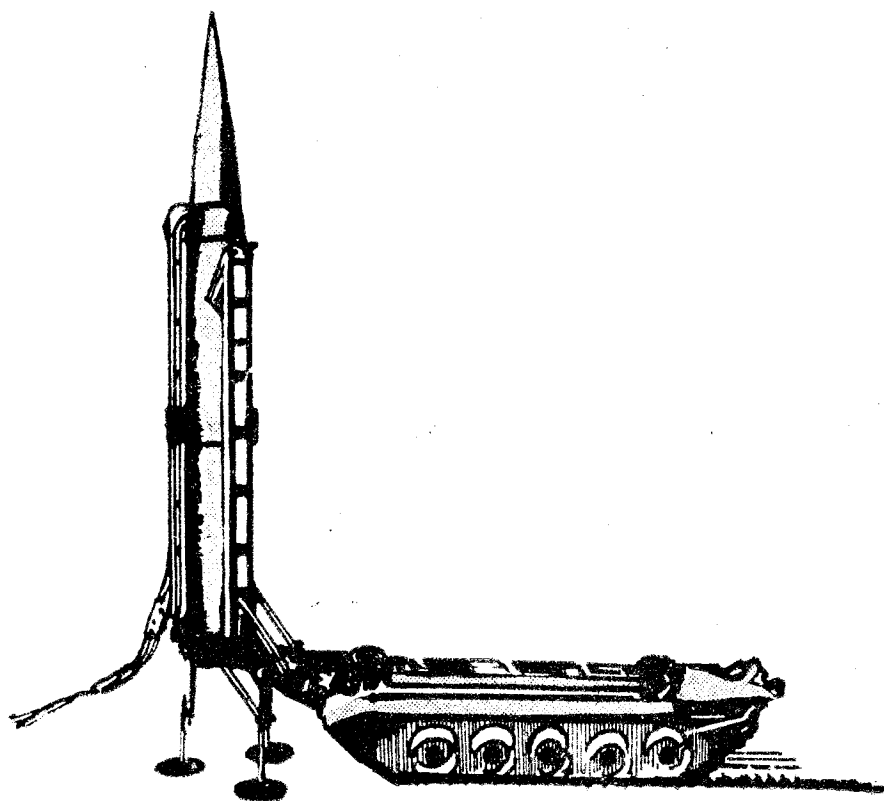




國防工業出版社

固 体 推 进 剂

制造、处理、贮存和运输

杨宝贵等译

周起槐等校

国防工业出版社

内 容 简 介

这是一本工程使用手册。书中从安全的角度，重点讲述固体推进剂及其组分危险分析的各种方法和应用；推进剂及其各组分的安全规范；推进剂制造中各主要工序的安全守则；推进剂及其组分在包装、贮存、监测、运输过程中的有关规定；发动机在装配、发射和静态试验过程中推进剂“数量-距离”要求和各种操作守则；并对从安全的角度考虑的有关设施和废料处理作了必要的论述。

本书可供从事固体推进剂发动机设计、生产和试验的工人、工程技术人员及部队操作人员参考；而且对于生产固体推进剂的化工和环境保护部门的工人、工程技术人员及卫生、消防和公安部门的有关人员也有裨益。

本书译自“化学火箭和推进剂危害手册”第 II 卷本。参加本书翻译的还有戴聿昌、王弥新、曾昭捷同志；参加本书校对的还有韩维湘、徐鑫武、张庭慧、徐丽华等同志。

SOLID ROCKET PROPELLANT PROCESSING, HANDLING STORAGE AND TRANSPORTATION

Thomas W. Davidson
NTIS 1972

固体推进剂制造、处理、贮存和运输

杨宝贵等译 周起槐等校

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
震泽印刷厂承排 国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092 1/16 印张 85/8 199 千字

1980 年 10 月第一版 1980 年 10 月第一次印刷 印数：0,001—1,100 册

统一书号：15034·1918 定价：0.93 元

(限 国 内 发 行)

目 录

第一章 引言.....1

- 1-1 背景1
- 1-2 经验因素1
- 1-3 目的1
- 1-4 范围1
- 1-5 推进剂的组分2
 - 1-5.1 概况2
 - 1-5.2 分类2
- 1-6 推进剂的制造2
 - 1-6.1 混合2
 - 1-6.2 未固化的团块2
 - 1-6.3 修整3
- 1-7 最后产品的处理3
- 1-8 降低危险性3
 - 1-8.1 常规方法3
 - 1-8.2 分析方法3
- 1-9 结论3
 - 1-9.1 临界状态或临界操作3
 - 1-9.2 操作检查和控制3

第二章 危险分析.....4

- 2-1 引言4
- 2-2 危险分析的工程方法5
 - 2-2.1 工艺调查5
 - 2-2.2 感度试验6
 - 2-2.3 辅助研究6
 - 2-2.4 危险性评定或结论6
- 2-3 差热分析(DTA).....6
- 2-4 自加热试验7
- 2-5 铜块试验8
- 2-6 Wenograd 试验9
- 2-7 Taliani 试验.....10
- 2-8 标准耐热试验.....10
- 2-9 碘化钾-淀粉试验10
- 2-10 甲基紫试验11
- 2-11 冲击试验11

- 2-12 摩擦试验12
- 2-13 静电放电试验13
- 2-14 碰撞试验15
- 2-15 薄膜传播试验17
- 2-16 粉尘爆炸性试验18
- 2-17 爆炸(转变)临界高度试验19
- 2-18 传播临界直径试验21
- 2-19 落瓶试验22
- 2-20 卡陈(隔板)试验22
- 2-21 Susan 试验24
- 2-22 剪切水锤试验24
- 2-23 炸药工艺中使用的术语词汇25
- 参考文献26

