



中华人民共和国国家标准

GB 21178—2007

自反应物质和有机过氧化物分类程序

Classification procedure for self-reactive substances and organic peroxides

2007-11-20 发布

2008-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准第4章、第5章、第6章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准与联合国《关于危险货物运输的建议书·规章范本》(第十四修订版)及《关于危险货物运输的建议书·试验和标准手册》(第四修订版)的一致性程度为非等效,其有关技术内容与上述规章一致,在标准文本格式上按 GB/T 1.1—2000 做了编辑性修改。

本标准附录 A 为规范性附录。

本标准由全国危险化学品管理标准化技术委员会(SAC/TC 251)提出并归口。

本标准负责起草单位:国家质量监督检验检疫总局危险品中心实验室。

本标准参加起草单位:天津出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:冯智颀、庞震、张江萍、向雪洁、曹丽静、周磊。

本标准为首次制定。

自反应物质和有机过氧化物分类程序

1 范围

本标准规定了自反应物质和有机过氧化物的分类、要求和试验。

本标准适用于对自反应物质和有机过氧化物进行分类。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 4472 化工产品密度、相对密度测定通则

GB 19455 民用爆炸品危险货物危险特性检验安全规范

GB 19521.12—2004 有机过氧化物危险货物危险特性检验安全规范

ISO 3679 闪点的测定 快速平衡法闭杯法

联合国《关于危险货物运输的建议书·规章范本》(第十四修订版)

联合国《关于危险货物运输的建议书·试验和标准手册》(第四修订版)

3 术语和定义

联合国《关于危险货物运输的建议书·规章范本》(第十四修订版)确立的以及下列术语和定义适用于本标准。

3.1

过氧化物 peroxide

含有过氧基-O-O-结构的氧化物。

3.2

有机过氧化物 organic peroxide

一种有机物质,它含有两价的-O-O-结构,可看作是过氧化氢的衍生物,即其中一个或两个氢原子被有机原子团所取代。

3.3

自加速分解温度 self-accelerating decomposition temperature (SADT)

是物质装在运输所用的容器里可能发生自加速分解的最低环境温度。

3.4

有机过氧化物配制品 organic peroxide product

其有机过氧化物的有效氧质量分数不超过 1.0%,而且过氧化氢质量分数不超过 1.0%;或其有机过氧化物的有效氧质量分数不超过 0.5%,而且过氧化氢质量分数超过 1.0%,但不超过 7.0%。

3.5

自燃固体 pyrophoric solid

本类化学品系指自燃点低、接触空气易于发生氧化反应放出热量而自行燃烧的固体,其中包括发火固体与自热固体两类。

4 分类

4.1 有机过氧化物的分类原则

4.1.1 有机过氧化物按其危险性程度分为七种类型,从 A 型到 G 型;有些类型再分成项别,类别和项别的号码顺序并不代表危险程度的顺序。

4.1.2 A 型有机过氧化物

任何有机过氧化物配制品,如装在供运输的容器中时能起爆或迅速爆燃。(附录 A 出口框 A)

4.1.3 B 型有机过氧化物

任何具有爆炸性质的有机过氧化物配制品,如装在供运输的容器中既不起爆也不迅速爆燃,但在该容器中可能发生热爆炸。这种有机过氧化物装在容器中的数量最高可达 25 kg,但为了排除在包件中起爆或爆燃而需要把最高数量限制在较低数量者除外。(附录 A 出口框 B)

4.1.4 C 型有机过氧化物

任何具有爆炸性质的有机过氧化物配制品,如装在供运输的容器(最多 50 kg)内不可能起爆或迅速爆燃或发生热爆炸。(附录 A 出口框 C)

4.1.5 D 型有机过氧化物

4.1.5.1 如果在实验室试验中,部分起爆,不迅速爆燃,在封闭条件下加热时不显示任何激烈效应。

4.1.5.2 如果在实验室试验中,根本不起爆,缓慢爆燃,在封闭条件下加热时不显示激烈效应。

4.1.5.3 如果在实验室试验中,根本不起爆,在封闭条件下加热时显示中等效应可以接受装在净含量不超过 50 kg 的包装中运输。(附录 A 出口框 D)

