

文章编号: 1006-9941(2019)04-0304-07

废弃推进剂改善无烟煤燃烧的热重-红外实验研究

魏潇¹, 刘建忠¹, 周禹男¹, 苑继飞¹, 邹德荣²

(1. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027; 2. 湖北三江航天江河化工科技有限公司, 湖北 宜昌 444200)

摘要: 采用热重-红外(TG-FTIR)联用技术研究废弃推进剂与无烟煤混合试样的燃烧特性,以 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率将不同配比的推进剂-无烟煤混合物从室温加热至 $1300\text{ }^\circ\text{C}$,分析热分析曲线获得热力学参数,采用Satava-Sestak积分法计算氧化反应动力学参数,并进行红外光谱的同步分析。结果表明,将废弃推进剂加入到无烟煤中,随着推进剂含量的上升,热分析曲线向低温区移动,无烟煤固定碳的着火温度由 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $383\text{ }^\circ\text{C}$,燃尽温度由 $676\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $616\text{ }^\circ\text{C}$,综合燃烧特性指数由 $2.36\text{E-}8$ 升至 $1.27\text{E-}7$,反应表观活化能由 $165.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降低至 $91.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;红外光谱结果显示,随着推进剂掺混量增加,热氧化标志性气体产物 CO_2 、 CO 波峰向低温区移动,表明废弃推进剂对无烟煤的氧化和点火燃烧过程具有促进作用。

关键词: 废弃推进剂;无烟煤;混合燃烧;热重;红外光谱

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2019001

1 引言

固体推进剂相比于传统燃料自身带有氧化剂和还原剂、燃烧产生大量气体、燃烧性能可调控,且具有体积小、能量密度大的特点,因此是火箭、导弹等武器装备的重要动力源,在航空航天领域一直受到广泛应用^[1-3]。但是在储存过程中,由于时间和保存条件等原因会造成推进剂表面硬化、界面脱落、密度降低、含能成分流失等现象,因此一般5~10年,老化的复合固体推进剂便进入报废期^[4]。

目前传统的废弃HTPB推进剂处理方法主要有深土掩埋、公海倾倒、露天焚烧和爆炸等方法,但这几种方法带来了极大的安全和环境问题,填埋和倾倒会对整个生态系统造成一定程度的破坏,并且仍存在一定的安全隐患。焚烧法和爆炸法会导致在燃烧过程中产生颗粒物、氮氧化物、含氯气体,在不同程度上对大气环境造成破坏^[5-6]。而新型的废弃推进剂处置手段主

要是推进剂进行有效成分的回收和资源化利用,如萃取推进剂中的高氯酸铵(AP)和铝粉或是将推进剂改制成炸药等,但由于工艺复杂、成本高等原因也很难在实际工程中应用^[7-8]。因此,研究如何对含能的废弃推进剂进行有效的资源化再利用具有重要的现实意义。

我国煤炭资源种类丰富且地域分布广,煤的燃烧特性十分复杂。无烟煤、贫煤等低挥发分煤的着火、稳燃、燃尽一直是燃烧技术中的难题^[9]。由于推进剂具有点火温度低、能量密度大等优势,因此通过推进剂与劣质煤的掺混燃烧,既可以对老化推进剂进行能量回收,又可以实现对劣质煤的燃烧优化,促进其点火和燃尽。同时,燃煤电厂高水平的污染物脱除设备还可以一并消除推进剂燃烧产物对环境的破坏作用。国外在20世纪末率先提出将推进剂掺入工业燃料混合燃烧以利用其能量的方法。1997年,Steven等^[10]研究了多种含能材料的燃烧性能,通过实验证实了将推进剂作为锅炉燃料的可行性。

为此,本研究采用热重-红外联用技术^[11]对废弃推进剂和无烟煤的掺混燃烧特性进行实验研究,在 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下,利用同步热分析研究推进剂-无烟煤混合物的热氧化特性,并进行红外光谱的在线测量以揭示其气体释放规律,再通过动力学计算确

收稿日期: 2018-12-30; 修回日期: 2019-01-11

网络出版日期: 2019-03-01

作者简介: 魏潇(1995-),男,硕士生,主要从事含能材料研究。

e-mail: 21860075@zju.edu.cn

通信联系人: 刘建忠(1965-),男,教授,博导,主要从事推进剂与

金属燃料研究。e-mail: zjliu@zju.edu.cn

引用本文: 魏潇, 刘建忠, 周禹男, 等. 废弃推进剂改善无烟煤燃烧的热重-红外实验研究[J]. 含能材料, 2019, 27(4): 304-310.

