

文章编号: 1006-9941(2011)04-0410-05

退役复合固体推进剂中 AP 提取的工艺研究

王 军¹, 蔺向阳¹, 刘爱传², 李 铎², 潘仁明¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京, 210094; 2. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原, 030008)

摘 要: 为了对退役复合固体推进剂中有效成分进行回收利用, 研究了以水作为提取介质提取氧化剂组分高氯酸铵(AP)的工艺条件。探讨了各工艺参数对 AP 提取率的影响规律, 用扫描电子显微镜对提取前后物料的形貌进行表征。结果表明, 提取温度、时间及药片厚度是影响 AP 提取率的主要因素, 搅拌速率对 AP 的提取率基本无影响。适宜的提取工艺条件为: 提取温度为 80 °C, 时间为 6 h, 料液比为 1: 5, 药片厚度为 2 mm, 提取次数为 2 次。采用水作为提取介质提取复合固体推进剂中的 AP, 提取率可达 87% 以上。

关键词: 无机化学; 退役复合固体推进剂; 提取; 高氯酸铵; 工艺; 提取率

中图分类号: TJ55; O658.3

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.013

1 引 言

高氯酸铵(AP)是复合固体推进剂中常用的氧化剂和高能组分, 一般占推进剂质量分数的 65% ~ 71%^[1]。固体推进剂超过储存期, 因老化而变成退役固体推进剂。退役固体推进剂因其固有的燃烧和爆炸特性, 必须得到有效、安全的处理。传统的销毁处理方法主要有公海倾倒法、深土掩埋法、露天焚烧法和爆炸法, 前两种方法由于没有从根本上消除退役固体推进剂的潜在危险性, 在 20 世纪 70 年代被禁止^[2]。传统处理方法操作简单、成本低, 但处理过程危险并且产生大量高浓度污染气体和固体燃烧残渣, 对环境造成严重的危害, 同时没有物尽其用, 浪费了很多有用资源^[3]。因此, 研究如何安全、有效、环保地处理和提取利用退役固体复合推进剂中有效成分是各国非常重视的问题。

国外对退役复合固体推进剂的处理和有效成分的回收利用技术进行了大量研究^[2-3]。复合固体推进剂中可回收的组分有氧化剂、铝粉、粘合剂及其它添加剂。粘合剂的含量虽然在 10% 以上, 但作为高氯酸铵(AP)、Al 等成分的骨架材料, 重新利用难度大、费用高; 而添加剂的含量一般不超过 5%, 回收的意义不大^[4-5]。因此, 从退

役复合固体推进剂回收有效成分主要以 AP 和 Al 为主, 这是由于 AP 含量占推进剂的 65% ~ 71%, Al 含量一般为 15% ~ 20%, 二者之和可达 80% 以上。高氯酸铵(AP)回收方法主要是溶解萃取法, 常用的溶剂有水和液氨。J. Mcintosh^[6]等采用湿式旋转刀型切割机、球磨机等湿式粉碎的设备, 对凝聚态的推进剂进行连续切割, 用水作为溶剂提取高氯酸铵。此法效果显著, 但能耗较高且处理时间较长, 对设备要求高。Graham C. Shaw^[7]等用含有表面活性剂的水作为提取介质回收高氯酸铵, 这种方法所需的能耗仅为文献^[6]的 1/50, 具有一定的实用性, 是早期处理废退役复合推进剂的一种主要方法, 但存在危险性和二次污染等缺点^[8-12]。Williams. Melvin^[13]等用液氨作溶剂回收高氯酸铵, 此法对大量火箭的非军事处理有重要的意义, 但设备复杂, 成本高。从环保和降低成本的角度出发, 用水做溶剂提取 AP 是比较理想的途径, 如何能大量、环保、低成本地从固体推进剂中回收利用有效成分是目前研究的难点和焦点^[14-18]。根据相关的萃取理论, 提取工艺参数对提取效果起关键作用, 因此研究提取过程中各工艺参数对 AP 提取率的影响对于合理回收利用固体推进剂中有效成分具有非常重要的指导意义。

本研究拟探讨以水作为提取介质提取 AP 过程中各工艺参数对 AP 提取率的影响, 用扫描电子显微镜(SEM)对提取后物料的形貌进行表征。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

