

火炸药技术系列专著



废弃火药的资源化利用

Resource Utilization of Waste Propellants

何卫东 蔺向阳 王 鹏 王泽山 著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



国防科技图书出版基金

火炸药技术系列专著

废弃火药的资源化利用

Resource Utilization of Waste Propellants

何卫东 蔺向阳 王 鹏 王泽山 著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

废弃火药的资源化利用/何卫东等著. —北京:国防工业出版社, 2018.2

ISBN 978-7-118-11490-4

I. ①废… II. ①何… III. ①危险废弃物-火药-资源利用-研究 IV. ①TJ41 ②X327

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 009329 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

※

开本 710×1000 1/16 印张 14 字数 228 千字

2018 年 2 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 88.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

致 读 者

本书由中央军委装备发展部国防科技图书出版基金资助出版。

为了促进国防科技和武器装备发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。这是一项具有深远意义的创举。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在中央军委装备发展部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由中央军委装备发展部国防工业出版社出版发行。

国防科技和武器装备发展已经取得了举世瞩目的成就,国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。开展好评审工作,使有限的基金发挥出巨大的效能,需要不断摸索、认真总结和及时改进,更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第七届评审委员会组成人员

主任委员	潘银喜			
副主任委员	吴有生	傅兴男	赵伯桥	
秘书长	赵伯桥			
副秘书长	邢海鹰	谢晓阳		
委员 (按姓氏笔画排序)	才鸿年	马伟明	王小谟	王群书
	甘茂治	甘晓华	卢秉恒	巩水利
	刘泽金	孙秀冬	芮筱亭	李言荣
	李德仁	李德毅	杨伟	肖志力
	吴宏鑫	张文栋	张信威	陆军
	陈良惠	房建成	赵万生	赵凤起
	郭云飞	唐志共	陶西平	韩祖南
	傅惠民	魏炳波		

前 言

火药是武器实现抛射、推进的能源,是重要战略物资。火药主要包括发射药和推进剂,其显著的特征是伴随着它的燃烧反应,快速地释放大量的气体和热量。

火药主要用于军事,它有一定的使用和安全储存寿命,到了寿命的火药,成为废弃物。同时,武器的更新换代也使一部分火药失去军事应用价值,在火药生产过程中也会产生部分的废、次品,这些火药构成了废弃火药的主要来源。每年世界上都要产生大量的废弃火药。

大多数废弃火药的性能已经发生了变化,不稳定性和不安全性有所增加。它的燃烧、爆炸与有毒的性质,对人类和环境构成了较大的威胁,是世界性的一种公害。废弃火药一般不宜继续使用和继续储存,必须及时处理。

处理废弃火药是一项复杂、耗费大且危险的工程。传统的露天焚烧废弃火药等处理方法不仅造成资源浪费,对环境也造成较大的污染,同时易引发安全事故。该方法在发达国家已被禁止。废弃火药又是一种含能材料,合理的处理可以发挥其潜能,具有较大的利用价值。

多年来,世界各国对废弃火药的资源化利用技术开展了大量的研究工作。我国从 20 世纪 80 年代起,开始系统对废弃火药的资源化利用技术进行了研究,特别是在利用废弃火药制备民用炸药方面取得了较大的成果,这些技术已在民爆产品中获得大量应用。

近年来,随着研究工作的深入,在废弃火药资源化利用方面又取得了较大的进展,发明了一些更安全、经济价值更高的废弃火药资源化利用技术,本书试图将这些技术呈现给相关领域的工作者。

本书共分为 5 章,第 1 章为绪论,简要介绍了废弃火药的来源、火药的基本组成、分类和基本性能。第 2 章为废弃火药的预处理,介绍了火药从弹药中的取出技术,重点介绍了大型复合固体推进剂的安全取出技术,同时也介绍了火药的安全粉碎技术。第 3 章介绍了废弃发射药改型、改性制备军用发射药、复合推进剂中组分 NH_4ClO_3 、HMX、RDX 的回收利用技术。第 4 章介绍了废弃火药在民用炸药中的应用技术,重点介绍了利用废弃火药制备浆状炸药、粉状炸