WEI Xiao, LIU Jian-zhong, ZHOU Yu-nan, et al. TG-FTIR Study on Waste Propellants for Enhanced Combustion of Anthracite[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(4): 304-310.

定其氧化反应的动力学参数,以期为废弃推进剂的回收再利用提供一条新路径。

2 实验部分

2.1 实验材料与试样制备

实验使用的煤样为山西无烟煤,经研磨和筛分后得到粒径小于 75 μm 的煤粉,其元素分析和工业分析如表 1 所示。由表 1 可见,该煤种的挥发分含量较少,

仅为 6.19%,而灰分较高,为 17.33%,属于典型的无烟煤。

实验使用的废弃 HTPB 推进剂由湖北三江航天江河化工科技有限公司提供,其主要成分为氧化剂 AP、金属燃料铝粉和粘合剂端羟基聚丁二烯(HTPB),其中,铝粉包括两种不同型号:平均粒径为 25.6 μm 的 Al-1 和平均粒径为 3.8 μm 的 Al-2。此外,推进剂中还含有防老剂、燃速调节剂等其他组分。具体见表 2。

表 1 风干无烟煤的工业分析与元素分析

Table 1 Proximate and elemental analysis of anthracite

proximate analysis / %				$Q_{b,ad}$ / MJ·kg ⁻¹	elemental analysis / %				
moisture	ash	volatile	fixed carbon		C	H	N	S	O
9.40	17.33	6.19	67.08	23.90	67.25	1.42	0.36	0.90	3.34

表 2 固体推进剂的组成部分

Table 2 Ingredients of the used solid propellants

component	AP	Al-1	Al-2	HTPB	others
mass fraction/%	65	14	3.5	8	9.5

将废弃推进剂与无烟煤按照推进剂质量分数 10%、20%、30% 和 40% 进行机械混合。为了使混合均匀,利用塑料锉刀将废弃推进剂小心锉成粉末,再将其与无烟煤粉进行机械混合,分别标注为试样 B₁₀、B₂₀、B₃₀、B₄₀。废弃推进剂试样标注为 B,无烟煤粉试样标注为 C。

2.2 实验设备与方法

热重-红外联用(TG-DSC-FTIR)实验采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449F3 型热综合分析仪和美国 BRUKER 公司生产的 Tensor 27 型 FTIR 光谱仪,红外光谱波数范围为 400~4000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。热重实验温度从室温升至 1300 °C,升温速度为 10 K·min⁻¹,气氛为空气,流量为 50 mL·min⁻¹,保护气为 N₂,流量为 20 mL·min⁻¹,每次实验试样质量约取 10 mg。为保证实验数据的准确性和有效性,对每种样品分别进行了 5 组重复实验。

3 结果与讨论

3.1 废弃推进剂与无烟煤粉的燃烧过程

图 1 给出了无烟煤粉和废弃推进剂的 TG-DSC 曲线。由图 1a 可以看出,无烟煤的燃烧过程大致可以分为两个阶段。首先是挥发成分的析出,由于无烟煤挥发分含量低(6.19%),在 DSC 图中并不明显,在

361 °C 附近产生了一个放热峰;然后是煤内部固定碳的燃烧,这也是煤燃烧过程中的最主要部分,在 636 °C 附近产生了明显的放热峰。无烟煤粉在整个燃烧过程中质量损失共计 80.4%,对 DSC 曲线进行积分得放热量为 12785.3 J·g⁻¹。

相对于煤而言,推进剂是多组分混合物,所以其 DSC 及 TG 曲线较复杂。由图 1b 可知,推进剂热氧化

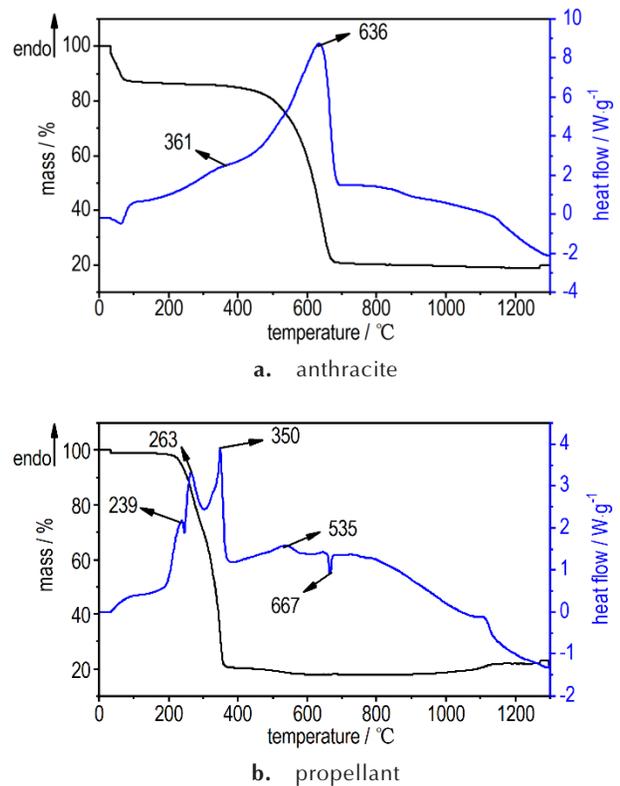


图 1 无烟煤与推进剂的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of single anthracite and propellant

