



中华人民共和国国家标准

GB/T 34711—2017

化学不稳定性气体分类试验方法

Testing method for classification of chemically unstable gases

2017-11-01 发布

2018-05-01 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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
化学不稳定性气体分类试验方法
GB/T 34711—2017

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2017年11月第一版

*

书号: 155066 · 1-58240

版权专有 侵权必究

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准与联合国《关于危险货物运输的建议书 试验和标准手册》(Recommendations on the transport of dangerous goods—Manual of tests and criteria)(第 6 修订版)有关的技术内容一致。

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:上海化工研究院。

本标准主要起草人:范宾、肖秋平、刘刚、周健、曾国良。

化学不稳定性气体分类试验方法

1 范围

本标准规定了化学不稳定性气体的分类试验方法。

本标准适用于 GHS 中易燃气体的一个附加子类别——化学不稳定性气体的分类试验。

本标准不适用于测试化工厂中工艺条件下气体的分解以及气体混合物内不同气体间可能发生的危险反应。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 27862 化学品危险性分类试验方法 气体和气体混合物燃烧潜力和氧化能力

GB 30000.3 化学品分类和标签规范 第 3 部分:易燃气体

3 术语和定义

GB 30000.3 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

化学不稳定性 **chemical instability**

在即使没有任何助燃物(如空气或氧气)的条件下,气体或气体混合物仍能够通过分解发生危险反应,从而导致温度和/或压力升高的特性。

3.2

化学不稳定性气体 **chemically unstable gases**

在即使没有空气或氧气的条件下也能发生剧烈反应的易燃气体。