第三章 推进剂制造27

- 3-1 前言.....27
 - 3-1.1 目的.....27
 - 3-1.2 规定.....27
 - 3-1.3 安全规定.....27
 - 3-1.4 事故报告.....27
 - 3-1.5 基本原则.....28
- 3-2 组成成分.....28
 - 3-2.1 铝.....28
 - 3-2.2 氢化铝.....29
 - 3-2.3 硝酸铵.....30
 - 3-2.4 过氯酸铵.....31
 - 3-2.5 铍.....33
 - 3-2.6 2-2-硝丙基缩甲醛.....34
 - 3-2.7 黑色火药.....35
 - 3-2.8 C-3 炸药.....36
 - 3-2.9 C-4 炸药.....38
 - 3-2.10 铬酸铜39
 - 3-2.11 环四亚甲基四硝铵39
 - 3-2.12 环三亚甲基三硝铵41
 - 3-2.13 二乙二醇二硝酸酯43
 - 3-2.14 2-4-二硝基甲苯44
 - 3-2.15 二苯胍45

3-2.16	丙烯酸乙酯	45
3-2.17	二茂铁	46
3-2.18	叠氮化铅	47
3-2.19	MAPO	48
3-2.20	雷汞	49
3-2.21	丙烯酸甲酯	50
3-2.22	MTN 或 TMETN	51
3-2.23	硝化纤维	52
3-2.24	硝化甘油	54
3-2.25	硝基胍	56
3-2.26	四硝基季戊四醇	57
3-2.27	塑溶胶硝化纤维	59
3-2.28	氯酸钾	60
3-2.29	间苯二酚(间-二羟基苯)	60
3-2.30	硫	61
3-2.31	特屈儿(2-4-6-三硝基苯 甲硝铵)	62
3-2.32	三缩乙二醇二硝酸酯	63
3-2.33	梯恩梯	64
3-2.34	铅粉	66
3-3	无溶剂型固体推进剂的制造	67
3-3.1	概述	67
3-3.2	工艺和安全讨论	68
3-3.3	差速和等速压延	69
3-3.4	切片和“药卷”形成	69
3-3.5	附加药包和圆片制造	69
3-3.6	药柱压伸和包覆	70
3-4	复合改性双基推进剂的浇铸和 固化	70
3-4.1	一般技术	70
3-4.2	危险性(一般性的)	70
3-4.3	通用的安全预防措施	71
3-4.4	模型装药期间的安全预防措施	72
3-4.5	浇铸时的安全预防措施	72
3-4.6	固化期间的安全预防措施	72
3-4.7	双基推进剂浇铸模型的拆卸	73
3-4.8	型心的移出	73
3-5	惰性稀释剂的工艺	74
3-5.1	连续遥控的推进剂制备工艺	74
3-5.2	过程的叙述	74
3-5.3	车间的设计	75
3-6	复合推进剂的制造	77

3-6.1	一般组分	77
3-6.2	一般混合作业	80
3-6.3	浇铸与固化	82
3-6.4	固化厂房和设备	84
3-6.5	固化操作	84
3-6.6	机械加工、修整厂房及设备	85
3-6.7	机械加工和修整操作	85
3-7	发动机的最后加工以及检验 试样	85
3-7.1	主要危险	85
3-7.2	固化推进剂的特性	86
3-7.3	发动机的限制器	86
3-7.4	粉尘与切屑的清除	86
3-7.5	环境与一般操作	87
3-7.6	检验试样的准备	88
3-7.7	机械加工	88
3-7.8	壳体结合式装药的修整	88
3-7.9	发动机装配	89
3-8	硝化甘油的制造	89
3-8.1	绪论	89
3-8.2	操作人员的选择	89
3-8.3	工厂布置与结构材料	89
3-8.4	生产流程说明	89
3-8.5	工艺控制	90
3-8.6	废硝化甘油的处理	90
3-8.7	酸的处理	91
3-9	词汇表	91

第四章 包装、贮存、监测和运输

4-1	引言	93
4-1.1	重要性	93
4-1.2	包含的材料	93
4-2	范围和职责	93
4-2.1	指导方针	93
4-2.2	履行要求	93
4-2.3	人员教育	93
4-2.4	适用性	93
4-3	规则和权限	94
4-3.1	联邦政府章程	94
4-3.2	管辖权	94
4-3.3	限定数量的重要性	94
4-3.4	装运规则的适用性	94

