

绝热条件下磷酸三丁酯-正十二烷-硝酸体系放热反应行为

张春龙^{1,2}, 曹智¹, 赵善桂², 杨柳³, 苏哲¹, 洪哲², 何辉^{1,*}

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;
2. 环境保护部 核与辐射安全中心, 北京 100082; 3. 原子高科股份有限公司, 北京 102413;

摘要: 本工作采用绝热加速量热仪重点研究了磷酸三丁酯(TBP)与 HNO₃ 以及 30% TBP-70% 正十二烷与 HNO₃ 的放热反应行为, 并通过这两个系列测试结果的对比分析, 确定了该研究条件下稀释剂对放热反应的影响。结果表明, HNO₃ 浓度越高, TBP 或 TBP-正十二烷与 HNO₃ 发生的自放热反应的起始温度越低, 放热量越高, 造成的压力增加也越高。绝热条件下, 与 TBP 和 HNO₃ 的化学反应相比, 有稀释剂正十二烷存在的化学反应, 其起始温度和活化能更低, 同时释放热量更高, 此化学反应更易发生。

关键词: 核燃料; 后处理; 绝热; TBP; HNO₃; 放热反应

中图分类号: TL249 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)06-0403-06

doi: 10.7538/hhx.2017.39.06.0403

Exothermic Reaction Behavior of TBP With Nitric Acid and n-Dodecane Under Adiabatic Conditions

ZHANG Chun-long^{1,2}, CAO Zhi¹, ZHAO Shan-gui², YANG Liu³,
SU Zhe¹, HONG Zhe², HE Hui^{1,*}

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China;

2. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Beijing 100082, China; 3. Atom-Hitech Company, Beijing 102413, China

Abstract: The exothermic reaction behavior of TBP with nitric acid and 30% TBP-70% n-dodecane with nitric acid was studied by adiabatic accelerating calorimeter. The influence of the diluent on the exothermic reaction was determined by the comparison and analysis of the two series of test results. The results show that the higher the concentration of nitric acid, the lower the onset temperature of the self-exothermic reaction of TBP or TBP-n-dodecane and nitric acid, the higher the heat release and the pressure increase. Under adiabatic conditions, the presence of diluent n-dodecane exacerbates the exothermic reaction, resulting in lower reaction initial temperature, lower activation energy, and higher energy release.

Key words: nuclear fuel; reprocessing; adiabatic; TBP; HNO₃; exothermic reaction

收稿日期: 2017-09-18; 修订日期: 2017-10-15

作者简介: 张春龙(1984—), 男, 江苏徐州人, 博士, 工程师, 核燃料循环与材料专业, E-mail: zhchlhy@163.com

* 通信联系人: 何辉(1972—), 男, 陕西武功人, 博士, 研究员, 从事核燃料后处理研究, E-mail: hehui@ciae.ac.cn

PUREX 流程在核燃料后处理工艺近 60 年的发展历程中几乎不可替代。该流程使用的萃取剂磷酸三丁酯(TBP)具有对铀和钚的萃取选择性高、水中溶解度低和闪点高等优点。但 TBP 在使用过程中也存在一些问题,如 TBP 与浓 HNO_3 、重金属硝酸盐共存体系中,在蒸发浓缩过程中会发生热分解,当超过一定温度时可能发生热失控反应,分解产生的大量气体会导致设备内超压,存在发生猛烈的爆炸危险,这就是所谓的“红油”爆炸。从 1953 年至今,一共发生了数起“红油”爆炸事故^[1-2],造成不同程度的设备、建筑损坏及环境污染。

“红油”爆炸事故的主要因素可能是 TBP- HNO_3 -稀释剂以及降解产物和金属离子等组分之间在高温等条件下发生的硝化、水解聚合等放热反应。在化学工业生产中硝化、水解和聚合等放热反应也是引发爆炸事故的主要反应类型。当放热反应在设备内产生热量速率远大于设备散热能力,或者不考虑体系对外散热时可将其简化为绝热反应。此类反应若在生产中失去控制,引起热量的积累,可导致严重的火灾或爆炸事故。对于后处理厂蒸发浓缩工艺,红油爆炸事故与绝热条件下的失控放热反应具有相似的特点。因此,研究绝热条件下 TBP- HNO_3 放热反应很有必要,对于认识红油爆炸现象以及制定相关预防和控制措施具有指导意义。

