

序

众所周知,危险化学品的生产、运输、储藏、使用等环节蕴藏着潜在的危险性,管理不善可能对社会造成严重的影响。此外,一些易得的化学材料具有携带隐蔽、识别困难、现场配用等特点,因而成为恐怖分子实施犯罪的手段之一。危险化学品的种类和数量与日俱增的今天,它将对社会的安全构成越来越大的威胁。

步入 21 世纪以来,全球范围内由于液态燃爆物生产事故、利用液态燃爆物制造恐怖活动,继而引发火灾、爆炸的恶性事件呈现出愈演愈烈之势,已引起世界各国的重视和社会的普遍关注,成为各国迫切需要解决的重大安全问题。在我国,随着工业经济的发展以及转型时期自身矛盾的凸显,由化学品和易得化学材料引发的火灾爆炸和恐怖案件正处于相对活跃期。尤其是 2013 年以来,液态燃爆物制造的恐怖活动更是呈现出地域扩大化、袭击常态化的趋势。因此,加强液态燃爆物生产原料来源的安全管控,提高液态燃爆物安检场所的识别精度和丰富液态燃爆物的检测手段,对预防和控制液态燃爆物引发火灾、恐怖爆炸事故的发生具有重要的作用。

《液态燃爆物手册》一书是在“十一五”国家科技支撑计划支持和公安、安检及应对生产安全管理需求的牵引下,由北京理工大学材料学院刘吉平教授及其团队以及公安部物证鉴定中心刘烁研究员共同编写的。刘吉平教授所在团队多年从事液态燃爆物及相关性能研究,在液态燃爆物制备、安检、识别和管控等方面取得一系列重要成果。该书的出版将对我国安全科学技术发展、化学品事故和恐怖事件预防起到积极的促进作用。愿《液态燃爆物手册》成为我国公安、安检及消防人员,国家安全生产监督管理人员,企业安全管理人员,有关高等院校和科研院所的师生及科研人员的良师益友,为圆中国梦发挥重要作用。

刘吉平

2017 年 6 月

前 言

随着 21 世纪科学技术和生产的迅速发展,化学品的种类和数量日益增多,化学品安全问题,尤其是易燃易爆危险液体的安全问题已引起了全世界人们的关注。危险化学品重大事故的频发,不仅给人们的生命和财产带来巨大损失,同时对生态环境也造成了严重的污染。液态燃爆物是非常危险的化学品,其品种繁多、涉及面广、原料易得、制作简单、查处难度大,故而一些恐怖分子和犯罪嫌疑人通过简单的化学处理,就可以利用液态燃爆物自制爆炸物实施犯罪,这也成为当前恐怖犯罪的主要特点和重要手段之一。轰动全球的 2001 年 12 月 22 日美国“鞋子炸弹”案,2006 年 8 月 10 日英国爆炸袭击未遂案,2008 年以来我国发生的公交车恐怖袭击和邮包连环爆炸案,以及 2015 年 11 月 13 日巴黎恐怖袭击事件等都是利用液态燃爆物作为炸药制造的爆炸案件,充分证明危险近在咫尺。另外,我国处于生产安全事故的“高发期”,经济的快速发展,新出现的化学品大量增加,如果对化学品不甚了解,极易酿成重大事故。同时,如何查处和识别液态燃爆物是当前我国反恐和案件侦破的主要研究课题之一。

本书在“十一五”国家科技支撑计划的支持下,汇聚了作者的多项研究成果和多年的实际工作经验,不仅紧密结合课题研究成果,同时收集了大量易燃易爆危险液体的各种特性信息,为我国危险化学品的管控、液态燃爆物案件的侦破以及安全领域的监督和管理起到积极作用,为控制生产、销售、运输、使用中潜在的危险性提供依据,同时为我国科技人员尤其是高危一线的工作人员提供一个可靠的参考工具,这也是编写本书的目标。如果本书能为反恐、爆炸案件侦破和国家安全贡献一份力量,作者将感到万分欣慰。

本书由北京理工大学特种材料制备与应用学科课题组部分研究人员与公安部物证鉴定中心刘烁研究员共同编写完成:第 1 章由刘吉平教授执笔;第 2、3 章由王虎博士执笔;第 4 章由鲍田田硕士执笔;第 5、6 章由王晓君博士执笔;第 7、8 章由王栋博士执笔;第 9 章由毕晓露博士执笔;第 10 章由刘烁研究员执笔;第 11、12 章由赵伟博士、刘凯硕士执笔;第 13 章由王栋博士执笔。

由于作者水平有限,本书难免存在不足与疏漏之处,望得到读者的批评指正。

作 者

2017 年 7 月于北京

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 液态燃爆物的发展历史及一般特点	1
1.2 液态燃爆物的组成与分类	3
1.3 液态燃爆物原材料	6
1.3.1 氧化剂	6
1.3.2 可燃剂	9
1.3.3 添加剂	9
1.4 液态燃爆物对社会的危害	10
1.5 对液态燃爆物的研究与管控	12
1.5.1 液态燃爆物的研究现状	12
1.5.2 液态燃爆物及其原料的管控	14
第 2 章 硝酸酯类液体	18
2.1 硝酸甲酯	18
2.2 硝酸乙酯	19
2.3 硝酸正丙酯	21
2.4 硝酸异丙酯	22
2.5 硝酸正丁酯	23
2.6 硝酸异丁酯	24
2.7 硝酸正戊酯	25
2.8 硝酸异戊酯	26
2.9 亚硝酸乙酯	27
2.10 亚硝酸正丙酯	28
2.11 亚硝酸异丙酯	29
2.12 亚硝酸正丁酯	29
2.13 亚硝酸异丁酯	30
2.14 亚硝酸特丁酯	31
2.15 亚硝酸正戊酯	33
2.16 亚硝酸异戊酯	34

