

文章编号:1006-9941(2024)08-0804-07

梯度硝基发射药制备过程安全风险分析

梁昊¹,王多良¹,孙倩²,丁亚军³,李世影³,李洪伟¹,肖忠良³

(1. 安徽理工大学化工与爆破学院, 安徽 淮南 232001; 2. 中国爆破器材行业协会, 北京 100089; 3. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 梯度硝基发射药(NGDP)作为一种新型发射药,具有高氧平衡、低发射有害现象以及抗迁移的特性。为了分析NGDP制备过程热危险性,利用反应量热仪(RC1mx)、差式扫描量热仪(DSC)和加速绝热量热仪(ARC)测定了双基球扁药脱硝反应过程中的放热以及反应前后物料的热分解行为。结果表明:反应体系的绝热温升(ΔT_{ad})为58.28 °C;脱硝反应使双基球扁药的初始分解温度从191.33 °C提高至194.16 °C;通过脱硝反应产物体系的ARC测试数据,获得了最大反应速度到达时间(TMR_{ad})和温度之间的关系,计算出绝热诱导期为24h时所对应的温度 T_{D24} ;反应的 T_{D24} 、技术最高温度MTT与理论最高可达温度MTSR分别为137.2,108 °C和128.52 °C。基于精细化工反应安全风险评估规范,该反应在冷却失效的情况下,体系有冲料的风险,但触发二次放热分解反应的风险较低。

关键词: 梯度硝基发射药;脱硝反应;反应安全性;反应量热;热分析动力学

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024075

0 引言

发射药能量释放的渐增性对提高身管武器性能起到了至关重要的作用^[1],为实现燃烧渐增性,一般通过钝感等手段来降低发射药表层燃速,但钝感剂为“惰性”组分,导致发射药氧平衡加剧,枪口烟、焰与残渣等有害现象严重^[2]。

梯度硝基发射药(NGDP)是一种新型发射药,其制备过程是采用化学方法将发射药表层含能的硝酸酯基(—O—NO₂)梯度水解脱除,由于固液反应的扩散特性,脱硝试剂由表及里渗透进入发射药从而实现表层梯度硝基结构。Li等^[3-5]通过理论计算探究了NGDP表层梯度硝基结构实现能量释放渐增性的原理,得出了表层硝基基团浓度梯度大小与其渐增性强

弱直接相关的结论,并通过激光共聚焦显微拉曼光谱测定表层不同深度处硝基拉曼光谱信号强度,验证了经过脱硝处理后发射药表面的梯度硝基结构。肖忠良等^[6]指出,与传统发射药相比,NGDP具有贮存稳定性优越、内弹道性能良好、发射有害现象低等特点。崔璠等^[7]研究了反应温度、反应液浓度对NGDP脱硝率的影响,借助Avrami模型研究了NGDP制备过程的反应动力学,为NGDP生产工艺条件的建立和优化提供了理论依据。

火炸药生产的过程物料具有高能、高敏感性的特点,对安全生产的要求更高^[8-9]。研究人员针对不同的火炸药生产过程开展了大量研究,揭示了火炸药制备过程中的安全风险,对火炸药安全制备具有指导意义。周诚^[10]等利用反应量热仪测定了1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)合成过程中的反应热数据,并分析了反应中间体2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基噁啶-4,6-二酮的热稳定性。陈利平^[11]等对二硝基甲苯(DNT)在经硝硫混酸硝化制取三硝基甲苯(TNT)的过程中的热危险性进行了研究,研究表明DNT硝化过程中放热剧烈,且反应过程中的热量有很大一部分来自于副反应放热。梯度硝基发射药制备过程的脱硝反

收稿日期:2024-03-06;修回日期:2024-05-27

网络出版日期:2024-05-29

基金项目:安徽高校自然科学基金项目(2022yjrc17);国家自然科学基金(22205111)

作者简介:梁昊(1993-),男,讲师,主要从事含能材料制备及性能调控研究。e-mail:lianghao0822x@163.com

通信联系人:李世影(1991-),男,博士,主要从事发射药及装药应用研究。e-mail:lisy0613@njjust.edu.cn

引用本文:梁昊,王多良,孙倩,等. 梯度硝基发射药制备过程安全风险分析[J]. 含能材料,2024,32(8):804-810.

LIANG Hao, WANG Duo-liang, SUN Qian, et al. Safety Risk Analysis of Nitro Gradients Distributed Propellant Preparation Process[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(8):804-810.