绝热加速量热仪(ARC)是基于绝热原理设计的量热仪,在研究物质热稳定性能及安全评估方面具有诸多优势^[3-4],比传统的差热分析、热重和差示扫描量热等方法进样量更大,测试灵敏度更高,并且能在测试过程中实时监测压力变化。关于绝热条件下红油爆炸相关的研究,文献^[5]报道了绝热条件下 30%(体积分数,下同)TBP-70%正十二烷- HNO_3 的放热反应,但由于没有进行 TBP 与 HNO_3 放热反应研究,无法通过对比确定稀释剂正十二烷对该体系放热反应的影响。事实上关于稀释剂的影响效应不同文献一直有不同看法^[6-7]。因此,本工作通过绝热加速量热仪重点研究 TBP- HNO_3 以及 30%TBP-70%正十二烷- HNO_3 的放热反应行为,并通过这两个系列测试结果的对比分析,以确定该研究条件下稀释剂对放热反应的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TBP,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

正十二烷,分析纯,阿拉丁公司,进口分装。

30%TBP-70%正十二烷溶液由 TBP 和正十二烷按体积比 30:70 混合得到。不同浓度的 HNO_3 由质量分数 65%~68%、浓度 14.7 mol/L 的浓 HNO_3 在容量瓶中稀释得到,最后经自动滴定仪酸度分析,配制得到的 HNO_3 溶液浓度分别为 11.8、10.0、8.0、4.0、2.0 mol/L。

ARC-ES 型绝热加速量热仪,英国 THT 公司,精度 0.005 $^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围 25~450 $^\circ\text{C}$,压力范围 0~13.8 MPa。ARC 仪器结构和测试原理参见文献^[8-9]。

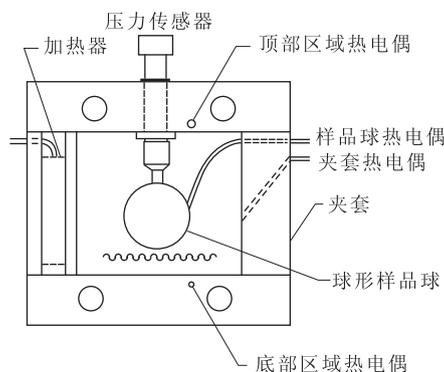


图 1 ARC 量热仪结构示意图

Fig. 1 Schematic of ARC calorimeter

1.2 实验过程及测试条件

测试前对设备进行温度值校准和漂移测试。样品测试条件列于表 1,测试起始温度为 60 $^\circ\text{C}$,升温速率 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$,当探测到自加热速率达到 0.02 $^\circ\text{C}/\text{min}$,停止加热,保持系统绝热。实验过程中对温度和压力变化进行监测。当体系温度和压力在缓慢上升或温度停止上升时,可结合温度变化速率判定主要反应是否已经结束,在升温速率降低到 0.1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,认为反应结束,停止记录数据。

1.3 测试数据校正及动力学参数计算

1.3.1 测试数据校正 由于样品反应产生的热量不仅加热样品自身,还要加热盛装样品的样品室,所以样品在绝热条件下的实际温升要比测量值大,实际升温速率比测量值高。ARC 实验中样品的自加热温度与测量值之间的关系为^[8,10]:

$$\Delta\theta_{\text{ad}} = \theta_f - \theta_0 = \Phi \cdot \Delta\theta_{\text{ad},s} \quad (1)$$

$$\Phi = 1 + \frac{M_b C_{vb}}{M_s C_{vs}} \quad (2)$$

式中: $\Delta\theta_{\text{ad}}$ 为反应放热仅对样品加热时的绝热温升; $\Delta\theta_{\text{ad},s}$ 为实测绝热温升,下标 s 表示样品和样