4.1.6 E 型有机过氧化物

任何有机过氧化物配制品,如在实验室试验中,既不起爆也不爆燃,在封闭条件下加热时只显示微弱效应或无效应。(附录 A 出口框 E)

4.1.7 F 型有机过氧化物

任何有机过氧化物配制品,如在实验室试验中,既不在空化状态下起爆也不爆燃,在封闭条件下加热时只显示微弱效应或无效应,以及爆炸力弱或无爆炸力。(附录 A 出口框 F)

包装的附加要求应符合《关于危险货物运输的建议书·规章范本》(第十四修订版)4.1.7 和 4.2.1.12 的规定。

4.1.8 G 型有机过氧化物

4.1.8.1 任何有机过氧化物配制品,在实验室试验中既不在空化状态下起爆也不爆燃,在封闭条件下加热时不显示任何效应,以及没有任何爆炸力,应免于被划入 5.2 项,但配制品必须是热稳定的(50 kg 包装的自加速分解温度为 60℃或更高),液体配制品须用 A 型稀释剂退敏。(附录 A 出口框 D)

4.1.8.2 如果配制品不是热稳定的,或者 A 稀释剂以外的稀释剂退敏,配制品应定 F 型有机过氧化物。

4.1.9 非有机过氧化物配制品

其有机过氧化物的有效氧质量分数不超过 1.0%,而且过氧化氢质量分数不超过 1.0%;或其有机过氧化物的有效氧质量分数不超过 0.5%,而且过氧化氢质量分数超过 1.0%,但不超过 7.0%。

5 要求

5.1 自反应物质和有机过氧化物危险货物危险特性试验应按附录 A 的判别流程进行。

5.2 温度控制要求

5.2.1 下列有机过氧化物在运输过程中必须控制温度:

a) 自加速分解温度(SADT) $t \leq 50^{\circ}\text{C}$ 的 B 型和 C 型有机过氧化物。

b) 自加速分解温度 $t \leq 50^{\circ}\text{C}$,在封闭条件下加热时显示中等效应或自加速分解温度 $t \leq 45^{\circ}\text{C}$,在

封闭条件下加热时显示微弱或无效应的 D 型有机过氧化物。

c) 自加速分解温度 $t \leq 45^\circ\text{C}$ 的 E 型和 F 型有机过氧化物。

5.2.2 确定自加速分解温度需进行试验系列 H, 选择的试验应以能代表待运包件的大小和材料的方式进行。

6 试验

6.1 一般性能检测

6.1.1 有机过氧化物配制品的有效氧含量(质量分数)按式(1)计算:

$$X = 16 \times \sum \left(\frac{n_i \times C_i}{m_i} \right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X——有效含氧量;

n_i ——有机过氧化物 i 每个分子的过氧基数目;

C_i ——有机过氧化物 i 的质量分数;

m_i ——有机过氧化物 i 的相对分子质量。

6.1.2 密度的测定

按 GB/T 4472 的规定进行测定。

6.1.3 闪点的测定

按 ISO 3679 的规定进行测定。

6.2 预备试验

6.2.1 试验项目

用较少的样品进行小规模试验来确定物质的稳定性和敏感性;包括确定物质对机械刺激(撞击和摩擦)以及对热和火焰的敏感性。

6.2.2 试验类型

用四类小规模试验做初步安全评估:

- a) 落锤试验,用于确定对撞击的敏感性;
- b) 摩擦或撞击摩擦试验,用于确定对摩擦的敏感性;
- c) 确定热稳定性和放热能的试验;
- d) 确定点火效应的试验。

