

中国劳动保护科学技术学会·四川省劳动保护科学技术学会

企业防爆安全

王广亮 俞雪兴 李运才



现代安全卫生
工程系列丛书

四川科学技术出版社

现代安全卫生工程系列丛书编委会

顾 问	李 蒙	张宗祯	内田清三
	韩 俊	庞锦发	
主 任	王东岩	李 川	
委 员	陈中智	曹 琦	詹承烈
	李昌吉	徐德蜀	王志民
	王广亮	惠中玉	吴宗之
	张兴定	刘开治	张 超
	叶 健		
主 编	徐德蜀	刘开治	

前 言

九十年代以来,我国科学技术迅猛发展,先进的新技术、新设备、新工艺、新材料不断涌现,同时给安全生产带来了许多新问题,对劳动安全管理工作提出了新的更高的要求。为了贯彻中央科教兴国的战略方针,提高全民安全科学知识水平,创造良好的安全生产条件,确保“九五”经济建设快速健康发展,中国劳动保护科学技术学会和四川省劳动保护科学技术学会编辑了这套与九十年代经济发展相适应的现代安全卫生工程系列丛书,力求体现九十年代安全科学的新概念、新知识、新技术和新的管理方法,使读者不仅获得最新的安全科学知识,而且还能掌握预防事故的基本技术。

这套丛书由全国多位劳动安全卫生专家、学者撰稿,全套书共 10 个分册:安全科学与安全生产,企业安全文化,现代企业安全管理建设,安全工程原理,职业卫生预防和防治技术,危险源辨识、控制及评价,危险源监控技术,企业防爆安全,企业防火安全,国外安全科学技术介绍。丛书的主要对象为企事业单位安全管理干部和工程技术人员,也可供高、中等院校有关专业人员参考。

由于编著时间仓促,疏漏错误之处在所难免,敬请读者指正。

编 者

1996 年 12 月

【作者简介】

王广亮，化工部化工劳动保护研究所教授级高级工程师，化工部安全卫生信息中心主任，曾受聘为全国安全生产委员会“事故调查与事故隐患评估专家组”成员。1964年毕业于山东化工学院化机系。长期从事化工机械、系统安全工程及燃烧爆炸危险性评估等科研工作。主持和参与部级科研项目7项，获部级科技进步二等奖2项、三等奖2项。合著《硫酸法钛白生产》一书，在刊物和国内外会议上发表论文20余篇。

俞雪兴，化工部化工劳动保护研究所工程师。1983年毕业于南京化工学院化工系。一直从事与燃、爆、毒有关的科研工作。主持部级课题“泡沫抑制有害物质泄漏的研究”，参加了燃烧爆炸事故调查及燃爆危险性评估等项工作。现为中国劳动保护学会防火防爆专业委员会秘书。

李运才，化工部化工劳动保护研究所工程师。1987年毕业于山东大学化学系。一直从事化学危险品危险性试验评价方面的研究，参与建立化学危险品危险性评价试验室，主持完成部级科研项目“不稳定化学物质危险性计算机预评价”，负责国际航空公司华东地区危险性危险性的检测、评价工作。

第一节 爆炸极限的定义和单位	90
第二节 爆炸极限的影响因素	91
第三节 爆炸极限的计算	98
第四节 爆炸极限的应用	117
第五节 混合气体爆炸	118
第七章 热分解爆炸	
第一节 热爆炸理论	121
第二节 易爆化合物的热分解及 热分解爆炸	123
第三节 热分解爆炸的试验测定	125
第四节 凝聚相物质的热分解爆炸	125
第五节 单一气体的分解爆炸	127
第六节 热分解爆炸的预防	132
第八章 粉尘爆炸	
第一节 粉尘爆炸危害	134
第二节 粉尘的爆炸危险性及其 影响因素	141
第三节 粉尘爆炸的机理及特性	147
第四节 粉尘爆炸危险等级划分	155
第五节 预防及对策	159
第九章 爆轰	
第一节 爆轰的概念与成因	162
第二节 爆轰反应机理	166
第三节 影响爆轰传播的因素	168
第四节 燃烧转变为爆轰	174
第五节 爆轰冲击波的破坏作用	179
第六节 爆轰的预防与减灾	179

