

文章编号: 1006-9941(2010)02-0184-04

废弃丁羟推进剂(HTPB)粉碎方式研究

蒋大勇¹, 王焯军¹, 白云², 韩启龙¹

(1. 第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025; 2. 武警西安指挥学院, 陕西 西安 710038)

摘要: 针对废弃丁羟推进剂(HTPB)韧性强和感度高的特性,在保证试验过程安全的前提下,分别研究了湿式笼式粉碎法、干式旋风切割法和远程控制切割法这三种方式粉碎废弃 HTPB。结果表明:以粉碎比(即进料直径与出料直径之比)和 AP、Al 的损失率为评价标准,干式旋风切割法粉碎后的物料直径最小约为 1 mm,有效成分损失率低于 1.4%,由其制备的工业炸药可被 8# 雷管引爆,验证了该方式粉碎 HTPB 较为理想。

关键词: 军事化学与烟火技术; 废弃 HTPB; 粉碎方式; 起爆试验

中图分类号: TJ55; TJ530.4

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.013

1 引言

随着武器装备的更替以及老化因素的影响,对于部分应用丁羟推进剂(以下简称 HTPB)的退役弹箭总体的有效处理迫在眉睫。HTPB 属于高能材料,能量特性满足常规工业炸药的基本要求。为此,近年来国外军事强国对废弃推进剂制备工业炸药及其他含能材料开展了深入的研究^[1]。现阶段废弃 HTPB 制备工业炸药过程主要分为三个步骤:第一步通过高压水射流将推进剂与发动机共同组成的导弹动力系统分离。第二步将分离后的 HTPB 碎块粉碎至较小的直径。第三步添加其他含能组分进行混合、压制等工作。其中,安全、有效的粉碎方式是 HTPB 制备工业炸药的关键技术。

由于工业炸药要求组分的直径应分布均匀且至少在毫米级,以保证混合的均匀性,从而达到稳定爆轰的目的。因此,根据高压水切割后的制品规格,HTPB 最常用到的粉碎方式是中碎(原粒大小/10~100 mm,制品大小/5~10 mm)与细碎(原粒大小/5~10 mm,制品大小/0.5~5 mm)^[2],这样粉碎后的直径才尽可能小。而 HTPB 中主要的含能组分高氯酸铵(AP)和铝粉(Al),在粉碎过程中不可避免会造成较大损失,损失程度与粉碎方式同样存在一定关系。现阶段通常采用机械方法,如压碎、磨碎、折碎、劈碎、冲击破碎等

克服 HTPB 内部的凝聚力,由于 HTPB 同时具备韧性强和感度高的特性,因此粉碎的关键在于既要给予足够的能量,又要避免燃烧和爆炸。本文针对 HTPB 的特性和特定的再利用途径,对废弃 HTPB 的粉碎方式进行了探讨。

2 试验部分

2.1 试验材料

采用 20 mm × 20 mm × 20 mm 的 HTPB 方胚用来模拟高压水分离后的碎块,有效成分 AP、Al 含量分别为 63.1% 和 14.2%,根据《QJ 914.2-1985 复合固体推进剂成分分析方法》对粉碎后的 Al、AP 含量进行再测定。

2.2 粉碎试验

国内研究人员认为:HTPB 的机械感度主要由 AP 和催化剂所决定^[3],粉碎时受热和冲击作用,对 AP 的扭曲和剪切过于猛烈,易产生热点或活性中心,使得常规粉碎存在燃烧,甚至爆炸的可能性。现阶段有湿式和干式两种粉碎方法可以解决安全问题,通过计算可知,采用 HTPB 与冷却剂之比为 1:5 条件下的湿式粉碎或转速 ≤ 3000 r · min⁻¹、工作时间 ≤ 1 min 条件下的干式粉碎,均能保证粉碎机械对 HTPB 的冲击小于临界冲击能^[4],从而避免危险的发生。因此,本文分别测试湿式笼式粉碎法、干式旋风切割法和远程控制切割法的粉碎效果(编号分别为 I、II、III),在满足安全的前提下选择最佳的粉碎方式。

