

工业企业防毒技术



前 言

工业防毒技术是安全工程的一个重要方面。安全工程不仅包括防火、防爆，而且还包括防止工伤、防止工业毒物中毒、防止职业病、防止破坏性事故等。

工业毒物对人体的危害是人为的危害，而且是与工业生产有联系的人为危害。一般地说，几乎所有的人为危害，都是因为缺乏采取技术、教育、管理三方面措施而造成的。《工业防毒技术》就是从这三方面着手编写的。

本书阐述了为防止工业毒物危害所必需的基础理论、方法和有关设计计算，特别着重阐述有害物质净化回收的科学技术理论。力求理论联系实际，有助于加强工矿企业的劳动保护工作。

工业毒物及其涉及行业范围甚广，由于编者水平有限，时间仓促，书中错误和不妥之处在所难免，敬请同行专家和广大读者不吝指正。

编 者

1988年1月

目 录

第一章 工业毒物及其对人体的危害·····	(1)
一、工业毒物及其存在·····	(1)
二、工业毒物的分类·····	(1)
三、工业毒物进入人体的途径·····	(3)
四、工业毒物在人体内的代谢·····	(6)
五、影响毒性因素·····	(8)
六、毒性指标与分级·····	(12)
七、职业中毒的临床表现·····	(14)
八、常见的工业毒物·····	(18)
第二章 防毒的管理教育和法规·····	(28)
一、管理和教育·····	(28)
二、工业卫生法规·····	(30)
三、消除二次尘毒源·····	(44)
第三章 防毒的一般技术措施·····	(47)
一、以无毒低毒的物料代替有毒高毒的物料·····	(47)
二、改革工艺·····	(49)
三、生产设备的管道化、密闭化及操作的机械化·····	(54)
四、隔离操作和自动控制·····	(57)
第四章 个人防护措施·····	(59)
一、皮肤防护·····	(59)
二、呼吸防护·····	(59)

第五章 通风排毒	(73)
一、局部送风	(73)
二、全面通风换气	(73)
三、局部排风	(75)
第六章 有害烟雾的净化	(94)
一、有害烟雾净化的适用范围	(96)
二、气溶胶的特性	(98)
三、过滤净化	(104)
四、湿式洗涤——文氏管洗涤器	(115)
五、静电吸尘器	(131)
六、净化装置的选择	(143)
第七章 有害蒸气的冷凝回收净化	(147)
一、冷凝净化原理	(147)
二、冷凝净化的分类	(151)
三、直接接触冷却冷凝器	(155)
四、表面冷却冷凝器的热计算	(156)
第八章 有害气体的液体吸收法	(165)
一、吸收过程的相平衡关系	(166)
二、吸收速率方程	(172)
三、吸收操作线和吸收剂用量	(177)
四、化学吸收	(180)
五、吸收设备主要尺寸计算	(187)
第九章 有害气体的固体吸附法	(214)
一、吸收类型、效应和吸附操作	(214)
二、吸附平衡和吸附等温式	(219)
三、用于气体净化的吸附剂和吸附流程	(223)
四、固定床吸附过程的计算	(234)

五、移动床吸附分离的计算.....	(248)
第十章 有害气体的燃烧净化.....	(252)
一、热力燃烧法.....	(257)
二、催化燃烧法.....	(276)
三、热量回收.....	(295)
第十一章 工业除臭技术.....	(301)
一、臭味及其控制方法.....	(301)
二、湿式洗气系统.....	(302)
三、热力燃烧除臭.....	(306)
四、吸附法除臭.....	(307)
五、臭味消解剂.....	(307)
参考文献.....	(309)

第一章 工业毒物及其对人体的危害

一、工业毒物及其存在

在工农业生产中使用或产生的有毒物质，称为生产性毒物。由于生产性毒物引起的中毒称为职业中毒。

在工业生产过程中使用或产生的、进入人体后能引起有害作用的物质，称为工业毒物。

工业毒物来源于多方面，在生产过程中从生产的原材料到产品；从中间产品到副产品；从使用物质中的夹杂物到废水、废气、废渣；以及做为辅助材料的催化剂、载热体、增塑剂等，所以工业毒物的存在是相当广泛的。

