



本书由国家自然科学基金项目 (51503224) 资助出版

Fuhe Gutu Tuijinji Chufei
Wenti Yanjiu



复合固体推进剂处废问题研究

蒋大勇 / 著

非
外
借



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

复合固体推进剂处废问题研究

蒋大勇 著

华中科技大学出版社
中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

复合固体推进剂处废问题研究/蒋大勇著. —武汉:华中科技大学出版社,2021.9
ISBN 978-7-5680-7404-9

I. ①复… II. ①蒋… III. ①固体推进剂-固体废物处理-研究 IV. ①V512

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2021)第 180337 号

复合固体推进剂处废问题研究

Fuhe Gutu Tuijinji Chufei Wenti Yanjiu

蒋大勇 著

策划编辑:汪 黎

责任编辑:朱建丽 李 昊

封面设计:原色设计

责任校对:李 弋

责任监印:徐 露

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

电话:(027)81321913

武汉市东湖新技术开发区华工科技园

邮编:430223

录 排:武汉市洪山区佳年华文印部

印 刷:武汉开心印印刷有限公司

开 本:710mm×1000mm 1/16

印 张:14.75

字 数:296千字

版 次:2021年9月第1版第1次印刷

定 价:68.00元



本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务
版权所有 侵权必究

序

固体导弹武器装备的退役更新或制造工艺不达标会产生数量庞大的废弃推进剂装药,其安全、有效、迅速地处理已成为国防工业部门亟须解决的一个难题。本书针对废弃复合固体(HTPB)推进剂预处理阶段的安全体系和再利用的研究现状,对高压水射流和磨料水射流切割工艺参数的选择及优化,以及利用推进剂制备工业炸药(HPA)和信号剂这两个处理过程中的关键问题进行了较为深入的研究和探索,主要工作包括以下几个方面。

(1) 射流出口压力等工艺参数的分析与选取。本书认为高压水射流的工艺参数是评价预处理阶段安全体系的重要因素,射流出口压力的合理选择是保证推进剂发生破碎和过程安全性的首要条件。依据水射流的冲击理论和工作压力范畴,结合推进剂的力学特性,通过理论分析得到出口压力的选择范围。基于临界起爆判据 $P_7^2\tau=K$,在此区间内分别建立了以水锤压力和滞止压力为危险源的飞片冲击模型和粘弹体-热点安全模型。以临界起爆压力衡量水锤压力在 SDT 过程中的安全性,并通过落锤试验进行验证。结合 DSC 和 LASL 两种试验方法确定推进剂的临界温度,用于评判 LALDS 过程中滞止压力作用下的温升范围。在分析计算最低出口压力的基础上,获得功率、最佳靶距和喷嘴直径等其他工艺参数。

(2) 射流工艺参数的试验验证与优化。以基本水射流参数为指导,设计研制试验装置,用于模拟高压水射流的“清药”过程,对所选工艺参数进行验证和优化。以推进剂内部温度传感器的温升变化验证出口压力的选择范围,以推进剂粉碎前后的质量变化说明影响切割效果的主要因素。运用正交试验寻求出口压力、喷嘴直径、靶距和单次切割时间 4 个工艺参数的优化组合,并在此基础上进行单因素条件对切割效果的影响分析,最终完成工艺参数的选择与优化。利用化学分析方法对切割过程中产生的废弃推进剂进行 AP 和 Al 的含量测定,从而为其再利用提供理论依据。

(3) 制备民用炸药的理论基础与技术途径研究。以切割过程产生的废弃 HTPB 推进剂为研究对象,在综合分析其能量特性和做功方式的基础上,提出了含铝硝酸铵炸药的转化途径并论证了其合理性与可行性。通过建立相应的制备理论,指出降低粒度和添加组分的必要性。在确保安全的前提下,分析了 3 种机械粉碎方

式的效果及存在的问题,以粉碎后粒度、有效组分损失率和起爆性能衡量其是否满足民用炸药组分的要求,最终选择旋风切削粉碎作为实验室阶段的粉碎方式。从改善 HTPB 的氧平衡和提高雷管感度入手,选择 AN 为氧化剂,木粉为敏化剂,0#柴油为填充剂,共同制备的多元体系定义为含铝硝酸铵炸药(HPA),并通过 DSC 确认之间的相容性。基于最大放热原理和零氧平衡原则,优化设计了该炸药的配方以及探讨了 HTPB 加入量对爆轰性能的影响。

