

[美] Rechar P. Pohanish Stanley A. Greene 著



McGraw-Hill's

Hazardous Chemical Safety

for the Plastics Industry

有害化学品安全手册

中国石化集团安全工程研究院 译

中国石化出版社

有害化学品安全手册

[美] Rechar d P. Pohanish 著
Stanley A. Greene

中国石化集团安全工程研究院 译

中国石化出版社

内 容 提 要

本书收录了化学工业 650 余种有害化学品的安全数据。每种化学品安全数据按统一格式列出近 50 项条目, 内容包括: 中文名称、英文名称、别名、化学物质登记号 ERG4 位 ID 码、ERG3 位指南编号、ERG 指南分类、分子式、RTECS 号、物理性质、安全卫生信息(包括 IDLH、嗅阈、OSHA 空气污染物列表等)、OSHA 特别管制物质和极端有害化学品的安全管制(包括临界值、接触限值等)、呼吸器选择和使用建议、反应活性、火险信息(包括 NFPA 危险分类、闪点、爆炸极限、自燃温度等)、急救及美国环境保护法律信息(包括防止空气污染法、防止水污染法、节能与回收法、安全饮用水法等)。

本书不仅收录化学工业有害化学品的安全基础知识, 同时收录了美国相关的环境保护法律信息, 可作为化工安全与环保、职业卫生等方面的科研、管理、设计、生产及储运人员参考使用。

著作权合同登记 图字: 01-2001-2755 号

McGraw-Hill's Hazardous Chemical Safety for the Plastics Industry

By Rechar P. Pohanish & Stanley A. Greene

Original edition copyright (2000) by the McGraw-Hill Companies, Inc.,
All rights reserved.

中文版权(2002)为中国石化出版社所有。版权所有, 不得翻印。

图书在版编目(CIP)数据

有害化学品安全手册/(美)Pohanish R.P. Greene S.A. 著;中国石化集团
安全工程研究院译.

—北京:中国石化出版社,2002

ISBN 7-80164-295-3

I. 有… II. ①P…②G…③中… III. 化工产品-手册
IV. TQ072-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 082243 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

三河市三佳印刷装订有限公司印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 67.5 印张 1725 千字

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月第 1 次印刷

定价: 158.00 元

序 言

1 塑料和人造纤维的发展历程

塑料是当今生产和生活领域使用最多的材料之一。19 世纪初,人们尝试用替代材料生产日用品时发明了塑料。1851 年硬质橡胶首次被合成,这是对天然材料进行严格意义上化学改性的第一种塑料。表 1 按开发年代列举几种塑料树脂和合成纤维,同时标明主要用途。

表 1 塑料树脂和人造纤维发展概况

时 间	材 料	用 途 举 例
1868	硝酸纤维素	眼镜框架
1900	粘胶纤维	服装衬里、窗帘
1909	酚醛树脂	电话机
1927	醋酸纤维素	牙刷、油漆
1927	聚氯乙烯	墙体覆盖材料、管材、侧板
1936	丙烯酸	刷子、显示牌
1938	聚苯乙烯	日用品、玩具
1939	尼龙	纤维、胶片、齿轮
1942	低密度聚乙烯	包装材料、压塑容器
1942	不饱和聚酯	船壳
1952	聚对苯二甲酸乙二醇酯	服装、纤维填充料
1957	聚丙烯	安全头盔
1964	聚酰亚胺	轴承
1970	热塑性聚酯	电气电子器件
1978	线性低密度聚乙烯	挤出薄膜
1985	液晶聚合物	电气电子器件

美国首次出现的塑料是在 John wesley Hyatt 试验不用象牙制造台球的时候。1870 年 John 和 Isaiah 兄弟二人取得专利权,用硝酸纤维素和樟脑制造类似角质的材料。现代塑料的另一个重要前驱是甲醛树脂的发明。20 世纪初在德国制造白粉板的早期试验中发明了甲醛树脂。用酪蛋白(奶酪)和甲醛反应首次制造出这种树脂。30 年代,现有的热塑性树脂开始批量生产,如聚氯乙烯、低密度聚乙烯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。二战期间,天然橡胶奇缺,迫切需要寻找替代材料,于是对塑料的需求大大增加。合成橡胶的大规模生产也促进了聚合化学和新塑性材料的研究。20 世纪 40 年代,聚丙烯和低密度聚乙烯投入生产,1978 年,线性低密度聚乙烯投产。这些材料的大规模生产,使其价格大大降低,从而能与木材和金属等传统材料竞争。掺混不同的聚合物,能获得单品种树脂不具备的特性,从而适合制作某种性能的产品。如今对塑料的需求稳定增长,使之与传统材料一样被用于建设工程中。

1664 年, Robert Hooke 首次提出有可能制造“人造丝”。他推测,可以模拟蚕吐丝在显微镜下合成纤维。

19 世纪,科学家制造了第一个人造纤维——纤维素纤维的前体溶液。1840 年,德国的 F.Gattlob Keller 发明了用磨石制木粉然后挤压制成纸浆的技术,它可进一步制造人造丝和其

他品种的纤维素。1966年,英国制丝厂商 Louis Schwabe 研制了第一个喷丝头,通过这一设备,溶液成功纺丝。

美国首次工业化生产的人造纤维是 1910 年的人造丝和 1924 年的醋酸纤维素。人们用这样的方法制造纤维素纤维,首先用化学品处理纤维素,使之溶解,然后再纺制成纤维。纤维素本身是丰富的天然有机化合物,世界上植物体的大部分是纤维素组成的。习惯所说的人造丝,保留着许多和棉纤维相同的物性,例如纤维的高吸湿性和随之而来的可膨胀性。醋酸纤维素作为塑料于 1865 年首次被开发,但直至 19 世纪 20 年代,它才被成功用于纺丝。