金属、爆炸焊接等工艺；在水利电力工程上，用于修筑水坝、疏通河道；此外，爆炸还广泛应用于开凿隧道、开采石料、解体沉船、拆除建筑物等；在地质勘探和石油开采中也有应用。

但是，爆炸一旦失去控制，其释放出的能量会造成设备、建筑物的破坏和人员伤亡，使人们蒙受巨大损失，这就是所谓的爆炸事故。目前，在工业界，尤其是在安全工程研究上，“爆炸”一词均指爆炸事故。

工业生产中的爆炸（即爆炸事故）往往不仅单纯地破坏工厂设施、设备或造成人员伤亡，还会由于各种原因，进一步引发火灾等。一般其损失当然是后者比前者高得多，可达10~30倍。

据日本的统计资料，在所有工业生产部门中，爆炸发生次数最多的化学工业占32.4%，其次机械工业占23.5%，金属工业占17.7%，冶炼工业占13.9%，其他工业占12.5%，另外，从爆炸同时引起火灾的事故统计来看，化学工业约占一半，其他工业平均只占六分之一。由此可见，化学工业不但爆炸事故最多，而且爆炸并发生火灾事故所占的比率也最高，因而损失较大。

工业生产中爆炸事故造成的损失包括直接损失和间接损失，间接损失一般高于直接损失约6~10倍。另外，爆炸不象火灾那样，在很多情况下，几乎没有初期控制或疏散人员的机会，因而伤亡较多。从这个意义上看，爆炸事故的死亡率较高，这是它的又一特点。

由此可见，研究爆炸的发生机制和防护措施，防止大量的人员伤亡和财产损失是安全工程面临的重要课题之一。

第二节 爆炸分类

为了研究和分析各种条件下爆炸发生的规律性，可以从不同的角度对爆炸进行分类。

1. 按照爆炸产生的原因和性质分类

(1)物理爆炸 它是由物理因素(温度、体积、压力等)的变化引起的。在物理爆炸前后,物质的性质及化学成分均不改变,即它是一个物理过程,只发生物态变化,不发生化学变化。压力容器超压爆炸、锅炉爆炸、蒸汽爆炸等均属此类。

(2)化学爆炸 物质由一种化学结构迅速转变为另一种化学结构,在瞬间放出大量能量并对外做功的现象称为化学爆炸。在爆炸过程中物质的化学性质发生了变化。如可燃气体或粉尘与空气形成的爆炸性混合物的爆炸,炸药等爆炸物的爆炸等。

(3)核子爆炸 原子核发生裂变或聚变反应,释放出核能量。

2. 按照爆炸反应的相分类

(1)气相爆炸 包括可燃气体和助燃气体混合物的爆炸;气体的分解爆炸;液体被喷成雾状物在剧烈燃烧时引起的爆炸,称雾滴爆炸;飞扬悬浮于空气中的可燃粉尘引起的爆炸等。

(2)液相爆炸 包括聚合爆炸、蒸发爆炸以及由不同液体混合引起的爆炸。例如硝酸和油脂混合时引起的爆炸,熔融矿渣与水接触,由于过热发生快速蒸发引起的蒸汽爆炸等。

(3)固相爆炸 包括爆炸性化合物及其他爆炸性物质的爆炸(如乙炔铜的爆炸);固体物质混合、混融所引起的爆炸等。

液相爆炸和固相爆炸又统称凝聚相爆炸。

3. 按照爆炸的传播速度分类

(1)轻爆 传播速度为每秒几十厘米至数米的过程。爆炸时无多大破坏力,声响也不大。如无烟火药在空气中的快速燃烧等。

(2)爆炸 传播速度为每秒10米至数百米的过程。爆炸时能在爆炸点引起压力激增,有较大的破坏力,有震耳的声响。可燃性气体混合物在多数情况下的爆炸等属此类。

(3)爆轰 传播速度为1千米至数千米的过程。爆轰的特点是突然引起极高压力,并产生超音速的“冲击波”。

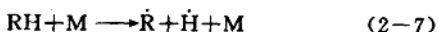
成产生化学变化行为的长链,这就是链反应。链反应的链,只有在自由基消失时才会终止增长。