存在热分解过程, 239, 263, 350 °C 分别是 AP 的转晶吸热峰与低温、高温分解放热峰^[12], 535 °C 是 HTPB 热分解生成的烯烃的燃烧放热峰^[13], 667 °C 是推进剂中铝的熔化吸热峰^[14]。1000 °C 以后, 推进剂中的氧化剂、粘合剂等组分已基本反应完毕, 只剩下铝继续氧化增重, 推进剂在整个氧化过程中失重为 78.8%。对 DSC 曲线进行积分得到放热量为 10517.4 J·g⁻¹。

由图 1 可以看出, 推进剂氧化放热过程要比无烟煤提前, 但通过计算发现, 无烟煤氧化过程的放热量要更高。因此, 向无烟煤中加入推进剂可能会使其热氧化反应提前, 但也有可能降低其放热量。

3.2 各试样的燃烧过程

无烟煤及推进剂-无烟煤混合试样的 TG-DTG、DSC 曲线如图 2、图 3 所示。由于推进剂与无烟煤具有相对独立的反应温度区间, 混合试样的失重可大致看成推进剂与无烟煤单独氧化过程的叠加: 200~400 °C 主要为推进剂的失重阶段, 400~700 °C 主要为无烟煤的失重阶段, 700~1000 °C 为推进剂中铝的缓慢氧化阶段。随着推进剂含量的增加, 各曲线均向低温区移动, 表明无烟煤的氧化反应不断提前。由 DTG 曲线(图 2b)可知, 随着推进剂含量的增加, 推进剂最

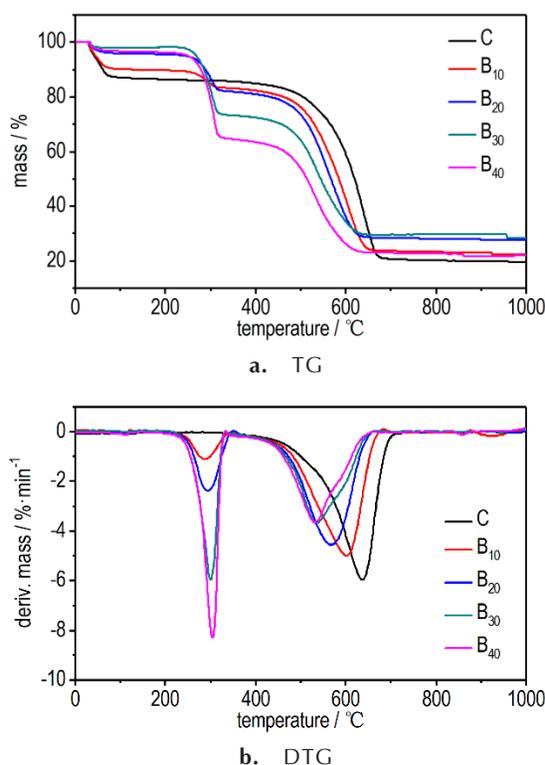


图 2 各无烟煤与推进剂混合物试样的 TG 和 DTG 曲线
Fig.2 TG and DTG curves of anthracite and propellant mixture samples

大反应速率不断增加, 峰值温度基本不变。而无烟煤最大反应速率和峰值温度都在减小, 固定碳部分的曲线明显向低温区移动。反应速率减小是由于反应速率与浓度成正比, 因此不同组分的反应速率与其对应的含量呈同方向变化。应该重视的是推进剂的加入使得无烟煤的最大反应速率对应的温度提前, 表明推进剂的加入对无烟煤的氧化燃烧过程具有一定的促进作用。混合试样的 DSC 曲线(图 3)与 DTG 曲线具有很好的对应关系, 放热峰与反应速率峰值一一对应, 组分的放热量也与其对应的含量呈同方向变化, 同时, 推进剂的放热量小于无烟煤的放热量。

