

doi: 10.7690/bgdh.2015.04.023

国内外废旧火炸药绿色处理技术进展

田 轩，王晓峰，黄亚峰，冯晓军，赵东奎

(西安近代化学研究所混合炸药研究部，西安 710065)

摘要：针对我国在废旧火炸药绿色处理方面发展较慢等问题，对国内外废旧火炸药绿色处理技术的进展进行研究。在借鉴国外发达国家成熟经验和先进技术的基础上，重点介绍国内外在废旧火炸药处理技术上的管理和技术现状，指出国内存在的差距，并就国内现状提出几点建议。该研究可为我国废旧火炸药绿色处理提供参考。

关键词：炸药；绿色处理；回收再利用

中图分类号：TJ410.8 文献标志码：A

Technology Progress on Green-disposed of Wasted Explosive at Home and Abroad

Tian Xuan, Wang Xiaofeng, Huang Yafeng, Feng Xiaojun, Zhao Dongkui

(Research Department of Explosive Mixture, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In view of the slow development in the green waste processing for explosives, the green waste processing technology development at home and abroad was researched. Based on mature experience and advanced technology of foreign advanced countries, focus on introducing the situation of management and processing technology at home and abroad, the gap between domestic and foreign country was pointed out and some suggestions on the domestic status was proposed. This study can provide reference for domestic explosives green waste processing.

Keywords: explosives; green-disposed; recycle and reutilize

0 引言

火炸药是各类武器系统必不可少的毁伤能源，是世界各国的重要战略物资。然而，火炸药工业是国防领域最严重的污染源之一，给环境造成了巨大压力。随着各国对环保要求的日益严格，火炸药科研生产中的环保问题显得尤为突出，能耗高、污染大、环境事故频发已成为行业常态，这些都制约着行业的健康发展。近年来，以健康、节能、环保为核心的“绿色”制造理念日益受到重视，各国均出台了强制减排标准。

废旧火炸药主要来自退役弹药或推进系统，是一种危害极大的污染源，不仅具有危险性，而且会对环境造成污染。传统的处理方法有深海倾倒法、深土掩埋法和露天焚毁法，这些方法并不能消除炸药潜在危险性，还会对环境再次造成污染。美国等西方技术大国正大力发展废旧火炸药处理与回收再利用技术，其中美军并已将该项技术列为未来武器弹药三大发展趋势之一，目前在部分领域已取得重大技术突破。笔者在借鉴国外发达国家，尤其是美国在这方面的管理经验和技术成果的基础上，重点介绍了国内外在废旧火炸药处理技术上的管理和技术发展现状，并就国内现状提出几点建议。

1 国外废旧火炸药处理技术

1.1 主要来源

随着军事作战理念的不断变化和高新军事技术的不断应用，各国对常规弹药的需求量逐年下降，但对弹药的品质要求不断提升。尽管如此，各国在武器研制生产中仍然形成了需要进行处理大量报废的固体推进剂、火炸药等含能材料及许多按计划退役的常规导弹。

1.2 技术现状

国外近年来一直致力于废旧火炸药的安全、绿色处理技术研究。而无污染的销毁技术具有经济性，更符合绿色环保的理念。国外通常的做法是：1) 在新型火炸药设计时就考虑其“可回收，可利用，可再循环”特性，并将其作为新型火炸药的设计目标；2) 积极开发各种回收再利用技术。目前国外已开发的火炸药回收再利用技术主要有以某些高价值成分(如 HMX)为中心的回收技术、以回收热能为中心的回收技术以及以产品性能和功能转化为中心的回收技术(如重新加工再造转为民用火炸药产品的技术、通过化学反应转化为化工原料的技术、火药转为炸药和向性能较低产品转化的技术等)。

收稿日期：2014-11-30；修回日期：2014-12-30

基金项目：所内工艺基础项目

作者简介：田 轩(1987—)，男，山东人，硕士，工程师，从事炸药性能评价技术研究。

1) 绿色销毁技术。

废旧火炸药的绿色销毁技术主要包括焚烧炉焚烧法、微波等离子体法、紫外线氧化破坏法、湿空气氧化法及太阳能转换法，各种方法的原理和应用特点见表 1。

2001 年，美国建立了一套废旧火箭发动机装药的间歇进料焚烧系统，该系统由 2 个单元组成。第

一单元由高压水枪将火箭装药切割成块状物料，分离出氧化剂如 AP 使推进剂钝感并回收氧化铝，同时在浸泡池中提取粘结剂组分；第二单元为充气式焚烧炉，由二级燃烧室组成。该工艺处理后的氧气、一氧化碳、所有的碳氢化合物、二氧化硫及氮的氧化物均达到美国燃烧执行标准^[1]。