2.17	亚硝酸己酯	36
2.18	甘油一硝酸酯	37
2.19	氯代甘油硝酸酯	38
2.20	乙二醇二硝酸酯	39
2.21	一缩二乙二醇二硝酸酯	40
2.22	缩水甘油一硝酸酯	41
2.23	三乙二醇二硝酸酯	42
2.24	二缩三乙二醇二硝酸酯	43
2.25	甘油二硝酸酯	43
2.26	甲二醇二硝酸酯	44
2.27	1,2-丙二醇二硝酸酯	45
2.28	1,3-丙二醇二硝酸酯	45
2.29	1,3-丁二醇二硝酸酯	46
2.30	二羟甲基硝基乙烷二硝酸酯	47
2.31	二羟甲基硝基丙烷二硝酸酯	47
2.32	硝基甲氧基甲醇硝酸酯	48
2.33	氯代甘油二硝酸酯	49
2.34	甲酰基甘油二硝酸酯	49
2.35	乙酰基甘油二硝酸酯	50
2.36	硝化甘油	51
2.37	1,2,4-丁三醇三硝酸酯	52
2.38	硝基异丁基甘油三硝酸酯	53
2.39	季戊三醇三硝酸酯	54
2.40	一缩二甘油四硝酸酯	55
2.41	木糖醇硝酸酯	55
2.42	D-山梨糖醇六硝酸酯	56
第3章	硝基类液体	58
3.1	硝基甲烷	58
3.2	二硝基甲烷	59
3.3	三硝基甲烷	60
3.4	四硝基甲烷	61
3.5	硝基乙烷	62
3.6	1-硝基丙烷	63
3.7	2-硝基丙烷	65
3.8	三氯硝基甲烷	67

3.9	溴硝基甲烷	68
3.10	1-氯-1-硝基乙烷	69
3.11	1,1-二氯-1-硝基乙烷	70
3.12	氯硝丙烷	71
3.13	1-硝基-1-氯丙烷	71
3.14	2-硝基-2-氯丙烷	72
3.15	2-溴-2-硝基丙烷	73
3.16	1,3-二硝基丙烷	74
3.17	1-硝基丁烷	75
3.18	2-硝基丁烷	76
3.19	硝基叔丁烷	77
3.20	2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷	77
3.21	硝基苯	78
3.22	间硝基甲苯	80
3.23	邻硝基甲苯	81
3.24	2-硝基间二甲苯	82
第4章	叠氮类液体	84
4.1	叠氮甲烷	84
4.2	叠氮乙烷	85
4.3	叠氮丙烷	86
4.4	1,2-二叠氮基乙烷	86
4.5	1,3-二叠氮基丙烷	87
4.6	1,5-二叠氮-3-三硝基氨杂戊烷	87
4.7	1,3-重(叠氮甲基)氧杂环丁烷	88
4.8	3,3-重(叠氮甲基)氧杂环丁烷	89
4.9	2-叠氮基乙醇	89
4.10	三叠氮乙酸甘油酯	90
4.11	季戊四醇四叠氮乙酸酯	91
4.12	叠氮酸	92
4.13	叠氮化氯	92
第5章	其他含氮类液体	94
5.1	乙胺	94
5.2	乙二胺	96
5.3	二乙胺	97
5.4	N,N-二异丙基乙胺	99

5.5	三乙胺	100
5.6	正丙胺	102
5.7	二烯丙胺	103
5.8	二正丙胺	104
5.9	二异丙胺	105
5.10	三正丙胺	107
5.11	环丙胺	108
5.12	丁胺	109
5.13	异丁胺	110
5.14	N-甲基(正)丁胺	112
5.15	二异丁胺	113
5.16	正戊胺	115
5.17	正己胺	116
5.18	N,N-二甲基丙醇胺	117
5.19	N,N-二甲基异丙醇胺	119
5.20	N,N-二甲基甲酰胺	120
5.21	1,1-二甲基胍	122
5.22	1,2-二甲基胍	123
5.23	吡啶	124
5.24	1,2,5,6-四氢吡啶	126
5.25	2-甲基吡啶	126
5.26	3-甲基吡啶	128
5.27	2,4-二甲基吡啶	129
5.28	3,4-二甲基吡啶	131
5.29	2,5-二甲基吡啶	132
5.30	3,5-二甲基吡啶	134
5.31	2,6-二甲基吡啶	135
5.32	二乙基氨脒	136
5.33	甲基丙烯脒	137
5.34	正丁脒	139
5.35	丁醛肟	140
5.36	2,6-二甲基吗啡啉	141
5.37	1,4-二甲基哌嗪	143
第6章 烷烃类液体		145
6.1	1,1-二氯乙烷	145

6.2	1,2-二氯乙烷	146
6.3	1,2-二氯丙烷	147
6.4	1,3-二氯丙烷	148
6.5	1-氨基丙烷	149
6.6	2-氨基丙烷	150
6.7	1-碘-2-甲基丙烷	152
6.8	2-碘-2-甲基丙烷	153
6.9	1,2-环氧丙烷	154
6.10	1,2-环氧-3-乙氧基丙烷	156
6.11	2-甲基丁烷	156
6.12	1,4-二氯丁烷	158
6.13	1-氯-3-甲基丁烷	159
6.14	1-环己基正丁烷	160
6.15	氯代叔丁烷	161
6.16	1,2-环氧丁烷	162
6.17	2,2,3-三甲基丁烷	164
6.18	正戊烷	165
6.19	氯代正戊烷	166
6.20	2,2-二甲基戊烷	167
6.21	2-甲基戊烷	169
6.22	3-甲基戊烷	170
6.23	1,5-二氯戊烷	171
6.24	氯化环戊烷	172
6.25	2-甲基-3-乙基戊烷	174
6.26	1-碘戊烷	175
6.27	环戊烷	176
6.28	甲基环戊烷	177
6.29	正丁基环戊烷	179
6.30	正己烷	179
6.31	氯(代)正己烷	180
6.32	2,2-二甲基己烷	182
6.33	2,3-二甲基己烷	183
6.34	2,4-二甲基己烷	184
6.35	2,5-二甲基己烷	186
6.36	2-甲基己烷	187

6.37	3-甲基己烷	188
6.38	2,2,5-三甲基己烷	190
6.39	环己烷	191
6.40	甲基环己烷	192
6.41	叔丁基环己烷	194
6.42	1,2-二甲基环己烷	195
6.43	1,3-二甲基环己烷	196
6.44	1,4-二甲基环己烷	197
6.45	1,4-二氧杂环己烷	198
6.46	正庚烷	199
6.47	2-甲基庚烷	200
6.48	4-甲基庚烷	202
6.49	环庚烷	203
6.50	正辛烷	204
6.51	环辛烷	205
6.52	甲基三氯硅烷	206
6.53	乙烯(基)三氯硅烷	208
6.54	乙烯三乙氧基硅烷	209
第7章	烯烃类液体	211
7.1	异辛烯	211
7.2	4-乙烯-1-环己烯	212
7.3	3-氨基丙烯	214
7.4	苯乙烯	215
7.5	2-甲基苯乙烯	216
7.6	1,2-二氯乙烯	218
7.7	1,2-二氯丙烯	218
7.8	1,3-二氯丙烯	220
7.9	1,3-二氯-2-丁烯	221
7.10	3,3-二乙氧基丙烯	222
7.11	1-庚烯	223
7.12	2-庚烯	224
7.13	3-庚烯	225
7.14	1-癸烯	226
7.15	环己烯	227
7.16	环庚烯	228

