

## 亚硫酸钠-亚硫酸氢钠法精制 TNT 工艺

魏田玉, 郭海英, 冉军鹏, 赵瑞先

(甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730900)

**摘 要:** 为降低 TNT 精制过程中副产物的生成量, 改善 TNT 结晶质量, 根据精制液的 pH 值控制在 8 以下可抑制副反应, 从而降低 TNT 损失的原理, 采用亚硫酸钠-亚硫酸氢钠混合溶液代替亚硫酸钠溶液进行 TNT 精制, 由弱酸和弱酸盐形成的缓冲溶液, 使体系的酸度得到控制, 抑制了副产物 HNBB 和 MPDM 的生成, 减少了  $\alpha$ -TNT 的损失。试验结果显示: 亚硫酸氢钠法精制的 TNT 纯度较高, 与亚硫酸钠法相比, TNT 的熔点高 0.04, 平均得率提高 2.5%, 质量明显改善, 有利于消除药柱缩孔和裂纹, 可有效改善装药性能; 洗涤次数的减少可降低废水量。

**关键词:** 物理化学; TNT; 精制; 亚硫酸氢钠法

**中图分类号:** TQ 564.3; TJ 55

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1007-7812(2006)01-0020-03

## The Process on TNT Refinery by Sodium Sulfite-Potassium Hydrogen Sulfite Method

WEI Tian-yu, GUO Hai-ying, RAN Jun-peng, ZHAO Rui-xian

(GanSu YinGuang Chemical Group Co., LTD, Baiyin Gansu 730900, China)

**Abstract** In order to decrease the side product from the refinery process of TNT, increase the yield of refined TNT and improve the crystallizing quality of TNT, the refinery process of TNT is studied on the principle of inhabiting the side reaction to decrease the TNT loss with controlling the pH value (below 8) of the refinery solution, TNT is refined by  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ - $\text{NaHSO}_3$  solution. The acidity of the system is controlled by the buffer solution formed by weak acid and salt of weak acid to inhabit the formation of side products HNBB and MPDM, decrease the loss of  $\alpha$ -TNT, and increase the yield and quality of the product. The test results indicate that in comparison with  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  process, the purity of TNT by  $\text{NaHSO}_3$  process is higher, the melting point enhances 0.04, the mean yield increases by 2.5%, showing that the TNT quality improved remarkably. It is of benefit to eliminate the shrinkage void and crack and improve the charge properties effectively. The color of the product is lighter. The decrease of wash time makes the amount of the waste water decrease.

**Key words:** physical chemistry; TNT; refinery; potassium hydrogen sulfite method

## 引 言

工业生产的粗品 TNT 含有 6% 左右的杂质, 主要是不对称三硝基甲苯、二硝基甲苯以及四硝基甲烷等。这些杂质使 TNT 凝固点下降, 并降低其使用和贮存性能(具有渗油性)<sup>[1]</sup>。因此, 粗品 TNT 必须经过精制才能运用于军事装备。目前, 国际上已经成熟的工业化精制工艺主要有亚硫酸钠法、硝酸法以及亚硫酸铵和亚硫酸镁法, 但还未用于工业生产。硝酸法工艺具有红水少、不产生新的杂质、精品质量较好等优点, 但对设备的腐蚀性强, 而亚硫酸钠法工艺

和设备简单, 操作安全。因此, 自第一次世界大战以来, 世界各国普遍采用亚硫酸钠法精制 TNT<sup>[2]</sup>。

但亚硫酸钠法也有其缺陷。亚硫酸钠和三硝基甲苯的反应是竞争反应, 即不对称的硝基甲苯生成盐后, 过量的亚硫酸钠还可与  $\alpha$ -TNT 继续进行成盐反应, 生成 2, 2, 4, 4, 6, 6-六硝基联苯 (HNBB) 和 3-甲基-2, 4, 4, 6, 6-五硝基二苯基甲烷 (MPDM) 等副产物, 并且很难除去。不仅造成  $\alpha$ -TNT 损失, 产品得率下降, 而且由于 HNBB 和 MPDM 的存在, 使 TNT 在结晶过程中加速晶体的定向生长, 导致产品的使用性能变差, 生产废水中的成分变得复杂, 降解处理也更为困难<sup>[3-6]</sup>。

收稿日期: 2005-02-20; 修回日期: 2005-09-02

作者简介: 魏田玉 (1956-), 男, 高级工程师, 从事火炸药方面的研究及管理工作。

本研究通过亚硫酸钠法与亚硫酸钠-亚硫酸氢钠法(简称亚硫酸氢钠法)精制 TNT 的对比试验, 找到了提高  $\alpha$ -TNT 得率、降低副产物生成量的理想精制条件。

## 1 实验

### 1.1 原材料及设备

粗品 TNT、亚硫酸钠(工业品)、亚硫酸氢钠(工业品)。

恒温水浴、调速电动搅拌机、烧杯、量筒、加料漏斗、温度计。

### 1.2 工艺条件

亚硫酸钠法  $m(\text{粗品 TNT})/m(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 100/6$ ;  $m(\text{水})/m(\text{粗品 TNT}) = 0.5/1$ ; 反应时间: 25 min; 反应温度: 79~83  $^{\circ}\text{C}$ 。

