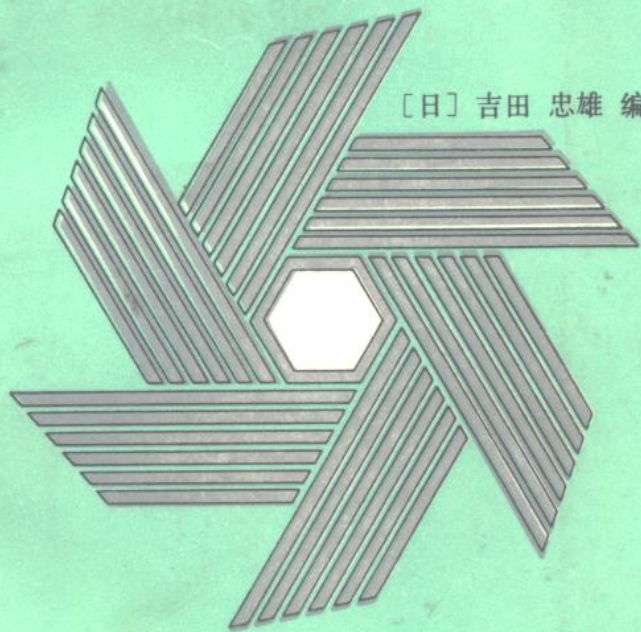


化学药品的安全

活性化学药品的火灾、爆炸危险性的评价和对策

[日] 吉田 忠雄 编著



化学工业出版社

27.0499
1

化学药品的安全

活性化学药品的火灾、爆炸危险性的评价和对策

〔日〕 吉田忠雄 编著

胡瑞江 王殿福
秦元生 毛凤忠 译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书共分九章。主要介绍易燃、易爆物质的危险性预测方法、试验方法、综合评价方法。其目的在于针对当前活性化学药品的日益增多，需要对其火灾、爆炸的危险性作出判断和找到对策。此外，本书还介绍了化学药品的地震对策和国际上的组织情况、研究情况和水平。本书简明易懂，讲求实际，可供化学品的生产、使用、贮存和运输部门的技术人员、技安人员和相应专业的大专学生学习参考。

化学薬品の安全

反応性化学薬品の火災・爆発危険性の評価と対策

吉田忠雄 編著

大成出版社 出版

1982

化学药品的安全

活性化学药品的火灾、爆炸危险性的评价和对策

〔日〕吉田忠雄 编著

胡瑞江 王殿福 译

秦元生 毛凤忠

责任编辑：林晨虹

封面设计：郑小红

化学工业出版社出版发行

（北京和平门七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本787×1092^{1/32}印张12^{1/2}插页1字数290千字
1989年4月第1版 1989年4月北京第1次印刷

印 数 00001—4,340

ISBN 7-5025-0347-1/TQ·254

定 价 4.30 元

序

当今世界，从国民经济的各个部门到日常生活中，化学品是无所不在，而且是与日俱增的。随着化学品类的增多，爆炸物、危险品等概念就不再限于人们所熟知的雷管、炸药的范畴；许多化合物本身就有爆炸性，另外有些化合物虽然单独存放时没有危险性，但与其他物质混合后，可能出现燃烧或爆炸。而化学品数目越多，人们对每一种化学品的性质就会了解的越少。近年来，由化学品造成的危险事故屡见不鲜，相对地说，传统生产炸药的工厂发生火灾、爆炸的例子倒并不多见，这就是因为人们对危险化学品的知识和经验，比之对炸药了解的更少。此外，现代化的程度越高，就越要求工作人员有更强的应变能力，能迅速排除不正常现象。为此，我们需要学习新的知识，特别是需要学会判断和评价一个化学物质危险性的方法，这样才能应付五光十色、变幻莫测的化学品世界的挑战。本书的主要特点，就在于此。