表 1 绿色销毁技术

方法	原理	应用特点
焚烧炉焚烧法 (替代 OB/OD)	通过焚烧炉充分燃烧、尾气洗涤和活性炭处理等措施实现达标绿色排放。	污染小，能量部分回收设备维护、销毁成本高
微波等离子体法	利用微波使物质汽化形成具有化学活性的等离子体，以此破坏化学物质。	仅成功降解硝化甘油
超临界水氧化法 (SCWO)	利用超临界水良好的溶剂性能和传递性能，使有机材料在超临界水中迅速、有效地氧化降解。	通用性强，污染小。
紫外线氧化破坏法	利用分子对紫外线的吸收作用实现状态激发和氧化分解。	工艺复杂，处理能力有限
湿空气氧化法	将不溶于水和难与水混合的火炸药置于温度 100~375 °C、压力为 1~27.6 MPa 的湿空气中氧化。	—
太阳能转化法	利用太阳能将硝酸盐和亚硝酸盐分解为 NO ₂ 和 N ₂	可高效氧化 NC 和 NG 安全、工艺简单 应用前景广阔

2) 回收与再利用技术。

将废旧火炸药中的有效组分回收并重新利用是一种经济的处理方法，主要包括碱水解法、微生物

降解法、熔融盐法、溶剂萃取法、化学降解法和超声粉碎法等，见表 2。其中，在微生物降解法、熔融盐法和化学降解法方面已取得新的研究成果。

表 2 绿色销毁技术

方法	原理	应用特点
微生物降解法 ^[2]	首先将废旧火炸药粉碎后于活性土壤混合，然后利用微生物发酵作用将含能物质彻底转化分解。	处理量大，安全可靠、无污染。 微生物选择性差，过程缓慢。
熔融盐法 ^[3]	利用碱金属或其碳酸盐与火炸药混合后的加热分解将废旧火炸药分解为无害物质。	适用范围广，熔盐可回收。
溶剂萃取法 ^[4-5]	利用适当的溶剂分离组分，再通过精制处理回收高成本的原材料。	适于回收 NC、Al、TNT、RDX 技术成熟、易于实现工业化。
化学降解法 ^[6-7]	将废旧火炸药用酸或碱降解侧很难过小分子物，经溶剂分离提取可再利用的组分。	可实现 100% 材料回收或再处理、 酸液可回收再利用，环境友好等。
超声粉碎法	基于超声空化原理，声能通过超声波流传到固体材料表面，是固体材料发生破裂。	可从炮弹中回收 TNT 和 B 炸药。 更加安全，无污染。
熔融法	因火炸药中各组分熔点不同而利用加热分离。	适用于原料熔点差异大的装药。
热解法	在加热和缺氧的条件下降解火炸药，先除杂然后再 500~600 °C 下热解得到热解油。	不必经过粉碎，操作安全，环保 操作及维护成本较高。

美国陆军于 2011 年曾计划斥资 2.6 亿美元在 Tooele 陆军军械库新建酸溶解生产线，并演示其处理能力，处理目标物涉及火炸药、高爆弹药、引信、化学弹药、导弹和大尺寸火箭发动机等多种弹药及组件的处理。

3) 改制成其他能源材料。

美国曾将废旧的火箭推进剂经过一系列处理后应用于火箭发射，其弹道性能、安全性均符合技术要求。20 世纪 90 年代，美国开发出了大尺寸固体火箭发动机装药回收工艺，其原理是利用适当的溶剂处理含有多种组分的废旧发动机装药，分离其中各个组分，再通过进一步的精制处理，回收其中的高成本含能组分重新作为军用或民用原材料使用。该技术具有不污染环境、资源可回收和处理方式安全等优点。

