



绿色火炸药进展与未来

李成龙^{1,2}, 李雯佳^{1,2}, 丁亚军^{1,2*}, 周杰^{1,2*}, 肖忠良^{1,2}

1. 南京理工大学化学与化工学院, 南京 210094;

2. 特种能源材料教育部重点实验室, 南京 210094

* 联系人, E-mail: dyj@njjust.edu.cn; fnzhoujie@njjust.edu.cn

2023-03-04 收稿, 2023-05-07 修回, 2023-05-08 接受, 2023-05-09 网络版发表

国家自然科学基金(22005143)资助

摘要 战争数字化、信息化和智能化推动着火炸药技术向绿色方向发展。目前,火炸药的生产制造及使用过程会产生有毒有害物质,对自然环境和人类健康造成不良影响。绿色火炸药在不影响产品性能的前提下,能够在全生命周期内最大程度减少对环境与作业人员的影响,降低武器特征信号及有害现象等,是实现火炸药可持续发展的必然选择。本文从近年来绿色含能化合物的创新合成、绿色工艺及加工技术以及废药再利用等方面进行综述。首先,总结氮杂环基化合物和全氮离子化合物的创新合成及理化性能。其次,总结合成中绿色合成或加工技术,包括绿色合成和绿色介质、发射药绿色工艺和绿色固体氧化剂研究进展。再次,对废药处置中近年来生物降解、资源化利用进行综述与评价。最后,指出绿色火炸药相关研究未来的发展方向。

关键词 绿色火炸药, 分子合成, 加工成型, 资源化

火炸药是现代武器的化学动力能源,对国防安全具有重要意义^[1-3]。其本质上属于特种能源材料,含有爆炸性基团或含有氧化剂和可燃剂,能独立进行化学反应并输出能量。在封闭条件下,其可以通过外界能量刺激发生燃烧或爆轰,从而快速释放能量。

随着武器数字化、信息化、智能化发展,火炸药不仅需要能够高能化和能量释放可控化,更要向绿色环保、人类友好和低有害现象等方向发展^[4,5]。现有火炸药产品仍在大量使用有毒有害物质,如猛炸药合成溶剂及爆轰产物、发射药中樟脑、推进剂中高氯酸铵等,研发可替代绿色化合物是重要的研究方向之一。因此,国内外研究人员在新型含能化合物创制、绿色合成、微纳结构调控,火炸药配方设计、加工成型及废药处置等方面开展了大量基础科研和应用研究。本文将对上述几方面的重要进展进行综述。

1 绿色含能化合物

火炸药高能化是永恒的主题之一。含能化合物是由单一分子结构物质组成的含能材料,是决定火炸药能量水平的关键因素。绿色含能化合物是根据绿色化学原理设计制造的含能材料。以硝基作为致爆基团的常规CHON类化合物(如梯恩梯(TNT)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等),其极限爆炸能量为 7.25×10^6 J/kg,相当于1.73倍TNT当量,但其爆轰会产生有毒有害物质。在追求突破此类化合物能量极限的同时,平衡高能量和高稳定性是一个巨大的挑战,也是各军事强国竞争的核心领域。

提升能量密度的主要策略是寻找合适的分子构筑单元,引入更多N=N、N-N、C-N、N-O等高能化学键^[6,7]。高氮含能化合物既能实现高能需求,又能在分解时产生更多的氮气,对环境更加友好,符合绿色火炸

引用格式: 李成龙, 李雯佳, 丁亚军, 等. 绿色火炸药进展与未来. 科学通报, 2023, 68: 3311-3321

Li C L, Li W J, Ding Y J, et al. Progress and future of green explosives and propellants (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 3311-3321, doi: [10.1360/TB-2023-0203](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0203)

药的理念. 针对多硝基苯类化合物稳定性的难题, 庞思平团队^[8]提出全硝基硝氨基协同策略, 通过氨基三硝基苯硝化合成1,3,5-三硝基-2,4,6-三硝氨基苯, 其爆热高达 7.179×10^6 J/kg, 远高于六硝基苯和CL-20等代表性分子, 是目前能量最高的有机化合物. 该化合物相较于六硝基苯在水、酸、碱等溶液中具有更高的化学稳定性. 该成果为解决高能和安全相互矛盾的问题提供了一种全新的思路.

作为分子构筑单元, 五元或六元氮杂环大平面结构离域共振更容易形成 π - π 堆积, 并且可以偶联其他含能基团或构建稠环/多环结构来提升能量密度, 成为该领域的研究热点之一^[9-11]. 化学家围绕它们开展了大量的新型含能分子创制. Shreeve课题组^[12]围绕呋喃单元合成了系列化合物, 如通过大硝胺取代呋喃阴离子, 与小阳离子结合, 开发了系列高能盐, 该系列高能盐表现出良好的爆轰性能. Qu和Babailov^[13]对不同偶氮呋喃化合物进行了理论计算与实验表征, 证实这类化合物是潜在的高能低敏感炸药. Xu等人^[14]合成了9种呋喃功能化的5-硝基亚氨基-1,2,4-三唑类化合物, 它们具有较低的撞击感度(18~40 J)和摩擦感度(250~360 N), 是潜在的新型猛炸药. 陆明课题组^[15,16]对以三唑为骨架的含能材料开展了研究, 发现将不敏感的稠环三唑类化合物与高能量的N4[N=N=N-N]链结合, 可实现含能化合物高能与安全的良好平衡. 此外, 他们通过向双-1,2,4-三唑骨架中引入硝氨基团, 获得了中性化合物和含能盐, 证实此类结构有效改善了高能物质的物理化学性质.

在常见的五元氮化合物中, 四唑兼具吡唑稳定性好和五唑能量高的优点, 并可以引入修饰基团(氨基、硝基、硝胺基)来改善分子性能. 其中, 5,5'-双四唑-1,1'-二羟基铵酸盐(TKX-50)的合成过程、晶体结构及性能已被深入研究, 有望实际应用, 其低毒性也得到了验证^[17-19]. 通过合理的分子设计, 可以提升四唑分子的综合性能, 如5-取代单四唑与银和富氧离子合成的含能配位聚合物具有较高的热稳定性^[20]. 汤永兴课题组^[21-24]对四唑骨架含能物质开展了深入的研究, 通过引入N'-N-醚键偶联高氮多硝基的四唑类化合物, 生成了双四唑类化合物, 降低了其酸度, 同时密度、稳定性、爆轰性能和氧含量也有所提高. 1,5-二氨基四唑通过偶氮偶联反应可获得稳定的N11富氮含能盐. 四唑并[1,5-b]哒嗪被证明是一种非常具有前景的制备绿色高能量密度含能材料的构筑单元. 此外, 他们提出富氮杂环

取代1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)中一个硝基的创新合成策略, 制备了系列类FOX-7结构的含能分子. 理论计算表明, 相邻的硝基和富氮杂环会发生分子内氢键相互作用, 从而形成 π 共轭电子结构, 实现了炸药的热稳定与钝感. 以上研究为发现新的富氮高能化合物提供了一种新的手段.