注:各组分相互间会发生危险反应的混合气(如易燃气体和氧化性气体),不认为是本标准中所指的化学不稳定性气体。

3.3

试验气体 **test gas**

进行试验的气体或气体混合物。

3.4

初始压力 **initial pressure**

p_0

常温常压(20 °C、101.3 kPa)条件下进行试验时容器中的压力。

3.5

相应初始压力 **corresponding initial pressure**

p_c

65 °C 温度下进行试验时容器中的压力。

注:对于完全呈气态的试验气体,相应初始压力是指环境温度下最大(充装)压力在 65 °C 条件下对应的容器中的压

力。对于液化试验气体,相应初始压力是指 65 °C 时的蒸汽压。

3.6

最大压力 maximum pressure

p_{ex}

在单次试验中,试验后容器中所能达到的最大压力。

3.7

压力上升比 ratio of pressure rise

f

最大压力与初始压力或相应初始压力的比值。

注 1:本标准所指压力均为绝对压力值。

注 2:对于常温常压试验, $f = p_{ex}/p_0$;对于高温高压试验, $f = p_{ex}/p_c$ 。

4 方法原理

将试验气体引入可控制温度和压力的带有爆破片的耐压不锈钢试验容器。用点火源对试验气体进行点火。根据容器内部的压力上升情况来确定某种试验气体是否为化学不稳定性气体。

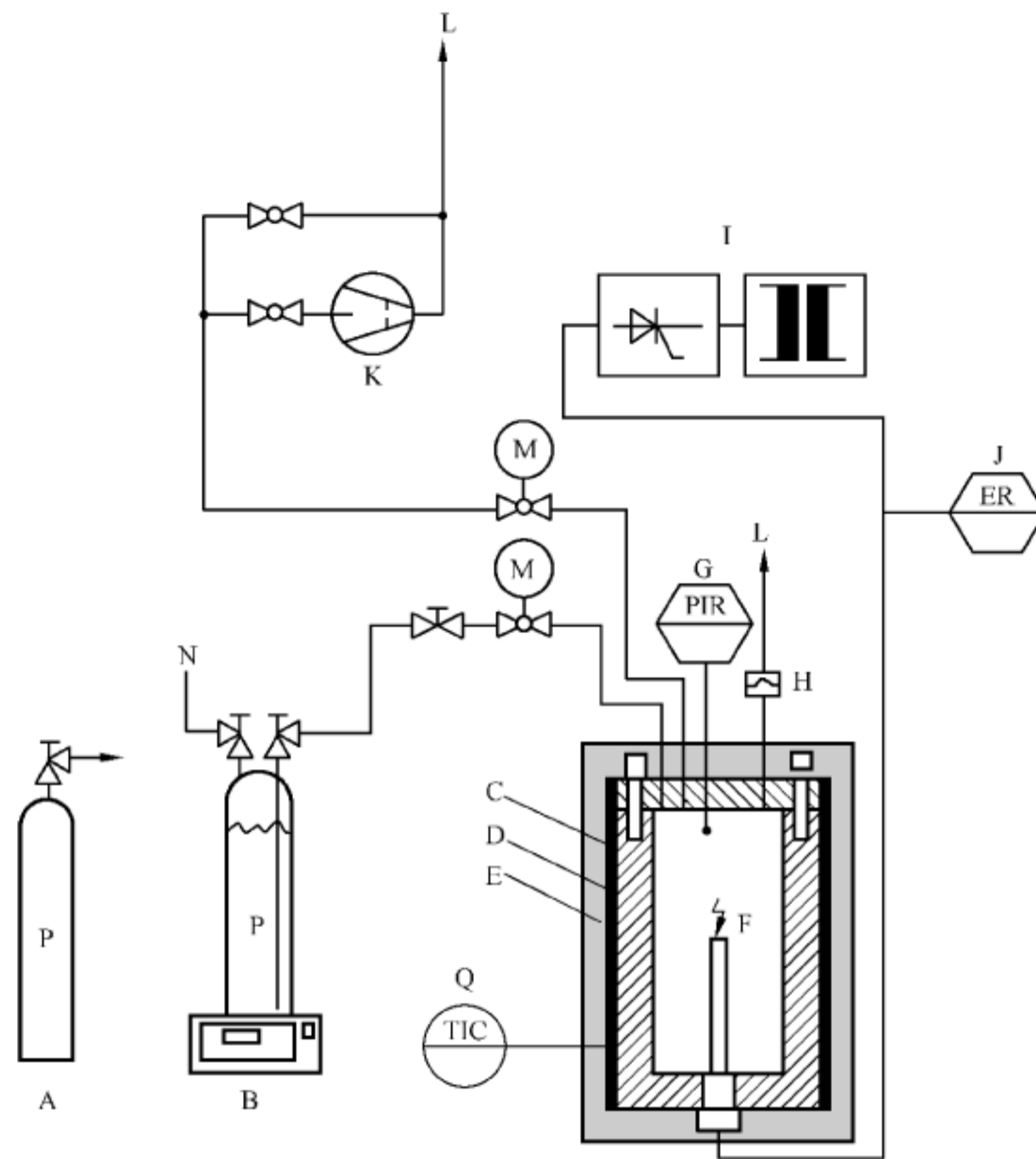
5 试验设备

5.1 设备示意图

图 1 为设备示意图,设备主要由可加热的耐压不锈钢试验容器、点火具、压力和温度记录系统、供气系统以及排气系统(装配有爆破片、管道、远程遥控阀等)组成。

5.2 耐压试验容器

试验容器为内径 80 mm,内容积约为 1 L 的圆柱形不锈钢容器。容器底部装有作为点火源的爆炸丝;外壁配备加热罩,由温度控制装置进行加热控制,温控精确度在±2 °C 以内;容器外部使用耐高温绝缘材料进行绝缘,避免热量损失和温度的梯度变化。容器耐压强度应达到 50 MPa。



说明：

- A —— 供试验气体系统（气态）；
- B —— 供试验气体系统（液化）；
- C —— 耐压试验容器；
- D —— 可调节电加热器；
- E —— 隔热层；
- F —— 爆炸丝点火源；
- G —— 压力传感器，显示和记录压力；
- H —— 爆破片；
- I —— 电点火装置；
- J —— 能量记录；
- K —— 真空泵；
- L —— 废气；
- M —— 电动控制阀；
- N —— 压缩氦气；
- P —— 试验气体；
- Q —— 温度传感器，显示和控制温度。