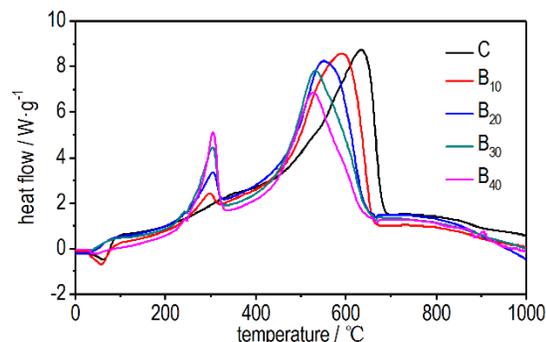


图 3 各无烟煤粉与推进剂混合物试样的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curves of anthracite and propellant mixture samples

3.3 各试样氧化热力学分析

为了更直观地反映各试样的热氧化特性与推进剂的加入对无烟煤燃烧特性的影响, 采用综合燃烧特性指数 S 对煤粉等固体燃料的燃烧特性进行分析^[15]。综合燃烧特性指数的计算公式为:

$$S = \frac{(dX/dt)_{\max} \times (dX/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 \times T_h} \quad (1)$$

式中, S 为综合燃烧特性, $\text{min}^{-2} \cdot \text{K}^{-3}$; $(dX/dt)_{\max}$ 为燃烧过程最大燃烧速率, $\% \cdot \text{min}^{-1}$; $(dX/dt)_{\text{mean}}$ 为平均燃烧速率, $\% \cdot \text{min}^{-1}$; T_i 为着火温度, K, 本研究着火温度根据 TG-DTG 切线法确定^[16]; T_h 为燃尽温度, K, 定义为试样的可燃质燃烧了 98% 时对应的温度。

S 值的大小与燃料的燃烧性能成正比, S 值越大燃料燃烧性能越好。废弃推进剂与煤粉混合试样的燃烧过程仍具有以上特征参数, 但从 DTG 曲线可以发现, 燃烧过程出现多个峰值, 导致根据原有公式计算的值不能准确反映燃烧特性, 会使其偏小。因此采用混合燃烧燃料的多峰综合燃烧特性参数^[17], 计算式为:

$$S_c = \frac{\sum_j^n (dX/dt)_j \times (dX/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 \times T_h} \quad (n \in Z^+, n \geq 1) \quad (2)$$

式中, S_c 为多峰综合燃烧特性指数, $\text{min}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$; $(dX/dt)_j$ 为第 j 个 DTG 峰值燃烧速率, $\% \cdot \text{min}^{-1}$ 。将相关热力

学参数整理成表 3 所示, T_j 表示第 j 个 DTG 峰值所对应的温度, K。

表 3 各试样燃烧热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for combustion of the samples

sample	burn-off rate / %	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_h / ^\circ\text{C}$	$T_j / ^\circ\text{C}$		$(dX/dt)_j / \% \cdot \text{min}^{-1}$		$(dX/dt)_{\text{mean}} / \% \cdot \text{min}^{-1}$	$S_c / \text{min}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$
				$j=1$	$j=2$	$j=1$	$j=2$		
C	80.4	560	676	-	636	0	5.96	0.84	2.36 E-8
B ₁₀	77.8	522	675	287	601	1.57	4.98	0.81	2.89 E-8
B ₂₀	72.5	476	624	295	565	3.24	4.55	0.77	4.26 E-8
B ₃₀	70.1	402	618	300	535	6.38	3.68	0.78	7.86 E-8
B ₄₀	77.3	383	616	305	533	9.77	3.65	0.85	1.27 E-7

由表 3 可知, 随着推进剂含量的增加, 试样着火温度降低明显, 燃尽温度也呈下降趋势, 推进剂燃烧峰值温度基本不变, 试样固定碳燃烧峰值温度提前。当推进剂含量达到 40% 时, 着火温度降低至 383 °C, 燃尽温度降至 616 °C, 试样固定碳燃烧峰值温度降至 533 °C。综合燃烧指数由初始的 2.36 E-8 升高至 1.27 E-7, 燃烧特性得到了明显改善。

3.4 各试样氧化动力学分析

根据阿伦尼乌斯公式^[18]:

$$k = A \exp \frac{E}{RT} \quad (3)$$

以及化学反应动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

实验采用等速升温, 升温速率 $\beta = dT/dt$, 将(3)式代入(4)式并引入 β 可得:

$$\beta \cdot \frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

根据 TG 曲线可求得转化率 α :

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (6)$$

式中, m_0 为起始质量, m 为反应 t 时刻的质量, m_∞ 为结束质量。

采用 Satava-Sestak 积分法^[19] 计算无烟煤-推进剂混合物中无烟煤热氧化反应的活化能, 可得拟合方程为:

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{AE}{\beta R} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (7)$$

式中, A 为指前因子, min^{-1} ; E 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为热力学温度, K; $G(\alpha)$ 为机理函数的积分形式; β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