四唑杂环氮含量达到68%, 其衍生的含能化合物在推进剂、气体发生剂及绿色起爆药等方面具有良好的应用前景^[25]. 如3,6-双胍基四唑可提升发射药燃速, 也可成为气体发生剂组分^[26]. 3,3'-偶氮-双(6-氨基-1,2,4,5-四唑)的能量高, 热稳定性好, 将其与传统含能材料混合, 可作为潜在的绿色推进剂及高能钝感炸药组分^[27,28]. 含叠氮基的四唑杂环化合物可作为绿色无铅起爆药^[29]. 此外, 四唑稠环化合物表现出更好的分子稳定性以及高爆轰性能^[30]. Shreeve课题组^[31]合成了1,2,9,10-四硝基联吡唑[1,5-d:5',1'-f][1,2,3,4]四唑, 该分子爆速和爆压分别高达9631 m/s和 4.4×10^7 kPa, 撞击感度和摩擦感度仅为10 J和240 N. 在爆轰性能与CL-20相当的情况下, 其机械感度远低于后者, 表现出巨大的应用价值. Chen等人^[32]合成了3,6-双-(2-(4,6-二氮-1,3,5-三唑-2-基)-胍基)-1,2,4,5-四唑, 该化合物被证明是潜在的环境友好型起爆药. 马海霞课题组^[33]以3-胍基-6-(1H-四唑基)-1,2,4,5-四唑为前体, 合成了12种不对称取代的S-四唑基高能化合物. 结果表明, 引入稠环和偶氮基团能够提升化合物的热稳定性. 此外, 稠环取代基团和离子类型会影响热安全性, 未来可对这些化合物性能进一步优化, 有望获得低敏感高能材料.

全氮化合物是指分子全部由氮元素组成的一类物质, 可分为氮原子簇化合物(共价型全氮化合物)、离子型全氮化合物、聚合氮. 能量水平有望突破理论极限的传统CHON化合物——全氮化合物一直受到密切关注. 全氮化合物的爆炸产物主要是氮气, 清洁无污染, 而且不易被检测, 使得装备也具有低信号的优点. 全氮离子化合物主要包括 N_3^- 、 N_5^+ 和 N_5^- 离子化合物, 均已实现批量合成. N_3^- 化合物在含能材料领域得到了广泛应用, 叠氮化银有望代替叠氮化铅成为绿色起爆药. 对于 N_5^+ 化合物, 虽然十几种离子盐被报道, 但其稳定性不佳, 限制了进一步应用. 全氮五唑阴离子具有环状共振结构, 相对稳定, 是全氮化合物家族中有望实现应用的化合物. 南京理工大学Zhang等人^[34]采用间氯过氧苯甲酸和甘氨酸亚铁分别作为切断试剂和助剂, 与底物3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑作用, 通过氧化断裂的方

式选择性地切断芳基五唑分子中的C-N, 首次合成了室温下稳定的 N_5^- 非金属离子盐, 即 $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ (图1)。紧接着, 系列 N_5^- 金属盐也被成功合成^[35]。他们后续进行系统的 N_5^- 含能衍生物设计、合成和晶体结构研究, 实现了由金属到非金属、由无机到有机、由1D到3D各项关键技术难点的突破, 完成了16种常温常压下稳定的全氮阴离子 N_5^- 含能化合物的合成^[35-38], 揭示了化合物分子内部结构与稳定性、爆炸性能之间的规律性联系, 以及 N_5^- 离子与金属和非金属阳离子的键合作用机制, 为超高能离子型全氮材料的设计组装制备提供了基础理论和科学依据, 引领了新一代含能化合物的合成。目前, 研究发现, N_5^- 与简单含能阳离子、胍类阳离子、三唑类阳离子、稠环类阳离子可结合为非金属离子盐(图2), 其物理化学性能(表1)中密度均低于TNT, 生成热均大于RDX, 综合爆轰性能参数基本小于或等于RDX, 尚未达到预想的高性能, 其原因可能是结构中缺少含氧基团^[39,40]。

2 绿色合成与加工技术

2.1 含能化合物绿色合成技术

2.1.1 电化学合成技术

电化学合成通过电能与化学能相互转化、有机分子或催化媒介在“电极/溶液”界面上的电荷传递达到化学键断裂与形成。凭借操作简便、反应选择性高等优势, 该技术能解决硝化、胺化、偶联等反应中有化学试剂毒性/腐蚀性、副产物难分离、废液多等问题。例如, 以五氧化二氮作为硝化剂的绿色电硝化法, 可以避免高酸性、强氧化性的发烟硝酸、硝酸-硫酸、醋酐-硝酸等试剂的使用。2020年, 美国国防部战略环境研究发展计划倡议利用电化学硝化法降低炸药生产中酸性和毒性废水。马海霞课题组^[41]开发了由5-氨基四唑氧化合成5,5'-偶氮四唑含能分子的温和电化学法, 室温下即可进行, 无须使用氧化试剂和后续副产物分离步骤。王鹏程课题组^[42]开发了一种连续化结合电化学方

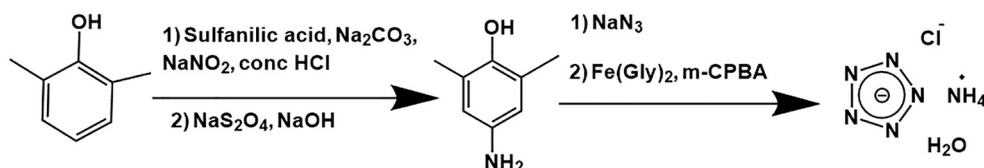


图1 $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ 的合成路线图

Figure 1 The synthetic route of $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$

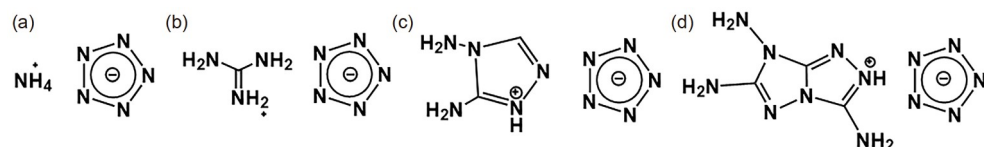


图2 N_5^- 组成的非金属含能离子盐. (a) 简单含能阳离子; (b) 胍类阳离子; (c) 三唑类阳离子; (d) 稠环类阳离子

Figure 2 Non-metallic energy-containing ionic salts of N_5^- composition. (a) Simple energy-containing cations; (b) guanidine cations; (c) triazolium cations; (d) fused ring cations

表1 五唑非金属盐物理和化学性能^[39,40]

Table 1 Physical and chemical properties of non-metallic salts of pentazole^[39,40]

含能化合物	$\rho(g\ cm^{-3})$	$H_f(salt)(kJ\ g^{-1})$	$D(m\ s^{-1})$	$P(GPa)$
$NH_4^+N_5^-$ (简单含能阳离子)	1.467	3.06	7511	22.1
$GU^+N_5^-$ (胍类阳离子)	1.567	1.17	6816	18.7
$C_2H_6N_5^+N_5^-$ (三唑类阳离子)	1.583	3.76	7701	23.5
$C_3H_7N_8^+N_5^-$ (稠环类阳离子)	1.615	3.79	7515	24.1
TNT	1.654	-0.30	6881	19.5
RDX	1.806	0.36	8748	34.9

法,耦合静态混合器和电化学氧化成功合成了六硝基芪,其纯度和产率均得到提高.电化学方法有望成为未来含能材料绿色生产的重要技术之一.

