

Joakim Hägvall

## Förslag på metoder för återanvändning av explosivämnen



TOTALFÖRSVARETS FORSKNING SINSTITUT

Vapen och skydd

147 25 Tumba

FOI-R--0638--SE

December 2002

ISSN 1650-1942

**Användarrapport**

Joakim Hägvall

# Förslag på metoder för återanvändning av explosivämnen

<b>Utgivare</b> Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Vapen och skydd 147 25 Tumba	<b>Rapportnummer, ISRN</b> FOI-R--0638--SE	<b>Klassificering</b> Användarrapport
	<b>Forskningsområde</b> 3. Skydd mot massförstörelsevapen	
	<b>Månad, år</b> December 2002	<b>Projektnummer</b> E2014
	<b>Verksamhetsgren</b> 5. Uppdragsfinansierad verksamhet	
	<b>Delområde</b> 35 Miljöfrågor	
<b>Författare/redaktör</b> Joakim Hägvall	<b>Projektledare</b> Joakim Hägvall	
	<b>Godkänd av</b> Helena Bergman	
	<b>Uppdragsgivare/kundbeteckning</b> FM	
	<b>Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig</b>	
<b>Rapportens titel</b> Förslag på metoder för återanvändning av explosivämnen		
<b>Sammanfattning (högst 200 ord)</b> Försvaret har ett stort lager med ammunition. Huvuddelen av detta kommer förmodligen aldrig att behövas användas och kommer därför att ligga i lager tills de inte kan användas längre på grund av ålder. Då måste ammunitionen destrueras. De flesta metoderna för destruktion ger ingen möjlighet att utnyttja den resurs som gammal ammunition kan vara.  I denna rapport studeras metoder för att återanvända de i ammunition ingående explosivämnena som skulle kunna vara av intresse. Dessa är främst dyrbarare explosiv ämnen så som HMX. Rapporten redogör för ett flertal urtagningsmetoder och de två metoder som vi funnit då det gäller återvinning av explosivämnen.  Syftet med rapporten är att identifiera vilka metoder som finns tillgängliga idag då det gäller främst återvinning av explosivämnen.		
<b>Nyckelord</b> Explosivämnen, Demil, Nedrustning, Återanvändning		
<b>Övriga bibliografiska uppgifter</b>	<b>Språk</b> Svenska	
<b>ISSN</b> 1650-1942	<b>Antal sidor:</b> 13 s.	
<b>Distribution enligt missiv</b>	<b>Pris:</b> Enligt prislista	

<b>Issuing organization</b> FOI – Swedish Defence Research Agency Weapons and Protection SE-147 25 Tumba	<b>Report number, ISRN</b> FOI-R--0638--SE	<b>Report type</b> User report
	<b>Research area code</b> 3. Protection against Weapons of Mass Destruction	
	<b>Month year</b> December 2002	<b>Project no.</b> E2014
	<b>Customers code</b> 5. Commissioned Research	
	<b>Sub area code</b> 35 Environmental Studies	
<b>Author/s (editor/s)</b> Joakim Hägvall	<b>Project manager</b> Joakim Hägvall	
	<b>Approved by</b> Helena Bergman	
	<b>Sponsoring agency</b>	
	<b>Scientifically and technically responsible</b>	
<b>Report title (In translation)</b> Methods for Reuse of Higher Value Explosives		
<b>Abstract (not more than 200 words)</b> <p>The Swedish Defence have a large stockpile of ammunition. The major part of this ammunition stays in storage until the day when it is to old to be used. This old ammunition has to be destructed. Most of today available methods for destruction do not use this old ammunition as a resource.</p> <p>In this report methods for reuse of those explosives in ammunitions that are interesting are looked at. It is mostly higher value explosives that are interesting for example materials like HMX. The report shows several methods for washing out the explosive materials and the two methods for reuse that has been found.</p> <p>The purpose of this report is to identify which methods that is available today in the area of reuse of ammunition.</p>		
<b>Keywords</b> Explosives, Demil, Reuse		
<b>Further bibliographic information</b>	<b>Language</b> Swedish	
<b>ISSN</b> 1650-1942	<b>Pages</b> 13 p.	
	<b>Price acc. to pricelist</b>	

