатор (поз. 15) при работающей мешалке.

Кристаллизатор (поз. 15) предназначен для получения кристаллов продукта определенной формы и величины. За рубашку кристаллизатора подается горячая вода с температурой не более 98°C. Температура смеси внутри кристаллизатора доводится до 30-35°C и начинается загрузка кристаллизатора раствором из растворителя. Наблюдение ведется по смотровому фонарю, установленному на перегонной линии от растворителя к кристаллизатору. Раствор в кристаллизаторе в конце перегонки должен иметь температуру 57-60°C на нулевом обороте и 59-63°C на маточном обороте ацетона. После перегонки

раствора дается выдержка в течение 10 минут, затем подают охлажденную воду за рубашку аппарата с расчетом, чтобы температура в кристаллизаторе снижалась на 2-3°C за каждые 10 минут. При температуре смеси в кристаллизаторе, равной 45°C, охлаждение ведется со скоростью 4-5°C за каждые 10 минут и доводится до температуры 30°C, затем охлаждением температура смеси доводится зимой до 15-18°C, летом – до 18-21°C. Содержимое кристаллизатора сливается в вакуум-воронку (поз. 17).

Ацетон оборачивается дважды. Первый маточный ацетон отжимается с вакуум-воронки в мерник ацетона (поз. 13) и используется на следующую операцию растворения. Второй маточный ацетон с вакуум-воронки отжимается в высадитель (поз. 18).

Кристаллизованный продукт, отжатый от маточного ацетона, три раза промывается на вакуум-воронке (поз. 17) конденсатом с температурой 45-70°C. Все промывные воды поступают в высадитель для разбавления второго маточника с целью высаживания из него продукта. После отжима последней промывной воды продукт на вакуум-воронке заливается оборотной водой, вспучивается сжатым воздухом, подаваемым под сетку вакуум-воронки и инжектируется в мастерскую сушики.

Разбавленный маточный ацетон из высадителей сливается на вакуум-воронку (поз. 19), переходит в вакуум-приемник и сжатым воздухом перегоняется в мастерскую регенерации.

Пары ацетона из растворителя и кристаллизатора поступают в холодильник (поз. 16), откуда часть несконденсировавшихся паров идет на абсорбцию, а сконденсировавшиеся пары в виде раствора ацетона возвращаются в растворитель.

Растворитель (рис. 34) – аппарат цилиндрической формы со сферическим днищем и крышкой (поз. 2), имеет стальную рубашку для входа и выхода водяной смеси. Привод мешалки (поз. 4) – гидравлический.

Кристаллизатор (рис. 35) представляет собой цилиндрический аппарат со сферическим днищем и крышкой (поз. 2), снабженный стальной рубашкой с поверхностью охлаждения  $\sim 5 \text{ м}^2$ , со штуцерами для входа и выхода водяной смеси. Аппарат снабжен мешалкой (поз. 4).

Высадитель (рис. 36) также является аппаратом цилиндрической формы со сферическим днищем и крышкой (поз. 1). Поверхность охлаждения рубашки равна  $\sim 9 \text{ м}^2$ . Мешалка двухъярусная (поз. 4). Привод аппарата гидравлический.

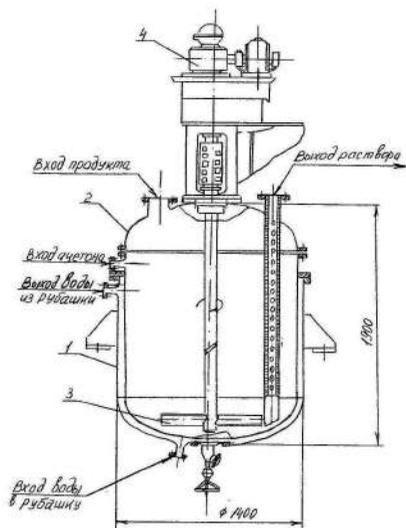


Рисунок 34 – Растворитель ТЭНа.

1 – цилиндрический корпус; 2 – сферическая крышка; 3 – мешалка; 4 – гидропривод.

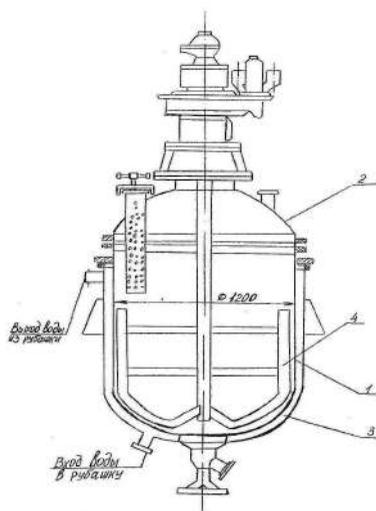


Рисунок 35 – Кристаллизатор ТЭНа.

1 – корпус; 2 – крышка; 3 – рубашка змеевика; 4 – мешалка.

