

# DNTF 氧化反应热失控的模拟计算

金建平, 陈超, 周彦水, 张志忠, 周诚

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**根据 DNTF 合成氧化反应实际情况, 利用 ChemCAD 间歇动态反应器模块, 建立了带控制条件的 DNTF 氧化反应动态模型。通过对热失控进行分析模拟, 描述了反应温度失控后体系的变化历程, 计算出反应放热速率、累积放热量和失控后体系达到的最高温度和压力。考察了 DNTF 合成中氧化剂的加料速度对反应放热性的影响; 评估了热失控危险等级。根据模拟热失控得到反应热危险性的敏感性参数, 可建立工艺参数和安全措施, 从而预防 DNTF 氧化反应过程中的热失控事故。

**关键词:**物理化学; DNTF; 反应器模型; 热失控; 热危险性; ChemCAD

**中图分类号:** TJ55; TQ560.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-7812(2012)02-0086-05

## Simulation of Oxidation Reaction Thermorunaway of DNTF

JIN Jian-ping, CHEN Chao, ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, ZHOU Cheng

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** According to intermission dynamic reactor module of ChemCAD and oxidation reaction process of DNTF, the model of the oxidation reaction dynamic process of DNTF with controllable condition was established. According to the simulation analysis of thermorunaway, the changeable course after thermorunaway of the system was depicted. The rate of heat liberation, the accumulative production, the top temperature and pressure of the system after thermorunaway were calculated. The influence of feeding rate of oxidant in synthesizing DNTF on the exothermidity of reaction was reviewed. The risk gradation of thermorunaway against the change of conditions in operating was estimated. According to the critical parameter of thermo risk of the reaction gained through simulating, the technics parameter and safety means can be established. The accident of thermorunaway in the oxidation reaction process of DNTF can be prevented.

**Key words:** physical chemistry; DNTF; reactor model; thermorunaway; thermo risk; ChemCAD

## 引 言

DNTF 具有高能量密度、高标准生成焓、高氮含量等优点, 是一种新型高能量密度材料<sup>[1-2]</sup>。在 DNTF 制备过程中, 由于氧化反应过程中放热激烈, 温度较难控制, 具有较大的热危险性。国外对反应过程的热危险性研究较早, Alós M A<sup>[3]</sup> 对半间歇式工艺的热危险性进行了探索, 提出了一种半定量化的评价方法。Hugo. P 等人<sup>[4]</sup> 对间歇式和半间歇式的反应条件进行了研究, 得到高放热反应一旦发生失控, 反应体系处于绝热状态下所能达到的最高温度, 并总结出该反应失控模型以及安全操作的

临界条件。国内在这方面的工作开展较晚, 王晓峰、陈网桦、朱贤峰等人利用反应量热仪(RC1e)、加速度量热仪(ARC)等设备对甲苯硝化、磺化热失控进行了研究<sup>[5-7]</sup>。但这些方法存在一定的分析误差和危险性, 难以深入分析反应热失控的全过程。

本研究基于 ChemCAD 的反应器失控模拟分析(DIERS)强大功能, 应用动态模拟技术, 对 DNTF 氧化反应过程的热失控进行分析, 从理论上给出了氧化反应过程失控条件下反应温度随时间的变化关系及所能达到的最高温度; 并对其热失控危险等级进行了评估; 通过失控模拟研究, 为 DNTF 合成工艺安全提出预防措施, 对 DNTF 合成工艺的安全化设计、反应热危险性的评估具有参考价值。