亚硫酸氢钠法  $m(\text{粗品 TNT})/m(\text{Na}_2\text{SO}_3)/m(\text{NaHSO}_3) = 100/6/1.5$ ;  $m(\text{水})/m(\text{粗品 TNT}) = 0.5/1$ ; 反应时间: 30 min (在  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液中加入  $\text{NaHSO}_3$ , 反应比  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  精制缓和, 所以反应时间加长); 反应温度: 80~85  $^{\circ}\text{C}$  (为保证反应速度, 反应温度适当提高)。

### 1.3 操作过程

配制亚硫酸钠-亚硫酸氢钠溶液 80 mL (其中亚硫酸钠 12 g, 亚硫酸氢钠 3 g)。称取粗制 TNT 200 g 加入 800 mL 高型烧杯(反应器)中, 加水 100 mL, 升温熔化, 控制温度 80~85  $^{\circ}\text{C}$ ; 加入亚硫酸钠-亚硫酸氢钠溶液, 搅拌保温 30 min (从加料算起), 静置分离后, 倒掉母液; 加水(质量比为 1:1)洗涤两次, 每次 5~10 min, 按质量比 1:1 加 0.1% 的酸性水洗涤 5 min, 分离掉洗涤水; 产品在 105~115  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 25~30 min, 制片、称重计算得率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两种方法实验结果对比

亚硫酸氢钠法与亚硫酸钠法精制 TNT 对比试验结果见表 1 和表 2。

由表 1 和表 2 看出, 产品的熔点均可达到指标要求的 80~20  $^{\circ}\text{C}$ ; 亚硫酸氢钠法精制的产品熔点比亚硫酸钠法高 0.04, 平均得率提高 2.5%。说明亚硫酸氢钠法精制的 TNT 纯度较高,  $\alpha$ -TNT 损失减少。

表 1 亚硫酸氢钠法精制试验结果

Table 1 The test results obtained by  $\text{NaHSO}_3$  process

试验号	$W(\text{粗品 TNT})/\text{g}$	得率/%	熔点/ $^{\circ}\text{C}$
1	178.4	89.2	80.31
2	178.4	89.9	80.40
3	182.2	91.1	80.20
4	180.2	90.1	80.22
5	178.5	89.3	80.31
6	179.0	89.5	80.36
7	180.8	90.4	80.36
8	180.2	90.1	80.38
9	180.5	90.3	80.37
10	181.6	90.8	80.40
平均	180.1	90.1	80.33

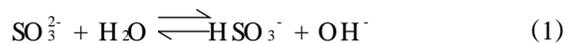
表 2 亚硫酸钠法精制试验结果

Table 2 The test results obtained by  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  process

试验号	$W(\text{粗品 TNT})/\text{g}$	得率/%	熔点/ $^{\circ}\text{C}$
1	170.4	85.2	80.29
2	176.2	88.1	80.24
3	174.4	87.2	80.31
4	176.1	88.1	80.26
5	174.2	87.1	80.20
6	177.2	88.6	80.28
7	176.3	88.2	80.23
8	176.0	88.0	80.30
9	175.6	87.8	80.34
10	174.6	87.3	80.40
平均	175.1	87.6	80.29

### 2.2 反应机理分析

在精制液中加入一定量的亚硫酸氢钠,  $\alpha$ -TNT 的反应损失得到抑止。亚硫酸钠-亚硫酸氢钠溶液是一种强碱弱酸盐, 存在如下的水解平衡:



其各自的水解平衡常数分别为:  $k_{h1} = k_w/k_{a1}$ ;  $k_{h2} = k_w/k_{a2}$ 。其中,  $k_w$  为水的离子积,  $1 \times 10^{-14}$ ;  $k_{a1}$  为亚硫酸氢根的解离平衡常数;  $k_{a2}$  为亚硫酸根的解离平衡常数。在 298 K 条件下,  $k_{a1} = 1.02 \times 10^{-7}$ ,  $k_{a2} = 1.54 \times 10^{-2}$ 。

由于  $k_{h1}(k_w/k_{a1} = 9.8 \times 10^{-8}) \gg k_{h2}(k_w/k_{a2} = 6.5 \times 10^{-13})$ 。因此, 溶液的酸度主要由(1)式亚硫酸根的水解(即亚硫酸氢根的解离)平衡所控制, (2)式亚硫酸氢根水解(即亚硫酸的解离)的影响可以忽略不

计。当加入亚硫酸氢钠时, (1) 式的平衡向左移动, 氢氧根离子的浓度下降, 酸度增加。其平衡时的  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}1} - \lg(C_{\text{H}\text{SO}_3^-} / C_{\text{SO}_3^{2-}})$ 。