应为典型的放热反应,对其安全性的研究是实现梯度硝基发射药工程化应用所急需且必要的。

反应热危险性研究为合成工艺安全控制提供了重要的理论基础和实验依据,对NGDP制备过程中的反应热危险性开展研究对其安全生产有重要意义。为此,以双基球扁药制备NGDP的过程为研究对象,利用RC1mx、DSC、ARC等多种分析测试手段,对NGDP制备过程的热危险性进行了分析,对比研究双基球扁药与NGDP的初始分解温度、分解峰温等热危险性指标,以期增加对NGDP制备、储存、运输过程安全风险特点的认识,寻求风险控制方法。

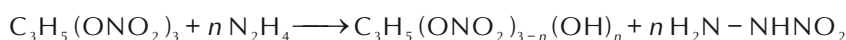
1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双基球扁药,泸州北方化学工业有限公司提供,硝



对于硝化甘油:



1.2.1 发射药脱硝反应的RC1mx测试

研究采用iControl软件编辑反应流程并发送至RC1mx反应量热仪,仪器通过设定的程序执行并记录实验过程中的放热情况。实验过程如下:(1)通过投料口投入200 mL质量分数为16%的水合肼水溶液进入反应釜,设置加热到40℃,并以400 r·min⁻¹的速率搅拌10 min,待体系稳定后,执行标准量热校准程序,以确定反应体系的比热与传热系数;(2)校准程序完成后,读取反应釜内溶液体积,并在1 min内将100 g双基球扁药手动投入反应釜;(3)在30 min内将反应体系加热至80℃,保温反应2 h,反应结束后执行后校准程序,待体系降温至室温,取反应后固液混合体系以备测试。

1.2.2 发射药脱硝反应的原料和产物的DSC测试

测试温度为50~500℃,双基球扁药测试质量为0.52 mg,NGDP测试质量为0.48 mg,样品池均为高压不锈钢坩埚,升温速率为10℃·min⁻¹,测试压力为常压0.1 MPa,测试气氛为氮气,流量50 mL·min⁻¹。

表1 双基球扁药及脱硝反应液的ARC测试条件

Table 1 ARC test conditions of double based gun propellant and denitration reaction fluids

ARC test materials	temperature range / °C	test cell mass / g	specific heat capacity / J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	mass / mg
denitration reaction fluids	50-400	23.92	3.51	508
double based gun propellant	50-350	24.07	1.50	99.7

化纤维素含氮量13.15%,硝化甘油含量10%,弧厚2e₁=0.32 mm,火药力f=1000 kJ·kg⁻¹;水合肼(N₂H₄·H₂O),分析纯,成都科隆化学品有限公司提供;去离子水,实验室自制。

仪器:全自动反应量热仪(RC1mx),配有2L常压玻璃反应釜及哈氏合金搅拌桨,梅特勒-托利多公司,RC1mx可在接近实际工厂生产条件下,进行反应量热测试,记录并分析釜内反应的吸放热情况;控制及安全分析软件iControl;DSC-HP高压差式扫描量热仪,梅特勒-托利多公司;加速绝热量热仪(ARC),英国THT公司。

1.2 实验过程

双基球扁药表面脱硝制备NGDP的反应方程式如下:

对于硝化纤维素:

1.2.3 脱硝反应液及双基球扁药ARC测试

脱硝反应液测试:由于反应后为固液混合体系,为保证取样固液比例与反应釜内大致相符,取固体质量148 mg,液体320 mg,混合后注入ARC球内。测试模式为“加热-等待-搜寻”,升温台阶为5℃,等待时间为15 min,检测灵敏度0.02℃·min⁻¹,检测温度范围为50~400℃,所用样品池为不锈钢量热球,球质量23.92 g。

双基球扁药测试:检测温度范围为50~350℃,球质量24.07 g,其他反应条件与脱硝反应液相同,具体反应参数如表1所示。

2 结果与讨论

2.1 发射药脱硝过程的反应量热分析

参照文献[12-15]中的方法,采用反应量热仪RC1mx测量记录发射药脱硝反应过程,通过夹套中硅油的温度变化结合校准测量的比热容和传热系数,可

推导出反应体系的放热情况,实时监测反应过程中的体系放热速率。双基球扁药脱硝反应过程的反应量热曲线如图1所示。

从图1放热功率曲线 Q_r 可以看出,该反应热释放属于加料控制型。在投入双基球扁药后,反应体系先经历了一段吸热过程,这是由于投入的物料温度低于反应体系的温度,反应放出的热量在此阶段用于将新