4-3.5 材料的鉴定	95	4-6.32 火帽	104
4-4 危险物质的分类	95	4-6.33 禁用爆炸物	104
4-5 运输	96	4-6.34 推进剂	104
4-5.1 概述	96	4-6.35 放射性物质	104
4-5.2 装运准备	97	4-6.36 限制性的物品	104
4-5.3 标记和标签	98	4-6.37 火箭燃料	104
4-5.4 装运说明书	99	4-6.38 火箭发动机	104
4-5.5 专用铁路货运规则	99	4-6.39 点火管	104
4-6 定义	100	4-7 贮存	104
4-6.1 酸类、苛性碱液或腐蚀性液体	100	4-7.1 安全条例	104
4-6.2 弹药	100	4-7.2 室外贮存	105
4-6.3 传爆管	100	4-8 监测和检查	105
4-6.4 爆破雷管	101	4-8.1 概述	105
4-6.5 雷管	101	4-8.2 监测大纲	105
4-6.6 可燃液体	101	4-8.3 适用性的标准	105
4-6.7 腐蚀性液体	101	4-8.4 场地监测	106
4-6.8 运输部规则	101	4-8.5 仓库和贮存场地检查	106
4-6.9 爆炸物	101	4-8.6 进货检查	106
4-6.10 可燃的压缩气体	101	4-8.7 导弹和大型火箭的检查	106
4-6.11 可燃液体	102	4-8.8 监测记录	107
4-6.12 可燃固体	102	第五章 装配、发射和静态试验	108
4-6.13 禁用爆炸物	102	5-1 引言	108
4-6.14 危害性物品(民用飞机)	102	5-2 一般的注意事项	108
4-6.15 州际商务委员会 ICC (运输部 DOT)规则	102	5-2.1 “数量-距离(QD)”要求	108
4-6.16 运输部 (DOT) 规定	102	5-2.2 固体推进剂的距离要求	108
4-6.17 点火具	102	5-2.3 液体燃料的距离要求	108
4-6.18 喷气助飞器 (JATO) 装置	102	5-2.4 固-液系统的距离要求	109
4-6.19 液化压缩气体	102	5-3 电的危害性	109
4-6.20 不限量(民用和军用飞机)	102	5-3.1 静电	109
4-6.21 不可燃压缩气体	102	5-3.2 电气设备	109
4-6.22 不限制	103	5-3.3 射频(RF)能量	109
4-6.23 不接受(民用和军用飞机)	103	5-3.4 泄漏电流	109
4-6.24 其它限制物品(民用和军用飞 机)	103	5-3.5 闪电	110
4-6.25 氧化性物质	103	5-3.6 电对人员的危险性	110
4-6.26 A 级毒物-毒性气体标签	103	5-3.7 接地的电气设备	110
4-6.27 B 级毒物	103	5-4 环境对健康的危害	110
4-6.28 C 级毒物	103	5-4.1 噪声	110
4-6.29 D 级毒物	103	5-4.2 辐射	111
4-6.30 引火材料	104	5-4.3 化学药品和毒性危害	111
4-6.31 起爆药	104	5-5 活动范围的管制	111
		5-6 发动机装配	112

5-6.1 危害源	112	6-2.4 制造和装药	120
5-6.2 环境和一般操作	112	6-2.5 仓库	121
5-6.3 喷管和顶部板的装配	112	6-3 一般设计准则	121
5-6.4 点火系统的装配	112	6-3.1 指南	121
5-6.5 爆炸隔板	113	6-3.2 安全设计	121
5-6.6 发动机的重新加工	113	6-3.3 结构设计	121
5-7 静止试验和发射的危害性	113	6-3.4 制造过程的安全	122
5-7.1 引言	113	6-4 控制工房	123
5-7.2 试验设备设计标准	114	6-5 炸药或推进剂的贮存	123
5-7.3 人员控制	114	6-6 空气和水的污染	123
5-7.4 噪音	115	6-6.1 排水沟	123
5-8 在点火阵地的开箱和处理	115	6-6.2 向空气中排放	123
5-8.1 开箱	115	6-7 道路和报警系统	123
5-8.2 起重设备	116	6-7.1 道路系统	123
5-8.3 点火器处理预防措施	116	6-7.2 警报灯光	123
5-9 静态试验和发射的点火线路	116	6-8 技术指导	123
5-9.1 重要性	116	第七章 废料处理	124
5-9.2 定义	117	7-1 概论	124
5-9.3 线路的隔离	117	7-1.1 废料处理人员	124
5-9.4 操作程序	117	7-1.2 对提供废料的人员要求	124
5-9.5 短路	117	7-2 指导方针	124
5-9.6 电阻和连续性测量	117	7-3 几种特殊类型的推进剂废料的 处理	125
5-9.7 安全开关	117	7-3.1 未被污染的氧化剂	125
5-10 试验和发射的准备和装置	117	7-3.2 已污染的氧化剂或点火材料	125
5-10.1 清理场地	117	7-3.3 三氯乙烷	126
5-10.2 固定保险安装	117	7-3.4 硝基化合物	126
5-10.3 发射前时间计数	117	7-3.5 推进剂	126
5-10.4 不正常的试验状态	117	7-3.6 壳体结合式发动机	126
5-10.5 试验后的操作程序	118	7-3.7 燃料	126
5-10.6 探测发射注意事项	118	7-4 深海销毁	126
5-10.7 弹着界线	118	7-5 燃烧场地	127
第六章 设施	120	7-5.1 场地选择	127
6-1 引言	120	7-5.2 规程	127
6-2 地点	120	7-6 销毁废料的运输	127
6-2.1 位置	120	缩写词	128
6-2.2 工厂的布局	120	参考文献	132
6-2.3 “数量-距离”要求	120		

第一章 引言

1-1 背景

这几年来在生产、处理和使用固体推进剂导弹和火箭方面不断地发生事故，造成死亡、伤残和财产的损失。加之又不断地探索燃速较高的推进剂，就更加需要有些技术规定。这些探索研究得出了多种推进剂，有关这些推进剂的反应作用，确实可以这样来描述，即“它们简直就是可以控制的爆炸”。

1-2 经验因素

国家机构和工业部门已经证明，只要掌握每个程序而每次都能完全重复它们，就能够安全地生产、处理和使用这些推进剂系统。标准程序几乎不允许或根本不允许违反，而违反操作规程经常是操作人员引起的。如果操作不按标准规定进行，其结果是会出事故，同时要付出人员死亡、伤残，财产损失的代价，这是很不幸的。有一个时期，导弹和火箭系统的制造进行了几年并没有出现重大事故，但不久，却又出了重大事故，并造成严重损失。

1-3 目的

现时发生事故的原因之一，实在是由于世界形势要求大量增加推进剂的生产，从而引起相对没有经验的人员参加工作。除此之外，许多通过实践掌握了安全知识的承包人员和政府官员，或者是退职了，或者是提升做为管理人员，最后他们已不再直接处理问题。遗憾的是他们未能充分培养训练他们的接班人员，使之了解有关多年来造成这些损失的一般性问题。这就使得有关安全方面的一些专门技术被丢失，这也就是决定出版本书的原因，并希望本书能再次为直接参加生产、管理和使用的工作人员所采用，从而保障工作人员的人身安全，并避免给工作带来损失。这种设想是在陆军、海军、宇航局、空军联合会危险工作小组委员会(Technical Steering Committee of the Joint Army, Navy, NASA, Air Force Working Group on Hazards)的指导下着手实现的。

