

doi: 10.7690/bgzdh.2023.10.015

欧洲某硝化纤维素连续化制备工艺研究

罗进, 史慧芳, 杨治林, 黄求安

(中国兵器装备集团自动化研究所有限公司智能制造事业部, 四川 绵阳 621000)

摘要: 为提高硝化纤维素的生产效率与安全性, 分析俄罗斯企业连续化制备工艺。从原材料、工艺线改造、配套装置的改进以及安全性分析等方面, 对以喀山火炸药兵工厂为代表的新型硝化纤维素自动化生产线进行介绍。结果表明: 经历改造后该生产线使劳动生产率提高了 10%~15%, 提升了安全生产, 为我国火炸药行业自动化生产线及包装工艺线的升级改造提供了参考。

关键词: 硝化纤维素; 自动化; 集成工艺; 离心机

中图分类号: TJ55 **文献标志码:** A

Study on Continuous Preparation Process of Nitrocellulose in Europe

Luo Jin, Shi Huifang, Yang Zhilin, Huang Qiu'an

(Department of Intelligent Manufacture, Automation Research Institute Co., Ltd.
of China South Industries Group Corporation, Mianyang 621000, China)

Abstract: In order to improve the production efficiency and safety of nitrocellulose, the continuous preparation process of nitrocellulose in Russian enterprises was analyzed. The new automatic production line of nitrocellulose represented by Kazan Explosive Ordnance Factory is introduced from the aspects of raw materials, process line transformation, improvement of supporting devices and safety analysis. The results show that the labor productivity of the production line is increased by 10% to 15% after the transformation, and the safety production is improved, which provides a reference for the upgrading and transformation of the automatic production line and packaging process line in the explosive industry in China.

Keywords: nitrocellulose; automation; integrated process; centrifuge

0 引言

当前硝化纤维素在全世界范围内具有广阔的市场, 可用以制造各种类型的产品。以硝化纤维素为基础材料的有机复合配方在油漆材料领域里一直有着重要地位。当前, 搪瓷、家具清漆、水性和印刷柔印涂料对硝化纤维素的需求量很大。更重要的是, 作为一种典型的半刚性链高分子含能材料, 含氮量在 11%~13.5%硝化纤维素(NC, 也叫硝化棉)还是一种生产火炸药的重要原材料, 被广泛应用于推进剂、发射药及炸药领域^[1-4]。

俄罗斯喀山火炸药兵工厂从事硝化纤维素的生产已有 100 多年的历史, 该火炸药兵工厂一直致力于火炸药制备工艺的生产和改进。笔者依次从原材料及其配套装置的改进、工艺线改造以及安全性分析等方面, 对以喀山火炸药兵工厂为代表的新型硝化纤维素自动化生产线进行介绍, 为我国火炸药行业自动化生产线及包装工艺线的升级改造提供一定的参考。

1 纤维素原材料及其配套装置的改进

俄罗斯民用火棉素(火棉胶棉或硝化棉)的主要原料为漆用硝化棉。它的理化特性可见于俄罗斯的火炸药技术规范 GOST R 50461—92, 如表 1 所示。

表 1 克清漆的特性

羧甲基纤维素标记	氮含量/%	溶液相对粘度/(Pa·s)
高粘度漆	11.91~12.28	7~15
高粘度漆皮 VVK	11.91~12.28	7~15
漆的粘度 SV	11.91~12.28	4~9
低粘度漆 NV	11.91~12.28	1.5~5.0
极低粘度漆 BNV	11.91~12.28	0.9~1.2
半秒粘度 PSV	11.91~12.28	0.9~1.1
半秒粘度设备漆 PSVM	11.91~12.28	0.9~1.1
半秒粘度醇溶性漆 PPSV	10.66~11.09	0.9~1.1
1/4 s 粘度漆 CSV	11.91~12.28	0.9~1.0
1/4 s 醇溶物粘度漆 SCSV	10.66~11.09	0.9~1.0

清漆中的氮含量在 10.66%~12.28%范围内, 对于粘度最大的 VVK 型号, 溶液的相对粘度在 4~15 Pa·s 之间变化, 对于粘度较小的 BNV 型号, 溶液的相对粘度高达 0.9~1.2 Pa·s 或所谓的半秒粘度(half second viscosity, HSV)^[5]。从生态、工业安全

收稿日期: 2023-06-17; 修回日期: 2023-07-11

基金项目: 军委装发部快速扶持预研领域基金

作者简介: 罗进(1989—), 男, 湖南人, 博士。

和运输的角度来看，目前溶液的相对粘度不同。以俄罗斯为代表的许多国家对硝化纤维素生产技术提出了更高的要求。原料对硝化纤维素的质量有重要影响^[6]。在过去 2~3 年时间里，各种类型纤维素的原料被生产出来，其中有来自乌兹别克斯坦的棉浆（包括片状浆），来自哈萨克斯坦和中国的棉浆。

