

● 科普读物

从天津港爆炸说起

——危险化学品面面观



组编单位：中国化工学会



《中国化工信息》



中国化工博物馆

从天津港爆炸说起——

前言

PREFACE

2015年8月12日晚11时20分,天津港国际物流中心区域内瑞海公司所属危险品仓库发生爆炸,数公里外可见蘑菇云。经爆炸科学与技术国家重点实验室模拟计算得出,第一次爆炸的能量约为15吨TNT当量,第二次爆炸的能量约为430吨TNT当量。危险品仓库爆炸的威力如此巨大,令人震惊!

2016年2月5日,国家安监总局网站公布了《天津港“8·12”瑞海公司危险品仓库特别重大火灾爆炸事故调查报告》(以下简称《调查报告》)。经国务院调查组调查认定,天津港“8·12”瑞海公司危险品仓库火灾爆炸事故是一起特别重大生产安全责任事故。事故造成165人遇难(其中参与救援处置的公安消防人员110人,事故企业、周边企业员工和周边居民55人)、8人失踪(其中天津港消防人员5人,周边企业员工、天津港消防人员家属3人),798人受伤(伤情重及较重的伤员58人、轻伤员740人;304幢建筑物、12428辆商品汽车、7533个集装箱受损。截至2015年12月10日,事故调查组依据《企业职工伤亡事故经济损失统计标准》(GB6721-1986)等标准和规定统计,已核定直接经济损失68.66亿元人民币,其他损失尚需最终核定。

危险化学品面面观



《危险化学品目录 (2015) 版》 正式公布

众所周知，化工产品直接或间接影响人们生活的各个方面，从工农业生产到高科技领域，从日常生活到娱乐消遣，化工品无处不在。化工产品给人们的生活和相关产业带来巨大变化，极大改善人们生活质量的同时，也可能会给人类健康安全和自然环境造成不利影响。目前仍难以确定世界商业化化学品的精确数字，因为很多产品以混合物形式存在，而且只在极个别厂家生产。

2014 年 10 月，由国际化学品安全规划署、欧洲联盟委员会合编，中国化工学会、中国石化北京化工研究院组织翻译出版的《国际化学品安全卡》，介绍了近 1700 种化学品的理化性能、基本毒性数据、接触危害、爆炸预防、急救/消防等基础数据，为工作人员和管理人员提供了科学性、权威性、可靠性的信息。

2015 年 3 月 9 日，国家安全监管总局、工业和信息化部、公安部、环保部、交通运输部、农业部、国际卫计委、质检总局、铁路局和民航局等 10 部委联合发布，5 月 1 日起正式实施的《危险化学品名录（2015 版）》，明确规定危险化学品是指具有毒害、腐蚀、爆炸、燃烧、助燃等性质，对人体、设施、环境具有危害的剧毒化学品和其他化学品。该名录共收录了 2828 种危险化学品。



从天津港爆炸说起——

目 录 CONTENTS

- 一 天津港爆炸事故中都有哪些危险化学品？ /2
- 二 关于天津港爆炸事故中的危险化学品,我们知道什么？ /6
- 三 硝酸铵——多次爆炸中都有它的身影,它究竟为何物？ /8
- 四 国内外有硝酸铵的爆炸先例吗？ /10
- 五 结语 /12



危险化学品面面观



一、天津港爆炸事故中都有哪些危险化学品？

根据《调查报告》，事故发生前，瑞海公司危险品仓库内共储存危险货物7大类、111种，共计1万1千多吨。其中，运抵区（“待申报装船出口货物运抵区”的简称，属于海关监管场所，用金属栅栏与外界隔离。由经营企业申请设立，海关批准，主要用于出口集装箱货物的运抵和报关监管）内共储存危险货物72种、4840.42吨，包括硝酸铵800吨，氰化钠360吨，硝化棉、硝化棉溶液及硝基漆片48.17吨。《调查报告》最终认定事故直接原因是：瑞海公司危险品仓库运抵区南侧集装箱内的硝化棉由于湿润剂散失出现局部干燥，在高温（天气）等因素的作用下加速分解放热，积热自燃，引起相邻集装箱内的硝化棉和其他危险化学品长时间大面积燃烧，导致堆放于运抵区的硝酸铵等危险化学品发生爆炸。

那么，以上提到的这些化学品在哪些领域应用？又都具有怎样的危险性？

从天津港爆炸说起——

1. 硝酸铵

硝酸铵别名硝铵，分子式 NH_4NO_3 ，常温下为无色结晶。硝酸铵产品在第二次世界大战前主要用作炸药的原料，硝酸铵火药是以硝酸铵为主要成分的粉状爆炸性机械混合物。战后硝酸铵成为领先的氮肥品种，至今仍不失为主要的氮肥品种之一。



