

过氧化二异丙苯热爆炸危险性研究

臧娜

中国人民武装警察部队学院消防工程系, 河北廊坊 065000

摘要 为了预防和减少过氧化二异丙苯(DCP)生产过程发生火灾爆炸事故,利用绝热加速量热仪,对 DCP、DCP/20%碳酸钠和 DCP/20%苯酚的热危险性进行了实验研究,得到其初始放热温度、最大温升速率、最大温升速率时间等热危险性参数和绝热放热曲线;对 3 种物质的测试结果进行了绝热校正。利用绝热相容性评价的判据初始放热温度和平均加速度的理论模型,计算 DCP/20%碳酸钠和 DCP/20%苯酚的相容性。结果表明,DCP、DCP/20%碳酸钠和 DCP/20%苯酚的初始放热温度分别为 97.47、106.40 和 115.59℃,最大温升速率分别为 65.15、2.15 和 3.44℃·min⁻¹,平均加速度分别为 0.2977、0.0077 和 0.0127。在实际的工业生产中,所选取的碳酸钠和苯酚催化剂与 DCP 的相容性都较好,但比较二者发现,选用碳酸钠作为催化剂更为安全。

关键词 过氧化二异丙苯;绝热分解;绝热加速量热仪;相容性

中图分类号 X937

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)03-0037-04

Hazard of Thermal Explosive of Dicumyl Peroxide

ZANG Na

Department of Fire Protection Engineering, Chinese People's Armed Police Forces Academy, Langfang 065000, Hebei Province, China

Abstract In order to prevent and reduce the fire explosion accidents in the process of manufacturing Dicumyl Peroxide (DCP), the thermal hazard of DCP, DCP/20% sodium carbonate and DCP/20% phenol are studied by the Accelerating Rate Calorimeter (ARC) under adiabatic environment. Their thermal stability characteristics, such as the onset exothermic temperature, the maximum temperature rise rate and the time-to-maximum rate, and the exothermal curves, were obtained. The test data were corrected by thermal inertia factors. The compatibility of DCP/20% sodium carbonate and DCP/20% phenol was calculated by using the theoretical model, consisting of two criteria: the initial exothermic temperature and the average acceleration. It can be seen from the results that the initial exothermic temperature of DCP, DCP/20% sodium carbonate and DCP/20% phenol are 97.47, 106.40 and 115.59℃, respectively. And the maximum temperature rise rates are 65.15, 2.15 and 3.44℃·min⁻¹, respectively, and the average accelerations are 0.2977, 0.0077 and 0.0127. Sodium carbonate and phenol have a good compatibility with DCP as catalysts in industrial yields; however, compared with phenol, sodium carbonate performs much better in manufacturing DCP.

Keywords dicumyl peroxide; adiabatic stability; accelerating rate calorimeter; compatibility

0 引言

过氧化二异丙苯(Dicumyl Peroxide,DCP)是天然胶、合成胶、聚乙烯树脂等高分子材料优良的引发剂、硫化剂和交联剂,俗称“工业味精”。DCP 易燃、具有强氧化性;遇热、明火或与酸、碱接触剧烈反应会造成燃烧爆炸;与还原剂、促进剂、有机物、可燃物等接触会发生剧烈反应,有燃烧爆炸的危险。DCP 商业应用价值很高,但在生产、运输、储存或处置等过程中极易放出大量热导致火灾和爆炸事故,造成人员伤亡和大

量设备损坏。

国内外对 DCP 的热动力学研究多采用差示扫描量热仪(DSC)采集的热流信息和同步热分析仪(DSC-TG)进行研究^[1-4]。本文利用基于绝热原理设计的绝热加速量热仪进行实验模拟,得到 DCP 生产合成过程中在不同催化剂条件下^[5]以及 DCP 成品的危险参数,并量化不同催化剂情况下的相容性,为今后优化过氧化二异丙苯生产工艺路线和控制系统,实现生产过程的本质安全化提供科学依据。