2.1.2 微流控技术

微流控是微尺度上操作和控制流体的技术,与传统的间歇式反应器相比,具有传热传质效率高、选择性好、三废少等优点.在单质炸药合成方面,朱朋课题组^[43~45]在起爆药的小批量生产、猛炸药合成方面开展了系统的研究工作.他们以微流控技术制备了晶体形态更好、尺寸分布更窄、热量释放更高的斯蒂芬酸钡和斯蒂芬酸铅颗粒,其中斯蒂芬酸钡的粒径范围为 $5\times 10^{-6}\sim 13\times 10^{-6}$ m,热量释放为 1.68×10^5 J/kg,斯蒂芬酸铅粒径处于 $3\times 10^{-5}\sim 9\times 10^{-5}$ m,热释放量为 2.30×10^5 J/kg,证明了微反应系统在合成危险材料方面的可行性.他们还通过微流控优化PBX炸药结晶,得到了更窄的粒径分布、规则的形态和高质量晶体.微流控技术同样适用于炸药的纳米结构调控或复合,用来改性炸药的物化性能.李斌栋课题组^[46,47]利用三维计算流体力学(three-dimensional computational fluid dynamics, 3D-CFD)技术设计辅助外场耦合作用下的微流控技术,强化微流控的传质效率,成功制备出更小平均粒径(5.08×10^{-8} m)和更窄粒径分布($D_{10}=3.3\times 10^{-8}$ m; $D_{90}=6.96\times 10^{-8}$ m)的纳米三氨基三硝基苯(1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene, TATB).他们进一步通过微流控技术以溶剂-非溶剂方法原位自组装制备了HMX@TATB复合高能钝感炸药,在保持高能量水平的同时大幅降低敏感度,特性落高由0.0161 m提高到0.0646 m,摩擦敏感度降为0,并且实测爆速仅下降2%.目前,微流控技术已经在合成化学和纳米材料制备中得到广泛应用,可提高化合物制备的品质和产率.未来需进一步围绕微尺度反应原理、微流控与三废循环回收结合工艺等方面开展研究,促进该技术在含能材料绿色制造工艺上的广泛应用.

2.1.3 生物合成技术

生物合成技术是指通过在微生物中或体外由酶催化的反应.该技术具有简单易操作、低耗高产出、精细可调控、绿色环保可持续的优势,符合绿色化学工艺的发展趋势^[48].目前,生物合成含能材料的技术尚处于起步阶段,主要集中于含能化合物前驱体合成和生物硝化方面,尚不能实现从原料到含能化合物的合成水平.可以生物合成的前驱体主要是多元醇或者酚.其中,间苯三酚是一种用于合成1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯高能炸药的前驱体,因间苯三酚对细菌有毒性,会

导致细菌生长受限.最新的研究表明,可通过酶的帮助增加丙酮酸浓度,提高间苯三酚的产量^[49].生物硝化过程是含能化合物生物合成的重要反应,主要由通过一氧化氮合酶催化、亲电子的硝化及N加氧酶催化硝化得到^[50].利用生物技术合成含能材料,需要在合成机制、代谢途径和产物分离纯化等方面进一步研究.

2.2 绿色合成介质

2.2.1 超临界流体

超临界流体是指处于超过物质本身的临界温度和临界压力状态时的流体,兼有气液两相的双重特点,既具有与液体相接近的密度和溶解能力,同时又具有与气体相接近的黏度及扩散系数,表现出很好的流动与传递性能.目前应用比较广泛的超临界二氧化碳流体可实现有毒有害溶剂的替代.相关研究证实超临界流体可应用于含能材料制备与微粉化等^[51].有学者利用超临界二氧化碳反溶剂法将高聚物沉淀在奥克托今颗粒上制备成复合材料,有效降低了奥克托今的撞击和摩擦敏感度^[52].通过超临界溶液快速膨胀的方法,黑索今粉末可实现 $2\times 10^{-7}\sim 5\times 10^{-7}$ m的粒径控制,实现含能化合物的微粉化^[53].超临界流体是环境友好的绿色介质,通过对该技术的进一步开发,有望实现含能化合物更安全、可靠、低成本的绿色生产加工.

2.2.2 离子液体

离子液体是低熔点盐(熔点 $\leq 100^\circ\text{C}$),通常由大量的有机阳离子和有机或无机阴离子组成,具有蒸气压可忽略、低熔点、高热稳定性、良好电化学性能、结构可调整、强大溶剂化能力和可回收性等优点,是重要的绿色化学介质.Aridoss和Laali^[54]利用乙基硝酸铵离子液体作为溶剂和试剂,在非常温和的条件下实现了多种四氮唑快速硝化,过程操作简单,且该离子液体可回收和再利用.齐秀芳等人^[55]合成了系列的1-甲基-3-丁磺酸咪唑型离子液体作为溶剂和催化剂,进行了甲苯硝化的研究,用67%的硝酸作为硝化剂时,该离子液体有着良好的催化效果.离子液体是一种新型的含能化合物合成绿色溶剂,研究人员仍需对其热力学数据、动力学数据以及相应的热动力学模型开展研究,进而使其大规模应用.

2.3 发射药绿色工艺技术

2.3.1 高分子钝感技术

钝感包覆发射药是将阻燃物质渗入或包覆在发射

药表层(面), 能在大范围内调节和控制能量释放渐增性。常用的邻苯二甲酸二丁酯、二硝基甲苯、樟脑等毒性钝感剂, 在武器应用中存在膛口烟焰、残渣及产生有毒有害气体。在长期贮存过程中, 物质迁移还会导致弹道漂移等作战性能下降。高分子钝感剂区别于传统小分子钝感剂, 其应用于发射药后, 具有低毒、抗迁移和烟雾特征小等特点, 在国内外已有大量文献报道。魏伦等人^[56]通过对聚酯钝感剂性能的研究发现, 此高分子钝感剂具有挥发性小、抗迁移及显著提高燃烧渐增性等特点。肖忠良课题组^[57]利用高能复合钝感剂制备了球形发射药, 结果表明, 发射药能量明显提高, 烟雾特征减小, 燃烧渐增性优异。由此可见, 高分子钝感技术可实现发射药低毒、高能、抗迁移等特点, 是重要的发射药绿色配方工艺技术方向。

2.3.2 梯度脱硝技术

梯度脱硝概念由肖忠良团队提出, 其内涵是利用脱硝试剂在发射药表层的扩散与还原反应, 实现发射药梯度硝基结构, 进而达到燃速由表及里地增加。与传统钝感包覆发射药相比, 梯度硝基发射药不含任何钝感剂, 在本质上解决了钝感剂带来的诸多缺点^[58,59]。随后, 该团队建立了表层脱硝发射药的动力学模型, 为可控、高效地制备梯度硝基发射药提供了理论和实践依据。发射药进行梯度脱硝后, 再通过醚化反应将羧甲基钠化学键合至硝化棉骨架上, 可在保证燃烧渐增性的同时, 进一步降低火焰信号^[60,61]。通过筛选适宜的微生物并研究其对硝化纤维素的降氮机理, 研究人员有望实现生物脱硝替代化学脱硝制梯度硝基发射药^[62]。

