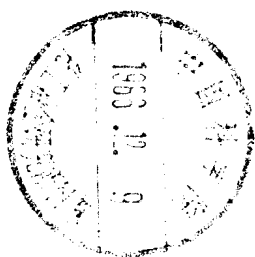


化 学 物 品

混合接触危险性手册

〔日〕 东 京 消 防 厅 编
王希庆 韩宝玉 孙玉梅 译
杨 小 波 陈 晓 芒 校



544/111

群 众 出 版 社

一九八六年·北京

化学物品混合接触危险性手册

〔日〕东京消防厅 编

王希庆 韩宝玉 孙玉梅 译

群众出版社出版 新华书店北京发行所发行

山东安丘县印刷厂印刷

850×1168毫米 32开本, 17.5印张 368千字

1986年5月第1版 1986年5月第1次印刷

统一书号: 13067·98 定价: 4.80元

印数: 0001—7400 册

主 编 的 话

我国过去虽然经历了几次地震灾害，并且每次都把化学药品引起的火灾作为重大问题提出，但是混合接触着火作为一个特别难以解决的问题所采取的措施却是落后的。

根据这种状况，东京消防厅在 一九七五年，委托笔者研究解决这个问题。笔者以前对混合接触着火就很关心，这次研究时，调查了国外的危险物品评价方法，感到在这方面我国是非常落后的。

经过三年的反复研究，作为药品混合时能否着火的预测方法，研制了“预测混合危险的计算机程序表 (ELITEP)”。不仅可以用于两种药品，而且可以广泛应用于多种药品。本书记载的数据是用修改后的 (ELITEP) 程序表 (RELITEP-2) 计算的。书中的化学药品，是与东京消防厅共同在对使用化学药品单位的实际情况进行调查的基础上选定的。

本书记载的危险性基准的数据和等级，是模拟混合接触危险后计算得到的，所以不免有和实际很不相等的数值或等级。为了避免这种例外的数值或等级，程序表正在继续改进，但是从本质上说能否混合接触着火，需要由实验来确定。笔者在进行本研究的同时，为了进行实验性评价，还配备了几种装置，一部分混合已通过实验得到了确定，但在这方面还需在将来继续充实。

东京消防厅为使这项研究成果无论在行政上，还是在这些使用药品单位的自主管理上都能起到广泛的作用，因而试编了本书。在编辑过程中，负责部科的职员们进行了忘我的工作，其中担任主任的东京消防厅防文科 天津康佑先生，是这项工作的核心人物，我想本书得以出版在很大程度上要归功于天津康佑先生的努力。

另外，四村昌三博士从专业的角度帮助了本书的编辑，同时指导参加编辑的各位学生，对提高本书的质量做出了贡献。

我想本书将得到不同观点的各方面的利用，若能参考它进行化学药品的适当管理，并使将来可能发生的地震引起的火灾以及实验中和运输中的事故，哪怕是稍微有所减少，我就感到万分荣幸了。

东京大学教授
工学博士 吉田忠雄

序 言

在地震发生的火灾中，由于化学药品等的混合接触而产生的火灾占有很大的比例，这从关东大地震灾害和宫城县冲地震的事例中可以清楚地看到。然而在关东大地震五十六年后的今天，在预防地震灾害的措施中，防止混合接触着火措施仍旧是迫切而重要的课题，这是令人遗憾的事实。但是，对于数量庞大的化学药品要想预测评价各种混合的着火危险，是极为困难的，所以直到现在也只能弄清其中一部分，这对促进防火措施造成了很大的障碍。

因此，本厅委托东京大学工学部吉田忠雄教授，从一九七五年起用三年的时间研究危险物品混合接触引起的着火特性。作为其成果，现在研制出了能用计算机来预测评价化学药品等混合接触产生的着火危险性的办法“预测混合危险的计算机程序表EITP(Evaluation of Incompatibility from Thermochemical Properties)”。

本书是利用改进后的程序表(REITP-2)，对于普通的化学药品的约8000种混合，进行了着火危险性的预测评价。

据说象本书这样，对多种化学药品进行关于混合接触着火危险性的预测的先例并不多。所以本书如果在促进有关部门、有关单位在防止地震灾害措施和日常的安全措施上，哪怕能起到一点作用的话，我就会喜出望外了。