1926 年,杜邦实验室启动了化学研究规划,标志着合成的非纤维素纤维工业时代的来临。合成纤维不同于纤维素纤维,它完完全全是化学品制成的。杜邦开发的第一个合成纤维是纤维 66,现在称为尼龙 66,1939 年以后,尼龙 66 针织品开始广泛走向市场。二战期间,尼龙用于制造降落伞、军服和许多其他军用品。最初作为针织丝使用的尼龙,在战后其用途扩展到编织地毯和其他编织品。

英国科学家首先开发了聚酯纤维——涤纶,它抗皱,强度优良。1946 年,杜邦获得在美国独家生产这种聚酯纤维的权利。1950 年 12 月,杜邦宣告在北卡罗莱纳州建立第一家工厂,年生产能力 3600 万 lb(1.633 万 t),价值 4000 万美元。

此后,由于人造纤维绝大部分技术进步都出于合成纤维领域,使得合成纤维占据了当今美国的几乎全部人造纤维产业。合成纤维比纤维素有许多优点,例如收缩性小,防折痕,抗皱。合成纤维已经发展到接近天然纤维,且更柔软、更易维护、光泽更好、更舒适的程度。

2 塑料树脂

塑料树脂可分为两大类:热塑性树脂和热固性树脂。热塑性树脂具有延展性,可以反复加热和模塑成型。废旧制品还可以熔化,再加工成树脂原料,然后用于制造新产品。热塑性塑料占有产量优势和市场优势。重要的热塑性树脂有聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯。

热固性树脂具有刚性和难熔性,只能一次性加热和模塑。由于它不能复原为树脂原料,所以循环利用受到限制。热固性塑料可以被粉碎压制成其他制品。酚醛树脂、尿素树脂和不饱和聚酯树脂主导着热固性塑料市场。含有热固性树脂的专用塑料树脂被用于生产定制的少量产品,其研究开发费用相当可观。

塑料、合成树脂和非硫化弹性体材料见表 2。树脂的特性和用途列于表 3。

3 人造纤维

人造纤维最初作为纺织工业和生产地毯以及各种日用品的原料而兴起,随着人造纤维用途的扩展,在美国,人造纤维占有整个纤维(天然加人造)市场 60% 的份额。

人造纤维主要有两种:非纤维素的和纤维素的。非纤维素纤维(合成纤维)的生产须经过炼油、有机合成、聚合和纤维成型等一系列过程。

4 塑料添加剂

根据塑料添加剂及其功能对最终塑料产品的影响列举如下,同时也列出在塑料生产过程中的作为添加剂的典型化学品。

4.1 滑润剂：通过滑润与塑料接触的金属表面使塑料在注塑和模塑过程中容易流动。这些添加剂包括硬脂酸、石蜡、脂肪酸酯、脂肪酸胺。所用化合物包括二癸醚和三硬脂酸甘油酯。

4.2 抗氧化剂：抑制塑料在常温或高温下被氧或空气氧化。添加剂包括烷基苯、胺、有机亚磷酸酯、有机磷酸酯和酯类，所用化合物有亚磷酸苯基二癸基酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苄基)苯、双硬脂基-硫代二丙酸酯、2,6-二叔丁基对甲酚、二丁基硫化锡、亚磷酸三(壬基苯基)酯。

4.3 抗静电剂：减少或消除热塑性塑料的静电荷积累的倾向，静电荷使热塑性塑料吸附尘埃类的外来物质。添加剂包括季胺盐类化合物、阴离子抗静电剂、磷酸酯和脂肪酸。所用化合物有聚乙二醇、四氰醌二甲烷。

4.4 发泡剂：使塑料内部产生多孔结构，发泡剂有压缩气体，可随压力释放而膨胀，有可溶固体，随溶出而留下小孔，或是可变为气体的液体，在加工过程中形成泡孔，添加剂包括偶氮二甲酰胺，改性偶氮化物、4,4'-二磺酰肼苯醚。使用过的化合物有三氟甲烷、双(苯磺酰肼)醚和硼氢化钾。

表 2 塑料、合成树脂、非硫化弹性体一览表

缩醛树脂	硝酸纤维素塑料(低氮硝化纤维素)
乙酸纤维素(塑料)	尼龙树脂
丙烯酸树脂	石油树脂
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂	酚-糠醛树脂
聚乙烯醇树脂	酚醛树脂
醇酸树脂	苯氧基树脂
烯丙基树脂	邻苯二甲酸酯树脂
丁二烯共聚物，含丁二烯小于 50%	邻苯二甲酸酐树脂
含淀粉的塑料(原文为 Carbohydrate plastics——译者)	聚丙烯腈树脂
脲塑料	聚酰胺树脂
硝酸纤维素树脂	聚碳酸酯树脂
丙酸纤维素(塑料)	聚酯
煤焦油树脂	聚乙烯树脂
缩聚塑料	聚己二酰己二胺树脂
苯并呋喃-茛树脂	聚异丁烯
甲酚树脂	聚合型塑料，纤维除外
甲酚糠醛树脂	聚丙烯树脂
双氰胺树脂	聚苯乙烯树脂
二异氰酸酯树脂	聚氨酯树脂
弹性体，非硫化的(塑料)	聚氯乙烯树脂
表氯醇双酚	聚氯化乙烯树脂
表氯醇二酚	聚乙烯基树脂
环氧树脂	聚丙烯树脂
松香甘油酯	蛋白质塑料
乙基纤维素塑料	焦木素(低氮硝化纤维素)
乙烯-乙酸乙烯树脂	松香改性树脂
氟树脂	硅酮流体溶液(声纳换能器流体)
离子交换树脂	硅酮树脂
离子交联聚合物树脂	大豆塑料
异丁烯聚合物	苯乙烯树脂
木质素塑料	苯乙烯-丙烯腈树脂
三聚氰胺树脂	焦油酸树脂
丙烯酸甲酯树脂	脲醛树脂
甲基纤维素塑料	乙烯基树脂
甲基丙烯酸甲酯树脂模塑料	