6.2.3 试验方法按照 GB 19455 的规定。

6.3 分类试验

6.3.1 试验系列 A

按 GB 19521.12—2004 中 6.3.1 进行试验。

6.3.2 试验系列 B

按 GB 19521.12—2004 中 6.3.2 进行试验。

6.3.3 试验系列 C

按 GB 19521.12—2004 中 6.3.3 进行试验。

6.3.4 试验系列 D

按 GB 19521.12—2004 中 6.3.4 进行试验。

6.3.5 试验系列 E

按 GB 19521.12—2004 中 6.3.5 进行试验。

6.3.6 试验系列 F

按 GB 19521.12—2004 中 6.3.6 进行试验。

6.3.7 试验系列 G

按 GB 19521.12—2004 中 6.3.7 进行试验。

6.3.8 试验系列 H

按 GB 19521.12—2004 中 6.3.8 进行试验。

6.4 判定准则

按附录 A 要求的试验顺序进行试验,试验结果判定见表 1。

表 1 危险特性试验标准

试验系列	危险特性试验的项目	危险特性的试验标准
试验系列 A	是否传播爆炸(附录 A 中图框 1)	“是”: 钢管全长破裂。 “部分”: 钢管并未全长破裂,但平均钢管破裂长度(两次试验的平均)大于用相同物理状态的惰性物质做试验时的平均破裂长度的 1.5 倍。 “否”: 钢管并未全长破裂,而且平均钢管破裂长度(两次试验的平均)不大于用相同物理状态的惰性物质做试验时的平均破裂长度的 1.5 倍。
试验系列 B	在运输包件中能否传播爆炸(附录 A 中图框 2)	“是”: 试验现场出现一个坑或产品下面的验证板穿孔;加上大部分封闭材料分裂和四散;或包件下半部中的传播速度是等速,而且高于声音在物质中的速度。 “否”: 试验现场没有出现一个坑,产品下面的验证板没有穿孔,速度测量(如果有)显示传播速度低于声音在物质中的速度,对于固体,在试验后可收回未反应物质。
试验系列 C	在运输包件中是否传播爆燃(附录 A 中图框 3、4、5)	1. 时间/压力试验(试验 1) “是,很快”: 压力从 690 kPa 上升至 2 070 kPa 的时间小于 30 ms。 “是,很慢”: 压力从 690 kPa 上升至 2 070 kPa 的时间大于或等于 30 ms。 “否”: 压力没有上升至比大气压高 2 070 kPa。 注: 必要时,应当进行爆燃试验来区分“是”、“很慢”和“否”。 2. 爆燃试验(试验 2) “是,很快”: 爆燃速度大于 5.0 mm/s。 “是,很慢”: 爆燃速度小于或等于 5.0 mm/s,大于或等于 0.35 mm/s。 “否”: 爆燃速度小于 0.35 mm/s,或反应在达到下刻度之前停止。 注: 如果没有得到“是,很快”的结果,应进行时间/压力试验。 A. 试验 1、2 的结果都是“是,很快”。 即为“是,很快”。 B. 试验 1 的结果不是“是,很快”; 试验 2 的结果是“是,很慢”。 即为“是,很慢”。 C. 试验 1 的结果不是“是,很快”; 试验 2 的结果是“否”。 即为“否”。
试验系列 D	在运输包件中是否迅速爆燃(附录 A 中图框 6)	“是”: 内容器或外容器裂成三块以上(容器底部和顶部除外)表明试验物质在该包件中迅速爆燃。 “否”: 内容器或外容器没有破裂或裂成三块以下(容器底部和顶部除外)表明试验物质在该包件中不迅速爆燃。

表 1(续)

