



中华人民共和国国家标准

GB/T 39093—2020

危险品热积累储存试验方法

Heat accumulation storage test method for dangerous goods

2020-09-29 发布

2021-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 I

1 范围 1

2 术语和定义 1

3 试验原理 1

4 安全措施 1

5 试验设备 1

6 试验步骤 2

7 结果评估 2

8 试验报告 3

附录 A（资料性附录） 用于液体和半固体测试的杜瓦瓶及其封闭装置示意图 4

附录 B（规范性附录） 杜瓦瓶单位质量热损失率的测试与计算 5

附录 C（资料性附录） 包装、中型散货箱和罐体的单位质量热损失率示例 6

附录 D（资料性附录） 危险品热积累储存试验结果示例 7

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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。

本标准起草单位:应急管理部化学品登记中心、中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院、南京理工大学、南京海关危险货物与包装检测中心、中国化工经济技术发展中心。

本标准主要起草人:张金梅、黄飞、王亚琴、郭璐、王康、张会光、吴保意、徐森、王红松、曹梦然。

危险品热积累储存试验方法

警示——本试验具有潜在爆炸危险性,应保证试验设备对试验人员具备足够的防护,避免爆炸带来的灾难性后果。

1 范围

本标准规定了危险品热积累储存试验的试验原理、安全措施、试验设备、试验步骤、结果评估及试验报告。

本标准适用于危险品的热积累储存试验。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

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

物质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。

[GB/T 21178—2009,3.3]

3 试验原理

依据热爆炸的西门诺夫原理(Semenov Theory),热失控体系中热流传播的主要阻力集中在容器壁,因此采用体积较小,但容器壁热阻很大的杜瓦瓶模拟较大体积的危险品发生自加速分解时所处的热环境,用于确定危险品在容器中,包括中型散货箱和 2 m^3 以下的小型槽罐,发生自加速分解的最低恒定环境温度,即自加速分解温度。试验的有效性取决于所选择的杜瓦瓶具有的单位质量热损失率是否类似于危险品所使用包装的单位质量热损失率。

4 安全措施

4.1 试验应采取安全预防措施,避免试验容器失效导致灾难性事故,并应避免事故产生的毒性分解产物逸出,以及可燃蒸气与空气的混合物点燃发生次生事故。可能起爆的物质应采取特别预防措施才能进行试验。

4.2 试验完毕尽快将试样做安全无害处理,试样在试验后可能会变得更不稳定、更加敏感,应谨慎处理。

5 试验设备

5.1 试验设备包括恒温箱、杜瓦瓶及其封闭装置、温度传感器和测量设备。

5.2 恒温箱应耐火、耐压,应安装有效的泄压系统,例如泄爆板。记录系统应放置在隔开的观察区内。

5.3 试验温度高于环境温度时,可使用带夹套外壁的恒温箱。通过导热液体在夹套中循环流动来控制

恒温箱内温度。恒温箱的箱门或盖应隔热,但不必密封。也可使用不带夹套外壁的恒温箱进行试验,特别是试验温度超过 75℃时。恒温箱体积应足够大,能使空气在杜瓦瓶四周流通。可使用磁性门扣,或用松装的隔热盖替代箱门。用适当的钢内衬保护恒温箱,并将杜瓦瓶放置在金属网笼中。两种设备进行测试时,都应将杜瓦瓶中液体试样的温度控制在 10 d 内与预定温度偏差不大于 $\pm 1^\circ\text{C}$,并应测量和记录恒温箱中空气的温度。

5.4 试验温度低于环境温度时,可使用适当大小的双壁恒温箱,例如冷藏箱进行试验。恒温箱配有松装的门或盖,例如磁性盖子。恒温箱中空气的温度应控制在预定温度的 $\pm 1^\circ\text{C}$ 范围内。