7.17	环辛烯	229
7.18	1,3-环辛二烯	230
7.19	2-甲基-1-丁烯	231
7.20	2-甲基-2-丁烯	233
7.21	3-甲基-1-丁烯	234
7.22	3-碘-1-丙烯	235
7.23	2,6-二甲基-3-庚烯	237
7.24	1,5-环辛二烯	238
7.25	1,3,5,7-环辛四烯	239
7.26	1,3,5-环庚三烯	240
7.27	1,3-环己二烯	242
7.28	1,4-环己二烯	243
7.29	环戊烯	245
7.30	1,3-环戊二烯	246
7.31	2-甲基-1-戊烯	248
7.32	2-甲基-1,4-戊二烯	249
7.33	3-甲基-1,3-戊二烯	250
7.34	2-甲基-1,3-戊二烯	251
7.35	3-甲基-1,4-戊二烯	252
7.36	4-甲基-1,3-戊二烯	253
7.37	1-己烯	254
7.38	2-己烯	256
7.39	1,4-己二烯	257
7.40	2,4-己二烯	258
7.41	1,3-己二烯	259
7.42	1,5-己二烯	261
7.43	4-甲基苯乙烯	262
7.44	1-辛烯	264
7.45	2-辛烯	265
7.46	1,4-二氯-2-丁烯	266
第8章	炔烃类液体	268
8.1	2-丁炔	268
8.2	1-戊炔	269
8.3	2-戊炔	271
8.4	3-环戊基-1-丙炔	272

8.5	1-己炔	272
8.6	2-己炔	273
8.7	3-己炔	274
8.8	1-庚炔	275
8.9	2-辛炔	276
8.10	3-辛炔	276
8.11	4-辛炔	277
8.12	苯乙炔	279
第9章	芳香类液体	280
9.1	苯	280
9.2	甲基苯	281
9.3	1,2,3-三甲基苯	282
9.4	1,2,4-三甲基苯	283
9.5	1,3,5-三甲基苯	285
9.6	1,3-二乙基苯	286
9.7	1,4-二乙基苯	287
9.8	丙苯	288
9.9	正丁基苯	289
9.10	氟代苯	290
9.11	2-氟甲苯	291
9.12	3-氟甲苯	292
9.13	4-氟甲苯	293
9.14	间三氟甲基氯苯	294
9.15	溴苯	295
第10章	醇酮类液体	297
10.1	甲 醇	297
10.2	甲基异丁基甲醇	299
10.3	环丙基甲醇	300
10.4	1-丙醇	301
10.5	2-丙醇	302
10.6	2-甲基-1-丙醇	304
10.7	2-甲基烯丙醇	305
10.8	正丁醇	307
10.9	2-丁醇	308
10.10	3-甲基-1-丁醇	309

10.11	2-甲基-2-丁醇	311
10.12	3-甲基-2-丁醇	312
10.13	2-甲基-1-戊醇	313
10.14	2-甲基-2-戊醇	315
10.15	2-甲基-3-戊醇	316
10.16	3-甲基-3-戊醇	317
10.17	环戊醇	319
10.18	1-己醇	320
10.19	2-己醇	321
10.20	3-己醇	322
10.21	2-甲基环己醇	323
10.22	3-甲基环己醇	325
10.23	4-甲基环己醇	326
10.24	2-丙烯-1-醇	327
10.25	2-丁烯-1-醇	329
10.26	2-甲基-3-丁炔-2-醇	330
10.27	3-甲基-1-戊炔-3-醇	331
10.28	正丙硫醇	333
10.29	2-甲基-1-丙硫醇	334
10.30	正丁硫醇	335
10.31	2-甲基-2-丁硫醇	336
10.32	3-甲基-1-丁硫醇	338
10.33	环己(基)硫醇	339
10.34	甲基叔丁基(甲)酮	340
10.35	二异丁基酮	341
10.36	3-甲基-2-丁酮	343
10.37	3-甲基-2-戊酮	344
10.38	2-甲基-3-戊酮	345
10.39	4-甲基-2-戊酮	347
10.40	4-甲氧基-4-甲基-2-戊酮	348
10.41	环戊酮	349
10.42	2-己酮	350
10.43	3-己酮	352
10.44	5-甲基-2-己酮	353
10.45	环己酮	354

10.46	2-甲基环己酮	355
10.47	2-庚酮	357
10.48	3-庚酮	358
10.49	4-庚酮	359
10.50	环庚酮	360
10.51	3-辛酮	361
10.52	4-甲基-3-戊烯-2-酮	362
10.53	5-己烯-2-酮	363
10.54	乙酰(基)乙烯酮	364
10.55	桉叶油醇	365
第 11 章	过氧化物类液体	367
11.1	过氧化乙醚	367
11.2	过氧化丙酮(二聚体)	368
11.3	过氧化丙酮(三聚体)	369
11.4	过氧化环己酮	370
11.5	2-过氧化丁酮	371
11.6	过氧化苯	372
11.7	过氧化苯甲酸叔丁酯	373
11.8	二叔丁基过氧化物	374
第 12 章	其他危险液体	376
12.1	甲硫醚	376
12.2	乙醚	378
12.3	乙烯(2-氯乙基)醚	379
12.4	正丁基乙烯(基)醚	380
12.5	正丙醚	382
12.6	异丙醚	383
12.7	甲基丙基醚	385
12.8	乙基丙基醚	386
12.9	2,3-环氧-1-丙醛	387
12.10	α -甲基丙烯醛	388
12.11	正丁醛	390
12.12	2-甲基丁醛	391
12.13	3-甲基丁醛	392
12.14	正戊醛	394
12.15	α -甲基戊醛	395