(4) HPA 炸药的实验室制备工艺与爆轰性能研究。本书研究了实验室阶段 HPA 炸药的多组分混合与装配的工艺条件,并利用起爆试验选择了最小装药直径。依据 C-J 理论和 BKW 规则给出了爆轰产物与元素组成的计算方法,得到 5 个不同氧平衡配方的计算结果。针对 HPA 炸药多组分非理想性的结构特性,论述了其混合爆轰反应机理与反应区结构。选择爆速、作功能力、猛度和爆压等爆轰参数的工程计算方法与试验测试方法,将理论值与实测值进行比较,详细研究了影响爆轰性能的主要因素,分析得到了产生差异的相关原因。初步探讨了 HPA 炸药的工艺用途和使用特点,并与常用露天型铵梯炸药进行性能对比,阐明了其适宜露天矿用领域的原因。

本书的研究工作,建立了以射流工艺参数为主导的预处理安全体系,创新了资源化利用废弃 HTPB 推进剂的新途径,解决了其预处理和再利用过程中的关键问题。由于所述理论和方法具有一定的普遍适应性,故能推广应用于其他含能材料的安全处理研究。

感谢白云、陈元文、惠巧鸽、李志文、呼延曹婧为本书编写辛苦的付出与努力。

由于编者水平有限,经验不足,书中难免有不足之处,敬请各位读者批评指正。

作者

2021 年 6 月

主要缩略词说明

| 英文缩写 | 中文名称 | 英文名称 |
|-------|---------|---------------------------------------|
| HTPB | 丁羟推进剂 | Hydroxyl Terminated Polybutadiene |
| AP | 高氯酸铵 | Ammonium Perchlorate |
| DDT | 燃烧转爆轰 | Deflagration to Detonation Transition |
| SDT | 冲击转爆轰 | Shock to Detonation Transition |
| LALDS | 持续脉冲起爆 | Long Abide Lasting of Duration Shock |
| RDX | 黑索今 | Hexogon |
| AN | 硝酸铵 | Ammonium Nitrate |
| DSC | 差示扫描量热仪 | Differential Scanning Calorimeter |

目 录

| | |
|---------------------------|------|
| 第一章 绪论 | /1 |
| 第一节 HTPB 推进剂的基本情况 | /1 |
| 第二节 安全处废方式的提出 | /13 |
| 第二章 基于高压水射流的预处理技术研究 | /27 |
| 第一节 安全性与可行性分析 | /27 |
| 第二节 试验验证与射流工艺参数的优化 | /45 |
| 第三节 预处理中产生的废弃物研究 | /70 |
| 第三章 基于磨料水射流切割的预处理技术研究 | /75 |
| 第一节 研究背景 | /75 |
| 第二节 前混合式磨料水射流切割爆炸物的机理研究 | /92 |
| 第三节 磨料水射流排爆机器人的设计 | /99 |
| 第四节 切割安全性与效率的试验研究 | /117 |
| 第四章 再利用的理论研究 | /125 |
| 第一节 安全性与可行性分析 | /125 |
| 第二节 粉碎方式的探讨 | /138 |
| 第五章 HPA 炸药的改制研究 | /149 |
| 第一节 配方设计与理论计算 | /149 |
| 第二节 HPA 炸药的制备工艺与爆轰性能研究 | /164 |
| 第六章 HAN 炸药的改制研究 | /181 |
| 第一节 基础配方设计原则与组分选择 | /181 |
| 第二节 HAN 炸药的配方设计原则与模型构建 | /184 |
| 第七章 HAN 炸药的制备与起爆性能测试 | /193 |
| 第一节 粉碎技术与含量测定 | /193 |
| 第二节 装药与起爆 | /201 |
| 第八章 利用 HTPB 推进剂改制发光信号剂的研究 | /205 |
| 附录 | /213 |
| 参考文献 | /216 |

第一章

绪论

我国的弹道导弹技术经过几十年的发展,拥有十分雄厚的基础,目前已具备完整的研制体系并形成了新旧交替和固液并存的局面。与液体型号相比,固体型号导弹具有结构简单、机动性强、发射准备时间短、成本低廉和可靠性好等五大优势。因此,选用固体推进剂作为火箭发动机的动力源可显著提高武器的生存能力和作战能力。目前各国固体导弹武器的装备进程相当迅速,据统计,美国研制和使用的火箭和导弹中,固体型号占到了80%以上;英、法、俄三国的战略导弹97%以上为固体型号,而德国的更是达到100%。随着导弹部队对机动性要求的提高和高新技术在导弹武器上的应用,早期服役的液体型号导弹已逐渐不适应现代战争的需要,推进剂的转型已成为一种趋势。固体型号导弹虽然具有“长期贮存,一次使用”的特点,但受自然贮存环境的影响和操作测试寿命的限制,长期服役后的发射可靠性会逐年降低,严重制约部队战斗力的生成。目前,我国现役早期固体型号导弹采用的推进剂装药以复合固体(HTPB)为主,主要应用于××-××系列的××发动机,简称××装药。近年来,国防工业部门对即将达到或已经达到服役期的此类火箭发动机进行了多次延寿处理,但由于其中的固体推进剂已接近使用的极限,可再使用的空间极小。因此,使之及时报废并退出现役已是必然趋势,而如何处置这些即将到期或已经到期的火箭发动机及其推进剂装药已经成为国防工业部门亟待解决的一个难题。