I 湿式笼式粉碎法。南京理工大学的顾建良等

收稿日期: 2009-06-02; 修回日期: 2009-09-23

作者简介: 蒋大勇(1981-), 博士, 主要从事固体推进剂再利用研究。
e-mail: wanghe717@163.com

人^[5-6]对废旧发射药的粉碎进行了细致研究,提出了湿法粉碎技术,并采用相应的笼式粉碎机粉碎双基药取得了成功。依据 HTPB 与双基药同为含能材料的特点,采用笼式粉碎机对其进行粉碎研究。笼式粉碎机的转速为 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,粉碎比可达 30~40。物料进入粉碎机后,在离心力和重力作用下向外圈运动的过程中,依次被高速回转的各圈钢杆击打和破碎,整个过程以水为冷却剂,保证粉碎的安全性,其原理如图 1 所示。

II 干式旋风切削法。由于 HTPB 具有类似橡胶的性质^[7],合适转速的橡胶粉碎设备原则上也可对其进行粉碎。为了解决物料遇水结团和流失的问题,本研究选用常用橡胶粉碎机械-旋风切削机进行试验。物料由料斗经螺旋输送进入粉碎室,被高速旋转的刀片剪切粉碎,通过负压风运的方法把物料运入旋风分离器。对磨盘采取风冷的方法解决整体的散热问题,粉碎过程不需冷却剂,便可保证试验的安全性。其原理如图 2 所示。

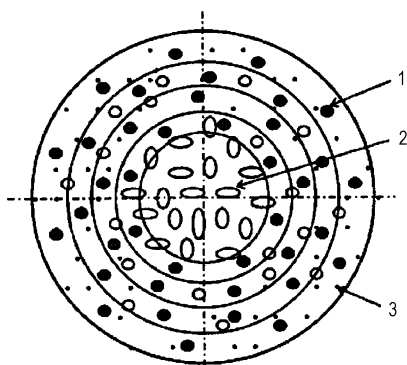


图 1 笼式粉碎机作用原理图

1—钢杆, 2—药块, 3—药粒

Fig. 1 Sketch of cage wet grinder

1—steel pole, 2—shaped block, 3—powder grains

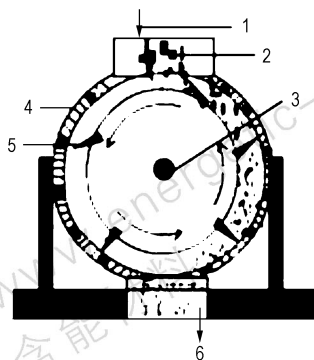


图 2 旋风切削机作用原理图

1—进料口, 2—药粒, 3—转子, 4—滤网, 5—切刀, 6—出料口

Fig. 2 Sketch of dry cyclone

1—inlet, 2—powder grains, 3—rotor, 4—strain net,

5—cutter, 6—discharge hole

III 远程控制切割法。由于 HTPB 的危险性较高,最有效的安全措施就是尽量减少过程中操作者直接与之接触的机会。采用远程控制和隔离操作的总体思想,通过设计工业电视和远程监控 HTPB 的粉碎过程可以达到这一要求^[8-9],设备总体布局如图 3 所示。该操作过程在可以远距离监视与控制的防爆间内进行,粉碎方式为干切割。将物料放入经过改造的切割数控车床内,调整好切削尺寸及方位,分别将其切成片→条→粒,粉碎过程应注意进刀的速度不能过快,以防止意外发生。

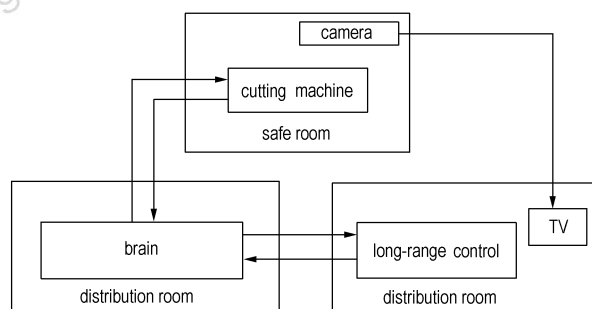


图 3 远程控制切割机布局图

Fig. 3 Sketch of long-range control cutting machine

2.3 起爆试验

粉碎后的 HTPB 能否作为工业炸药的主要组分,目前,通常用 8# 雷管来评定其炸药的起爆感度。以直径 45 mm 木质圆筒为模具,用牛皮纸卷制高度约为 30 cm 的纸筒作为装药筒,封一端为筒底并用胶水粘牢。将粉碎后的 HTPB 混合均匀的药装入药筒内,用木棒轻轻压紧,药柱高度约为装药筒直径的 3 倍。将雷管插入药柱或起爆药圈内并用胶布固定于药筒内,药筒顶部封紧,留与起爆电缆线相连,对三种方式粉碎后的物料分别进行起爆试验,如果 8# 雷管未能起爆,则加入少量钝感黑索今提高其起爆感度。