4.5 着色剂：给塑料树脂着色，所用着色剂有二氧化钛、氧化铁、蒽醌、炭黑、铬酸锶。

4.6 阻燃剂：降低塑料的可燃倾向，所用化合物有三氧化锑、氯化石蜡、溴酚类、双(三溴苯基)乙烷、2,5-二溴对苯甲酸、四溴砷酸酐。

4.7 热稳定剂：帮助稳定塑料的物理化学性能，防止由于受热发生的颜色变化和不希望出现的表面变化和机械电性能的降低。所用化合物有铅、钡-镉、锡、锌-钙、硬脂酸钡、乙胺、邻苯二甲酸铅、氯化锡和硬脂酸锌。

表 3 树脂的特性和用途

品 种	特 性	主要用途	产 品 举 例
热 塑 性 树 脂			
低密度聚乙烯 (LDPE)	防潮，性能稳定	绝大部分用于包装材料	高透明度挤压膜、电线电缆包皮、垃圾袋、涂层纸张
聚氯乙烯 (PCV)	强度好，透明，如不加增塑剂则易脆	建材和包装材料	建筑管材、肉食覆膜、多孔包装材料、食用油桶、唱片、墙体涂层、地面
高密度聚乙烯 (HDPE)	韧性好，挠性好，半透明	包装材料	牛奶桶、洗涤剂桶、重负荷薄膜(如蒸煮袋用膜)、衬层、电线电缆绝缘层
聚丙烯 (PP)	硬质，耐热耐化学	器具、设备包装材料等	糖浆瓶、酸奶和人造黄油瓶、鱼网、饮料吸管、汽车电池外壳、地毯底层、办公机械和家具、汽车护板
其他苯乙烯类树脂	坚固，可拉伸	粘合剂、涂料、油墨	装配和建筑用粘合剂、压敏胶带、鞋底、屋顶涂料
聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	韧性好，不易破碎	包装材料、日用品	软饮料瓶和其他饮料容器、食品和药品容器、合纤织品、X射线和照相底片、磁带
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)	韧性好，耐磨	运输工具、电气和电子制品	管材、冰箱门、内衬、电话机、体育器材、汽车制动器件
热 固 性 塑 料			
酚醛塑料	耐热，强度好，耐破碎	建材	方向盘、球形把手、电气接插件、仪表、汽车部件
聚氨酯树脂	韧性硬泡和软泡的刚性或挠性泡沫	器具、设备、建材、运输工具	减震材料、汽车档板、门板、清漆
尿素和三聚氰胺树脂	刚性高，耐化学性好	建材、日用品	层合板粘合剂、把手方向盘、餐具、便器座板
不饱和聚酯树脂	韧性高，用于制大构件	建材、运输工具	电气元件、汽车部件、涂料、模压喷头、浴盆

4.8 冲击改性剂：防止脆化、提高塑料耐开裂性。所用的化合物有醋酸纤维素，亚甲基二苯异氰酸酯，一氯三氟乙烯和聚丙烯。

4.9 有机过氧化物：是在热固塑料和许多热塑塑料聚合过程中的引发剂或用以控制聚合速率。所用的化合物有过氧化甲乙酮、过氧化苯甲酰、烷基过氧化物和过酸酯。过氧化物是一类最危险的化合物。许多有机过氧化物由一种或几种因素作用能发生剧烈的爆炸，这些因素包括受热、与其他化合物的接触、机械振动或摩擦。有些过氧化物极易着火，并且灭火非常困难。

4.10 增塑剂：增加塑料的柔软性、韧性和可加工性。添加剂包括己二酸酯、壬二酸盐、偏苯三酸酯、苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二异癸酯、苯二甲酸二异辛酯(DOP/DIOP/DIDP)。所用的增塑剂包括苯二甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯、磷酸三甲酚酯、蓖麻油、乙二醇和它的衍生物和其他多元醇。

4.11 紫外线稳定剂(紫外线吸收剂)：吸收或屏蔽紫外光线，能防止塑料产品过早降解。所用的稳定剂有二苯甲酮、苯并三唑、水杨酸酯、苯酚镍络合物和取代的丙烯腈。

5 与环境有关的问题

塑料树脂和合成纤维工业几乎受到所有的联邦法规的约束，此外还受州和地方政府许多法律法规的约束。

塑料树脂和合成纤维的原料主要包括有机合成产品和石油炼制产品，前者如乙二醇、丙烯腈，后者如乙烯。这些产品主要作为单体或生产单体的原料使用。另外还使用溶剂、催化剂和添加剂。由于化工生产过程很难把原料 100% 地转化为产品，所以副产物和未经反应的单体可能成为废物流中的主要成分。排出的污染物一般包括有机挥发物，不合格或含杂质的聚合物和清洗设备的废水。与塑料树脂和合成纤维生产有关的典型的“三废”见表 4、表 5。生产过程释出的废物流的成分，取决于合成何种聚合物，用何种方法拉丝，以及是批量生产还是连续生产。根据新泽西州有害废物处理设施选址委员会的报告，按订单小规模间歇生产聚合物的工厂，其废物流往往很复杂而且变化不定。

5.1 气体排放

由塑料树脂和合成纤维厂排放的有毒废物中，70% 以上是以气体形式排放的。排放的化学品中，常见的有二硫化碳、甲醇和其他挥发性溶剂或单体。有代表性的化学品排放列在后面有关有毒废物的排放和输送章节中。气体排放来自固定源和临时性排放源(后者如阀门、泵、贮罐、压缩机等)，固定的气体排放源有单体贮罐、溶解槽和反应釜加料。生产中可能会排出的废物如表 4 所示。