应该指出，一般所谓毒物主要是指少量进入人体而能引起中毒的物质。同时也应该指出，毒物的含义是相对的，物质只有在特殊条件下作用于人体才具有毒性。另一方面，任何物质只要具备了一定的条件，就可能出现毒害作用。如医治疾病的药物，服用超过剂量时，可使机体中毒；而一些剧毒物质在使用微量时，亦可用于治疗疾病。

二、工业毒物的分类

目前，工业毒物的分类有几种。如按毒物的化学类属可分为有机毒物 and 无机毒物；如按毒作用性质可分为窒息性、刺激性、麻醉性、全身性等毒物；常见的是按毒物的物理形态分类

和常用的综合分类两种。

(一) 按物理形态分类

工业毒物的物理形态不外气体、液体、固体，一般常以气体、蒸气、烟尘、雾等形态污染生产环境。

(1) 气体：是指在常温、常压下呈气态的物质，如氯气、一氧化碳、二氧化硫、光气等。

(2) 蒸气：固体升华、液体蒸发或挥发时形成的蒸气。如固体萘、樟脑可在常温下升华；而碘、汞、硫等在加热时会升华。凡沸点低、蒸气压大的液体物质都易形成蒸气，如苯、二氯乙烷、乙醚等。此外，如果对液体毒物加热、喷雾、搅拌、通风，以及超声处理时，也易促使蒸发或挥发。

(3) 烟：烟是指空气中飘浮的固体微粒，其粒径一般在 $1\mu\text{m}$ 以下。金属熔融时产生的蒸气在空气中迅速冷凝及氧化形成的烟；有机物加热或不完全燃烧时产生的烟，如塑料热加工及橡胶密炼时产生的烟以及农药熏蒸剂燃烧时产生的烟气。

(4) 粉尘：固体物质经机械加工或其它方法形成的，能较长时间在空气中飘浮的固体微粒。其粒径多为 $10\sim 1\mu\text{m}$ 。如焦炭尘、石灰尘、各种矿石尘等。

(5) 雾：悬浮在空气中的液体微滴称为雾。如电镀铬时产生的铬酸雾；喷洒农药或喷漆时形成的药雾或漆雾；其它如盐酸雾、硫酸雾等。

通常，人们把固体、液体微粒分散扬在空气这个分散介质中所形成的非均相分散系统叫做气溶胶。即飘浮在空气中的烟、尘、雾形成了气溶胶，而气体、蒸气仍为气态物质。

(二) 常用的综合性分类

综合其存在形态、作用特点和化学结构等多种因素，分类如下：

(1) 金属、类金属毒物：主要有汞、铅、砷、铍、镉、铬、镱、镍等。

(2) 刺激性或窒息性气体：主要有氯气、二氧化硫、光气、氟化氢、氰化氢、一氧化碳、硫化氢等。

(3) 有机溶剂：苯、二氯乙烷、四氯化碳、汽油、二硫化碳（为无机溶剂）。

(4) 苯的硝基、氨基化合物：三硝基甲苯、硝基苯、联苯胺、苯胺等。

(5) 高分子化合物生产中的毒物：塑料、合成纤维和合成橡胶都是人工合成的高分子化合物。生产过程中使用或产生的毒物极多，如氯乙烯、丙烯腈、氯丁二烯等。

(6) 农药：农药生产从原料到成品多为剧毒或毒性大的物质。如苯、氯、硝基苯、硫化氢、乐果、六六六、敌百虫等。农药中尤以有机氯、有机磷用量最多。

三、工业毒物进入人体的途径

工业毒物进入人体有呼吸道、皮肤、消化道三个途径。但在生产条件下工业毒物主要是由前两种途径进入人体，经消化道进入者较少。

(一) 经呼吸道进入人体

工业毒物经呼吸道进入人体是最主要、最常见、最危险的途径。

人体的整个呼吸道都具有相当大的吸收毒物的能力，主要吸收部位是支气管和肺泡，尤以肺泡吸收能力最大，肺泡的总面积达 $55 \sim 120 \text{ m}^2$ ，肺泡又只有 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 薄的壁，表面为含碳酸的液体所湿润，肺泡壁又有丰富的微血管，所以肺泡对毒物的吸收极其迅速。