试验系列	危险特性试验的项目	危险特性的试验标准
试验系列 E	在规定的封闭条件下加热的效应(附录 A 中图框 7、8、9、13)	1. 克南试验 “激烈”: 极限直径大于或等于 2.0 mm。 “中等”: 极限直径等于 1.5 mm。 “微弱”: 极限直径等于或小于 1.0 mm, 在任何试验中得到的效应都不是“0”型效应。 “无”: 极限直径小于 1.0 mm, 在所有试验中得到的效应都是“0”型效应。 2. 荷兰压力容器试验 “激烈”: 用 9.0 mm 或更大的孔板和 10.0 g 的试样进行试验时防爆盘破裂。 “中等”: 用 9.0 mm 的孔板进行试验时防爆盘没有破裂, 但用 3.5 mm 或 6.0 mm 的孔板和 10.0 g 的试样进行试验时防爆盘破裂。 “微弱”: 用 3.5 mm 的孔板和 10.0 g 的试样进行试验时防爆盘没有破裂, 但用 1.0 mm 或 2.0 mm 的孔板和 10.0 g 的试样进行试验时防爆盘破裂, 或者用 1.0 mm 的孔板和 50.0 g 的试样进行试验时防爆盘破裂。 “无”: 用 1.0 mm 的孔板和 50.0 g 的试样进行试验时防爆盘没有破裂。 两试验中最高危险级别应用于分类。
试验系列 F	考虑用中型散装货集装箱或罐体运输或考虑予以豁免的物质的爆炸力(附录 A 中图框 12)	“不低”: 平均净铅块膨胀等于或大于 12 cm³。 “低”: 平均净铅块膨胀小于 12 cm³, 但大于 3 cm³。 “无”: 平均净铅块膨胀等于或小于 3 cm³。
试验系列 G	在运输包件中热爆炸效应(附录 A 中图框 10)	“是”: 内容器和/或外容器裂成三片以上(不包括容器底部和顶部), 表明试验物质能造成该包件爆炸。 “否”: 没有破裂或破裂碎片在三片以下, 表明试验物质在包件中不爆炸。
试验系列 H	有机过氧化物和自反应物质或潜在的自反应物质的自加速分解温度	自加速分解温度是试样稳定超过烤炉温度 6℃ 或更多的最低烤炉温度。 如果在任何一次试验中试样温度都没有超过烤炉温度 6℃ 或更多, 自加速分解温度记为大于所使用的最高烤炉温度。