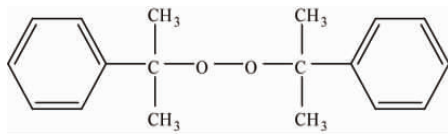
收稿日期:2009-09-21

作者简介:臧娜,讲师,研究方向为危险物质安全性分析与检测技术,电子信箱:zangna_820113@yahoo.com.cn

1 实验

1.1 仪器与试剂

实验仪器为绝热加速量热仪 (Accelerating Rate Calorimeter, ARC), 由英国热危险技术公司生产^[9]。实验样品为 DCP、DCP/20% 碳酸钠 (Na_2CO_3) 和 DCP/20% 苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$)。DCP 的化学结构为



实验样品与测试条件如表 1 所示。样品实验的斜率敏感度均设为 $0.02^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 等待时间为 15min, 所用样品室均为密闭样品室, 样品室上部空间气体为空气, 初始压力为常压, 反应过程中无加样操作。

表 1 样品测试条件

Table 1 Samples and test conditions

样品	物质名称	样品质量 /g	样品室质量 /g	起始温度 /°C
1	DCP	0.8444	8.7836	50
2	DCP+20% Na_2CO_3	1.0236	8.7894	70
3	DCP+20% $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	1.0218	8.7836	70

1.2 测试结果与分析

DCP、DCP/20% Na_2CO_3 和 DCP/20% $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ 样品的绝热测试放热曲线分别如图 1~图 4 所示, 放热特性参数见表 2。

1) 由图 1~图 4 可见, DCP 在 50°C 时未发生热分解反应, 经过 14 个加热—等待—搜寻循环后, 在 97.47°C 时量热仪探测到了放热, 相应的温升速率为 $0.15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。之后温升速率持续增加, 当系统温度达到 175.52°C 时, 反应系统的温度和压力发生陡升, 系统温升速率达到最大值 $8.58^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 经历 843.22min 后, 系统达到最大放热温度 530.14°C , 系统的最大压力为 0.76MPa 。从表 2 可以看出, 反应系统的绝热温升和单