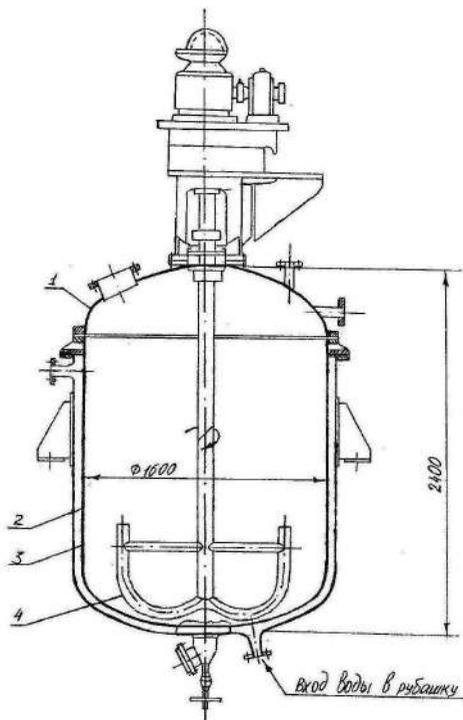


Рисунок 36 – Высадитель.

1 – крышка; 2 – корпус; 3 – рубашка; 4 – мешалка.

### 3.4 Флегматизация ТЭНа

ТЭН проявляет высокую чувствительность к механическим воздействиям. Кроме того, он плохо прессуется. Для снижения чувствительности и улучшения прессуемости ТЭН подвергается флегматизации.

Эмульгатором является щелочное мыло, флегматизатором – парафин, красителем – судан. Флегматизирующая смесь готовится из 1000 г парафина и 10 г судана. Эта масса расплавляется при температуре 100°С и подается на флегматизацию (рис. 37) через плавитель (поз. 21), фильтр (поз. 22) и приемник сплава (поз. 23).

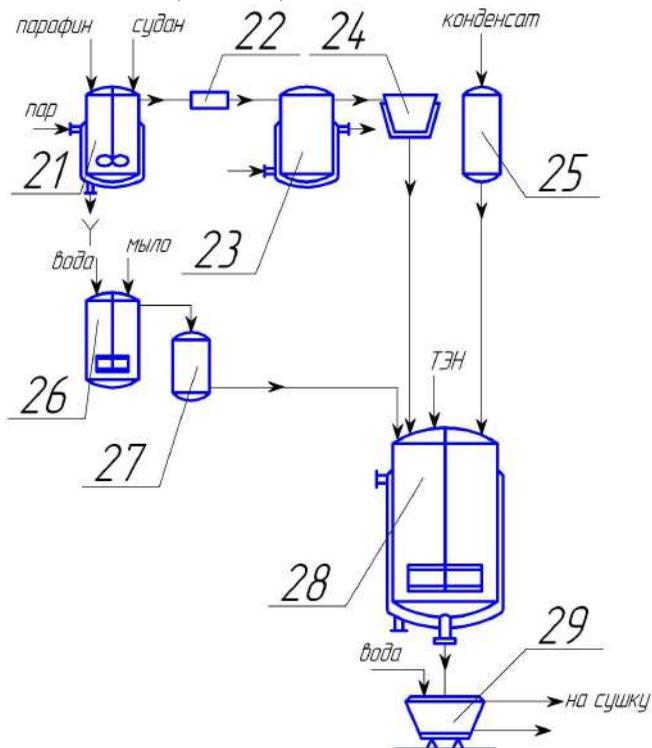


Рис.37. Флегматизация ТЭНа

21-плавитель; 22-фильтр; 23-приёмник сплава; 24-мерник сплава; 25-мерник конденсата; 26-ёмкость для приготовления раствора мыла; 27-мерник раствора мыла; 28-флегматизатор; 29-вакуум -воронка.

Во флегматизатор (поз. 28) заливается конденсат из мерника (поз. 25) из расчета 2-3 части воды на 1 часть ТЭНа, включается мешалка, вода подогревается до температуры 75-85°C и загружается раствор мыла из мерника (поз. 27) из расчета 0,035-0,045% от общего количества воды. Затем из мерника сплава (поз. 24) подается смесь парафина и судана (количество парафина составляет 5,0-5,5% на конечный продукт). Последним загружается ТЭН. Дается выдержка при температуре 75-85°C в течение 10-15 минут и далее осуществляется медленное охлаждение до 25-30°C путем добавки холодной воды в рубашку аппарата. При этом происходит равномерное высаживание парафина на кристаллах ТЭНа и затвердевание пленки.

После охлаждения содержимое флегматизатора спускается на вакуум-воронку (поз. 29), отжимается и промывается холодной водой от мыльного раствора до нейтрализации и полного исчезновения окраски промывных вод.

Флегматизатор (рис. 38) представляет собой цилиндрический аппарат с сферическим днищем и объемной сферической крышкой (поз. 2). Аппарат снабжен стальной рубашкой (поз. 3) со штуцерами. На валу аппарата имеются мешалки (поз. 4).