美国国防部于 2003 年组织 NSWC、TPL、LANL

和 ATK 公司对几千千克的 HMX 基军用弹药进行回收处理，并对不同炸药、推进剂的 HMX 回收产品进行性能鉴定。分工如下：TPL 公司主要是从 PBX-9501、PBXN-110 和 LX-14 炸药中完成 HMX 的回收工作；NSWC 和 LANL 主要对回收试样进行性能鉴定，鉴定试验包括纯度、熔点、颗粒形状、微观形貌、溶解性和撞击感度等；ATK 公司主要是利用回收试样制备新炸药，并与由纯 HMX 制备试样进行压装不敏感弹药试验对比。鉴定试验表明：回收 HMX 与纯 HMX 性质略有区别，但回收材料能够满足纯材料各种性能的具体要求，且使用回收 HMX 制备的 PBX-135 能够满足新武器系统的性能规范^[8]。将废旧火炸药中分离出来的火炸药组分或经过粉碎的火炸药与氧化剂、其他添加剂按一定比例混合制成民用炸药，如粉状炸药、浆状炸药和灌装炸药等。该方法可充分利用火炸药中能量的特点，

对环境污染较小。

2002年,美国海军水面武器中心与TPL公司设计可将不同发射药处理成民用、表面采矿用的爆破剂成品或其组分的通用装置,采用大的粒状发射药制备民用爆破剂。该装置可进行多余发射药的处理,每年将生产大约四百万磅的包装好的爆破剂。

综上所述,在废旧火炸药处理技术方面,国外发展了多项绿色处理技术和资源回收技术,其中资源回收再利用技术不仅具有绿色无污染特性,而且带来良好的经济和社会效益。

2 国内废旧弹药处理现状

2.1 产品来源

我国的废旧弹药主要包含以下2类:1)战争时期或和平时期军事演习、训练中遗留下的失能报废弹药,如炮弹、航弹、地雷、鱼雷、手榴弹和导弹等;2)超过正常存储期的武器弹药和科技发展逐步淘汰的废旧弹药。

2.2 技术发展

我国各军械单位和学者在废旧弹药处理方面开展了大量研究,在销毁技术和销毁能力方面进步显著。但长期以来,我国废旧弹药的处理思想以安全

为主,处理手段以销毁为主。在火炸药资源的回收方面,技术力量相对薄弱,仅少数相关单位针对典型炸药开展了技术研究。

1) 常规销毁技术。

目前我国对废旧弹药的销毁主要采用焚烧、爆破、土壤掩埋、深海倾倒、切割和机械拆分等方法。当对废旧弹药自身的安定性、技术状态不清楚时,对弹药开展任何的机械操作都有可能带来人员和财产损失,上述常用的弹药销毁方法在安全性上存在明显不足。

2) 新销毁技术。

目前国内针对废旧弹药处理的新技术^[9]主要集中在弹药的拆分和爆破领域,重点集中在引信的切割和主装药的起爆方面。

对于技术状态明确的弹药,通常采用拆分技术。在弹药拆分技术领域,传统的机械拆分引起的机械摩擦升温无法确保整个作业的安全性,这主要是由于引信和主装药对热刺激敏感,如何控制拆分作业带来的热量是技术攻关的核心。目前发展的新技术如冷冻处理法、磨料的水切割技术、高压液氮低温切割技术以及聚能切割技术具有控制热源的优点,因此可实现弹体与引信结合部的安全、准确分离,详见表3。

表3 弹药拆分技术领域的新技术

技术名称	原理	应用优势
冷冻处理	利用低温冷冻使弹药火工品失效(点火和起爆),然后进行分解拆卸处理。	安全,可提高资源回收率,在人口密集区可处理突发事件。
聚能切割	利用“聚能效应”原理,在聚能装药爆炸瞬间形成高温、高速的金属射流来切割破坏引信,使其无法起爆。	可实现弹体结合部的准确分离,便于壳体和炸药等资源的回收再利用。
磨料水切割	利用含磨料的高速水流实现安全切割,水可降低切割过程带来的高温。	安全、低成本、高效,通用性强,污染小,便于资源的回收再利用。
高压液氮低温切割	利用高压液氮系统的高压、高速、低温等特点实现快速、安全切割。	在处置主炸药及单质炸药时具有一定的有效性,便于材料分类回收。

对于技术状态无法确认的弹药,通常采用爆破技术进行销毁。在爆破技术领域,传统方法以诱爆销毁为主,若弹药具有较低的冲击波感度,弹药销

毁成功率低。近年来发展的射孔弹销毁、高热剂和导爆索起爆技术可以实现弹药销毁的高效起爆,见表4。

表4 弹药销毁技术领域的新技术

技术名称	原理	应用优势
射孔弹销毁	利用其爆炸形成的金属射流以及伴随产生的爆炸冲击波共同作用直接起爆目标。	通用性强,已实现多种弹药销毁。
高热剂	利用铝热剂产生的高温直接熔穿弹壳直接点燃内部装药。	燃烧产生的气体能通过烧穿的孔洞释放,降低了燃烧转爆轰概率。
导爆索起爆	利用起爆冲击波通过壳体后叠加效应,达到一定强度可直接起爆主装药。	使用器材少,可实现对小口径弹药销毁。