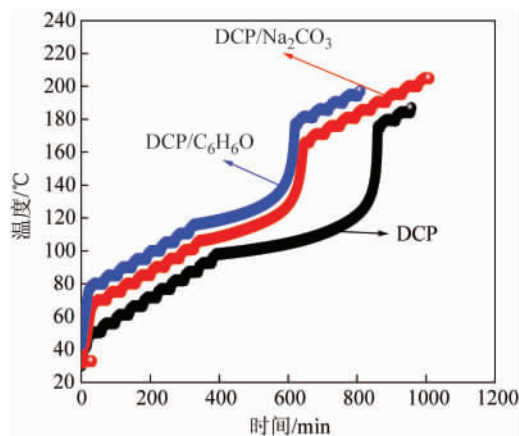


图 1 温度-时间曲线

Fig. 1 Curves of temperature vs time for tests Nos. 1 to 3

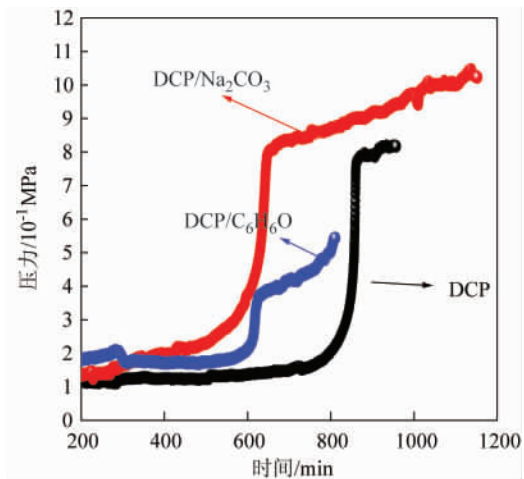


图 2 压力-时间曲线

Fig. 2 Curves of pressure vs time for tests Nos. 1 to 3

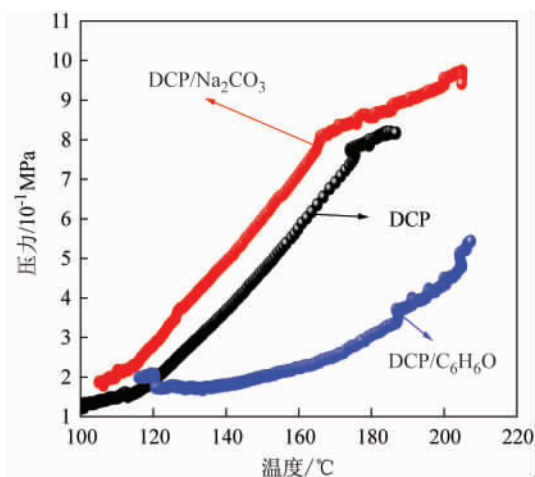


图 3 压力-温度曲线

Fig. 3 Curves of pressure vs temperature for tests Nos. 1 to 3

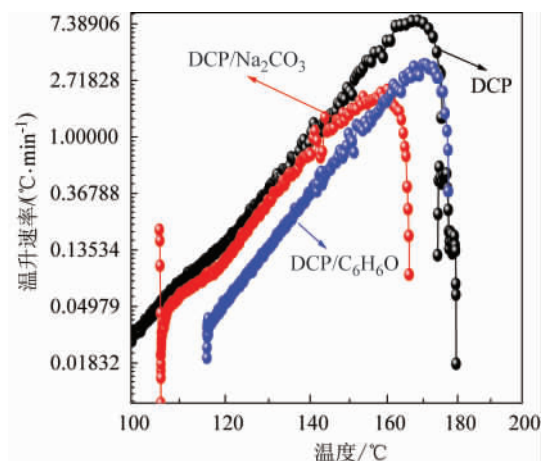


图 4 温升速率-温度曲线

Fig. 4 Curves of self-heat rate vs temperature for tests Nos. 1 to 3



位质量的最大压力值很高,这就说明 DCP 在生产过程中具有较大的火灾爆炸危险性。

表 2 过氧化二异丙苯及其混合物的放热特性参数测试值
Table 2 Measured thermal decomposition characteristics of DCP and its mixture

热特征参数	DCP	DCP+20% Na ₂ CO ₃	DCP+20% C ₆ H ₆ O
热惰性因子	6.39	5.49	5.41
初始放热温度/℃	97.47	106.40	115.59
初始放热温升速率/(℃·min ⁻¹)	0.15	0.19	0.19
绝热温升/℃	432.67	323.53	327.79
最大温升速率/(℃·min ⁻¹)	65.15	2.15	3.44
最大温升速率时间/min	843.22	639.07	608.16
单位质量最大压力/(MPa·g ⁻¹)	0.90	7.74	3.37

2) 样品 2 和样品 3 的初始放热温度高于样品 1 的初始放热温度,分别为 106.40℃和 115.59℃,表明催化剂 Na₂CO₃ 和 C₆H₆O 的加入没有加速 DCP 的热分解反应。从图 2 可以看出,样品 2 放热反应产生的压力高于样品 1 产生的压力,样品 2 的最大压力达到 7.92MPa,表明催化剂 Na₂CO₃ 在 DCP 的生产中产生的热爆炸危险性远大于催化剂 C₆H₆O。

从图 4 可以看出,样品 1 达到最大温升速率所用的时间最长,样品 2 和样品 3 达到最大温升速率的时间分别为 639.07 和 608.16min。综上所述,仅从初始放热温度、压力、温

升速率和最大温升速率时间很难判断过氧化物与催化剂在绝热反应条件下的相容性。下面讨论过氧化物与其他物质的相容性。

2 动力学参数计算

根据绝热加速量热仪的温升速率方程^[7-8]

$$m_T=k\Delta T_{ad}\cdot\left(\frac{T_f-T}{\Delta T_{ad}}\right)^n \tag{1}$$

可知

$$k=\frac{m_T}{\Delta T_{ad}\cdot\left(\frac{T_f-T}{\Delta T_{ad}}\right)^n} \tag{2}$$

由 Arrhenius 方程可得

$$\ln k=\ln A-\frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T} \tag{3}$$

式中, m_T 和 T 分别为样品与样品室组成的反应系统在任意时刻的温升速率和温度, k 为速率常数, n 为反应级数, E_a 为活化能, R 为气体常数, A 为指前因子, ΔT_{ad} 为绝热温升, T_f 为最高放热温度。

利用测试结果,由方程(2)可计算出不同温度下的 k 值,做出 $\ln k-1/T$ 曲线。对曲线进行线性回归,由不同级数下的拟合系数值确定反应级数,由直线的斜率和截距可求得活化能 E_a 和指前因子 A 。文中采用 Origin 对数据进行处理和分析,曲线拟合结果和计算的活化能和指前因子见表 3。