附录 A
(规范性附录)
自反应物质和有机过氧化物分类流程

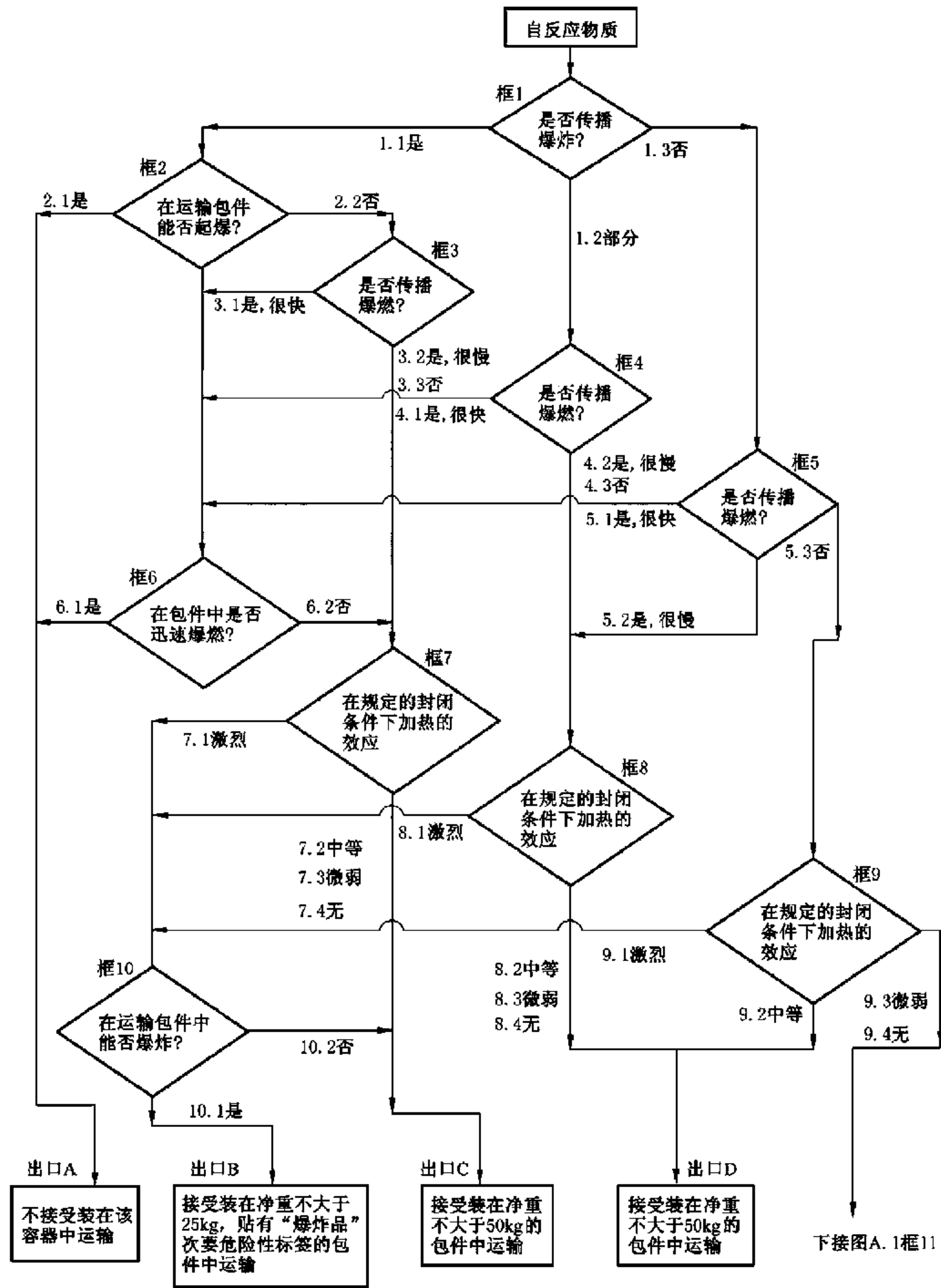