第一节 HTPB 推进剂的基本情况

一、废弃 HTPB 推进剂的主要来源

HTPB 推进剂研制于 20 世纪 60 年代初,由于具有原材料易得、安全性能和

力学性能优良,通过试验证明在高固体含量下的能量、工艺和力学性能等方面均优于当时所用的丁腈羧推进剂,自 20 世纪 70 年代以来得到了迅猛的发展,成为目前各国导弹装备最常用的发动机装药之一。我国 DFH-2 航天器上的远地点发动机采用的就是某型号 HTPB 推进剂,其内部结构如图 1.1 所示。高分子学科发展到今天,各国都注意到这样一个现状,那就是理想推进剂新单体的发现越来越困难,同时寻求高比冲固体推进剂的工作也趋于结束,在短期内很难发现出一种比 HTPB 推进剂性价比更加优异而全面的新品种。因此,随着现代导弹和航天技术以及高分子合成工业的发展,HTPB 推进剂在军事和航天领域中的应用也越加广泛。

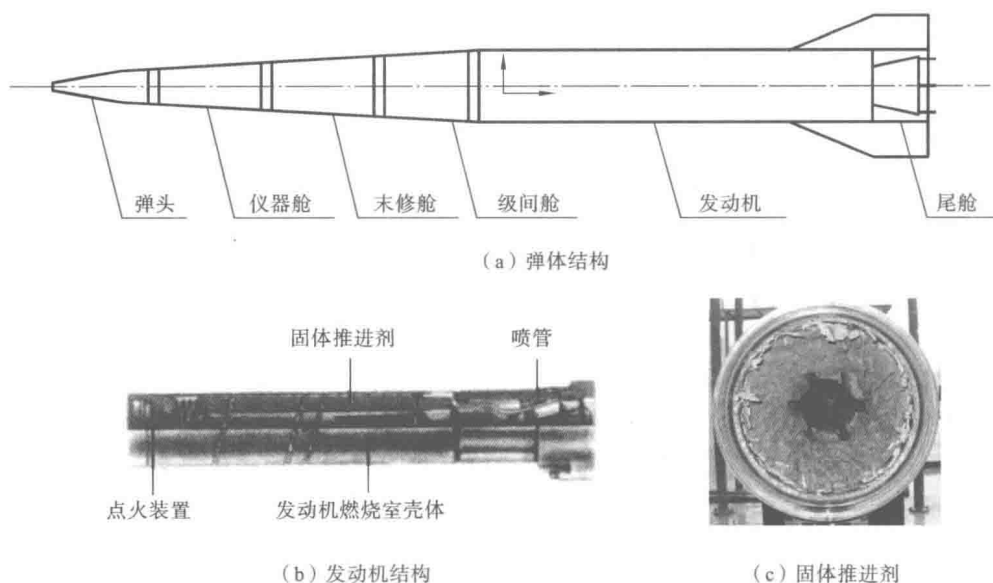


图 1.1 固体火箭发动机的内部结构

HTPB 推进剂的报废来源大致分为两类。

第一类来源于发动机的失效装药,国内外学者对发动机内药柱的老化过程进行研究发现:与其他高聚物一样,HTPB 推进剂在发动机固化成型后开始发生缓慢老化,并且受贮存环境等因素影响,其贮存期一般在 15 年左右。其间组分 AP 会发生缓慢分解,释放出的氧原子使体系的分子链断裂,从而导致密度降低、推进剂表面硬化而内部黏度增高,严重影响材料的力学性能。老化的同时会引发其他组分发生变化,如 Al 含量降低、黏合剂的降解以及含量较低的工艺助剂几乎损失殆尽等现象。由于老化过程不可避免,超过有效预测使用寿命后推进剂的各项性能指标会发生很大变化。如果继续使用,不但严重影响导弹的战术性能,而且极有可