## Innehåll

	Sid
<b>Innehåll</b>	<b>4</b>
<b>Bakgrund</b>	<b>5</b>
<b>Återvinning</b>	<b>5</b>
<b>Återvinningsbara ämnen</b>	<b>6</b>
<b>Urtagning</b>	<b>6</b>
<i>High-pressure washout</i>	6
<i>Laser</i>	7
<i>Cryofracture</i>	8
<b>Återvinningsmetoder</b>	<b>8</b>
<b>Organiska lösningsmedel</b>	<b>8</b>
<i>Processen:</i>	9
<i>Lakning</i>	9
<i>Filtrering</i>	10
<i>Kristallisation / Omkristallisation</i>	10
<i>Befintliga processer</i>	10
<b>Icke organiska lösningsmedel</b>	<b>11</b>
<i>Processen:</i>	11
<b>Super kritisk koldioxid.</b>	<b>12</b>
<i>Processen</i>	12
<b>Diskussion</b>	<b>12</b>
<b>Litteratur</b>	<b>13</b>

## Bakgrund

Försvaret har ett stort lager av ammunition för att försörja sina vapensystem för en situation då dessa skulle behövas. Den största delen av denna ammunition är och förblir lagervara till den dag då den är obrukbar och måste destrueras.

Tidigare skedde detta mest med öppen förbränning och öppen detonation. Två metoder vilkas effekter på miljön är oklara. Därför kritiseras metoderna idag och man söker alternativa lösningar.

FOI har tidigare tagit fram en metod att destruera explosivämnen och dess rest med hjälp av fluidiserad bädd. Nackdelen med denna metod är att man ”enbart” destruerar explosivämnena och endast nyttjar lite av energin i dem.

Det som idag intresserar många länder är att återvinna de dyrare explosivämnena och på så sätt slippa destruera dem. Detta minskar miljöpåverkan och möjliggör en ekonomisk vinst. Idag sker enbart återvinning mot civila sprängämnen och alternativa tillämpningar så som gödningsmedel.

Då vanliga civila sprängämnen är mycket billigare än militära blir eventuell vinst marginell.

Vanligtvis är militära sprängämnen mer toxiska än civila vilket också minskar mängden intresserade köpare på den civila marknaden.

Mycket skulle kunna vinnas både i fråga om miljö och ekonomi på att återvinna militära explosivämnena till militära tillämpningar.

Syftet med denna rapport är att identifiera de metoder som finns idag för återvinning och urtagning för att i en fortsättning av projektet se hur dessa metoder skulle kunna användas på de explosivämnena som finns och kommer att finnas i svenska vapensystem.

## Återvinning

I USA forskas det mest i världen om metoder för återvinning, ett problem som man har där är att de amerikanska militära specifikationerna kräver ”virgin materials” (jungfrulig råvara) när man tillverkar t ex sprängämnen för militära tillämpningar. Detta försvårar återanvändandet av explosivämnena där och i andra länder som använder USA:s militära specifikationer.

I Sverige och många andra länder har man tidigare följt USA:s exempel inom detta område. Idag säger dock FMV att det går att återanvända explosivämnena om man kan garantera samma specifikationer som på ”nya” explosivämnena. I Sverige är det alltså specifikationerna som styr och inte varifrån materialet kommer. Detta gör att vi här i Sverige nu skulle kunna återanvända militära explosivämnena för militära ändamål. Dock är det långt mellan tanke och handling då FMV fortfarande i de flesta fallen använder de amerikanska militära specifikationerna när man beställer ny materiel.

Från och med december 2000 gick amerikanska försvarsdepartementet ut med ett memo som sa att försvaret skulle ”om möjligt återanvända explosivämnena”. Detta är ett första steg som USA tar mot att börja återanvända explosivämnena till militära ändamål.

Ett annat tydligt problem är att många länder funderar över att förbjuda militära explosivämnena i civila tillämpningar på grund av dess höga toxicitet. Resultatet av detta skulle vara en drastisk minskning av civila behov av återvunna militära explosivämnena.

## Återvinningsbara ämnen

De ämnen som är intressanta att återanvända är de ämnen som är lite dyrare och då ofta lite mera effektiva. Det är dessa ämnen som är mest ekonomiskt fördelaktiga att återanvända. Tex. jungfrulig HMX kostar idag ca 500 kronor per kilogram. På civila marknaden skulle det konkurrera med explosivämnen som kostar 50 öre per kilogram. Det är en värde minskning på 1000 gånger. Detta är ett extremfall men visar problematiken med att återvinna till civila ändamål.