投入物料加热。在投入双基球扁药后的升温段,体系的放热功率不断升高,在升温至工艺温度 T_p 时,放热功率达到峰值 19.8 W。随着反应的进行,放热功率逐渐降低,反应至 120 min 时,放热功率趋于零,表明该时刻水合肼溶液向发射药内部扩散的速率较低,发射药表层的硝基几乎不再参与反应,因此可将 120 min 时视为脱硝反应的终点。

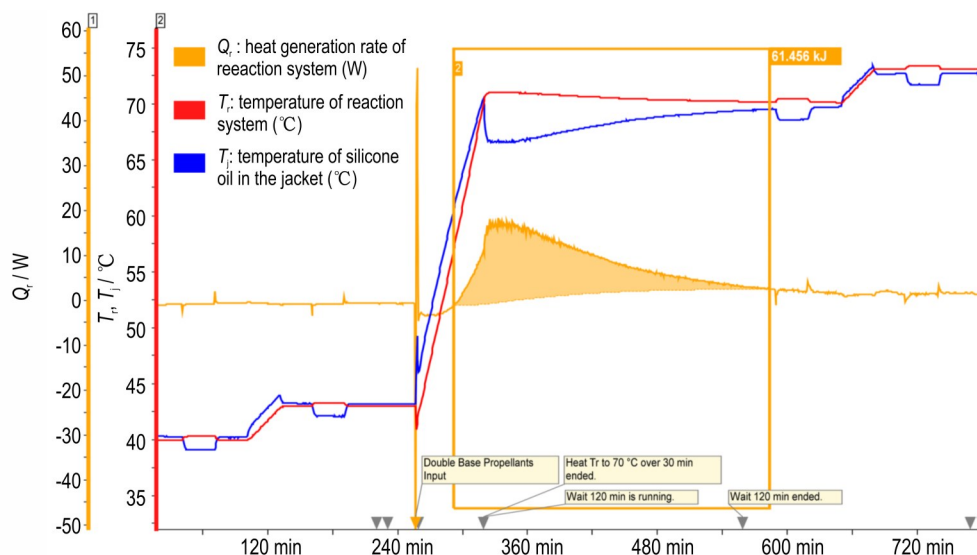


图1 NGDP制备过程脱硝反应量热曲线

Fig. 1 Reaction calorimetry curves of denitration reaction during NGDP preparation process

为得到反应过程的放热数据,将体系的实时放热功率 Q_r 关于时间 t 积分,可得该条件下反应的总放热量 ΔH ,即

$$\Delta H = \int Q_r dt \quad (1)$$

式中, ΔH 为反应的总放热量,J; Q_r 为反应体系的实时放热功率,W; t 为反应时间,s。

绝热温升 ΔT_{ad} 是反应风险评估的一个重要参数,可以反映出反应体系在冷却失效时,目标反应放热使反应体系升高的温度。 ΔT_{ad} 的值可通过式(2)计算

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H}{M_r C_p} \quad (2)$$

式中, M_r 为反应体系的质量,kg; C_p 为反应结束后体系的比热, $J \cdot g^{-1}$,可通过RC1mx反应量热校准数据得到。

结合反应的工艺温度 T_p ,利用式(3)计算出脱硝反应理论上可以达到的最高温度 MTSR。

$$MTSR = T_p + \Delta T_{ad} \quad (3)$$

将脱硝反应的放热功率曲线关于时间积分,如图1中黄色区域所示,得到反应的总放热量 ΔH 为 61.46 kJ,根据式(2)可计算出反应的绝热温升 ΔT_{ad} 为 58.28 °C,比放热量为 614.56 $kJ \cdot kg^{-1}$ (以双基球扁药

质量计)。根据式(3),若采用一次性加料方式,反应的 MTSR 为 128.52 °C,此温度高于反应体系的技术最高温度(MTT),反应在常压下进行,MTT即反应体系的沸点 108 °C。因此在该脱硝反应中,若冷却装置失效,会导致反应体系局部高温,反应液剧烈汽化,进而形成汽液相混合体喷出,造成冲料事故。在工厂化生产中,应在反应釜合理位置设置进料口,并在釜体加装爆破片,爆破片连接管应通向室外安全处,以防物料喷溅伤人。

2.2 双基球扁药与 NGDP 的差示扫描量热实验分析

原料双基球扁药与 NGDP 的 DSC 曲线如图 2 所示,由于测试中 50~100 °C 和 300~500 °C 温度区间未扫描到放热峰,故未在图 2 体现。以 DSC 曲线上热流斜率最大点的切线与外延基线的交点对应的温度作为试样的初始分解温度,由图 2 可以看到双基球扁药的初始分解温度为 191.33 °C,第一阶段的分解峰温为 199.54 °C,第二阶段的分解峰温为 205.17 °C。梯度脱硝发射药的初始分解温度为 194.16 °C,第一阶段的分解峰温为 197.93 °C。第二个分解峰温约为 204.16 °C,与双基球扁药相比,NGDP 的第二个分解峰并不明显,这是由于脱硝处理使发射药表面含能的