能造成重大安全事故。因此,超过贮存期的发动机及其装药经延寿无效后必须予以退役报废,而此类退役发动机势必带来数量庞大的废弃推进剂。

第二类来源于发动机生产和测试过程中产生的不合格品。在固体发动机生产过程中,由于原材料质量、配方、工艺等原因会发生推进剂性能不符合设计要求的情况,如力学性能低、药柱在探伤时发现裂纹、夹渣以及与发动机壳体脱黏等缺陷。此类废弃推进剂还包括:混合、浇铸工序时清理下来的药浆;固化后整形所处理下来的废药块;测定各种物理、机械性能所用过的试样;生产过程中产生的“剩料”等。这类推进剂同样数量庞大,由于长期占用生产企业的库房,增加了生产的成本。

这两大来源的废弃推进剂均属于危险火工品,亟须得到妥善的处理。若能安全消除此类重大危险源,将会对降低环境污染、减少企业负担产生积极的经济效益,同时对减轻退役武器装备对军队现代化建设的压力,保卫国家战略安全具有十分重要的军事意义。

二、处理过程的分类

由火箭发动机和推进剂装药共同组成的动力源是固体导弹结构中重要的组成部分,占整个导弹质量和体积的40%~60%,而推进剂成本仅占固体发动机的14.2%,如果对退役发动机采取整体销毁的方式,不但会严重污染环境而且浪费资源,得不偿失。现阶段通常是将发动机中的废弃推进剂进行更换处理,即将装药从燃烧室内清除干净后再进行重新装填,使昂贵的发动机得以回收,并将分离的废弃推进剂加以妥善处理与再利用。因此,退役固体发动机及装药的处理过程涉及预处理和后处理两个技术步骤,如表1.1所示。

表 1.1 国内外研究与应用现状

| 技术分类 | 技术名称 | 国外现状 | 国内现状 |
|-----------|--------|-----------|---------|
| 预处理 技术 | 超短激光切割 | 未见详细报道 | 未见报道 |
| | 水射流切割 | 技术成熟、广泛应用 | 少量使用 |
| | 蒸汽切割 | 未见详细报道 | 未见报道 |
| | 二氧化碳切割 | 技术成熟 | 未见报道 |
| | 液氮切割 | 技术成熟 | 未见报道 |
| | 机械切割 | 技术成熟、广泛应用 | 发动机整形应用 |

续表

| 技术分类 | 技术名称 | 国外现状 | 国内现状 |
|-----------|-----------|-----------|--------|
| 后处理 技术 | 露天焚烧或引爆 | 限制使用 | 普遍使用 |
| | 密闭引爆罐 | 生化武器应用 | 兵器行业使用 |
| | 回转窑焚烧 | 技术成熟、应用较少 | 未见报道 |
| | 等离子弧焚烧 | 技术成熟、特殊应用 | 未见报道 |
| | 循环流化床焚烧 | 技术成熟、广泛应用 | 未见报道 |
| | 超临界流体萃取 | 技术基本成熟、中试 | 试验研究 |
| | 超临界水氧化 | 技术成熟、商业化 | 试验研究 |
| | 过硫酸盐、熔盐氧化 | 试验研究 | 未见报道 |
| | 增强粒子光束法 | 试验研究 | 未见报道 |
| | 非引爆自燃中和法 | 试验研究 | 未见报道 |
| | 湿空气氧化 | 技术基本成熟 | 未见报道 |
| | 电化学降解 | 试验研究 | 未见报道 |
| | 堆肥生物降解 | 试验研究 | 未见报道 |

三、国内外研究现状

(一) 预处理技术

预处理技术旨在实现推进剂与发动机的安全分离。由于固体推进剂具有较高的冲击和摩擦感度,且易燃易爆的特性使其很难采用机械切削的方式清除,而采用人工手持刀具铲挖的方式难度大,其效率低而且极为危险,对大尺寸和大长细比的发动机尤其如此。因此,现阶段主要采用各类射流介质进行的切割处理,研究比较广泛的有液氨切割法、液氮切割法和高压水切割法等,预处理示意图,如图 1.2 所示。

1. 液氨切割法

根据“相似相溶”原理,在强极性的液氨中 HTPB 推进剂的组分 AP 的溶解度比在水中大 7 倍左右,如在 25 °C 时,AP 在 100 g 水中仅为 20 g,而在 100 g 液氨中