2.3.3 超临界流体加工成型技术

硝化棉是线型无定形的刚性聚合物, 在加工过程中需加入溶剂增大其分子间距离, 使高聚物处于黏流状态, 才可进一步挤压成型。超临界二氧化碳可替代传统有毒有害溶剂, 改善聚合物的流动性。Ding等人^[63]在挤压加工过程向醋酸纤维素中注入超临界二氧化碳, 采用狭缝模流变仪研究了醋酸纤维素(cellulose acetate, CA)溶液的在线流变行为, 发现在超临界流体作用下, 溶液的黏度和压力明显降低。在55℃、10 s⁻¹条件下, 溶液的黏度降低了16.64%。提高加工温度使混合物的黏度显著降低, 但却削弱了对纤维素的塑化作用。增加溶剂含量改善了混合物的流动性, 但降低了混合物的强度, 不利于提高产品质量。此工作对发射药绿色安全挤压具有重要意义。他们进一步利用超临界二氧化碳辅助醋酸纤维素挤出发泡成型, 系统研究了注气量、

螺杆转速和溶剂比对泡孔形貌的影响。结果表明, 超临界二氧化碳可用来制备具有泡孔结构的纤维素基材料, 可通过燃面的变化实现燃烧渐增性^[64]。

2.4 推进剂绿色固体氧化剂

固体氧化剂为固体燃料火箭发动机的燃料燃烧提供所需氧, 同时在药柱中起固体填料作用, 增加推进剂的强度。高氯酸铵是目前成熟应用的材料, 但是其污染水体, 燃烧后产生的氯化氢破坏臭氧层和导致酸雨。研究致力于寻找可替代的绿色化学品。目前有望成为新一代绿色固体氧化剂的有硝酸铵、二硝酰胺铵、硝仿肼等^[65]。

硝酸铵作为氧化剂, 可实现推进剂钝感、低特征及绿色的特性, 但其吸湿性强、燃烧速率低及多晶转变制约了其进一步应用^[66]。研究人员通过物理化学或共晶技术进行表面改性, 进而解决其吸湿的问题^[67,68]。为防止室温下多晶型转变, 可在其晶格中添加有机或矿物进行改性。此外, 双氧化剂推进剂配方是提高硝酸铵性能的另一个有效手段^[65,69]。

二硝酰胺铵具有正氧平衡、高生成焓、绿色清洁以及不轻易相变等特点, 但吸湿性大、安定性差和感度高等问题增加了其在推进剂中的应用难度^[70]。研究者通过加入聚氨基甲酸酯类黏合剂或在其表面涂覆氧化铝涂层, 改善其吸湿性^[71,72]。未来可通过配方调整或物理化学改性来提升二硝酰胺铵在推进剂中的安定性与相容性, 从而进一步推广应用。

硝仿肼是高能氧化剂, 具有高生成热、高比冲、不吸湿等优异特性, 能够满足低特征信号和绿色推进剂的要求。但是由于其制备过程中高成本、不安全问题, 限制了硝仿肼的实际应用。随着技术不断进步, 低成本、温和反应条件合成路线被报道, 解决了部分工艺问题^[73,74]。为解决感度高的问题, 研究人员使用结晶和涂层的方法, 通过改变晶体尺寸、形状, 并用纳米复合材料涂层实现了脱敏^[75]。据预测, 通过使用基于硝仿肼的推进剂, 可以达到比冲增加7%以上和有效载荷能力增加10%^[65]。未来可在控制粒径和形态机理、提高产率和纯度方面作进一步研究。

3 废药处置

废弃火炸药主要来自部队中退役或报废弹药以及生产过程中的残次品, 仍具有易燃烧、易爆炸的特点, 处理不当会危害社会环境和人身安全。传统的填埋、

焚烧处理方式会对环境造成污染. 新型绿色销毁方式虽然减少了对环境潜在的污染, 但往往会增加能耗. 对其进行资源化再利用是指通过对废弃火炸药中有效组分的再开发应用, 符合“可回收、资源化、再利用”的可持续发展绿色环保理念, 是未来废弃火炸药处理的主要方向.

全毅等人^[76]总结了国内外废旧弹药销毁处理技术的研究进展, 包含控制爆炸技术、控制燃烧技术、超临界水氧化技术、光催化氧化技术、生物降解技术等13种绿色销毁技术的原理及其特点. 其中目前最常用且简单的绿色销毁技术是控制爆破技术和控制燃烧技术, 是在其他技术未得到广泛推广前处理废旧弹药的最佳方案. 生物降解技术是利用生物的新陈代谢作用对废弃含能材料中的污染物进行降解, 使之无害化, 具有投资少、效果好、运行成本低、降解过程安全高效等特点, 是绿色销毁技术的研究热点. 研究人员对弹药中常见且有毒的TNT、RDX及HMX开展重点研究. 张杰等人^[77]综述了可生物降解TNT需氧厌氧细菌和真菌的种类与代谢途径, 分析指出, TNT微生物转化依旧是实验室研究的重点. 近期研究发现, TNT降解菌(水曲克雷伯菌)的T5菌株具有降解TNT的能力^[78], 狭窄滋养单胞菌菌株SG1在需氧和厌氧条件下可以转化TNT, 有氧条件下SG1在碳和铵存在下可120 h内共同代谢TNT. 添加柠檬酸盐作为碳源, 氯化铵作为氮源, 加速了TNT的转化. 在厌氧条件下, TNT在柠檬酸盐和硝酸盐加硝酸盐处理中完全消失^[79]. Khan等人^[80,81]证实可通过添加相关生物制剂为微生物提供能量, 进而提高微生物降解RDX的能力. 如在土壤中使用水分散颗粒生物制剂可使嗜红金菌菌株12853降解40%RDX, 而未配制的新鲜培养物则显示出29%的降解. 当水分散颗粒与刺激剂、小麦秸秆或蔗糖结合使用时, 该过程的效率提高了0.5~2.4倍. 他们还发现, 添加大豆粉作为营养源配制成水分散颗粒剂时, 水生单胞菌12868菌株显示出更好的RDX降解效果. 有研究表明, 添加淀粉可有效提升固氮好氧菌群对RDX的生物降解^[82]. Kalsi等人^[83]发现, 乳脂白两面神菌有在水介质中好氧降解RDX的能力, 在30天内实现88%的降解. Nagar等人^[84,85]综述了33种HMX降解所涉及的微生物、发现源及代谢路径, 发现了水生双胞菌菌株WS2-R2A-65在有氧条件下对HMX的生物降解能力, 该菌株在20天的培育期内对初始浓度为6 mg L⁻¹HMX共代谢降解了78%. Yang等人^[86]揭示了阿氏芽孢杆菌对HMX的生物降解和相互作用机

制, 分析了样品暴露于不同胁迫浓度(0和5 mg L⁻¹) HMX后生长状态、细胞功能和矿物质代谢的变化. 结果证实, 阿氏芽孢杆菌对HMX具有很高的耐受性, 可以有效降解HMX. 降解机制涉及HMX的细胞外分解, 并将降解产物转化为细胞内嘌呤、氨基糖和核苷糖, 然后参与细胞代谢. 未来可通过自然环境中菌群筛选和基因编辑等技术, 获得对弹药中不同化合物降解的生物菌种, 从而实现废旧弹药的绿色处理.