本书的作者为东京大学工学院吉田忠雄（教授）、田村昌三（副教授）、伊藤葵（技术人员）、大内博史（博士生），新日本制铁株式会社工作人员新井充。其中吉田忠雄为主编，他是危险品国际专家组织的成员，日本“工业火药”杂志的主编，有多年的实践和教学经验。他在开发预测化学药品混触危险的计算机程序和试验方法方面的贡献是众所周知的。这本书就融会了他长期研究和教学的心得，还介绍了他所知、所见的国际先进装置和方法，是一本国内少见的和实用的专著。不论

是对研究工作或是对生产、使用、贮存、运输化学品的部门以及对有关专业的大专学生，都有学习参考价值。国内有的单位也曾翻译过其部分章节作为教学材料。这些材料对技安工作人员的素质建设和水平提高尤其有帮助。相信本书的出版，对于落实“安全第一，预防为主”的指导方针，会起到促进作用。

本书的译文是全部按原书翻译的。一些英文名称，除众所周知者外，一般都按原书转录，有一些原书已音译成日文，翻译时只好音译成汉语。书中有个别不妥之处，曾与原作者探讨过，并加注释和订正。参加本书翻译工作的有秦元生（序言、1~3章）、毛凤忠（4章）、胡瑞江（5~6章）、王殿福（7~9章），全书译文由胡瑞江统稿和审校，但限于水平，恐仍有不谐调及错误之处，如蒙识者批评指正，译者将不胜感谢。

译者

推 荐 辞

人类文明的进步与提高，使得日常社会生活中必不可少的生产设备、运输机械、化学物质等等日趋复杂和多样化。一旦操作上有失误，则人身就可能遭受其害。为了避免这种危险性，人们只能对每种对象本身的知识和使用管理方面的知识加深了解，并以此为基础对有关人员进行培训。以安全为目的的安全工程学最近突飞猛进，看到它作为一个新的具有边缘学科特点的工程学在不断地发展，这的确是令人高兴的。

本书是与安全工程学中的化学物质，尤其是活性化学物质的安全有关的书籍，它系统地综合了国内外大量的最新知识。有理论阐述但重点是叙述具体的问题。对于许多事故的实例给以恰当的说明，从化学结构与爆炸性的关系及通过计算预测爆炸危险性，到危险性标准试验方法、综合评价等，都是非常详尽的。本书还介绍了世界各国的与危险物有关的安全机构的活动，也谈到了地震对策等等，因此我认为该书不仅对于危险物的制造、销售、运输等方面的人员有用，就是作为教材，或对于消防及公安有关的安全行政工作人员也有很大的作用。

这样一本内容充实的与安全有关的好书应予流传，希望能给国民生活带来平安，特此推荐。

日本化学工业协会危险物委员会

委员长 村田勉

(日本油脂株式会社会长、工学博士)

一九八二年六月

序

我创建日本警备保障株式会社至今整整二十年了。在此期间，我常常考虑社会的安全问题，并致力于安全系统的开发和普及。而且，我痛感为了确保社会的安全，必须发展科学技术，并一直想为此有所贡献。这个多年的宿愿，经各位前辈和朋友的指导及共同努力，于1979年3月以成立了旨在振兴和推进与安全问题有关的科学技术的财团——财团法人セコム科学技术振兴财团而告实现。

本财团从事与安全有关的各项事业，而最主要的是赞助科学技术的研究。过去的三年间，资助项目共计有57件，提供的研究赞助金近九千万日元。显然，这笔经费是远远不够的。但若能以此为转机，而起到促进安全研究的作用，使我上述宿愿得以实现，这是比什么都令人高兴的事。在1979年度，即财团创立的第一年度，经评选委员会审议，遴选了吉田忠雄先生的不安定物质的危险性评价法的研究，作为赞助的研究课题之一。本书的出版就是其研究成果。我读过后，在欣喜的同时，还希望今后它能对更多的研究人员发挥作用。

我作为日本社会前所未有的新的安全产业的开拓者，深感自豪和责任重大，今后还应为保障社会的安全作更多的贡献。

通过本书，希望各界对セコム科学技术振兴财团的事业，以及对我所创立本财团的愿望予以充分的理解。

日本警备保障株式会社
代表董事长 飯田 亮
一九八二年六月

著者序

在现代社会生活中，化学药品是必不可少的物质。但是，化学药品也常常引起中毒、污染、火灾、爆炸等事故和灾害。如果人们掌握了化学药品的性质，那么，这些事故大多是可以避免的。