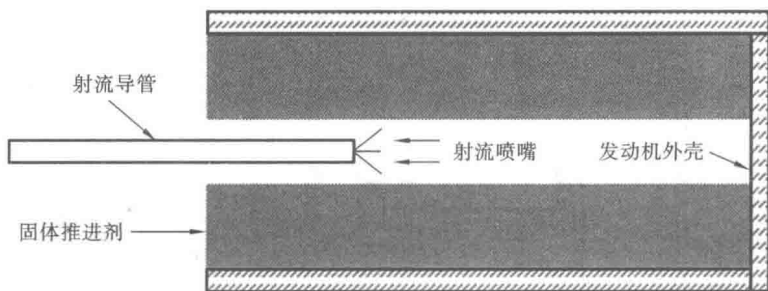


图 1.2 预处理示意图

的溶解度为 137.9 g。另有试验表明, AP 是推进剂中唯一能溶于液氨的组分, 且其他组分对液氨均呈惰性。

利用这一原理, 美军设计了一套以高压液氨作为溶剂化介质从复合推进剂中萃取并回收 AP 的装置, 如图 1.3 所示。回收装置包括一套供给液氨的高压喷射系统(A), 萃取系统(B), 氧化剂回收系统(C), 液氨回收、干燥、再循环系统(D)。在 9.9 个标准大气压下, 氨气在 25 °C 时便可液化, 因此该装置可在常温下工作, 升高温度可以进一步提高系统的萃取效率。液氨被喷射到发动机内的推进剂药柱表面, 使推进剂被侵蚀成为小颗粒。氧化剂能溶于液氨, 而其他不溶性组分以污泥形式可过滤去除。由于 AP 不能溶于氨气中, 通过一个液—气扩展型喷管使液氨发生相变, 可快速沉淀析出 AP 晶体。这种方法不但解决了推进剂与发动机壳体的安全分离问题, 而且能有效回收 AP, 在大型火箭的非军事化处理时具有非常重要的意义。

2. 液氮切割法

HTPB 推进剂属于热固性高聚物, 具有结晶态和非结晶态(无定型态)两种聚集态。通常情况下, 它处于非结晶态, 而其结晶态多发生在低温或处于拉伸状态下。液氮沸点为 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, 制冷效果好, 并可防止物料氧化。以液氮为冷却剂, 将推进剂冷冻到玻璃化温度以下时, 其分子链会处于冻结状态, 推进剂会因为脆化而失去弹性, 比较容易粉碎。常用的低温切割方法有第二步液氮喷淋法、深冷法和常温低温组合法等。美国 Sandia 国立实验室对液氮切割法进行了深入研究, 试验了 3 种危险等级不同的推进剂型号, 并在发动机整体装药分离方面取得了较好的结果, 如表 1.2 所示。该装置主要包括液氮供给系统、加压系统、温度控制系统、喷射控制系统和回收系统, 通过降温加压将压力不低于 400 MPa 的液氮, 以不低于 900 m/s 的速度喷射到待处理推进剂表面, 从而完成切割工作, 如图 1.4 所示。