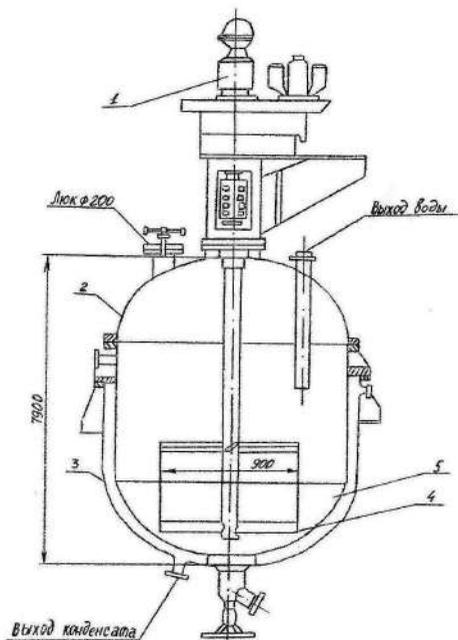


Рисунок 38 – Флегматизатор ТЭНа.

1 – головка гидропривода; 2 – сферическая крышка;  
3 – рубашка; 4 – мешалка.

### 3.5 Сушка, просейка и укупорка ТЭНа

Сушка продукта осуществляется горячим воздухом, который проходит через слой вещества, забирает влагу и выводится из системы (рис. 39).

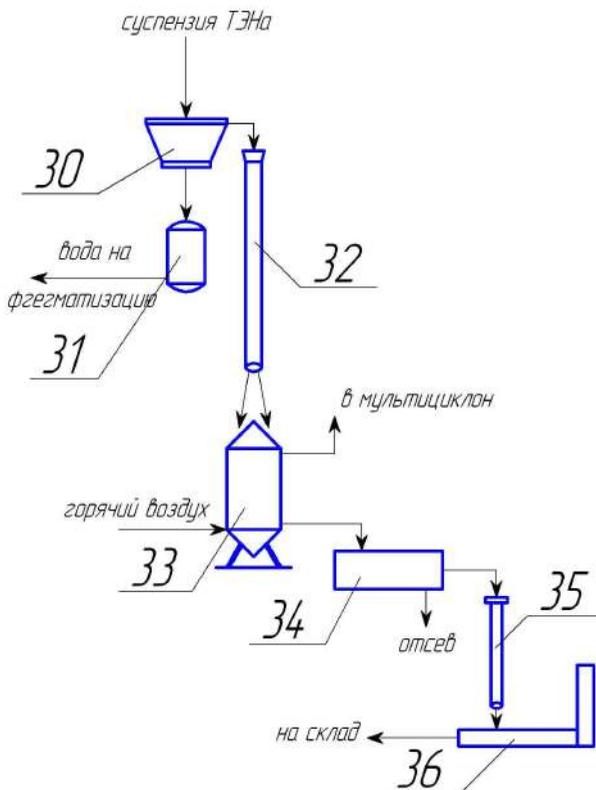


Рис.39 - Сушка и просейка ТЭНа

30-вакуум -воронка; 31-приёмник воды; 32,35-течка; 33-сушильная воронка; 34-просейка; 36-узел взвешивания.

Суспензия очищенного или флегматизированного ТЭНа поступает в вакуум-воронку (поз. 30) и отжимается от воды, которая направляется в приемник (поз. 31), а оттуда возвращается в здание флегматизации. Загрузка сушильной воронки (поз. 33)

составляет 125-130 кг. Сушильная воронка представлена на рисунке 40.

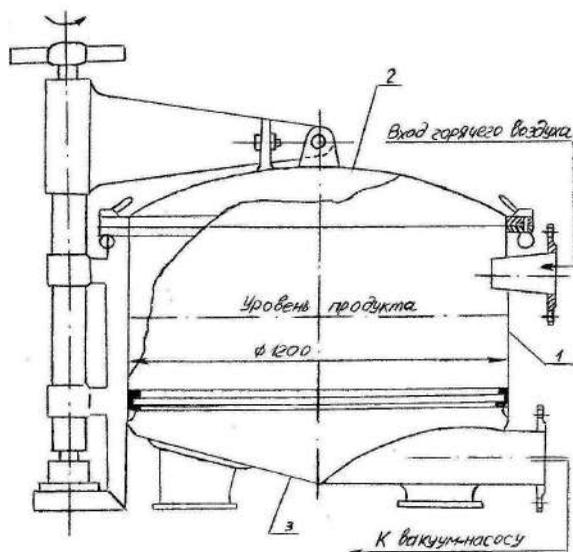


Рисунок 40 – Сушильная воронка.

1 – цилиндрический корпус; 2 – съемная крышка; 3 – дно.

Продукт выравнивается, затем крышка осторожно закрывается на зажимы. В сушильную воронку воздуходувкой нагнетается воздух с температурой 50-60°С для нефлегматизированного и с температурой 40-50°С для флегматизированного ТЭНа. Пыль от ТЭНа улавливается мультициклоном. Продолжительность сушки нефлегматизированного – 0,5-1 час, флегматизированного – 4,5-16 часов.

Для удаления механических включений, гранул, корок и т.д. ТЭН просеивают. Сухой продукт для

просейки высыпается в бункер гидроприемника, который поднимается над бункером просечного агрегата. Затем через электроприводной резиновый шланг ТЭН дозируется на шелковое сито № 7 или № 9. Готовый продукт по тече ссыпается в мешки. Аппарат просейки представлен на рисунке 41.