12.16	2,3-二甲基戊醛	396
12.17	正己醛	398
12.18	正庚醛	399
12.19	辛醛	401
12.20	呋喃	402
12.21	2-甲基呋喃	403
12.22	2-甲基四氢呋喃	405
12.23	环己基氯	406
12.24	正丁酰氯	407
12.25	乙酰氯	409
12.26	异丁酰氯	410
12.27	环氧树脂	412
12.28	二硫化碳	413
12.29	环烷酸铜	414
12.30	环烷酸铅	415
12.31	氧茛	416
第 13 章	混合危险液体	418
13.1	低碳-硝基烷/碱类物质液体混合炸药	418
13.2	硝基烷/芳香族混合液体炸药	419
13.3	硝基烷/醇混合液体炸药	419
13.4	硝基烷/酯混合液体炸药	420
13.5	硝基烷/二氯甲烷混合液体炸药	420
13.6	胺类敏化硝基烷混合液体炸药	421
13.7	硝基烷/硝基醇混合液体炸药	421
13.8	四硝基甲烷基混合液体炸药	422
13.9	硝酸酯类为基的混合液体炸药	423
13.10	硝酸基混合液体炸药	424
13.11	二氧化氮类混合液体炸药	425
13.12	高氯酸脲-硝基化合物混合液体炸药	426
13.13	含过氧化氢混合液体炸药	427
13.14	奥斯屈莱特炸药	428
13.15	一硝酸胍	429
13.16	二硝酸胍	430
13.17	含水合胍、脂肪胺的硝酸胍混合液体炸药	430
	参考文献	432

第 1 章 绪 论

经济的快速发展,人口流动的日益剧增,导致人际交往日趋复杂,由各种矛盾引发的社会矛盾越来越突出,由个体矛盾转化为群体及民族矛盾的事件时有发生。恐怖势力和国际反华势力的渗透,以及“疆独”、“藏独”势力的破坏,使国内安全形势日益严峻,如何预防恐怖爆炸是我国近期反恐和防恐研究的前沿。液态燃爆物对社会危害程度高,因而预防和控制液态燃爆物的燃烧或爆炸是我国反恐任务的重中之重。

液态燃爆物来源广泛,涉及化学工业生产与人们日常生活用品,其品种多、范围广、查处难度大,无论恐怖分子,还是普通公民,如果掌握了制备技术,可能对社会安定造成极大的隐患,严重时有可能引起社会局部动荡。现在民航及重要场馆等均采取禁止携带液态物品的方式以避免液态燃爆物的危害,这种处置方法虽然控制了相关案件发生的概率,但同时也给人们的出行带来很多不便。所以,对液态燃爆物的认识和研究是维护社会公共安全的迫切需求,也是巩固我国和谐稳定发展的重要保障。

1.1 液态燃爆物的发展历史及一般特点

液态燃爆物是指受到外界作用时,在短时间内能迅速释放出能量并具有流动性特征的一类化合物或混合物。也就是说,液态燃爆物是指常温下为液态的化合物或混合物,处于无外界氧化剂的情况下,经适当刺激,可引起极快速的化学反应,瞬间产生大量的热能和气体,使周围环境的温度和压力骤升,以产生巨大能量和破坏作用的一类具有流动性的物质^[1]。

由独立分子构成具有燃烧、爆炸性的液态化合物称为单质液态燃爆物,这类燃爆物有汽油、煤油、乙醚、乙醇、丙酮、氯仿、丙烷、硝化甘油、硝酸酯、硝基甲烷、过氧化物及叠氮化合物等;由两种或两种以上物质组成具有流动特性的燃烧爆炸物称为混合液态燃爆物,如苯与硝酸、硝基苯与高氯酸、丙酮与过氧化氢的混合物等。混合液态燃爆物可以是均匀的液态溶剂,也可能是胶状液体或悬浮液,由两种非爆炸组分(其中至少有一种组分为液态)混制得到,这两种非爆炸组分可分别由氧化剂和可燃剂混合作用而成^[1]。硝酸、氧化氮和四硝基甲烷是这类混合液态燃爆物的氧化剂,苯、甲苯、乙醇、肼等可作为可燃剂。氧化剂组分为液体,可燃剂组分为液体或固态硝基化合物。这类物品通常将组分隔离,在使

用之前才临时混合^[2]。

在 20 世纪 60 年代,美国发展了以硝酸胍为基础的一族新型高能液体混合爆炸物奥斯屈莱特(astrolite)。该爆炸物的最高爆速可达 8600m/s,威力可达 TNT 的两倍左右^[3]。由于这类简单混合物具有能量高、性能好和用途广等多种优点,自问世以来,不少国家先后对其进行了研究、制造和应用。1978 年美国研制出硝基甲烷与硝铵类混合爆炸物,该爆炸物的冰点特别低,低温下也具有很好的爆轰性能^[4]。

1966 年,日本研制的新型液态燃爆物试验获得成功^[5]。据称,这种由氧化剂和可燃剂混合而成的二元液态燃爆物在可靠性及安全性方面都提高了许多。它以芳香族磺酸为燃料,以过氧化氢为氧化剂,平时可分别储存和运输,使用前再混合。这类爆炸物原料易得、威力大、安全性好、操作方便,具有广泛的用途。1981 年日本研制了硝酸与甲胺和氧化剂混合的爆炸物^[6],其爆速达 8400m/s,用于水中爆破。日本东京工业实验所还研制了三(三硝基乙基)原甲酸酯、四(三硝基乙基)原碳酸酯、重(三硝基乙基)碳酸酯与硝基甲烷、硝基乙烷等硝基烷类溶剂制成的高能液态爆炸物,密度达 1.5g/cm³ 以上,临界直径小,爆速为 7600~8200m/s,安全性很好,冲击钝感^[7]。

1974 年,法国以 75%汽油和 25%碳石制成高威力液/固爆炸物,在被引爆的瞬间,形成乙炔气体,借助一个点火管的作用,产生强烈爆炸,这不仅能摧毁目标,并能造成大面积烧伤^[8]。

1984 年中国研制出硝酸铵水合胍液体炸药^[9],爆速为 8300m/s,很快推广到全国矿山开采中。

近二十年来,全球掀起了高能量密度材料研发热,先后研制了叠氮硝铵、叠氮硝酸酯等液体爆炸物^[10-13]。在近十年又发展了叠氮烷和一些硝酸酯等液体炸药,以实现液体炸药使用不受条件限制及应用多样化和产品系列化的发展^[14-19]。