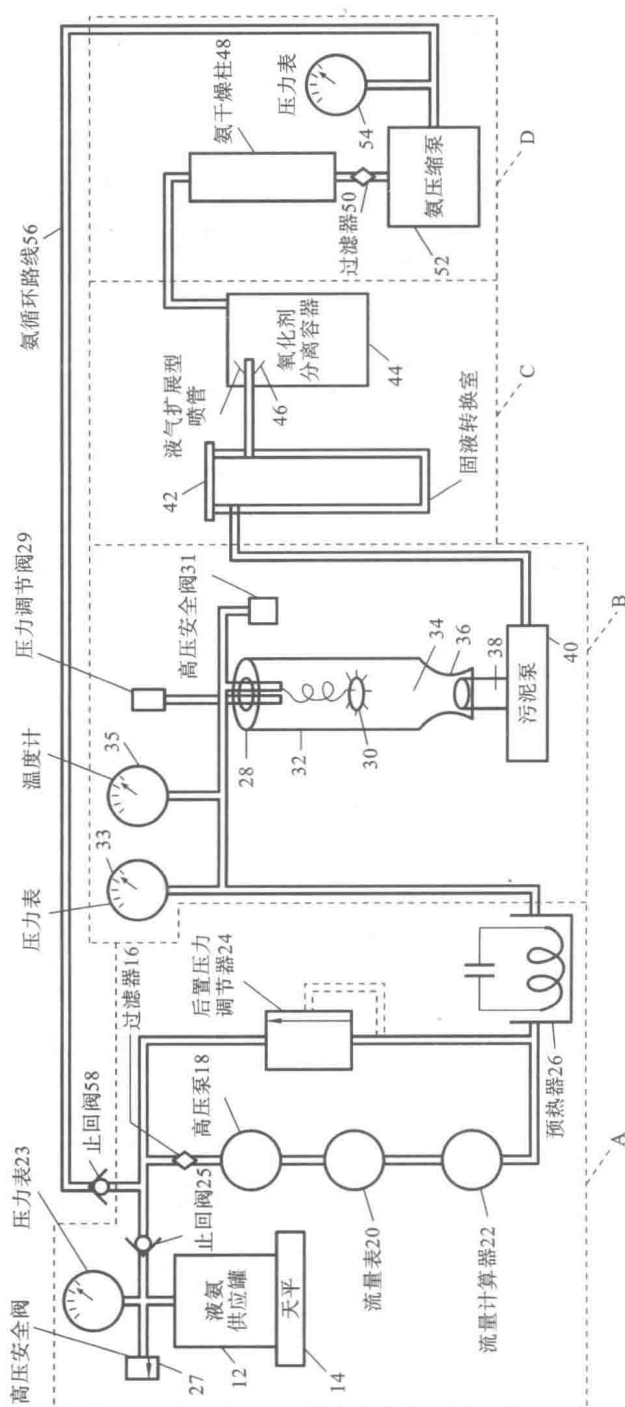


图 1.3 液氨切割装置

表 1.2 液氮切割数据表

| 操作参数 | 推进剂型号 | | |
|------------------------|---------|--------|-----------|
| | M31A1E1 | Benite | NOSIH-AA2 |
| LN ₂ 压力/MPa | 359 | 359 | 365 |
| LN ₂ 压力/°C | -125 | -125 | -122 |
| 最大粒径/mm | 5.0 | 0.5 | 6.1 |
| 最小粒径/mm | 0.008 | 0.013 | 0.02 |
| 切割速率/(m/s) | 0.6 | 0.6 | 0.6 |

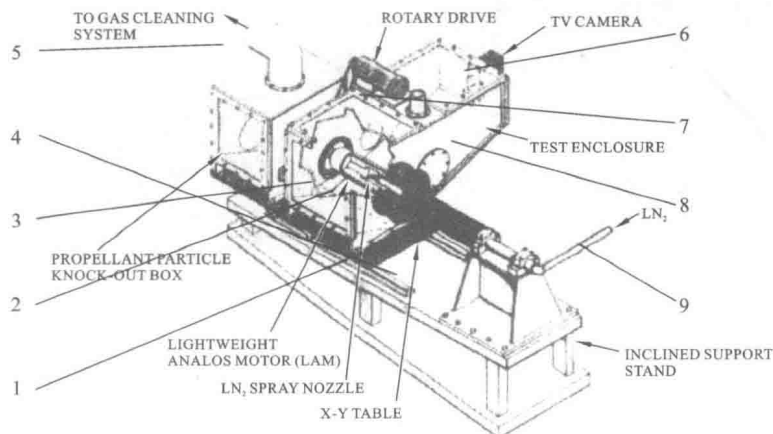


图 1.4 液氮切割装置

- 1—平面磨;2—喷嘴;3—待处理发动机;4—切割室;5—净化装置;
6—监控设备;7—动力源;8—防护罩;9—液氮

液氮切割法是一种新型的分离技术,该技术安全、环保,在低温的条件下操作,推进剂整体呈玻璃态,其韧性降低,易于切割又可避免燃烧与爆炸的危险性,而且没有废液排放不会造成二次污染。系统切割后的粒径范围小于 6 mm,有利于后续处理。但是成本问题成为其一直不能得到推广应用的主要原因。据报道,国外采用液氮喷淋冷冻法处理 1 kg 的推进剂需要 15 kg 液氮,而当前国内液氮的售价约为 30 元/kg。例如,处理 1 枚装药量为 5 吨的发动机,至少需消耗 225 万元的液氮,加之液氮切割设备十分昂贵,要实现该技术的工程化应用还需进一步研究。

3. 高压水切割法

高压水射流技术是 20 世纪 70 年代发展起来的一项新兴技术,利用高压水发生设备产生高压水,再通过喷嘴将压力转变为高能聚集的水射流,从而完成对被附着

物的清除。高压水射流具有无烟、无味、无毒、无火花和产生热量少等优点,而且由于水自身的冷却作用,冲击时切割件的温升很小,特别适合在有防爆要求或易燃易爆的危险场合下作业。因此,在最近二十年内开始逐步应用于废弃火箭发动机的非军事化处理,如图 1.5 所示。

