

过氧化甲乙酮危险性评价

——对太原机械学院“4.29”重大爆炸伤亡事故的理论探讨

陈守东¹ 杨月华²

(1. 山西省应用化学研究所, 太原 030027; 2. 山西东方化工机械厂)

摘要:从过氧化甲乙酮(POMEK)的性质、制备原理、产物结构方面进行了危险性评价,并从理论计算和相关试验论证了POMEK的危险性。POMEK属高敏感爆炸物,危险性很大,很易热分解,着火感度很高,且具传爆性,可加入减敏剂降低其部分危险性,但仍要严格执行化学危险品安全管理规定。

关键词:过氧化甲乙酮;危险;评价

1 事故概述

1993年4月29日,太原机械学院化工系405教研室发生重大爆炸伤亡事故。实验室(砖混结构平房,建筑面积995 m²)550 m²被摧毁,房体坍塌,其余445 m²不能再使用;造成4人死亡、2人重伤,42人不同程度地受到伤害;实验室南侧科研楼迎面玻璃全部震碎,部分门、窗、隔墙、吊顶损坏,少数墙面出现裂纹,直接经济损失31.6万元。

据事故调查组调查,分析研究确认,事故原因系405教研室×××在实验室内贮存过滤170 kg左右过氧化甲乙酮(简称POMEK),由于过滤操作不当引起撞击爆炸,并引起存放在附近的约170 kg过氧化甲乙酮殉爆。

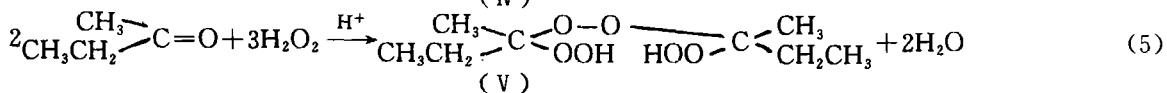
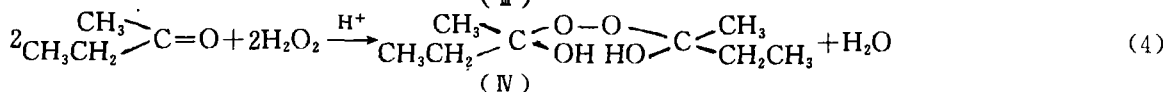
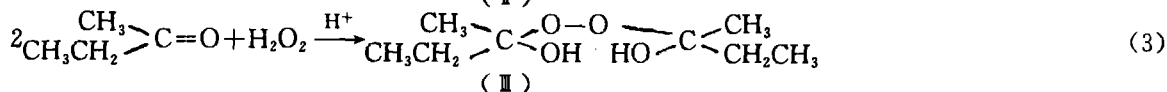
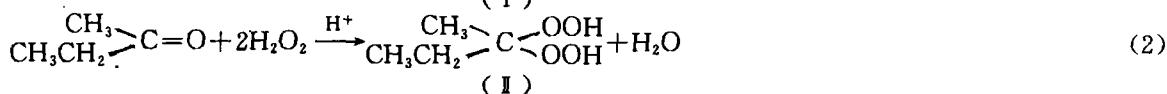
2 POMEK的性质及制备原理

2.1 POMEK的性质

POMEK属一级有机氧化物(危规编号:22007),常温下为无色透明液体,有特殊臭味,比重约1.13,凝固点-20℃以下,化学性质活泼。该物质遇明火很容易起火,并猛烈燃烧,以致爆炸。受到撞击易爆炸,5 kg重锤从2 cm高处落下撞击此物就会引起爆炸,比硝化甘油还敏感。

2.2 POMEK制备原理

POMEK是由甲基乙基酮与30%双氧水在酸性条件下反应制得,一般采用双氧水过量,反应原理如下:



收稿日期:1998-11-92;修回日期:1998-12-16

作者简介:陈守东,男,36岁,1986年7月毕业于华北工学院,工程师,曾从事科学施肥、高炉炼钾、Al(OH)₃减水剂等技术研究和推广工作,现从事424树脂、138树脂、聚酰胺树脂技术开发和生产工作。