**收稿日期:** 2011-04-27; **修回日期:** 2011-07-14

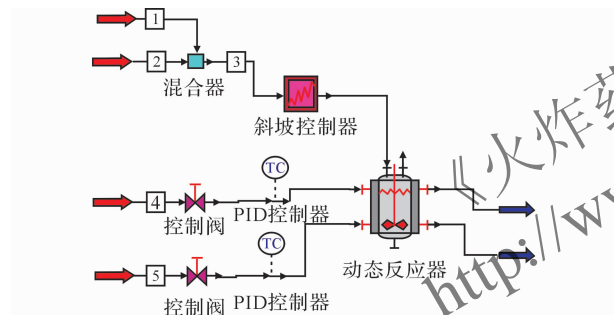
**基金项目:** 国家重大基础研究项目

**作者简介:** 金建平(1956—), 男, 高级工程师, 从事化工合成工艺研究和设计工作。

# 1 氧化反应过程模型的建立<sup>[8]</sup>

## 1.1 工艺流程模拟

采用美国 Chemstations 公司化工模拟软件 ChemCAD 6.1<sup>[9]</sup> 动态反应器模块 CC-ReACS, 用最新的计算方法对 DNTF 氧化反应过程进行模拟。建立的 1000 L 反应器模型, 反应釜外置夹套, 内部装有冷却盘管, 反应热通过循环冷却介质移出。反应器进料流股为氧化剂, 进入斜坡控制器控制加料速度, 通过控制加料速度, 再进入间歇动态反应器。当反应器中温度达到规定温度后, 加入氧化剂, 通过控制调节阀来调节夹套和蛇管中冷却介质流量使釜内温度保持在规定范围内, 用 PID 控制器与反应釜内温度进行连锁控制。当反应釜温度达到上限温度时, 调节进入反应釜夹套或釜内盘管冷却介质流量来控制反应温度。带控制条件的 DNTF 氧化反应动态工艺模型见图 1。



1—水; 2—双氧水; 3—混合液;  
4—盘管冷冻液; 5—夹套冷冻液

图 1 DNTF 氧化反应工艺流程动态模拟图  
Fig. 1 Dynamic simulation chart of oxidation reaction flow of DNTF

## 1.2 反应器模型参数的设置

本模型中氧化反应放热通过反应器夹套和蛇管传递:

$$Q_c = K \cdot A \cdot LMTD$$

式中:  $K$  为总传热系数;  $A$  为传热面积;  $LMTD$  为工艺流及公用工程流的对数平均温差。

夹套水的温度变化满足:

$$V_c \rho_c C_{pc} \frac{dT_c}{dt} = F_c C_{pc} (T_c^{in} - T_c^{out}) + Q_c$$

式中:  $V_c$  为夹套水体积;  $\rho_c$  为冷却水密度;  $C_{pc}$  为冷却水热容;  $F_c$  为冷却水流量;  $T_c^{in}$ 、 $T_c^{out}$  为冷却水进、出口温度。

DNTF 氧化反应可以采用经典的 Arrhenius 拟均相  $n$  级反应动力学模型描述, 采用 ChemCAD 模拟软件计算得到 DNTF 氧化反应动力学方程为:

$$r_1 = 2.2314 \times 10 \exp(30407/RT) C_{DAFF}^{1.39} C_{H_2O_2}^{2.21}$$

式中:  $r_1$  为氧化反应速率;  $C_{DAFF}$  为反应物初始浓度;  $C_{H_2O_2}$  为氧化剂初始浓度。

模型选用搅拌釜式反应器 (CSTR); 反应器的热模式选用第 5 种模式; 热传递控制系统一传入与传出反应物料的热负荷用传热的方法进行计算; 本模型选择的热力学 K 值模型为 NRTL 方程; 焓值模型为潜热方程。

# 2 反应热失控的模拟计算与危险性评估

## 2.1 搅拌器故障热失控的模拟计算

在 1000 L 反应器模型参数设置中, 将搅拌器叶轮的转速设为 0.0001 Hz/s, 建立反应釜搅拌装置故障失控模型, 对发生搅拌器故障的热失控进行模拟计算, 结果如图 2 所示。

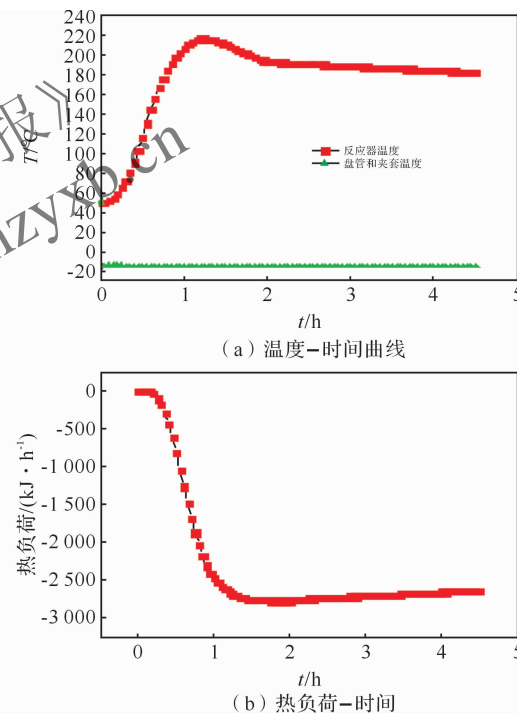


图 2 反应器温度和热负荷随时间的变化曲线  
Fig. 2 Change curves of temperature and heat duty of the reactor with time