连锁反应一般由下列三个基本步骤组成:

1. 链的形成

链形成是指从原料分子中生成最初的原子或自由基。当分子吸收的能量大于键的离解能时,即可断键产生自由基。

例如:



2. 链的发展

由于原料的不同和条件的区别,链的发展可分为直链和支链二种类型。

(1) 直链型

即一个自由基与分子作用后,能通过另外的反应再生成原来的自由基,从而使链反应不断连续下去。

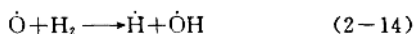
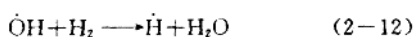
例如:在适当条件下 Cl_2 与 H_2 的反应即为直链反应,式(2-4)产生 $\dot{\text{Cl}}$ 自由基。



(2) 支链型

一个自由基反应结果可能出现三个自由价,亦即最后出现三个自由基,其中的每一个还可以产生一个新链。

例如:



直链和支链反应的图示如下：

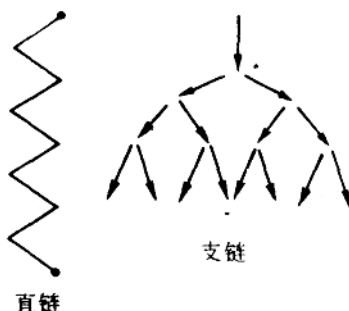
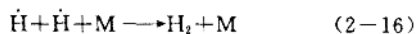
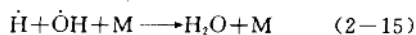


图 2-1 链反应类型示意图

3. 链终止

链终止即自由基消失的反应。如，两个自由基相互作用，或与惰性分子 M 作用，将能量传给惰性分子，引起自由价相互饱和，从而使自由价消失。



此外，反应链碰到反应器皿壁上也会产生断链。所以器壁可以减缓链反应，其作用和抑制剂相似，这种现象称为墙面销毁。

连锁反应速度 v 可用下式表示

$$v = \frac{F(c)}{f_s + f_c + A(1-\alpha)}$$

式中: $F(c)$ —反应物浓度函数;

f_s —链在器壁上销毁因素;

f_c —链在气相中销毁因素;

A —与反应物浓度有关的函数;

α —链的分支数,在直链反应中 $\alpha=1$,支链反应中 $\alpha>1$ 。

根据连锁反应理论,增加气体混合物的温度可使连锁反应的速度增加,使因热运动而生成的游离基数量增加。在某一温度下,连锁的分支数超过中断数,这时反应便可以加速并达到混合物自行着火的速度,所以可认为气体混合物自行着火的条件是连锁反应的分支数等于中断数,当连锁分支数超过中断数时,即使混合物的温度保持不变,仍可导致自行着火。在一定的条件下,当 $f_s + f_c + A(1-\alpha) \rightarrow 0$ 时,就会发生爆炸。

爆炸性混合物发生爆炸有热反应和支链反应两种不同的机理。至于什么情况下发生热反应,什么情况下发生支链反应,需根据具体情况而定。甚至同一爆炸性混合物在不同条件下有时也会有所不同。图 2-2 所示为氢和氧按化学当量浓度 ($2H_2 + O_2$) 组成的混合气体发生爆炸的温度和压力区间。

从图中可以看出当压力很低且温度不高时,如在温度 $500^\circ C$ 和压力不超过 $200Pa$ 时,由于游离基很容易扩散到器壁上销毁,此时连锁中断速度超过支链产生速度,因而反应进行较慢,混合物不会发生爆炸;当温度为 $500^\circ C$,压力升高到 $200Pa$ 和 $6666Pa$ 之间(如图中的 a 点和 b 点之间),由于产生支链速度大于销毁速度,链反应猛烈,就会发生爆炸;当压力继续提高超过 b 点(大于 $6666Pa$)以后,由于混合物内分子浓度增高,容易发生链中断反应,致使游离基销毁速度又超过链产生速度,链反应速度趋于缓