不同的木浆原料被用作棉浆的替代品，例如挪威木浆纤维素，含“衍生物 CN”的木浆纤维素，以及“贝加爾斯基制浆造纸厂”生产的粘胶木浆（硫酸盐纤维素）。原材料的主要理化指标如表 2 所示。

表 2 原材料参数特性

参数名称	要求	测试方法
板材宽度/mm	≤1 000	
每包质量/kg	≤200	
管材宽度/mm	≤1 000
管材直径/mm	≤1 200	
α 纤维素的质量分数/%	94	GOST—6840
湿润性/g	≥135
湿度/%	≤6	GOST—6932
乙酰胆碱酯酶的质量分数/%	≤0.2	GOST—8461
纤维粉尘的质量分数/%	≤3
焦油和脂肪的质量分数/%	≤0.5	GOST—6841
木质素的质量分数/%	≤0.4	GOST—6842
粘度/(Pa·s)	30~50	GOST—14363.2

当地企业已经形成了制备所有类型纤维素原料的能力，并且也生产出了丰富的硝化纤维素。当前在生产硝化纤维素的过程中，主要使用的是纸浆形式的棉纤维素。除此之外，还能够加工木片纸浆。硝化纤维素生产的制造方法包括以下步骤：

- 1) 纸浆的制备；
- 2) 可反应的酸性化合物的制备(OAC)；
- 3) 硝化纤维素；
- 4) 稳定化的硝化纤维素；
- 5) 用于离心或驱水系统的水和酒精。

在此之前，当地企业引进了分批离心技术，使其具备生产所有类型硝化纤维素的能力。这套工艺虽然能使得所有类型的硝化纤维素得以生产，但也存在一些缺点。譬如设备陈旧、现场存在大量的人工作业、缺乏机械的辅助和过程自动化以及员工在危险区域作业等。

最近在当地生产酯化产品的企业中，逐渐开始推广硝化装置和酸回收装置。在此之前，这些酸化设备已经使用了几十年，大都已经严重磨损，并且仪器金属和焊接接头早已腐蚀生锈，几乎每天都需要维修。更严重的是，因酸泄露而爆发紧急安全事故的概率也在逐年增加。为此，当地硝化纤维素生

产企业对技术装备进行了升级改造，新建了一套自动化生产系统，用于生产基于无筛板和片状纸浆的产品。为完成这一自动化系统，购买并安装了新的纤维素制浆设备。

改进后的工艺优势：

- 1) 可加工不同形式的纤维素(包、片、卷)，包括俄罗斯生产的原材料，如图 1、2 所示；
- 2) 过程中进行远程控制；
- 3) 降低工艺劳动强度。



图 1 纤维素粉碎装置

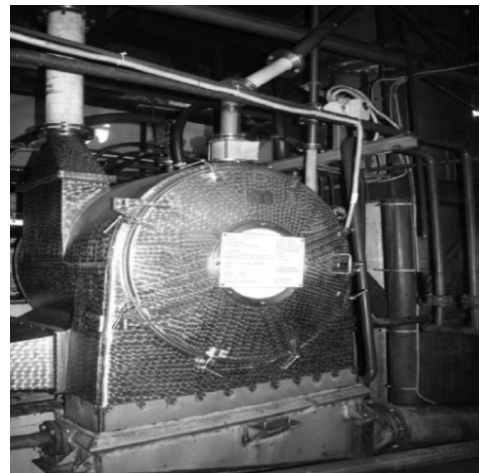


图 2 纤维素硝化复合物反应装置

2 工艺线改造与安全性分析

2.1 工艺线改造

改造后的硝化纤维素自动化生产线布置主要包括物料预粉碎处置装置、硝化反应装置以及废品处置装置。其中离心驱水工艺与硝化反应工艺被集中在一套装置内，如图 3 所示。

连续驱水装置是集连续和分离功能于一体的自动化装备，具有 2 个反应装置以及 1 个远程自动控制装置，能够实现连续化运转的同时，完成水与乙醇的高效分离。

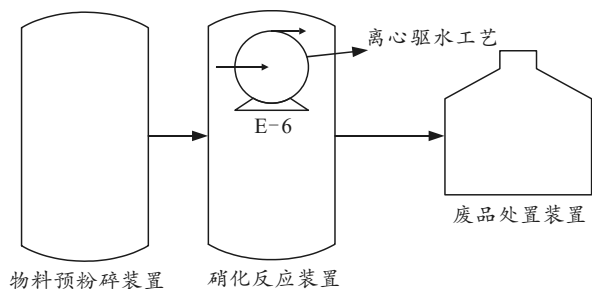


图 3 硝化纤维素自动化生产线工艺流程及布置

废品处置装置具备酸性废液的储存和处置功能。其装置内具体包括储液罐、防泄漏围堵池、净化系统的废物处理装置以及远程自动化控制装置。它能有效实现废液储存，同时防止安全泄露。