药和灌注炸药的相关内容。第5章介绍了废弃发射药在民用无烟烟花中的应用技术。

希望本书的出版能为推动我国废弃火药资源化技术的应用起到一定的作用。

本书编写过程中,编著者虽经多方努力,但因能力所限,问题和缺陷在所难免,希望指正。

编著者

2017年10月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 废弃火药的来源和资源化利用的意义	1
1.2 火药的组成和分类	2
1.2.1 发射药的组成和分类	2
1.2.2 推进剂的组成和分类	6
1.3 火药的基本性能	8
1.3.1 火药的物理性质	8
1.3.2 火药的感度	10
1.3.3 火药的燃烧性能	12
1.3.4 火药的安定性与储存性能	12
1.3.5 火药的力学性能	16
1.3.6 火药的焰烟特征	18
第 2 章 废弃火药的预处理	20
2.1 废弃火药的取出技术	20
2.1.1 发射药的取出	20
2.1.2 推进剂的取出	20
2.2 废弃火药的粉碎技术	28
2.2.1 粉碎的目的和要求	28
2.2.2 常用的粉碎设备	29
第 3 章 废弃火药的组分回收和改型改性	33
3.1 废弃火药的改性	33
3.1.1 发射药“改性”的可行性分析	33
3.1.2 发射药改性制造其他发射药	38
3.2 废弃火药的改型	45

3.2.1	推进剂的改型利用	45
3.2.2	发射药的溶解再生	46
3.3	废弃火药的组分回收	64
3.3.1	复合推进剂中 AP 的提取及回收	64
3.3.2	复合推进剂中 HMX、RDX 的提取及回收	72
第 4 章	废弃火药在民用炸药中的应用	78
4.1	概述	78
4.2	制备浆状炸药	78
4.2.1	HJZ 炸药的配方及特点	78
4.2.2	HJZ 炸药的制造工艺	86
4.2.3	浆状炸药的性能	89
4.3	制备粉状炸药	93
4.3.1	HFZ 炸药概况	93
4.3.2	炸药配方	94
4.3.3	HFZ 炸药制造工艺	103
4.4	制备灌注炸药	108
4.4.1	简介	108
4.4.2	灌注液的配方设计	110
4.4.3	灌注型炸药制备工艺	113
4.4.4	含单基药的灌注炸药性能	117
4.4.5	含双芳-3 的凝胶炸药性能	125
4.4.6	含丁羟推进剂的凝胶炸药	131
4.4.7	灌注炸药特征	140
第 5 章	废弃火药在烟花中的应用	142
5.1	概况	142
5.2	微孔型微烟烟花药的结构与性能	143
5.2.1	结构特征	143
5.2.2	理化特性	145
5.2.3	微烟烟花药的燃烧性能	151
5.3	微孔型微烟烟花药的制备工艺	164
5.3.1	成型原理	164
5.3.2	微孔型微烟烟花药的成型工艺	164

目 录

5.3.3	工艺参数对粒径及分布的影响	167
5.3.4	工艺参数对堆积密度的影响	170
5.4	微烟烟花发射药应用于烟花制品发射装药	172
5.4.1	发射装药有关的测试方法	172
5.4.2	发射装药结构	175
5.5	微烟烟花发射药应用于礼花弹开苞装药	185
5.5.1	基本思路	185
5.5.2	开苞测试平台	186
5.5.3	开苞装药结构	188
参考文献		199

Contents

Chapter1 Introduction	1
1.1 Sources and significance of resources utilization of waste propellants	1
1.2 Composition and classification of propellants	2
1.2.1 Composition and classification of gun propellants	2
1.2.2 Composition and classification of solid rocket propellants	6
1.3 Basic properties of propellants	8
1.3.1 Physical property of propellants	8
1.3.2 Sensitivity of propellants	10
1.3.3 Combustion property of propellants	12
1.3.4 Stability and storage properties of propellants	12
1.3.5 Mechanical property of propellants	16
1.3.6 Flame and smoke characteristics of propellants	18
Chapter 2 Pretreatment technology of waste propellants	20
2.1 Technology of removing waste propellants	20
2.1.1 Extraction of gun propellants	20
2.1.2 Extraction of solid rocket propellants	20
2.2 Crushing technology of waste propellants	28
2.2.1 Purposes and requirements of crushing	28
2.2.2 Common crushing equipments	29
Chapter 3 Ingredient reclamation and modification of waste propellants	33
3.1 Property modification of waste propellants	33
3.1.1 Feasibility investigation of property modification concerning gun propellants	33
3.1.2 Production technology of other kinds of gun propellants	