据文献报道<sup>[5]</sup>, 当精制溶液的  $\text{pH}$  值达到 9~10 时,  $\alpha$ -TNT 的损失高达 8%~10%, HNBB 和 PDM 两种副产物明显增加; 如将  $\text{pH}$  值控制在 8 以下,  $\alpha$ -TNT 的损失可减少到 1%~2%, 副产物明显减少。

在试验过程中, 将亚硫酸氢钠的加入量分别控制在 0.75%, 1.00%, 1.50%, 1.75% (100 g 粗制 TNT、6 g 亚硫酸钠的水溶液), 进行溶液  $\text{pH}$  值的测定。从反应开始到结束, 溶液的  $\text{pH}$  值相对比较稳定, 最大值分别为 8.9, 8.4, 8.1, 8.0。因此, 在确定的原料配比条件下, 弱酸和弱酸盐形成的缓冲溶液使体系的酸度得到控制, 减少了  $\alpha$ -TNT 的损失, 抑制了 HNBB 和 M PDM 的生成, 产品得率和质量得到提高。

在考虑解离平衡时, 尽管弱酸的解离常数与弱酸浓度无关, 但随温度而变化。由于解离过程热效应较小<sup>[3]</sup>, 温度对解离常数影响不大, 其数量级一般不变, 可忽略温度对平衡的影响。由此可见, 溶液的  $\text{pH}$  值由平衡时的亚硫酸氢根与亚硫酸根的浓度决定。

通过控制亚硫酸氢钠的加入量, 使其在精制液中的浓度与经过和粗品 TNT 中的杂质反应后过剩的微量亚硫酸钠浓度形成一定比例的平衡, 溶液的  $\text{pH}$  值保持在 8 以下, 以实现既减少  $\alpha$ -TNT 损失, 又提高 TNT 质量的目的。

(上接第 19 页)

### 3 结 论

(1) 以 2, 6-二氯吡嗪为原料, 经过取代、硝化、氮化和氧化 4 步反应合成了最终产物 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基-1-氧吡嗪 (LLM-105), 经元素分析、红外光谱、质谱、核磁共振对其结构进行表征, 确认为目标物, 此合成路线合理。

(2) 确定最佳反应条件为: 甲醇钠用量 120%、硝酸硫酸体积比 0.83、氨水用量 200%、三氟乙酸与双氧水的体积比 1:10, 此时 LLM-105 总产率大于 36%, 经二甲基亚砷重结晶后其纯度可达 98% 以上。

#### 参考文献:

- [1] Pagoria P F, Mitchell A R, Schmidt R D, et al Synthesis, scale-up and experimental testing of LLM-105 [C] Proceedings-1998 Insensitive Munitions and

### 3 结 论

(1) 亚硫酸氢钠法精制 TNT 明显优于亚硫酸钠法。精制工艺条件易于控制, 产品质量和得率均得到提高。工艺过程基本与亚硫酸钠法相同, 可以利用原有生产线, 设备不需要改动。

(2) 亚硫酸氢钠作为亚硫酸钠的缓冲剂可调节精制 TNT 系统的  $\text{pH}$  值, 降低亚硫酸钠与副产物反应的剧烈程度, 精制液比亚硫酸钠法颜色稍浅, 洗涤次数减少, 降低废水排放量。

(3) 亚硫酸氢钠法大大降低了副产物生成量, 有利于消除药柱缩孔和裂纹, 可有效改善装药性能。

#### 参考文献:

- [1] 孙荣康, 译 [苏] T. 乌尔班斯基 火炸药的化学与工艺学 [M] 北京: 国防工业出版社, 1976  
 [2] 孙荣康 猛炸药的化学与工艺学 (上) [M] 北京: 国防工业出版社, 1981  
 [3] 古国榜, 谷云骊 无机化学 [M] 北京: 化学工业出版社, 1997  
 [4] 黄文凤, 赵君科, 黄明万 TNT-RDX 混合废水处理的实验研究——生物吸附法 [J] 火炸药学报, 1998, 21(2): 49  
 [5] 许正, 夏连胜, 刘晓春 脉冲等离子技术降解 TNT 初步研究 [J] 火炸药学报, 1999, 22(4): 54-56  
 [6] 宋永双, 徐军培, 徐更光, 等 粗制 TNT 在工业炸药中的应用研究 [J] 火炸药学报, 2002, 25(1): 69-70

Energetic Materials Technology Symposium. San Diego: [s n], 1998

- [2] Pagoria P F. Synthesis of LLM-105 [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1995, 20(1): 38-42  
 [3] Pagoria P F. Synthesis, scale-up and characterization of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1998, 23(3): 156-160  
 [4] Philbin S P, Millar R W, Coomdes R G. Studies of novel nitro-substituted nitrogen heterocycles [C]. Conference on Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology. Enschede: M TN I, 1999: 345-351.  
 [5] 吕春绪 硝化理论 [M] 南京: 江苏科学技术出版社, 1993: 113-118  
 [6] 徐寿昌 有机化学 [M] 北京: 高等教育出版社, 2002: 409-429