1-4 范围

必须指出，本书的每章每节编写的特点均不相同。这一点是很容易理解的，因为我们知道，这些不同的章节是由熟悉他们各自专门领域的政府和工业部门的许多工作人员撰稿的。这里没有把现有的资料全部包括在每一题目之中，如果这样做，势必要出版好多册；我们仅力争将那些被证明仍然是最有价值的有关规定和条例收集起来，为其它应用文件提供有关参考资料，从而给该专题提供比较全面的综述。然而，似乎应当考虑固体推进剂系统使用期限(life cycle)内所存在的危险性类别。我们希望这些简要的说明可以引起某些注意，以期在整个工业部门中增强安全防护措施。

1-5 推进剂的组分

1-5.1 概况

处理固体推进剂组分的过程中,存在着严重的危险性。许多物质被证明具有着火和爆炸危险。某些物质则会发生爆轰或是灾难性的慢速反应。特别是未稀释的硝化甘油,即使是被少量惰性增塑剂稀释的硝化甘油亦可能显示出低速的反应,它们与常规的高能炸药相比,只需要一点极小的激源就能够引炸。其它的具有低爆热的硝酸酯则表现出有较小感度。被燃料污染的过氯酸铵,由于着火和冲击两者的引发,都具有发生爆轰的危险。装有过氯酸铵的桶,可由于生产过程中邻近的物质的爆轰而引起链锁反应。高能炸药添加物,例如黑索金(RDX)对着火或者冲击都具有爆炸危险,如同干燥的硝化纤维或含有硝化纤维的高比表面的物质(浇铸的火药)一样。与空气混合的金属粉末,以及溶剂蒸气在空气中的浓度处于爆炸极限之内时,其危险性稍为小些。当已经认识到了发生危险的可能性时,危险性常常可能明显地减少。

1-5.2 分类

可以把组分粗略地分为两大危险类别。第一类包括那些采取一般的正常处理手段经常发生事故的组分,而第二类包括那些由其引起的事故比预料的事事故有较大破坏的组分。象微弱刺激能引起破坏作用的液体爆炸组分属于第一类;而新的含有燃料和氧化元素的材料在尚未对它们的处理特性得到充分的认识之前,也属于此类。多孔材料属于第二类,这种材料在密闭燃烧条件下能够导致爆轰,例如被燃料污染的氧化剂或干燥的硝化纤维。为防止处理这些组分所引起的事事故不致导致灾难性的后果,不仅是希望而且要强制地把事故减到最轻最小。处理、机加工和修整操作中积累的废屑也有这种危险,因而需要认真加以控制。

1-6 推进剂的制造

1-6.1 混合

无论是实践还是理论都将表明,混合作业必然是所承担的最危险的操作程序之一。它提供着起爆手段和封闭约束;具备着形成爆炸反应所需要的一切条件。由于混合过程要求输入能量,这样就会通过摩擦、冲击,切变或局部过热使混合物瞬时地集中,以致在局部地区会发生高放热反应,而引起点火。在许多混合操作中,运动零件间保持很小的间隙,以保证操作有高的剪切作用。如果带进一些不必要的硬物件,诸如螺母、螺栓、垫圈、筛网或者刮铲等,可以导致点火。由于多数混合操作的主要目的是将固体物料加入液体或胶状的介质中,则在一段时间内,固体物料有未能完全湿润的可能性,而实际上就存在着多孔胀塑的团块。如果点火发生在这个阶段而且是在封闭的条件下,常常可能发生爆燃,以致发生爆轰或者至少是猛烈的爆炸。甚至在混合操作的后期,将最上面的物料翻到底部的混合循环中会把封闭条件下的点火表面分布得很宽,而在产生爆炸反应时,剩余的混合物相当细散地喷射到很大的范围内。这种猛烈反应(但不是爆轰)对结构有极大的破坏作用,在几米远的距离处产生类似于爆轰的爆炸气浪。

1-6.2 未固化的团块

当推进剂没有固化时,存在较大的危险,因而处理这些推进剂的最危险阶段是当存在多孔团块而又可能发生点火的时候。这种状态主要存在于混合的最初阶段,这时还没能完全固化,但是混合操作又在进行。当使用浸没在物料中的轴承或填函盖时,事故的几率就会增

加,所以就需要对设备进行精心地保养。

1-6.3 修整

当有推进剂存在而又需要采用金属与金属摩擦的操作是有危险的。用机加工或切断操作来最后修整一个重的壳体结合式装药就是其中一例。此时由于摩擦发火会引起内部推进剂着火,往往因反应猛烈而对工厂和操作人员造成严重损害。在设计粗糙的设备中,心轴或型芯的退出也同样是危险的,因为摩擦发火很容易导致爆炸。脱模和清除操作亦能造成许多危险,而如果是处理高能双基推进剂,就会更加危险。

1-7 最后产品的处理

若适当仔细地处理火箭和导弹的固体发动机时,就不会发生什么严重事故。所谓适当仔细,就相当于象处理汽油桶、乙醚桶或其它易燃溶剂桶一样仔细处理。由于不注意,可能引起较之汽油着火更大的灾难性后果,然而,如果在处理最后产品方面具有丰富经验,则很少引起重大事故发生。从而就可以排除由于有缺陷的导弹而产生的着火或破坏,或是由于施加的激源大于正常处理这种材料时所要求的数值而产生的着火或破坏。最后产品的常规运输危险性试验,诸如降落试验、篝火试验以及弹丸冲击试验,多半未引起爆轰。着火和爆炸确是起因于封闭推进剂的点火,然而这些推进剂终归又设计成由点火而释放能量。试验表明,最主要危险是推进剂燃烧碎片散布到相当宽广的范围内,其足够大的碎片可点燃任何可燃物质。