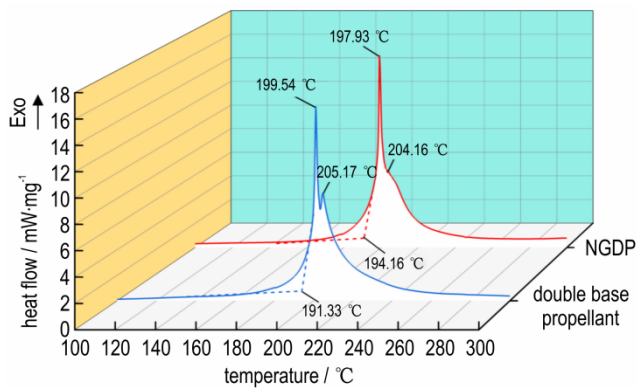


图2 双基球扁药和梯度硝基发射药的DSC曲线
Fig.2 DSC curves of double based propellant and nitro gradiently distributed propellant

硝酸酯基团被还原为羟基基团,发射药对温度敏感性降低,使第一个放热峰后延,与第二个放热峰重叠。结果表明,脱硝处理使双基球扁药的初始分解温度提高,分解峰温降低,稳定性和安全性有一定程度的提高,与产物梯度硝基发射药相比,原料双基球扁药在贮存阶段的危险程度更高。

2.3 双基球扁药绝热量热分析

由于DSC测试中双基球扁药表现出较低的初始分解温度,因此,进一步对双基球扁药进行绝热量热测试,通过逐台阶缓慢升温,能更为精准的确定试样起始分解温度^[16],结果如图3所示。由图3可以看出,双基球扁药呈现2个明显的放热阶段,这与图2中DSC曲线出现2个放热峰的情况相符,第一个放热阶段起始于140.15 °C,结束于180.87 °C,绝热温升为40.72 °C,该阶段体系升温速率由慢变快,反应体现出明显的自加速分解放热特点。第二个放热阶段,起始于225.10 °C,结束于240.53 °C,绝热温升为15.43 °C,该阶段的放热速率均匀,推测是随着温度的升高,第一个放热阶段的反应产物在密闭的ARC测试球中发生了放热的水煤气变换反应^[2]。

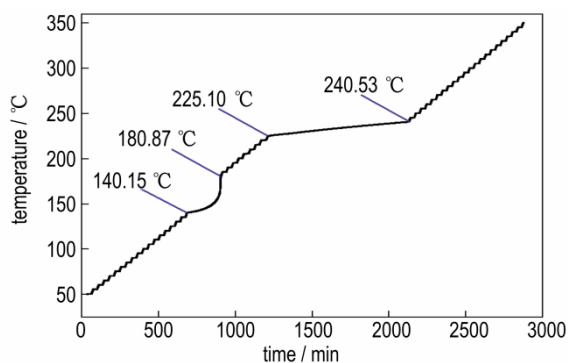


图3 双基球扁药的绝热量热测试曲线
Fig.3 ARC testing curve of double based gun propellant

结合2个放热阶段得到的绝热温升,计算得双基球扁药的第一阶段的分解热为4177.62 J·g⁻¹,第二阶段的反应放热为1583.12 J·g⁻¹。双基球扁药的起始分解温度为140.15 °C,高于脱硝反应体系的MTT 108 °C,在双基球扁药投入反应釜形成脱硝反应体系后,便无法达到其初始分解温度。NGDP的制备过程中,原料在储存运输阶段的温度敏感程度高于反应体系,工业化生产时,应在原料输送管道加装温度实时监测装置,防止原料在密闭管道中产生热积累导致分解。

2.4 脱硝反应液绝热分解分析

对脱硝反应液进行绝热量热测试,结果见表2。

表2 脱硝反应液ARC结果

Table 2 Denitration reaction fluids ARC test results

parameters	data
sample mass / g	0.508
specific heat capacity of sample / J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	3.51
test cell mass / g	23.923
specific heat capacity of test cell / J·g ⁻¹ ·K ⁻¹	0.42
thermal correction coefficient Φ	6.72
onset temperature / °C	145.64
final temperature / °C	157.45
adiabatic temperature rise / °C	11.81
adiabatic temperature rise corrected value / °C	79.36
max pressure / MPa	87.18
max temp rate / °C·min ⁻¹	0.072
max pressure rate / MPa·min ⁻¹	0.078
specific heat release / J·g ⁻¹	261.03