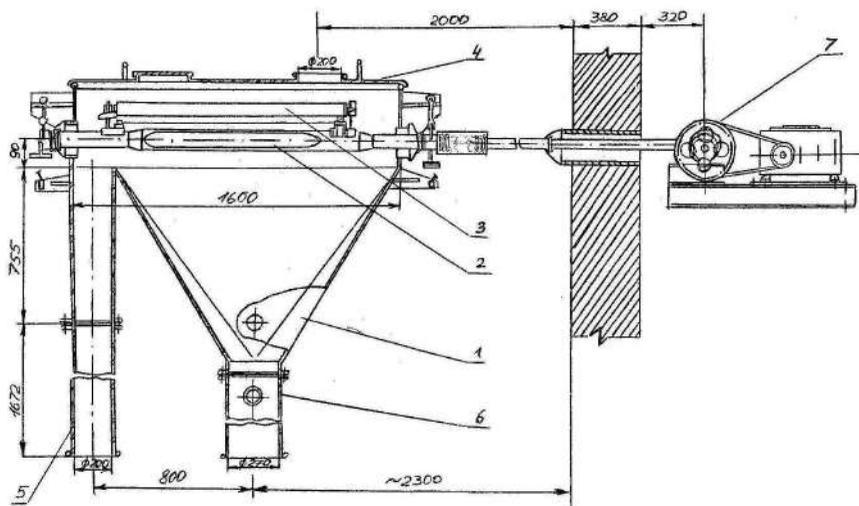


Рисунок 41 – Просейка.

1 – корпус; 2 – лоток; 3 – сито; 4 – крышка; 5 – труба; 6 – труба; 7 – привод просейки.

Корпус просейки алюминиевый, имеет патрубки для загрузки продукта, для выгрузки просеянного продукта и для выгрузки отсевов. Лоток устанавливается в корпусе сверху перед отверстием, закрывается алюминиевой крышкой. В лотке при помощи резинового уплотнения крепятся сита. Рама

сита деревянная, сетка шелковая или латунная. Готовый продукт по течке ссыпается в мешки.

### **3.6 Техника безопасности в производстве ТЭНа**

Производство ТЭНа является опасным на всех стадиях технологического процесса. Это связано с тем, что ТЭН, содержащий примеси минеральных кислот, термически малостоек, особенно при повышенной температуре. Основным мероприятием, гарантирующим безопасность эксплуатации производства ТЭНа, является автоматизация процесса.

Как уже отмечалось, очень важным является контроль и регулирование температуры в нитраторах и разбавителях. При повышении температуры в нитраторах до 25°C автоматически отключается дозирование пентаэритрита, а при дальнейшем увеличении до 35°C автоматически производится сброс нитромассы в аварийный чан, наполненный водой, при одновременном включении сжатого воздуха для перемешивания содержимого чана.

При прекращении перемешивания нитромассы в нитраторах предусматривается автоматическое отключение подачи пентаэритрита и переключение двигателя на аварийное питание. При падении давления в сети рассола, в змеевики автоматически подается вода и отключается дозировка пентаэритрита. При остановке насосов (центробежных и вакуумных) автоматически включаются в работу резервные насосы. Предусматриваются защитные блокировки,

сигнализация, дренажная система, ограждение, местные отсосы и мощная общеобменная вентиляция.

## Лекции 8-9

# ПРОИЗВОДСТВО НИТРАТА АММОНИЯ

### 1. Свойства нитрата аммония

Нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , называемый также аммиачной селитрой, существует в пяти кристаллических формах. Имеет температуру плавления  $169,6^\circ\text{C}$ . Хорошо растворяется в воде. Например, при  $100^\circ\text{C}$  в 1 г воды растворяется более 9 г нитрата аммония. Выпаркой раствора при температуре выше температур его кристаллизации воду можно удалить практически полностью и раствор превратится в расплавленную соль, что используется в технологии производства.

Нитрат аммония весьма гигроскопичен. Из-за большой растворимости в воде, значительного температурного коэффициента растворимости, гигроскопичности и полиморфных превращений нитрат аммония сильно слеживается, что затрудняет его применение. Используют разные средства борьбы со слеживаемостью:

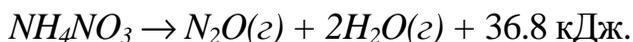
- 1) выпуск продукта в гранулированном виде;
- 2) применение кондиционирующих добавок – нитрата магния, нитрата кальция, сульфата аммония, серной кислоты, фосфорной кислоты и др.;
- 3) опудриваете гранул тонкоизмельченными малогигроскопичными веществами;
- 4) упаковка соли в плотную, хорошо герметизированную тару, например, в полиэтиленовые мешки или пятислойные битумированные бумажные мешки;

5) Обработка гранул поверхностно-активными веществами, в частности диспергатором НФ, получаемого конденсацией сульфокислот нафталина с водным раствором формальдегида.

При нагревании выше 110°C нитрат аммония разлагается на аммиак и азотную кислоту



При 200-270°C идет интенсивное разложение по реакции



При быстром нагревании до 400-500°C происходит разложение со взрывом по реакции



Практически взрывоопасной является температура 300°C.