1-8 降低危险性

1-8.1 常规方法

减少危险性的一些常规方法为:严格控制可以引起点火的外来物;混合时调整混合组分的添加以及防止大量未固化物质的积存;在可能使用遥控的地方,采用遥控操作;把惰性液体与炸药一起混合,使爆炸性液体得到脱敏以及使用新设计的具有非浸没的轴承和具有较大间隙的混合器。

1-8.2 分析方法

一个非常规的方法是试图利用所有可取得的试验结果,如热、摩擦、冲击、临界直径和卡隙,以确定引发所需要的激源,随后分析过程的各个步骤,确定所需激源是否存在。这个方法似乎将可以提供足够的的数据,这些数据对防止事故的发生具有真正的使用价值。下一章将要叙述这些试验以及这些试验的作用。

1-9 结论

尽管采取了各种措施,安全问题还不容忽视,因此在本章的最后两节将介绍一些已被实践证明的情况。

1-9.1 临界状态或临界操作

假若产品的制造或使用需要一系列的操作,就有必要确定每一个操作期间的临界感度。绝不能设想最终产品难以起爆,从而就不存在敏感操作。

1-9.2 操作检查和控制

不能认为对产品不需要进行严格检查,而要尽一切努力避免精明的操作人员由于他认为这些步骤不必要而简化所需要的操作步骤。这样的简化曾造成过死亡事故。

第二章 危险分析

2-1 引言

危险分析是评定工艺过程危险性的一种实际方法,究其本质是对事故的提前研究。危险分析强调用工程术语对工艺过程的条件作定量计算,并确定物料对工艺过程所存在激源的敏感性能。这样,在评定存在问题或危险性时,对以共同基础所表示的工艺过程的潜在危险性和材料的敏感性做出定量的测定。

在化学工业、炸药工业或推进剂工业中,如果引进任何新的或经过修改的原料、工艺或操作时,就会提出“这样做会不会造成危险”这样一个复杂的问题,因为大多数被处理的物料,在一定的条件下都可能是危险的。因此,问题就在于确定:

- (a) 危险程度;
- (b) 在防止引发或爆炸方面是否有足够的预防措施;
- (c) 对操作人员和设备的保护措施是否妥善。

当然必须把所有这些考虑和最初引进新材料或工艺时认为合理的条件加以权衡,看经济上、质量上是否有所改进或性能上是否有所提高。由于灾难性事故的发生,不必要的和价格昂贵的预防措施,或者由于不能恰当地确定持有疑义的危险程度而拒绝采用一种原料或工艺,凡此种致使任何一种工业处于不可靠的地位。

最普通的危险评定方法,是用少量的试样做感度试验,以确定物料对引发或爆炸的趋向。传统的试法是使这些试验能反映出被试物质在工艺过程中所受到的激源作用。通用的引发试验是采用热、冲击、摩擦、静电和冲击波的方法。为了确定引发以后的特性,曾进行了测定向爆炸转化的趋势和爆炸反应传播试验。

通常把这些试验所得到的数据进行处理,并用统计术语表示,如发火或爆炸的50%或然率。这些数据对于在同一或然率而言,可以对一种化合物与另一种化合物进行比较,以及对确定试验技术或环境条件的影响是有用处的。应用这些数据的最大问题,在于决定感度的变化是否具有任何实际意义。如果这些数据不能从实用的观点加以分析,则只能对两种物质进行比较。比如,它们的冲击感度值分别为10厘米和20厘米,仅能说第一种物质较第二种物质更为敏感,但不能说,在一定条件下,两种物质中的哪一种物质危险。

在过去,开展的试验都是相当强调获得再现性问题。这种做法常常导致(a)改正试验物料以获得均匀的试样,(b)在恒定重量或恒定体积的条件下进行试验,(c)使用对试验条件反应敏感的组分或反应不敏感的组分,或者采用相对不受重复试验影响的组分。如果对试验结果非常相信,重复试验当然也是必要的,但由于热衷于获得数据的再现性而往往忽视了原来试验目的,即确定某种物料或工艺过程是否具有不能被采用的危险性。

多年来一直是根据经验来预测危险性的存在,即将一种新的或经过改进的物料,与一个被选定的标准化合物进行比较,而这个标准化合物或是任取的,或是因为它曾在一定的生产中具有一定的经验。这个方法有若干欠缺,主要为:

- (a) 由于和标准化合物相比没有实践经验,因此对所采用的任何工艺过程或物料必然

在无安全知识的条件下进行初始操作或应用。

(b) 和标准物质或工艺过程比较,通常意味着会出现伤亡、着火或爆炸事故。

(c) 只有工艺不发生变化的情况下,建筑在经验基础上的结论才是有效的。因为这些变化或者会改善物质的感度,或者会增加潜在的能量(如引进新设备或工艺)。

(d) 该法不适用于较之标准物质更为敏感的物质,这是因为缺少更敏感的实际经验。

(e) 由于(d),就使得第一个问题重新出现,因为就这种物质来说,没有在一套特定的工艺条件下进行试验。

因此,由于采用的方法不能适用于全部新的情况,这就严重地限制了从经济和安全观点评定新的或经过改进的原料、操作及设备的可能性。所以需要有一种将感度数据直接应用于工艺条件的方法,而危险分析技术就能满足这个要求。

2-2 危险分析的工程方法

危险分析包括:

- (a) 工艺调查;
- (b) 感度试验;
- (c) 辅助研究;
- (d) 危险性评定,即有关危险等级、需要改进的措施和安全限制的结论。

见图 2-1。

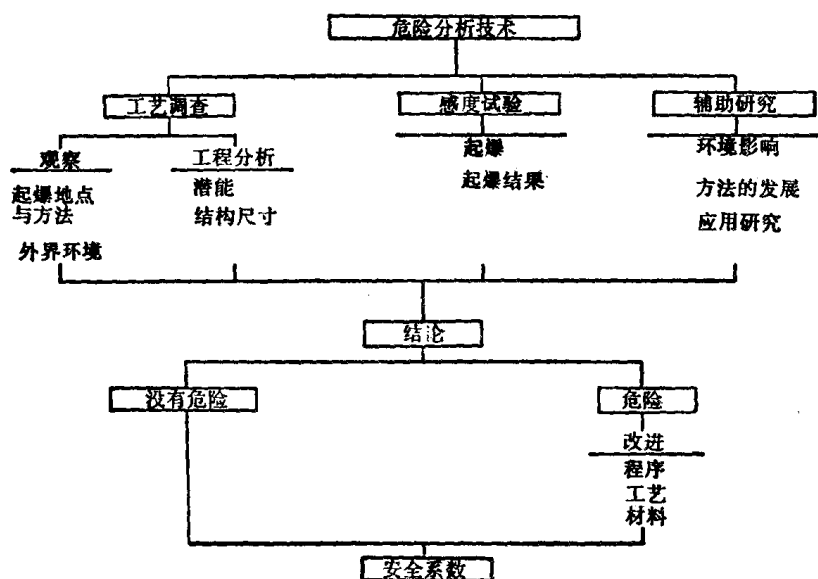


图 2-1 危险分析技术

2-2.1 工艺调查

2-2.1.1 观察阶段 工艺调查观察阶段涉及确定潜在的引发点,引发方式(冲击、摩擦等)和确定可能发生引发的工艺条件。被确定的工艺条件包括可燃物质的化学和物理状态,制造可燃物质的有关原料、数量和温度等,以及引发向爆炸转变的可能性。

2-2.1.2 工程分析阶段 工艺调查的第二个阶段是工程分析阶段,即应用试验和理论的方法,确定包括力、能量、速率或速度的动力学,以及输送管路和容器的相对结构尺寸和爆炸性物料的容积密度。利用这些数据和观察阶段的数据确定工艺的潜在危险性,感度试验

条件和极限。

2-2.2 感度试验

利用引发试验装置测定物质在工艺调查阶段所确定的工艺条件下的引发特性。这些特性同样用力、能量、速率或速度等术语表示。这个阶段包括确定一种材料在工艺过程中的数量、密封性、温度和构形等条件下对引发结果的试验。这些数据的确定非常重要,因为在反常或偶然的条件下不能保证防止引发,而且必须确切地知道,引发会不会引起着火或某些灾难性事故。所有试验和试验结果的解释都基于引发、转变和传播的界限。这是因为,如果这些数据不能在某种程度上可靠地表明“没有反应”这个界限,则不能被采用。

2-2.3 辅助研究

危险分析的辅助研究应用于以下情况:

(1) 当现有的试验必须修改以模拟环境条件时, (2) 当必须研制一种新的方法, 以确定引发、引发特性和引发结果时, (3) 必须测定引发方式时。

2-2.4 危险性评定或结论

根据工艺调查阶段找到的潜在动力学和设备尺寸、物料的引发界限以及爆炸特性之间的关系, 用以确定安全系数。如果发现有较大危险, 或者安全系数不足, 则这个相互关系可以提供提供一个可靠的工程基础, 用以确定所进行的修改是否切实可行。如果可以进行修改, 则选择要修改的工艺或物料。因此, 由于危险分析概念的应用, 致使可以在定量的基础上, 而不是凭借看法、经验、抽象数据或某些经验试验确定安全系数和确定修改的现实性以及修改的程度或方法。

以下各节将叙述危险分析的试验技术, 此外还指出试验目的、工作原理、试验说明、试验分析的限制和在危险分析中的应用。

2-3 差热分析(DTA)

2-3.1 目的

以一定速度加热被检验推进剂或组分来检测放热反应和吸热反应, 并决定放热量和吸热量之间的相对值。

2-3.2 工作原理

把试样和一个惰性参比材料同时以同一速度进行加热。吸热量或放热量的测量是在同一时间基准记录不同温度而求得的。

2-3.3 试验说明

最简单的差热分析(DTA)是分别加热 20 毫克推进剂试样和参比材料(诸如氧化铝或玻璃珠), 以同一加热速度由一个共同的铝块输入热量进行加热。两种物质各接有热电偶, 这样, 温度随时间变化的曲线就同时而又分别记录下来。保持一个预先选择的恒定的参考升温速度, 使其升到系统最高温度或达到试样爆燃, 或其它情况为止。通过比较试样温度和参考温度记录, 以测定吸热或放热反应的强度。

采用加热速度和温度上限范围很宽的, 各种各样的差热分析设备, 有些是预先装好的商业设备, 如 dupont 900 型差热分析仪。加利福尼亚州中国湖的海军武器中心所设计和制造的仪器, 是差热分析仪的一个良好典型, 其操作温度约达 850°F。其特点为:

(a) 三个热电偶系统和记录器同时分别记录系统的实际参考温度, 以及样品和参比材

料之间的温度差;

(b) 有自动显示瞬时参考温度的程序升温装置;

(c) 反应管的侧臂连接管, 它可使差热分析系统的操作是在惰性或干燥箱的气氛条件下, 在减压条件下, 或在排除气态分解产物的条件下进行工作。

2-3.4 试验分析和限制

高温感度差热分析在推进剂、组分和中间混合物的任何热试验中得到最广泛的应用。差热分析不仅可以得出各种不同升温速度的分解温度, 而且还可以选择适当的加热速度, 得出热力学常数, 这些常数对大型推进剂药柱的安定性基础动力学研究是有用的。差热分析试验在检测新的推进剂组分是放热或吸热反应方面以及提供这些反应的影响的定性评定方面有它最大的价值。这些影响的定量评定则需要测量热容和传热常数。