针对文献[18]提出的 45 种机理函数, 将这些机理函数的积分形式取对数可求得 $\lg G(\alpha)$, 对 $1/T$ 做线性回归, 根据斜率可计算得到表观活化能 E , 并可获得直线的线性相关系数 R^2 。取试样的着火温度至燃尽温度这一段的数据进行计算, 根据 R^2 值选取最佳的机理函数。结果表明, 在 45 个机理函数中第 18 号函数具有最接近于 1 的 R^2 , 对于五种工况, R^2 均大于 0.99。由此可知, 在 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率下, 废弃推进剂掺混无烟煤燃烧氧化反应的动力学模型符合 Avrami-Erofeev 方程^[18], 反应的最佳机理函数为 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^2$, 其微分表达式为 $f(\alpha) = 1/2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$ 。据此可得到五个工况下无烟煤热氧化反应的活化能, 计算结果如表 4 所示:

表 4 各试样氧化动力学参数

Table 4 kinetic parameters for oxidation processes of the samples

sample	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2
C	165.6	0.9901
B ₁₀	145.0	0.9968
B ₂₀	122.5	0.9905
B ₃₀	105.3	0.9989
B ₄₀	91.2	0.9973

由表 4 可见, 推进剂的加入大幅度降低了无烟煤燃烧氧化反应的活化能, 当推进剂含量达到 40% 时, 表观活化能由原煤的 $165.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降低至 $91.2 \text{ k} \cdot \text{mol}^{-1}$, 促进效果十分明显。可以认为推进剂的加入对无烟煤的燃烧氧化产生了催化作用。由于推进剂比无烟煤先反应, 放出的部分热量被无烟煤吸收, 使其分子转变为活化分子所需要的能量降低, 即活化能降低。

3.5 热分解产物分析

热重-红外联用技术将热重分析和红外光谱结合,

将热重过程中产生的气体通过管道送入红外光谱分析仪进行实时在线检测, 得到待测气体的红外光谱图, 从而通过吸收峰的波数与吸收度的相对大小对气体产物进行定性分析, 可判别产物的成分与其随温度的变化关系, 与热重分析结果相互对照, 更加全面深入地了解燃烧氧化反应过程。由于煤主要成分为碳, 氧化过程中氧化产物大多以 CO_2 与 CO 的形式放出, 因此通过检测气体产物便可以分析煤的燃烧特性, 结合热重曲线可以加深对煤燃烧的认识^[20]。图 4 为废弃推进剂和无烟煤混合试样的三维红外光谱图, 图 5~图 7 分别为混合试样释放 CO_2 、 CO 与 H_2O 的红外光谱图。

由图 4 可见, 混合试样气体产物主要为 CO_2 、 CO 与 H_2O 。根据傅里叶红外光谱吸收峰可知, CO_2 波峰位置为 669 cm^{-1} 与 2359 cm^{-1} , 669 cm^{-1} 处为碳氧双键的弯曲振动, 2359 cm^{-1} 处为碳氧双键的反对称伸缩振动, 其中 669 cm^{-1} 处的吸光度大于 2359 cm^{-1} 处。 CO 波峰位置为 2181 cm^{-1} , 为碳氧三键的伸缩振动。 H_2O 波峰位置为 3730 cm^{-1} , 为分子内氢键, 即 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动。加入了推进剂后, CO_2 与 CO 的波峰提前出现, 对应推进剂的热氧化过程, 这是推进剂中的端羟基聚丁二烯 (HTPB) 与降速剂草酸铵受热分解的产物。随着推进剂含量上升, 其对应的 CO_2 、 CO 波峰大小也随之上升, 而无烟煤对应的波峰大小则相应下