表 3 测试样品动力学参数计算结果
Table 3 Calculated results of kinetic parameters for tests Nos. 1 to 3

样品	lnA	E_a/R	拟合系数	指前因子 A/min^{-1}	活化能 $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	拟合温度范围/℃
1	42.79	19052.6	0.9906	5.67×10^{18}	158.40	98.41~175.52
2	44.13	19237.1	0.9948	3.18×10^{19}	159.94	106.68~157.23
3	47.34	20884.4	0.9953	5.29×10^{20}	173.63	106.5~167.09

3 过氧化二异丙苯混合物相容性评价

3.1 绝热条件下相容性评价判据

1) 初始温度 T_0 判据

绝热条件下,根据能量守恒原理,有^[9]

$$mc\cdot\Delta T_{ad}=\Delta H_r\cdot\frac{m}{M} \tag{4}$$

其中, m 为样品质量,g; M 为反应物的分子量, $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$; c 为反应物的平均比热, $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; ΔH_r 为反应热, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此绝热温升可表示为

$$\Delta T_{ad}=\frac{\Delta H_r}{Mc} \tag{5}$$

由此,绝热条件下温升速率可以表示为

$$\frac{dT}{dt}=\Delta T_{ad}\cdot k\cdot f(\alpha)=\frac{\Delta H_r}{Mc}\cdot A e^{-\frac{E_a}{RT}}\cdot f(\alpha) \tag{6}$$

其中, $f(\alpha)$ 为反应物的转化率。

在分解反应的初始时刻,反应物的转化率为零,初始温

升速率为

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_0=\frac{\Delta H_r}{Mc}\cdot A e^{-\frac{E_a}{RT_0}}\cdot f(0) \tag{7}$$

由此,初始分解温度可表示为

$$T_0=\frac{E_a}{R\ln\frac{\Delta H_r}{Bf(0)Mc}}=\frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{\ln\frac{\Delta H_r}{f(0)Mc}+\ln A-\ln B} \tag{8}$$

其中, B 为温升速率的确定值。

2) 平均加速度 S_{ARC} 判据

绝热温升速率-时间曲线的斜率为

$$S_{ARC}=\frac{m_m-m_0}{t_d} \tag{9}$$

式中, m_m 为最大温升速率, m_0 为初始速率, t_d 为诱导时间。

由于与最大温升速率 m_m 相比,初始速率 m_0 很小,即 $m_m\gg m_0$,则式(9)可简化为

$$S_{ARC}=\frac{m_m}{t_d}$$

(10)

S_{ARC} 既反映样品放热分解反应的加速度, 又是由热分解反应的特征值表示的, 因此可作为含能材料相容性的补充判据。

$$t_d=k_0^{-1}\int_0^1\exp\left(-\frac{E_a\Delta T_{ad}}{RT_0^2}\cdot\alpha\right)d\alpha=\left(k_0\frac{E_a\Delta T_{ad}}{RT_0^2}\right)^{-1}=\frac{RT_0^2}{AE_a\Delta T_{ad}}\cdot\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

(11)

由此得到由初始分解温度 T_0 、诱导时间 t_d 和绝热温升速率-时间曲线斜率 S_{ARC} 共同组成的绝热条件下相容性评价判据。

3.2 DCP 相容性分析评价

DCP 体系相容性判据的计算结果如表 4 所示。根据实验数据可知, 样品 2 在 106.68℃开始分解, 比单一 DCP 样品的初始分解温度 98.41℃升高 8.13℃。绝热温升由 DCP 绝热分解的 77.11℃变为 58.93℃, 并且诱导时间增大。根据式(10)计算出的 S_{ARC} 值为 0.0077, 远小于 DCP 的 0.2977, 说明药剂混

合前后分解反应速率的加速度减小, Na_2CO_3 的加入钝化了 DCP 的分解, 二者具有很好的相容性。同理, 样品 3 在 106.50℃开始分解, 比单一 DCP 样品的初始分解温度 98.41℃升高 8.09℃。绝热温升由 DCP 绝热分解的 77.11℃变为 60.59℃, 诱导时间增大, S_{ARC} 值为 0.0127, 同样远小于 DCP, 说明药剂混合前后分解反应速率的加速度减小, C_6H_6O 的加入钝化了 DCP 的分解, 二者也具有很好的相容性。

