

综 述

废旧含能材料再处理技术研究进展

张力¹, 李文钊¹, 许路铁¹, 王铄²

(1. 军械工程学院, 石家庄 050003; 2. 驻长治地区军事代表室, 山西 长治 046012)

摘要: 详细介绍了废旧含能材料的销毁技术及资源化利用技术, 分析了各种技术的优缺点。相比于销毁技术, 资源化利用技术可以带来更高的经济效益, 但其处理成本较高、所需设备较为昂贵, 很难进行大规模处理。在诸多销毁技术中, 热解破坏法最为理想, 它不仅消除了废弃火炸药的安全隐患, 而且带来巨大的经济效益。

关键词: 含能材料; 销毁技术; 资源化利用技术; 热解破坏法

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.03.0014

中图分类号: TJ089 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)03-0054-05

Research Progress of Waste Energy Material Reprocessing Technologies

ZHANG Li¹, LI Wen-zhao¹, XU Lu-tie¹, WANG Shuo²

(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;

2. Military Representative Office in Changzhi Region, Changzhi 046012, China)

Abstract: Research progress of waste energy material reprocessing technologies was introduced in detail. The advantages and disadvantages of the technologies were analyzed. Comparing with destruction technologies, resource utilization technologies can produce higher economic benefit, but the processing cost is higher, the equipment needed is more expensive and hard to process in large scale. In destruction technologies, pyrogenation is the most ideal, which not only can remove the potential safety hazards, but also can produce huge economic benefit.

Key words: energy material; destruction technology; resource utilization technology; pyrogenation

废弃含能材料主要来源于退役的武器装备、生产产生的废弃物以及武器系统的升级换代。过去主要采用露天燃烧或爆炸的方法进行处理。在环境保护法规的要求下, 传统的处理方法逐渐被废止, 需要由环境污染较少的方法取而代之。

目前, 对于废弃含能材料的再处理技术主要包

括两大类, 一是废弃含能材料的非含能化处理, 二是废弃含能材料的资源化利用技术。非含能化技术是指通过可控的方式使含能材料的内能安全释放出来, 使之转变为稳定的非爆炸性物质, 如熔融盐破坏技术、超临界水氧化、热解破坏法、生物降解法、紫外线氧化处理等各种转化技术。废弃含能材料的资源

收稿日期: 2013-01-24

作者简介: 张力(1970—), 男, 河北石家庄人, 硕士, 副教授, 主要从事弹药检测研究。

化利用,就是充分利用废弃含能材料的潜能,从中获取或使其变为有用的产品。依据是否再次利用废弃火炸药爆炸燃烧的特性,将资源化利用的途径分为两大类:1)利用其本身的燃烧爆炸特性,主要用于锅炉的辅助燃料、制作工业炸药、再生利用与军事等;2)经过物理化学法使其转变为工业原料,例如通过物理方法提取废药中的高价值成分,或通过化学方法使其转变为类似纤维素、甘油、草酸等工业原料^[1]。

1 非含能化技术

1.1 熔融盐破坏技术

熔融盐破坏技术^[2](molten salt destruction process),其原理是使废药在高温熔融盐的包围中发生氧化反应。所谓熔盐就是一种典型的碱或碱土碳酸盐和卤化物,这种盐具有优良的热传导性,是极佳的反应介质,其作用主要体现在两方面,一是催化有机物的氧化;二是中和酸性气体(如氯化氢),并生成稳定的盐(如氯化钠)。

由Greenberg J创立的熔融盐破坏技术^[2]获得了美国国家专利,该法可降低含碳物质燃烧产生的有害气体。通过与熔融盐接触,不论是气态、液态还是固态含碳物质,都能充分被氧化,能有效降低有害气体CO的生成量。此时,熔融盐的作用就像催化剂,可以使材料在低于正常燃烧温度的情况下实现氧化作用,同时大幅降低不燃烧污染物。研究表明,熔融盐可以通过两种方式参与氧化作用:1)盐为中性盐,在氧气存在的条件下与材料接触;2)采用具有化学氧化作用的催化盐,该盐通过吸收环境中的氧能够不断释放出新氧气,以保持氧气的平衡压力,促进氧化作用进程^[3]。