材料: HTPB 复合固体推进剂, 主体成分含量(质

收稿日期: 2010-10-09; 修回日期: 2011-01-03

基金项目: 国防科技工业基础产品创新计划

作者简介: 王军(1985-), 男, 硕士研究生, 主要从事废旧固体推进剂处理的研究。e-mail: wjhnu@163.com

通讯联系人: 蔺向阳(1969-), 男, 高级工程师, 主要从事含能材料相关技术研究。e-mail: lxysx2004@163.com

量百分数)为:AP 69.67%, Al 15.4%, HTPB 9.0%。

仪器: HH-1 型数显恒温水浴锅, 金坛市城东科辉仪器厂; JJ-1 型大功率电动搅拌器, 常州国华电器有限公司; AHX-安全型烘箱, 南京理工大学机电总厂; JEOLJSM-6380 型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社生产。

2.2 实验过程

2.2.1 样品准备

用专用的切削刀具将复合固体推进剂药柱切成宽为 5 mm, 长为 10 mm 不同的厚度药块备用, 外观如图 1 所示。

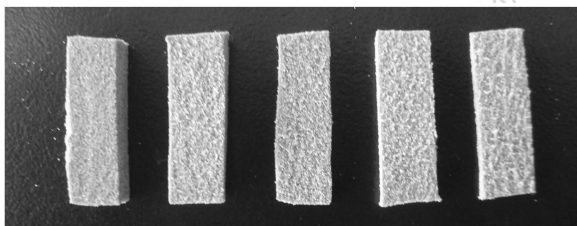


图 1 切削后复合推进剂样品的外观

Fig. 1 Shape of the composite propellant sample after cutting

2.2.2 提取步骤

称取 100 g 预先切制好的药片加入到三口瓶中, 加水, 置于恒温水浴中搅拌提取一定时间, 趁热抽滤, 保存固体滤渣并烘干, 用于 SEM 形貌观测。保存滤液, 蒸发至大量晶体析出, 置于安全烘箱中, 在温度为 60~70 °C 条件下干燥 24 h 以上至恒重, 称量。AP 提取率的计算:

$$\eta = \frac{m}{M \times \omega} \times 100\%$$

式中, η 为 AP 的提取率, m 为提取到 AP 的质量, M 为药片的质量, ω 为 AP 在推进剂中所占的质量分数。固定其他实验条件, 分别改变提取温度、时间、料液比、药片厚度、搅拌速率、提取次数进行对比实验。

3 结果与讨论

3.1 工艺参数对 AP 提取率的影响

3.1.1 提取时间

研究提取时间对 AP 提取率影响的实验条件: 采用预先准备的 2 mm 厚药片, 加水 500 mL, 搅拌速率 250 r·min⁻¹, 水浴温度 80 °C。提取时间从 2 h 到 7 h, 提取时间对 AP 提取率的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 当提取时间从 3 h 增加到 6 h 时, 随着提取时间的增加, AP 的提取率显著提高。当提取时间为 6 h

时, 提取率达到了 85.6%, 此后再延长提取时间, AP 的提取率基本保持稳定, 7 h 时提取率为 86.2%, 随后继续提取, 试样内的 AP 溶出变得缓慢, 可溶物 AP 此时已基本溶出并达到溶解平衡, 24 h 后提取率也只有 87.5%。再延长提取时间对 AP 提取率基本没有影响。考虑到提取效率的问题, 提取时间为 6 h 较适合。复合固体推进剂是一种高分子复合材料, AP 粒子作为填充物分布于粘合剂分子网络中, 通过氢键和极性等作用与界面结合, AP 的提取过程首先是水浸入到粘合剂高分子体系, 然后 AP 晶体被溶解, 最后通过扩散到达水溶液, AP 从固相到液相, 是一个传质过程, 因此料液接触时间长, 作用时间就长, 就能够更加充分地提取。当提取达到一定程度后, 固体中 AP 和水溶液相中 AP 达到溶解平衡, 提取率基本保持不变。