品球组成的反应系统,即反应放热加热样品和样品球组成的反应系统时的绝热温升; θ_0 、 θ_f 分别为样品的初始分解温度和最高分解温度; M_s 为样品质量; M_b 为样品室质量; C_{vs} 为样品平均比热容; C_{vb} 为样品球平均比热容; Φ 为惰性因子或热惰性修正系数。当 M_s 远大于 M_b 时, $\Phi \approx 1$,在测试中反应产生的热量几乎全用于加热样品自身,加热样品室造成的热量损失忽略不计。反之,当 M_b 远大于 M_s 时, $\Phi > 1$,反应产生的热量不仅加热样品自身,还要加热盛装样品的样品室。一般情况下,样品室的质量 M_b 大于样品的质量 M_s ,所以修正是必要的。

表1 样品测试条件

Table 1 Testing conditions of sample

样品 编号	样品成分		
	纯 TBP	HNO ₃	30%TBP-70%正十二烷
1	0.5 mL	-	-
2	0.5 mL	0.5 mL(2.0 mol/L)	-
3	0.5 mL	0.5 mL(4.0 mol/L)	-
4	0.5 mL	0.5 mL(8.0 mol/L)	-
5	0.5 mL	0.5 mL(10.0 mol/L)	-
6	0.5 mL	0.5 mL(11.8 mol/L)	-
7	0.5 mL	0.5 mL(14.7 mol/L)	-
8	-	0.5 mL(2.0 mol/L)	0.5 mL
9	-	0.5 mL(4.0 mol/L)	0.5 mL
10	-	0.5 mL(8.0 mol/L)	0.5 mL
11	-	0.5 mL(10.0 mol/L)	0.5 mL
12	-	0.5 mL(11.8 mol/L)	0.5 mL
13	-	0.5 mL(14.7 mol/L)	0.5 mL

1.3.2 动力学参数计算 根据绝热加热量热仪的温升速率方程^[8,10]:

$$m_\theta = \frac{d\theta}{dt} = \Delta\theta_{ad} \cdot k \cdot \left(\frac{\theta_f - \theta}{\theta_f - \theta_0} \right)^n \quad (3)$$

可得:

$$k = \frac{m_\theta}{\Delta\theta_{ad} \cdot \left(\frac{\theta_f - \theta}{\Delta\theta_{ad}} \right)^n} \quad (4)$$

根据测试得到的初始分解温度、反应的最高温度以及不同时刻反应系统的温度和温升速率,由式(4)可求得不同温度下的速率常数 k 。由 Arrhenius 方程速率常数 k 的对数形式可得:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{\theta} \quad (5)$$

式中: m_θ 为温度 θ 时对应的温升速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; E_a 为表观活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; A 为指前因子, s^{-1} 。当反应级数 n 选取合适时, $\ln k - \theta^{-1}$ 为直线,由直线的斜率和截距

可求活化能 E_a 和指前因子 A 。

2 结果与讨论

2.1 纯 TBP 的绝热量热测试结果与分析

纯 TBP 的 ARC 量热实验结果示于图 2。由图 2 可见,在小于 225°C 的温度范围内,样品没有发生自放热现象,说明在测试温度范围内 TBP 自身具有较好的热稳定性,不会发生自放热分解反应。

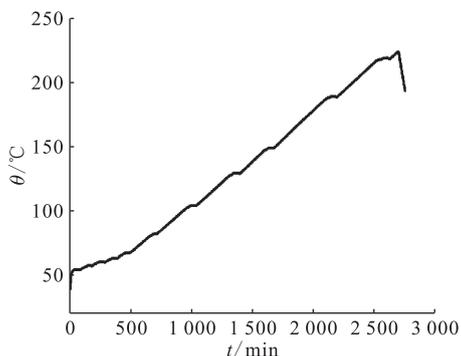


图2 纯 TBP 热稳定性 ARC 测试

Fig. 2 ARC test of thermal stability of pure TBP

2.2 纯 TBP 与不同浓度 HNO₃ 的绝热量热测试结果与分析

TBP 与不同浓度 HNO₃ 溶液的 ARC 测试得到的升温曲线、压力曲线、升温速率曲线示于图 3。

由图 3(a)可见,测试过程中 TBP 与 2.0 mol/L 的 HNO₃ 在常温到 150°C 的范围内未观察到放热现象,因此图中未显示相关数据点。TBP 与 4.0 mol/L HNO₃ 在 130°C 时体系有微弱的放热现象,体系升温约 3°C ; 当 HNO₃ 浓度为 8.0 mol/L, 自放热起始温度为 105°C ; 继续增加 HNO₃ 浓度,即浓度分别为 10.0、11.8、14.7 mol/L 时,自放热起始温度分别为 90.6 、 86.5 、 73.5°C 。这说明 HNO₃ 浓度越高, TBP 和 HNO₃ 发生自放热反应的起始温度越低,自放热反应越容易发生。