3) 回收利用技术。

在废旧火炸药的回收利用方面^[10],西安近代化学研究所具有一定的技术优势。2002年,孙国祥教授等^[11-12]开展了废钝化黑索金的回收与利用研究,

利用溶液洗涤法成功回收废旧RDX炸药,创造了良好的经济收益。2012年,该研究所自筹经费探索了某HMX基炸药的回收利用技术,由其制成的民用炸药在安全性能和使用性能上与民用耐热炸药

H781 相当。

在废旧发射药回收方面,南京理工大学潘仁明、王泽山等^[13-14]人利用高聚物的固化特性发明了灌注工艺,该工艺可实现废旧发射药颗粒直接转化为普通民爆炸药。

3 差距与建议

在废旧火炸药处理方面,国内外存在以下差距:

1) 在理念方面,国外更重视火炸药资源的回收利用,国内重视其安全处理;2) 在效果方面,国外通过发展安全、绿色、自动、低成本的火炸药处理技术有效实现废旧火炸药的再利用,而国内的处理方式造成大量环境污染及资源浪费。

针对我国的废旧火炸药处理技术现状,提出以下建议:

1) 在技术方面,除关注火炸药的安全处理技术外,更应重视火炸药的绿色处理技术。建议我国废旧火炸药处理技术应以安全、绿色、低成本为基本原则,以火炸药资源的回收利用技术为途径。

2) 在火炸药资源回收与利用技术领域,建议鼓励并引导火炸药从业单位积极参与,通过发挥专业机构的技术优势,以增强我国火炸药行业的可持续发展能力。

4 结束语

废旧火炸药绿色处理是各国都需面对的严峻问题,我国在这方面的发展较慢。借鉴发达国家的成熟管理经验和先进技术,对解决和实现我国废旧火炸药的安全、绿色处理问题具有一定的帮助。基于此,笔者介绍分析了国内外在废旧火炸药处理技术方面的现状、差距,并就国内现状提出几点建议,可对相关研究提供参考。

参考文献:

- [1] 仪建华,赵凤起,李尚文,等.美俄废弃火箭发动机装药绿色销毁与回收技术研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2006,4(6): 25-29.
- [2] Victor Ibeanusi, Yassin Jeilani, Samantha Houston, et al. Sequential anaerobic-aerobic degradation of munitions waste[J]. Biotechnology Letters, 2008, 31(1): 65-69.
- [3] 王昕.绿色火炸药及相关技术的发展与应用[J].火炸药学报,2006,29(5): 67-71.
- [4] 赵瑛.绿色含能材料的研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2010,8(6): 1-5.
- [5] 李小青,杜晓华,陈盛,等.绿色硝化反应研究进展[J].化工进展,2005,24(10): 1073-1078.
- [6] Melvin, Williams S. Method to extract and recover nitramine oxidizers from solid propellants using liquid ammonia: US, 5284995[P]. 1994-02-08. <http://patft.uspto.gov/>.
- [7] Miller Paul L.(Harvest, AL), Schmit Steve J. Recovery of the energetic component from plastic bonded explosives: US, 6063960[P]. 2008-10-19. <http://patft.uspto.gov/>.
- [8] Arcuri Kym B. (Tulsa, OK), Goetsch. Reclaiming RDX and TNT from composition B and composition B containing military shells: US, 2005/0087273[P]. 2005-04-28. <http://patft.uspto.gov/>.
- [9] 黄鹏波,张怀智,谢全民,等.废弃常规弹药销毁技术综述[J].工程爆破,2013,19(6): 53-56.
- [10] 李静海.废弃导弹火工品中火炸药的处理与回收再利用探讨[J].国防技术基础,2007,8(6): 49-52.
- [11] 沈先锋,石运开.废旧黑索今再生技术研究[J].火炸药学报,2000,23(4): 53-54.
- [12] 孙国祥,蔡杵杵,任汾香.废钝化黑索今的回收和利用[J].火炸药学报,2002,25(4): 40-41.
- [13] 王泽山,张丽华,曹欣茂.废弃发射药的处理与再利用[M].北京:国防工业出版社,1999: 97-104.
- [14] 顾建良,王泽山.废旧含能材料的再利用研究[J].爆破器材,2004,33(4): 4-7.