Чистый нитрат аммония не чувствителен к удару и трению, но при определенных условиях обладает взрывчатыми свойствами. Вследствие этого его используют как сырье для производства аммиачно-селитренных ВВ – аммонитов (смесей  $NH_4NO_3$  с другими органическими материалами с добавкой нитропродуктов), аммоналов (смесей, содержащих алюминиевой порошок), зерногранулитов (смеси тротила и Ас) и др. Они взрываются только от детонатора. Газообразные продукты разложения ( $NO_2$ ) служат катализаторами дальнейшего

разложения, приводящего к взрыву. Взрывоопасность уменьшается при увеличении влажности соли. При содержании воды больше 3% аммиачная селитра не взрывается даже при взрыве детонатора. Для предотвращения самопроизвольного разложения к ней добавляют стабилизаторы – вещества, связывающие образующиеся при разложении аммиачной селитры азотную кислоту и диоксид азота, или выделяющиеся при взаимодействии с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – аммиак, который нейтрализует азотную кислоту и восстанавливает оксиды азота до элементарного азота. Стабилизаторами являются карбамид, карбонаты кальция, магния и др.

Аммиачная селитра содержит около 35% азота и является одним из наиболее эффективных азотных удобрений.

В небольших количествах для технических целей производят селитру чешуйчатую кристаллическую, водостойчивую кристаллическую и гранулированную и пористую гранулированную.

Аммиачная селитра является пожароопасным продуктом I категории. Ее следует предохранять от нагревания. Запрещается хранить ее и транспортировать совместно с другими веществами и материалами.

## **2. Физико-химические основы производства нитрата аммония**

Получение нитрата аммония основано на нейтрализации аммиаком азотной кислоты



Обычно применяют азотную кислоту концентрации 47-60%. Образующийся раствор нитрата аммония для получения твердого продукта необходимо выпаривать.

В процессе выпарки используется теплота нейтрализации. Количество теплоты, выделяющееся при реакции, зависит от концентрации исходной азотной кислоты: чем слабее кислота, тем меньше выделяется теплоты (рис. 42).

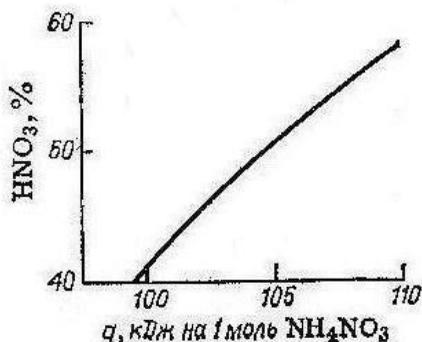


Рисунок 42 – Теплота нейтрализации q азотной кислоты газообразным аммиаком (при атмосферном давлении и 18 °С).

Зависимость концентрации растворов NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, получаемых при использовании теплоты реакции, от концентрации азотной кислоты показывает, что при соответствующей организации производственного

процесса можно выпарить основную массы воды, выводимой с азотной кислотой, и получить высококонцентрированный раствор и даже плав нитрата аммония (рис. 43).

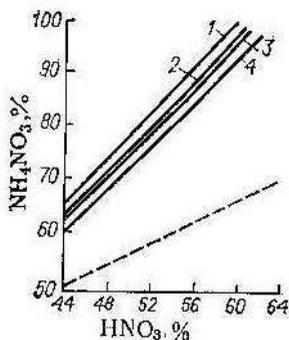


Рисунок 43 – Зависимость концентрации растворов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , получаемых при использовании теплоты реакции, от концентрации азотной кислоты (потери теплоты учтены в размере 3%)

Температуры азотной кислоты и аммиака, °С: 1 – 70; 2 – 50; 3 – 50 ( $\text{HNO}_3$ ) и 20 ( $\text{NH}_3$ ); 4 – 20. Пунктирная прямая – та же зависимость, но без использования теплоты реакции.

Отвод теплоты нейтрализации из реакционной зоны необходим не только с целью ее использования для выпарки раствора, но и потому, что чрезмерное повышение температуры раствора приводит к разложению азотной кислоты и нитрата аммония, то есть к потери азота.

В распространенном в РФ способе производства нитрата аммония отвод теплоты реакции

осуществляют в самом нейтрализаторе, где одновременно с нейтрализацией происходит кипение и упаривание раствора. Реакционный аппарат назван ИТН-использователь теплоты нейтрализации. Работает он под атмосферным давлением.

### **3. Реакционный аппарат ИТН-использователь теплоты нейтрализации**

Рассмотрим один из разновидностей конструкции аппарата.

Аппарат (рис. 44) представляет собой два концентрически расположенных вертикальных цилиндра из стали 08X18H10T. Во внутреннем цилиндре происходит реакция нейтрализации азотной кислоты аммиаком при 115-120°C.

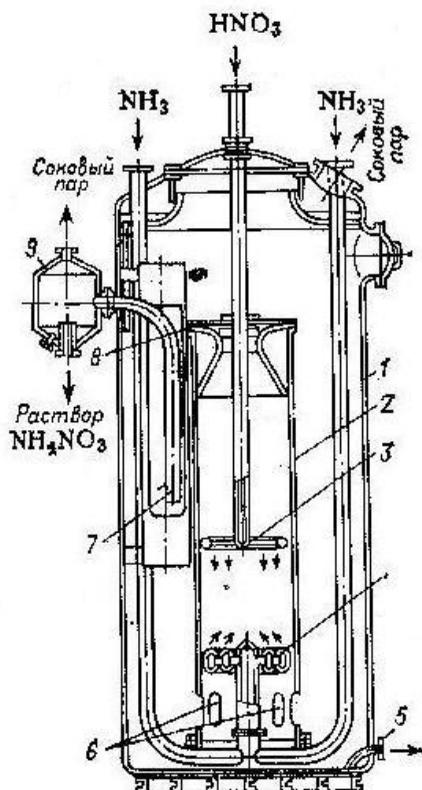


Рисунок 44 – Аппарат ИТН.