从图 3(a)还可明显看出,当 HNO₃ 浓度为 14.7 mol/L 时, TBP 与 HNO₃ 的放热反应异常剧烈,从 73.5°C 就开始反应,在约几个小时之后,温度急剧上升,出现了热失控反应。结合压力曲线(图 3(b))可以看出,压力也出现了急剧上升,说明反应生成大量气体产物,而且随后出现了两次剧烈产气的过程,压力在很短的时间内从 4 MPa 跳升至 8 MPa 左右。升温速率曲线(图 3(c))也显示该条件下最大升温速率大于 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。因此,可以判断

当 HNO_3 浓度为 14.7 mol/L 时, TBP 与 HNO_3 的放热反应发生了热失控反应, 具有爆炸的基本特征。

ARC 从安全方面考虑, 在设计上为了避免测试中出现危险情况, 样品球一般能耐高温高压, 并且进样量较少, 所以虽然没有发生真正意义上的爆炸, 但如果此种工况出现在后处理设施的常压容器中, 势必会导致爆炸现象。另外, 考虑到产生的气体产物中可能存在易燃易爆物质, 因此可能产生的后果会更加严重。

当 HNO_3 浓度为 11.8、10.0、8.0 mol/L 时, TBP 与 HNO_3 的放热反应也出现了急剧的温度上升, 幅度和剧烈程度比 14.7 mol/L 有所降低, 压力的增加过程没有出现瞬间升高的情况。但如果加入反应物的总量足够大的话, TBP 与 11.8、10.0、8.0 mol/L HNO_3 的放热反应可能也会导致爆炸。

TBP 与不同浓度 HNO_3 的 ARC 测试的实测数据、校正之后的数据以及动力学计算结果汇总列于表 2。

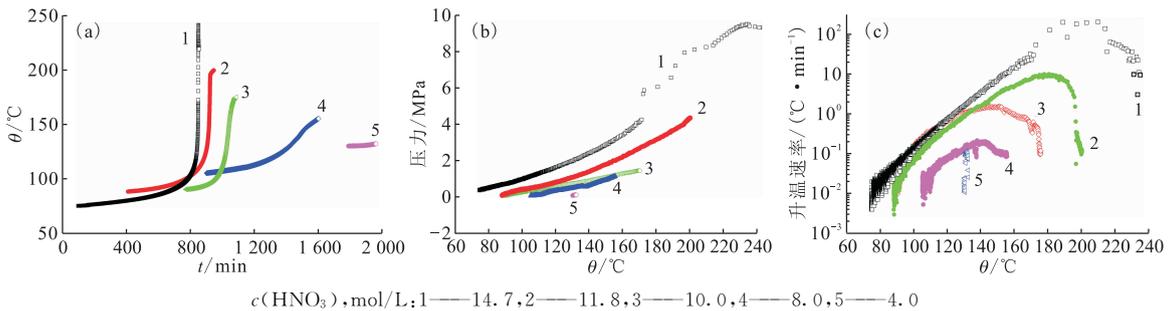


图 3 TBP 在不同浓度 HNO_3 条件下的 ARC 测试得到的温度(a)、压力(b)和升温速率(c)曲线

Fig. 3 Temperature(a), pressure(b), and temperature rise(c) curves of TBP with ARC test in different concentrations of nitric acid

表 2 TBP- HNO_3 热分解特性参数

Table 2 Thermal decomposition characteristic data of TBP- HNO_3

样品编号	$\theta_0/^\circ\text{C}$	$\theta_t/^\circ\text{C}$	$\Delta\theta_{ad,s}/^\circ\text{C}$	$\Delta\theta_{ad}/^\circ\text{C}$	反应热/($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}	Φ
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	130.2	132.5	2.3	11.9	28	-	-	-
4	105.4	155.5	50.1	271.5	617	186.3	2.1×10^{22}	5.42
5	90.6	175.3	84.7	470.1	1 044	141.8	2.3×10^{17}	5.55
6	86.5	200.1	113.6	646.4	1 348	138.9	2.1×10^{16}	5.69
7	73.5	240.5	167.0	1 002.5	2 305	117.7	1.5×10^{12}	6.00