该生产线可将纸浆加工成薄片或卷状，以供输送至硝化阶段。为此，开发了一种基于硝化复合物的连续硝化器。改进后的工艺优势：

- 1) 提高产品质量；
- 2) 劳动力生产率提高 10%~15%；
- 3) 将员工带离危险操作场所；
- 4) 过程的远程控制。

所提供的综合自动化硝化系统为提高工艺过程的远程控制和工业安全提供了支持。

在制备硝化纤维素复合物的过程中，俄罗斯开发并使用了 2 个 R-80 的反应装置和自动控制系统，集成了连续和分离驱水与乙醇的离心装备如图 4。

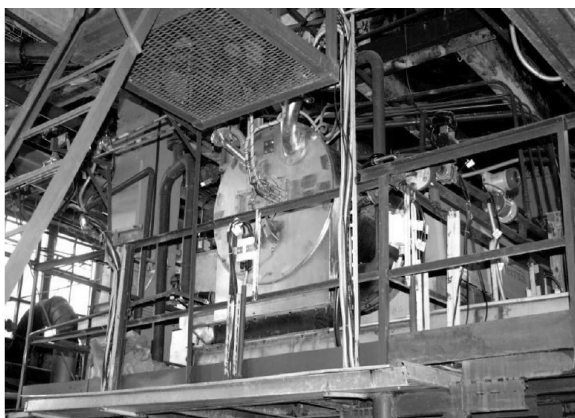


图 4 纤维素硝酸盐配合物制备平台

复合物制备新工艺的改进：

- 1) 将 2 个工艺过程合并在一个反应中；
- 2) 提高产品的质量；
- 3) 劳动力生产率提高 10%~15%；
- 4) 从根本上提高安全生产水平；
- 5) 将员工带出危险区域；
- 6) 人机隔离的远程遥控。

为实现自动化离心驱水替代当前的分批酒精驱

水工艺，将上述工艺集成在一台设备中，这就要求放弃人工操作的分批驱水装置。当前正在开发为包装硝化纤维素成品而建立的自动化生产线。

喀山国立研究技术大学专业人员阐述了通过高效湍流浓缩器对酸性废物进行处理的技术改造，这种集成改造使得当地许多生态问题得到解决。例如：气体排放量减少了 4 倍，生产占地面积减少了 2 倍；强酸的储存仓库也进行了改造和升级，所有储液罐、储罐均更换为新的储液罐、储罐，安装了防止紧急泄漏的围堵池，提供了自动化和安全控制系统；配有符合监管要求的酸性废水收集，净化系统的废物处理装置也已在硝化纤维素生产线投入运行。设施的改造能够：

- 1) 扩大各种类型原材料的选择范围，包括木材和纸浆；
- 2) 扩大所生产硝化纤维素的种类；
- 3) 解决与提高硝化纤维素生产环境安全水平有关的若干问题。

众所周知，硝化纤维素是一种不稳定的物质，在储存过程中缓慢降解^[7]。其分解过程取决于储存条件和稳定质量，这就是为什么需要特别关注工艺程序、硝化纤维素生产安全和处理要求以及其运输的原因。硝化纤维素的安全储运问题一直是我国关注的焦点，为此制定并通过了若干规范特定事项的标准化文件。以下文件有效反映了工业安全问题：《爆炸性和易燃性、化学、石化和石油加工制造业防爆规范》《企业组织规则》《行业静电放电防护条例》和其他一些文件。此外，考虑到企业涉及国外硝化纤维素销售，生产企业需受现行国际法律管辖，主要包括：

- 1) 联合国关于危险货物运输的建议；
- 2) 危险货物运输示范规则，取消登记；
- 3) 国际危险货物海上运输规范 (IC-DGMT)；
- 4) 《欧洲危险货物国际公路运输协定》(DOPOG - 俄语缩写)；
- 5) 化学物质安全使用简介；
- 6) 国际劳工组织的信息材料；
- 7) 欧洲化学物质信息系统 (ESIS) 和其他规范性文件。