	by property modification	38
3.2	Shape modification of waste propellants	45
3.2.1	Reuse of solid rocket propellants	45
3.2.2	Dissolution and regeneration of gun propellants	46
3.3	Ingredient reclamation of waste propellants	64
3.3.1	Extraction and recovery of AP from waste composite propellants	64
3.3.2	Extraction and recovery of HMX or RDX from waste composite propellants	72
 Chapter 4 Application of waste propellants in commercial explosives		
		78
4.1	Introduction	78
4.2	Production of slurry explosive	78
4.2.1	Formulation and characteristic of HJZ explosive	78
4.2.2	Manufacturing process of HJZ explosive	86
4.2.3	Properties of HJZ explosive	89
4.3	Production of powder explosive	93
4.3.1	Summary of powder explosive (HFZ)	93
4.3.2	Formulation of HFZ explosive	94
4.3.3	Manufacturing process of HFZ explosive	103
4.4	Production of perfusion explosive	108
4.4.1	Introduction	108
4.4.2	Formulation design of irrigating solution	110
4.4.3	Preparation process of perfusion explosive	113
4.4.4	Properties of perfusion explosive containing single-base propellants	117
4.4.5	Properties of perfusion explosive containing SF-3 double-base propellants	125
4.4.6	Properties of perfusion explosive containing HTPB rocket propellants	131
4.4.7	Characteristics of different kinds of perfusion explosives ...	140

Chapter 5 Application and reuse of waste propellants in fireworks ...	142
5.1 Introduction	142
5.2 Structure and Properties of smokeless fireworks with microporous structure	143
5.2.1 Structural feature	143
5.2.2 Physical and chemical properties	145
5.2.3 Combustion properties of smokeless fireworks	151
5.3 Preparation process of microporous smokeless fireworks	164
5.3.1 Forming principle	164
5.3.2 Processing condition	164
5.3.3 Effect of processing conditions to particle size and distribution	167
5.3.4 Effect of processing conditions to bulk density	170
5.4 Applicationin of smokeless propellant in propelling charge for fireworks	172
5.4.1 Test method of propelling charge	172
5.4.2 Structure of propelling charge	175
5.5 Applicationin smokeless propellant in open-bud charge for display shell	185
5.5.1 Introduction	185
5.5.2 Testing system of open-bud charge	186
5.5.3 Structure of open-bud charge	188
References	199

第1章 绪 论

1.1 废弃火药的来源和资源化利用的意义

火药是武器完成推进、抛射等作战任务的能源,是国家重要的战略物资。火药是自身含有氧化和可燃成分,并具有一定形状的固体。受到外界的激发冲量时,火药能迅速有规律地燃烧,同时放出大量的热和气体。依据做功原理的不同,火药可分为发射药和推进剂两大类。

火药有一定的安全储存和使用寿命,到了寿命的火药,失去了作为军用材料的使用价值,成为废弃的火药。火药具有易燃、易爆和有毒的特征,废弃火药其不稳定性和不安全性会进一步增加,不宜继续储存,如不及时处理,将对安全和环境构成较大的威胁。