从液体炸药发展总体来看,发达国家液体炸药的研制和应用水平都超前^[10,13],亚洲各国相对滞后,应积极发展和应用。

液态燃爆物的燃烧爆炸破坏效应已引起人们的普遍重视,为适应和平进程发展中的社会稳定和反恐需求,应加强原料的流向与物品的管理。液态燃爆物的燃烧爆炸破坏效应与固体炸药相比,具有以下特点^[1,10,20,21]。

(1) 原料来源广泛、价格较低。液态燃爆物的大部分原材料是一般化工原料,来源广泛易得、制造简便、价格较低。

(2) 制造工艺简单、安全性好。液态燃爆物制造工艺一般比较简单,许多品种可在使用地点现场混合,如硝酸与硝基化合物、硝酸与硝基甲烷组成的液体炸药,以及把胍倒入硝酸胍中生成的胍-硝酸胍液体炸药,因此其生产费用很低。一些液态燃爆物平时储存和运输的只是普通化工原料,仅在使用前进行简单混合就成为炸药,这就大大提高了炸药储存和使用中的安全性。

(3) 较好的爆炸性能。混合型液态燃爆物,其爆炸威力可以与元素组成相同的单质炸药相当,还容易配制成零氧平衡的炸药,这样能量可以得到最充分的利用。例如,硝酸胛-胛混合物的爆热可达 6.688MJ/kg ,而奥克托今(HMX)的爆热仅为 5.668MJ/kg ;硝酸胛-胛混合物的体积能量为 10.62kJ/cm^3 ,而奥克托今只有 10.5kJ/cm^3 ;前者的最高爆速可达 8600m/s ($\rho=1.33\text{g/cm}^3$),后者为 8900m/s ($\rho=1.91\text{g/cm}^3$)。由此可见,有些液态燃爆物的爆炸性能具有独特性,且显示出优越性。

(4) 良好的流动性。液态燃爆物具有良好的流动性,装填弹药极为简单,可以适应任何形状的单体装药。必要时还可以用泵、喷射等方法输送,这种装填的方便性对于大型弹药(鱼雷、水雷、航弹)及特殊工程是十分有利的。一些液体炸药还可直接浇注在地上进行大面积爆破,炸药渗入泥土、岩石缝隙中仍然保持良好的爆炸性,用于开辟通道、挖掘掩体等特别有效。

(5) 爆轰感度高、起爆性能好。爆炸性能显著的液态燃爆物,其爆轰感度较高,用6#或8#雷管可以使其稳定起爆,临界爆轰直径较小。例如,硝基甲烷液经过敏化后在0.8mm直径的管内仍可完全爆轰;硝酸胛-胛液体炸药用直径为3.1mm、长914mm的尼龙带浸渍后,从一端引爆可全部爆轰,爆轰临界液层的厚度不足1mm。多数液体炸药具有良好的起爆和传爆性能,一般不需要复杂笨重的起爆装置,使用方便。

液态燃爆物的突出缺点为:储存期短,有的安定性较差、挥发性较大,有的腐蚀性严重,有的毒性较大。这些因素都限制了它们的使用范围,但液态燃爆物的优点突出,人们还是应尽量克服其不足,发挥其优势,设法发展和应用它们。

1.2 液态燃爆物的组成与分类^[1]

液态燃爆物已发展成为一个多品种的爆炸物系列,按反应特性考虑,可分为单质液态燃爆物和混合液态燃爆物。

单质液态燃爆物即单一的爆炸性液体化合物,如硝酸酯、硝基烷类、叠氮酯、叠氮烷、叠氮基硝基醇类等。这类液态燃爆物无需添加其他材料,用雷管或火焰可直接引爆,其爆炸威力有的超过TNT的能量。

混合液态燃爆物一般可以分为两类:第一类是由氧化剂和可燃剂(爆炸物或非爆炸物)混合成的液态燃爆物,如胛-硝酸胛液体混合燃爆物、硝酸-硝基甲苯液体混合燃爆物、高氯酸/二甲醚/水液态混合燃爆物、过氧化氢/乙醇液态混合燃爆物等;第二类是以某种液体组分为主爆炸成分,添加其他爆炸或非爆炸性组分混合而成的液态燃爆物,如添加黑索今或其他敏化剂的硝基甲烷液体炸药、硝化甘油/硝基甲烷液体炸药、硝基醇/硝酸铵混合液态燃爆物等。