从图 2 可以看出, 当反应开始温度较低时, 由于搅拌装置发生故障, 反应物不能充分混合, 使反应器温度上升; 随着反应温度的升高, 物料的累积使反应充分引发, 反应器内温度进一步升高, 反应物消耗加快, 形成平滑的反应温度升高曲线, 反应温度最高升至 220°C, 引起体系反应失控的发生。从图 2 结果还可以看出, 当反应器搅拌装置发生故障时, 即使反应器夹套和盘管冷却水热负荷最大, 反应温度也能迅速上升, 导致反应发生热失控

的危险。

## 2.2 反应器冷却失效热失控的模拟计算

建立新的反应器冷却水失控模型,模拟在实际操作中反应器切断了外界冷却水的情况下反应器发生热失控情景。在反应器模型参数设置中,选用热模式为绝热模型,即反应器的反应热量没有与外界发生交换。模拟结果见图 3。

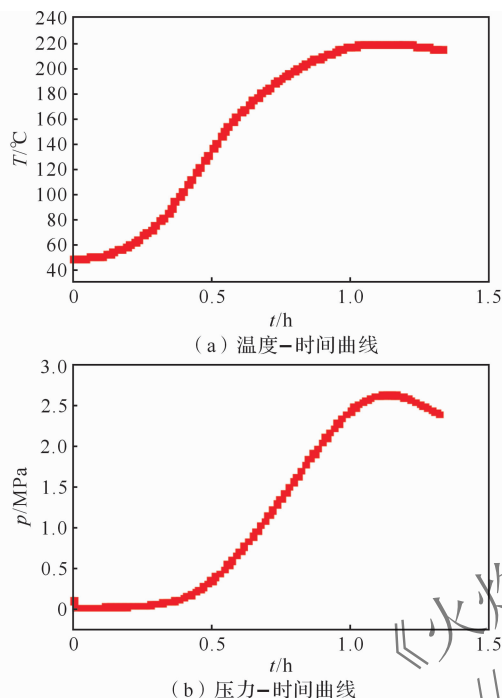


图 3 反应器温度和压力随时间的变化曲线

Fig. 3 Change curves of temperature and pressure of the reactor with time

从图 3 可看出,当冷却系统完全失效,即反应体系处于绝热状态下,除了会导致目标反应失控外,还有引发二次分解反应的可能性(见图 3(a)),反应体系在绝热状态下的最高失控温度在 200°C 以上;同时反应器内的压力急剧升高(见图 3(b)),反应体系的最高失控压力可达 2.65 MPa,已超过反应器设计压力,最后导致喷料和燃烧的现象,甚至发生反应器爆炸性破坏。

## 2.3 调节阀失灵对反应失控的模拟计算

建立新的调节阀失控模拟分析系统,设置调节阀最大开度为 8%。图 4 为在调节阀开启 8% 时反应器和夹套/盘管的温度随时间的变化情况。

从图 4 可以看出,DNTF 氧化反应过程是一个强放热反应过程,当调节阀的开度为 8% 时,将导致反应器冷却能力下降,冷却系统的冷却量不能满足反应体系热量的传递要求,热量累积增加,体系温度迅速升高,并进一步加快热产生速率,导致反应系统发生反应热失控。