1 – корпус аппарата (наружный цилиндр); 2 – внутренний цилиндр; 3 – устройство для подачи азотной кислоты; 4 - устройство для подачи аммиака; 5 – штуцер для опорожнения аппарата при ремонте; 6 – окна для циркуляции раствора; 7 - гидравлический раствор; 8 – завихритель; 9 - сепаратор.

Образовавшийся раствор нитрата аммония переливается в испарительную часть аппарата – в кольцевое пространство между цилиндрами. Здесь раствор упаривается за счет теплоты нейтрализации и вытекает через гидравлический затвор и сепаратор. Соковый пар удаляется через верхний штуцер. Его очищают путем частичной конденсации и используют в качестве греющего агента для дальнейшей выпарки раствора. Производительность одного аппарата ИТН при наружном диаметре 3,2 м равна 750 т/сут. Во избежание коррозии выпарных аппаратов и для обеспечения безопасной упарки до высоких концентраций вытекающий из аппаратов ИТН раствор нейтрализуют аммиаком в донейтрализаторах-резервуарах с мешалками. Нейтрализованный раствор нитрата аммония поступает на выпарку в двух- или трехкорпусную вакуум-выпарную батарею, использующую в качестве греющего пара соковый пар из аппарата ИТН.

Другая конструкция ИТН предусматривает в верхней части аппарата промыватель сокового пара.

В этом агрегате ( рис. 45) газообразным аммиаком, подогретым до 120-130°C, нейтрализуют 58-60%-ную азотную кислоту с температурой 70-80°C, в которую в качестве кондиционирующей добавки вводят серную кислоту. Она превращается в сульфат аммония; содержание последней в готовом продукте должно

быть 0,3-0,7%. Аппараты ИТН производительностью по 30 т продукта в час работают при 155-165°C под давлением, немного превышающем атмосферное. Получается раствор, содержащий 92-93%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Аппарат ИТН-72 изготовлен из стали 12Х18Н10Т. Он имеет наружный диаметр 1,6 м и диаметр верхней сепарационной части – 3,8 м. Общая высота аппарата ~ 10 м. При диаметре внутреннего реакционного цилиндра 1,2 м и высоте 4,3 м реагенты проходят через реакционную зону за 0,5-1 с. Барботеры для аммиака и азотной кислоты изготовлены из титана. Скорость аммиака в отверстиях барботера 30-50 м/с (при 6650 отверстиях диаметром 3 мм). Скорость истечения азотной кислоты из 2150 отверстий диаметром 1,5 мм – 2-3 м/с. Промыватель сокового пара в верхней части аппарата имеет колпачковые тарелки. На нижних тарелках происходит отмывка пара от аммиака 20%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с добавкой азотной кислоты, а на верхних – отмывка  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{HNO}_3$  конденсатом. В результате разбавления промывными растворами концентрация раствора нитрата аммония, уходящего из аппарата ИТН, снижается до 89-91%.

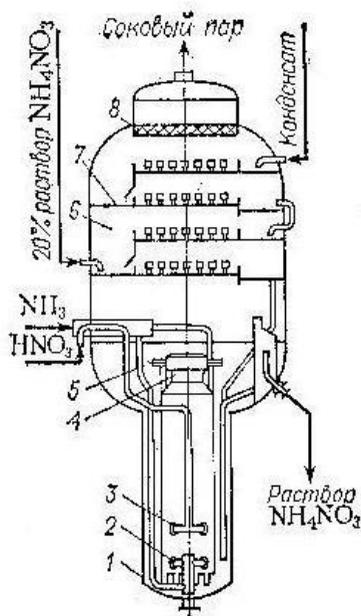


Рисунок 45 – Аппарат ИТН-72.

1 – реакционный стакан; 2 – барботер аммиака; 3 – барботер азотной кислоты; 4 – диффузор; 5 – завихритель; 6 - промыватель; 7 – колпачковая тарелка; 8 – сетчатый отбойник брызг.

После донейтрализации в резервуарах с мешалками этот раствор концентрируют до 99,7-99,8%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в одноступенчатом вертикальном выпарном аппарате со стекающей пленкой, работающем под атмосферным давлением с продувкой горячим воздухом. Может использоваться в качестве греющего и соковый пар. Плав гранулируется в грануляционной башне, изготовленной из листовой кислотоупорной стали.

Башня имеет прямоугольное сечение 8 x 11 м. Высота падения гранул 50-55 м. Монодисперсные грануляторы обеспечивают узкий диапазон размеров гранул – от 2,2 до 2,6 мм. Плав из выпарного аппарата после донейтрализации и фильтрации перекачивается на верх башни погружным насосом по трубопроводу со специальной антидетонационной вставкой, что обеспечивает необходимую безопасность. Воздух из грануляционной башни отсасывается шестью вентиляторами через шесть секций промывного скруббера, расположенного над башней. Общая высота агрегата ~ 70 м.