按物理状态,液态燃爆物可分为纯液体、稠化态、膏状等类型。按其官能团特征,液态燃爆物又可分为硝酸类、硝酸胍类、硝基烷类、叠氮类、高氯酸脲类液体炸药等。

以上分类方法都各自强调了某一方面,并不是十分严格的区分。液态燃爆物的分类如图 1.1 所示。

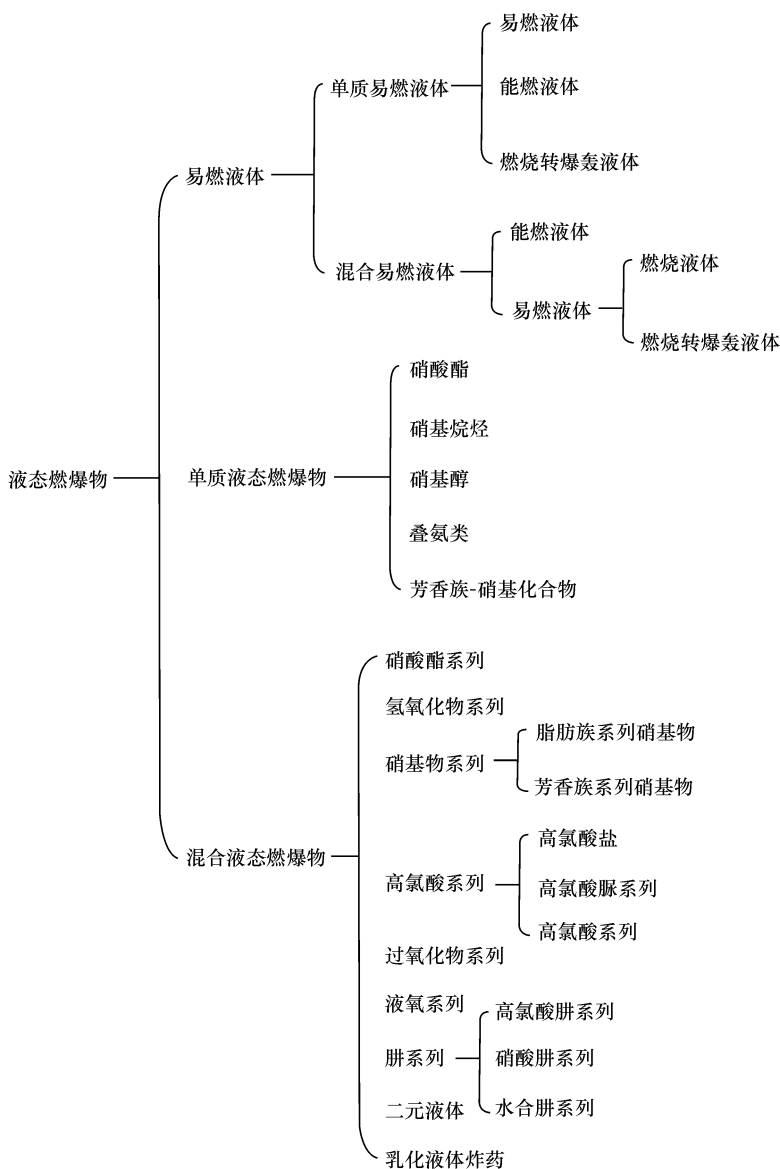


图 1.1 液态燃爆物的分类^[1]

根据恐怖爆炸现象和液态燃爆物的用途,可将恐怖爆炸用的液态燃爆物分为两大类。

第一类是液体炸药,其应用和研究较为广泛,早已引起相关监管部门的高度关注。液体炸药包括单质液体炸药和混合液体炸药,典型的单质液体炸药有硝化甘油和乙二醇二硝酸酯、二乙二醇二硝酸酯、三乙二醇二硝酸酯等;混合液体炸药包括硝酸胍类物质、硝酸酯与硝基物的混合物、一元硝酸酯与活性金属粉的混合物等。这类材料主要用于军事和一些特殊爆炸^[22-24]。

第二类是特定的液态化工材料,包括液态可燃化工产品 and 可制造易燃易爆的化工材料。可燃化工材料包括汽油、煤油、乙醚、丙酮、环氧乙烷等,可制造易燃易爆的化工材料包括丙酮、乙醚、苯、过氧化氢、高锰酸钾等。

如果从化学组分来讲,又可将其分为三大类。

第一类是单质液体炸药,也称为理想态液体炸药,包括硝化甘油、乙二醇二硝酸酯和烷烃类硝基物等^[25,26]。

第二类是一种非爆炸性的液体和另一种非爆炸性的液体或固体,经均匀混合即可变成液体炸药,称为非理想态爆炸物。常见的非理想态爆炸物的一个成分为氧化剂,另一成分为还原剂(燃料),且为便于混合通常至少有一个成分是液体,如硝酸和硝基苯(nitrobenzene)的混合物,或硝基苯和氯酸钾的混合物^[27]。

第三类是纯粹的 C/H 或 C/H/O 原料组成的液态燃爆物。一般来说,这些原料具有可燃性,遇氧着火,隔绝氧气后窒息,同氧化物混合后可形成燃烧转爆炸物质,如丙酮、过氧化氢溶液和硫酸,低温环境下混合搅拌可形成 TATP 爆炸物。

液态燃爆物密度均一,燃爆速度稳定。在液态燃爆物中,固爆轰体系是均匀稳定的连续相,爆轰被冲击激发后,在极短时间内,化学反应便高速进行,径向膨胀的影响相对较小,能保持高速传播,管径效应较小。多数液态燃爆物起爆及传爆性能良好,具有较小的临界直径。例如,黑索今的硝基甲烷类液体炸药的临界直径只有 0.8mm,而四硝基甲烷和煤油液体炸药在直径为 0.5mm 时仍然有 7800m/s 的稳定爆速。这是凝聚相炸药不能比拟的,也是它适合于裂隙网爆破及表面微量爆破的原因,也因此赋予了它安全可靠的特点。

从化学角度液态燃爆物又可分为两类。

第一类是以硝化甘油为代表的硝酸酯类液体炸药,主要含有硝化甘油、硝酸异丙酯、硝酸正丁酯等。

第二类是以三过氧化三丙酮(TATP)为代表的过氧化含碳化合物^[27],主要含有 TATP、DADP、过氧化苯、过氧化乙醚等^[28,29]。

爆炸威力强的液态燃爆物,主要用于装填地雷、航弹、水雷及各种军事爆破工程,在民用工程方面,主要用于各种工程爆破和金属爆炸加工等^[2,3]。为了便于对液态燃爆物的组成物质和爆炸性质进行深入了解,本书在描述其组成物质时,将按

单质可燃物、氧化剂、可燃剂及添加剂等进行分述；在描述危险性质时，主要按特征分类进行叙述。

1.3 液态燃爆物原材料

制造液态燃爆物的原材料涉及的物质种类很多，主要概括为氧化剂、可燃剂、添加剂和工艺附加物。

1.3.1 氧化剂

液态燃爆物中作为氧化剂的组分主要指爆轰反应时能供给氧的物质，常用的氧化剂有四氧化二氮、硝酸、二氧化氮、四硝基甲烷、过氧化氢、硝酸胍、高氯酸胍、硝酸酯等。采用几种典型的原材料，如三-(2,2,2-三硝基乙基)原碳酸酯(TNEOF)和四-(2,2,2-三硝基乙基)原碳酸酯(TNEOC)、高氯酸脲、硝基醇、叠氮硝酸酯等。液态燃爆物常用氧化剂的性质如表 1.1 所示。

表 1.1 液态燃爆物常用氧化剂

名称	相对分子质量 M_r	熔点 $\theta_m/^\circ\text{C}$	沸点 $\theta_b/^\circ\text{C}$	密度 $\rho(20^\circ\text{C})/(\text{g}/\text{cm}^3)$	氧平衡 OB/%	生成热 $\Delta H_{f,m}/(\text{kJ}/\text{mol})$
浓硝酸(95%)	63	-42	83	1.50	63.5	-173.0
四氧化二氮	92	-11.2	21.2	1.446	69.6	-9.8(气态)
四硝基甲烷	196.04	14.2	126	1.638	49.0	36.8
过氧化氢	34.02	-0.41	158	1.13	47.1	-188.8
硝酸胍	95.1	70.7	—	1.64	8.6	-250.0
高氯酸胍	132.5	144	—	1.94	24.1	-176.4
高氯酸脲	160.5	83	—	1.62	9.9	—
TNEOF	552.2	128	—	1.80	10	-630.7
TNEOC	732.4	161	—	1.84	13	-500.9