回收再利用主要聚焦于废弃火炸药组分中含能物质再利用或有效组分的回收再利用. 针对含能物质的再利用, 可以将其转化为民用炸药、民用辅助燃料或新的火炸药成分. 王泽山等人^[87]系统地提出退役/过期火炸药回收再利用, 开发了用于民用炸药的技术, 并实现了工业化生产, 为我国废弃火炸药进行大规模的资源化利用作出了卓越的贡献. 近年来, 有学者提出, 将端羟基聚丁二烯(hydroxyl-terminated polybutadiene, HTPB)推进剂转化为发光信号剂, 以寻求退役后再利用的解决方案^[88]. 针对废弃火炸药中有效组分再利用, 可应用于工业生产原料等. 国外学者研究了利用废弃硝胺推进剂和富燃料推进剂转化为液体肥料, 结果显示其对植物生长有促进作用^[89]. 也有研究者讨论了在黏土砖的加工过程中加入废弃推进剂, 可以实现轻量化、高孔隙率及增加抗压强度和降噪能力^[90]. 未来废弃火炸药资源再利用应重点开发新的绿色工艺实现工业化, 其次可拓展其资源化领域, 使其循环应用于工业生产环节.

4 总结与展望

火炸药属于国家重要的战略资源, 其绿色健康发展关乎国防安全, 是含能材料未来的研究热点与主要发展方向, 应当遵循理论创新、技术革命和工程应用的渐进式发展主线. 基于前文阐述, 得到如下结论.

(1) 在绿色含能化合物合成方面, 氮杂环骨架引入不同含能基团(N=N、N-N、C-N、N-O)创制的含能化合物种类丰富, 具有高能、低敏感、高热稳定性能. 未来应简化合成步骤、结合绿色工艺, 尽快实现产业化应用. 全氮化合物有望突破传统CHON含能材料的能量极限, 满足绿色高能材料的要求. 但目前合成的N₅⁻衍生物远未达到对全氮含能化合物超高能量的预期. 未来应进一步加强对能量释放机理的研究, 通过理论预估及实验筛选出综合性能好、具有应用潜力的衍生物, 并拓展其应用领域, 为全氮化合物的应用明确

方向。

(2) 在绿色合成及加工技术方面, 未来应加强生物合成过程合成机制、电化学中能量转换机制、微流控微尺度反应原理等方面的研究, 促进绿色合成工艺在绿色制造上的广泛应用。超临界流体及离子液体被证实是绿色合成介质, 应结合富氮化合物创制实现含能化合物更安全、可靠、低成本绿色加工。高分子钝感发射药具有低毒、高能、抗迁移的特点。发射药梯度脱硝技术从分子设计层面实现了燃烧渐增性, 从根源上减少了钝感有毒药剂的使用。该技术适用于所有发射药药型, 是一种极具大规模应用潜能的发射药工艺技术。当前, 新一代绿色固体氧化剂的应用进程较为缓

慢, 应针对相关物质吸湿、安定性、制造成本等问题开展系统深入的研究, 从而推动其实际应用。

(3) 在废药绿色处置方面, 废弃弹药处置主要采用销毁或资源化再利用方式。绿色销毁技术中生物降解技术具有投资少、效果好、降解过程安全高效等特点, 可以作为未来重要的研究方向。废弃弹药资源化再利用符合可持续绿色发展的理念, 未来废弃火炸药资源再利用应重点开发新的绿色工艺实现工业化, 其次可拓展其资源化领域, 使其循环应用于工业生产环节。

相信在不久的将来, 绿色火炸药的武器应用定能实现, 从而促进我国国防工业水平的提升。

参考文献

- Xiao C, Song P, Zhang M H. Trends in technology for conventional and highly efficient destructive explosives and propellants (in Chinese). *Chin J Explos Propellants*, 2021, 44: 541–544 [肖川, 宋浦, 张默贺. 常规高效毁伤用火炸药技术发展趋势. *火炸药学报*, 2021, 44: 541–544]
- Xiao C, Song P, Zhang M H. Thoughts on the development of energetic materials (in Chinese). *Chin J Explos Propellants*, 2022, 45: 435–438 [肖川, 宋浦, 张默贺. 含能材料发展的若干思考. *火炸药学报*, 2022, 45: 435–438]
- Xiao Z L. Introduction to Explosives and Propellants (in Chinese). Beijing: National Defense Industry Press, 2019 [肖忠良. *火炸药导论*. 北京: 国防工业出版社, 2019]
- Xiao Z L, Ding Y J, Zhou J. Energetic materials: Guaranteeing national security and promoting civilizational development—Record on sub-forum of energetic materials (in Chinese). *Mater Chin*, 2021, 40: 844–845 [肖忠良, 丁亚军, 周杰. 含能材料: 保障国家安全 促进文明发展——含能材料分论坛侧记. *中国材料进展*, 2021, 40: 844–845]
- Xiao Z L. Discussing the digital manufacturing of explosives and propellants (in Chinese). *Chin J Explos Propellants*, 2022, 45: 2–3 [肖忠良. 议论火炸药数字化制造. *火炸药学报*, 2022, 45: 2–3]
- Zhang J C, Wang Z Y, Wang B S, et al. Fused-ring nitrogen-rich heterocycles as energetic materials: Maintaining a fine balance between performance and stability (in Chinese). *Chin J Energ Mater*, 2018, 26: 983–990 [张计传, 王振元, 王滨桑, 等. 富氮稠环含能化合物: 平衡能量与稳定性的新一代含能材料. *含能材料*, 2018, 26: 983–990]
- Gao H, Zhang Q, Shreeve J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019). *J Mater Chem A*, 2020, 8: 4193–4216
- Sun Q, Ding N, Zhao C, et al. Full-nitro-nitroamino cooperative action: Climbing the energy peak of benzenes with enhanced chemical stability. *Sci Adv*, 2022, 8: eabn3176
- Li F S, Qian Y D, Yin P, et al. Progress in the synthesis and properties of azo-bridged nitrogen-rich heterocyclic energetic compounds (in Chinese). *Chin J Energ Mater*, 2021, 29: 739–758 [李枫盛, 钱亚东, 尹平, 等. 偶氮桥连富氮杂环含能化合物的合成及性能研究进展. *含能材料*, 2021, 29: 739–758]
- Cheng G B. A development strategy of novel nitrogen heterocyclic high-energy and low-sensitivity materials (in Chinese). *Chin J Energ Mater*, 2021, 29: 689–693 [程广斌. 新型氮杂环类高能低感材料创制策略. *含能材料*, 2021, 29: 689–693]
- Zhang J L, Bi F Q, Wang B Z, et al. Review on the azo-polyaromatic ring energetic compounds (in Chinese). *Chin J Energ Mater*, 2016, 24: 810–819 [张俊林, 毕福强, 王伯周, 等. 联氮杂芳环含能化合物研究进展. *含能材料*, 2016, 24: 810–819]
- Tang Y, He C, Mitchell L A, et al. Small cation-based high-performance energetic nitraminofurazanates. *Chem Eur J*, 2016, 22: 11846–11853
- Qu Y, Babailov S P. Azo-linked high-nitrogen energetic materials. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 1915–1940
- Xu Z, Cheng G, Yang H, et al. A facile and versatile synthesis of energetic furazan-functionalized 5-nitroimino-1,2,4-triazoles. *Angew Chem*, 2017, 129: 5971–5975
- Li X, Sun Q, Lin Q, et al. [N=N=N]-linked fused triazoles with π - π stacking and hydrogen bonds: Towards thermally stable, insensitive, and highly energetic materials. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126817
- Lang Q, Sun Q, Wang Q, et al. Embellishing bis-1,2,4-triazole with four nitroamino groups: Advanced high-energy-density materials with remarkable performance and good stability. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 11752–11760
- Chen F, Zhou T, Li L, et al. Morphology prediction of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) crystal in different solvent