图 1 试验设备示意图

5.3 点火能量

点火具包括两个相距 3 mm~6 mm 的绝缘电极，两端连接直径为 0.12 mm 的镍合金线；点火能量由一个 1.5 kVA/230 (115) V 的绝缘变压器提供，使用时，该变压器可在短时间内和点火具接通。接通后爆炸丝熔化，在电极之间形成电弧，时间最长不超过供电电压的半个周期[10(8.3)ms]。一个电子控

制系统使之可以将主电压半波的不同时间周期传送给点火具。相应的能量应在 15 J±3 J 之内。通过所记录的点火期间电流和电压按式(1)进行能量计算：

$$E = \int_0^t U(t)I(t) dt \dots\dots\dots(1)$$

式中：

E ——点火能量的数值,单位为焦耳(J)；

U(t) ——电压的数值,单位为伏特(V)；

I(t) ——电流的数值,单位为安培(A)；

t ——放电时间,单位为秒(s)。

5.4 压力和温度记录系统

应使用校准过的压阻式压力传感器测量点火容器内部的压力。传感器量程至少应为初始压力 20 倍。灵敏度至少应为满量程的 0.1%，精确度应高于全刻度的 0.5%，响应时间不低于 1 ms。使用温度测控系统测量和控制点火容器的温度,该系统使用一个直径为 3 mm、响应时间不大于 1 s 的铠装 K 型热电偶(NiCr/NiAl),热电偶安装在高压反应器内距顶端 50 mm 处。使用电脑记录点火后的压力数字信号,并从原始数据中获取初始压力(*p*₀)和最大压力(*p*_{ex})。

5.5 供气系统

需要有两种不同类型的供气系统,一个用于完全呈气态的试验气体,一个用于液化试验气体。呈气态的试验气体按体积或流量计量,液化试验气体按重量计量。

5.6 爆破片

爆破片和排气管相连,用于保护试验容器,其泄放直径至少应为 10 mm,管道内径至少应为 15 mm。爆破片的爆破压力应低于 25 MPa。

5.7 附属管道和阀门

与试验容器直接相连的管道和阀门,应能承受 50 MPa 的压力。通过遥控阀门进行试验设备的操作。

6 安全措施

6.1 试验设备应进行充分的隔离,以防止万一设备破裂时产生伤害。设备安装应做到只要容器内有试验气体,操作人员不会与之同处一室;或者设备和操作人员之间使用防爆屏障进行隔离。点火源的启动应该也只能在与试验容器隔离的地方进行。

6.2 试验容器应配备爆破片,爆破片和排气管相连,排气管应能将试验尾气安全地排出。应当注意的是,尾气本身也可能具有危害性(如易燃或有毒)。

6.3 盛装试验气体的气瓶充装完毕后,阀门应能够立即关闭。该气瓶同时应配备止回阀,并在点火之前和试验容器分离,以避免回火进入气瓶内。

6.4 有些化学不稳定性气体可能会发生非常剧烈的反应,特别是在高压条件下,因此强烈建议试验从常压条件开始。

7 试验步骤

7.1 试验流程

应先进行常温常压试验,然后再进行高温高压试验(如必要)。

7.2 常温常压试验

7.2.1 在初始压力条件下进行试验。安装爆炸丝点火具,并使其位于试验容器中央。对试验容器和管道进行抽真空,抽真空后压力不大于 667 Pa,然后通过遥控阀门往容器内充装试验气体,直至达到初始压力。关闭阀门后点火。点火能量应为 $15\text{ J} \pm 3\text{ J}$,避免在相对低压的试验容器内产生过冲。若点火后压力上升超过 20%(即压力上升比 $f > 1.20$),则认为发生反应。否则应再进行两次重复试验。

7.2.2 若以上三次试验中的任何一次产生的压力上升超过 20%(即压力上升比 $f > 1.20$),则认为试验气体在 20 °C 和标准压力 101.3 kPa 条件下化学不稳定,无需进行后续试验。否则还需进行进一步的高温高压试验。