Det går att återvinna ämnen som trotyl, vilket också görs idag, men dessa ämnen är billiga och produceras i Kina med en överkapacitet redan idag. Att införa stora mängder av återvunnet trotyl på denna marknad är inte intressant så länge som denna överkapacitet finns.

Inriktningen sker då mot ämnen som är ganska värdefulla. Med detta resonemang skulle intressanta explosivämnen vara sådana som innehåller t ex HMX och FOX-7.

Denna rapport beskriver främst processer för att återvinna HMX, då HMX är det mest förekommande dyrare explosivämnet i Sverige.

## Urtagning

För att kunna återvinna sprängämnet krävs att man tar ut explosivämnet/ämnen ur vapendelen detta kan göras genom att t ex spola ur innehållet i en granat. Detta är ett forskningsintensivt område. Här presenteras några av de metoderna.

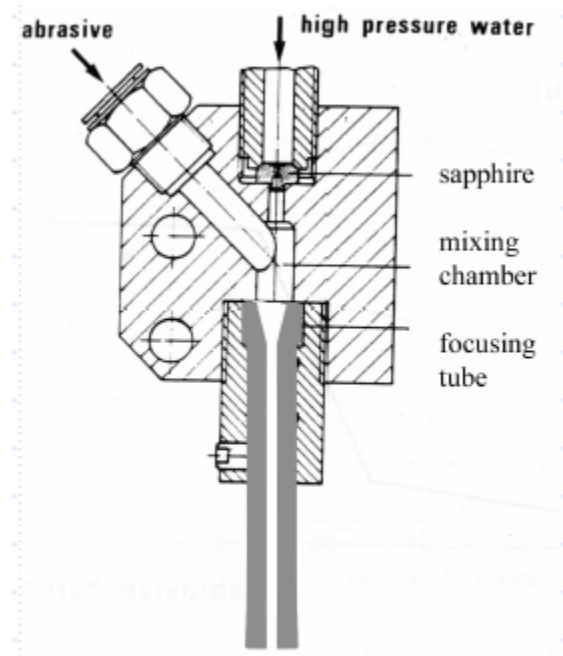
### *High-pressure washout*

Metoden går ut på att spruta en lösning med högt tryck och på så sätt skära av en bit explosivämne i taget. Metoden är en av de vanligaste idag, då framför allt med vatten. Vatten ”skär” inte alltid tillräckligt bra och då tillförs ett slipmedel, en tillsats som liknar blästersand och som ger vattenstrålen bättre effekt. Se figur 1.

Metodens stora nackdel är att man får en rest bestående av vatten och explosivämne som måste renas. Detta kan dock lösas genom att byta ut vatten mot t.ex. flytande kväve eller fast koldioxid. Dessa båda ämnen förångas efter utfört arbete. En annan fördel med att använda dessa ämnen är att man får hög kylning på explosivämnet och därigenom minskar risken för antändning.

För att optimera processen gäller det att man inte skär för fort då försvinner inte materialet som skärs bort utan stannar vid skärzonen och detta kan värma explosivämnet som då kan antändas.

För att effektivisera det hela bygger man processer som spolar ut flera granater samtidigt. Detta för att man skall kunna utnyttja utrustningen maximalt. Att spola ut flera samtidigt ger en mer



Figur 1, Waterjet principen

ekonomisk lösning samtidigt som man ökar takten på urspolningarna. Oftast byggs utrustningen så att två, fyra eller flera granater spolas samtidigt. Om man bygger processerna på detta sätt kan man bygga helautomatiska processer som byter granaterna efterhand, detta effektiviserar processen ytterligare.

### *Laser*

Metoden liknar Washout processen. Men istället för en lösning med högt tryck används en laser. Som värmer en liten bit av explosivämnet snabbt till dess förångningstemperatur. Detta gör att man skär bort en bit, vars storlek är beroende på laserstrålen. Skärhastigheten beror av hur fort som det förångade ämnet transporteras bort. Om explosivämnet finns kvar i förångat tillstånd för länge kommer värme att överföras till det fasta explosivämne som då kan antändas.