2-3.5 危险分析的应用

由差热分析 (DTA) 所得到的两个参数 (可作为容许的极限工艺温度) 是自燃温度和放热开始的温度 (有时由极限温度表示)。然而, 任何一个参数的使用都必须适当地考虑所研究的放热动力学。如果被处理的系统的传热特性是良好的, 而且处在工艺温度下的时间很短, 则自燃温度减去安全系数后, 就是允许工艺温度的上限。对传热特性差的系统 (如大体积的推进剂) 或停留时间较长, 如果具备下述条件, 则放热极限温度将是比较安全的极限:

(a) 根据在高加热速度条件下差热分析测定极限温度;

(b) 混合物在处于很高工艺温度前是混合均匀的。

2-4 自加热试验

2-4.1 目的

测定已知质量和构型的推进剂开始自加热到其自身分解放热引起破坏时的温度。

2-4.2 工作原理

2-4.2.1 自燃试验 (cook-off Test) 将内装热电偶的形状规则的大型增面推进剂药柱 (例如, 直管状药柱) 放在一个恒定传热环境下维持高温, 直到爆燃发生时为止。

2-4.2.2 不同加热速度的差热分析。差热分析以每分钟升温从 1.0 到 10.0°C 的几种不同加热速度下完成, 并把这些数据做成加热速度对数值 (log) 对 $1/T$ 的曲线, T 为第一次放热的绝对温度。

2-4.2.3 等温环境的自加热测定。在圆管推进剂装药中心, 表面和半径的一点上测量温度变化率。这个装药是放在具有一定传热系数的恒温槽中进行加热。所有的测量都必须获得推进剂热传导率、密度和爆炸热等数值。

2-4.3 试验说明

把升温数据做成升温速度对数值 (log) 随 $1/T$ 的变化曲线, T 为差热分析曲线上第一次放热的绝对温度。然后根据曲线中计算出的活化能 E 和频率因子 A , 以及密度 ρ 、半径 a 、爆炸热 Q 、热传导系数 λ 、气体常数 R 和形状因素 σ , 按下列方程计算临界温度 T_m :

$$T_m = \frac{E}{2.303R \log \rho \frac{a^2 Q A E}{\lambda R T_m^2 \sigma}}$$

临界温度是这样一个大温度, 当超过此温度时, 在半径为 a 的推进剂药柱内的温度将

预示着要连续上升。例如,复合推进剂 ANB-3066,以每分钟 10°C 升温,其第一次放热为 505°F ,而以每分钟 1.2°C 升温,其第一次放热为 450°F ,这相当于 38.6 千卡/克分子的活化能。当用这些数据计算在等温条件下的临界温度 T_m 时,则对直径为 5 英寸的固体管状药柱所获得的数值为 285°F ,而对直径为 260 英寸的发动机,其数值为 168°F 。直径为 6.5 英寸的圆柱形药柱在 320°F 的条件进行的试验表明, 18.5 小时后,药柱表面温度升高至加热炉温度以上。

本试验取决于基辛格方法(Kissinger method)对差热分析(DTA)数据的分析,这个方法对多数推进剂装药都是适用的,因为在温度升到最大值的过程中并没有表明升温速度的任何减少。

2-4.4 试验分析和限制

希望计算动力学常数的范围比做差热分析(DTA)试验的大些,以便为估算大型发动机危险,减少需要外推低温下测定的数据的数量。在等温环境下,如果已知在中心没有温度梯度存在时的升温速度,则可以计算活化能,同样可以测量当在槽内建立平衡时的热梯度,在这后一种情况下,需要选择适当的槽温才能进行测量。

在这里阐述的自加热试验,仅仅适用于经过精加工的、固化的、混合均匀的推进剂。进一步的限制是,一种放热反应必须占优势,并且不能同时伴有吸热(例如,氧化剂中晶型的变化)。为了获得足够清晰的数据点,以绘出活化能曲线,这个限制是必要的。由于这些自加热试验只限于固化好的无孔均匀的推进剂,这就是使得这种试验不能应用于多数重要推进剂工艺危险研究的原因之一,即由于混合期间反应物质的高度局部浓集而引起的破坏性放热效应(例如,聚合加速剂的局部高度浓集,或燃速催化剂与氧化剂的高度局部浓集)。这些高度的局部浓集可由于诸如聚集、向混合器加料的程度不当、混合器运动中的“死角”等等因素所造成。唯一所知评定这种高度局部浓集危险性的试验方法,是把混合不好的物料仔细地收集起来,并在不同的浓度下用常规的差热分析(DTA)技术测试其放热效应。

2-4.5 危险分析的应用

临界温度能够作为着火或爆炸发生以前的最大的绝对贮存温度。这在配方探索研究过程中是很有用的技术资料。根据差热分析研究而得到的放热峰被用来预测临界温度。第一次差热分析的放热峰未必是一个控制爆燃的放热峰。当然必须指出,在低于临界温度 T_m 温度下,推进剂会发生可以测出来的分解,而在第一次放热起始温度下分解是明显的。

当使用于火箭使得推进剂短时间地处于高温时,自加热研究中所测定的参数能够计算推进剂分解会不会达到必然发展为爆燃的程度。然而,在低于爆燃温度下反复的温度循环所引起的累积分解效应是不易计算的。上述方法可用于预测具有一定几何形状和组分的药柱什么时候将开始自加热,这个自加热是由于其内部甚至在正常的环境温度下所发生的化学反应引起的。此项研究结果可以通过尺寸选定好的试样的等温分析进行核实。这种类型的研究将有助于测定很大的药柱(例如,第一级固体空间助推器)的热环境极限。