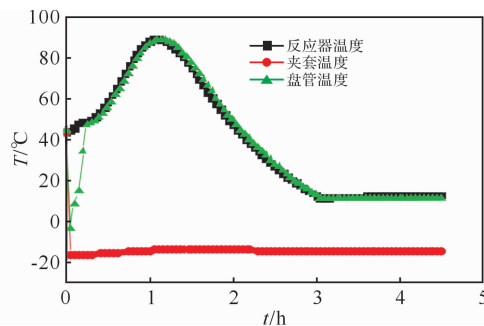


图 4 反应器和夹套/盘管温度随时间的变化曲线

Fig. 4 Change curves of temperature of the jacketed/coiled reactor with time

研究结果还表明,初始加料期间,是体系放热速率最快的阶段,对反应温度的影响明显。在反应开始 1 h 内,反应温度变化最大,温度上升最快,表明在该温度条件下反应需要较高的冷却能力。在 1 h 以后,温度降低,表明该反应体系所需的冷却能力也降低。

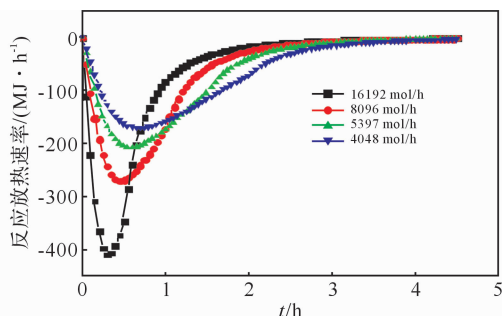
## 2.4 加料速度对反应过程影响的模拟计算

为了解 DNTF 合成过程中氧化剂的加料速度对氧化反应放热的影响,在 1000 L 反应器模型中设置不同加料时间参数:设反应器模型中氧化剂投料量为 8096 mol,在相同搅拌速度 ( $R=300$  转/min) 下,斜坡控制器加料时间分别设置为 0.5、1.0、1.5、2.0 h;对应加料速度分别为 16192、8096、5397、4048 mol/h。热模式为等温模型,温度设置为 50°C。模拟计算得到的曲线如图 5 所示。

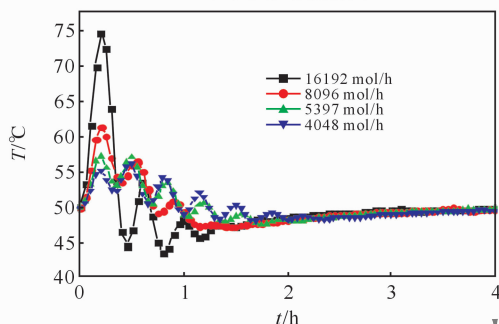
从图 5 可以发现,在反应起始阶段,加料速度为 16192 mol/h 时反应放热速率最大,反应温度也升至最高,已超出工艺规定反应温度 50°C,表明该加料速率反应放热最激烈。随着加料速率变慢,反应放热速率变小,反应温度上升也开始降低,反应放热也减慢。由图 5 中还可以看出,加料开始,反应放热速率和反应温度都迅速升高,由于刚开始加料时,原料浓度足够大,反应放出大量的热量,反应放热加快。随着氧化剂的进一步加入,反应器中产品生成加快,原料减少,反应又开始减慢,反应放热量也减少。在  $t=15$  min 时,反应放热量最大,说明反应最为激烈,从以上模拟结果可以看出,大部分反应热都积累到前期发生。

由图 5 可知,当加料速度为 16192 mol/h,0.5 h 时反应放热速率达到 400 MJ/h 以上,反应器的热量释放速度大于正常情况一倍多,超出了冷却系统的热转移速度,即超过了反应器冷却能力的极限,此时反应系统温度突然升高,则会导致反应失控发生。从图 5 中还可以看出,随着加料时间的增长,反

应放热速率逐渐减小, 反应放热不是很激烈, 反应温度逐步正常。因此, 当加料速度控制在 5397 mol/h, 即氧化剂加料时间为 1.5 h 以上时, 才能够保证工艺安全, 满足工艺操作的要求。



(a) 反应放热速率



(b) 反应温度

图 5 加料速度对反应放热速率和反应温度的影响

Fig. 5 Effects of feeding rate on the exothermic rate of reaction and reactant temperature

## 2.5 反应过程热失控危险性评估

### 2.5.1 热失控严重度评估标准<sup>[10-11]</sup>

在 DNTF 氧化反应过程中由于某些原因或事故导致反应体系热产生速率加快, 超出了冷却系统的热转移速度, 使得体系温度升高, 反应速率加快并进一步提高热产生速率, 在这种正反馈作用下, 体系将形成放热的自加速行为, 使体系温度在很短的时间内迅速升高, 最终导致难以控制的灾难。