**Figur 2, Nd Yag laser skär upp en granat.**



**Figur 3, granat skärs upp av rörlig laser.**

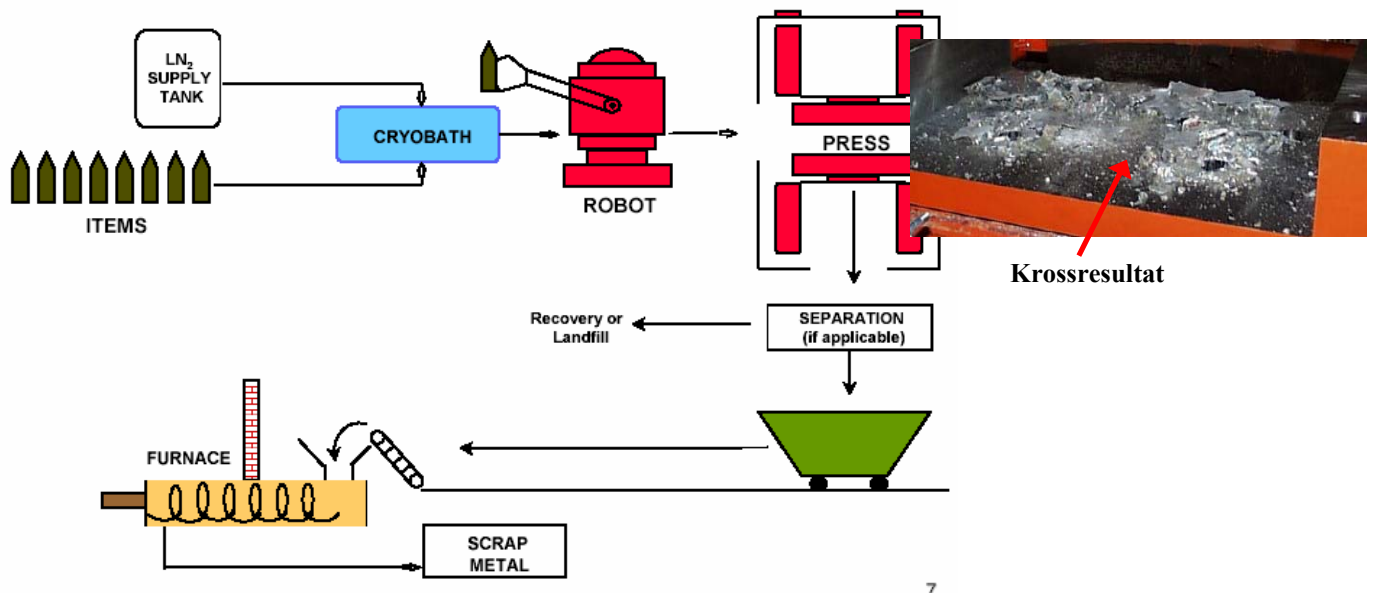
Här kan man bygga processen på två sätt. I den första placeras granaten i ett verktyg och en fast laser som skär genom granaten. I detta fall roterar alltså granaten i verktyget. Den andra lösningen är att lasern roteras runt granaten. Lasern placeras på en robot vars arm roterar runt granaten på ett förprogrammerat sätt. Den senare metoden har framtagits för att man på ett säkert sätt skall kunna skära sönder granater som fortfarande har kvar sina detonatorer som tex. OXA (OeXploderad Ammunition). Eftersom det inte finns någon kylning som i fallet med urspolningen är det inte säkert att skära flera granater samtidigt.

När granaten är skuren i mindre bitar kan man lösa upp explosivämnet på lämpligt sätt och på så sätt få bort det från metallen.



## Cryofracture

Metoden skiljer sig en del mot både Wash-out och laser processen. I denna process använder man som namnet antyder kyla. Granaterna placeras i ett kylbad, i princip vilket kylmedium



Figur 4, Cryofracture processen, bilden tagen från 7th Global Demil Symposium .

som helst kan användas bara det är tillräckligt kallt. Vanligtvis används flytande kväve som förutom att det är mycket kallt också ger en inert miljö, granaterna kyls ner så att materialen i dem blir sköra. Den nerkylda granaten placeras på ett speciellt bord och en press pressar sönder den. Bordet har ett hål där granaten står och pressverktyget har en knopp på samma plats. Detta får granaten att gå sönder istället för att bara pressas ihop. Metoden resulterar i att granaten fragmenteras i många små fragment. Dessa löses precis som i fallet med laserprocessen på lämpligt sätt. Exempel på processen ses i figur 4.