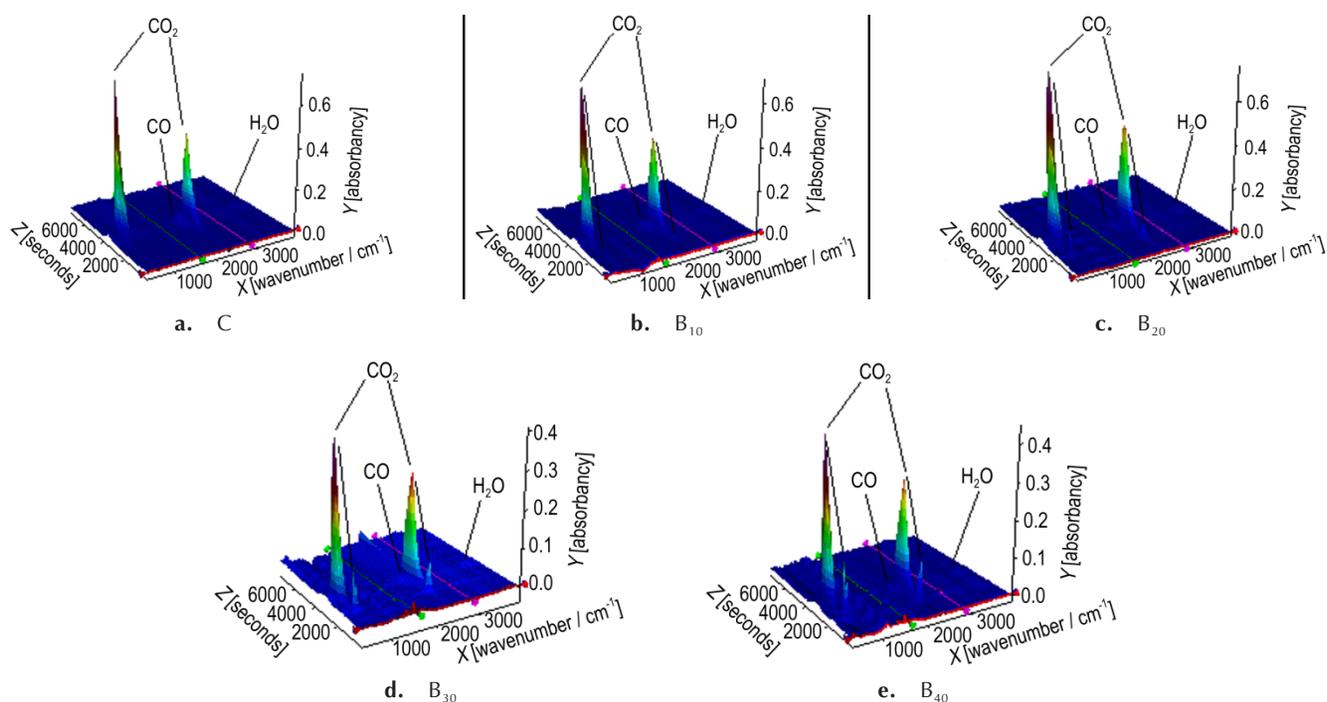


图 4 混合试样释放物质三维红外光谱图

Fig.4 Three dimensional FTIR curves of the released gases from the mixed samples

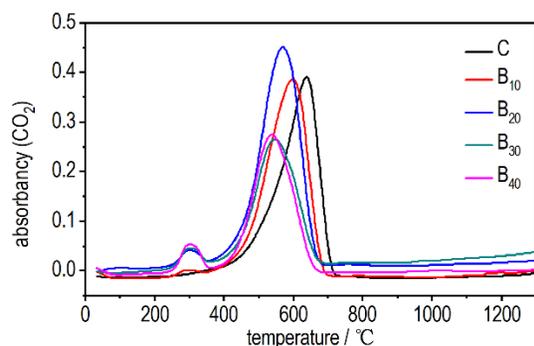


图 5 混合试样释放 CO_2 红外光谱图

Fig.5 FTIR absorbance curves for the released CO_2 from mixed samples

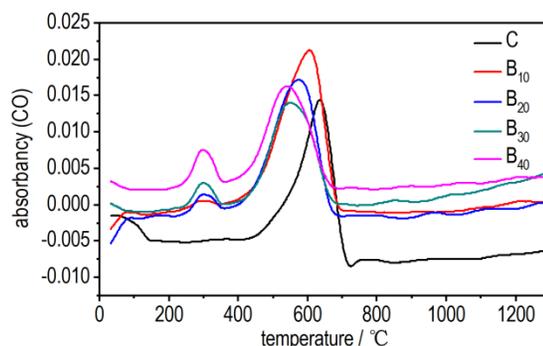


图 6 混合试样释放 CO 红外光谱图

Fig.6 FTIR absorbance curves for the released CO from the mixed samples

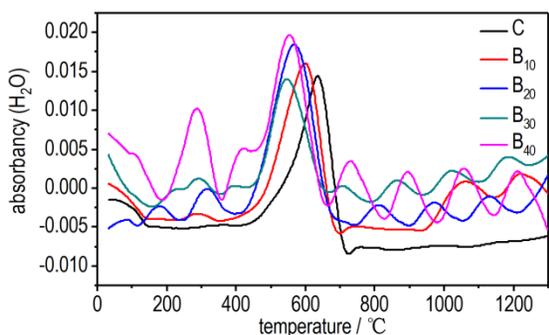


图7 混合试样释放H₂O红外光谱图

Fig.7 FTIR absorbance curves for the released H₂O from the mixed samples

降。由于推进剂主要成分为AP,热分解应产生氯气、氮气与氧气,但由于同核双原子分子没有红外光谱,因此在谱图里不能直接观测到。由图5~图7还可看出,推进剂加入后无烟煤部分的CO₂与CO波峰向低温区移动,而CO₂与CO是含碳固体燃料燃烧或热氧化反应出现的标志性气体,由此说明推进剂促进了无烟煤的燃烧氧化过程,这与热重实验分析结果相一致。由图7可知,推进剂加入后释放的H₂O较多,这是由于推进剂中的AP、HTPB与草酸铵均在热分解过程中产生H₂O所致。试样C、B₁、B₂、B₃、B₄和B₅的CO₂最大释放点处对应的温度分别为645.8,602.2,575.1,537.4,531.5℃,与热重试验DTG曲线反应速率峰值温度十分接近,这说明红外光谱测量与热重实验基本同步,没有明显的延后,侧面反映实验准确性。

4 结论

(1) 随着废弃推进剂含量的上升,TG-DTG及DSC曲线向低温区移动,无烟煤固定碳的着火温度由560℃降至383℃,燃尽温度由676℃降至616℃,综合燃烧特性指数由2.36E-8升至1.27E-7,表观活化能由165.6 kJ·mol⁻¹降至91.2 kJ·mol⁻¹,表明该废弃推进剂对无烟煤的氧化及点火燃尽具有促进作用。

(2) 采用TG-FTIR联用技术得到了废弃推进剂和无烟煤混合试样燃烧氧化过程各种反应气体的生成规律,实验结果表明废弃推进剂加入后,试样的CO₂与CO波峰向低温区移动,同样表明该废弃推进剂对无烟煤的氧化过程具有促进作用。该结果与热重实验结果具有较高的一致性。

参考文献:

[1] 詹惠安,郑邯勇,赵文忠,等. 固体推进剂包覆层的研究进展[J]. 舰船防化, 2009(3): 1-5.

ZHAN Hui-an, ZHEN Han-yong, ZHAO Wen-zhong, et al. Research progress on inhibitor of solid propellant[J]. *Chemical Defence On Ship*, 2009(3): 1-5.

[2] 于潜. 废弃固体推进剂主要组分的分离及回收研究[D]. 太原: 中北大学, 2010.

YU Qian. Research on separating and recycling main solid components from obsolete propellant [D]. Taiyuan: North University of China, 2010.