对仪器测得的绝热温升进行修正,试样和容器处于绝热状态时,有^[16]:

$$m_s C_s \Delta T_s = (m_s C_s + m_c C_b) \Delta T \quad (4)$$

式中, m_s 、 m_c 分别代表试样、样品池的质量, g; C_s 、 C_b 分别代表试样、样品池的比热容, J·g⁻¹; ΔT_s 代表物料放热仅加热试样时温度的升高值, °C; ΔT 代表物料放热加热试样及容器时的实测温度升高值, °C。

由式(4)得到

$$\Delta T_s = \left(1 + \frac{m_b C_b}{m_s C_s} \right) \Delta T \quad (5)$$

令式(5)中的 $(1 + \frac{m_b C_b}{m_s C_s}) = \Phi$, Φ 称为容器的修

正系数,对于ARC测试中的实际绝热温升 ΔT_s , 应由绝热温升测量值修正得到,即 $\Delta T_s = \Phi \cdot \Delta T$, 由表2可计算得 $\Phi = 6.72$, 实验测得的绝热温升 ΔT 为 11.81 °C, 经 Φ 值修正后的绝热温升 ΔT_s 为 79.36 °C。

ARC测试得到的脱硝反应液放热段的温度、温升速率-时间曲线和压力、压升速率-温度曲线如图4~5所示。由图4可以看出,脱硝反应液在145.64℃开始自放热分解,放热终点位于157.45℃。在分解反应进行了268 min后,温升速率达到最大值0.049℃·min⁻¹,此时的体系温度为153℃,体系压力为1.05 MPa,在脱硝反应液的整个自放热分解过程中,放热速率在148.5℃和157.45℃2个阶段达到高峰,体现出一定的自加速分解特点。由图5可以看出,在整个自分解过程中,体系的压升速率虽有波动,但无明显变化趋势,体系压力近乎线性升高。工业化生产时,即使反应体系发生热失控导致自加速分解,釜内压力骤升的概率也较小,通过设置合理泄压阀和爆破片,可规避反应釜爆炸风险。

对于绝热条件下的物质反应,一般用阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式^[17]描述反应速度:

$$\frac{dc}{dt} = -Ac^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

式中, c 为未反应物料的浓度,mol·L⁻¹; A 代表指前因子,s⁻¹; n 为反应级数, E 为反应活化能,J·mol⁻¹, R 为摩尔气体常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹

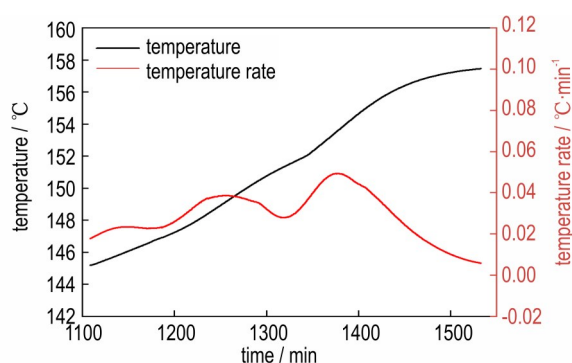


图4 脱硝反应液放热段的温度、温升速率与时间的曲线

Fig.4 Temperature, temperature rate and time curve of the denitration reaction solution

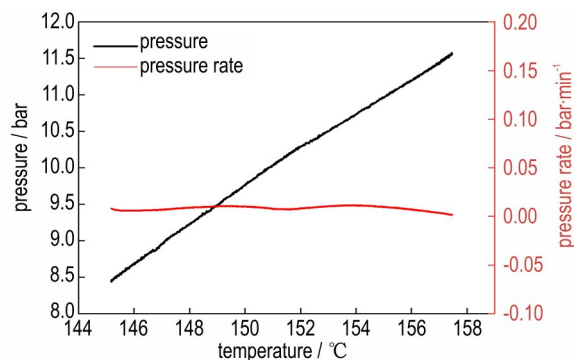


图5 脱硝反应液放热段的压力、压升速率与温度的曲线

Fig.5 Pressure, pressure rate and temperature curve of denitration reaction solution

若分解反应放出的热量无法向外界传递,产生的热量会将反应体系再度加热,有绝热方程:

$$H \frac{dc}{dt} = -C_p \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

式中, H 为反应热,J·mol⁻¹, C_p 为体系的平均比热容,J·g⁻¹·K⁻¹。

引入下列式(8)、(9)中的边界条件^[18]