第三节 化学性爆炸的特性

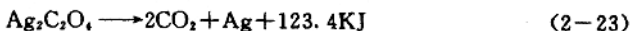
当化学性爆炸物质由少量能量引爆发生爆炸时,爆炸物质瞬间化为一团火光,形成烟雾并产生轰隆巨响,附近形成强烈的爆炸风,建筑物或被破坏或受到震动。

分析上述爆炸现象,一团火光表明爆炸物质的爆炸过程是放热的,这样使爆炸产物获得高温而发光,爆炸瞬间完成,表明爆炸过程的速度极快,仅用一种较小的能量即可将爆炸物引爆,表明爆炸物中所产生的爆炸过程是能够自动传播的,烟雾表明爆炸过程形成大量气体,而气体的迅速膨胀则是建筑物和各种设施发生破坏或震动的根本原因。

综上所述,爆炸性物质爆炸过程具有如下三个特征,反应过程放热,反应过程速度极快并能自动传播,反应过程中生成大量气体产物。这三个特征是什么化学反应能成为爆炸性反应所必须具备的,而且这三者互相关联,缺一不可。

一、反应过程的放热性

反应过程的放热性是化学反应能否成为爆炸反应的重要的基础条件,也是爆炸过程的能量来源,没有这个条件,爆炸过程就根本不能发生,当然反应也就不能自行延续,因此也就不可能出现爆炸过程的自动传播。例如:



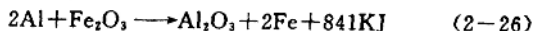
反应式(2-20)、(2-21)草酸锌和草酸铅的分解是吸热反应,它们需要外界提供热量,反应才能进行,所以它们不可能对外界做功,因而不能发生爆炸。反应式(2-22)、(2-23)是放热反应,能够发

1kg 的整煤完全燃烧约需 10 分钟,而 1kg 煤气和空气混合,只需 0.2 秒即可烧完,属于爆炸过程;同样这些煤气和空气的混合物,在炸药引爆下只需 0.7 微秒就能反应完毕。根据功率与作功时间成反比的关系,可算出它们的功率如下:1kg 发热量为 29000KJ 的煤块燃烧时发出的功率为 48kw;1kg 发热量为 29000KJ 的煤气和空气混合气发生爆炸时发出的功率为 $1.4 \times 10^5 \text{kw}$;1kg 发热量为 29000KJ 的煤气和空气的混合气发生爆轰时发出的功率为 $4.1 \times 10^7 \text{kw}$ 。这个例子清楚地说明爆炸过程的高速度和相应释放反应热的高速度是爆炸过程的主要特征。

三、反应过程必须形成气体产物

气体在通常大气条件下密度比固体和液体物质要小得多,它具有可压缩性,它比固体和液体有大得多的体积膨胀系数,是一种优良的工质。爆炸物质在爆炸瞬间生成大量气体产物,由于爆炸反应速度极快,它们来不及扩散膨胀,都被压缩在爆炸物质原来所占有的体积内,爆炸过程生成气体产物的同时释放出大量的热量,这些热量也来不及逸出,都加热了生成的气体产物,这样就导致了在爆炸物质原来所占有的体积造成处于高温高压状态的气体。这种气体作为工质,在瞬间膨胀就可以做功,由于功率巨大,就能对周围物体、设备、房屋造成很大的破坏作用。例如 1 升炸药在爆炸瞬间可以产生 1000 升左右的气体产物,它们被强烈地压缩在原有的体积内,再由于 $3000^\circ\text{C} \sim 5000^\circ\text{C}$ 的高温,这样就形成了数十万个大气压的高温高压气体源,它们瞬间膨胀,功率是巨大的,破坏力也是巨大的。由此可见,爆炸过程必须有气体产物生成是发生爆炸现象的必要条件。