目标反应热失控的严重度可用目标反应放出的总热量使体系在绝热状态下升高的温度  $\Delta T_{ad}$  来判断, 即:

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H}{C_p \cdot m}$$

式中:  $\Delta H$  为反应总放热量, J;  $C_p$  为反应体系比热容,  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $m$  为反应体系质量, kg。

以  $\Delta T_{ad}$  作为评估目标反应热失控严重度的参数, 给出如表 1 所示的分级标准, 由此便可简单快捷地根据目标反应定性给出反应热失控风险可接受程度。

表 1 反应热失控严重度评估标准

Table 1 The evaluation standard of severity

简化分级	扩展分级	$\Delta T_{ad}/\text{K}$
高	灾难性	$>400$
高	危险	200~400
中	临界	50~200
低	可忽略	$<50$

### 2.5.2 反应热失控危险性评估

用建立的 1000 L 反应器模型进行动态模拟计算, 得到反应热速率和累积反应热随时间的变化曲线见图 6。

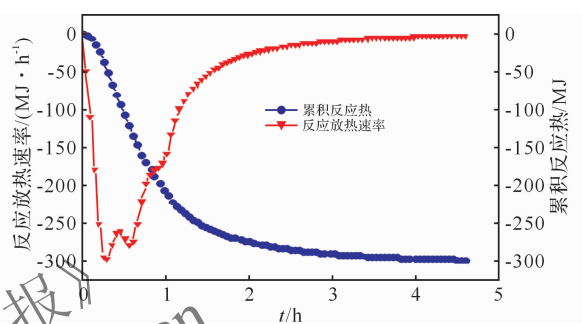


图 6 反应热速率和累积反应热随时间的变化曲线

Fig. 6 Change curve of the heat rate of reaction and overall heat of reaction with time

从图 6 累积反应热随时间的变化曲线可得到累积反应热  $\Delta H$  为 298.531 MJ; 反应体系比热容  $C_p$  为  $2066.0876 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; 反应体系质量  $m$  为 862 kg。则:

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H}{C_p \cdot m} = \frac{298.531 \times 10^6}{2066.0876 \times 862} = 167.6 \text{ K}$$

根据计算结果及热失控危险评估标准, DNTF 氧化反应失控严重度等级为“临界”。显然, 可判断 DNTF 氧化反应热失控可能性很大, 需要对工艺条件进行严格控制, 防止发生热失控危险。

## 3 结 论

(1) 当反应器搅拌装置出现故障时, 反应物不能充分混合, 则物料的累积可能引起反应的热失控; 当冷却系统失效或冷却水调节阀失灵时, 冷却量不能满足反应体系的热量传递要求, 都可使反应体系温度超过工艺控制的安全范围, 最后导致严重的安全事故发生。

(2) 半间歇反应原料加料速度应控制在 5397 mol/h 以上, 才能保证反应热得到及时的转移。只有严格按工艺条件操作, 才能防止 DNTF 反应热失控事故的发生, 保证工艺的安全。