$t=0$ 时:

$$c = c_0, T = T_0 \quad (8)$$

$t=\infty$ 时:

$$c = 0, T = T_f \quad (9)$$

式中, T_f 为绝热条件下所达到的最高温度,℃; T_0 为反应的初始温度,℃; c_0 为反应物料的初始浓度,mol·L⁻¹;

$$\frac{H}{C_p} \int_{c_0}^0 dc = - \int_{T_0}^{T_f} dT \quad (10)$$

$$\frac{H}{C_p} = \frac{T_f - T_0}{c_0} = \frac{\Delta T}{c_0} \quad (11)$$

式中, ΔT 为绝热状态下反应体系温度的升高值,℃。

样品的浓度随温度变化,样品分解放热又导致其自身温度升高,所以样品的浓度 c 与温度 T 存在以下关系:

$$c = \frac{T_f - T}{\Delta T} c_0 \quad (12)$$

结合式(6)、(7)、(11)、(12)有

$$\frac{dT}{dt} = A \left(\frac{T_f - T}{\Delta T} \right)^n \Delta T c_0^{n-1} \exp \frac{-E}{RT} \quad (13)$$

令

$$k^* = \frac{dT}{dt} \left(\frac{\Delta T}{T_f - T} \right)^n \Delta T^{-1} \quad (14)$$

结合式(13)、(14)有

$$k^* = Ac_0^{n-1} \exp \frac{-E}{RT} \quad (15)$$

式(15)两边同时取对数,则Arrhenius方程的对数形式为:

$$\ln k^* = \ln(Ac_0^{n-1}) - \frac{E}{RT} \quad (16)$$

针对反应过程,选定适合的反应级数 n ,使得 $\ln k^*$ 对 $1/T$ 的曲线为一条直线,曲线的斜率和截距即为对应反应的 E 及 A 。通过反应动力学软件计算,获得脱硝反应液的绝热分解动力学参数为:反应级数 $n=0.59$,反应活化能 E 为 2.08×10^5 J·mol⁻¹,指前因子 $A=4.2 \times 10^{22}$ s⁻¹。

最大反应速率到达时间 TMR (Time to Maximum Rate),也称 TMR_{ad} ,是指在绝热条件下,试样从任意温

度 T 开始到达最大反应速率对应时刻 t_m 所经历的时间, 可表示为:

$$TMR_{ad} = \int_t^{t_m} dt = \frac{RT^2}{(dT/dt)E} - \frac{RT_m^2}{(dT/dt)_m E} \quad (17)$$

式中最大升温速率 $(dT/dt)_m$ 远大于 (dT/dt) , 后一项比前一项小得多, 忽略后一项后, 即为:

$$TMR_{ad} = \frac{RT^2}{(dT/dt)E} \quad (18)$$

结合脱硝反应液的绝热分解动力学参数以及 ARC 测试结果, 计算得到的 TMR_{ad} - T 曲线如图 6 所示。化工生产中, 常将 TMR_{ad} 为 24 h 时所对应的温度作为反应物料的初始分解温度, 通过外推法获得脱硝反应液的 T_{D24} 为 137.2 °C, 该温度高于反应的 $MTSR=128.52$ °C, 因此在冷却失效的条件下, 引发二次反应的风险较低。

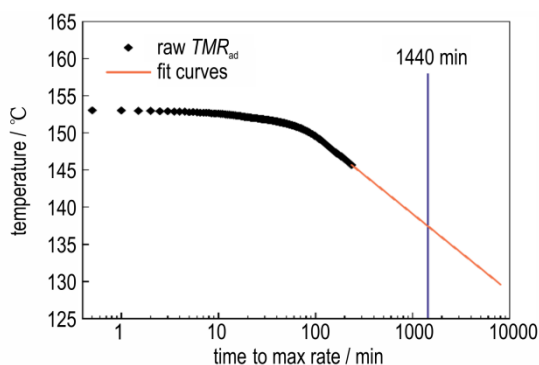


图 6 脱硝反应液的最大反应速率到达时间与温度关系曲线
Fig.6 TMR_{ad} - T curve of denitration reaction fluids

2.5 脱硝反应制备 NGDP 的工艺热危险分析及改进措施

发射药脱硝反应是典型的非均相放热反应, 传热系数决定了反应体系和外界交换热量的速率, 在规模化生产试验中可采取增加搅拌速率、增加搅拌桨叶层数、加装挡板等方式加快反应体系的流动速率, 提高反应体系的热均匀性, 避免局部进入绝热状态。