注: 样品编号 1—7 同表 1

从表 2 中反应热数据可见, HNO_3 浓度越高, 放热反应放热量越大, 越剧烈, 与图 3 显示的特征一致; HNO_3 浓度为 14.7 mol/L 时, 仅 1.0 g 左右的反应物, 释放了 2 305 J/g 的热量, 导致了样品室和样品温度升高了 167.0 $^\circ\text{C}$, 考虑到惰性因子 Φ , 经校正后计算得到造成的绝热温度升高为 1 002.5 $^\circ\text{C}$ 。从表 2 中活化能数据可见, HNO_3 浓度越高, 反应活化能越低, 反应越容易进行。因此, 对于后处理设施蒸发浓缩相关工艺运行来说, HNO_3 浓度越高, 体系热稳定性越差, 也越危险。

2.3 30%TBP-70%正十二烷与不同浓度 HNO_3 的绝热测试结果与分析

30%TBP-70%正十二烷与不同浓度 HNO_3

溶液的 ARC 测试得到的升温曲线、压力曲线、升温速率曲线示于图 4。

由图 4(a) 可见, 测试过程中 30% TBP 与 2.0 mol/L HNO_3 在 120.1 $^\circ\text{C}$ 时有微弱的放热现象, 温度仅升高 2.5 $^\circ\text{C}$; 30% TBP 与 4.0 mol/L HNO_3 在 110.7 $^\circ\text{C}$ 时出现放热现象, 温度升高 22 $^\circ\text{C}$; 当 HNO_3 浓度增加到 8.0 mol/L, 有明显的放热反应发生。继续增加 HNO_3 浓度, 放热反应更加剧烈, 但体系能达到的最高温度相差不大。

测试过程中同时监测样品在样品球中的压力变化, 如图 4(b) 所示, HNO_3 浓度越高, 体系压力变化越大。当 HNO_3 浓度为 14.7 mol/L, 在 150 $^\circ\text{C}$ 以后有两次剧烈产气的过程, 结合温度和升温速

率的急剧升高,该条件测试具有爆炸现象的基本特征。当 HNO_3 浓度为 11.8、10.0、8.0 mol/L 时,30%TBP-70%正十二烷与 HNO_3 的放热反应也出现了急剧的温度上升,幅度和剧烈程度呈逐渐降低的趋势,压力的增加过程虽未出现瞬间升高的情况,但增加的幅度也较明显。该系列测试与 TBP- HNO_3 放热反应的测试结果类似,温度、压力和升温速率变化的趋势相似。

TBP-正十二烷与不同浓度 HNO_3 的 ARC 测试的实测数据、校正之后的数据以及动力学计

算结果汇总列于表 3。

从表 3 反应热数据可见, HNO_3 浓度越高,放热反应放热量越大,越剧烈,与图 4 显示的特征一致; HNO_3 浓度为 14.7 mol/L 时,仅 1.0 g 左右的反应物,释放了 1 927 J/g 的热量,导致了样品室和样品温度升高了 139.7 °C,考虑到惰性因子 Φ ,经校正后计算得到造成的绝热温度升高为 838.2 °C。从表 3 活化能数据可见, HNO_3 浓度越高,反应活化能越低,反应越容易进行。与表 2 数据呈现的趋势一致。