3 结果与分析

以粉碎比和组分含量的损失率为标准,衡量三种粉碎方式的效果,结果见表 1。以 8# 雷管的起爆试验衡量粉碎后的 HTPB 是否符合制备工业炸药的基本要求,结果见表 2。

由表 1 可知,方法 I 虽然能有效地粉碎双基药,但对于 HTPB 却不是一种合适的粉碎方法。首先,HTPB 的结构与双基药有较大区别:其作为弹性体受到挤压时不易断裂,延长粉碎时间虽然能改善这一状况,但粉

碎后物料会遇水粘结成团,呈棉絮状(如图4所示),以致无法从机器中分离,这一情况目前未得到合理解释。其次,断裂面的AP和Al暴露在冷却水中,易被水溶解或冲刷。随着物料直径的减小,比表面积增大,AP和Al脱离粘合剂的情况会越发严重。经测定,粉碎后二者损失量高达66.1%和65.5%,这使得的物料已不具备再利用条件。因此,方法I不能用来粉碎HTPB。方法II粉碎后的物料直径最小,约为1mm。但受粉碎时间限制,物料直径的大小分布不十分均匀(如图5所示)。粉碎后Al含量几乎不变,AP含量下降26%,损失的AP可通过过筛的方法与物料分离并进行回收,因此组分的损失量可以忽略不计。方法III最为安全可靠,粉碎后的物料呈3mm正方体颗粒,大小均匀且同样避免了组分的损失,如图6所示。但操作时间较长,成本较高。

表1 粉碎方式的实验结果

Table 1 Results of crushing means tests

smashing methods	diameter ratio	loss rate/%	
		AP	Al
I	-	66.1	65.5
II	20	42.0	4.2
III	6-7	1.4	1.4

Note: I, II, III is cage wet grinder, dry cyclone and long-range control cutting machine, respectively.

表2 爆轰试验测试结果

Table 2 Results of the detonation tests

ignition condition	8# detonators	8# detonators and booster
I	failed	failed
II	success	success
III	failed	success

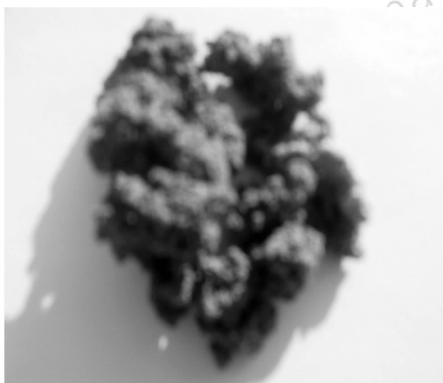


图4 物料经笼式粉碎机粉碎后遇水结团呈棉絮状
Fig. 4 The material bird nest and assume to be cotton wool form when meeting the water after smashed by cage wet grinder



图5 物料经旋风切割机粉碎后直径约为1mm,底部与AP颗粒分层

Fig. 5 The diameter of material is about 1 mm after smashed by dry cyclone, which separates with AP at the bottom



图6 物料经远程控制切割机粉碎后成为大小均匀的3mm x 3mm x 3mm正方体

Fig. 6 The material becomes the square about 3 mm x 3 mm x 3 mm after long-range control cutting machine

由表2可知,在后续的起爆试验中,方法I粉碎物料所制备的炸药未能成功引爆,其原因在于内部的含能组分在粉碎过程中已损失殆尽,而单独的粘合剂不能被起爆,这也印证了之前的推断。方法II物料的最小直径,组分损失很小,因此发生稳定爆轰的几率很高,但装药时由于颗粒分布不均,仍存在爆熄的可能性。方法III的结果为半爆或爆熄,后加入传爆药后,爆轰情况有所改善。经分析认为,该方式粉碎后的物料直径偏大,导致爆轰波无法正常传播,如果制备为工业炸药仍需进一步粉碎。因此限制了它的应用领域。