[3] 李金龙,袁俊明,刘玉存,等. 端羟基聚丁二烯基聚氨酯的溶胀试验研究[J]. 中国胶黏剂, 2015, 24(10):14-22.

LI Jin-long, YUAN Jun-ming, LIU Yu-cun, et al. Study on swelling experiment of hydroxyl-terminated polybutadiene based polyurethane [J]. *China Adhesives*, 2015, 24 (10) : 14-22.

[4] 李立远,张丽华,王鹏,等. 废弃丁羟推进剂的处理与再利用研究进展[J]. 河南化工, 2010, 27(12):3-7.

LI Li-yuan, ZHANG Li-hua, WANG Peng, et al. Research progress on treatment and reuse of waste butylated-hydroxy propellant[J]. *Henan Chemical Industry*, 2010, 27(12): 3-7.

[5] 李彦丽,左国平,白兴德,等. 报废固体发动机的绿色销毁技术研究[C]//全国危险物质与安全应急技术研讨会论文集,重庆, 2011: 799-807.

LI Yan-li, ZUO Guo-ping, BAI Xing-de, et al. Study on Green Destruction Technology of Obsolete Solid Motor[C]//Proceedings of National Symposium on Hazardous Substances and Safety Emergency Technology, Chongqing, 2011: 799-807.

[6] 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-liang. Resource utilization of waste energetic materials [J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)*, 2004, 52(2): 180-184.

[7] 李本强,李东升,岳慧娟,等. 废弃丁羟推进剂的处理与回收利用方法研究[J]. 飞航导弹, 2018, 49(10): 90-94.

LI Ben-qiang, LI Dong-sheng, YUE Hui-juan, et al. Study on treatment and recycling methods of abandoned butyl hydroxyl propellant[J]. *Aerodynamic Missile Journal*, 2018, 49(10) : 90-94.

[8] 王军,蔺向阳,潘仁明,等. 废弃复合推进剂组分回收与资源化利用[J]. 材料导报, 2011, 25(12): 69-72.

WANG Jun, LIN Xiang-yang, PAN Ren-ming, et al. Recycling component and utilization of abandoned composite propellant [J]. *Materials Review*, 2011, 25(12): 69-72.

[9] 叶大钧. 能源概论[M]. 北京:清华大学出版社, 1990: 54-55.