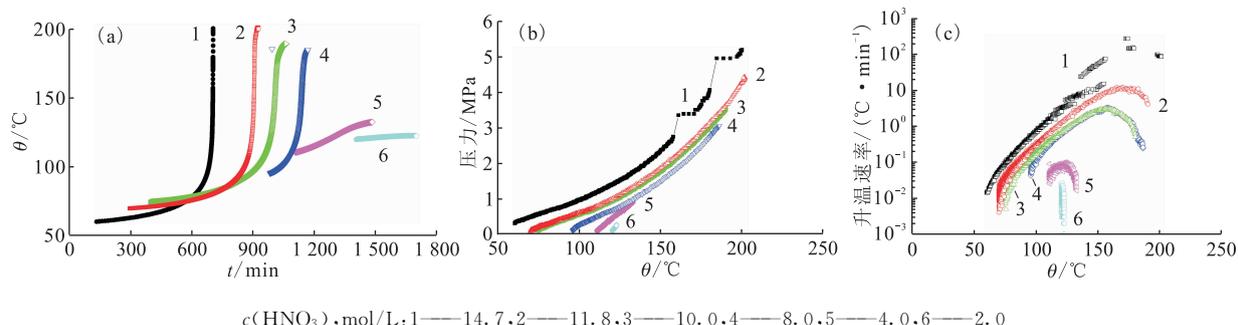


图 4 30%TBP-70%正十二烷在不同浓度 HNO_3 条件下的 ARC 测试得到的温度(a)、压力(b)和升温速率(c)曲线

Fig. 4 Temperature(a), pressure(b), and temperature rise(c) curves of TBP-n-dodecane with ARC test in different concentrations of nitric acid

表 3 TBP-正十二烷- HNO_3 热分解特性参数

Table 3 Thermal decomposition characteristic data of TBP-n-dodecane- HNO_3

样品编号	$\theta_0/^\circ\text{C}$	$\theta_t/^\circ\text{C}$	$\Delta\theta_{ad,s}/^\circ\text{C}$	$\Delta\theta_{ad}/^\circ\text{C}$	反应热/(J·g ⁻¹)	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	A/s^{-1}	Φ
8	120.1	122.6	2.5	12.58	33	-	-	5.03
9	110.7	132.7	22.0	114.0	713	115.4	2.1×10^{12}	5.18
10	95.7	185.4	89.7	486.2	1 270	103.7	8.2×10^{10}	5.42
11	75.2	189.7	114.5	635.5	1 605	98.1	4.7×10^9	5.55
12	70.1	201.5	131.5	748.2	1 844	94.9	2.9×10^9	5.69
13	60.5	202.2	139.7	838.2	1 927	93.0	1.2×10^9	6.00

注:样品编号 8—13 同表 1

该系列测试结果所示变化趋势与文献[5]的实验结果总体上的一致,但本工作测试得到起始反应温度更低、反应放热量更大,并且压力曲线出现两次骤升的现象。可能的原因为:一是本工作 ARC 仪器的测试灵敏度更高,所以测试得到起始反应温度更低、反应放热量更大;二是本工作测试过程中惰性因子 Φ 值相对较小,测试过程中反应放热用于加热样品室而造成的热量损失相对较小,反应更加剧烈。

2.4 对比分析

对比 TBP- HNO_3 和 30%TBP-70%正十二烷- HNO_3 两个系列的 ARC 测试结果,可以得到

以下结论。

(1) 两个系列测试结果共同点: HNO_3 浓度越高,放热反应越剧烈,放热量更大,压力增加越明显,活化能越低,反应更容易进行。因此在后处理蒸发浓缩等相关工艺的运行时,要控制好 HNO_3 浓度防止剧烈化学反应的发生。

目前后处理厂蒸发浓缩等相关工艺控制红油爆炸主要措施之一就是控制温度低于 130 °C^[11],蒸发浓缩工艺运行温度在 100 °C 左右。而两个系列监测到放热反应的起始温度基本上都低于 130 °C,甚至最低为 60.5 °C。当然,后处理厂蒸发浓缩等工艺设备实际运行时很难达到绝对的绝

热条件,但当设备中放热反应产热量远远大于系统散热量或热量损失忽略不计时,系统就形成近似绝热的条件,事实上这也是很多事故发生的原因之一。因此,后处理蒸发浓缩工艺运行过程中要尽量避免出现绝热工况,防止热量的积累。

(2) 稀释剂正十二烷存在的体系,放热反应的起始温度更低,活化能也更低,放热分解反应更容易发生。反应释放能量更高,造成绝热温升更高(除 14.7 mol/L HNO_3 条件以外)。说明正十二烷的存在加剧了放热反应。