4 结论

(1) 采用湿式粉碎虽然过程安全,但HTPB遇水结团的问题始终得不到解决,因此该粉碎方法对HTPB并不适用。

(2) 远程控制切割法最为安全可靠,但是限于工

艺条件,粉碎后的物料直径偏大,制备的工业炸药无法被8[#]雷管引爆,仍然需要进一步粉碎。

(3) 在适合的转速和工作时间内,旋风切削机可以满足对安全性的要求,粉碎后物料的直径为1 mm,满足常用工业炸药的起爆感度要求。鉴于旋风切削机的粉碎时间和最大转速受到较大限制,在下一阶段工作中可采用液氮冷冻的方法,先将物料冷冻到-20~-30℃,这样既大大降低了危险性,又使物料处于玻璃态便于粉碎^[10],这也是今后HTPB实现工业化粉碎的发展方向。

参考文献:

- [1] 王泽山,张丽华,曹欣茂. 废弃火炸药的处理与再利用[M]. 北京:国防工业出版社,1999:23.
- [2] 陆明. 工业炸药生产中的粉碎理论及其技术[J]. 爆破器材,2005,34(5):8-11.
LU Ming. Study on the theory and technology of crushing in the production of industrial explosive[J]. *Explosive Materials*,2005,34(5):8-11.
- [3] 张淑君,许力莱,汪亮,等. 报废固体推进剂的降感技术[J]. 火炸药学报,2005,28(4):52-54.
ZHANG Shu-jun, XU Li-lai, WANG Liang, et al. Depressing sensitivity technique of the waste composite solid propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2005,28(4):52-54.
- [4] 于川,池家春,门举先,等. 固体火箭推进剂起爆技术[J]. 爆炸与冲击,2004,24(6):499-502.
YU Chuan, CHI Jia-chun, MEN Ju-xia, et al. An experimental research on initiating technique of solid rocket propellant[J]. *Explosion and Shock Waves*,2004,24(6):499-502.
- [5] 顾建良. 含废旧发射药浆状炸药的工业化制造研究[D]. 南京:南京理工大学博士论文,1998.
GU Jian-liang. Study of civil explosives made from obsolete propellants[D]. Nanjing: Nanjing University,1998.
- [6] 蔡晟. 废弃火炸药制造小粒药和工业特种炸药的研究[D]. 南京:南京理工大学博士论文,2003.
CAI Sheng. Study on preparation of small size spheric propellants and special industrial explosives from obsolete explosives and propellants[D]. Nanjing: Nanjing University,2003.
- [7] 张景春. 固体推进剂化学及工艺学[M]. 长沙:国防科技大学出版社,1987:235.
- [8] 胡晓春,乔小晶. 炸药细化新方法的研究进展[J]. 含能材料,2004,12(增刊):28.
HU Xiao-chun, QIAO Xiao-jing. Progress in preparation of ultra fine energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2004,12(Supplement):28.
- [9] 陈道君,姜联成,范玉德. 含能材料机械加工安全控制技术[J]. 含能材料,2005(增刊):629-632.
CHEN Dao-jun, JIANG Lian-cheng, FAN Yu-de. Safety control techniques for machining energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2005(Supplement):629-632.
- [10] 杨艳利,华贵,徐文东. 低温粉碎橡胶技术在我国的发展前景[J]. 化工进展,2006,25(6):663-666.
YANG Yan-li, HUA Ze, XU Wen-dong. Prospect of cryogenic comminution of rubber in China[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*,2006,25(6):663-666.

Mechanical Comminution of Discarded HTPB Propellant

JIANG Da-yong¹, WANG Xuan-jun¹, BAI Yun², HAN Qi-long¹

(1. Xi'an Research Institute of Technology, Xi'an 710025, China; 2. Xi'an Commanding College of CAPE, Xi'an 710038, China)

Abstract: Three cutting machines were selected to study the comminution of HTPB, including cage wet grinder, dry cyclone and long-range control cutting machine. Using diameter ratio and loss rate of AP and Al as standards, dry cyclone is comparatively smashed method at present. The diameter of smashed materials was about 1 mm, 8[#] detonator could be ignited by the commercial explosive prepared with the materials.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; discarded HTPB propellant; effectively smash; initiation test

CLC number: TJ55; TJ530.4

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.013