浓硝酸、四氧化二氮、二氧化氮、四硝基甲烷、典型硝酸酯、叠氮硝酸酯、过氧化氢等都是大家所熟知的，在此不再赘述。在这里仅对硝酸胍、四氧化二氮、高氯酸脲、乙二醇二硝酸酯、TNEOF 和 TNEOC 的制备和有关性质简要介绍。

1. 硝酸胍

早在 1989 年硝酸胍首先由德国人制得。一般所说的硝酸胍是指一硝酸胍，分子式为 $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ，而二硝酸胍，由于它稳定性差，故不作详细介绍^[30,31]。

硝酸胍有两种晶型，即稳定的 α 型和不稳定的 β 型，通常所用的是 α 型。硝酸

胼在醇中溶解度很小,但极易溶在水和胼中,吸湿性较强,仅略低于硝酸铵。

硝酸胼具有良好的热安定性,100℃热失重速度比硝酸铵低^[32]。硝酸胼的爆发点为307℃(50%爆炸),爆热约为3.869MJ/kg。分子中不含碳,因此爆炸产物不含固体,且平均相对分子质量小。

硝酸胼采用硝酸中和胼进行制备,早期大多采用无水胼溶解在甲醇中,将此溶液冷却至-20℃左右时,再把它慢慢加入到-20℃左右的稀硝酸(70%)中,直至pH达到5.5,整个中和反应过程中物料的温度应保持在0℃以下,析出的硝酸胼沉淀,经过滤、重结晶、干燥而得产品^[3]。

为了降低硝酸胼的生产成本,后来研究采用浓度为80%的水合胼和80%的硝酸作为原料,用乙醇(95%)作为惰性介质和晶析剂的制备工艺。当析出温度控制在0℃、结晶时间在30min以上时,析出率可达90%,产品纯度可达99%。

2. 四氧化二氮^[33,34]

四氧化二氮(N₂O₄)由二氧化氮叠合而成,分子呈对称结构,故较为稳定,具有强烈的氧化性,有剧毒和腐蚀性,常被用作火箭推进剂组分中的氧化剂。标准大气压下,N₂O₄的沸点为21.2℃,熔点-11.2℃,密度(20℃)1.446g/cm³,其固体、液体和气体均无色,但随着温度升高,二氧化氮增多,颜色加深,由褐色到赤红色。N₂O₄能溶于水、二硫化碳等,但其与水只是有限的互溶。N₂O₄易与水反应生成等物质的量硝酸和亚硝酸混合物,当温度升高时,亚硝酸分解为硝酸和氧化氮,是强氧化剂;N₂O₄与氨混合时,在低温下发生爆炸;N₂O₄能与许多有机溶剂如酯、醚、酮、腈形成分子加合物。液体N₂O₄腐蚀某些金属(碱金属、碱土金属、锌、镉和汞等),生成金属盐,放出一氧化氮。

N₂O₄的制造方法是精馏法,以直接法生产浓硝酸中的液体N₂O₄为原料,经精馏塔精馏,冷凝器冷凝,即获得液体N₂O₄。

3. 高氯酸脲

高氯酸脲的分子式为CO(NH₂)₂·HClO₄,它是熔点为83℃的薄片状结晶,化学安定性良好,但吸湿性很强。高氯酸脲在水中的溶解度极大,20℃时,100份水中可溶解958份高氯酸脲,饱和溶液密度可达1.62g/cm³。

制备高氯酸脲的方法是将尿素逐渐加入高氯酸水溶液,使之溶解,便可得浓度约为80%的高氯酸脲水溶液。主要反应机理是



另一种方法是将尿素加入35%的盐酸中,待溶解后,再加入高氯酸钠水溶液(51%),反应10min后再冷却至20℃,过滤分离沉淀的氯化钠,滤液再经减压浓缩(80℃以下)、冷却、再过滤以除去沉淀的氯化钠。重复浓缩—冷却—过滤,操作几

次可得到高浓度的高氯酸脲溶液。主要反应式为



4. 乙二醇二硝酸酯

硝酸酯的品种繁多,在此仅以乙二醇二硝酸酯为例,说明硝酸酯的作用和爆炸性能。乙二醇二硝酸酯的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$,密度为 $1.4918\text{g}/\text{cm}^3$,沸点为 $(197 \pm 3)^\circ\text{C}$,无色液体,是一种爆炸威力较强的液体炸药;化学性能和爆炸性能都与硝化甘油相似;凝固点较低,为 -22.8°C ,用于配制难冻的矿山炸药。乙二醇二硝酸酯是将乙二醇用硝酸和硫酸的混酸在 15°C 以下硝化,经安定性处理而制得的。

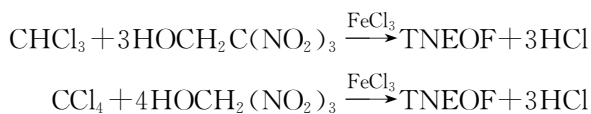
5. TNEOF 和 TNEOC

TNEOF 和 TNEOC 是化学安定性极为优良的物质,即使在空气中长时间放置,也不变质、不分解、无吸湿性,不溶于水,对酸安定,置于稀盐酸或稀硫酸中不发生分解,在 NaOH 水溶液中加热分解,放出甲醛气味。

TNEOF 的爆点为 229°C , 190°C 开始分解,爆热 $6.3076\text{J}/\text{g}$,比体积 $682\text{L}/\text{kg}$; TNEOC 的爆点 238°C , 200°C 开始分解,爆热 $5.797\text{J}/\text{g}$,比体积 $694\text{L}/\text{kg}$; 两种化合物都易被 6# 雷管引爆。

合成 TNEOF 和 TNFOC 时用 FeCl_3 作为催化剂,使三硝基乙醇与氯仿或四氯化碳反应。

TNEOF 和 TNEOC 合成机理如下^[35,36]:



TNEOF 和 TNEOC 合成方法如下。

将 100g 干燥的三硝基乙醇、220mL 氯仿和 15g 无水氯化铁放入 500mL 带有冷凝管的三口烧瓶中,在水浴上回流 12h,冷却后加入 1500mL 乙醚,然后将反应液用分液漏斗分离出乙醚,用水洗涤几次,再减压蒸馏除去乙醚,可得 TNEOF 粗品。再用苯将粗品进一步溶解,在正己烷溶液中进行重结晶,得到无色结晶 TNEOF 纯品 83g,熔点为 128°C ,最终产率为 77%。