本书是本厅的防灾科以及综合情报处理系统研究室的人员编辑的，是聘请东京大学吉田忠雄教授为主编，并经过东京大学工学部反应化学科副教授田村昌三先生、东京大学教育部从事技术工作的伊藤葵先生、东京大学博士课程学生秋田雅夫先生、东京大学硕士课程学生片谷教孝先生，以及大内博史先生、东京大学研究生远山和广先生各位热情的指导和共同努力才完成的，最后我谨借此机会表示衷心的感谢。

东京消防厅防火部长渡边幸次郎

一九七九年十二月

目 录

1. 混合接触着火的危险	(1)
1.1. 混合接触引起火灾的现状	(1)
1.2. 混合接触着火	(2)
1.3. 混合接触危险物质	(3)
1.4. 混合接触着火的预防	(4)
1.5. 混合接触着火的预测与评价	(7)
2. 混合接触着火危险药品数据表	(12)
2.1. 有代表性的化学药品的选定	(13)
2.2. 一般性质	(13)
2.3. 主要用途	(14)
2.4. 混合接触着火的危险性	(14)
参考文献	(16)
数据表的使用方法	(17)
数据表	(21)
中文化学药品名称索引	(519)
英文化学药品名称索引	(528)

1. 混合接触着火的危险

1. 1. 混合接触引起火灾的现状

在伴随地震发生的火灾中，学校、医院、研究所等使用化学药品较多的设施着火的比例相当高。据检查局公布，一九二三年关东大地震时，东京的总计八十八个起火地点中，有二十七处的着火与化学药品有关。另外，东京工业试验所的越智圭一郎先生对学校、研究所、医药部门等有关设施的着火进行了调查后举出下列数字说明由于化学药品而引起火灾的达五十二处、六十九处。

黄磷	十二次
黄磷或金属	三次
生石灰和水	一次
氢气着火	一次
氧化剂、强酸及挥发性物质	十次
浓硝酸和木片	二次
强酸、碱及脂肪油	一次
强酸和挥发性物质	三次
金属钠和水	七次
过氧化钠和有机物	一次
挥发性物质引火	十四次
赛璐珞起火	一次
氧化剂、强酸及有机物	一次

强酸、碱及挥发性物质
强酸、碱及地板
发烟硫酸和地板

四次
一次
一次
六次

原因不明(但确认是由于药品产生的火灾)

另外，一九七八年六月十二日在宫城县冲发生的地震中有十一处着火，其中因化学药品而引起火灾的有六处，这是仙台市消防局公布的数字(仙台市以外没有发生火灾)。

在化学药品等引起的火灾中，恐怕其大多数是放置在药品储存库和橱柜中的药品容器，由于地震震动、掉下等损坏，药品混合而起火。这种因药品互相混合而起火就叫做混合接触起火。地震时，药品发生混合接触起火，以致发展到火灾的情况很多。

因此可以认为，为了预防地震时的混合接触着火，在制定防止药品容易被地震震动从药品储存库和橱柜掉落措施的同时，平时就管理好药品，做到即使药品容易掉下损坏，药品发生混合接触也不会发生着火是很重要的。为此，必须知道什么样的药品混合有发生混合接触着火的可能性。

1.2. 混合接触着火

所谓混合接触着火，通常指的是由于两种以上物质混合接触产生某些危险状态的情况。这时，不仅有着火危险也包括有害危险方面。这里就只谈谈混合接触着火危险。

混合接触着火包括哪些方面呢？

如果考虑两种以上物质因混合出现着火危险这一过程的话，那么仅仅是两者之间的接触呢，还是相当激烈的接触呢，程度是有差别的。反应随着物质的扩散、溶解、蒸发等运动进行，一旦整个系统热的产生和散失平衡破坏了，就会着火，以致于造成火灾，所以这是非常难以剖析的复杂现象。

混合接触着火的现象分类如下：

(1)混合接触立即发生反应、放热，达到着火、爆炸。

(2)混合接触后经过一定时间,急剧发生反应、放热,达到着火、爆炸。

(3)混合接触后形成爆炸性混合物。

(4)混合接触不发热,不着火,但能形成比原来的物质容易着火的混合物。

上述的分类并不严密,只是为了方便而划分的。即使是两种相同物质的混合,但是由于各种物质当时的状态不同而划入不同分类的情况也不少。例如,硝酸和氨的混合接触,或氯酸盐和硫酸的混合接触等,若它们各自的浓度大,或是混合的速度快的话,将立即发热,着火、爆炸,成为(1)的现象。但是若它们各自的浓度小或是混合速度慢的话,前者将生成硝酸铵,后者将生成二氧化氮,属于(3)的现象。