- systems using modified attachment energy model. *Chin J Chem Eng*, 2023, 53: 181–193
- 18 Wang J, Chen S, Jin S, et al. Thermal hazard assessment of TKX-50-based melt-cast explosive. *Def Technol*, 2022, 18: 1546–1551
- 19 Zhang K, Wang J, Wang X F, et al. Application and research progress of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) in explosives & propellants (in Chinese). *Chin J Explos Propellants*, 2022, 45: 20–29 [张坤, 王健, 王晓峰, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐在火炸药中的应用研究进展. *火炸药学报*, 2022, 45: 20–29]
- 20 Sun Q, Li X, Lin Q, et al. Dancing with 5-substituted monotetrazoles, oxygen-rich ions, and silver: Towards primary explosives with positive oxygen balance and excellent energetic performance. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 4611–4618
- 21 Tang Y, He C, Gao H, et al. Energized nitro-substituted azoles through ether bridges. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 15576–15582
- 22 Tang Y, Yang H, Wu B, et al. Synthesis and characterization of a stable, catenated N_{11} energetic salt. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52: 4875–4877
- 23 Huang W, Tang Y, Imler G H, et al. Nitrogen-rich tetrazolo[1,5-*b*]pyridazine: Promising building block for advanced energetic materials. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 3652–3657
- 24 Tang Y, Huang W, Imler G H, et al. Enforced planar FOX-7-like molecules: A strategy for thermally stable and insensitive π -conjugated energetic materials. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 7153–7160
- 25 Ma H X, Chen X, Zhang C, et al. Research on the S-tetrazine-based energetic compounds (in Chinese). *Chin J Explos Propellants*, 2021, 44: 407–419 [马海霞, 陈湘, 张聪, 等. S-四嗪类含能化合物研究进展. *火炸药学报*, 2021, 44: 407–419]
- 26 Lavoie J, Petre C F, Durand S, et al. Stability and performance of gun propellants incorporating 3,6-dihydrazino-s-tetrazine and 5-aminotetrazolium nitrate. *J Hazard Mater*, 2019, 363: 457–463
- 27 Wang B Z, Lai W P, Lian P, et al. Novel synthesis, characterization and quantum chemistry study on 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) (in Chinese). *Chin J Org Chem*, 2009, 29: 1243–1248 [王伯周, 来蔚鹏, 廉鹏, 等. 3,3'-偶氮双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)新法合成、表征与量子化学研究. *有机化学*, 2009, 29: 1243–1248]
- 28 Lee W, Kim M J, Park Y C. The study on the synthesis of propellant with high nitrogen content. *J Korean Phys Soc*, 2015, 19: 96–102
- 29 Tang J, Chen D, Zhang G, et al. A “green” primary explosive: Design, synthesis, and testing. *Synlett*, 2019, 30: 885–892
- 30 Zhang C, Chen M, Chen X, et al. Theoretical study on structure and properties of polycyclic derivatives of 1,2,4,5-tetrazine based high energy density materials (in Chinese). *Chin J Energ Mater*, 2017, 25: 273–281 [张驰, 陈沫, 陈湘, 等. 稠环类1,2,4,5-四嗪衍生物结构和性能的理论研究. *含能材料*, 2017, 25: 273–281]
- 31 Tang Y, Kumar D, Shreeve J M. Balancing excellent performance and high thermal stability in a dinitropyrazole fused 1,2,3,4-tetrazine. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13684–13687
- 32 Chen D, Yang H, Yi Z, et al. $C_8N_{26}H_4$: An environmentally friendly primary explosive with high heat of formation. *Angew Chem*, 2018, 130: 2103–2106
- 33 Chen X, Zhang C, Cao W, et al. Searching for high performance asymmetrically substituted tetrazine energetic materials based on 3-hydrazino-6-(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylimino)-s-tetrazine. *Arabian J Chem*, 2022, 15: 103880
- 34 Zhang C, Sun C, Hu B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion $cyclo-N_5^-$ in $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$. *Science*, 2017, 355: 374–376
- 35 Xu Y, Wang Q, Shen C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates. *Nature*, 2017, 549: 78–81
- 36 Xu Y, Tian L, Li D, et al. A series of energetic *cyclo*-pentazolate salts: rapid synthesis, characterization, and promising performance. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 12468–12479
- 37 Wang P C, Jiang Z M, Zhou X L, et al. Effect of hydrogen bonding in pentazole nonmetallic salts (in Chinese). *Chin J Energ Mater*, 2020, 28: 591–596, 574 [王鹏程, 姜振明, 周新利, 等. 五唑非金属盐的氢键作用规律. *含能材料*, 2020, 28: 591–596, 574]
- 38 Tian L, Xu Y, Lin Q, et al. Syntheses of energetic *cyclo*-pentazolate salts. *Chem-Asian J*, 2019, 14: 2877–2882
- 39 Lang Q, Xu Y G, Lin Q H, et al. Research progress and application prospects of total- and multi-nitrogen energetic compounds (in Chinese). *Mater Chin*, 2022, 41: 98–107, 139 [郎晴, 许元刚, 林秋汉, 等. 全氮多氮含能化合物研究进展与应用前景分析. *中国材料进展*, 2022, 41: 98–107, 139]
- 40 Lu M, Xu Y G, Wang P C, et al. Recent research progress of N_5 derivatives (in Chinese). *Chin J Explos Propellants*, 2020, 43: 457–464, 476 [陆明, 许元刚, 王鹏程, 等. N_5 衍生物近期研究进展. *火炸药学报*, 2020, 43: 457–464, 476]
- 41 Li J, Zhang C, Zhang C, et al. Green electrosynthesis of 5,5'-azotetrazolate energetic materials plus energy-efficient hydrogen production using ruthenium single-atom catalysts. *Adv Mater*, 2022, 34: 2203900
- 42 Zou J, Deng J, Qin Y, et al. Continuous and electrochemical synthesis of 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene. *ChemElectroChem*, 2022, 9: e202200118
- 43 Zhou X, Chen C, Zhu P, et al. Microreaction system combining chaotic micromixing with fast mixing and particle growth in liquid-segmented flow for the synthesis of hazardous ionic materials. *Energ Mater Front*, 2020, 1: 186–194
- 44 Yan F, Zhu P, Zhao S, et al. Microfluidic strategy for coating and modification of polymer-bonded nano-HNS explosives. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131096