5.5 杜瓦瓶及其封闭装置的单位质量热损失率应能代表危险品实际使用的最大尺寸包装的单位质量热损失率。杜瓦瓶的封闭装置应使用惰性材质。对于固体,可使用软木塞或橡皮塞。低挥发性或中等挥发性液体以及半固体所用的杜瓦瓶及其封闭装置可参见附录 A。在试验温度下挥发性高的试样应使用装有泄压阀的耐压金属容器进行试验。试验时将耐压金属容器放在杜瓦瓶内,并考虑其热容量的影响。

5.6 在试验之前应确定所使用的杜瓦瓶及其封闭装置的单位质量热损失率,见附录 B。封闭装置对杜瓦瓶单位质量热损失率有很大的影响,在一定程度上可通过改变封闭装置调整杜瓦瓶的单位质量热损失率。为了取得所需水平的灵敏度,杜瓦瓶的容量不应低于 0.5 L。

5.7 装有 0.4 L 试样、单位质量热损失率为 $80\text{ mW}/(\text{kg}\cdot\text{K})\sim 100\text{ mW}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 的杜瓦瓶通常可代表 50 kg 包件的单位质量热损失率。对于更大的包装、中型散货箱或小型槽罐,应使用单位质量热损失率较小的更大容量杜瓦瓶来代表其单位质量热损失率。例如,单位质量热损失率为 $16\text{ mW}/(\text{kg}\cdot\text{K})\sim 34\text{ mW}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 的 1 L 球形杜瓦瓶可用于代表中型散货箱和小型槽罐。包装、中型散货箱和罐体的单位质量热损失率示例参见附录 C。

6 试验步骤

6.1 设定恒温箱温度至预定温度。将试样装入杜瓦瓶至其容量的 80%,记录试样质量。固体试样应适度压实,使其密度接近于实际运输或储存状态的密度。将温度传感器插入试样中央。将杜瓦瓶盖盖好后放进恒温箱,接通温度记录系统并关闭恒温箱门。

6.2 加热试样,连续测量试样温度和恒温箱温度。记录试样温度达到比恒温箱温度低 2°C 的时间点。然后试验再继续进行 7 d,7 d 内试样温度上升到比恒温箱温度高至少 6°C 时提前结束试验。记录试样温度从比恒温箱温度低 2°C 上升到其最高温度的时间。

6.3 试验结束后,如果杜瓦瓶内有试样残留,待其冷却后取出,可记录质量损失百分比并确定成分有无变化。

6.4 以间隔 5°C 的步长改变试验温度,使用新试样重复上述测试。如果试验目的是为了确定是否需要温度控制,应进行足够次数的试验以便确定自加速分解温度至最接近的 5°C 或者是否为 60°C 或者更高;如果试验目的是为了确定危险品是否符合自反应物质和混合物的自加速分解温度标准,应进行足够次数的试验以便确定 50 kg 包件的自加速分解温度是否为 75°C 或更低。

7 结果评估

能使试样温度超过恒温箱温度至少 6°C 的最低恒温箱温度即记为该试样在对应包装下的自加速分解温度。如果在任何一次试验中试样温度都没有超过恒温箱温度至少 6°C ,自加速分解温度即记为大于所使用的最高恒温箱温度。通过危险品热积累储存试验方法所测得的自加速分解温度结果示例参见附录 D。