结合反应量热数据可知, 在投料时反应体系即开始放热, 目前的反应工艺流程为一次性手动投料, 投料后即升温, 在升温过程中体系的放热功率不断加快, 可见脱硝反应的放热功率与温度成正相关, 在升温到保温反应温度时, 放热功率达到峰值 19.8 W。在工业化生产中可采用缓慢升温的方式来降低冷却系统的压力, 固体投料也可采用分批次、均匀的自动进料方式, 以延长加料时间, 防止在加料过程中产生热积累。

此外, 由于反应的工艺温度 T_p 较为接近体系的 MTT , 且反应体系中水合肼溶液具有一定的挥发性, 在

进一步的生产实验中应配备冷凝回流装置, 以提高反应物料的利用率。

从实验中得到的安全性参数可知, 反应的 $MTSR$ 为 128.52 °C, 高于反应体系水合肼溶液的沸点, 反应体系在冷却失效的情况下, 会先升温至体系沸点, 造成冲料, 但由于 $MTSR$ 小于 T_{D24} , 发生二次放热分解反应的风险较低。在规模化生产试验中, 需设置可靠的大功率冷却降温系统, 以规避物料冲料的风险。

3 结论

(1) 以双基球扁药为原料, 经脱硝反应制备 NGDP 的反应过程中的比放热量为 $614.56 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以双基球扁药质量计), 绝热温升 ΔT_{ad} 为 58.28 °C。

(2) DSC 测试结果表明双基球扁药与 NGDP 的放热均存在着两个阶段, 双基球扁药的初始分解温度低于 NGDP, DSC 测试中, 双基球扁药的初始分解温度为 191.33 °C, ARC 测试中双基球扁药的初始放热温度为 140.15 °C, 这是由两种测试手段的升温方式的差异所导致的, 应以 ARC 测试中的初始放热温度作为物料的初始分解温度。

(3) 脱硝反应液的初始分解温度为 145.64 °C, 对分解放热数据进行动力学计算, 可知分解反应的反应级数 n 为 0.59, 反应活化能 E 为 $2.08 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 A 为 $4.2 \times 10^{22} \text{ s}^{-1}$, 脱硝反应液的 T_{D24} 为 137.2 °C, 结合反应体系的 $MTT=108$ °C 和 $MTSR=128.52$ °C, 推断出该反应在冷却失效的情况下, 体系有冲料的风险, 但通过 $T_{D24}=137.2$ °C 判断, 体系触发二次分解反应的风险较低。

参考文献:

- [1] 王泽山等. 火药装药设计原理与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.
WANG Ze-shan, et al. Gunpowder Charge Design Principles and Techniques[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006.
- [2] 肖忠良. 火炸药导论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2019.
XIAO Zhong-liang. Introduction to Fire Explosives[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2019.
- [3] LI S, CHEN H, LI Y, et al. Surface denitration structure on dynamic combustion performance and muzzle flame of mixed nitrate gun propellant[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(9).
- [4] LI S, TAO Z, DING Y, et al. Gradient denitration strategy eliminates phthalates associated potential hazards during gun propellant production and application[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(7): 1156-1167.
- [5] LI S, LI Y, DING Y, et al. One-step green method to prepare progressive burning gun propellant through gradient denitra-