## Återvinningsmetoder

### Organiska lösningsmedel

Metoden för att lösa ut ett dyrbarare sprängämne av t ex typen HMX, med hjälp av organiska lösningsmedel, ur en matris av gel, trotyl eller polymer följer samma mönster som beskrivs nedan. Det kritiska är att finna rätt lösningsmedel. Lösningsmedlet skall selektivt lösa det ämne som man vill lösa och lämna de andra ämnen så intakta som möjligt. Man letar efter ett lösningsmedel som löser den ena ämnet medan det bara finns spår av det/de andra ämnena. Man skiljer på tre lösningsmetoder.

#### Lösa ämnet.

Man löser det ämne man är ute efter och separerar bort resten.

#### Lösa alla andra ämnen.

Man löser alla andra ämnen och lämnar det ämnet som man är ute efter intakt.

#### Lösa allt.

Man löser alla ämnen men kristalliserar sedan selektivt.

De olika metoderna har i sig olika problem och det kan tänkas att man behöver använda en kombination av alla tre med olika lösningsmedel för att till slut komma till den produkt som man vill ha. En stor nackdel med att använda organiska lösningsmedel är att de oftast är mycket farliga att hantera. De är också mycket skadliga för miljön. De orsakar alltså ett avfall som är svårhanterbart. Detta är en av orsakerna för att man försöker hitta alternativ till organiska lösningsmedel för denna tillämpning.

#### *Processen:*

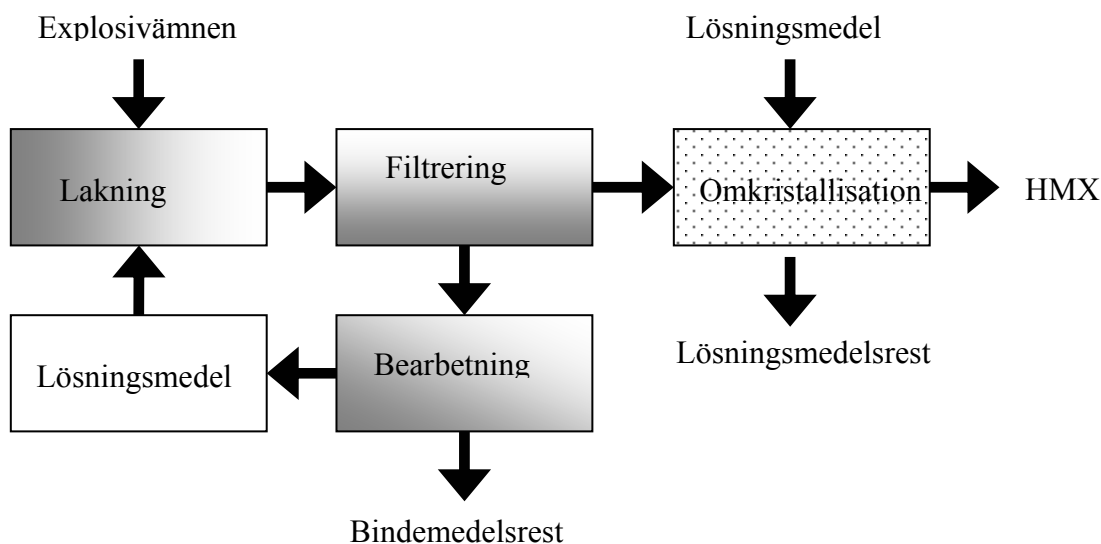
Generellt kan man säga att alla metoder med organiska lösningsmedel bygger på samma princip och den är.

Lakning

Filtrering

Kristallisation / Omkristallisation

Givetvis förekommer det många variationer, men detta är den grundläggande princip som denna typ av återvinning baseras på. Denna process kan ses i figur 5.



**Figur 5, Processschema för organiska lösningsmedel**

#### *Lakning*

Explosivämnet eller bindemedlet lakas ur med hjälp av ett lösningsmedel som löser den ena komponenten men inte den andra. Detta kan ske i Batchprocesser eller i kontinuerliga processer där man för in lösningsmedel från ena hållet och ämnet från det andra. Syftet med processen är att fasskilja de olika ämnena åt för att lättare kunna extrahera ut dem i senare steg.