如前所述,工业毒物在生产过程中是以气体、蒸气、烟、尘、雾等不同形态存在于生产环境中的,气体、蒸气为分子状态,可直接被人体吸入肺泡;烟、尘、雾的粒径小于 $5\mu\text{m}$,特别是小于 $3\mu\text{m}$ 时,亦可直接被吸入肺泡。大于 $10\mu\text{m}$ 的粒子,则绝大部分被鼻腔和上呼吸道所阻留。对于水溶性较大的气体、蒸气,如二氧化硫、氯在通过呼吸道时,易被上呼吸道粘液所溶解而不易达到肺泡,但浓度高或呼吸深度大时,仍可有一部分到达肺泡。所以毒物能否进入肺泡并被其吸收,取决于毒物的粒度及水溶性。至于呼吸道吸收毒物的速度除上述的粒度与水溶性外,还与毒物在空气中的浓度、肺通气量、接触时间等因素有关。

经呼吸道吸收的毒物,可直接进入血液循环而分布于全身,故可在未经肝脏解毒之前就产生毒作用,所以有更大危险性。

(二) 经皮肤进入人体

在生产劳动中,经皮肤吸收中毒者也较为常见。如喷洒农药时,皮肤易为药雾所污染,所以农药中毒多为经皮肤吸收所致。

毒物经皮肤吸收的途径有三:(1)通过表皮屏障;(2)通过毛囊及皮脂腺;(3)极少数可通过汗腺导管。

由于人体表皮角质层下的表皮细胞的胞膜富有磷脂,能阻碍水溶性物质的侵入,是皮肤的屏障作用,所以水溶性物质是不能透过无损伤的皮肤的。脂溶性物质虽能透过此屏障,但也要求其具有一定的水溶性,否则不易被血液吸收。此类毒物如有机磷化合物、有机铅化合物、苯的氨基和硝基化合物,以及苯及其同系物、醇类、卤化烃类等化合物。

毒物经毛囊透过皮脂腺而被直接吸收的毒物有汞及其盐

类、砷的氢化物及砷盐等。

有些气态工业毒物可同时经表皮及毛囊两条途径进入人体，如氰化氢、硫化氢等。

当皮肤损伤或患病时，其屏障作用被破坏，此时，不能经皮肤吸收的毒物也可被吸收。具有腐蚀性的物质，如强酸、强碱、强酚、黄磷等物质就是这样通过腐蚀作用而经皮肤进入人体的。

毒物经皮肤侵入人体后，也不经肝脏的解毒作用，而直接进入血液循环分布全身。

毒物经皮肤吸收的数量和速度，除了与它的脂溶性、水溶性、浓度等因素有关外，还与环境中的气温、湿度、接触面积等因素有关。高温、高湿、皮肤原有损伤等情况均可促进皮肤吸收。

（三）经消化道进入人体

工业生产中，毒物单纯从消化道吸收而引起的职业中毒事例极为少见。

由呼吸道侵入的毒物有的是粘附在鼻咽部分或混于口、鼻咽的分泌物，可借吞咽动作进入消化道。另外是由于不遵守卫生制度，在有毒物质的车间内饮食、吸烟或用被污染了的手取食造成毒物侵入消化道。

进入消化道的毒物主要的吸收部位是小肠，在胃中吸收量很少。毒物在消化道的吸收程度主要取决于毒物在胃液中的溶解度。应该注意，有些毒物的水溶性差，但在酸性胃液中，溶解度增大了。某些脂溶性毒物和某些盐类，特别是氰化物可经口腔粘膜直接吸收。