В полете гранулы охлаждаются до 120-130°C, а в кипящем слое – до 40-45°C. После выгрузки гранулы опрыскиваются из форсунок раствором диспергатора НФ. Уходящий из башни воздух (500-550 тыс. м<sup>3</sup>/ч) отмывается от пыли селитры и аммиака в тарельчатом скруббере циркулирующим раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Для преодоления гидравлического сопротивления скруббера (~ 1 кПа) грануляционная башня работает под напором, создаваемым подающим воздух вентилятором.

#### **4. Технологическая схема получения нитрата аммония из 60%-ной азотной кислоты (рис. 46)**

Азотная кислота подогревается в аппарате 2, аммиак – в аппарате 3. К азотной кислоте добавляют серную или фосфорную кислоту. Компоненты поступают в аппарат ИТН (1),

соковый пар отводится сверху, а продукты реакции – из нижней части реактора. В аппарате 4 нейтрализуются остатки кислот аммиаком. Раствор аммиачной селитры поступает в выпарной аппарат (5), где из раствора испаряется соковый пар. Для увеличения эффективности выпарки в нижнюю часть аппарата 5 подается подогретый воздух, который пробулькивает через расплав аммиачной селитры. Полученный расплав содержит 99,8% аммиачной селитры.

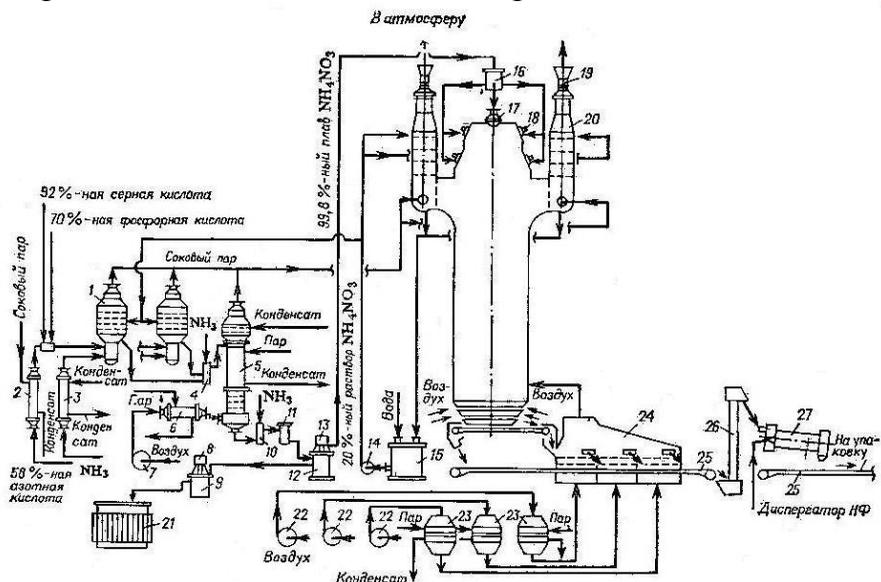


Рисунок 46 – Схема производства аммиачной селитры в агрегате АС-72 из 58-60 % азотной кислоты.

1 – аппарат ИТН; 2 – подогреватель азотной кислоты; 3 - подогреватель аммиака; 4 – донейтрализатор; 5 – выпарной аппарат; 6 –

подогреватель воздуха; 7 – воздуходувка; 8 – насос; 9 – дренажный сборник плава; 10 – гидрозатвор-донецитрилизатор; 11 – фильтр плава; 12 – бак для плава; 13, 14 – насосы; 15 - сборник; 16 – напорный бак; 17 – акустический гранулятор; 18 - монодисперсный гранулятор; 19, 22 – вентиляторы; 20 – промывной скруббер; 21 – буферная емкость; 23 – подогреватели воздуха; 24 – аппарат для охлаждения гранул; 25 – конвейер; 26 - элеватор; 27 – барабан для опрыскивания гранул.

После фильтра 8 насосом 10 расплав через напорный бак 12 поступает в гранулятор (13). В верхней части промывных скрубберов (14) имеются вентиляторы 16, воздух до выброса в атмосферу промывается на тарелках промывного скруббера 14 - 20%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Гранулы охлаждаются в «кипящем слое» в аппарате 17 и по конвейеру 18 и элеватору 19 поступают на опрыскивание гранул диспергатором НФ в барабан 20 и далее на упаковку.

## Заключение

В данном курсе лекций описаны типовые процессы производства взрывчатых веществ. Эти процессы подробно изучены и широко применяются в промышленности всех стран, производящих ВВ в больших количествах. Они отличаются высокой технологичностью, рентабельностью и безопасностью для исполнителей.

В то же время предприятия, производящие нитросоединения, представляют потенциальную опасность для окружающей среды. Это вызвано тем, что в производствах используются токсичные химические компоненты, на отдельных фазах производства выделяются газообразные вредные вещества, образуется значительное количество сточных вод, возникают отходы сырья, полуфабрикатов и специальной продукции, при уничтожении которых также выделяются вредные вещества.