从安全措施方面看,在上述四种分类中最重要的是(1)和(2)那种混合接触便发生反应而着火的现象。其中最需要注意的是一般认为它们各自单独存在时没有任何危险性,而一旦混合接触就出现危险的物质。严密地讲,被认为属于此类的物质还不太清楚,但是对于混合接触出现危险性的物质需要充分注意。

关于什么样的化学药品混合表现出混合接触着火危险性,到目前为止已搞清楚了一些。对于这些物质加以研究,发现大多数物质在其每个成分单独存在时都具有爆炸性、自燃性、易燃性、禁水性、强酸性、氧化性中的一种性质。

1.3. 混合接触危险物质

如果根据化学药品的物质特性对混合接触危险进行分类的话,可以列举以下有代表性的混合接触危险物质。

1.3.1. 氧化性物质和还原性物质的混合接触

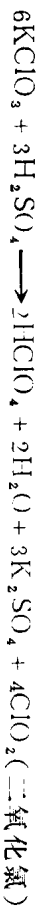
作为发生危险的化学药品,通常具有强氧化性的物质和具有还原性物质相混的情况多。

氧化性物质,例如硝酸盐、次氯酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐、溴酸盐、过氯酸盐、高锰酸盐、重铬酸盐、无铬酸盐、过氧化物,发烟硝酸、发烟硫酸、浓硝酸、浓硫酸、液态氧、氧、液态氯、溴、氯、氟、氧化氮、二氧化氮等。

还原性物质，例如烃类、胺类、醇类、醛类、有机酸、油脂，其它有机化合物，硫磺、磷、碳、金属粉末等。

1.3.2. 氧化性盐类和强酸的混合接触

如果亚氯酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、高锰酸盐等，同浓硫酸等强酸接触就会分别生成不稳定的游离亚氯酸、氯酸、高氯酸、高锰酸、或者其无水物(Cl_2O_3 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 , Mn_2O_7 等)，显示出非常强的氧化性，假如存在可燃物，就会使这些物质着火，有时它们本身也会发生自然分解而爆炸。例如，把浓硫酸同氯酸钾混合，就会发生下列反应，生成不稳定的二氧化氯。



如果使其同砂糖、汽油这样的有机物共存，将会发生爆炸性氧化而着火。

1.3.3. 生成不稳定物质的混合接触

这种情况是指物质互相接触时，发生化学反应，在一定条件下生成极其不稳定的物质。例如，氮和汞化合物生成爆炸性的氮(基)化汞，和氯、溴等游离卤素化合生成不稳定的卤化氮等就是其例。

可以列举如下混合：

氮 + 氯酸钾 $\longrightarrow$ 氯酸铵

肼 + 亚硝酸钠 $\longrightarrow$ 氯化钠

乙醛 + 氧 $\longrightarrow$ 过乙酸

乙基苯 + 氧 $\longrightarrow$ 过苯甲酸

1.4. 混合接触着火的预防

为了预防地震时的药品混合接触着火，在防止药品容器由于地震震动而从药品橱或实验台上掉落和损坏的同时，把药品保管地方安排好，使其即使万一流出和飞溅也不致于混合接触着火是很重要的，为了防止由于药品容器的坠落等引起药品的混合接触，有必要对于药品橱的构造和固定方法以及药品容器的贮藏方法制定充分的措施，目前已知的有下列方法：