有些反应虽是强烈的放热反应,可以产生几千度的高温,反应速度也极快,但因不生成气体产物而不具备爆炸作用,铝热剂的反应就是一个很好的例子:



此,一旦发生火灾,如能尽快地扑灭,即可减少损失。化学性爆炸实质上是瞬间的燃烧,通常是1秒之内,爆炸过程已经完成。由于爆炸威力所造成的人员伤亡、设备毁坏和厂房倒塌等巨大损失均发生在顷刻之间,猝不及防,因此爆炸一旦发生,损失已无从减免。

燃烧和化学性爆炸还存在有这样的关系,即两者可随条件而转化。同一物质在一种条件下可以燃烧,在另一种条件下可以爆炸。例如煤块只能缓慢地燃烧,如果将煤块磨成煤粉,再与空气混合就可能爆炸,这也说明了燃烧和化学性爆炸在实质上是相同的。

由以上的分析可知,燃烧与爆炸是爆炸物具有的紧密相关的两个特征。从安全技术角度来讲,防止爆炸物发生火灾与爆炸事故就成了紧密相关的问题了。一般来说,火灾与爆炸两类事故往往连续发生。大的爆炸之后常伴随有巨大的火灾;存在有爆炸物质和可燃混合物的场所,大的火灾往往创造了爆炸的条件,由火灾导致爆炸。因此,了解燃烧与爆炸的关系,从技术上杜绝一切由燃烧转化为爆炸的可能性,是防火防爆技术的一个重要方面。

第五节 燃烧与化学性爆炸的感应期

可燃物质的温度在自燃点或着火点之后,并不立即发生自燃或着火,其间有段延滞的时间,称为感应期(或诱导期)。

物质在燃烧时,其温度变化是很复杂的,如图2-3所示。

T_N 为可燃物开始加热的温度。最初一段时间,由于许多热量消耗于熔化、蒸发或发生分解,因此可燃物的缓慢氧化放出的热量很少并很快散失,燃烧物质的温度只是略高于周围的介质。当温度上升达到 T_0 时,可燃物质氧化反应速度较快,不过由于此时的温度不高,氧化反应放出的热量尚不足以超过向周围散失的热量。如不继续加热,温度不再升高,可燃物的氧化过程是不会转为燃烧的;若继续加热升高温度,由于氧化反应速度加快,除热源作用外,

混合气的着火感应期一般只有几个至十几毫秒,约占整个燃烧时间的千分之一至百分之一。

可燃物质的燃烧和可燃性混合物的爆炸之所以存在感应期,是因为要使化学反应的活化中心发展到一定的数目需要一定的时间,也就是说,这类燃烧和爆炸都需要经过连续发展过程所必须的一定时间才能发生。

各种可燃物的着火感应期首先决定于燃料本身的性质,也随外界温度、混合气压力以及可燃物浓度的不同而略有变化。

混合气的着火感应期与外界温度和压力的关系可用下列公式表示:

$$\tau_1 P_k^2 e^{-E/RT} = \text{常数}$$

从公式可以看出,当 T (外界温度或器壁温度) 或 P_k (混合气体的压力) 升高时,混合气的着火感应期 τ_1 均缩短。

图 2-4 说明了在空气中温度对 $70\mu\text{m}$ 大小的煤油颗粒着火感应期和燃烧的影响。

图 2-5 说明,在温度 900°C 条件下压力增大对煤油颗粒着火感应期的影响。

从以上两个图中可以看出,压力和温度的升高都能降低煤油的着火感应期,但压力的影响更为显著。

图 2-6 是汽油的点火温度与感应期的关系。

煤油与空气的混合物从 800°C 升高到 900°C 时感应期从 0.03s 缩短到 0.001s 。

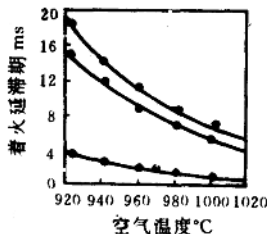


图 2-4 在受热空气中温度对煤油着火感应期的影响
1—着火感应期; 2—燃烧时间;
3—总燃烧时间。

感应期在安全问题上有着实际意义。例如煤矿中虽然有甲烷存在,但仍可用无烟火药进行爆破,这就是利用甲烷的感应期。因为甲烷的感应期为8~9秒,而无烟火药的发火时间仅为2~3秒,故可保证安全。又如根据可燃气体或蒸气的感应期来选择防爆型电气设备,也可以保证安全。