用 50g 干燥的三硝基乙醇、110mL 四氯化碳和 4g 无水三氯化铁按上述反应 8h,冷却后过滤除去剩余的四氯化碳,在 60°C 下减压干燥,然后用稀盐酸使固体物中的氯化铁逐步溶入而被除去,再用氯仿进行精制,得到无色结晶 TNEOC 精制品 46.2g,产率为 92.4%,其熔点为 161°C 。

1.3.2 可燃剂

混合液态燃爆物中采用的可燃剂有碳氢化合物、硝基化合物、肼、铝等,在凝聚态混合炸药中使用的可燃物,可作为液态燃爆物中的可燃剂使用。

配制硝酸基液态燃爆物的可燃剂基本要求是:能与硝酸互溶形成均相稳定体系,因此可以选用的可燃剂很多。在众多的液态燃爆物配方研究中,对硝基苯、邻位硝基乙苯、对硝基氯苯、汽油、柴油、航空煤油、甲苯、二甲苯、甲醇、吡啶和二氯乙烷等 10 余种物质分别或组合与硝酸的混合物进行性能试验。试验结果表明,以上大多数物质与浓硝酸按接近氧平衡配制成的液态燃爆物,都具有一定的爆炸性能,尤其以带有硝基的化合物所制得的液态燃爆物爆炸性能更好一些。综合考虑爆炸性能、材料来源、经济性和产品稳定性等方面因素,很多都选定甲苯作为可燃材料。

液态燃爆物常用的可燃剂的性质如表 1.2 所示。

表 1.2 常用可燃剂的性质

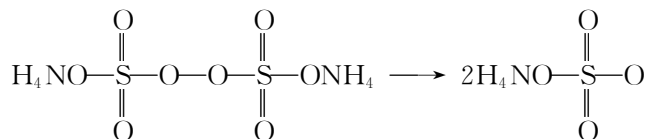
名称	相对分子质量 M_r	熔点 $\theta_m/^\circ\text{C}$	沸点 $\theta_b/^\circ\text{C}$	密度 $\rho(20^\circ\text{C})/(\text{g}/\text{cm}^3)$	氧平衡 OB/%	生成热 $\Delta H_{f,m}/(\text{kJ}/\text{mol})$
硝基甲烷	61.04	101.2	-28.6	1.14	-39.3	-113.1
硝基乙烷	75.07	114.0	-90	1.05	-95.9	-134.7
硝基丙烷	89.09	131.6	-108	1.03	-134.8	-167.6
甲苯	92.3	110.6	-95	0.866	-313.0	12.0
硝基甲苯(工业)	137.1	220~240	-10.5	1.16	-180.9	-25.1
2,4-二硝基甲苯	182.1	304	71	1.33	-114.4	-68.23
2,6-二硝基甲苯	182.1	290	65.5	1.33	-114.4	-43.92
肼	32.05	113.5	1.54	1.004	-99.9	50.42
水合肼	50.05	118.5	-40	1.048	-64	-242.5

1.3.3 添加剂

根据液态燃爆物爆轰性能的需要,在液态燃爆物中使用添加剂对炸药进行改性。添加剂主要包括用于提高起爆感度的敏化剂^[37-39],降低危险感度的钝感剂,降低冰点的抗冻剂,进行胶化提高稠度的胶凝剂,以及实现完全爆炸和提高爆炸做功目的的添加剂。典型的硝酸基液体炸药增稠方法^[40],是以白炭黑的微粒稳定地分散于液体炸药中,当固体微粒达到一定比例时,由于液相连续下降,界面力变化,

使液态燃爆物流动性下降,转变成膏状物。采用这种方法增稠的液体炸药,具有优良的防水效果,与水接触 53h 仅下降 1.0cm,传爆性能优异,感度降低,在不同直径的塑料管中存储 180 天后,塑料管变硬,爆速略有提高。

对硝酸基液态燃爆物还可用高分子单体交联生成网结构的方法增稠^[24],在反应过程中,引发剂必须在低温下能产生自由基,可用过硫酸铵作为引发剂,自由基的初始反应是



由此产生自由基,进行交联聚合反应。采用丙烯酰胺和 N,N' -甲撑双丙烯酰胺,它们在配方中主要起到调整氧平衡和降低酸度的作用,从而增长储存期。

某些液态燃爆物,容易被土壤吸收并能保持爆轰能力,对机械撞击、振动和冲击波绝热压缩还具有较好的安全性,因而美国曾用人力、车辆或飞机布洒这种炸药,称为“液体地雷”,可用于杀伤和炸毁装甲车及其他战车,还能用于排除布雷区、清理战场和开辟道路。液态燃爆物还广泛用于各类军事爆破工程^[41-43]。

1.4 液态燃爆物对社会的危害

液态燃爆物的品种繁多、涉及面广、原料易得、制作简单、燃爆后直观现象明显,故已成为全球恐怖分子和犯罪嫌疑人制造有社会影响犯罪行为的首选作案材料。因而对液态燃爆物制备原料的监管和探测,将成为各国公安和司法部门的首要任务,同时也为研究人员提出了液态燃爆物的识别与检测的前沿研究课题。

研究液态燃爆物的制备工艺并对各种液态燃爆物进行性能表征,将为液态燃爆物安全检测仪器的研究提供标志物,为液态燃爆物爆炸后残留物标本的提取及检验提供实物,同时也为预防利用液态燃爆物制造爆炸案及对犯罪分子的快速打击提供技术支持。

在全球由液态燃爆物造轰动性影响的案例有:“8·10 英国爆炸袭击未遂案”,“12·22 美国鞋子炸弹案”“5·5 上海公交车恐怖袭击爆炸案”,这些都是利用液态燃爆物作为炸药制造的爆炸案件。通过互联网介绍的简单化学处理方法,很多好奇者就可以自制液体燃爆物。香港的一位中学学生尹某,通过互联网获得了 TATP(过氧化丙酮三聚体)的制备方法,在家中自制了 9 段 TATP 药柱,并将其中的一段 TATP 药柱当作新年礼物送给了同学刘某玩,刘某在自己家中的卫生间里用火点燃该药柱时发生了爆炸,造成了 1 人重伤的爆炸案。此事在香港造成的影响已引起了安全部门的强烈关注。诸如此类的爆炸事件,不仅给经济发展、社会