废弃火药一般的产生、使用途径见图 1-1。

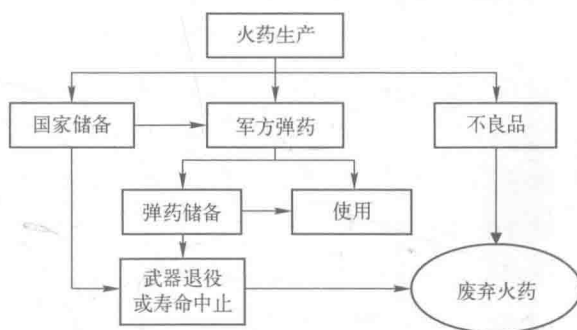


图 1-1 废弃火药的一般产生途径

由图 1-1 可以看出,军方的报废弹药、国库战略物资储备中火药所服务的武器退役和寿命到期的火药成为废弃火药主要来源,火药生产厂家的不良品也

成为废弃火药的来源之一。我国每年这些废弃火药量将达到数万吨,成为巨大的危险源。

废弃火炸药的处理是一项技术复杂、耗资大且危险的工程。一方面,由于废弃火炸药是危险品,合理地选择和研究它的科学处理方法,是环境法规的要求,也是出于安全的需要,任何不恰当的使用和处理方法都隐藏着危险的后果。传统的废弃火炸药采用焚烧、掩埋、深海倾倒等方法处理,这些方法耗费大量人力和物力,对环境造成较大损害,同时也造成巨大的资源浪费。另一方面,则由于火炸药的潜在效能,除在军事上发挥显著的、其他物质不能取代的作用外,在民用产品中也有广泛的应用前景。因此,安全、环保、节能和可再利用的废弃火炸药处理技术是国家急需的技术。合理的废弃火药的资源化利用,既有重大的社会意义,也能产生较高的经济效益。

1.2 火药的组成和分类

1.2.1 发射药的组成和分类

发射药是用于抛射目的的混合类型含能材料。它的成分有氧化剂、可燃物和用于改善性能的添加剂等。现有的发射药主要有单基药、双基药、三基药和硝胺药等,单基药主要用于中小口径武器,其能量成分是单一的硝化棉(NC);双基药的主要能量成分有硝化甘油(NG)和硝化棉两种,此外还有增塑剂等性能调节剂;三基药的组分中有三种主要成分,它们是硝化甘油、硝化棉和硝基胍(NQ)。硝胺药由在双基药中添加高能硝胺炸药,如RDX、HMX等而形成,该类发射药具有较高的能量。

发射药的基本成分是含有氧化基团和/或可燃基团的一种或数种物质。另因工艺制造过程的要求,以及调节燃烧性能、弹道性能、储存性能或力学性能等的需要,发射药组分中通常还有多种附加成分。

发射药现有多种配方,可选作配方成分的物质多达数十种,这些物质可分为以下几个基本类型。

(1) 含能物质:含能物质是发射药的主体成分,是分子中同时含有氧化和可燃两类基团的物质,或是分别含有氧化和可燃基团的物质的混合物。前者如

硝化棉、硝化甘油等;后者如硝酸钾与木炭等。含能物质是决定发射药性质,尤其是决定发射药能量性质的关键成分。

目前应用的含能物质主要是硝化棉、硝化甘油、硝化三乙二醇(TEGN)、硝化二乙二醇(DEGN)等。在它们的分子中,同时含有氧化和可燃两种基团,并在激发冲量作用下,可以自发地进行燃烧反应。它们的潜能较高,主要性能符合身管武器的基本要求,是目前发射药的主要组分。但以硝化棉或以硝化棉、硝化甘油为主体的发射药,较难满足某些高性能武器的能量等性能要求,因此,在配方中引入黑索今(RDX)、奥克托金(HMX)、吉纳(DINA)、硝基胍以及某些叠氮硝酸酯等高能添加剂,这不但提高了发射药的能量,而且该类发射药的烧蚀性还比同能级的其他发射药低。

(2) 黏合剂:黏合剂也是发射药的主体成分,它将各成分组合在一起,形成发射药完整的体系。各发射药普遍使用的黏合剂是硝化纤维素,又称硝化棉。硝化棉既是黏合剂,又是发射药的主要含能成分之一。目前,还很难找到同时具有硝化棉的能量和黏合作用的其他物质。用硝化棉作黏合剂时,在火药加工时须用溶剂将硝化棉溶解成塑溶胶。