实践证明该法能够安全销毁废弃含能材料,是替代露天烧毁/露天炸毁(OB/OD)的最佳方法之一,只是该方法所需设备昂贵、运行费用较高。

1.2 超临界水氧化法

超临界水氧化技术(Supercritical water oxidation),也称为热水氧化法(hydrothermal oxidation),是在湿式空气氧化法的基础上发展起来的。超临界状态是指当温度和压力超过水的临界点(374 ℃, 22.1

MPa)时,水所呈现的状态。此时,常态下不溶于水的有机物却能溶于超临界状态的水,而溶于水的盐则从超临界状态的水中沉淀出来,而且水的传输性质像气体,在该状态水溶液中的化学反应非常迅速^[4]。

美国 Los Alamos 国家实验室尝试了采用水解法和超临界水氧化联用的方法,处理过期发射药。首先采用水解法将火炸药转变为非爆炸性物质,然后再通过超临界水氧化法将其氧化分解为H₂O, CO₂, N₂等无毒的小分子化合物。结果表明该方法可以有效提高超临界水氧化的处理能力。另外,该实验室还采用超临界CO₂和超临界水联用的方法处理废弃推进剂。CO₂达到临界条件(31 ℃, 107.3 MPa)时会表现出很强的溶解能力,超临界CO₂萃取方法正是利用CO₂这一特性将推进剂中的难溶成分萃取出来,然后再进行超临界水氧化^[5]。

实践证明,该法是一种安全、经济、高效的废药处理方法,能把结构相对复杂的物质转变为结构简单而且无害的物质。尤其是同水解法联用将极大提高废弃火炸药的处理能力,潜力巨大。

1.3 热解破坏法

热解破坏法(pyrolysis destruction),最初用于处理有机废物,其原理是在高温和缺氧的条件下使有机物降解,其产物一般为可燃性气体,可用作燃料使用。

Borls 等^[6]采用该方法研究和处理了复合推进剂。首先浸出复合推进剂中的氧化剂,然后在无氧的条件下加热含有铝粉的粘结剂,将热解出的气体进行收集和浓缩,可用作燃烧油,研究发现该油的性质与柴油非常相似。最后,铝粉全部留在残渣中,性质基本没有变化,可以再次回收利用。

该法是较为理想的处理方法,不仅消除了废弃火炸药的安全隐患,而且还会带来巨大的经济效益,但该方法所需的处理设备价格比较昂贵,运行和维护费用较高。

1.4 生物降解法

利用生物降解技术使废旧火炸药或含有火炸药的沉积物中发生分解反应,有的反应产物甚至可以成为有用的肥料,堆肥过程中产生的热也可被用作加热源。堆肥法是一种受控生物降解废物的技术,它是利用热和耐热菌的共同作用来降解有机物,该

方法所需的基本材料包括耐热菌和含有碳、氮的有机物。火炸药物质大多是含有碳、氮、氢、氧等元素的有机物质,它可以作为微生物营养物而被消耗掉。堆肥过程中先把废物混合搅拌,与空气接触。经过一段时间,废物逐步被驯化的好氧微生物分解和氧化,有机物降解为新物质。该物质进一步降解的速率很小,这时的产物就是稳定的堆肥产物,具有良好的吸水能力和肥力^[7-8]。

Osmon 和 Andrews 对生物降解法处理 TNT 炸药进行了大量的研究,研究结果表明该法能够彻底降解 TNT,无污染物生成,同时也确定了影响降解速率的因素。1974年,Nay 等采用活性污泥降解 TNT 废水,结果发现降解速率缓慢,认为该法不适合降解 TNT。在 1978年,Hoffsomme 研究了 TNT 各种生物降解条件,发现采用活性污泥微生物及附加营养物时的降解效果最好。