## 参考文献:

- [1] 周彦水,张志忠,李建康,等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱的晶体结构[J]. 火炸药学报,2005,28(2):43-46.  
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Crystal structure of 3,4-dinitrofurazanofuroxan[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(2):43-46.
- [2] 郑伟,王江宁. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的研究进展[J]. 含能材料,2006,14(6):463-466.  
ZHENG Wei, WANG Jiang-ning. Review on 3,4-Bis-nitrofurazanofuroxan[J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2006,14(6):463-466.
- [3] Alós M A. A new method for assessing the thermal stability of semibatch process based on lyapunov exponents[J]. Chemical Engineering Science, 1996(11): 3089-3094.
- [4] Hugo P, Steinbach J, Stoessel F. Calculation of the maximum temperature in stirred tank reactors in case of a breakdown of cooling[J]. Chemical Engineering Science, 1988(8):1259-1270.
- [5] 王晓峰,陈网桦,薛艳. 甲苯一段半间歇硝化工艺的反应失控研究[J]. 火工品,2007(3):18-22.  
WANG Xiao-feng, CHEN Wang-hua, XUE Yan. Run-down way evaluation of semi-batch toluene mononitration in RC1e[J]. Initiators and Pyrotechnics, 2007(3):18-22.
- [6] 陈网桦,陈利平,李春光,等. 苯和甲苯硝化及磺化反应热危害性分级研究[J]. 中国安全科学学报,2010,20(5):67-74.  
CHEN Wang-hua, CHEN Li-ping, LI Chun-guang, et al. Classification investigation on thermal hazards in nitration and sulfonation reaction of benzene and toluene [J]. China Safety Science Journal, 2010, 20(5):67-74.
- [7] 朱贤锋. 甲苯磺化反应过程的热危险性分析[D]. 南京:南京理工大学,2008.
- [8] 金建平,周彦水,罗志龙,等. DNTF强放热反应器数学模型与放大设计[J]. 现代化工,2011,31, S(1): 416-419.  
JIN Jian-ping, ZHOU Yan-shui, LUO Zhi-long, et al. Simulation and design of synthesis reactor of DNTF. [J]. Modern Chemical Industry, 2011, 31, S(1): 416-419.
- [9] Chemstations Inc. ChemCAD Version 6.0 User Guide and Tutorial[M]. [s. l.]: Onemstations Inc, 2007.
- [10] 刘荣海,陈网桦,胡毅亭. 安全原理与危险化学品测评技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [11] 刘婷婷. 异辛醇硝化制备硝酸异辛酯合成工艺热危险性的初步研究[D]. 南京:南京理工大学,2010.  
propellant [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2011, 36:360-366.
- [11] 庞维强,张教强,张琼方,等. 硼粉的包覆及含包覆硼推进剂燃烧残渣成分分析[J]. 固体火箭技术,2006,29(3):204-208.  
PANG Wei-qiang, ZHANG Jiao-qiang, ZHANG Qiong-fang, et al. Coating of boron particles and combustion residue analysis of boron-based solid propellants [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2006, 29(3): 204-208.
- [12] 张勤林,王英红,李葆萱,等. 高硼粉在氧弹中燃烧效率的研究[J]. 固体火箭技术,2011,34(2):220-224.  
ZHANG Qin-lin, WANG Ying-hong, LI Bao-xuan, et al. Study on improving combustyion efficiency of boron powders in oxygen bomb [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2011, 34(2):220-224.
- [13] 李疏芬,金荣超. 含金属固体推进剂燃烧残渣的成分分析[J]. 推进技术,1996,17(1):83-88.  
LI Shu-fen, JIN Rong-chao. The combustion residue composition analysis of metals content solid propellant [J]. Journal of Propulsion Technology, 1996, 17(1):83-88.

(上接第 65 页)

- [6] 张炜,方丁酋,朱慧,等. 硼镁高能贫氧推进剂的能量分析[J]. 推进技术,1998,19(3):78-81.  
ZHANG Wei, FANG Ding-qiu, ZHU Hui, et al. Performance analysis of boron-magnesium fuel-rich propellants [J]. Journal of Propulsion Technology, 1998, 19(3):78-81.
- [7] 潘匡志,王英红,陈超,等. 硼粉燃烧热的测量[J]. 宇航学报,2008,29(5):1589-1592.  
PAN Kuang-zhi, WANG Ying-hong, CHEN Chao, et al. Measurement of combustion heat of boron [J]. Journal of Astronautics, 2008, 29(5):1589-1592.
- [8] 王英红,邓永锋,张晓宏,等. 含硼富燃料推进剂燃烧热测试装置的改进[J]. 推进技术,2008,29(1):110-113.  
WANG Ying-hong, DENG Yong-feng, ZHANG Xiao-hong, et al. Improvement of combustion heat testing equipment of fuel-rich propellant based on boron [J]. Journal of Propulsion Technology, 2008, 29(1): 110-113.
- [9] GJB770B-2005. 火药试验方法 701.2 [S]. 北京:国防科工委军标出版社,1997.
- [10] PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong, ZHANG Wei, et al. Application of amorphous boron granulated with hydroxyl-terminated polybutadiene in fuel-rich solid