- 45 Zhu P. Thoughts on the development of microfluidic synthesis and preparation of energy-containing materials (in Chinese). *Chin J Energ Mater*, 2022, 30: 415–416 [朱朋. 微流控合成与制备含能材料的发展思考. 含能材料, 2022, 30: 415–416]
- 46 Zhang S, Zhan L, Zhang Y, et al. Continuous flow resonance acoustic mixing technology: A novel and efficient strategy for preparation of nano energetic materials. *Radiat Phys Chem*, 2023, 3: 29–36
- 47 Zhang S, Zhan L, Zhu G, et al. Rapid preparation of size-tunable nano-TATB by microfluidics. *Def Technol*, 2022, 18: 1139–1147
- 48 Wu S X, Yao N, Gui H, et al. Research progress and prospects of biotechnology in composite solid propellants (in Chinese). *Chin J Explos Propellants*, 2021, 44: 259–270 [吴世曦, 姚南, 桂恒, 等. 生物技术在复合固体推进剂中的应用研究进展及展望. 火炸药学报, 2021, 44: 259–270]
- 49 Liu W, Zhang R, Wei M, et al. Increasing the pyruvate pool by overexpressing phosphoenolpyruvate carboxykinase or triosephosphate isomerase enhances phloroglucinol production in *Escherichia coli*. *Biotechnol Lett*, 2020, 42: 633–640
- 50 Ma Z, Jiang Y J, Yu Y, et al. Biosynthetic reaction of energetic compounds (in Chinese). *Chin J Bioprocess Eng*, 2022, 20: 465–475 [马铮, 姜雨佳, 于洋, 等. 含能化合物的生物合成反应. 生物加工过程, 2022, 20: 465–475]
- 51 Kuchurov I V, Zharkov M N, Fershtat L L, et al. Prospective symbiosis of green chemistry and energetic materials. *ChemSusChem*, 2017, 10: 3914–3946
- 52 Kosareva E K, Zharkov M N, Meerov D B, et al. HMX surface modification with polymers via sc-CO₂ antisolvent process: A way to safe and easy-to-handle energetic materials. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131363
- 53 Stepanov V, Anglade V, Hummers W A B, et al. Production and sensitivity evaluation of nanocrystalline RDX-based explosive compositions. *Propellants Explos Pyrotech*, 2011, 36: 240–246
- 54 Aridoss G, Laali K K. Ethylammonium nitrate (EAN)/Tf₂O and EAN/TFAA: Ionic liquid based systems for aromatic nitration. *J Org Chem*, 2011, 76: 8088–8094
- 55 Qi X F, Cheng G B, Lü C X. Nitration of toluene with nitric acid in the presence of acidic ionic liquids (II) (in Chinese). *Chin J Energ Mater*, 2008, 16: 398–400 [齐秀芳, 程广斌, 吕春绪. 酸性离子液体存在下甲苯的硝酸硝化(II). 含能材料, 2008, 16: 398–400]
- 56 Wei L, Yu H F, Han B, et al. Application of a novel deterrent polyester in gun propellant (in Chinese). *Chin J Explos Propellants*, 2012, 35: 91–94 [魏伦, 于慧芳, 韩冰, 等. 一种新型聚酯钝感剂在发射药中的应用. 火炸药学报, 2012, 35: 91–94]
- 57 Liang H, Ding Y, Li S, et al. Combustion performance of spherical propellants deterred by energetic composite deterring agents. *ACS Omega*, 2021, 6: 13024–13032
- 58 Li S, Tao Z, Ding Y, et al. Gradient denitration strategy eliminates phthalates associated potential hazards during gun propellant production and application. *Prop Explos Pyrotech*, 2020, 45: 1156–1167
- 59 Li S Y, Ding Y J, Liang H, et al. Design principle and realizable approach of nitro gradiently distributed propellant (in Chinese). *Acta Armamentarii*, 2020, 41: 2198–2205 [李世影, 丁亚军, 梁昊, 等. 梯度硝基发射药的设计原理与实现方法. 兵工学报, 2020, 41: 2198–2205]
- 60 Li S, Li Y, Ding Y, et al. Reaction kinetics model of surface-denitrated spherical gun propellant. *Propellants Explos Pyrotech*, 2023, 48: e202200210
- 61 Li S, Li Y, Ding Y, et al. Chemical modification of nitrocellulose by grafting sodium carboxymethyl. *Cellulose*, 2022, 29: 8103–8115
- 62 Huang J, Xue H H, Zhang A L, et al. Denitrification mechanism of chaetomium elatum on nitrocellulose (in Chinese). *Acta Armamentarii*, 2022, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2176.TJ.20221223.1606.001.html> [黄娟, 薛会会, 张阿磊, 等. 高大毛壳对硝化纤维素的降氮机理研究. 兵工学报, 2022, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2176.TJ.20221223.1606.001.html>]
- 63 Ding Y, Wei R, Ying S. In-line rheological behaviors of gun propellant substitute assisted with supercritical CO₂ in extrusion processing. *Prop Explos Pyrotech*, 2017, 42: 247–252
- 64 Xiong A, Ruan J, Ding Y J, et al. Microcellular cellulose diacetate foaming with supercritical carbon dioxide in extrusion process (in Chinese). *Polym Mater Sci Eng*, 2021, 37: 24–31 [熊奥, 阮建, 丁亚军, 等. 超临界二氧化碳辅助挤出制备微孔醋酸纤维素. 高分子材料科学与工程, 2021, 37: 24–31]
- 65 Trache D, Klapötke T M, Maiz L, et al. Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion. *Green Chem*, 2017, 19: 4711–4736
- 66 Oommen C. Ammonium nitrate: A promising rocket propellant oxidizer. *J Hazard Mater*, 1999, 67: 253–281
- 67 Elzaki B, Zhang Y. Coating methods for surface modification of ammonium nitrate: A mini-review. *Materials*, 2016, 9: 502
- 68 Lysien K, Stolarczyk A, Jarosz T. Solid propellant formulations: A review of recent progress and utilized components. *Materials*, 2021, 14: 6657
- 69 Kumar P. Advances in phase stabilization techniques of AN using KDN and other chemical compounds for preparing green oxidizers. *Def Technol*, 2019, 15: 949–957
- 70 Raghavan R, Jacob S. Ion chromatographic analysis of ammonium dinitramide-oxidizer for propellant and pyrotechnic applications. *Propellants Explos Pyrotech*, 2013, 38: 273–277
- 71 Cerri S, Bohn M A, Menke K, et al. Characterization of ADN/GAP-based and ADN/Desmophen®-based propellant formulations and comparison with AP analogues. *Propellants Explos Pyrotech*, 2014, 39: 192–204