实践证明,生物降解法用于处理火炸药具有耗能低、效率高、无污染、操作费用低等优点,还可以回收堆肥过程产生的热,是一种很有发展前景的推进剂废药处理方式。

1.5 紫外线氧化法

紫外线可以激发某些化学反应,并用这类反应破坏有害物质和废物。紫外线氧化法(ultraviolet oxidation),实质是物质的分子在吸收紫外线能量后,成为激活态,进行光化学反应^[12]。

2001年,Dhananjay 等^[9]采用半导体光催化剂和人工紫外线研究了硝基苯的光催化降解作用,确定了催化剂的添加量、pH值和负离子对光催化降解作用的影响,并比较了两种催化剂的催化效果,同时也比较了两种不同波长的紫外线对降解的影响。通过比较硝基苯和苯酚的光催化降解作用,发现硝基苯的降解速率要明显快于苯酚。另外,利用过氧化氢和人工紫外线研究了硝基苯的光化学降解作用,结果发现其效果要次于光催化作用。

2 资源化利用技术

2.1 制备工业炸药

根据美国矿务局资料显示,美国每年消耗的工

业爆炸材料将近 1800 万吨,包括夏威夷在内的 49 个州都在大量使用工业炸药。煤矿业的消耗将近总量的 65%~68%,采石和非金属矿业占到 13%~15%,金属矿业将近 10%。单从使用量来看,将废旧火炸药制作成工业爆破炸药是一种可行的处理方法^[10]。

Clark Ross P 等详细研究了利用废药制备工业炸药的制作工艺。将一定量的废旧火炸药直接与液态工业爆破剂混合,进行爆轰作业,用于开矿和采石,爆炸效果理想。该技术于 1993 年获得美国专利。美国通用技术公司在循环使用大量废弃含能材料方面取得了很多成就。依据推进剂/炸药评估模型,开发了多种废旧火炸药循环使用方法。其中,将两种火箭推进剂在低温条件下进行粉碎,将粉碎的颗粒作为工业炸药成分用于开矿,获得了巨大成功,并已开始进行工业化生产。另外,在常规弹药的生产过程中,大口径海炮经常采用苦味酸铵炸药装药,Machacek 等^[11]将回收的苦味酸铵直接用作工业爆破剂组分,性能测试结果表明该爆破剂性能非常优越,该研究成果于 1999 年获得美国专利。

2.2 锅炉辅助燃料

目前,已开发的废旧火炸药资源化应用技术,主要包括用作开矿或碎石炸药以及提取高价值的工业原料等。一般情况下,这些工艺的副产品可用来当作锅炉燃料,不需要另加处理;这些废弃的含能材料经过钝化后,也可直接用作锅炉燃料,这些燃料被称作含能材料提取燃料^[12]。

20 世纪 90 年代初,美军就开始评估采用推进剂作为燃料的可行性,并进行了试验研究。首先用溶剂溶解推进剂,使其钝感化,然后直接与燃料油混合,供部队工业燃烧炉使用。该研究为今后的相关研究奠定了基础^[13]。1997年,Steven 等^[14]详细研究了多种含能材料的燃烧性能,进一步确定了这些含能材料用作锅炉燃料的可行性。通过控制工艺条件获取含能材料的能量,同时减轻了对环境的污染。工艺中,首先要将含能材料进行预先处理,确保安全,然后将双基药、TNT、硝基胍以及火箭推进剂粘剂(主要由聚丁二烯和铝粉组成)在连续反应器内进行燃烧。由于这些燃料中氮元素的含量较高,并且多数以硝酸根的形式存在,所以燃烧后产生大量

的氮氧化物(NO_x)。研究发现,硝酸根转变成 NO_x 的转化率达80%,说明硝酸根分子组转变成 NO_x 不是按照典型的轨迹形成的,而是直接形成;分段燃烧可明显降低燃烧产物中 NO_x 含量;对于火箭粘结剂,测定了铝粒子的燃烧温度,高于1700℃,增大了 NO_x 生成量,而且熔化的铝粒子能够破坏锅炉设备。把这些废药同传统燃料共同燃烧是一个非常好的选择,可以获得大量有用的能量。