图 A.1 自反应物质分类流程图

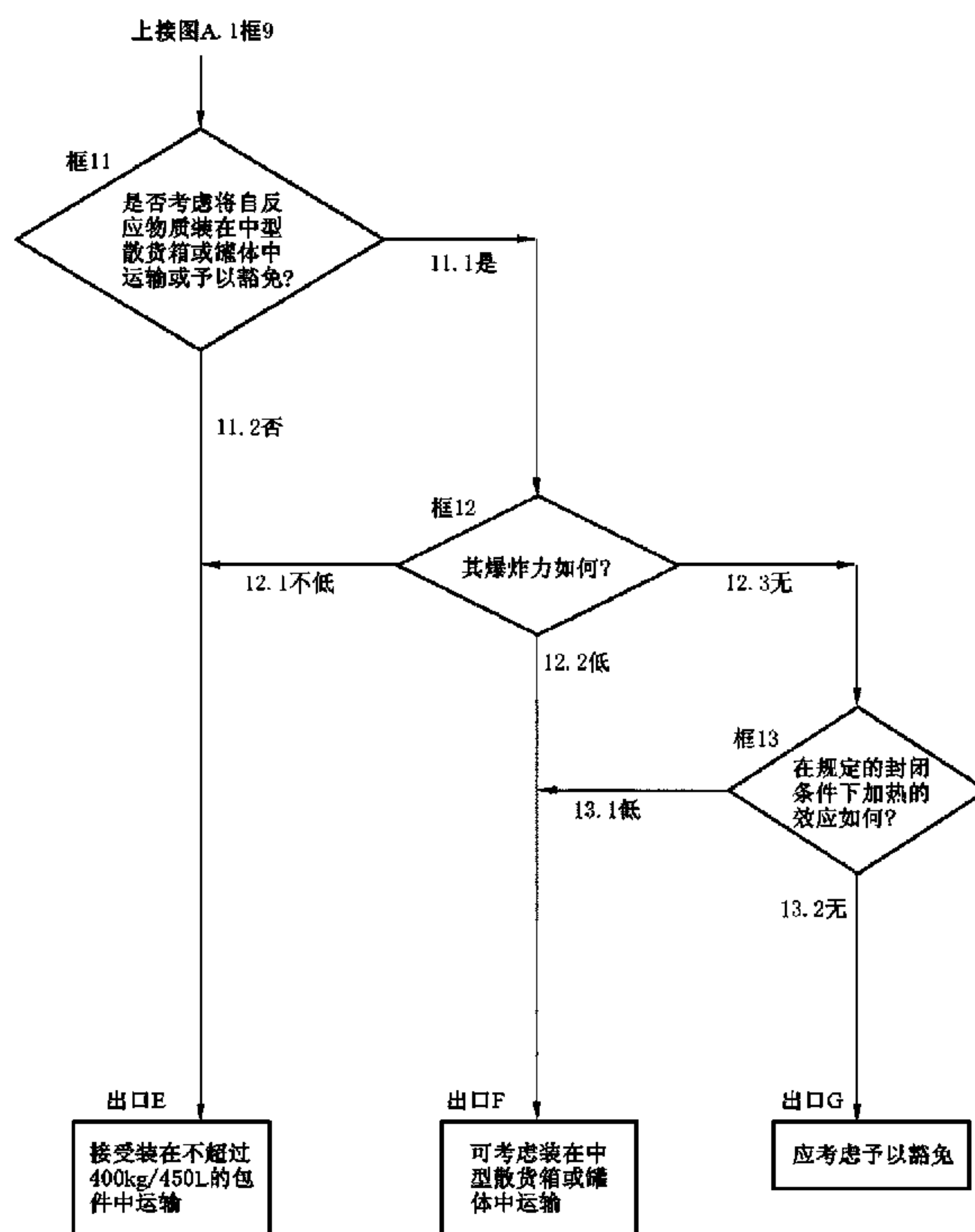


图 A.1(续)