### *Filtrering*

En vanlig filtrering för att skilja de upplösta ämnena från de kristallina. Om man har löst båda eller flera ämnen måste man kristallisera ett ämne eller fler innan man kan filtrera.

### *Kristallisation / Omkristallisation*

Det lösta ämnet måste kristalliseras för att man skall få bort det från lösningsmedlet, dvs. tvinga ämnet att övergå till fast fas. I fallet omkristallisation görs detta för att rena ämnet. Man löser upp och kristalliserar ämnet flera gånger och det blir mindre och mindre av föroreningar i ämnet för varje kristallisation om lösningsmedlet är rätt valt. Den sista kristallisationen är viktigare än de andra då det är nu som man bestämmer storleken på kristallerna och därigenom indirekt beteende hos explosivämnet. Det är nu viktigt att man tittar på de militära specifikationer som finns så att det går att sälja ämnet igen.

### *Befintliga processer*

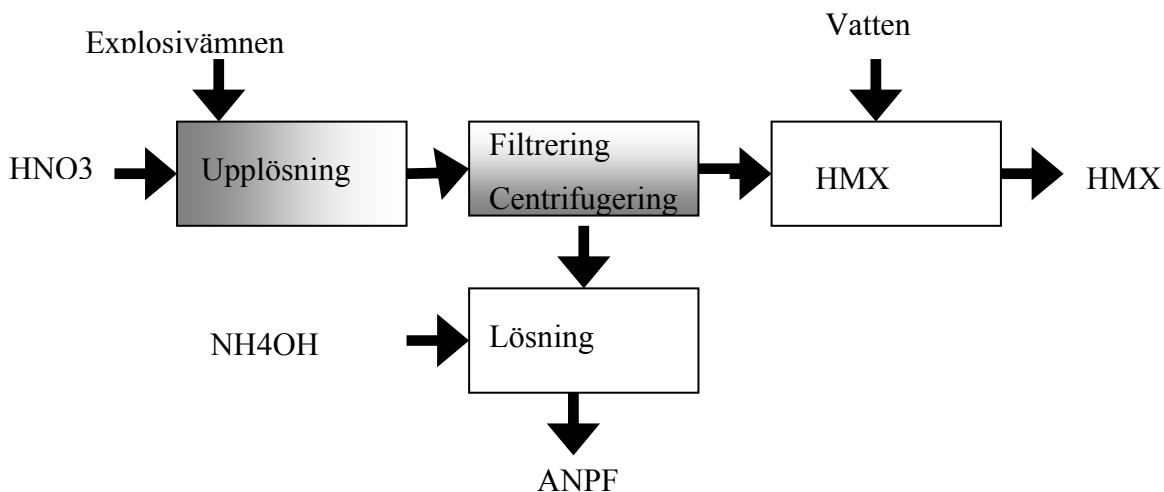
Bofors Explosives AB (1995) har ett patent på en metod för att lösa ut HMX ur bindemedel. Processen sägs kunna användas på alla typer av matriser men det finns bara belägg att den fungerar när matrisen är trotyl.

## Icke organiska lösningsmedel

Thiokol Propulsion har utvecklat en metod, som också är patenterad av dem, för att använda salpetersyra som lösningsmedel. Denna metod har testats på framdrivningsämnen i batcher på upp till 2kg med bra resultat, HMX med >99 % renhet har kunnat utvinnas. En annan fördel är att bindemedlet löser sig och sönderdelas vilket gör att om man skulle kunna utvinna polymerbindemedlet från lösningsmedlet så skulle man kunna använda det igen. Detta är dock inte intressant då marknaden för återvunnet polymer är mycket liten. Ett ungefärligt processschema kan ses i figur 6.

### Processen:

Processen fungerar i princip som för organiskt lösningsmedel. En stor skillnad mot metoden med organiska lösningsmedel är att explosivämnet inte löser sig i salpetersyran utan stannar kristallint. För reaktionen vara tillräckligt länge så behöver man bara filtrera av rent explosivämne. Explosivämnets bindemedlet löses upp i en salpetersyra som har en koncentration på 65-70 % (Om koncentrationen är mindre än 60 % så får HMX en gulaktig färg detta indikerar att inte allt av bindemedlet är borta.). Lösningen sker vid rumstemperatur. När lösningsprocessen är klar värms lösningen till ca 70°C, efter vilket lösningen centrifugeras eller filtreras för att få bort nitroaminerna. Lösningen nu utan nitroaminer neutraliseras med 26 % ammoniumhydroxid till pH 6,8. Lösningen indunstas och det kvarvarande ämnet är ANPF (Ammonium Nitrate Polymeric Fuel). Nitroaminen som tidigare separerats har samma partikelstorlek och morfologi som innan processen. Nitroaminerna tvättas först i vatten för att få bort den kvarvarande syran och sedan stabiliseras de med isopropylalkohol så att den totala vätskemängden är ~20 vikt-% för ev. vidare transport.