- 72 Gong T, Qin L, Yan R, et al. Alumina thin film coated ammonium dinitramide fabricated by atomic layer deposition. *J Inorg Mater*, 2014, 29: 869
- 73 Yan C, Ding P, Yang H, et al. New synthetic route of nitroform (NF) from acetylacetone and study of the reaction mechanism. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 11029–11034
- 74 Ding P, Wang H, Wen L, et al. Studies on synthetic technology and reduced sensitivity technology of hydrazinium nitroformate. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 13851–13855
- 75 Athar J, Ghosh M, Dendage P, et al. Nanocomposites: An ideal coating material to reduce the sensitivity of hydrazinium nitroformate (HNF). *Propellants Explos Pyrotech*, 2010, 35: 153–158
- 76 Tong Y, Liu Y, Huang F L. Research advancement of current destructive technology for outdated ammunitions (in Chinese). *J Safe Environ*, 2020, 20: 1910–1923 [仝毅, 刘炎, 黄风雷. 废旧弹药销毁处理技术研究进展. *安全与环境学报*, 2020, 20: 1910–1923]
- 77 Zhang J, Kang C, Gong J L, et al. Research progress of disused TNT multifarious reutilization (in Chinese). *Chin J Energ Mater*, 2022, 30: 1030–1046 [张杰, 康超, 龚建良, 等. 废旧TNT资源化再利用研究进展. *含能材料*, 2022, 30: 1030–1046]
- 78 Yang X, Lai J, Li J, et al. Biodegradation and physiological response mechanism of a bacterial strain to 2,4,6-trinitrotoluene contamination. *Chemosphere*, 2021, 270: 129280
- 79 Gupta S, Goel S S, Siebner H, et al. Transformation of 2,4,6-trinitrotoluene by *Stenotrophomonas* strain SG1 under aerobic and anaerobic conditions. *Chemosphere*, 2023, 311: 137085
- 80 Khan M A, Yadav S, Sharma R, et al. Augmentation of stimulated *Pelomonas aquatica* dispersible granules enhances remediation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) contaminated soil. *Environ Technol Innov*, 2020, 17: 100594
- 81 Khan M A, Sharma A, Yadav S, et al. Enhancing remediation of RDX-contaminated soil by introducing microbial formulation technology coupled with biostimulation. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 106019
- 82 Khan M I, Yang J, Yoo B, et al. Improved RDX detoxification with starch addition using a novel nitrogen-fixing aerobic microbial consortium from soil contaminated with explosives. *J Hazard Mater*, 2015, 287: 243–251
- 83 Kalsi A, Celin S M, Sharma J G. Aerobic biodegradation of high explosive hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by *Janibacter cremeus* isolated from contaminated soil. *Biotechnol Lett*, 2020, 42: 2299–2307
- 84 Nagar S, Anand S, Chatterjee S, et al. A review of toxicity and biodegradation of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) in the environment. *Environ Technol Innov*, 2021, 23: 101750
- 85 Nagar S, Shaw A K, Anand S, et al. Biodegradation of octogen and hexogen by *Pelomonas aquatica* strain WS2-R2A-65 under aerobic condition. *Environ Technol*, 2022, 43: 1003–1012
- 86 Yang X, Lai J, Li J, et al. Biodegradation and physiological response mechanism of *Bacillus aryabhattai* to cyclotetramethylenete-tranitramine (HMX) contamination. *J Environ Manage*, 2021, 288: 112247
- 87 Wang Z S, Zhang L H, Cao X M. Disposal and Reuse of Waste Explosives and Propellants (in Chinese). Beijing: National Defense Industry Press, 1999. 97–104 [王泽山, 张丽华, 曹欣茂. 废弃火炸药的处理与再利用. 北京: 国防工业出版社, 1999. 97–104]
- 88 Chang K, Jiang D. Study on preparation of a luminescent signal agent with HTPB propellant. *J Phys Conf Ser*, 2021, 2021: 012060
- 89 S A A, Dhabbe K I, Kulkarni P S, et al. Studies on conversion of waste nitramine and fuel-rich-based propellants into liquid fertilizer. *Environ Technol*, 2019, 40: 1035–1042
- 90 Mehta P, Kumaraswamy A, Saraswat V, et al. Recycling of waste propellant and the challenges in disposal: Range safety. In: 2021 2nd International Conference on Range Technology (ICORT), 2021. 1–5

Summary for “绿色火炸药进展与未来”

Progress and future of green explosives and propellants

Chenglong Li^{1,2}, Wenjia Li^{1,2}, Yajun Ding^{1,2*}, Jie Zhou^{1,2*} & Zhongliang Xiao^{1,2}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

² Key Laboratory of Special Energy Materials, Ministry of Education, Nanjing 210094, China

* Corresponding authors, E-mail: dylj@njust.edu.cn; fnzhoujie@njust.edu.cn

The development of explosives and propellants technology is moving in a green direction as a result of the digitalization, informatization and intelligence of war. Toxic and dangerous compounds are produced during the present production and usage of explosives and propellants, which have a significant influence on the natural environment and human health. Green explosives and propellants may minimize their negative effects on the environment and users, eliminating weapon signature signals and the adverse phenomena throughout their life cycles without compromising product performance, which is a necessity for the long-term development of explosives and propellants. The creative synthesis of green energy-containing chemicals, green processing methods, and the recycling of waste energetic materials in recent years are all discussed in this review.

One of the perennial issues is the energization of propellants and explosives. The main components that govern the energy level of propellants and explosives are energetic compounds. High-nitrogen energetic chemicals can create additional nitrogen following breakdown, which is consistent with the notion of green explosives and propellants. This review discusses the synthesis status and physicochemical properties of high-nitrogen energetic compounds and ionic total nitrogen compounds with molecular building units, including five-membered nitrogen heterocyclic furazan, triazole, tetrazole, and six-membered nitrogen heterocyclic tetrazine. Toxic reagents are used in the current manufacturing and processing of major raw materials for explosives and propellants, leading to the formation of various wastes. Green synthesis methods such as electrochemical synthesis, microfluidics, and biosynthesis have the potential to be applied to the production of energy-containing substances and can help to overcome these issues. Supercritical fluids are green media that are beneficial to the environment, and further advancement of this technology is anticipated to result in the green manufacturing and processing of energy-containing chemicals that are safer, more dependable, and less expensive. Ionic liquids are low-melting-point salts (melting point $\leq 100^\circ\text{C}$), typically composed of a large number of organic cations and organic or inorganic anions, with negligible vapor pressure, a low melting point, high thermal stability, good electrochemical properties, a tunable structure, strong solventization capability, and recyclability, making them important green chemical media. The polymer blunt-sensing technology can realize the propellant's low toxicity, anti-migration, and low smoke characteristics, and because the gradient nitro propellant does not contain any blunt-sensing agent, it effectively solves many shortcomings caused by blunt-sensing agents. Ammonium perchlorate is currently the most often used solid oxidant in propellants; however, it pollutes water bodies, produces hydrogen chloride after combustion, destroys the ozone layer, and causes acid rain. Ammonium nitrate, ammonium dinitroamide, and nitroform hydrazine are currently being considered as viable oxidants to replace ammonium perchlorate. The social environment and individual safety are at risk when waste explosives and propellants are not properly disposed of; they still have the characteristics of combustion and explosion. Environmental pollution results from conventional procedures like incineration and landfilling. Biodegradation technology is a type of green destruction technology that offers the advantages of inexpensive investment, good results, and a safe and effective decomposition process. Reusing energy-containing materials allows for the creation of new parts for explosives and propellants, civil explosives, and civil auxiliary fuels. For example, the active ingredient can be employed as a raw material in industrial production. This review will further the study of green explosives and propellants.

green explosives and propellants, molecular synthesis, machine shaping, recycling

doi: [10.1360/TB-2023-0203](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0203)