表 4 生产中可能会排出的废物

废 弃 物	潜 在 排 放 源
气 体	点源排放：烟囱、通风口、蒸馏设备、反应釜、储罐排气口及物料装卸(包括火车、卡车和船舶) 临时性排放：泵、阀门、法兰、样品采集过程、机械密封件、卸压装置、储罐 二次排放：废物和废水处理设备、冷却塔、生产用下水道、污水池、跑冒滴漏区

续表

废 弃 物	潜 在 排 放 源
液体废物 (有机的或水性的)	清洗设备的溶剂和水, 实验样品或多余化学品, 产品洗涤和净化、密封件冲洗、洗涤装置放空、蒸汽喷射、跑冒滴漏的液体及废旧溶剂, 辅助性工作(如冲洗底座)产生的废液, 维修用的废油、滑润剂
固体废物	失效催化剂、用过的滤料, 污泥, 废水处理生物污泥, 污染的土壤, 废旧设备, 废保温材料, 包装材料、反应副产物, 废炭、废树脂, 干燥剂
地面水污染物	无衬砌的沟渠, 生产工艺排水沟, 污水池, 泵、阀门及其配件, 废水处理池, 产品贮存区, 贮罐及罐区, 地上或地下管道, 装卸区, 装卸台架, 生产维修设施

尽管各个临时性泄漏点的泄漏量很小, 但其总和可以是该工厂的最重要的泄漏源之一。临时排放可以是连续的或间隙的。单体回收系统、干燥塔排气、固体混合操作的通风, 离心机排气和搅拌操作都可以连续排放气体。临时性排放也可能来自聚合过程中单体、溶剂和其他挥发性有机化合物的蒸发, 生产树脂时固体的升华, 废水处理, 以及树脂加工和储存过程溶剂的挥发。不过, 排放气体的大部分都通过溶剂和单体回收系统得以控制。

除了聚合过程排放的污染物, 纤维整理过程也排放挥发物, 合成纤维生产过程也会排放有害的空气污染物。由于熔融喷丝不必使用溶剂, 有机挥发物的排放明显小于干喷或湿喷。在三种主要喷丝方法中, 每生产 1lb 纤维所排放的有机挥发物, 以干喷法最多。干喷法生产 1t 产品要排放 5~150kg 非甲烷总有机碳, 而熔融喷丝法 1t 产品排放的非甲烷总有机碳小于 5kg。湿喷法生产 1t 纤维排放 5~20kg 非甲烷总有机碳。排放的气态污染物包括挥发出来的残余单体、纤维滑润剂、有机溶剂、添加剂和用于纤维生产的其他有机化合物(EPA, 1993)。

未回收的溶剂造成一些有机挥发物自喷丝生产, 特别是在乙酸酯纤维生产过程中排放出来。在喷丝生产中, 溶剂的回收一般可达 94%~98%。未回收的溶剂绝大部分是在喷丝和干燥步骤排放的。其他的排放源包括备料(溶解聚合物、配制喷丝溶液以及混合料过滤)、纤维加工(拉丝、洗涤、整丝)和溶剂回收。生产过程排放的其他污染物包括燃烧造成的空气污染。作为判据的空气污染物如 SO_x , NO_x , CO 和 CO_2 , 来自加热反应釜、干燥塔的燃烧设备和其他生产设备。

5.2 废水

塑料制品工业的另一问题是废水。塑料加工过程产生三种废水: (1)冷却或加热塑料制品的水; (2)清洗塑料制品表面和生产设备用水; (3)涂饰塑料成品用水。

在塑料加工过程, 为了热量传输, 冷却水或加热水总是要接触原料或制品。一些冷却和加热排出的废水在可处理浓度下发现的惟一污染物是双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯(BEHP), 它是有毒的。许多工厂不生产含 BEHP 的材料, 所以这一污染物的排出与许多工厂无关。

清洗水包括清洗塑料制品表面和清洗加工设备用水, 在可处理浓度的废水中发现的典型污染是生化耗氧量(BOD)、油脂、总悬浮物(TSS)、化学耗氧量(COD)、总有机碳(TOC)、酚、总酚和锌。

修饰成品用水包括运走废弃塑料的废水或涂饰操作时用于滑润制品的水。在可处理浓度的涂饰成品用水中的污染物有总悬浮物、BEHP、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二甲酯。

表 5 塑料树脂和合成纤维生产过程潜在的排出物汇总表

生产过程	气 体 排 放	工 艺 废 水	残 余 废 物
备 料	单体和溶剂的挥发	不产生或仅产生少量废水	原料桶残留物
聚 合	单体、溶剂和反应副产物的挥发	不产生或仅产生少量废水	不合格或含杂质的聚合物，反应副产物，废机油，废溶剂，催化剂生产废物，气体纯化催化剂废物
聚合物回收	溶剂和未反应单体的挥发	不产生或仅产生少量废水	不产生或仅产生少量废物
聚合物挤出	溶剂和未反应单体的挥发	挤出机冷却水	不合格或含杂质聚合物
设备清洗	溶剂和未反应单体挥发	含有机物、酸、盐的反应釜和地面的清洗水，冲洗设备水	不产生或仅产生少量废物
反应物的 卸载和贮存	单体和溶剂的挥发	被反应物、溶剂、单体污染的运输车辆冲洗水	不产生或仅产生少量废物
搬运和粒料贮存	塑料粒料中残余单体或溶剂的挥发	不产生或仅产生少量废水	塑料粒料的撒漏
纺 丝	残余单体、溶剂、添加剂和其他有机物的挥发，成品挥发	被残余单体、溶剂、添加剂、其他有机物、成品污染的水	不合格聚合物、不合格纤维和多余成品
纤维加工	残余单体、溶剂、添加剂和其他有机物的挥发，成品挥发	被残余单体、溶剂、添加剂和其他有机物污染的水	多余的单体和溶剂，不合格纤维
污染控制系统	溶剂和未反应单体的挥发	被残余溶剂和未反应单体污染的水、汽提水	不产生或仅产生少量废物