(1) 药品橱

- ① 药品容器采用药品橱保管，尽可能不用药品架。
- ② 药品橱尽可能用不燃材料制造。

③ 药品橱必须使用双扇拉门，但是使用左右分开的两扇门时，为防止由于地震震动橱门打开，所以要安上金属卡子。

- ④ 药品橱应固定在地板、墙壁或柱子上使其在地震时不容易倾斜、翻倒。

- ⑤ 药品橱的搁板要固定，要设置防止药品容易坠落的栅栏。

- ⑥ 药品橱要始终锁闭。

(2) 药品容器的收藏方法

- ① 药品容器要放入每个容器一个的分离型收藏盒里，固定在搁板上。

- ② 危险性特别大的化学药品容器，要放在药品橱的下层，或凿槽贮藏，根据需要也可以放入砂箱内。

- ③ 有自燃着火危险的药品要装满保护液。

- ④ 药品容器盖子要盖紧，尽量使用内盖。

- ⑤ 药品容器，要标明品名，根据需要要注明贮藏或使用上的注意事项。

(3) 其它

实验台上不得放置药品容器

可以认为采用上述的方法能够防止相当一部分的药品混合接触，但是由于地震震动的程度不同，有时即使采用这些方法也不能完全防止药品的混合接触。因此，保管药品时必须把地方安排好，使得即使发生药品混合接触也不致于着火。

这里，主要从安排药品保管方面论述如何预防混合接触着火。

为了预防混合接触着火，首先调查药品保管的地方安排的实际状况，然后估价在这种状态下混合接触着火的可能性，最后制定出必要的措施。

(1) 药品的实际情况调查

在每个房间里，建立有关药品橱的安置图和药品总账，最低限度要记上药品的名称及根据消防法的分类。

(2) 评价有无发生混合接触着火的可能性

① 首先根据下列判断标准评价混合接触着火的危险性。

a. 氧化剂和不相容性物质(还原剂，可燃物，氧等)不能放在一个房间里。

b. 强酸和强碱原则上不能放在同一个房间里。

c. 自身发热型的不稳定物质(爆炸性物质、有机过氧化物、硝酸酯类等)和作为其分解催化剂的物质，原则上不能放在同一个房间里。

② 对于性质不太清楚的药品，从危险反应事例集及危险物品数据表中查出其物质本身的危险性及其它物质混合接触着火危险性。

③ 根据事例集及数据表判断不了危险性时，可以采用以下的评价方法。

a. 可以根据混合危险预测程序表(REITP-2)，计算因混合接触产生的最大反应热，从而预测混合接触着火危险性。

若普通混合物在发热时每克混合物达300卡以上，或高反应性混合物在发热时每克混合物达100卡以上，就有继续燃烧的危险。

但是，要注意，目前还不能正确预测所有的混合反应热(关于REITP-2将在1.5节论述)。另外，反应热的预测也能笔算出来。

b. 当需要进一步得到关于混合接触着火可能性的正确认识时，可采用1.5节里论述的各种混合危险测定装置，进行阶段性试验，估计混合接触着火的危险性。

(3) 混合接触着火的预防措施。

① 根据混合接触着火评价的结果，把有可能发生混合接触着火的药品，尽可能不放在同一个房间里。不得已放在同一个房间里时，为不使药品发生混合接触，应贮藏在尽可能分开放置的药品柜里。

- ②买药品要限制在必要的数量内，不购置多余的药品。
- ③不常使用的药品尽量处理掉。
- ④易燃性及可燃性物质尽量减少。
- ⑤在有易燃性液体或气体房间里使用的烟火，要做好当发生地震时立即灭火的准备。

1.5. 混合接触着火 的预测与评价

为了预防混合接触着火，首先有必要预测和评价混合接触着火的危险性。在没有混合接触着火危险经验的时候，利用混合危险预测程序表(REITP-2)预测及采用各种混合危险测定装置进行阶段性试验作出评价是有效的。

在这里概述一下REITP-2及各种混合危险测定装置。

1.5.1. REITP-2

混合接触着火危险的化学药品种类很多，这些药品的组合种类也很多，想通过实验在各种各样的条件下，把它们混合接触着火的可能性全部搞清楚是不可能的。因此研制出了计算机程序表 REITR-2，以便对多种药品、多种组合一次预测出它们的混合物能产生多大热量。

(1)原理

REITP-2是推测某些药品混合时，其混合物所生成的物质，并求出当时的反应热，从而一次预测出混合接触着火危险性等级。在这种情况下，预测反应生成物的方法，是把混合物分解成构成的元素，各生成物由这些元素按照其难易程度依次生成的。生成物的生成顺序，原则是由生成热小的生成物开始依次生成的。