从经济学角度看,自废旧火炸药中回收的化工材料以及能量排放所获得的收益基本上与锅炉填料设备的改造、维护所需的成本相当。如果预处理废弃含能材料所需的成本低于OB/OD所用的成本,那么该方法就有较大的竞争力。另外,在控制污染物排放方面,可以利用锅炉已有的污染物控制设备,降低对环境的危害。

2.3 回收金属成分

为了提高推进剂的燃烧热量,很多固体火箭推进剂都大量使用铝粉(或镁粉)这种高能燃料,研究表明自这些推进剂中回收的铝粉,可以再次用作军事材料。

Robert等采用溶剂溶解推进剂粘结剂的方法回收了固体火箭推进剂中的铝,回收产物中含有少量的氧化剂。溶剂采用甲醇钠溶液,并配有适量的酒精和脂肪族或芳香族溶剂,该溶剂含有水解性化学键^[15]。待溶解充分后,过滤溶液,即可回收大量铝。该方法已于1980年获得美国专利。

另外,Shiu等采用溶剂溶胀-超声波法成功分离和回收了固体推进剂中的金属成分。研究工艺是为首先在混合溶剂中将推进剂粉碎;其次,在氧化剂存在的条件下,利用超声波促进界面上的空穴反应。该方法可以部分降解粘结剂,能够破坏推进剂的网格结构,比较容易分离出金属成分^[16]。

1998年,Borls等不仅自推进剂中提取出了铝粉,还把粘结剂中的碳氢化合物转变成有用的石油产品。首先采用溶剂浸出推进剂中的氧化剂,然后将含有铝粉的粘结剂在无氧环境下进行加热。经热解作用,类似石油组分的衍化物全部变为气体,收集、浓缩该气体可用作燃料油,而且其性质与柴油非常相似。最后铝粉全部被保留在残渣中,可大量的回收^[17]。

2.4 回收高能炸药

美国TPL公司从混合炸药中成功回收了各炸药成分^[18],并已进行工业化生产。整个分离过程大致分3步,首先粉碎废旧炸药;利用各炸药组分在溶剂中的溶解度差异,采用溶剂进行分离;最后采用重结晶的方法,精制分离的产品。

3 结论

1) 综合处理效果、处理能力、污染物排放、所需设备、运行费用和经济效益6方面因素,最具潜力的是生物降解法,其次是热解法,虽然该法运行费用较高,但仍会带来一定的经济效益。

2) 兼顾处理成本和环境保护两个方面,在诸多资源化利用技术中,将废旧火炸药作为锅炉燃料具有突出的优点,该方法具有处理成本低、操作简单等优点。

3) 将废弃含能材料应用于焊接是一项新的资源化利用技术,应用前景十分乐观。

参考文献:

- [1] MITCHELL A R, COBURN M D, SCHMIDT R D, et al. Conversion of Demilitarized Explosives and Propellants to Higher Value Products[J]. NATO Sci Ser, 2000(3):49—57.
- [2] BRUMMOND William A, UPADHYE Ravindra S, PRUNEDA Cesar O. Destruction of Energetic Explosive Waste Materials Using Molten Salt: USP, 5434335[P]. 1995.
- [3] UPADHYE R S, WATKINS B E, PRUNEDA C O. Recent Advances in the Molten Salt Technology for the Destruction of Energetic Materials[R]. Lawrence Livermore National Lab, CA(United States), 1995.
- [4] GREENBERG J. Method of Catalytically Inducing Oxidation of Carbonaceous Materials by the Use of Molten Salts: USP, 3647358[P]. 1970.
- [5] SANCHEZ J A. Supercritical Water on Energetic Materials [D]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1993.
- [6] BUNTE G, EISENREICH N, HIRTH T, et al. Supercritical Process for Disposal of Explosives [J]. Int Annu Conf ICT, 1993(24):1—11.
- [7] BORLS D Nahlovsky, MLCHAEL K Wong. Recovery of Aluminum and Hydrocarbon Values from Composite Energetic Compositions: USP, 2265385[P]. 1998.