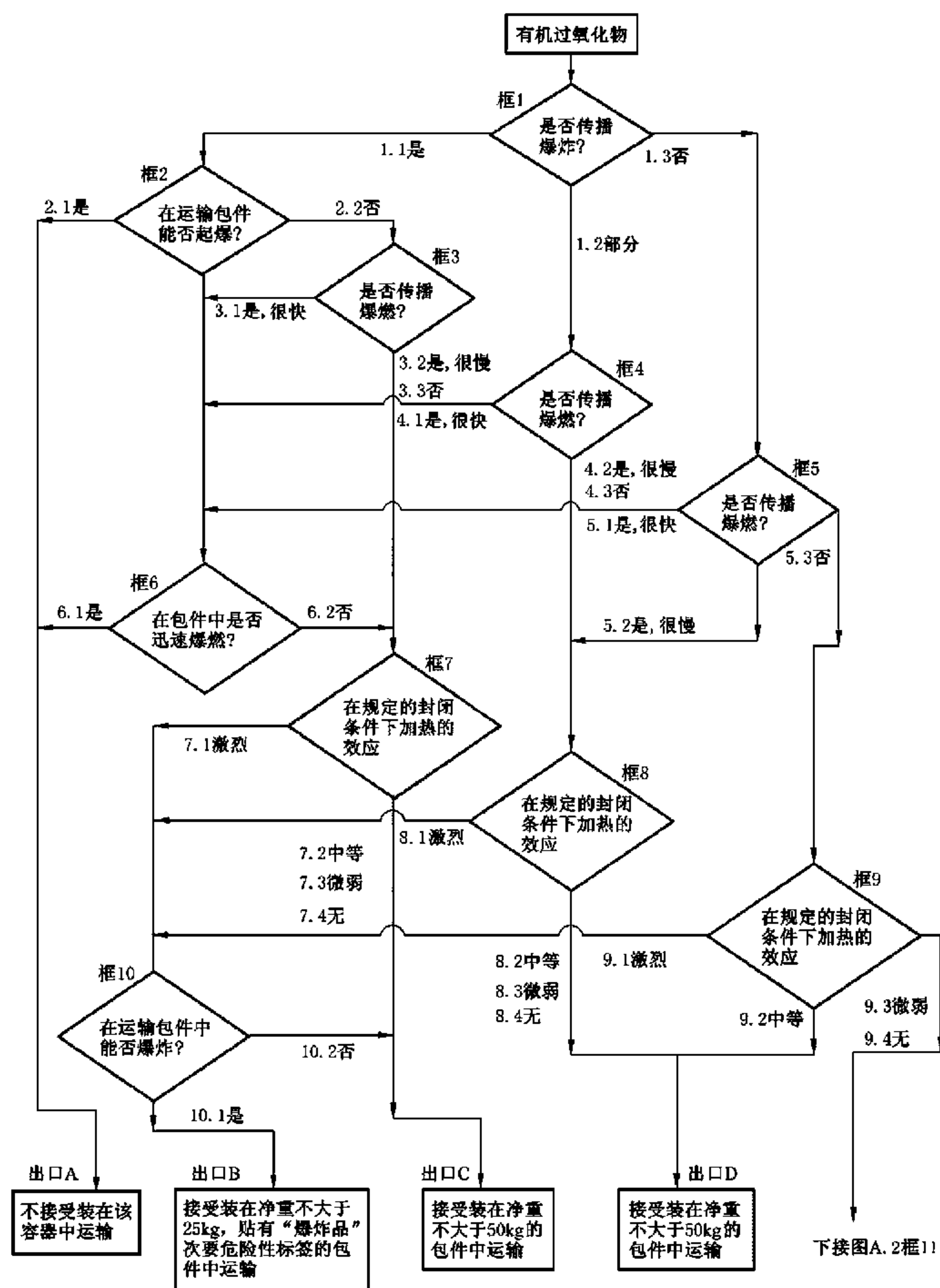


图 A.2 有机过氧化物分类流程图

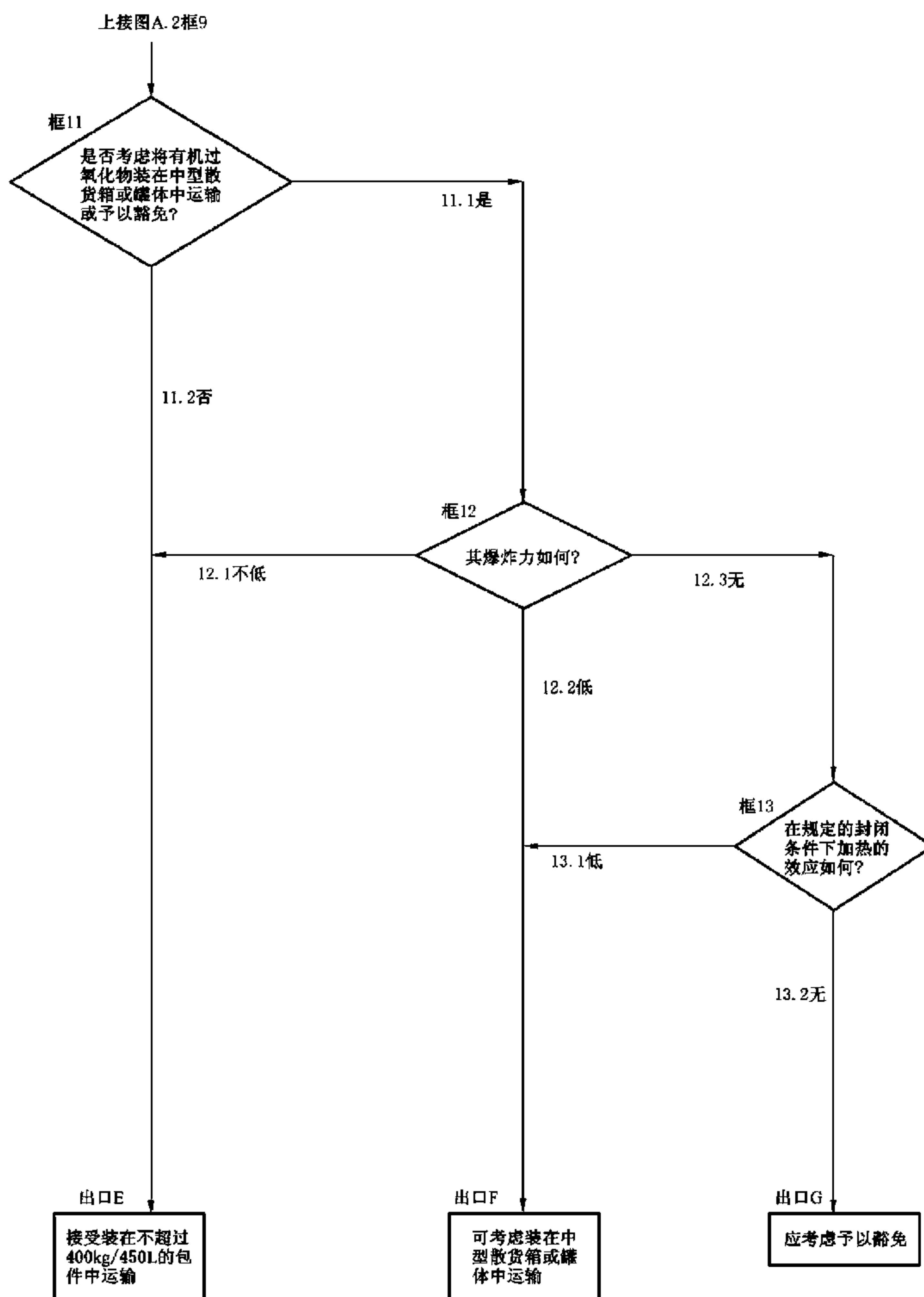


图 A.2(续)

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
自反应物质和有机过氧化物分类程序
GB 21178—2007

*

中国标准出版社出版发行
北京西城区复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