8 试验报告

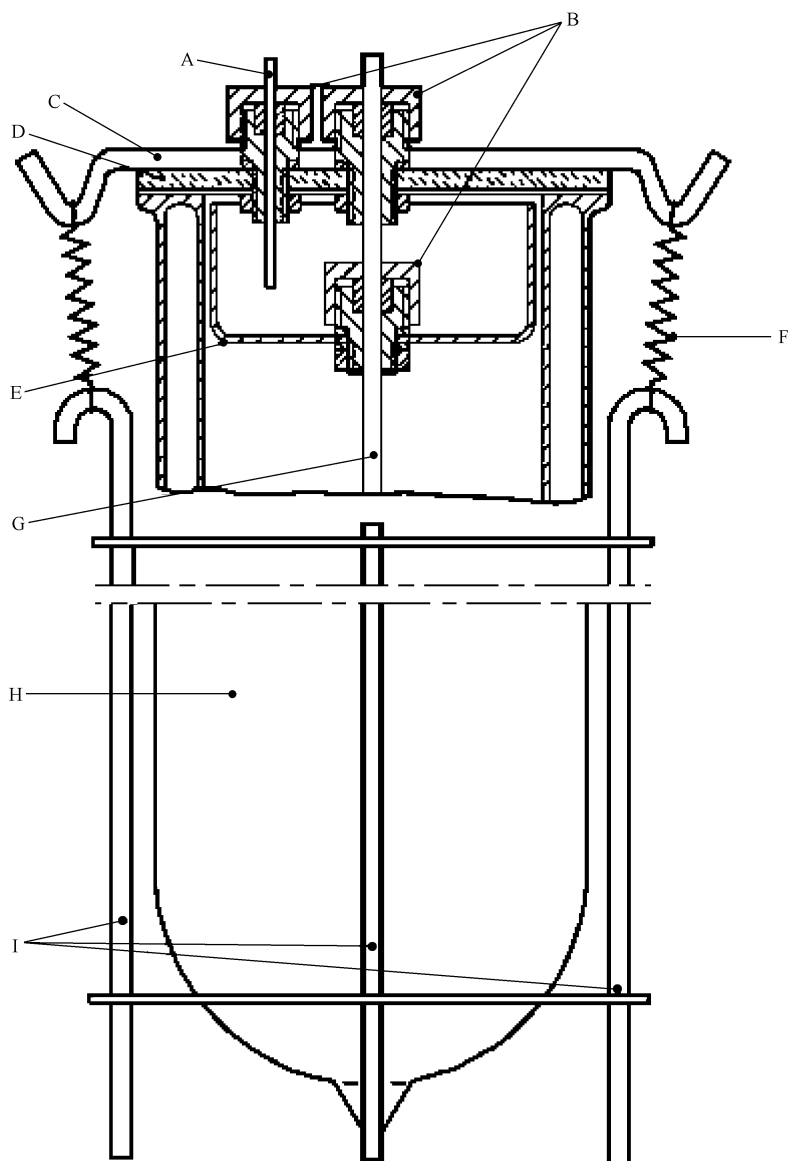
试验报告应至少包括以下内容：

- 试验样品名称、质量；
- 生产企业名称；
- 试验设备；
- 杜瓦瓶单位质量热损失率；
- 自加速分解温度；
- 记录在试验中观察到的任何有助于解释试验结果的现象；
- 试验日期、试验人签字、试验单位盖章。

附 录 A
(资料性附录)

用于液体和半固体测试的杜瓦瓶及其封闭装置示意图

用于液体和半固体测试的杜瓦瓶及其封闭装置示意图见图 A.1。



说明：

- | | |
|---------------------------------|-------------|
| A —— 聚四氟乙烯毛细管； | F —— 弹簧； |
| B —— 带有 O 型密封圈的定制螺钉配件(聚四氟乙烯或铝)； | G —— 玻璃保护管； |
| C —— 金属条； | H —— 杜瓦瓶； |
| D —— 玻璃盖； | I —— 钢夹持装置。 |
| E —— 玻璃烧杯底； | |

图 A.1 用于液体和半固体测试的杜瓦瓶及其封闭装置示意图

附 录 B
(规范性附录)