本书是为了减少活性化学药品 (Reactive Chemicals) 所引起的火灾及爆炸事故而编写的介绍这些药品的危险性研究方法的专著。而这些方法从世界范围看来也正是人们所觅求建立的。实际上，有的单位通过自己的努力已经建立了很好的危险性评价系统，并采取了相应的安全措施，因而收到了良好的效果。但各公司的安全评价系统的详细情况多半是不公开的。本书是根据公开发表的文献总结归纳的，如果有关读者能够以本书为基础，研究出切合自己情况的评价系统，笔者将深感荣幸。

由于试验本身是危险的，所以在一个研究机构内试图开发多种危险性评价的试验方法是不可能的。本书所介绍的方法也是许多安全研究机构的研究成果。为此，著者也向本书所引用的各方法的开发者及论文发表者表示敬意和感谢。

本书以实用为目标，尽量避免难懂的理论，力求介绍具体的方法；此外，著者认为将来有可能广泛采用的方法则稍加详述，对著者缺少直接经验的方法，一般则只限于引用有关的文献。

本书编写过程中，承蒙许多安全研究机构成员的鼓励和支持

持，如经济共同开发机构的不安定物质爆炸危险性国际专家组（OECD—IGUS）的成员，日本化学工业协会的不安定物质对策研究会以及中央劳动防灾协会的间断工艺安全研究委员会的专家，东京消防厅的有关负责人等；此外，了解有关国际情况的日航的熊谷先生及外务省的榊野先生，瑞士及西德的化学公司主管安全的成员，美国材料试验协会（ASTM）化学药品潜在危险性委员会（E-27委员会）的成员等都提供了宝贵的资料。本书还收录了著者研究室的许多研究成果，其中很多是执笔者以外的同人所做，在此一并向他们表示感谢。

安全试验研究需要很多费用，虽然一般人对此了解得比较少，可是文部省科学研究促进会，东京消防厅，セコム科学技术振兴财团，火药工业技术奖励会，旭玻璃工业技术奖励会，日本烟火协会，认为这种研究是有意义的，并予以赞助，特此表示感谢。

日本化学工业协会危险物委员会委员长村田勉博士为本书作序，特表示谢意。本书的内容与村田勉博士所领导的不安定物质对策研究会的活动有着密切的关系。还应向为本书作序的日本警备保障株式会社社会长饭田亮先生表示谢意，先生设立的セコム科学技术振兴财团对本书的出版给了很大的帮助。

最后，向为本书出版提供方便的大成出版社的柴、滨川两位先生表示谢意。

吉田忠雄 一九八二年六月

目 录

| | |
|---|----|
| 1. 活性化学药品的火灾及爆炸危险性 | 1 |
| 1.1 前言 | 1 |
| 1.2 活性化学药品的事故实例 | 3 |
| 1.2.1 事故例的作用及使用注意 | 3 |
| 1.2.2 不知其危险性发生的爆炸事故实例 | 5 |
| 1.2.3 用错药品引起的事故实例 | 9 |
| 1.2.4 使用者操作时注意不够 | 10 |
| 1.2.5 当作危险物考虑仍发生的事故 | 10 |
| 1.2.6 地震时药品引起的火灾 | 11 |
| 1.2.7 学校中的事故实例 | 14 |
| 1.3 化学药品的安全使用 | 16 |
| 1.3.1 化学药品安全教育的必要性 | 16 |
| 1.3.2 活性化学药品的能量危险性评价、综合评价及安全 全措施 | 17 |
| 2. 能量危险性的推测 | 20 |
| 2.1 前言 | 20 |
| 2.2 危险性事例集及事故事例集 | 22 |
| 2.2.1 危险性事例集 | 22 |
| 2.2.2 事故事例集 | 22 |
| 2.3 危险性数据表 | 24 |
| 2.3.1 公司的危险性数据表 | 25 |
| 2.3.2 消防机构的危险性数据表 | 32 |
| 2.3.3 运输部门制成的数据表 | 35 |

| | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|
| 2.3.4 | 氧化剂的危险性数据表 | 42 |
| 2.3.5 | 炸药性能数据表 | 44 |
| 2.3.6 | 法规中的数据表 | 44 |
| 2.4 | 化学结构与爆炸性及活性危险性 | 48 |
| 2.4.1 | 爆炸性化合物特有的原子团 | 48 |
| 2.4.2 | 易形成过氧化物的化学结构 | 51 |
| 2.4.3 | 混合危险物质 | 53 |
| 2.4.4 | 容易发生事故的化学反应 | 54 |
| 2.4.5 | 与危险化学反应有关的操作 | 58 |
| 3. | 通过计算预测爆炸、燃烧、发热分解 | 65 |
| 3.1 | 前言 | 65 |
| 3.2 | 爆热、燃烧热及反应热的推算 | 65 |
| 3.3 | 反应生成物的推算 | 69 |
| 3.3.1 | 简单的反应生成物推算 | 69 |
| 3.3.2 | 产生最大分解热的生成物 | 69 |
| 3.3.3 | 通过平衡计算预测生成物 | 69 |
| 3.4 | 生成热的实测值及推算 | 70 |
| 3.4.1 | 气相生成热的加成法则 | 70 |
| 3.4.2 | 液体及固体的生成热的推测 | 71 |
| 3.5 | 预测爆炸危险性的程序CHETAH | 72 |
| 3.5.1 | 概要 | 72 |
| 3.5.2 | CHETAH程序的方法 | 73 |
| 3.5.3 | 用CHETAH判断危险性 | 74 |
| 3.5.4 | CHETAH的输入例 | 76 |
| 3.5.5 | CHETAH计算值与实测值的比较 | 77 |
| 3.5.6 | CHETAH的特点、问题及其发展 | 81 |
| 3.6 | 预测混合危险的程序REITP2 | 84 |
| 3.6.1 | 前言 | 84 |
| 3.6.2 | REITP2的方法和功能 | 86 |

| | | |
|-----------|--------------------------------------|------------|
| 3.6.3 | 输入和输出 | 88 |
| 3.6.4 | REITP2计算值与实测值的关系 | 91 |
| 3.6.5 | REITP2的应用例 | 100 |
| 3.6.6 | REITP2的问题 | 102 |
| 4. | 活性物质的标准试验方法 | 105 |
| 4.1 | 前言 | 105 |
| 4.2 | 危险性的分类 | 105 |
| 4.2.1 | 发生危险反应的难易 | 105 |
| 4.2.2 | 分解、燃烧或爆炸的激烈程度(强度) | 106 |
| 4.2.3 | 实际的危害 | 106 |
| 4.2.4 | 爆炸物及不安定物质能量危险性的试验法 | 106 |
| 4.3 | 冲击起爆的爆炸性试验 | 109 |
| 4.3.1 | 概论 | 109 |
| 4.3.2 | BAM50/60铁管起爆试验 | 111 |
| 4.3.3 | USBM(美国矿山局)加气泡的隔板试验 | 118 |
| 4.3.4 | 特劳茨铅铸试验 | 121 |
| 4.3.5 | 弹道臼炮试验 | 126 |
| 4.4 | 着火性及燃烧的激烈程度 | 132 |
| 4.4.1 | 着火性试验 | 132 |
| 4.4.2 | 分解及燃烧激烈程度试验 | 133 |
| 4.4.3 | BAM赤热铁皿试验 | 133 |
| 4.4.4 | IMCO燃速试验 | 138 |
| 4.4.5 | TNO爆燃试验(TNO Deflagration Test) | 145 |
| 4.4.6 | DDT试验 | 149 |
| 4.5 | 由外部加热引起的分解、燃烧及其激烈程度 | 158 |
| 4.5.1 | 由外部加热引起分解的激烈程度 | 158 |
| 4.5.2 | 荷兰式压力容器试验 | 159 |
| 4.5.3 | 美国式压力容器试验 | 162 |
| 4.5.4 | 对压力容器试验的几点看法 | 165 |