<http://www.spc.net.cn>

<http://www.gb168.cn>

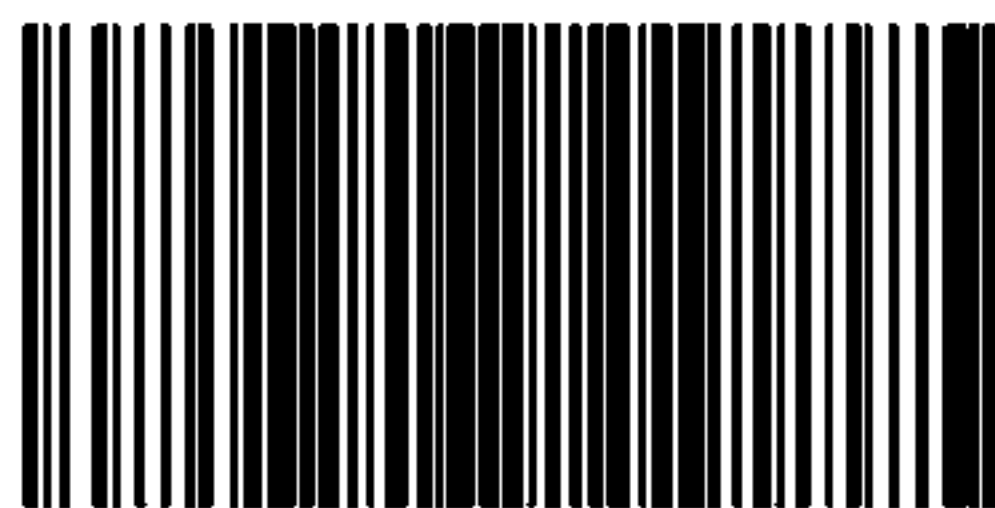
电话:(010)51299090、68522006

2008年3月第一版

*

书号:155066·1-30753

版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68522006



GB 21178—2007