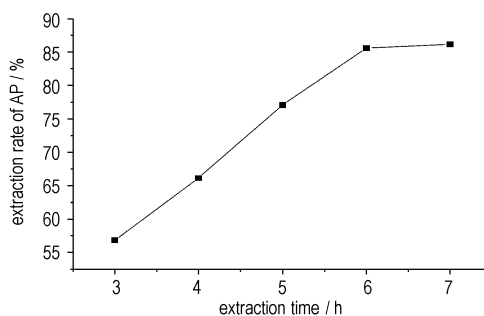


图 2 提取时间对 AP 提取率的影响

Fig. 2 Effect of extraction time on the extraction rate of AP

3.1.2 药片厚度

在搅拌速率为 250 r·min⁻¹, 水浴温度 80 °C, 提取时间为 6 h, 加水 500 mL 的条件下, 采用厚度分别为 1, 2, 3, 4, 5 mm 的试样进行实验, 研究药片厚度对 AP 提取率的影响, 其结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着药片厚度的增加, AP 的提取率不断降低。当药片厚度为 2 mm 时提取率可达 85.6%。当厚度增加为 4 mm 时, 提取率从 85.6% 下降为 63.7%。这说明, 推进剂中 AP 的提取与推进剂和溶剂的接触面积有关, 接触面积越大, 提取越快。这与文献[17]结果基本一致。为了保证 AP 提取率在 85% 以上, 推进剂厚度在 2 mm 较适合。首先, 推进剂厚度不同, 其表面积不同, 厚度越小, 表面积越大, 溶剂和药片的有效接触面积越大, 从而有利于 AP 的溶出。其次, 药片厚度的不同, 水分子渗入到推进剂内部以及 AP 晶体从推进剂溶解到水溶剂所经历的路程就不同, 推进剂越厚, 水分子渗入和 AP 溶出过程所经过路程就会越长, 溶出越困难, 同时 AP 晶体都被不溶于水的粘合剂分子包覆, 推进剂越厚

AP 晶体被粘合剂分子包覆越结实, 从而使得溶出过程更加困难。部分 AP 晶体甚至不能溶出而无法被提取。

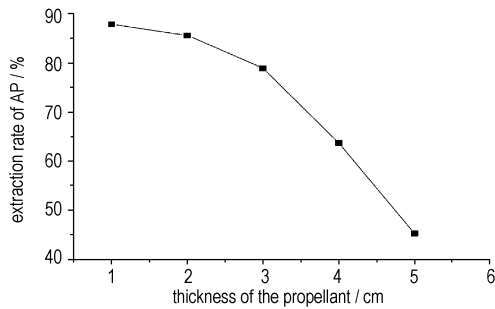


图3 药片厚度对 AP 提取率的影响

Fig. 3 Effect of the propellant thickness on the extraction rate of AP

3.1.3 提取温度

用预先准备好厚为 2 mm 试样在搅拌速率为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 提取时间为 6 h, 加水 500 mL 条件下研究提取温度分别为 50, 60, 70, 80, 90 °C 时对 AP 提取率影响规律, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 升高温度, AP 提取率将显著提高, 温度为 80 °C 时是一个明显的转折点, 80 °C 时 AP 提取率达 85.6%。80 °C 以上再升高温度对 AP 提取率的影响程度不大, 90 °C 时提取率仅为 86.2%。从能量和操作安全的角度考虑, 温度过高浪费能源, 同时不利于操作, 因此提取温度为 80 °C 时较理想。用水作为溶剂提取回收 AP 的一个重要原因就是 AP 在水中的溶解度大, 并随着温度升高, AP 在水中的溶解度显著增加。当温度为 0 °C 时溶解度为 12 g, 当温度为 80 °C 时溶解度达到了 68.9 g。AP 的提取效果和溶解度有直接关系, 同温下, 溶解度越大, 溶剂能溶解 AP 的能力大, 溶液不容易达到溶解平衡状态, AP 越容易被提取出来。同时, 温度升高加剧分子的运动, 使得水分子更容易渗入推进剂内把 AP 提取出来。因此提取温度对 AP 提取率是一个重要的影响因素。

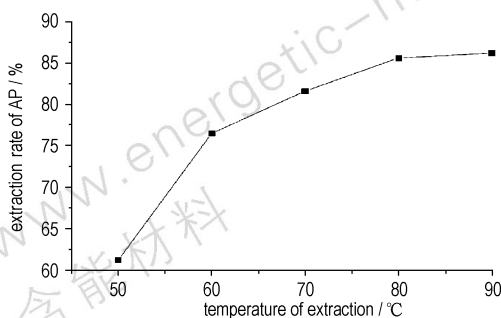


图4 提取温度对 AP 提取率的影响

Fig. 4 Effect of extraction temperature on the extraction rate of AP

3.1.4 搅拌速率

用厚度为 2 mm 的试样, 在水浴温度为 80 °C, 提取时间为 6 h, 加水 500 mL 条件下研究搅拌速率对 AP 提取率的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 搅拌速率对 AP 的提取率基本上没有影响, 无搅拌时提取率为 85.3%, 当搅拌速率增加为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时提取率仅为 86.2%。在实验中为了防止原料(推进剂药片)粘在提取器内壁上, 可根据实验调节一定的搅拌速率即可。搅拌主要是通过机械作用增加药片和溶剂的混合强度, 对于本实验, 影响提取率的关键是水分子侵入到推进剂内部, AP 晶体从固体中溶解到溶剂的过程。增加搅拌强度只是增加了固体药片整体运动的剧烈程度, 对于 AP 晶体从推进剂内部到水相液体的过程影响不大。