2.2 生产过程的安全性分析

生产过程的安全性及硝化纤维素的性质有关，只有在遵守储存和运输规范的情况下，产品才是稳定的^[4-5]。在干燥条件下，硝化纤维素是导电的，并

且能够累积潜在的静电荷，静电荷在放电过程中可能形成氮氧化物。操作过程中需要特别强调能够减少静电威胁的措施。此外，加热、明火、火花、摩擦、拖拉、锤击作用和侵蚀剂接触等各种有害因素和不利影响可导致硝化纤维素的不稳定，从而导致燃烧。应该认识到，在密闭空间中硝化纤维素可以在一瞬间被燃烧掉。

基于这些危险因素，总结了国外一些硝化纤维素生产企业在安全储存和运输方面的经验。所有这些措施必定会在各个国家的生产企业中得到实施，但有可能在某些地方存在区别。在一定程度上，各个国家的气候条件不尽相同，因此要求也可能有所不同。根据俄罗斯硝化纤维素工艺程序规范和规定，可在水性或水性乙醇保湿条件下储存和运输硝化纤维素；但在长期成片储存时，硝化纤维素应不定时保湿，以避免上层干燥。如果硝化纤维素长期成片储存，则在驱水之前，取其平均样品进行室内水分分析。驱水的硝化纤维素用聚乙烯内衬袋包装到瓦楞纸箱中，并被引导到装载平台，通过铁路或汽车运输送至用户。

制定了硝化纤维素的储存规则，并简要介绍了火灾和爆炸危险因素。硝化纤维素应包装在不低于 12℃且大气相对湿度至少为 65%的环境中，以防止阳光直射和加热设备的影响。驱水的硝化纤维素应在单独的室内空间包装。对装载和仓库操作提出了特殊要求，这些操作应轻拿轻放，不得有颠簸。装有硝化纤维素的容器不允许倾斜、刮伤或掉落。应注意的是，当潮湿的纸浆被冻结时，其对撞击的敏感程度会增加，因而禁止在除霜前打开包装。必须在 3 天内，在内部温度为 12~25℃的加热空间内，将容器放置在离加热设备不小于 1 m 的地方，对整个硝化纤维素的包装进行除霜。包装好的硝化纤维素由多级联运车辆运输，而非空运。运输包装应具有清晰的手写标记、不易损坏的标签和危险标志，并注明货物的性质及其处理方法。

根据“危险货物运输建议”，硝化纤维素的包装必须符合以下规范：俄罗斯监管文件(GOST R 50461—92 和 GOST 26319—84)规定的 E22a, E22b, E22c。硝化纤维素的包装必须具有耐磨的保护特性、水和湿度以及防静电功能。所提供的包装类型使得

储存和运输过程中，硝化纤维素能够充分保持其特性和湿度，促进了储存和运输安全性的提高。为防止在使用硝化纤维素时出现紧急和异常情况，应遵守以下安全规则：

- 1) 在工业场所保持强制通风和有害物质的局部通风；
- 2) 设备和配电线路接地；
- 3) 实现一系列防静电的措施；
- 4) 使用无火花工具；
- 5) 在防爆外壳中使用电气照明设备；
- 6) 禁止使用明火；
- 7) 禁止吸烟。

根据多年的经验，遵守这些规则和规范有助于提高硝化纤维素生产、储存和运输过程中的安全性以及产品的质量。

3 结论

以俄罗斯喀山火炸药兵工厂为代表的硝化纤维素生产线，已基本实现了自动化的硝化和回收工艺，并形成一整套的自动化生产装备。该火炸药的制备工艺及装备升级改造后，劳动生产率提高了 10%~15%，员工基本撤离了危险操作区域，实现了人机隔离的远程操控，较大程度地提升了生产安全。

参考文献：

- [1] 李泽瀚, 赵鹏程, 何海洋. 发射药氮含量检测方法研究[J]. 山东化工, 2021, 50(9): 90-93.
- [2] 夏敏, 罗运军, 华毅龙. 纳米硝化纤维素的制备及性能表征[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 167-171.
- [3] 陈春林, 谷强, 贺云, 等. 球(扁)形发射药自动化压扁工艺技术[J]. 兵工自动化, 2021, 40(5): 26-29, 61.
- [4] 杨琴, 赵其林, 陈春林, 等. 球扁发射药水力分级技术[J]. 兵工自动化, 2021, 40(5): 38-40.
- [5] GOLUBEV A E, KUVSHINOVA S A, BURMISTROV V A. Modern Advances in the Preparation and Modification of Cellulose Nitrates[J]. Russian Journal of General Chemistry, 2018, 88(2): 368-381.
- [6] 阳洪, 张仁旭, 赵利斌, 等. 室内烟花用硝化纤维素的制备工艺及其性能研究[J]. 纤维素科学与技术, 2020, 28(2): 27-33.
- [7] 邵自强, 王文俊. 硝化纤维素结构与性能[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.