(3) 纯 TBP 与 HNO_3 反应引起的压力增加更大,这表明 TBP 与 HNO_3 反应的气体产物生成量大于 30% TBP-70% 正十二烷与 HNO_3 反应的气体生成量。

2.5 反应机理讨论

化学工业生产中常见的水解、硝化和聚合等放热反应都是多发事故反应类型。本工作研究的体系为强 HNO_3 环境,可能同时存在水解和硝化等放热反应。在绝热条件下,这些放热反应产生的热量几乎全部用于加热反应产物自身,因此往往反应更加剧烈。

本工作所研究体系中,导致热失控的反应机理可能是:TBP 自身水解反应会产生丁醇,丁醇易燃,化学性质不稳定;丁醇与 HNO_3 反应产生硝酸丁酯,该物质是一种易燃物,闪点 36 °C,在 HNO_3 或氮氧化物等强氧化剂作用下发生放热分解,释放大热量;同时,硝酸丁酯极不稳定,能分解产生丁醛、氢气和亚硝酸等。这些放热反应和易燃或易爆产物都可能是导致热失控反应或爆炸的主要因素。

结合高效液相色谱、气相色谱和红外光谱等产物分析技术对反应机理进行预测将更具有说服力。本课题组已开展相关工作,并会在后续工作中对反应机理进行详细的阐述。

3 结论

本工作使用绝热量热仪研究了绝热条件下 TBP(或 TBP-正十二烷)与 HNO_3 的放热反应。获得了不同条件下放热反应的放热量、压力变化、起始反应温度、绝热温升等数据。确定了绝热条件下 HNO_3 浓度、稀释剂等因素对放热反应的影响。得到结论如下:

(1) 没有 HNO_3 存在时,TBP 比较稳定,在测试温度范围内未监测到放热反应;

(2) 绝热条件下, HNO_3 浓度越高,TBP 或 TBP-正十二烷与 HNO_3 发生的自放热反应的起始温度越低,放热量越高,造成的压力增加也越高;

(3) 绝热条件下,稀释剂正十二烷的存在加剧了放热反应,反应的起始温度更低,活化能也更低,放热分解反应更容易发生;释放能量更高,造成绝热温升更高(14.7 mol/L HNO_3 条件除外)。

总之,在核燃料后处理厂蒸发浓缩等相关工艺的运行过程中,要控制和避免溶剂与 HNO_3 发生剧烈化学反应,同时还要尽量避免出现绝热工况,防止热量的积累,以保证核燃料后处理厂的安全运行。

参考文献:

- [1] James N J, Sheppard G T. Red oil hazards in nuclear fuel reprocessing[J]. Nucl Eng Design, 1991, 130: 59-69.
- [2] Usachev V N, Markov G S. Incidents caused by red oil phenomena at semi-scale and industrial radiochemical units[J]. Radiochem, 2003, 45(1): 1-8.
- [3] 焦爱红,傅智敏.物质热稳定性分析实验方法及仪器比较[J].分析仪器,2008(2):52-57.
- [4] 钱新明,刘丽,张杰.绝热加速量热仪在化工生产热危险性评价中的应用[J].中国安全生产科学技术,2005,1(4):13-18.
- [5] Smitha V S. Reactive thermal hazards of tributyl phosphate with nitric acid[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 7205-7210.
- [6] Hyder M L. Safe handling of TBP and nitrates in the nuclear process industry (U), WSRC-TR-94-0372[R]. 1994. DOI: 10.2172/10104087.
- [7] Gordon P L, O'Dell C, Watkin J G. Synthesis and energetic content of red oil[J]. J Hazardous Mater, 1994, 39(1): 87-105.
- [8] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter[J]. Thermochim, 1980, 37: 1-30.
- [9] 傅智敏,黄金印,钱新明,等.加速量热仪在物质热稳定性研究中的应用[J].火灾科学,2001,10(3): 149-153.
- [10] 傅智敏,冯宏图,冯长根,等.用加速量热仪研究乳化炸药的热稳定性[J].安全与环境学报,2001,1(3):21-25.
- [11] Robinson R N, Gutowski D M, Yenliscavich W. Control of red oil explosions, DFNSB/Tech-33[R]. Washington: Defense Nuclear Facilities Safety Board, 2003.