所有三种生产用水中，BOD₅、油脂、总悬浮物和 pH 是常见的污染；TOC 和 COD 是不常见的污染；BEHP、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、酚和锌是需首先考虑的有毒污染物。

塑料树脂和合成纤维厂产生废水的量较大，它们来自生产过程、冷却系统、使用与维修以及空气污染控制系统。如果聚合过程不使用溶剂，废水中的杂质通常只限于不合格聚合物、聚合物和原料。聚合生产废水中一般含浓度很低的有机物、酸和盐。生产性废水可以是直接接触原料、中间产物、制成品、副产品或废品的水。生产性废水也可来自真空喷射器和蒸汽喷射器排放的与生产工艺无直接关系的水。冷却水占工业用水的大部分，它可能含污染物，也可以是与生产工艺无关的废弃水和锅炉放空水(EPA, 1987)。

清洗间歇式生产装置的水中也会有污染物。清洗活动产生的废水包括清洗容器水、洗地水、设备排水、贮槽排水、流失的汽提水。按照有机合成化工生产法(SOCMA)，通过启动节水计划、用高压水或可以循环使用的溶剂冲洗反应釜，来减小废水排放。

单体和聚合物回收过程如离心、单体汽提、淤浆槽也会产生废水。来源于生产过程中的废液中含有较高浓度的污染物,包括机油、废溶剂和原料桶残留物。跑冒滴漏往往发生在泵、法兰、阀门、搅拌器密封。装卸活动和装袋操作同样会产生泄漏(Randall, 1994)。

除了聚合过程产生污染物之外,纤维整理也是挥发物的来源,合成纤维工厂废水中也发现有有害污染物。喷丝整理阶段可以增加 BOD 和 COD,其中有些成分对水生物有毒害作用(EPA, 1995)。

5.3 残余废物

残余废物在塑料树脂和合成纤维工厂的废物中占有相当大的比例。如果聚合过程没有使用溶剂,残余废物通常仅限于聚合物、不合格聚合物和化工原料(EPA, 1987)。典型的污染物包括含杂质的聚合物,废弃催化剂、气体净化废弃催化剂、反应副产物、废油和工厂的一般性废物(Clements and Thompson, 1993)。采用新生产技术的工厂,虽然能使聚合物产率达 95% 或更高,但不合格产品和含杂质聚合物仍然可以占据工厂废物颇大的份额。未反应或非正常反应的聚合合成或回收的废物可包括单体、低聚物、金属、降解产物、溶剂和凝聚剂(EPA, 1995)。残余废物的其他来源还有提纯用吸附剂、失效活性炭、实验室废物和控制空气污染系统产生的废物(SOCMA, 1993)。通过执行库存管理制度、人员培训和改进生产控制体系,就能减小与生产有关的残余废物的数量。变更生产工艺和原料同样可以减小残余废物的污染。

塑料制品生产过程的一个或多个阶段还会产生一般种类的污染和原料流失。此外,还有某些塑料制品的处置问题。塑料成型加工之前应用添加剂或在成品涂饰过程的生产性流失包括化学品的跑、冒、滴、漏和临时性排放。冷却、加热、净化和成品涂饰中有废水排放。塑料成型加工之前塑料粒料撒漏进入环境,以及塑料成型加工和挤出机的临时性排放。

塑料制品生产过程中人们关心的是塑料成型加工之前和成品涂饰阶段化学添加剂的排出,诸如称量、混合、一般性操作化学品过程中物料的散落,容器和塑料成型加工机器的泄漏,或打开容器时粉尘的排放。应该指出,并非所有的塑料制品厂都用添加剂,因为购入的粒料中已经含有必须的添加剂,使得许多这样的工厂与这类污染物的排放无关。塑料制品生产过程增添的化学品数量很小,以至大多数加工厂不把它作为一个问题。不过,有些添加剂尽管用量很小也不能忽视,因为它们可能有害。

5.4 粒料散落

塑料粒料、用作塑料成型加工中间体的颗粒以及最后的塑料制品在装入塑料成型加工和运输过程常会散落到地面被当作垃圾,最终可以进入废水中。虽然它们是惰性物质,仍然会成为环境问题,如果它们被带入到湿地、江河或海洋,可以被水禽或其他水生物吞食。EPA 的“雨水条例”把塑料颗粒列入“值得注意的物质”一类中。因此在雨水流中发现单纯的粒料须服从联邦法规的管理。塑料成型加工的临时性排放也涉及环境,因为有许多添加剂,例如镉和铅,可以在高温和加压时排放出来。

塑料制品同样存在处置问题。废弃的塑料制品和包装材料在城市垃圾和固体废弃物中占有越来越大的比例,因为只有不到 1% 的塑料被回收利用。事实上所有塑料制品的处置都是填埋或焚烧。新近的估计表明,按体积计,塑料占废物的 14% ~ 21%,按重量计占 7%。按照生态危害观点,由于塑料不能降解,不适当地处置能严重影响海洋环境。

就填埋处置而言,塑料降解缓慢,并不是影响填埋处理的主要因素,研究表明,其他的

材料如废纸、废木材、丢弃食物降解也很慢。可是，包含在塑料中的添加剂如颜料、稳定剂、增塑剂，可能还有有毒成分如铅、镉，都可以浸出，像塑料的降解物那样进入周围环境。在城市固体废弃物中发现的镉，来自塑料的约占 30%，固体废物中的铅约有 2% 来源于塑料。城市固体废物填埋物产生的浸出物中，测定塑料添加剂占多大份额的数据还很有限。焚烧炉灰分中所含的金属也可能来自塑料的重金属添加剂。