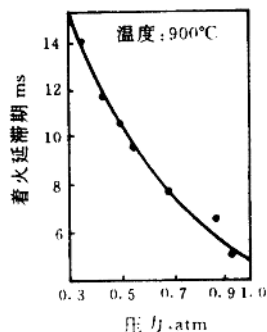


图 2-5 在受热空气中压力对煤油着火感应期的影响

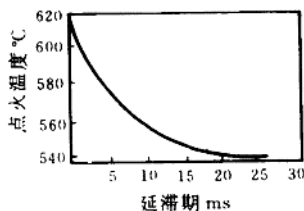


图 2-6 汽油点火温度和感应期的关系

险性,并可为试验评价的方案优化提供依据。化学物质危险性的预评价有文献调查、化学结构分析和计算预评价等;试验评价包括感度试验和威力试验两部分。由感度试验可了解物质在某种条件下引发爆炸的难易程度;通过威力试验可知道一旦发生爆炸,爆炸产物膨胀过程中对外作用的大小。

第二节 化学物质爆炸危险性预评价

一、文献调查

首先了解该物质发生过事故及事故原因、结果等,其次是了解物质危险性数据,如分解温度、分解放热量、热失重、爆炸极限、闪点、燃点、自燃点、机械感度、火焰、火花感度、冲击波感度、威力试验数据等。通过文献调查,可对待评价物质的爆炸特性有一大体了解。

二、通过化学结构推断危险性

1. 爆炸性化合物特有的原子团

一般情况下,当物质结构中含有表 3—1 中的原子团时,该化合物具有潜在爆炸危险性,该类原子团称爆炸性基团。

2. 易形成过氧化物的结构

表 3—1 爆炸性物质所特有的原子团

原子团	类 属	原子团	类 属
$-\text{C} \equiv \text{C}-$	乙炔衍生物	$\begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{N}-\text{C} \diagdown \\ \\ \text{R} \end{array}$	三氮烯
$-\text{C} \equiv \text{C}-\text{M}$	乙炔金属盐	($\text{R}-\text{H}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}$)	
$-\text{C} \equiv \text{C}-\text{X}$	卤代乙炔衍生物	$\text{N}-\text{N}-\text{N}-\text{N}-$	高氮化合物

(续表)

原子团	类 属	原子团	类 属
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C} \quad \diagup \quad \diagdown \end{array}$	偶氮化合物		
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{C} \quad \diagup \quad \diagdown \end{array}$	偶氮氧化物	$-\text{NF}_2$	二氟氮基化合物
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{N}-\text{H}-\text{S}-\text{C} \quad \diagup \quad \diagdown \end{array}$	偶氮硫化物	$-\text{O}-\text{X}$	烷基高氯酸盐, 氯酸盐, 卤氧化物, 次卤酸盐, 高氯酸盐, 高氯化物
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{C} \quad \diagup \quad \diagdown \end{array}$	双偶氮撑化合物		

某些物质放置于空气中能与空气中的氧发生反应, 形成不稳定的或爆炸性的有机过氧化物。该类物质如表 3—2 所示。其结构特点主要是具有弱的 C—H 键及易引起附加聚合的双键。

表 3—2 空气中易形成过氧化物的结构

结 构	分 类
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{O} \\ \\ \text{H} \\ \text{—CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{—CH}_2 \quad \text{H} \end{array}$	缩醛类, 酯类, 环氧
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	异丙基化合物, 萘烷类
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	烯丙基化合物
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array}$	卤代链烯类