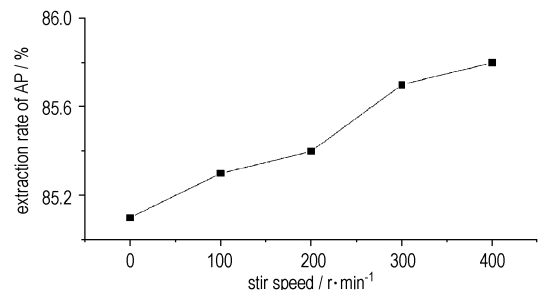


图5 搅拌速率对 AP 提取率的影响

Fig. 5 Effect of stirring speed on the extraction rate of AP

3.1.5 料液比

用厚度为 2 mm 试样在水浴温度 80 °C, 提取时间为 6 h, 搅拌速率为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下研究料液比对 AP 提取率的影响, 其结果如图 6 所示。由图 6 可见: 随着提取溶剂(水)量的增加, AP 提取率有所提高。当料液比为 1/6 (1 g 原料加溶剂 6 mL) 时, 提取率为 86.3%, 料液比为 1/3 时, 提取率为 80.67%。实验过程中可根据所用溶剂综合考虑选取提取料液比。本实验选用水做溶剂, 便宜、易得, 根据实验选用料液比为 1/5 进行提取。但不是溶剂的量越多越有利, 溶剂量过多不利于后处理, 同时提取过程需要加热, 溶剂量大, 耗能大。温度相同情况下, 溶剂量越多, 溶解 AP 量越大。料液比过小, 固体推进剂试样不能被充分浸润, AP 无法溶解, 同时, 溶剂量不足, 容易达到溶解平衡, 不能将 AP 晶体完全溶解在水中, 使得提取不够完全。根据传质原理, 两相浓度差即传质动力越大, 传质越快, 增加溶剂的量, 减小了溶液中 AP 的浓度, 从而增加了固液两相的浓度差, 更有利于 AP 的溶出。

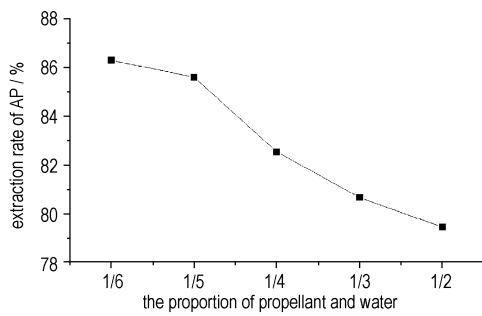


图 6 料液比对 AP 提取率的影响

Fig. 6 Effect of the proportion on the extraction rate of AP

3.1.6 提取次数

用预先准备好的 2 mm 厚的试样在搅拌速率为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 水浴温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 提取时间为 6 h, 加水 500 mL 条件下研究提取次数对 AP 提取率的影响。其结果如图 7 所示。由图 7 可见, 提取次数对 AP 的提取率有明显的影 响。多次提取能有效地增加 AP 的提取率, 提取一次提取率只有 85.6%, 当提取四次后提取率达 87.67%。这主要是因为随着提取次数增加, 溶剂的原料接触程度增强, 从而使得提取更有效, 因此增加提取次数是增加提取率的一个方法, 但其缺点是提取次数越多工作量显著增加。因此综合考虑提取次数对 AP 提取率的影响程度和实验工作量, 提取 2 次较适合。提取次数的增加, 一方面增加了溶剂和推进剂的有效接触, 同时能及时把溶解在溶剂中的 AP 和原料分离, 补加纯溶剂, 有效地增加了推进剂药片内部和溶剂之间 AP 之间的浓度差, 使 AP 更容易溶解在溶剂中。