7.3 高温高压试验

7.3.1 若在 7.2 的常温常压试验中试验气体并未发生压力上升超过 20%(即压力上升比 $f > 1.20$) 的反应,则应在 65 °C 和相应初始压力条件下进行进一步的试验。

7.3.2 安装爆炸丝点火具,并使其位于试验容器中央。将试验容器加热至 65 °C,待稳定后(温度波动不超过 2 °C)对容器和管道进行抽真空。通过遥控阀门往容器内充装试验气体,直至温度稳定并达到相应初始压力。关闭阀门后点火。点火能量应为 $15\text{ J} \pm 3\text{ J}$ 。若点火后压力上升超过 20%(即压力上升比 $f > 1.20$),则认为发生反应。否则应再进行两次重复试验。

7.3.3 若以上三次试验中的任何一次产生的压力上升超过 20%(即压力上升比 $f > 1.20$),则认为试验气体在高于 20 °C 和/或压力高于 101.3 kPa 条件下化学不稳定。

7.4 试验结束条件

任何一次试验出现压力上升比 $f > 1.20$ 的结果时,则试验结束;否则应进行三次常温常压试验和三次高温高压试验,所有试验均未出现压力上升比 $f > 1.20$ 的结果时,试验结束。当单次试验结束后,压力上升比 $f > 1.20$,且气体混合物有缓慢反应倾向时,建议至少等待 30 min 后再结束试验。

8 气体混合物无需进行化学不稳定试验的情况

8.1 不可燃气体

如果某种气体混合物按 GB/T 27862 的方法测定或计算得出是不可燃的,则无需进行以分类为目的的化学不稳定性试验。

8.2 表明气体具有化学不稳定性的结构

应当进行专业判断来确定某一种可燃气体或混合气体是否需要进一步进行化学不稳定性分类试验,以避免肯定是稳定的气体进行不必要的试验。表明气体化学不稳定性的官能团有三键、共轭双键、含卤双键和张力环。

8.3 通用浓度限值

只含有一种化学不稳定性气体的气体混合物,当化学不稳定性气体的浓度低于以下两个浓度限值

的较高值时,不认为其具有化学不稳定性,也无需进行不稳定性的分类试验:

- a) 化学不稳定性气体的爆炸下限浓度值;
- b) 3%(摩尔分数)。

8.4 特定浓度限值

附录 A 给出了一些纯气体的化学不稳定性分类信息以及气体混合物中这些纯气体的特定浓度限值。只含有一种化学不稳定性气体的气体混合物,当化学不稳定性气体的浓度低于这些特定浓度限值时,不认为该气体混合物具有化学不稳定性,也无需进行化学不稳定性分类试验。

9 试验结果和分类

9.1 根据第 7 章试验步骤中的试验结果,对照 GB 30000.3 中化学不稳定性气体的分类标准,可将气体或气体混合物分类为 A 类化学不稳定性气体和 B 类化学不稳定性气体两类:

- a) 在初始压力条件下进行的试验中,若压力上升比 f 超过 1.20,则分类为 A 类化学不稳定性气体。
- b) 在 65 °C 和相应初始压力条件下进行的试验中,若压力上升比 f 超过 1.20,但在初始压力条件下压力上升比 f 未达到 1.20,则分类为 B 类化学不稳定性气体。

9.2 若所有试验中压力上升比 f 均未超过 1.20,则按本试验方法不被分类为化学不稳定性气体(即该气体或气体混合物化学性质稳定)。

9.3 化学不稳定性气体,若未按本标准中规定的方法进行测试和分类的,应被分类为 A 类化学不稳定性气体。

10 试验报告

试验报告应包含(但不限于)以下内容:

- a) 试验气体信息,如名称、规格、物理状态等有关信息;
- b) 所使用的方法;
- c) 试验环境温度、湿度;
- d) 试验结果的记录,以及在试验中观察到的任何有助于解释试验结果的现象;
- e) 分类结论。

附录 A

(资料性附录)