根据《危险化学品安全技术大典》记载，硝酸铵常温下稳定、不燃。遇可燃物着火时，能助长火势。与可燃的物质粉末混合能发生激烈反应而爆炸。燃烧分解时释放出有毒的氮氧化物气体。受高温或剧烈撞击会爆炸。与还原剂、有机物、易燃物如硫、磷或金属粉末等混合可形成爆炸性混合物。

硝酸铵应贮藏于有良好通风、避光等设施的地方，其堆放必须符合规定，做到不超高、无倾斜、平整堆放、不过量。储存仓库应杜绝火源，照明设备应符合防火防爆要求，实行“双人双锁”管理，并严格加强仓库区的巡逻检查工作。产品的入库、验收、储存，应严格按照公司物资管理制度执行。接触硝酸铵的人员要按规定穿戴好工作服、手套、防护用品。产品运输应参照民用爆炸物品运输安全管理规定执行。



危险化学品面面观



2. 硝化棉

硝化棉 ($C_{12}H_{16}N_4O_{18}$) 又称硝酸纤维素、火药棉、硝化纤维素。为白色或微黄色棉絮状物，溶于丙酮。由于硝化棉在硝化过程中的条件不同，其含氮量也不同，溶解度互有差异，含氮量在 12.5% 以下的为一级易燃固体，含氮量超过 12.5% 者为爆炸品，性质很不稳定。危险特性：自燃点 170°C 。闪点 12.78°C 。爆速：6300m/s (含氮 13%)。爆轰气体体积 841L/kg (含氮 13.3% 时)。本品遇火、高温、氧化剂以及大多数有机胺 (对苯二甲胺等) 会发生燃烧和爆炸。如温度超过 40°C ，它能分解自燃。

硝化棉在贮运过程中，一般加入 30% 的水或乙醇作为湿润剂，在湿润剂存在的情况下，硝化棉是安全的。如湿润剂挥发，硝化棉干燥变质，极易引起自燃，发生火灾。

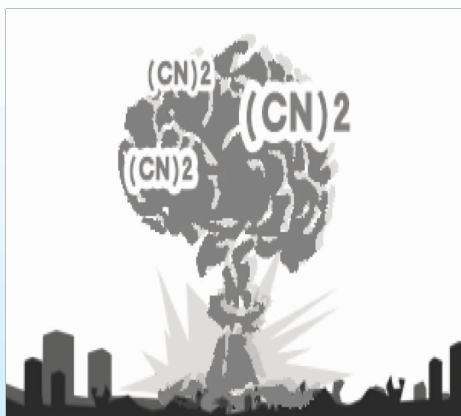


从天津港爆炸说起——



3. 氰化物

氰化物特指带有氰基（CN）的化合物，氰基含有一个碳原子和一个氮原子。通常为人们所了解的氰化物是无机氰化物，常见的有氰化钾和氰化钠。根据《危险化学品安全技术大典》记载，这两种氰化物都是剧毒化学品，口服 50–100mg 即可引起猝死。我们在影视片中所见特工人员在衣领里隐藏，用于紧急情况下自杀的药品就是氰化物。



氰化物一般不易燃，但与酸类接触反应强烈，受高热会产生剧毒易燃的氰化氢气体，有发生爆炸的危险。氰化物急救和消防时禁用含水灭火剂。周围环境着火时，禁止用水或二氧化碳，应使用泡沫和干粉灭火。

氰化钠是一种重要的无机化工原料，主要用于选矿、冶金、电镀和化工行业。氰化钠可以用强氧化剂进行无害化处理。

危险化学品面面观

二、关于天津港爆炸事故中的危险化学品，我们知 什么？

1.危险化学品有哪些分类？

根据《危险化学品安全技术大典》，危险化学品的危险性类别可分为“燃烧与爆炸危险性”、“活性反应”、“禁忌物”、“毒性”、“中毒表现”等性质。根据《国际化学品安全卡》，联合国将危险物品分为 9 类，如第一类：爆炸品；第二类：气体；第三类：易燃液体；第四类：易燃固体、易于自燃的物质、遇水放出易燃气体的物质，等等。

危险化学品的爆炸威力不但与化学品的性质、数量有关，而且可能与几种化学品的协同作用（活性反应）有关。

2.对于危险化学品管理我国有哪些标准和相关规定？

根据 2006 年 10 月 1 日生效的国家安监局《危险化学品建设项目安全许可实施办法》（第 8 号令【2006】）的规定“中华人民共和国境内新建、改建、扩建危险化学品生产、储存装置和设施，伴有危险化学品产生的化学品生产装置和设施的建设项目，其选址时，建设单位应当对建设项目的安全条件进行论证”。像天津瑞海物流危险化学品等有危险物质的周边规划布局，国家都有明确的安全标准，在事故的后续调查中可以审查是否按照国家标准进行规划布局。