YE Da-jun. Introduction to Energy[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990: 54-55.

[10] BUCKLEY S G, ROBINSON A L, BAXTER L L. Energetics to energy: combustion and environmental considerations surrounding the reapplication of energetic materials as boiler fuels [J]. *Symposium on Combustion*, 1998, 27(1): 1317-1325.

[11] Materazzi S. Thermogravimetry-Infrared spectroscopy (TG-FT-IR) coupled analysis[J]. *Applied Spectroscopy Review*, 1997, 32(4): 385-404.

[12] 李龙津,邹建新,曾小勤. 纳米镁基储氢材料对AP热分解性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(7): 1445-1449.

LI Long-jin, ZOU Jian-xin, ZENG Xiao-qin. Effect of nano-magnesium based hydrogen storage materials on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Rare Metal Materials And Engineering*, 2013, 42(7): 1445-1449.

- [13] 张德元, 杜廷发, 童乙青. 端羟基聚丁二烯(HTPB)的热分解研究[J]. 推进技术, 1987, 10(5): 52-57.
ZHANG De-yuan, DU Ting-fa, TONG Yi-qing. The study of thermal decomposition of hydroxy terminated polybutadiene (HTPB)[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1987, 10(5): 52-57.
- [14] 王架皓, 刘建忠, 周禹男. 微米级铝颗粒热氧化特性[J]. 含能材料, 2017, 25(8): 667-674.
WANG Jia-hao, LIU Jian-zhong, ZHOU Yu-nan. Thermal Reaction characterization of micron-sized aluminum powders in air[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(8): 667-674.
- [15] 何翔, 刘建忠, 杨雨濛. 基于热重红外联用技术的不同煤种燃烧特性研究[J]. 热力发电, 2016, 45(11): 29-35.
HE Xiang, LIU Jian-zhong, YANG Yu-meng. Combustion characteristics of different coals based on TG-DSC-FTIR coupled technology[J]. *Thermal Power Generation*, 2016, 45(11): 29-35.
- [16] LIQ Z, ZHAO CS, CHEN XP, et al. Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermogravimetric analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85(1/2): 521-528.
- [17] 煤混生物质的富氧燃烧特性及污染物排放特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
Study on oxy-fuel combustion characteristic and pollutant emission of coal blend with biomass[D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.
- [18] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 127-131.
HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2001: 127-131.
- [19] Kissinger D E. Reaction kinetic in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [20] 周俊虎, 平传娟, 杨卫娟, 等. 用热重红外光谱联用技术研究混煤热解特性[J]. 燃料化学学报, 2005, 32(6): 658-662.
ZHOU Jun-hu, PING Chuan-juan, YANG Wei-juan. Experimental study on the pyrolysis characteristic of coal blends using TGA-FTIR[J]. *Journal Of Fuel Chemistry And Technology*, 2005, 32(6): 658-662.

TG-FTIR Study on Waste Propellants for Enhanced Combustion of Anthracite

WEI Xiao¹, LIU Jian-zhong¹, ZHOU Yu-nan¹, YUAN Ji-fei¹, ZOU De-rong²

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Hubei Sanjiang Aerospace Jianghe Chemical Technology Co., Ltd., Yichang 444200, China)

Abstract: Large amount of solid propellants would be discarded each year due to failure, and the recycling/reuse of the waste propellants is important for energy conservation and environmental protection. On the basis of thermogravimetry-differential scanning calorimetry, coupled with Fourier transform infrared spectroscopy (TG-DSC-FTIR) technique, the solid-state reaction properties of the mixtures of propellant and anthracite has been investigated with details. Propellant-anthracite blends at different ratios were heated up to 1300 °C at 10 K·min⁻¹ heating rate in air, and the FTIR spectra have been obtained synchronously. The results show that as the propellant content increases, the decomposition process moves to the low temperature zone. The ignition temperature of anthracite decreases from 560 °C to 383 °C. The burn out temperature decreases from 676 °C to 616 °C, and the comprehensive combustion characteristic index increases from 2.36 E-8 to 1.27 E-7. Moreover, the apparent activation energy of the fixed carbon combustion part decreases from 165.6 to 91.2 kJ·mol⁻¹. The FTIR spectra show that as the propellant content increases, the release of CO₂ and CO as the major gaseous products of anthracite oxidation, move to the low temperature zone. It indicates that the waste propellants can greatly enhance the oxidation process, ignition and combustion of anthracite.

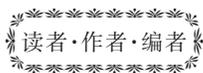
Key words: waste propellant; anthracite; co-combustion; thermogravimetric analysis; infrared spectrum

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019001

(责编:张琪)



《含能材料》“损伤与点火”专栏征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部