计算分析可知, Na_2CO_3 和 C_6H_6O 与 DCP 的相容性都非常好, 加入 Na_2CO_3 和 C_6H_6O 的初始分解温度分别为 106.68 和 106.50℃, 直观上看二者基本相同, 诱导时间分别为 279.06 和 270.57min, 二者相差也基本不大, 但二者的 S_{ARC} 值相差很大, 加入 Na_2CO_3 和 C_6H_6O 的 S_{ARC} 值分别为 0.0077 和 0.0127, 说明加入 Na_2CO_3 反应速率的加速度比加入 C_6H_6O 的反应速率的加速度小。也就是说, 相对于样品 3, 样品 2 的反应更为缓慢, 所以工业生产中选用 Na_2CO_3 作为催化剂更为安全。

表 4 DCP 体系相容性判据的计算结果
Table 4 Calculated results of compatibility of DCP with catalysts

样品	$T_0/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{ad}/^\circ\text{C}$	$m_m/(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	t_d/min	S_{ARC}
1	97.47	77.11	65.15	218.83	0.2977
2	106.40	58.93	2.15	279.06	0.0077
3	115.59	60.59	3.44	270.57	0.0127

4 结论

通过对过氧化二异丙苯及其与催化剂混合物热爆炸危险性的绝热分析可得出如下结论。

1) 在绝热条件下, 压力和温度同时升高, 绝热温升和单位质量的压力数据都很高, 因此, 过氧化二异丙苯的热爆炸危险性非常大。同时, 从样品初始放热到达到最大温升速率的时间相对较长, 这意味着一旦发生失控放热分解反应, 可以留给生产人员足够的时间进行安全救护。

2) 本文将 T_0 和 S_{ARC} 引入到过氧化物相容性评价中, 二者体现了反应动力学参数的变化, 代表了绝热条件下放热反应热图谱的特征。3 种样品的初始放热温度分别为 97.47、106.40 和 115.59℃, 说明生产过程中催化剂的加入钝化了过氧化二异丙苯的热爆炸危险性。从平均加速度 S_{ARC} 的计算值可以看出, 样品 2 的相容性最好, 碳酸钠作为生产过程中的催化剂更有利于过氧化二异丙苯的安全生产。

参考文献 (References)

[1] Wu K W, Hou H Y, Shu C M. Thermal phenomena studies for dicumyl peroxide at various concentrations rations by DSC [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 83(1): 41-44.
[2] Hou H Y, Liao T S, Duh Y S, *et al.* Thermal hazard studies for dicumyl peroxide by DSC and TAM [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 83(1): 167-171.

[3] Wu S H, Wan G Y W, Wu T C, *et al.* Evaluation of thermal hazards for dicumyl peroxide by DSC and VSP2 [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 93(1): 189-194.
[4] 陈发明, 吴剑, 丁阿平, 等. 过氧化二异丙苯的热力学研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2009, 38(6): 846-850.
Chen Faming, Wu Jian, Ding Aping, *et al.* *Journal of China University of Mining & Technology*, 2009, 38(6): 846-850.
[5] 王卫. 以过氧化氢为原料的过氧化二异丙苯合成法[J]. 精细石油化工进展, 2004, 5(8): 33-36.
Wang Wei. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2004, 5(8): 33-36.
[6] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter[J]. *Thermochemica Acta*, 1980, 37: 1-30.
[7] 傅智敏. 绝热加速量热法在反应性物质热稳定性评价中的应用[D]. 北京: 北京理工大学机电工程学院, 2002.
Fu Zhimin. Evaluating thermal stability for reactive chemical by accelerating rate calorimeter [D]. Beijing: School of Mechano-Electronics Engineering, Beijing Institute of Technology, 2002.
[8] 冯长根, 傅智敏, 钱新明. 绝热方法评价热安定性的改进模型与应用 [J]. 北京理工大学学报, 2003, 23(1): 22-25.
Feng Changgen, Fu Zhimin, Qian Xinming. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2003, 23(1): 22-25.
[9] 刘丽. 绝热加速量热理论及应用的若干研究 [D]. 北京: 北京理工大学机电工程学院, 2005.
Liu Li. Study on the theory and application of accelerating rate calorimeter [D]. Beijing: School of Mechano-Electronics Engineering, Beijing Institute of Technology, 2005.

(责任编辑 代丽)