硝化棉是纤维素与硝酸作用的酯化产物,其大分子链上有硝酸酯基($-\text{ONO}_2$),因此,氧化元素和可燃元素均寓于同一分子中。虽然硝化棉是呈纤维结构的固体物质,但某些被溶剂溶解的硝化棉溶液有黏合作用,其黏合性能不因溶剂是否驱除而受到影响,这是硝化棉能作为发射药黏合剂的主要原因之一。另一类发射药用黏合剂是其他高分子黏合剂(如聚醚聚氨酯热塑性弹性体、叠氮类高分子材料GAP等),通过它的黏合作用,与含能物质(如RDX等)等成分组成为发射药。

(3) 溶剂:作为发射药组分或者用作发射药加工的溶剂,包括有惰性的和爆炸性的两种,它们的主要作用是溶解蓬松的硝化棉,使各组分成为均一的或具有可塑性的物料,以便加工成型。常用的惰性溶剂有乙醇和乙醚的混合溶剂、乙酸乙酯、丙酮、苯二甲酸二丁酯、甘油三醋酸酯等。有些挥发性溶剂,如乙醇和乙醚的混合溶剂、乙酸乙酯、丙酮等,它们在发射药加工的后期将被驱除,它们只用于改变加工过程物料的性质,是工艺过程的附加物。有些溶剂,如苯二甲酸二丁酯、甘油三醋酸酯等是难挥发的溶剂,它们在加工后仍保留在发射药中,是发射药的组分,既是溶剂,也是降温剂和缓蚀剂。爆炸性溶剂也用于溶

解硝化棉,使两者形成力学性能较好、结构均一的溶塑体。爆炸性溶剂又是发射药的主要含能组分,最常用的爆炸性溶剂是硝化甘油,它能溶解塑化氮量较低的硝化棉。在发射药中它的含量越多,发射药的能量、爆温、烧蚀和感度也越高。用硝化二乙二醇等硝酸酯代替或部分代替硝化甘油,可降低发射药的爆温,延长炮管的使用寿命。同时,混合硝酸酯的使用,对高氮量硝化棉有较好的溶塑能力。另外,二硝基甲苯在双基发射药中也常被用作辅助溶剂。

(4) 安定剂:发射药在储存过程中,硝化棉和硝化甘油等硝酸酯会发生缓慢的分解,并放出氮的氧化物,这些氧化物的存在又会加速发射药的分解,因此在单基药中常加入少量的二苯胺(表 1-1)或在双基药中加入安定剂(表 1-2)作为安定剂。它们的作用是吸收氮的氧化物,减缓自动催化反应,从而延长发射药的使用年限。

(5) 弹道改良剂:在发射药中加入某些物质以改善发射药的弹道性质,这类物质称为弹道改良剂。例如,钝感剂改变了弹道过程中的气体生成规律,使发射药呈现渐增性的燃烧特性,因而提高了身管武器的膛容利用效率。所以,钝感剂是发射药常用的弹道改良剂。现用的钝感剂有樟脑、安定剂、苯二甲酸二丁酯、二硝基甲苯等。消焰剂也是一种弹道改良剂,它可以减少发射时的炮口(尾)焰和烟,常用的消焰剂是硫酸钾和松香。

(6) 工艺附加物:工艺附加物用于改变发射药的工艺性能,在发射药中它的含量较少,其质量分数一般不超过 2%。如双基发射药中的凡士林,质量分数为 0.5%~1%,在发射药加工时,它能减少药料对机器的粘着力和降低大分子间的摩擦力,有利于药料的混合。工艺附加物石蜡与凡士林有相似的作用。硬脂酸锌可减少发射药与设备之间的外摩擦力。用石墨作光泽剂,以提高小粒药的流散性,增大发射药装填密度和导电性。另外有一些物质用于工艺的加工过程,如制造多气孔高燃速发射药时,先在药料中混入硝酸钾,之后再用水浸出,因此,它不作为发射药的成分。

含能物质、溶剂、黏合剂、工艺附加物、安定剂、弹道改良剂等组分,同时或部分地存在于发射药中。通过组分和质量分数的控制以调节发射药的各项性能,分别满足各类武器的需要。有些物质可以一物多用:如硝化甘油,既是溶剂,又是含能物质;硝化棉是含能物质,又是发射药的黏合剂。

典型的单基药、双基药和三基药的成分如表 1-1~表 1-3 所列。