经消化道吸收的毒物可经肝脏解毒后，分布到全身。

四、工业毒物在人体内的代谢

毒物进入人体后，在一定限度内不致引起中毒。这是人体通过神经体液的调节将毒物的毒性减弱，或将其蓄于体内或将其从体内排出，以维持人体与外界环境的平衡。

（一）分布

毒物被吸收后，由于毒物本身的理化特性及体内组织生化、生理特点，可使毒物相对集中于某些组织或器官中，即表现出毒物对这些组织及器官的“亲合力”或“选择性”。

金属或类金属毒物，如铅、汞、砷等，主要分布在骨骼、肝脏、肾脏、肠、肺、肌肉等部位。

有机溶剂类毒物，易分布于脂肪和神经组织中，如苯、二硫化碳等，多分布于骨髓、脑髓和富于脂肪的组织中。

（二）转化

毒物被吸收后，在体内产生一系列的化学变化，这是毒物在体内的代谢，也称生物转化。生物转化的过程有以下四种。

（1）氧化：如乙醇氧化成二氧化碳和水；

（2）还原：如醛类还原为醇类，再逐渐氧化成二氧化碳；

（3）水解：如乙酸乙酯水解为乙醇和乙酸，再氧化成二氧化碳；

（4）合成：体内葡萄糖醛酸、硫酸、甘氨酸等能与毒物或其代谢产物结合。

以上四种代谢方式中，以氧化反应为最多。

大多数毒物经化学变化后，其毒性减低，这就是解毒作用。但有少数毒物在转化过程的某一阶段其毒性反而增大，经体内进一步代谢后，再失去毒性。所以毒物在体内代谢的最终

结果仍是解毒作用。

机体的各部位组织在不同程度上都有转化作用，但主要的转化过程是在肝脏进行。必须提出的是，人的解毒能力是有限的，决不能因人体有解毒的功能而忽视对毒物的预防。

（三）排泄

进入体内的毒物，在转化前或转化后均可逐渐从呼吸道、肾脏及肠道等途径排出。

经呼吸道排出的主要是气体及易挥发性毒物。在体液中几乎不起变化的苯、汽油及水溶性小的三氯甲烷、乙醚，能很快地以原形经呼吸道排出。

经肠道和肾脏排出的主要有金属和类金属、卤化烃、芳香烃、生物碱等毒物。它们可以以原形或转化后的产物排出。水溶性毒物大部分经肾脏排出。经肠道排出的毒物较少，主要是重金属及少数生物碱等。

毒物也可通过其它途径排出。如经皮肤吸收的砷化物，苯的硝基、氨基化合物，卤代烃等毒物，可有少量从皮脂腺及汗腺排出，引起皮炎。铅、汞、砷可随乳汁和月经血排出体外，亦可在孕妇体内随血液循环，经子宫、胎盘进入胎儿血液循环，引起流产或早产。汞可随唾液排出引起口腔炎。

（四）蓄积

即使停止接触毒物，在毒物分布较集中的器官和组织中，仍然有该毒物存在，如继续接触，则该毒物的量逐渐增加，这就是毒物的蓄积作用。蓄积的地点称为贮存库。毒物可以以原形或代谢物形式存在于贮存库中。如四氯化碳和苯的硝基、氨基化合物对贮存库——肝脏产生损害；而铅、汞、镉等重金属，则对贮存库——骨骼无明显毒作用。无论对贮存库有无毒作用，毒物均能缓慢地从贮存库中释出至血液循环，而对全身

或其它脏器发生慢性作用。当患病、饮酒、过劳或外伤时，毒物可突然大量进入血液循环，从而引起慢性中毒的急性发作。

毒物在某些组织或器官中蓄积超过一定量时，会表现出慢性中毒的症状，所以毒物在体内的蓄积，是发生慢性中毒的重要条件。

五、影响毒性因素

如前所述，毒物具有相对性，一般不能简单地谈毒物对人体毒性的 大小，影响毒物毒性的因素是多方面的。事实上，除了毒物进入人体的途径、毒物的剂量、毒物在体内的代谢对毒性有影响外，毒物的理化特性、生产环境、毒物的联合作用等因素亦有很大影响。

（一）毒物的理化特性

1. 化学结构

毒物的化学结构决定它在人体内如何参与生物转化过程，即决定了毒作用的性质及毒性的大小。由于毒物的化学结构与其毒性间的关系甚为复杂，目前仅找出如下一些有限的与极为相对的规律，还有待进一步深入探讨。

（1）苯环中的氢被甲基所取代，成为甲苯或二甲苯，则抑制造血机能的作用变得不明显，即甲苯、二甲苯的毒性比苯低。苯环中的氢被羧基（ $-\text{COOH}$ ）取代时，其毒性也明显减弱。但是，当苯环中的氢被硝基或氨基取代，或为硝基苯、氨基苯类，则毒性变得比苯大。

（2）烷烃类具有麻醉作用。当其中的氢被羟基取代成为醇类时，其麻醉作用增加，并可损害肝脏。如乙醇毒性大于乙烷。被硫、氧基团取代时麻醉作用增大。如丙酮麻醉作用比丙烷大；甲烷中的氢被硫取代成二硫化碳，则具有更复杂的毒作

用。烷烃中的氢被卤族元素取代，则毒性增大，而且取代愈多，毒性愈大。如四氯化碳 (CCl_4) 毒性大于氯仿 (HCCl_3)，而氯仿毒性大于二氯甲烷 (CH_2Cl_2)，二氯甲烷毒性又大于一氯甲烷 (CH_3Cl)。