也就是说，REITP-2预测的是药品混合物所产生的最大反应热。

但是，在实际的药品混合时，往往反应并没有进行到上述得到最后生成物那样的程度，在中间阶段就停止了。在这样的情况下，用REITP-2就不能进行正确的预测。但由于反应条件不同，混合接触后反应进行到什么程度，其差异很大。所以，在预测混合接触着火的危险性、考虑预防措施时，就应该如上述由药品的混合物获

得最后生成物的情况一样，预测出不考虑反应条件时所能产生的最大反应热。

(2) 功能

REITP-2具有如下功能：

- a. 计算一种成份的分解热、爆炸热。
- b. 计算指定混合比例的10种成份混合物的反应热。
- c. 计算两种成份混合物的最大反应热和产生最大反应热的混合比例，及图示混合比例和反应热的关系。
- d. 可适用于包括一切元素的化合物。
- e. 关于生成物……水的生成热，根据目的选择气体或液体均可。
- f. 也能由TSS(Time sharing system)终端装置输出输入。

(3) 预测性能和界限

REITP-2的预测性能，通过将计算值和实测值进行比较做了评价。比较的热值为火药类的爆炸热，火药类、有机过氧化物以及其它不稳定物质的密封池DSC分解热，硝酸铵—轻油混合物的弹道臼砲值，可燃物在空气中的燃烧下限的燃烧热，氧化剂——可燃物混合系列的密封池DSC反应热，各种混合危险事例等。另外，对于同种物质，也与平衡计算得来的值作了比较、评价。其结果，可以说REITR-2能够以相当的精度预测在高温时的反应热，并能以较粗的精度预测在100℃~400℃时的反应热。目前已知的REITP-2的界限如下：

a. 能够预测反应热，但不能预测反应速度，也就是说，虽然能够预测药品混合时放出能量的大小，但不能预测能量放出的速度，即反应的激烈程度。

b. 特别对于常温下，反应根本没进行完而在中间阶段便停止的反应热，由于上述理由，一般说来预测是困难的。

c. 对于酸碱中和反应及水合反应的反应热、稀释热等目前还不能预测。

考虑混合接触着火危险时，主要问题在于混合接触是否容易发生反应，还有发生反应时危险性有多大。

REITP-2预测的是后者，因此有时对前者并不一定能预测得正确。在正常情况下，有反应热越大的物质越容

易发生反应的倾向。对于这些物质是可以预测它们的危险性的。但另一方面，也有反应热小但容易发生反应的情况，对于这些物质要预测它们的危险性是困难的。因此，当利用REITP-2时，并不能直接搬用预测结果，必须很好地理解它的原理，并采取正确的使用方法。在用REITP-2不能充分预测的情况下，必须通过实验性评价来确定。