- [8] SHARMA A, SUNDARAM S T, ZHANG Y Z, et al. Biodegradation of Nitrate Esters. II. Degradation of Nitrocellulose by a Fungus Isolated from a Double-base Propellant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55 (13):1847—1854.
- [9] DOSANI M A, TAYLOR M L, GRAHAM C A. Disposal of Liquid Propellants[R]. PEI ASSOCIATES CINNCINNATI OH, 1990.
- [10] DHANANJAY S Bhatkhande, SANJAY P Kamble, SUDHIR B Sawant, et al. Photocatalytic and Photochemical Degradation of Nitrobenzene Using Artificial Ultraviolet Light[J]. Chemical Engineering Journal, 2004 (2) : 283—290.
- [11] ATTAWAY H, MACHACEK O. Recycling of Excess and Demilitarized Energetic Materials in Commercial Explosive Applications[J]. AD-A329686, 1997.
- [12] OLDRICH Machacek, ECK Gary R. Development of New High Energy Blasting Products Using Demilitarized Ammonium Picrate:USP, 6214140[P]. 1999.
- [13] BAXTER Larry, HUEY Sid, LIPKIN Joel, et al. Boiler Fuel as a Recycling Option Energetic Materials[R]. Phys Chem Aqueous Syst, 1997.
- [14] FOX E C, LACKEY M E, BARTELL R P, et al. Utilization of Energetic Material as a Supplementary Boiler Fuel[R]. Oak Ridge National Lab., TN (USA) ; Army Toxic and Hazardous Materials Agency, Aberdeen Proving Ground, MD(USA), 1985.
- [15] BUCKLEY S G, SCLIPPA G C, ROSS J R, et al. The Reapplication of Energetic Materials as Boiler Fuels[J]. SAND97-8236, 1997.
- [16] FROSCHE Robert A, SHAW Graham C. Recovery of Aluminum from Composite Propellants: USP, 42229182 [P]. 1980.
- [17] SHIU F J Y, YANG I C Y, YEN T F, et al. A Recovery Process for Spent Polyurethane-based Propellants: Feasibility Studies[C]// ACS Symposium Series. Washington DC: American Chemical Society, 1995: 139—151.
- [18] NAHLOVSKY Boris D, WONG Michael K. Recovery of Aluminum and Hydrocarbon Values from Composite Energetic Compositions: USP, 2265385[P]. 1998.

(上接第53页)



图2 试验后碳纤维复合材料漆膜质量

Fig. 2 The quality of the paint film on carbon fiber composite material after test

影响。

4 结论

某型武器碳纤维复合材料严格按照喷漆环境、表面质量、喷漆工艺及油漆厚度中的参数、指标喷涂有机硅漆,碳纤维复合材料再未发生漆层开裂问

题。这一措施已经推广应用到其它复合材料的喷漆过程中。

参考文献:

- [1] 敖辽辉,南涛. 复合材料及其涂覆层耐候性研究[J]. 涂料涂装与电镀, 2006, 4(4): 24—26.
- [2] QJ 1315—1987, 环氧硝基漆涂装通用工艺[S].
- [3] 齐凯利. 复合材料表面油漆的开裂问题[J]. 航空制造工程, 1996(4): 11—13.
- [4] 叶秀革. 聚氨酯漆施工工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35 (3): 80—81.
- [5] 李方坡,王引真,王伟,等. 复合金属基/陶瓷基涂层的应力分析[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 71—73.
- [6] 张红雨. 环境试验顺序的选择[J]. 装备环境工程, 2008, 5 (2): 87—89.
- [7] 肖文萍,许俊华,朱怡智. 腐蚀环境因子对环氧树脂基复合材料性能影响研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(6): 76—81.
- [8] 栗晓飞,张琦,谢国君,等. 影响碳纤维增强树脂基复合材料性能重要环境因素的研究[J]. 装备环境工程, 2005, 2 (6): 34—40.