化学品安全数据卡导读

本书中每一种化学品数据卡都按统一格式列出多达 50 项资料条目, 包括化学品的卡号、名称、别名、CAS 号、ERG(1996 北美应急指南)4 位 ID 码、ERG 指南编号、ERG 指南分类、分子式、RTECS 号、化学品特性、安全卫生信息(包括 IDLH、嗅阈、OSHA 空气污染物列表), 有关 OSHA 特别管制物质和高危害化学品处理过程安全管理[包括临界值、接触限值(ACGIH、NIOSH 和 OSHA 提出的限值)], 最低限度的呼吸器推荐(包括最大使用浓度(MUC)、应急使用和逃生)、反应活性、火险信息(包括 NFPA704 危险等级分类、闪点、空气中的燃烧极限、自燃温度)、急救和环境信息。

环境信息条目包含许多法规中列举的化合物的有关内容, 诸如防止空气污染法(CAA)、防止水污染法(CWA)、资源保护与回收法(RCRA)、安全饮用水法(SDWA)、综合环境响应、赔偿与责任法(CERCLA, 通常简称追加拨款, 英文 Superfund)、应急计划及公众知情权法(EPCRA, 又称 SARA 第 3 篇)、DOT 危险货物运输法中提及的海洋污染物、65 号加州建议(致癌性和生殖毒性)。许多污染法规在本书的引用条目中以缩写词表示, 例如联邦法规第 40 篇, 261 条, 32 副条以 40CFR261.32 表示。

下面是化学品数据卡中各条目及专用名词的解释。为节省篇幅, 如果在文献或政府文件中找不到该条目的资料, 就用“N/A”表示, 或在该化学品中不列出这一条目。

1 卡号及名称

卡号: 每种有害化学品的第一行是卡的字母数字混编的编号, 一卡一号, 记作 B: $\times \times \times$ 、C: $\times \times \times$ 等。字母标明卡的字母标识, 号码不连续是为了将来编纂时可以添加新的卡号。在本书后面看到的 CAS、别名、商品名, 是卡号的关键词索引。

名称: 按化学品惯用名称的字母顺序排列。

别名: 列出学名、别名、商品名、外来名、通用名以及在行业中常会遇到的俗名。许多卡的别名栏也许含有代码或辨识号码: 欧共体(EEC), 欧洲库存现货(EINECS), 国立癌症研究所(NCI), 等等。当读者想查阅关于某一有害物质更多的信息时, 这些代码和辨识号将可能有所帮助。

2 标识

CAS 登记号: 是在美国化学学会下属的化学文摘社(CAS)登记注册时指定给每种化学品的独一无二的标识号。混合物一般没有 CAS 号。这个号可在分子结构基础上去鉴别化学品。CAS 号的格式为 $\times \times \times - \times \times - \times$, 通常在物质安全技术说明书(MSDS)或容器上找到它。CAS 号能够与正确的化学名相联系, 并能迅速从别的数据库查找相关资料。为了避免与读音相近的名称相混淆, CAS 号总是和物质名连在一起。

ERG ID 号: 也叫做 DOT ID 号。这是 4 位数的危险品标识号, 格式是 UN $\times \times \times \times$ 或 NA $\times \times \times \times$ 。这一 ID 号必须记载在发货单上、外包装上和专用容器上, 如货轮、汽车和铁路

运输车上。有 UN 字头的标识号也称联合国号, 授权用于危险货物的国际运输, NA 字头用于加拿大和墨西哥和美国之间的运输, 而不能用于国际运输。本栏的数据引自 1996 北美应急响应指南(NAERG 96)。指南编号后头的字母“P”表示该物质在某种条件下有发生危险聚合的可能性。

ERG 指南号: 它是由美国运输部、加拿大运输部、墨西哥交通运输部联合开发的“1996 北美应急响应指南”所用的三位数编码。首先到达的专业人员凭借这一编号的指引开展急救工作, 使紧急状态稳定下来。对特殊的物质, ERG 指南号不止一个, 某种物质可以一种以上的物理状态被运输时, 就给予双编号标志。

ERG 指南类别: 这一栏扼要描述与该物质相关的危害。如果一种物质可以一种以上的物理状态运输, 就予以双标志。

分子式: 遵循 Hill 规则, 分子式按碳原子(如果有的话)数、氢原子(如果有的话)数, 然后是各元素的字顺排列。

RTECS 号: NIOSH 化学物质毒性效应档案号码, 格式为 AB××××××, 可从中获取具体物质的更多的毒理学信息。

化学品特性: 本栏给出该物质的一般性状和潜在的危险性, 包括物态(固、液、气)、颜色、可燃或易燃性、嗅味、在水中的溶解度或混溶性, 以及其他特殊性质。颜色是指纯品的颜色, 有的化学品当溶解于水或变成气体时颜色有改变。嗅味是指纯品的嗅味, 当找不到适当的词语描述时, 就用“特有的嗅味”一词表达。特殊的性质如自燃温度、嗅阈、IDLH 和闪点可在该化学品的相关条目中找到。

3 安全卫生信息

IARC 致癌风险: 本栏列出国际癌症研究机构对化学品致癌性分组(分级)。

IDLH 值: 立即危及生命和健康的浓度, 是指任何一种有毒的、腐蚀性或窒息性物质, 在 30min 内构成对生命的威胁, 或能够导致不可逆的或迟发的有害健康的效应, 或能够干扰人们从危险环境中逃生能力的这样一种空气中浓度。值得提醒的是: 30min 是安全极限, 并不意味着不管什么人都可以在这样的工作环境中做任何不必要的停留。实际上, 应该尽一切努力立即脱离 IDLH 环境。浓度以 ppm^① 或 mg/m³ 表示。

嗅阈: 这是指能够被绝大多数人的嗅觉感知的最低空气浓度, 有时列出浓度范围。不能依靠这一指标去防止超量接触, 因为人的嗅敏度变异范围很宽, 某些化学品在中毒浓度下也不能被嗅到, 或可被别种气味掩盖, 还因为某些化学品能够迅速使嗅觉减退。