从天津港爆炸说起——



3. 危险化学品爆炸是否会影响空气和海水质量？

监测分析表明，本次事故对事故中心区大气环境造成较严重的污染。事故发生后至9月12日之前，事故中心区检出的二氧化硫、氰化氢、硫化氢、氨气超过《工作场所有害因素职业接触限值》（GBZ2-2007）中规定的标准值1-4倍；9月12日以后，检出的特征污染物达到相关标准要求。事故中心区外检出的污染物主要包括氰化氢、硫化氢、氨气、三氯甲烷、苯、甲苯等，污染物浓度超过《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）和《天津市恶臭污染物排放标准》（DB12/059-95）等规定的标准值0.5-4倍，最远的污染物超标点出现在距爆炸中心5公里处。8月25日以后，大气中的特征污染物稳定达标，9月4日以后达到事故发生前环境背景值水平。

本次事故主要对距爆炸中心周边约2.3公里范围内的水体造成污染，主要污染物为氰化物。事故现场两个爆坑内的积水严重污染；散落的化学品和爆炸产生的二次污染物随消防用水、洗消水和雨水形成的地表径流汇至地表积水区，大部分进入周边地下管网，对相关水体形成污染；爆炸溅落的化学品造成部分明渠河段和毗邻小区内积水坑存水污染。8月17日对爆坑积水的检测结果表明，呈强碱性，氰化物浓度高达421毫克/升。天津市及有关部门对受污染水体采取了有效的控制和处置措施，经处理达标后通过天津港北港池排入渤海湾。截至10月31日，已排放处理达标污水76.6万吨，消解化物64.2-68.4吨，折合121-129吨氰化钠。



三、硝酸铵——多次爆炸中都有它的身影，它究竟为何物？

1659 年，由德国人 J.R.格劳贝尔首次制得硝酸铵。最初它既作为化学肥料大量使用，也是制造工业炸药的重要原料。在我国，2002 年国务院将硝酸铵产品列入《民用爆炸物品》，禁止硝酸铵作为化肥销售。目前世界上大多数国家都已经禁止将硝酸铵作为化肥销售。

硝酸铵的强氧化性、自热反应性、热分解性决定了它的爆炸性。

1. 硝酸铵的强氧化性

硝酸铵及其分解产生的氮氧化物都具有强氧化性，如与硫、磷、还原剂、有机物（如油类）等相混合时，会形成氧化能力较强的体系，氧化还原反应的生成物可以进一步加速反应进行并放出大量热量，如果热量积聚有引起燃烧爆炸的危险性。



从天津港爆炸说起——



2. 硝酸铵的热分解性

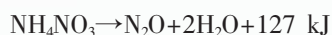
硝酸铵是一种物理性质和化学性质都十分复杂的物质，在一般情况下，硝酸铵是稳定和安全的。硝酸铵在不同的温度，有不同的分解产物。

硝酸铵分解比较重要的方程式为：

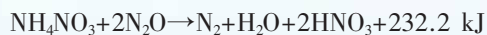
- 在 110℃时，逐渐分解，150–200℃显著分解发生如下反应：



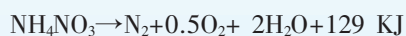
- 在 200–270℃时，会分解放出 N_2O



●当温度增至 235℃以上时，生成物 N_2O 为自催化剂，能够促使硝酸铵分解反应加速进行，直至引起爆炸。 N_2O 做为自催化剂发生如下反应：



- 在 300℃以上时，发生爆炸：



上述反应实质上是硝酸铵的“理想”爆炸分解反应。在 300℃时硝酸铵分解已带有爆炸式分解的特点。

3. 硝酸铵的爆炸性

硝酸铵是一种爆炸性物质，虽引爆作用敏感性差，对传爆作用极不敏感，对机械作用完全不敏感。但当加热或自身分解放热时，如不及时导出热分解产物，就可能发生爆炸，也可能因其它系统局部爆炸产生的冲击波作用而传爆。由于碰撞等原因，局部硝酸铵温度升至 300℃上，就可能引起爆炸。在生产、贮存、运输、使用过程中，如处理不当或没有采取相应的预防措施，也有可能引起严重的爆炸事故。硝酸铵中混入有机杂质时，能明显增加硝酸铵的爆炸危险性。混入硝酸铵中的有机纤维如毛毡、棉纱、抹布、笤帚及木质等，容易引起自燃。