- tion strategy[J]. *Defence Technology*, 2021, 22: 135-143.
- [6] 肖忠良, 丁亚军, 李世影, 等. 发射药表层梯度硝基裁剪方法与效应[J]. *中国材料进展*, 2022, 41(2): 92-97.
XIAO Zhong-liang, DING Ya-jun, LI Shi-ying, et al. Gradient Tailoring method and effect of nitro gradiently distributed propellant[J]. *Materials China*, 2022, 41(2): 92-97.
- [7] 崔璠, 范红蕾, 李世影, 等. 梯度硝基单基发射药构筑过程的 avrami 模型[J]. *兵工学报*, DOI:10.12382/bgxb.2023.1190.
CUI Fan, FAN Hong-lei, LI Shi-ying, et al. Avrami model for the construction process of nitro gradiently distributed single-base propellant[J]. *Acta Armamentarii*, DOI:10.12382/bgxb.2023.1190.
- [8] 丁黎. 剃刀边缘的角逐——火炸药工艺安全风险控制难点分析[J]. *火炸药学报*, 2023, 46(10): 851-854.
DING Li. Analysis of difficulties in safety risk control of explosives process[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(10): 851-854.
- [9] 弗朗西斯·施特塞尔, 陈网桦, 彭金华, 等. 化工工艺的热安全-风险评估与工艺设计[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
FRANCIS·Stoessel, CHEN Wang-hua, PENG Jin-hua, et al. Thermal Safety of Chemical Processes - Risk Assessment and Process Design[M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [10] 周诚, 朱勇, 王伯周, 等. FOX-7 合成过程中硝化反应的热危险性[J]. *含能材料*, 2014(1): 53-56.
ZHOU Cheng, ZHU Yong, WANG Bo-zhou, et al. Thermal hazards of nitration reaction in the synthesis of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014(1): 53-56.
- [11] 陈利平, 陈网桦, 彭金华, 等. 二硝基甲苯硝化反应的热危险性分析[J]. *含能材料*, 2010, 18(6): 706-710.
CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, PENG Jin-hua, et al. Thermal hazard analysis of dinitrotoluene nitration[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 706-710.
- [12] ZHAO J, ZHANG W, HU J, et al. Research on the risk of thermal runaway in the industrial process of styrene solution polymerization[J]. *Organic Process Research & Development*, 2021, 25(6): 1366-1374.
- [13] 常佩, 周诚, 王伯周, 等. 二种 NTO 合成工艺的安全性分析[J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(5): 1223-1227.
CHANG Pei, ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, et al. Safety analysis of two NTO synthesis processes[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(5): 1223-1227.
- [14] 朱勇, 王玉, 刘建利, 等. ADN 合成过程的热效应[J]. *含能材料*, 2012, 20(6): 735-738.
ZHU Yong, WANG Yu, LIU Jian-li, et al. Thermal effects of synthesis process of ADN[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 735-738.
- [15] 吴展华, 盛敏. 绝热加速量热仪在反应安全风险评估应用中的常见问题[J]. *化工进展*, 2023, 42(7): 3374-3382.
WU Zhan-hua, SHENG Min. Pitfalls of accelerating rate calorimeter for reactivity hazard evaluation and risk assessment[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(7): 3374-3382.
- [16] WANG Y, LIU J, CHEN L, et al. Thermal decomposition characteristics and runaway boundary conditions of hato at adiabatic and high pressure situations[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 167: 601-608.
- [17] 贾昊楠, 路桂娥, 江路明, 等. 用加速量热仪研究双基发射药的绝热分解特性[J]. *火炸药学报*, 2013, 36(5): 77-81.
JIA Hao-nan, LU Gui-e, JIANG Lu-ming, et al. Study on adiabatic decomposition properties of double-base gun propellant by accelerating rate calorimeter[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(5): 77-81.
- [18] 冯长根, 傅智敏, 钱新明, 等. 绝热方法评价热安定性的改进模型与应用[J]. *北京理工大学学报*, 2003(01): 22-25.
FENG Chang-gen, FU Zhi-min, QIAN Xin-ming, et al. Improved models and applications of adiabatic method for evaluating the thermal stability of chemicals[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2003(01): 22-25.

Safety Risk Analysis of Nitro Gradiently Distributed Propellant Preparation Process

LIANG Hao¹, WANG Duo-liang¹, SUN Qian², DING Ya-jun³, LI Shi-ying³, LI Hong-wei¹, XIAO zhong-liang³

(1. School of Chemical and Blasting Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. China Explosive Materials Trade Association, Beijing 100000, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Nitro gradiently distributed propellant (NGDP), as a new type of propellant, has the characteristics of high oxygen balance, less harmful for use, and anti-migration. To analyze the thermal hazard of denitration reaction in the preparation process of NGDP, the exothermic process during the denitration reaction and the thermal decomposition behavior of the material, the reaction was measured by reaction calorimeter (RC1mx), differential scanning calorimeter (DSC) and accelerated adiabatic calorimeter (ARC). The results showed that the exothermic amount of the denitration reaction was 61.46 kJ, and the adiabatic temperature rise (ΔT_{ad}) of the reaction system calculated from this was 58.28 °C. In the DSC test, the denitration treatment increased the decomposition temperature of the double base propellant from 191.33 °C to 194.16 °C. Based on the ARC test data of the post-reaction system, the relationship between the Time to Maximum Rate (TMR_{ad}) and the temperature was calculated. When the adiabatic induction period is 24 hours, the corresponding T_{D24} is 137.2 °C. The T_{D24} , maximum technical temperature (MTT), and maximum temperature of the synthesis reaction (MTSR) of the reaction are 137.2, 108 °C, and 128.52 °C, which means that the system had the risk of spraying in case of cooling failure. However, the risk of triggering the secondary decomposition reaction was low.

Key words: gradient nitro propellant; denitration reactions; reaction safety; reaction calorimetry; thermal analysis kinetics

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024075

Grant support: Natural Science Research Project of Anhui Educational Committee (No. 2022yjr17); National Natural Science Foundation of China (No. 22205111)

(责编:姜梅)