OSHA 表 Z: 空气污染物(联邦法规 29 篇 1910.1000 款), 如果该化学物质被列在 OSHA 的三类空气污染物表中, 那么就在本栏中标明。OSHA 特别管制物质(联邦法规 29 篇 1910.1010~1048 款): 如果该化学物质被列在 OSHA 的这一条款中, 那么就在本栏中标明。

OSHA 高危害化学品处理过程安全管理(联邦法规 29 篇 1910.119 条, 附则 A): 如果该化学物质被列为高危害化学品、有毒或反应活性物质, 就在本栏中标明, 同时列出以磅为单位的临界值(TQ)。

接触限值: 本栏很有价值, 它包括 OSHA 的强制性法规——空气中有害物质容许接触限

① 1ppm = 10⁻⁶, 以下同。

值(PEL), NIOSH 或 ACGIH 推荐的空气中有毒物质接触限值。如果该化学品属于对健康有特殊危害的物质, 还列出特别警告。

TLV 还没有被提升为法定标准, 因为 ACGIH 不主张将它们作这样的使用。TLV 是每天工作 8h, 每周工作 40h 的时间加权平均(TWA)浓度, 几乎所有工人都可以反复接触这样的浓度, 日复一日而不会损及健康。上限值(TLV - C)是工作中任何时候都不得超过的浓度。除了那些短期接触可以即刻引起刺激的物质, 如果瞬时监测不易办到, 那么 TLV - C 可按整个 15min 期间的取样来推算。由于有的人暴露在低于接触限值的浓度之后也发生疾病, 这个值不能用来精确界定什么是“安全”浓度或什么是“危险”浓度。

ACGIH 阈限值(TLV)是经美国政府工业卫生专家会议(ACGIH)允许转载的, 引自名叫《化学物质、物理因素及生物接触指数阈限值》的小册子。该小册子每年修订一次。当化学品是一种混合物时, 没有提供阈限值, 只要知道混合物每种组分的 TLV 值以及质量百分比, 就以推算混合物的 TLV。与 ACGIH 小册子相应的《阈限值与生物接触指数文档第 6 版》中, 有对于 TLV 的说明和补充。

OSHA 容许接触限值可以在 OSHA 一般工业空气污染标准(联邦法规 29 篇 1910.1000 条)的 Z-1、Z-2、Z-3 表中找到, 它于 1993 年 7 月 1 日生效, 现在由 OSHA 强制性执行。除非另有注明, PEL 是时间加权平均(TWA)浓度, 是每周 40h, 每班 8h 中不得超过的浓度。OSHA 的上限值浓度在工作日的任何时间都不得超过, 如果瞬时监测不易办到, 就必须以 15min 的 TWA 暴露来确定上限值。另外, 表 Z-2 中有若干物质的 PEL 上限值, 是在某个特定时间的最大峰值(即在任一 2h 中的 5min 的最大峰值), 除此之外, 概不得超过。

NIOSH 推荐的接触限值(REL)是 40h 工作周内, 工作日可达 10h 的时间加权平均(TWA)浓度。上限 REL 则任何时间都不应超过。接触限值通常以百万分之几(ppm)表示, 它是在 25℃、1 个大气压条件下每 100 万分污染空气中蒸气(气体)所占的分数(体积比)。对于形成细小雾滴或粉尘的化学品, 其浓度则以 mg/m^3 表示。

短期接触限值(STEL)(15min TWA): 本条目包括引自 ACGIH, NIOSH 和 OSHA 的短时接触限值。蒸气(气体)以 25℃、1 个大气压条件下的 ppm 计。能形成雾或细小尘埃的化学品, 以 mg/m^3 计。除非另有说明, 短时接触限值是某个 15min 接触的 TWA 浓度, 工作日内的任何时候都不应超过。

4 呼吸器的选择推荐

本栏目能立即查找到 NIOSH 和(或)OSHA 认可的呼吸器及相关的最大使用浓度(MUC), MUC 以 ppm 或 mg/m^3 表示, 或以使用条件表示, 如: 急救, 准备进入未知浓度区或在 IDLH 场合, 或是要从突然发生呼吸危害处逃生等条件。对于每一 MUC, 本栏所列的只是达到最低要求保护系数和其他使用限制。有更多的呼吸防护器可供使用, 所有被推荐的、给出级别的呼吸器, 都可以用在浓度等于或低于表列的 MUC 那个级别的呼吸防护。

企业必须实施完善的呼吸防护计划和满足联邦法规 29 篇 1910.134 条的要求。呼吸防护计划起码应包括常规培训、配戴气密性试验、定期环境监测、维护、监督、清洁和保存。在推荐的给定级别呼吸器中, 根据特定的状况选择特定的呼吸器, 这种选择应由具备经验的人员承担。自携式呼吸器必须每月监督检查。

特别提示: 空气净化呼吸器不能保护使用者对付缺氧环境, 而且不可用于 IDLH 场合。

推荐给消防用的呼吸器只有全面罩、正压式的自携式呼吸器。

在 OSHA 或 NIOSH 未曾推荐专用呼吸器的这一栏, 含有 NIOSH 推荐的最低限度呼吸器, 可用在高于 NIOSH REL 的任何浓度, 或在缺少 REL 时, 就用于任何可探知的浓度: SCBAF: PD, PP(任何自携式呼吸器, 它是全面罩式在正压条件下使用, 或另类的正压式); SAF: PD, PP: ASCBA(任何供气式呼吸器, 它是全面罩式在正压条件下使用, 或是与辅助器联合的其他种正压式呼吸器。在正压条件下使用的自携式呼吸器或另类正压式呼吸器)。

逃生: GMFOV(任何可净化空气的全面罩式呼吸器(气盔), 这是一种在前面或背面装着有机蒸气滤毒罐的颌伸式呼吸器); 或 SCBAE(任何适用于逃生类型的自携式呼吸器)。