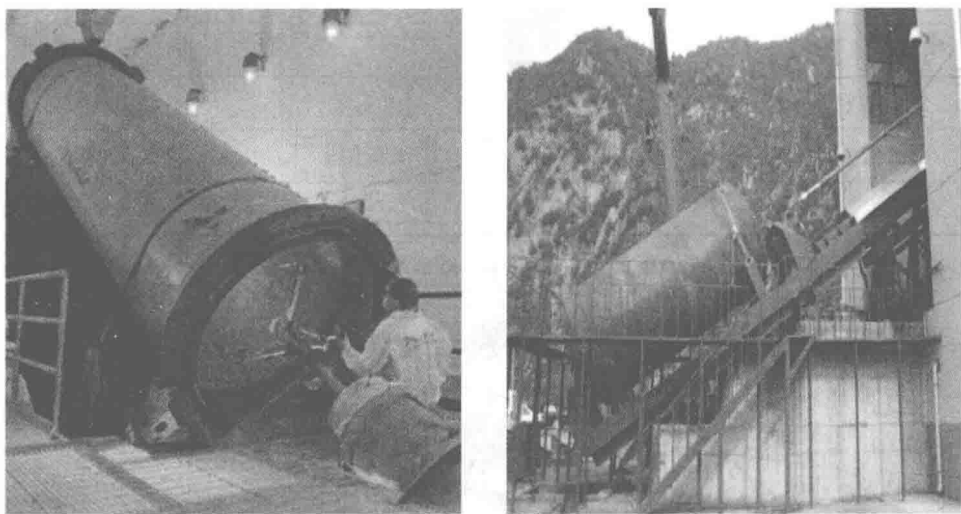


图 1.5 高压水切割装置

美国最早于 1960 年开始利用带磨料的高压水切割系统处理带有引信部件和曳光部件的过期 $\Phi 40$ mm 炮弹,在此基础上德国于 1991 年开始对 $\Phi 600$ mm 的小型固体发动机采用高压水射流进行处理,清理技术销毁已经达到工业化连续生产的水平。阿尔巴尼亚在 1992 年开始利用工作压力为 350 MPa,带磨料的水射流切割苏联遗留下来的导弹和其他弹药的弹体。在同期,捷克应用旋转和非旋转高压混合水射流的技术来拆除 SS-23 导弹的固体火箭发动机,该发动机长为 3 m,直径为 0.9 m,装药总重量为 3 吨,采用 HTPB 推进剂装药。为了顺应 21 世纪军事形势发展的需要,美国国防部于 1996 年制定了联合废除军备技术规划(JDTP),主要研究包括常规武器、战术导弹、火箭发动机和含能材料的非军事化处置,并主导了 1999 年乌克兰的第二轮核武器的销毁工作,利用高压水切割法完成了大量洲际导弹上的固体发动机的非军事化,其中最大直径达到 3 m。国内从“十五”开始,由航天部门提供预研经费支持所属装药厂和研究所开展基础研究,并在该领域取得了一定发展。现阶段以工程化批量销毁小型报废固体导弹发动机为目标,旨在为自身研制单位提供服务。北京理工大学的张庆明教授等人在国家某部委预研项目的支持下开展了高压水射流切割 HTPB 系列推进剂的安全研究,对推进剂中组分与冲击危险性之间的联系做了较为深入的探讨。

不可否认的是,当待处理的固体推进剂和高压水射流满足一定条件时,可能引起燃烧甚至爆炸等事故,从而造成巨大的人身财产损失,这在美国、德国、乌克兰和我国都有过先例,留下了惨痛的教训。其事故原因和点火起爆机理至今尚不明确,但点火临界条件与推进剂组成和水射流参数等众多因素都有联系。因此,为了确保高压水射流“清药”的安全性,有必要对点火机理的内在因素进行相应的研究。

(二) 再利用技术

与发动机分离后废弃 HTPB 推进剂仍属于高能物质,由于具有可燃性和高聚物特性,一度被认为难以回收和再利用,在过去 20 年内,大部分作为废弃物被露天焚烧或殉爆,这也是我国行业内的主要后处理方式。随着科技的发展和环保法规的日益严格,各国对报废含能材料的无害化处理已经形成共识,这种严重污染环境的处理方式正逐渐被淘汰。目前,HTPB 推进剂的后处理技术主要涉及再利用技术,应用较为广泛的有热能处理法和有效组分回收法。