1.5.2. 混合危险测定装置

若要正确认识化学药品混合接触后实际上是否发生放热、着火及其程度如何，必须采用各种混合危险测定装置，通过图1—1那样的阶段性实验来评价。实验方法如下所述。

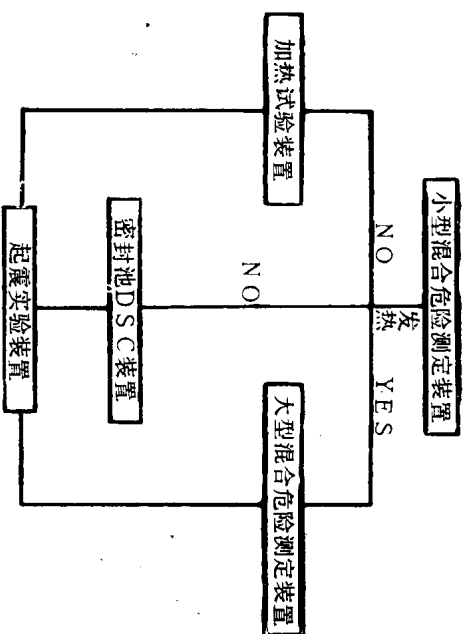


图 1—1

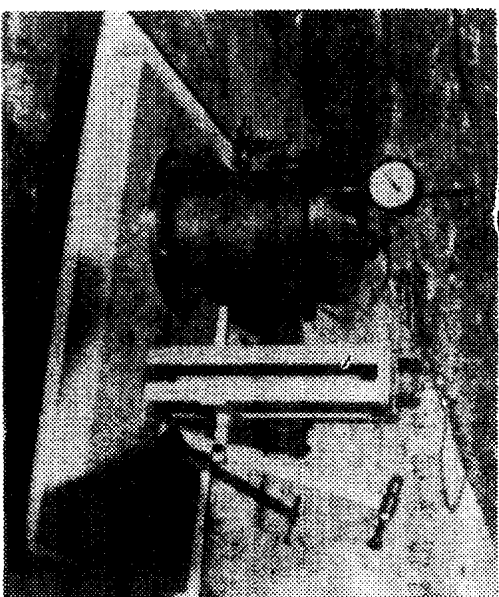


图 1—2

首先，利用小型混合危险测定装置进行试验。这种实验采用图1—2所示的装置，使数克化学药品混合接触，观察是否放热，判断是否立即发生反应。然后，对于确认放热的化学药品用图1—3所示的大型混合危险测定装置，使500克药品混合接触，观察是否着火以及着火的激烈程度。

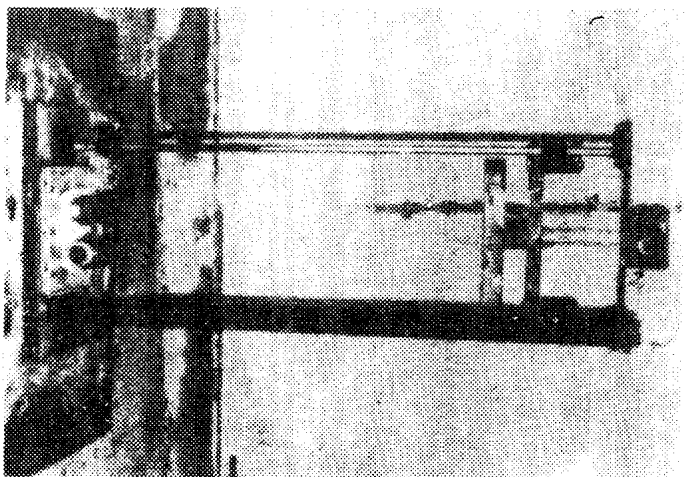


图 1—3



图 1—4

另一方面，在用小型混合危险测定装置的实验中，虽然没有立即发生放热，但也不能认为就没有着火的可能性。也有时可能不立即发生反应，但过一段时间后也会急剧发生放热，达到燃点。在这种情况下，必须用图 1—4 所示的加热试验装置，对于 100 克以下的试料，通过观察温度变化和状态变化，研究着火的可能性。

另外，图 1—5 表示的密闭池 DSC 装置，用几毫克—几十毫克的试料就能了解到在升温下的初始反应温度、放热量及反应激烈程度。

因此，密闭池DSC试验，作为绝热贮藏的加速试验，也能够观察到在常温下延期发生混合接触着火和加热发生混合接触着火时的危险性。

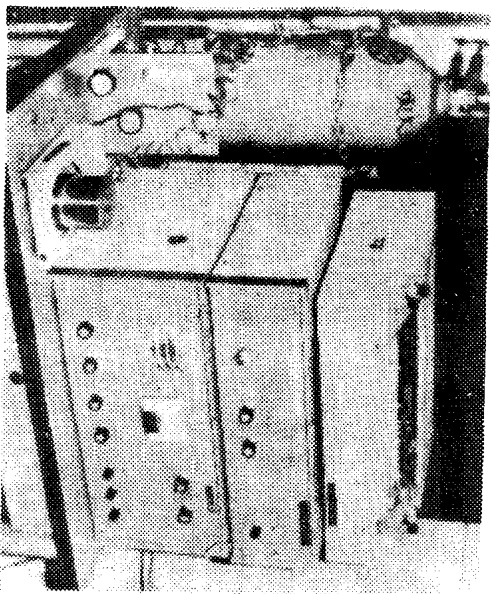


图 1—5



图 1—6

前面所说的混合危险测定装置，都是将化学药品主动混合或使其混合接触，从而研究混合接触着火的可能性，然而在实际发生地震时，药品瓶的摆动状态也不一样。因此，药品容器的坠落状态，化学药品的流出和飞溅引起的混合接触状态也就各不相同。图1—6及图1—7所示的就是研究在地震时是否会发生混合接触着火的装置。

此装置以改变振幅和频率数，模拟相当于各种震级的地震状态，使药品瓶摆动，观察贮藏的药品容器坠落损坏状态和药品混合接触状态，同时又研究混合接触着火可能性。