杜瓦瓶单位质量热损失率的测试与计算

通过测量杜瓦瓶内容物和周围环境之间温差随时间的变化来确定杜瓦瓶单位质量热损失率。例如,对于液体,容器可装满钛酸二丁酯或钛酸二甲酯,然后加热至约 80 °C,不应使用水做内容物。在一定温度范围内测量内容物中心的温度下降,该温度范围应包含预计的自加速分解温度。连续测量内容物和周围环境的温度,将内容物温度与环境温度差值的对数,即 $\ln(T - T_a)$ 对时间 t 按照式(B.1)做线性回归,得到式(B.1)中的斜率 c ,然后根据式(B.2)得到杜瓦瓶单位质量热损失率 L :

$$\ln(T - T_a) = c_o + c \times t \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

$$L = c \times C_p \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

- 式中:
- T ——内容物温度,单位为摄氏度(°C);
 - T_a ——环境温度,单位为摄氏度(°C);
 - c_o ——初始内容物温度与初始环境温度之差的自然对数值;
 - c ——线性回归得到直线的斜率;
 - t ——时间,单位为秒(s);
 - L ——杜瓦瓶单位质量热损失率,单位为瓦每千克开尔文[W/(kg·K)];
 - C_p ——内容物的比热容,单位为焦耳每千克开尔文[J/(kg·K)]。

附 录 C
(资料性附录)

包装、中型散货箱和罐体的单位质量热损失率示例

表 C.1 给出了包装、中型散货箱和罐体的单位质量热损失率示例,实际单位质量热损失率数值取决于容器的形状、壁厚和表面涂层等因素。

表 C.1 包装、中型散货箱和罐体的单位质量热损失率示例

容器类型 ^a	内容物	内容物状态	标称容量 L	装载量 kg	单位质量热损失率 mW/(kg·K)
1A1	DMP ^b	液体	50	47.5	63
1H1	DMP ^b	液体	50	47.5	94
1H1	水	液体	200	200	56
3H1(黑色)	DMP ^b	液体	60	47.5	105
6HG2	DMP ^b	液体	30	35.0	69
31HA1	水	液体	500	500	51
罐体	水	液体	3 400	3 400	18 ^c
罐式集装箱(隔热)	异十二烷	液体	20 000	14 150	1.7
1G	DCHP ^d	固体	38	28.0	35
1G	DCHP ^d	固体	50	37.0	29
1G	DCHP ^d	固体	110	85.0	22
4G	DCHP ^d	固体	50	32.0	27

^a 容器类型编码参见联合国《关于危险货物运输的建议书规章范本》(第二十一修订版)第 6.1 章容器的制造和试验要求。

^b 邻苯二甲酸二甲酯。

^c 用热传导系数=5 W/(m²·K)计算。

^d 邻苯二甲酸二环己酯(固体)。

附 录 D

(资料性附录)

危险品热积累储存试验结果示例

表 D.1 给出了某些危险品热积累储存试验结果示例。

表 D.1 危险品热积累储存试验结果示例

危险品	质量 kg	杜瓦瓶单位质量 热损失率 mW/(kg·K)	自加速分解温度 ℃
偶氮甲酰胺	0.28	74	>75
偶氮甲酰胺,90%,含 10%活化剂	0.21	70	55
2,2'-偶氮二异丁腈	0.18	62	50
间苯二磺酰肼,50%	0.52	81	70
叔丁基过氧化氢,80%,含 12%二叔丁基过氧化物	0.30	72	100 ^a
叔丁基过氧新癸酸酯,40%	0.42	65	25
过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯	0.38	79	60
过氧化二苯甲酰,50%	0.25	91	60
二(4-叔丁基环己基)过氧重碳酸酯	0.19	79	45
2,2-二-(叔丁基过氧)丁烷,50%	0.31	88	80
二-(2-乙基己基)过二碳酸酯	0.39	64	0
氯化锌-2,5-二乙氧基-4-吗啉代重氮苯(66%)	0.25	58	45
二异三癸基过氧重碳酸酯	0.38	80	10
过乙酸,15%,含 14%过氧化氢(F 型)	1.00	33	>50 ^b
^a 装在放入 2 L 杜瓦瓶的压力容器内。 ^b 装在球形的 1 L 杜瓦瓶内。			