1. 热能处理法

目前研究及使用中的热处理技术主要有控制焚烧法、热解法和制造工业燃料掺和物等,但大部分有效热能利用方法仍停留在实验室阶段,下面对此分别进行介绍。

(1) 控制焚烧法/爆破法。控制焚烧法是指在焚烧设备中对废弃推进剂进行焚烧处理。焚烧设备以旋转型焚化炉和液化床型焚化炉为主,如美国雷德福陆军弹药厂和匹克汀尼兵工厂就分别利用旋转窑焚烧炉和循环流化床焚烧炉来处理报废推进剂。熔盐法亦称熔盐氧化法,是利用熔盐床分解危险或非危险废物的方法。在处理过程中,人们发现某些推进剂的感度较高,在焚烧前必须经过钝感化处理,通常与敏感度低的稀释剂和填充剂相结合以保证安全。与露天焚烧相比,此类焚烧技术具有污染程度低、安全系数高等优点,在国外已经实现工业化处理。但为满足近年来日益提高的空气质量标准,必须投入很高的设备成本才能满足排放要求,从而影响了它的推广使用。

为缩短处理时间,简化处理流程,使用聚能射流销毁带壳固体推进剂的技术在近几年也被提了出来。它属于控制爆破法的一种,此技术仅限于小型发动机的处理,通过设计聚能装药,给出销毁手段,可以大幅度提高销毁废弃推进剂的安全可靠性和效率。利用这一技术,还可以延伸出战斗部和发动机的一体化设计的关键技术,从而提高导弹的毁伤效果。

(2) 热解法。出于环保考虑,各国从 20 世纪 80 年代后期开始发展热解法,即通过热分解将废物转化成能量的一种低温工艺。推进剂被加热到 $164.4\text{ }^{\circ}\text{C}\sim$

438.4 °C时就分解成气态碳氢化合物、氧化氮、二氧化碳和氢气,其固体残渣含少量固定碳和灰分。热解处理的优点是不用碾磨装药制成浆料而可获得最大的热能,因热解产物中气态还原剂一氧化碳和氢气将氧化氮还原成氮气,故对环境无害。

近几年,美俄等国又开始进行推进剂用作工业燃料掺和物以利用其热能的相关研究,主要包括工业锅炉燃油掺和物和工业用煤掺和物等。俄罗斯科学家对HTPB推进剂进行了“推进剂-煤”和“推进剂-泥煤”混合物的燃烧试验,通过试验了解了不同推进剂含量对焚化炉安全及清洁燃烧的影响,研究了这些“混合燃料”的燃烧机理,并测定了该混合物的可燃性和爆炸极限。

2. 有效组分回收法

与热能处理法相比,有效组分回收法具有污染低、可循环利用等优点,倍受研究人员的青睐。HTPB推进剂中的组分很多,主要有黏合剂、氧化剂(AP)、金属添加剂(Al)、固化剂(TDI)、增塑剂和其他添加剂等,如表1.3所示。现阶段的回收以AP与Al为主,这是因为AP的含量占推进剂的60%~70%,Al的含量也达到了15%~20%,二者之和可达80%以上,如果回收方法得当,回收后的产品与成品性质相差无几,可以直接应用于推进剂的生产,因此二者具有较高的回收价值。黏合剂的含量虽然也在10%左右,但其作为AP、Al和其他添加剂的母体,一旦固化便很难被重新利用;而添加剂的含量一般不超过5%,且由于老化的缘故,在贮存过程中含量所剩无几,因此在现阶段的回收意义不大。

表 1.3 某 HTPB 推进剂配方实例

| 黏合剂系统 /(%) | AP/(%) | Al /(%) | 增塑剂 /(%) | 催化剂 /(%) | 键合剂 /(%) | 工艺助剂 /(%) |
|---------------|--------|------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| 8.0 | 69.5 | 18.5 | 3.2~3.4 | 0.5~0.7 | 0.05 | 0.15 |

AP是一种强氧化剂,其有效含氧量高,气体生成量大,在高能炸药和固体推进剂中应用广泛。在老化过程中,AP会缓慢分解导致含量略有降低,但如果回收方法得当,其纯度和粒度完全可以重新应用于推进剂的生产,两种回收装置如图1.6所示。铝粉对推进剂的密度和能量比冲具有积极影响,因此在推进剂装药中的应用极为广泛。其优点是活性较高、堆积密度大、流散性好、便于处理和制药且装药工艺性能良好;缺点是易自基体炸药中离析、分层,容易飞扬和活性易降低。铝粉也有两种主要回收方法。

(1) 水溶解萃取AP法。利用AP溶解于热水的特性,通过过滤与残留物分离,冷却滤液后再经过过滤、沉淀、重结晶进行回收,这种方法称为热水萃取法。采用该方法可以回收25%~30%的氧化剂。萃取的前提条件是推进剂与水的充分混合,虽然AP易溶于水,但HTPB推进剂中的AP晶体都被不溶于水的黏合剂分子