四、国内外有硝酸铵的爆炸先例吗？

硝酸铵是一种强氧化剂，同时又是自反应性物质，国内外在生产、运输、使用中曾发生多次重大事故。此次天津港爆炸事故核心区有包括硝酸铵、硝酸钾在内的氧化物共 1300 吨左右。

1. 美国德克萨斯城灾难

1947 年 4 月 16 日晨，一艘停泊于美国德克萨斯城的法国货船“兰得卡浦”号起火，引爆了船上的 2300 吨硝酸铵。爆炸还产生了连锁反应，导致附近的化工厂爆炸。冲天的大火直插云霄，3 公里外都能清晰地看见港口上升起的橙色浓烟。这次爆炸令大约 600 人丧生，3500 多人受伤，通常被认为是美国历史上最严重的工业爆炸事故。

由于灾难的发生，美国政府迅速实施运输和分散硝酸铵的新标准。为了降温，新规定要求硝酸铵必须存储在专门的容器里，禁止使用其他活性材料存储。同时，该规定不鼓励长途运输硝酸铵，海外交易硝酸铵更是受到严格限制。

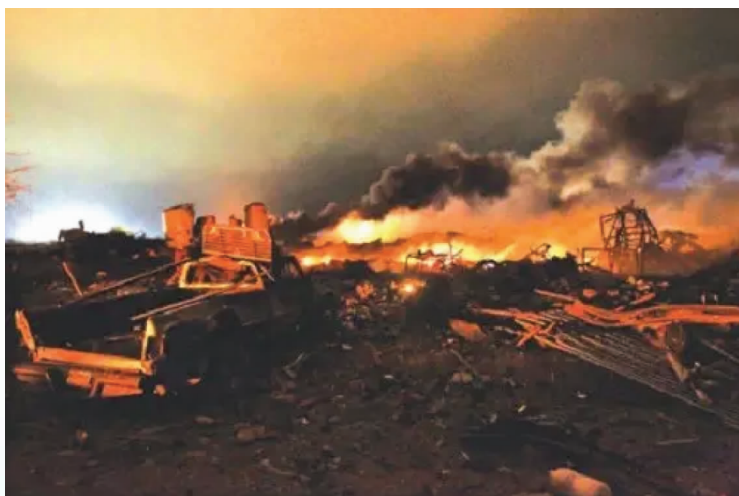


从天津港爆炸说起——

2. 美国德州 West 化肥厂爆炸

当地时间 2013 年 4 月 17 日 19 点 50 分，美国得克萨斯州中部韦科市附近一化肥厂发生爆炸。据当地媒体报道称，这次爆炸的威力犹如里氏 2.1 级的地震，直径 30 多米宽的火球腾空而起，并掀起了高耸入云的蘑菇云，60 多公里外的地方都能感受到震动，数间房屋被毁。当局表示，周围 75-100 栋企业及居民住宅被烧毁，70 人死亡。

据美国得克萨斯州消防部门公布的调查结果，存放在工厂里的硝酸铵是导致爆炸的罪魁祸首，现场被炸出 90 英尺宽（约合 27.4 米）的大坑。



3. 陕西兴平化肥厂特大爆炸事故

1998 年 1 月 6 日，陕西兴化集团有限责任公司化肥厂发生特别重大爆炸事故，死亡 22 人、重伤 6 人、轻伤 52 人、直接经济损失约 7000 万元。事故的直接原因是：由于供氨系统不平衡，氨系统积累的含油和氯根的液体随氨气大量进入硝酸铵生产系统。含油、含氯根高的硝铵溶液，在造粒系统停车的状态下温度升高，自催化热分解过程加剧，在极短的时间内，分解物高度积聚导致燃烧爆炸。

危险化学品面面观



五、结语

天津港爆炸事故带来了重大人员伤亡，财产损失，也为我们又一次敲响了警钟。化学品的生产、物流、应用，既为我们带来物质生活改变的巨大便利，又带来重大风险和隐患。这里，趋利避害是唯一选择。我们要严格遵守国家关于危险化学品生产、物流、应用的规定，也要普及科学知识，提高全体人员对化学品的科学认知，加强监督，尽可能减少重特大事故的发生。



指导专家 杨元一
洪定一
牟善军
叶建华
责任编辑 路元丽



中国化工学会 www.ciesc.cn

北京市朝阳区安定路33号B座7层

邮箱: admin@ciesc.net.cn

电话: 010-64441885, 传真010-64411194



《中国化工信息》周刊

北京市朝阳区安定路33号B座2层

邮箱: ccn@cncic.cn

电话: 010-64444035