| | | |
|-------|------------------------------|-----|
| 4.6 | 不安定物质的野外燃烧实验 | 169 |
| 4.6.1 | 前言 | 169 |
| 4.6.2 | 炸药 | 170 |
| 4.6.3 | 火药 | 171 |
| 4.6.4 | 火工品 | 172 |
| 4.6.5 | 有机过氧化物及其它不安定物质 | 173 |
| 4.7 | 贮存中的自然放热分解及其激烈程度 | 176 |
| 4.7.1 | 前言 | 176 |
| 4.7.2 | 美国SADT试验 | 177 |
| 4.7.3 | BAM蓄热贮存试验 (HAST) | 181 |
| 4.7.4 | 琴寄自动发火测定装置 (SIT) | 188 |
| 4.7.5 | 试验方法的特点及其问题 | 192 |
| 4.8 | 混合危险性的试验方法 | 194 |
| 4.8.1 | 前言 | 194 |
| 4.8.2 | USCG反应危险性试验 | 194 |
| 4.8.3 | 改良铁皿试验 | 203 |
| 4.8.4 | 改良铁皿试验的结果及几点看法 | 206 |
| 4.8.5 | 混触发火试验 | 209 |
| 5. | 鉴别试验 | 224 |
| 5.1 | 鉴别试验及其意义 | 224 |
| 5.2 | 使用密封池的差示扫描量热计 (SC-DSC) | 225 |
| 5.2.1 | SC-DSC 的介绍 | 225 |
| 5.2.2 | 装置 | 226 |
| 5.2.3 | DSC操作法 (作者的方法) | 227 |
| 5.2.4 | SC-DSC测定实例 | 228 |
| 5.2.5 | SC-DSC数据与其它试验结果的比较 | 230 |
| 5.3 | BAM着火性试验 | 234 |
| 5.4 | 燃烧性试验 | 236 |
| 5.5 | 粉末堆的发火点试验 | 238 |

| | | |
|-----------|------------------------------------|------------|
| 5.6 | 在开放容器中的放热性试验 | 240 |
| 5.7 | 落锤感度试验 | 243 |
| 5.7.1 | 前言 | 243 |
| 5.7.2 | 瑞士化学工业的落锤试验 | 243 |
| 5.7.3 | BAM落锤感度试验 | 247 |
| 5.7.4 | 美国矿山局的落锤试验 (固体试样) | 248 |
| 5.7.5 | 美国矿山局的落锤试验 (液体试验) | 251 |
| 5.7.6 | 日本工业标准的落锤试验 | 253 |
| 5.8 | 粉尘爆炸试验 (Hartmann法) | 256 |
| 5.9 | 其它鉴别试验 | 259 |
| 5.10 | 鉴别试验的选择 | 260 |
| 6. | 综合评价 | 263 |
| 6.1 | 前言 | 263 |
| 6.2 | 以往提议过的或使用过的评价系统 | 263 |
| 6.2.1 | 运输部门 | 263 |
| 6.2.2 | 各公司的评价系统 | 275 |
| 6.2.3 | 研究机构的评价方法举例 | 286 |
| 6.3 | 活性物质的综合评价实例 | 290 |
| 6.3.1 | 偶氮甲酰胺及其组成物 | 290 |
| 6.3.2 | 硝酸盐混合物水溶液的能量危险性评价 | 293 |
| 6.3.3 | 氧化剂-葡萄糖混合物 | 295 |
| 6.3.4 | 有机过氧化物 | 298 |
| 6.3.5 | 混触发火 (固体氧化剂) | 298 |
| 7. | 各国机构的活动 | 303 |
| 7.1 | 前言 | 303 |
| 7.2 | 公立机构 | 303 |
| 7.2.1 | 德意志联邦材料试验所 (BAM) | 303 |
| 7.2.2 | 荷兰TNO的Prins Mauritz研究所 (PML) | 308 |