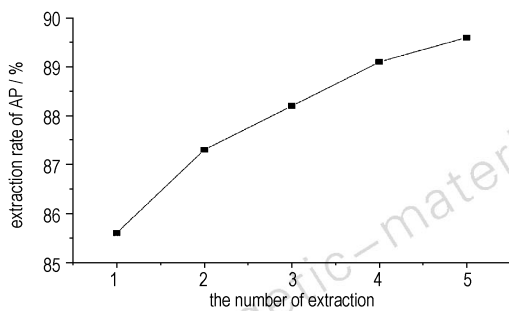


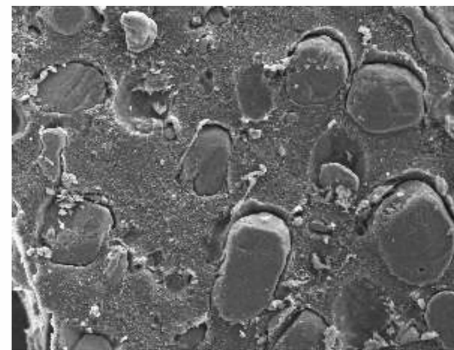
图 7 提取次数对 AP 提取率的影响

Fig. 7 Effect of the extraction number on the extraction rate of AP

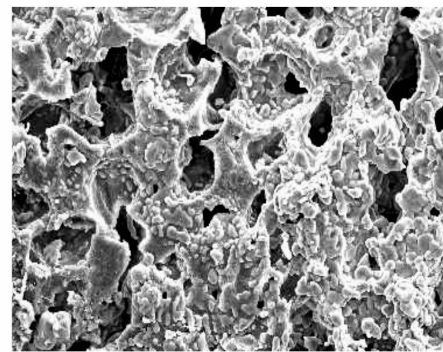
3.2 提取 AP 前后样品的结构表征

样品提取前后扫描电镜如图 8 所示(放大 50 倍)。从图 8 可以看出, 复合固体推进剂原样中(见图 8a)有几个颗粒有明显凹凸不平外, 其他固体颗粒表面都比较平整、光滑, 固体小颗粒均嵌入在粘合剂中, 可以认为,

粘合剂在推进剂体系中的含量较少, 就像绷带一样把固体颗粒粘结在一起, 切割时粘合剂受力伸长, 小固体颗粒很容易从中脱离出来, 根据对复合推进剂颗粒粒度级配及微观形貌的研究, 原样中明显凹凸不平的固体颗粒是 AP 大颗粒脱落或小颗粒粘附在推进剂样品表面所致^[18-19]。提取 AP 后固体表面比较粗糙, 出现大量的小孔, AP 可能的溶出过程为: 复合固体推进剂试样的微观结构比较致密, 水分子以渗透的方式逐渐进入到试样内部, AP 先溶于水然后从高分子中溶出, 形成可见的小孔。推进剂中粘合剂是高分子弹性体, 固化成三维网络结构, AP 填充网络中, AP 提取后, 剩余的主要是弹性粘合剂, 与提取 AP 前相比, 变得疏松。在提取过程中由于助剂的溶解或水解, 还可以观察到推进剂样品有变黄的现象, 提取条件不同, 助剂的溶解或水解的程度也有所不同, 使得推进剂样品变黄程度不同。



a. original HTPB propellant



b. HTPB propellant after extracting AP

图 8 HTPB 推进剂原样和提取 AP 后的 SEM 图

Fig. 8 SEM photographs of the original HTPB and HTPB propellant after extracting AP

4 结 论

(1) 用水作溶剂能安全、有效地从复合固体推进剂中提取 AP, 达到有效处理并回收利用固体推进剂中有效成分 AP 的目的。

(2) 提取温度、时间及药片的厚度是影响 AP 提取率的主要因素, 提取次数和溶剂的量对 AP 提取率的影响相对较弱, 搅拌速率对 AP 提取率无影响。

(3) 采用水作为介质提取复合固体推进剂中的 AP, 适宜的提取工艺条件为: 温度为 80 °C, 时间为 6 h, 料液比为 1: 5, 提取次数为 2 次, 药片厚度为 2 mm。AP 的提取率可达 87% 以上。

参考文献:

- [1] 韩启龙, 王焯军, 蒋大勇. 报废固体推进剂处理技术研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, (7): 13-15.
HAN Qi-long, WANG Xuan-jun, JIANG Da-yong. Research progress in treatment technology of obsolete solid propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2008, (7): 13-15.
- [2] 顾建良. 废弃含能材料的资源化利用[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2004, 52(2): 180-184.
GU Jian-lian. Recycle of obsolete energetic materials as resource[J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)*, 2004, 52(2): 180-184.
- [3] 蒋大勇, 王焯军. 报废丁羟推进剂的再利用研究进展[J]. 火工品, 2008, 4(6): 45-47.
JIANG Da-yong, WANG Xuan-jun, LI Bing. The research on recycle of the HTPB propellant scrap[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2008, 4(6): 45-47.
- [4] Hurley Eldon K. Process for disposal of waste propellants and explosive; US, 5516971[P]. 1994-04-14.
- [5] Melvin William S. Method to extract and recover nitramine oxidizers from solid propellants using liquid ammonia; US, 5284995[P]. 1994.
- [6] McIntosh Meldon J. Hydraulic waste propellant macerator and method of use; US, 4662893[P]. 1987-4-5.
- [7] Shaw Graham C, Frosch Robert A, McIntosh Meldon J. Process for the leaching of AP from propellant; US 4198209[P]. 1978-09-29.
- [8] Duijm N J. Hazard analysis of technologies for disposing explosive waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 90(2): 123-135.
- [9] Nahlosky Boris D, Gilligan Brian T, Michalik Edward S. Desensitization of waste rocket propellants; US, 5211777[P]. 1993.
- [10] Melvin William S. Extraction and recovery of plasticizers from solid propellants and munitions; US, 4909868[P]. 1990.
- [11] Frosch Robert A, Shaw Graham C. Recovery of aluminum from composite propellants; US, 42229182[P]. 1980-10-21.
- [12] Yosim Samuel J, Hills Woodland, Grantham LeRoy F. Non-polluting disposal of explosive and propellants; US, 3778320[P]. 1973.
- [13] William S. Melvin, James F. Graham. Method to demilitarize extract and recover ammonium perchlorate from composite propellants using liquid ammonia; US, 4854982[P]. 1978-01-31.
- [14] 刘勇, 王罗新, 虞新林, 等. 利用选择性溶解法研究 NEPE 推进剂的微观结构[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 53-57.
LIU Yong, WANG Luo-xin, TUO Xin-lin, et al. Study on microstructure of NEPE propellants using difference of solubility[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(5): 53-57.
- [15] 庞维强, 樊学忠. 复合固体推进剂的溶解特性研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(4): 80-83.
PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong. Study on microstructure of HTPB/ AP/ Al propellants using different solubility[J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(4): 80-83.
- [16] 张丽华, 王泽山. 过期火炸药的利用与处理研究[J]. 火炸药学报, 1998, 1: 47-50.
ZHANG Li-hua, WANG Ze-shan. The state of approach to disposal and utilization of obsolete explosives and propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 1: 47-51.
- [17] 王泽山, 张丽华, 曹欣茂. 废弃火炸药的利用与再处理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [18] 张勇, 张爱英, 冯增国. 含氧杂环丁烷基叠氮粘合剂回收固体推进剂研究进展[J]. 固体火箭技术, 2002, 9(25): 31-34.
ZHANG Yong, ZHANG Ai-ying, FENG Zeng-guo. Progress in recyclable solid propellant containing oxetane-based azide binder[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(3): 31-34.

Extraction Technology of AP from Expired Composite Solid Propellants

WANG Jun¹, LIN Xiang-yang¹, LIU Ai-zhuan², LI Duo², PAN Ren-ming¹

(1. Nanjing university of science and technology school of chemical engineering, Nanjing 210094, China;

2. Shanxi BeiFang Xingan Chemistry Industry Co., Ltd., Taiyuan, 030008, China)

Abstract: In order to reuse ingredients from expired solid propellants, the extraction technology of ammonium perchlorate (AP) from composite solid propellant was studied by using water as solvent, and its effects were discussed. The propellants before and after extracting AP were comparatively observed by Scanning Electron Microscope. Results show that extraction time, extraction temperature and thickness of specimen greatly affect the AP extraction, while stirring speed has little effect. The optimum extraction conditions are: extraction time is 6 h, extraction temperature is 80 °C, ratio of raw materials to solution is 1: 5, thickness of specimen is 2 mm and extraction frequency is 2 times, the AP extraction rate is 87%.

Key words: inorganic chemistry; expired composite solid propellant; extraction; ammonium perchlorate; technology; recovery

CLC number: TJ55; O658.3

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.013