Figur 6, Processchema för oorganiska lösningsmedel

### **Super kritisk koldioxid.**

Under de senaste åren har SC CO<sub>2</sub> (Super Kritiskt CO<sub>2</sub>) undersökts främst pga. att polära explosivämnen så som HMX, RDX och TATB har väldigt låg löslighet i CO<sub>2</sub>. Detta tyder på att man skulle kunna lösa upp opolära bindemedel i CO<sub>2</sub> och extrahera ut explosivämnet för återanvändning. Precis som i HNO<sub>3</sub> fallet skulle explosivämnet vara oförändrat både till partikelstorlek och morfologi. Man har i tidigare studier sett att SC CO<sub>2</sub> kan lösa upp flera olika polymerer.

#### *Processen*

Processen har ännu inte kommit förbi laboratorie- och pilotskala och således finns ingen färdig process. Metoden går ut på att utsätta en mängd CO<sub>2</sub> för högt tryck i rumstemperatur. Normalt skulle man ha hög temperatur också men pga. säkerhetsskäl har man inte det med explosivämnen. Man når CO<sub>2</sub>s kritiska punkt (där CO<sub>2</sub> inte beter sig normalt) och kan lösa opolära ämnen, CO<sub>2</sub> är själv opolär. Man vet egentligen inte hur bra något löser sig i CO<sub>2</sub> då ämnen som borde lösa sig inte gör det och tvärtom. Den enda möjligheten att veta säkert är att testa. Metoden har idag stora brister och problem då metoden är ny. Detta kommer dock troligen att åtgärdas och i framtiden kan denna metod vara av betydande intresse.

### **Diskussion**

De urtagningsmetoder som har presenterats här är en liten del av de som finns tillgängliga. De metoder som är med i denna rapport representerar de mest förekommande metoderna. De är främst med för att ge en uppfattning om vilka metoder som finns och hur forskarna tänker inom detta område.

När det gäller återvinningsmetoderna är antalet metoder mer begränsat. Detta beror främst på att det finns få kemiska processer som är möjliga att utnyttja. De metoder som beskrivs är från USA och Sverige. Även andra länder så som Holland och Japan har forskning inom området och kan ha fått fram metoder som inte publicerats ännu. Detta är en delrapport och projektet kommer att fortsätta under 2003. Då kommer en bedömning av hur återvinningsmetoderna fungerar och hur de skulle kunna användas på de explosivämnen som finns i det Svenska försvaret att göras.

## Litteratur

5<sup>th</sup> Global Demil Symposium, May 5-9, 1997, John Ascuaga's Nugget Sparks, Nevada, USA

7<sup>th</sup> Global Demil Symposium, May 17-20, 1999, Tulsa, Oklahoma, USA

9<sup>th</sup> Global Demil Symposium, May 14-17, 2001, John Ascuaga's Nugget Sparks, Nevada, USA

10<sup>th</sup> Global Demil Symposium, May 20-24, 2002, Lexington, Kentucky, USA

8<sup>th</sup> Demil Users Group, November 16-17, 1999, Parsippany, New Jersey, USA

International Pyrotechnics Seminar, July 14-19, 2002, Westminister, Colorado, USA

Life Cycle of Energetic Materials Conference, July 14-17, 2002, Westminister, Colorado, USA

Finnex 2002, September 9-11, 2002, Levi, Finland

Phillips R.S, Cain A.W, Schilling T.J, Miks M.W, Recovering nitroamines and reformulation of by-products, December 15, 1998, US patent no 6,063,960.

Tompa A.S, French D.M, White B.R, Breakdown of solid propellant and explosives, recovery of nitramines, June 21, 1983, US patent no 4,389,265

Nyqvist J, Method for working up mixed explosives, Jan 11, 2000, US patent no 6,013,794, SE patent nr 9500280