По воздействию на окружающую среду особое место в производстве нитросоединений занимают процессы переработки неизбежно образующихся больших количеств отработанных нитрационных кислотных смесей. С целью сокращения расхода свежих азотной и серной кислот и защиты окружающей среды на предприятиях реализуется сложная система регенерации отработанных кислотных смесей, концентрирования кислот и подготовки кислотных смесей к нитрованию с

использованием (утилизацией) отработанных кислот.

При переработке отработанных кислотных смесей наблюдается выделение весьма вредных для окружающей среды газообразных продуктов. Состав их довольно сложный. Из числа основных компонентов важнейшими являются: пары и туман азотной кислоты, диоксид азота и туман серной кислоты.

Для очистки отходящих газов от паров и тумана кислот, а также частично от оксидов азота, в производствах ВВ используются насадочные вертикальные абсорберы. Однако, они имеют существенные недостатки: громоздкость, большая металлоемкость, высокая стоимость, большие энергетические затраты, недостаточная эффективность очистки от токсичных газов, особенно от оксидов азота.

В последние годы для очистки отходящих газов в промышленности хорошо зарекомендовали себя абсорберы с вихревыми контактными устройствами, разработанные А.Ф. Махоткиным. Они обеспечивают постоянное обновление поверхности раздела фаз между абсорбентом и очищаемым газом, тем самым интенсифицируя массообменные процессы. Для улова тумана кислоты эффективными оказались волокнистые фильтры, на которых оседают капли кислоты.

Вихревые абсорберы с фильтрами относительно дешевы, не имеют кислотных насосов, отсутствуют вращающиеся и трущиеся узлы, не

требуют помещения и постоянного технологического обслуживания, работают под разрежением, самонастраиваются на высокоэффективный режим работы при изменении расхода газа. Брызгоунос после вихревых абсорберов не наблюдается. Вихревые абсорберы обеспечивают по сравнению с системой насадочных колонн дополнительный улов значительного количества кислот и могут быть рекомендованы для внедрения в производства ВВ.

Функционирующие на производствах нитросоединений насадочные абсорберы имеют низкую эффективность по очистке отходящих газов от оксидов азота. При этом содержание последних в газовых выбросах после абсорберов значительно превышает санитарные нормы. Лучшие результаты получаются при восстановлении оксидов азота до элементарного азота аммиаком в присутствии катализаторов, например АВК-10 или других алюмопалладиевых, алюмованадиевых и железоксидных катализаторов. С целью эффективного перемешивания отходящих газов с аммиаком разработан вихревой смеситель газов. Установки селективного восстановления с катализатором К-16 и вихревым смесителем позволяют уменьшить концентрацию оксидов азота в газовых выбросах до 0,01% и также могут быть рекомендованы к внедрению в производствах ВВ.

Современные требования и подходы к решению экологических вопросов ставят перед

предприятиями по производству ВВ новые задачи по защите окружающей среды, обуславливают необходимость проведения дальнейших разработок по созданию и внедрению экологически чистых процессов.

Одним из таких перспективных направлений работы является разработка и внедрение в производство аппаратов с вихревыми контактными устройствами, в частности вихревых абсорберов и реакторов с высокоэффективными железооксидными катализаторами.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Махоткин, А.Ф. Теоретические основы очистки газовых выбросов производства нитратов целлюлозы / А.Ф. Махоткин. – Казань : Изд-во Казанск. ун-та, 2003. – 268 с.

2. Генералов, М.Б. Химические реакторы производств нитропродуктов : Учеб. пособие для вузов / Под ред. проф. М.Б. Генералова. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. – 392 с.

3. Генералов, М.Б. Основные процессы и аппараты технологии промышленных взрывчатых веществ : Учеб. пособие для вузов / М.Б. Генералова. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. – 397 с.

4. Шарнин, Г.П. Введение в технологию энергонасыщенных материалов : Учеб. пособие / Г.П. Шарнин, И.Ф. Фаляхов. – Казань: Изд-во КГТУ, 2005. – 391 с.

5. Генералов, М.Б. Автоматизированное проектирование оборудования для снаряжения боеприпасов / М.Б. Генералова. – М. : ЦНИИИТИ, 1989. – 90 с.

6. Щукин, Ю.Г. Промышленные взрывчатые вещества на основе утилизированных боеприпасов / Ю.Г. Щукин, Б.Н. Кутузов, В.В. Мацевич, Ю.А. Татищев. – М. : Недра, 1998. – 319 с.

7. Смирнов, Л.А. Конверсия, ч.5. Конверсионные промышленные взрывчатые вещества: Учеб. пособие для вузов / Л.А. Смирнов, О.В. Тиньков. – Сергиев

Посад : Патриарший издательско-полиграфический центр, 1998. – 196 с.

8. Орлова, Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е.Ю. Орлова. – М.: Химия, 1981. – 181 с.

9. Технология аммиачной селитры / Под ред. проф. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1978. – 311 с.

10. Матвейчук, В.В. Взрывные работы: Учебное пособие / В.В. Матвейчук, В.П. Чурсалов. – М.: Академический проект, 2002. – 384 с.