气体的化学不稳定性分类信息

表 A.1 和表 A.2 给出了一些纯气体的化学不稳定性分类信息以及气体混合物不分类为化学不稳定性气体时这些气体的浓度限值。

表 A.1 化学不稳定性气体的资料以及其混合物不分类为化学不稳定性气体时这些气体的浓度限值

有关纯气体的资料					有关气体混合物的资料
化学名	分子式	CAS号	UN 编号	分类	特定浓度限值 ^{a,b}
乙炔	C ₂ H ₂	74-86-2	1001 3374	A类化学不稳定性气体	见表 A.2 对于其他混合物： 分压 0.1 MPa (绝对压力)
三氟溴乙烯	C ₂ BrF ₃	598-73-2	2419	B类化学不稳定性气体	8.4 % (LEL, 摩尔分数)
1,2-丁二烯	C ₄ H ₆	590-19-2	1010	非化学不稳定性气体	
1,3-丁二烯	C ₄ H ₆	106-99-0	1010	非化学不稳定性气体	
1-丁炔, 乙基乙炔	C ₄ H ₆	107-00-6	2452	B类化学不稳定性气体	可采用表 A.2 中乙炔的特定浓度 限值。 对于其他混合物： 分压 0.1 MPa (绝对压力)
三氟氯乙烯	C ₂ ClF ₃	79-38-9	1082	B类化学不稳定性气体	4.6 % (LEL, 摩尔分数)
环氧乙烷	C ₂ H ₄ O	75-21-8	1040	A类化学不稳定性气体	含稀有气体混合物: 15 % (摩尔分 数); 其他气体混合物: 30 % (摩尔分数)
乙烯基甲醚	C ₃ H ₆ O	107-25-5	1087	B类化学不稳定性气体	3 % (摩尔分数)
丙二烯	C ₃ H ₄	463-49-0	2200	B类化学不稳定性气体	可采用表 A.2 中乙炔的特定浓度 限值。 对于其他混合物： 分压 0.1 MPa (绝对压力)
丙炔	C ₃ H ₄	74-99-7	3161	B类化学不稳定性气体	可采用表 A.2 中乙炔的特定浓度 限值 对于其他混合物： 分压 0.1 MPa (绝对压力)
四氟乙烯	C ₂ F ₄	116-14-3	1081	B类化学不稳定性气体	10.5 % (LEL, 摩尔分数)
三氟乙烯	C ₂ HF ₃	359-11-5	1954	B类化学不稳定性气体	10.5 % (LEL, 摩尔分数)
溴乙烯	C ₂ H ₃ Br	593-60-2	1085	B类化学不稳定性气体	5.6 % (LEL, 摩尔分数)
氯乙烯	C ₂ H ₃ Cl	75-01-4	1086	B类化学不稳定性气体	3.8 % (LEL, 摩尔分数)
氟乙烯	C ₂ H ₃ F	75-02-5	1860	B类化学不稳定性气体	3 % (LEL, 摩尔分数)
^a 宜限制最大压力以避免冷凝。 ^b 试验方法不适用于液化气混合物。对于液化气混合物上方的气相如在压力解除后化学性质可能变得不稳定的情况,宜在 SDS(化学品安全技术说明书)上加以说明。					

表 A.2 含乙炔的二元混合气体中乙炔的特定浓度限值

乙炔的浓度限值 (摩尔分数)/%	与以下气体混合后的最大(充装)压力/MPa						
	N ₂	CO ₂	NH ₃	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄
3.0	20.00				20.00		
4.0	10.00						
5.0				4.00			4.00
6.0	8.00						
8.0	6.00						
10.0	5.00	3.80	0.56	2.00	10.00	0.60	2.00
15.0	3.00	3.00		1.00			1.00
20.0	2.50	2.00	0.62	0.50	5.00	0.66	0.75
25.0	2.00	1.50					0.50
30.0	1.00	1.00	0.69		2.50	0.73	
35.0			0.73				
40.0					1.50	0.82	
45.0							
50.0					0.50	0.93	
60.0						1.08	

注:这些浓度限值也可用于 1-丁炔(乙基乙炔)、丙二烯和丙炔。