| | | |
|--------|---------------------------------|-----|
| 7.2.3 | 英国的HSE巴克斯通研究所 | 313 |
| 7.2.4 | 美国矿山局 (U. S. Bureau of Mines) | 315 |
| 7.2.5 | 联合国危险品运输专家委员会 | 317 |
| 7.2.6 | OECD-IGUS | 318 |
| 7.2.7 | 全美防火协会 (NFPA) | 320 |
| 7.2.8 | 美国运输部 | 320 |
| 7.2.9 | 法国的CERCHAR和加拿大的CERL | 320 |
| 7.3 | 化学公司 | 321 |
| 7.3.1 | 瑞士和西德的化学工业公司的物品及生产过程 的安全负责部门 | 321 |
| 7.3.2 | 美国ASTM的E-27委员会 | 325 |
| 7.3.3 | 美国化学工业协会 (CMA) | 327 |
| 8. | 危险品的应急处理体系 | 331 |
| 8.1 | 前言 | 331 |
| 8.2 | 几个应急处理体系 | 332 |
| 8.2.1 | CHRIS(USCG) | 332 |
| 8.2.2 | DOT-CHEMTREC | 334 |
| 8.2.3 | OHM-TADS(EPA) | 335 |
| 8.2.4 | NFFPA №704 | 336 |
| 8.2.5 | 油船安全指南(IMCO和ICS) | 337 |
| 8.2.6 | 修订危险品消防工作手册 (东京消防厅消防科 学研究所) | 338 |
| 8.2.7 | 毒剧物标准通知集 (厚生省药务局) | 338 |
| 8.2.8 | 危险物质防灾卡 (难波桂芳) | 339 |
| 8.2.9 | 实验室废弃物处理指南 (MCA) | 339 |
| 8.2.10 | 化学品货物异常时应急处理手册 (日本国有 铁道) | 340 |
| 8.3 | 结束语 | 340 |

| | |
|------------------------------|-----|
| 9. 活性化学药品的地震对策 | 343 |
| 9.1 前言 | 343 |
| 9.2 地震时药品架的摇动和药品的倾倒及跌落 | 343 |
| 9.2.1 地震产生的摇动和药品容器的跌落 | 343 |
| 9.2.2 宫城县海上地震实例 | 348 |
| 9.2.3 浦河海面地震实例 | 351 |
| 9.3 地震时的其它危险性 | 361 |
| 9.3.1 高压气瓶 | 362 |
| 9.3.2 有毒有害物质 | 366 |
| 9.3.3 仪器类 | 367 |
| 9.3.4 其它 | 367 |
| 9.4 地震中的火灾和药品着火 | 370 |
| 9.5 化学实验室的地震对策 | 374 |
| 9.5.1 化学药品柜 | 374 |
| 9.5.2 实验台 | 379 |
| 9.5.3 危险药品的管理 | 381 |
| 9.5.4 钢瓶的管理 | 387 |
| 9.5.5 着火源的管理 | 388 |

1. 活性化学药品的火灾 及爆炸危险性

1.1 前 言

在现代文明社会里，化学药品是必不可少的。但是，化学药品具有各种各样的性质。其中也包括危险的性质。把危险性特别大的物质称为危险物 (Dangerous Substances, Hazardous Materials)，并通过一些法律对某些危险物的使用做了规定。对于这些危险性的化学药品，一定要在掌握其危险性之后再慎重地使用。

化学药品的危险性包括火灾爆炸的危险性，有害于人体健康的危险性以及腐蚀危险性。本书中所说的化学药品危险性是指活性化学药品 (Reactive Chemicals) 的火灾爆炸危险性。在空气中物质的易燃性及可燃性之类的危险性 问题，其它著作¹⁻¹⁾中已有论述，本书不准备涉及。

由于活性化学药品的火灾和爆炸危险性来源于该化学药品本身所具有的热能，因此也称其为能量危险性 (Energy Hazard)。另外，具有能量危险性的物质，大多具有不安定的结合，在不太高的温度下，就能开始发热分解，故把这些物质称做不安定物质 (Unstable Substances)。

不安定物质有单质化合物，也有把两个以上的物质混合而具有更大能量危险性的配伍。把这些物质的配伍称做不相容配伍 (Incompatible Combination)。另外，把混合时立刻发火的现象叫做混触发火 (Hypergolic Ignition)。