由(1)~(5)反应式可见,甲基乙基酮与 H_2O_2 的摩尔比不同,所得产物不同,因此,POMEK 为上述(I)~(V)化合物的混合物。从产物的结构看,具有两个过氧化氢基的比具有一个过氧化氢基和一个羟基的活性大,而且具有两个羟基的过氧化物(如(Ⅲ)结构)与不饱和树脂的促进剂钴盐不起作用,因此,POMEK 的混合物应以(Ⅱ)、(V)结构为主,生产中控制甲基乙基酮与 H_2O_2 的摩尔比在 1:1.5~1:2.0。

3 POMEK 危险性评价

POMEK 属有机过氧化物,它对热作用不安定,易发生自加速放热分解,是一种自反应性物质。其危险性可以通过计算式试验进行评价(具体计算预测与试验评价略)。

4 结论

a) 通过计算可知:由于生产中采用 H_2O_2 过量,产物中主要是(Ⅱ),所以,POMEK 爆炸危险性较大。

b) SC—DSC 试验(密封池式差示扫描量热试验法)、改良型时间/压力试验和压力容器试验数据告

诉我们,POMEK 属高敏感爆炸物,爆燃危险性很大,很容易热分解,着火感度很高,且具有传爆性。

c) POMEK 的 TNT 当量系数 $K = \frac{Q_1}{Q_{TNT}} = \frac{1.194 \times 1\,000}{1\,000} = 1.194$,所以,170 kg POMEK 爆炸威力相当于 202.98 kg TNT 爆炸造成的破坏,这与“4.29”事故的破坏程度基本相符。

d) 改良型时间/压力试验结果还告诉我们,56.6 % 的 POMEK 的爆燃危险性已不大,但着火感度仍较高;而从压力容器试验结果可知,55 % POMEK 受热分解导致热爆炸的危险性仍较大。所以,在 POMEK 生产、贮存和运输过程中,即使按国际危规要求加入 48 % 以上的减敏剂作溶剂降低其爆燃危险性,也要严格执行化学危险品安全管理规定,做到防患于未然。

参考文献

- 1 张国顺. 太原机械学院“4.29”发生重大爆炸伤亡事故调查情况简介. 兵工安全技术,1993,(3):7~11
- 2 柳丽娅等. 非环状过氧化甲乙酮的制备. 化学建材,1992,8(1):32~33
- 3 吉田忠雄等编著. 反应性化学物质与爆炸物品的安全. 北京:兵器工业出版社,1993

(上接第 43 页)

2.3 发挥化工污染防治的优势,走清洁能源之路。从二氧化硫排放量的分析可知,我省化工行业排出的二氧化硫 66 % 来自煤的燃烧,而 34 % 来自化工工艺尾气。再从产品结构来看,主要是煤的气化、焦化及其后加工产品。煤气中的硫分是以硫化氢的形式存在的,对硫化氢的脱除技术已经十分成熟,且在脱硫的同时可回收硫磺。从煤气中脱除硫化氢形式的硫与烟气中脱除二氧化硫形式的硫相比,其基建投资大体相等,运转费用也基本相同。在此,应当发

挥化工行业在煤炭气化、焦化加工方面的技术优势,走煤气化、脱硫、供热(电)和工艺生产原料气一体化之路。

2.4 新扩改项目建设中要首先选择清洁工艺路线,严格执行“三同时”规定,不但不能造成新的污染,而且要确实做到以新带老,增产减污。

2.5 协调行业与部门之间的关系,把污染防治与控制同全省各区域环境污染规划实施有机地结合,以求环境效益与经济效益的统一。

Thinking for the Sulfur Dioxide Pollution of Shanxi Chemical Industry

Yang Yuhua¹, Li Feng², Guo Yuehong³

(1. Shanxi Tianji Coal Chemical Industry Group Co. Ltd. Shanxi Lucheng 047507;
2. Shanxi Coking Industry Group Co. Ltd.; 3. Shanxi Chemical Industry Bureau)

Abstract: Having investigated the situation of SO_2 emission among the chemical industries in Shanxi Province, this paper not only analyzes the existing problems, but also forecasts SO_2 emission situation in future, and puts forward some control measures correspondently according to the 9th & 10th Five-year Plan of the developing scheme of chemical industries in Shanxi Province.

Key words: chemical industries; sulphur dioxide; pollution