2-5 铜块试验

2-5.1 目的

通过经验的试验方法,确定物质的自燃温度。

2-5.2 工作原理

一个小试样在恒定的环境中以一定的速度进行加热直到发火为止,观察发火温度。

2-5.3 试验说明

0.1 克的试样被置于一个铜块的坑内,此铜块被放在一个炉子内,其热容量是以使铜块的温度从室温以每分钟 $20 \pm 5^\circ\text{F}$ 的速度,升高至足够高的温度,以保证试样的发火。在铜块上的类似坑内安置一个与有适当温度量程的高温计连接的热电偶。记录五个发火温度的平均值,即为自燃温度(以 $^\circ\text{F}$ 计)。

2-5.4 试验分析和限制

此试验是一个既简单又经济的表示物质对热相对安定度的方法。然而,如果采用不同的加热速度,则获得的自燃温度也是不一样的。而且,它也不能发现一种以上的分解反应、相继的吸热或放热等等。因此,这种试验结果,作为一种技术资料远不如差热分析所求得的自然温度那样有用。

2-5.5 危险分析的应用

由铜块试验求出的自燃温度,可以作为推进剂生产或贮存的温度上限使用,但对未知加热速度和自加热效应的情况,只允许采用大安全系数。

2-6 Wenograd 试验

2-6.1 目的

测定传热影响最小的条件下的爆炸温度。

2-6.2 工作原理

用电容器放电的方法加热一个小的炸药试样,通过示波器记录 20 微秒内的爆炸温度。

2-6.3 试验说明

把试样装在和皮下注射针大小一样的不锈钢管内,其电阻系数为已知。用大容量的电容器通过管子进行放电供热,而此电容器与触发示波器相连以记录经由惠更斯电桥的电动势(emf)。根据示波器曲线的波幅,可以计算出管子的电压,从而计算出它的电阻和温度。试样爆炸使管子破坏,同时终止了示波器的波形。试验的响应时间大约为 20 微秒,可记录到管子的最终爆炸温度为止。

2-6.4 试验分析和限制

以前所叙述的热试验方法都有一个明显的传热因素,这样就不能把记录下来的时间和温度看做是进入全部试样内的热量的真实总和。为了尽量减少此滞后,Wenograd 设计了一个很小试样的欧姆加热器,其上装有一个电子感应触发机构和温度记录仪。

在评论和批准海军军械试验室(Naval Ordnance Laboratory)所采用的 Wenograd 试验结果时,斯坦福研究所(Stanford Research Institute)的工作人员确认,这项试验测定了炸药的“真正”诱导时间,而不是物理效应(如试样的升温)所需要的时间。我们认为,Wenograd 试验的爆炸时间,同冲击试验中反应的特性时间相同。在这两种试验中,许多炸药的敏感次序是一致的。

2-6.5 危险分析的应用

Wenograd 试验中所测定的“引发到爆炸”的温度大概是最接近于推进剂混合物中爆炸组分的“点源”热引发,例如,在应力作用下的氧化剂结晶的一个角。因此,如果在危险分析工艺调查阶段中,能够计算出在“点源”处的摩擦或冲击应力,就能最适当地与工程分析的

感度试验阶段的 Wenograd 测定的爆炸温度值比较。

2-7 Taliani 试验

2-7.1 目的

通过测量气体产生的压力,测定物质的温度感度。

2-7.2 工作原理

把试样放在封闭的系统中并放在一个加热金属块中,使其处于恒定的高温条件下。绘出随时间的压力和压力变化速度曲线。

2-7.3 试验说明^[6]

试验装置^[7]是由一个缠绕电阻丝并由一个芬沃尔(Fenwal)温度调节器控制的机械加工过的铝筒所构成。秤出 1 克重的被试样品放进试管中,此试管通过玻璃螺旋管和三通旋塞与真空、压力计及氮气源相连。试验管通过抽真空和充氮气净化,然后,用加热块造成一个稳定的温度状态(正常情况下,15 分钟达到 110°C)并调整到大气压力。加热持续 6 小时或达到 150 毫米汞柱的压力增量。记录压力随时间变化的关系,所需要给出的数值是:100 毫米处的斜率,到 100 毫米时的时间(分钟数)以及在 100 分钟处的斜率值。

2-7.4 试验分析和限制

这个试验对于双基推进剂和硝化纤维是一个最有用的感度标准。对于含有硝基或任何其它的(除了硝酸酯外)爆炸性基团的化合物,本方法的应用还是有问题的。

2-7.5 危险分析的应用

因为这个试验与硝化纤维为基的产品密切相关,使得本方法在危险分析中的应用只限于与其它已正常生产的双基推进剂进行比较性的研究。

2-8 标准耐热试验^[6]

2-8.1 目的

在一个任意固定的温度条件下,通过测量重量损失来评定热安定度。

2-8.2 工作原理和试验说明

可以使用许多经验性的耐热试验方法,这些方法原则上是由高能炸药和烟火工业所用方法(例如 75°C 的国际耐热试验和 100°C 的耐热试验)改进而来。例如,在标准耐热试验中,0.6 克试样放在一个开口的试管中,在 100°C 下加热 96 小时。为了定出标准,可规定一个任意的数值,例如,样品在 48 小时内的重量损失必须小于 2%。

2-8.3 试验分析、限制和危险分析的应用

本法已如大多数经验试验一样,仅在与那些感度已被试验确定的物质进行对比时,其结果才是有意义的。因此,对制造新产品的危险分析,可用这种对比方式表示。

2-9 碘化钾-淀粉(KI-Starch)试验

2-9.1 目的

通过与标准试纸的反应时间来评定硝酸酯化合物热安定度。

2-9.2 工作原理和试验说明

碘化钾-淀粉试纸试验,对硝化甘油在 82.2°C 进行试验,而双基推进剂和硝化纤维在