注: (1)空气净化呼吸器不能保护使用者对付缺氧环境, 而且不能用于 IDLH 场合; (2)含有炭吸附剂的呼吸器不得用于涉及氧化剂的场合。

5 化学活性

本部分描述了一种物质与其他物质(包括金属、木材、塑料、水泥及玻璃之类的建筑材料)之间的带来危险的严重的化学禁忌或反应。危险的种类包括严重的腐蚀、可燃气体的生成等。给出的表格决不是非常完整或者涵盖了所有的物质。在有些情况下, 极少量的物质能起到催化剂的作用而引起聚合、分解、缩合之类的剧烈反应。这些物质已明确的催化剂被列入表中。

一些情况下, 能够预计到某类化学物质与另一类物质混合时, 将引起激烈的、危险的化学反应。反应会生成有毒气体、放出热量、造成物料溢出或容器破裂、引起火灾爆炸。

6 消防信息

美国消防协会(NFPA)危险等级分类: NFPA704 危险等级分类——NFPA704—1990 物质火灾危险的辨识被允许转载。这个转载的资料不完整, 而且不是美国消防协会的正式文件, 只是用作参考的一套标准。表 1 是危险等级的定义。一些物质在 ANSI/NFPA49 或 325 没有被分类。在这种情况下, 危险等级由国家火灾管理局的联邦应急事故管理中心(the Federal Emergency Management Agency, United States Fire Administration)根据 ANSI/NFPA 的定义和物质(或结构类似的物质)的数据加以确定。NFPA - 704 没有确定危险等级的物质在 FEMA 危险分类表中列出。

表 1 美国消防协会(NFPA)危险等级分类

分 类	定 义
	健康危害(蓝色框图)
4	短暂暴露可致人死亡或严重的残留伤害的物质(即使立即给予医疗处置), 包括那些没有专门防护器具时特别危险的物质
3	短期暴露可致人严重的暂时的或残留伤害的物质(即使立即给予医疗处置), 包括那些要求全身避免接触的物质
2	高浓度或连续但不长期暴露, 可致人暂时失能或可能有残留伤害的物质, 包括要求使用单独供给空气式呼吸器的物质
1	暴露后能引起刺激, 但仅有轻微的残留伤害的物质, 包括要求使用经过批准的空气净化呼吸器
0	着火状态下暴露时, 其危险不超过一般的可燃物质

续表

分 类	定 义
燃烧性(红色框图)	
4	包括易燃气体、自燃性液体及 IA 类别的易燃液体。在大气压力下和正常环境温度下能快速或完全气化, 或者在空气中迅速扩散并易于燃烧的物质
3	IB、IC 类别的易燃液体或者在常温下易于点燃的物质
2	点燃之前必须适当加热的物质以及 II、III A 类别的可燃液体、固体、能快速释放出可燃蒸气的半固体
1	点燃之前必须预热的物质, 像 III B 类别的可燃液体、固体、半固体, 其闪点大于 200°F (93.4℃) 以及大多数普通可燃物质
0	不燃物
化学活性(黄色框图)	
4	在常温下, 自身易于引发爆燃、爆炸分解或爆炸反应的物质
3	本身能引发爆燃或爆炸反应, 但需要强引发源或在密闭状态下加热的物质。这类物质包括增加温度和压力时对热或机械冲击敏感的物质以及与水发生剧烈反应的物质
2	通常条件下不稳定, 很容易发生强烈化学变化但不爆燃的物质, 包括在常温常压下伴随化学变化快速释放能量的物质。还包括那些与水激烈反应的物质以及能在水中形成潜在爆炸性混合物的物质
1	通常稳定, 但在加温加压条件下就变成不稳定的物质以及与水反应释放出能量但不激烈的物质
0	甚至在燃烧条件下仍能保持稳定的物质以及不与水反应的物质
其他(白色框图)	
水	遇水激烈反应, 能引起危险后果的物质, 与化学活性分类 2 相似
氧	氧化性物质, 任何易于生成氧气或其他氧化性气体的固体或液体, 易于与氧化性可燃物发生快速氧化反应的物质

闪点: 挥发性物质的蒸气在空气中遇到火焰能够燃烧的最低温度定义为闪点。根据实验方法的不同, 可以分为塔格(Tag)闭杯闪点(c.c)(ASTM D56)和克利夫兰(Cleveland)开杯闪点(o.c)(ASTM D93)。闪点和下面介绍的“空气中燃烧极限”、“自燃温度”将作为化学物质相对燃烧性评价的依据。通常, 开杯闪点温度值比闭杯闪点温度值高 10°F ~ 15°F (- 12℃ ~ - 9℃)。

空气中燃烧极限: 按在空气中的百分浓度(以体积计)分为爆炸下限(LEL)和爆炸上限(UEL)(室温, 除非另有说明)。它和闪点、自燃温度将作为评价化学物质相对燃烧性的依据。

爆炸下限(LEL): 遇到火源时, 气体或蒸气将发生燃烧或爆炸的最低百分浓度(在空气中, 以体积计)。浓度低于爆炸下限的混合物更趋近于引起燃烧。

爆炸上限(UEL): 遇到火源时, 气体或蒸气将发生燃烧或爆炸的最高百分浓度(在空气中, 以体积计)。浓度超过爆炸上限的混合物极易引起燃烧。

自燃温度: 在没有火星或火焰存在的条件下, 物质着火的最低温度。自燃温度是一个近似值, 它随条件、气体(蒸气)浓度、是否有催化剂及其他因素的变化而有明显变化。

急救: 急救是指暴露于蒸气(气体)、液体或固体, 包括吸入和食入, 以及眼睛、皮肤接触毒物时的救治。“不要催吐”的指令适用于一旦呕吐毒物就有被吸到肺内的危险化学物质。“寻求医疗关注”、“请医生”的建议只适用于有胜任的医疗人员能正确处置毒物伤害的场合。