(3) 磷酸根在体内大量存在而有毒作用。但磷酸酯类或硫代磷酸酯类进入人体后则对人产生毒作用。

(4) 凡带氰根的化合物，只要能在体内释出游离的氰根，对人产生全身性毒作用。

(5) 不饱和键增多，其毒性增大。如乙炔 ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) 毒性大于乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)，乙烯毒性又大于乙烷 (CH_3-CH_3)。

(5) 同一类物质，其结构的改变亦可引起毒性的差异。如碳氢化合物，随着碳原子数的增多，其毒性增大（甲醇和甲醛除外）。如庚烷毒性大于己烷更大于戊烷。超过一定限度时（一般 7~9 个碳原子），毒性反而迅速下降。

在有机化合物同分异构物中，直链的毒性比支链的大，如庚烷毒性大于异庚烷。成环的毒性比不成环的毒性大，如环戊烷的毒性大于戊烷，环己烷的毒性大于己烷。

基团的位置也影响其毒性，一般认为对位基团的毒性大于邻位基团，而邻位基团的毒性又大于间位基团。

2. 理化性质

毒物的物理性质在一定程度上也影响毒物对人体的毒作用，主要有三方面。

(1) 溶解度：毒物的毒性大小与溶解度有极重要的关系。一般说来，溶解度愈大，则毒性愈大。这里不仅指毒物的水溶性、脂溶性，而且还指毒物在酸、碱、盐类的人体体液中的溶解度及在血液、淋巴液中的溶解度。

如三硫化二砷(As_2S_3)的溶解度只有三氧化二砷(As_2O_3 即砒霜)的三万分之一,所以后者毒性较前者大得多。又如苯、苯胺等极易溶于脂肪和类脂肪。黄丹(PbO)虽微溶于水,但易溶于血清。硫化铅(PbS)虽难溶于水,但在胃液中可溶解2.5%。

此外,随溶解度的不同,还表现出不同的定位作用。易溶于水的毒物主要表现在刺激上呼吸道,如二氧化硫、氯化氢、氨等。而在水中溶解慢的毒物主要刺激支气管及肺泡,对人体危害较为严重,如氮氧化物、光气、三氯化磷等。而易溶于脂肪的毒物,则主要损害类脂质的神经细胞。

(2) 分散度:毒物的颗粒越细,则分散度越大,表面活性也越高。同时也增加了毒物的吸入深度及溶解度。如有色冶炼行业中,金属熔融后产生的金属烟雾,都是分散度极大、表面活性很高的颗粒,吸入后可引起人体发烧,即称为“金属烟雾热”。

(3) 挥发度:毒物的挥发度越大,它在空气中形成的蒸气浓度越高,所以毒性也越大。凡是沸点低、蒸气压高的物质,挥发度就大。如甲苯的毒性之所以比苯小,就是因为它的挥发度比苯小。

(二) 职业危害因素的联合作用

生产环境中若同时存在多种职业危害因素时,就可能出现联合作用。联合作用通常表现为协同作用和拮抗作用。

一般以多种因素同时或相继作用于机体产生的效应与各因素单独效应的总和相比,确定联合作用的类型。两者相等为相加作用,前者明显大于后者为相乘作用,前者明显小于后者为拮抗作用。相加与相乘作用有时统称为协同作用。

1. 毒物的联合作用

凡数种毒物同时存在,发生联合作用的结果使毒性增大。如大部分刺激性气体同时存在,则多表现为相加作用;具有麻醉作用的毒物,也表现为相加作用。如一氧化碳与硫化氢同时存在,或一氧化碳与氮氧化物同时存在,均可出现相乘作用。生产环境中毒物间存在的拮抗作用是较少见的。

2. 毒物与其它职业危害因素的联合作用

工人劳动时可同时或相继接触多种危害因素是常见的。危害因素的联合作用可改变其单独作用时的强度,甚至性质。如高温、低温与毒物的联合作用;噪声、振动与毒物的联合作用。

高温可增加毒物的毒作用。因为高温可增加毒物的挥发,可增加人体血液循环,可增加排汗,使某些毒物易侵入人体。高湿亦可增加某些毒物的吸收。增高气压可增强毒物在体内的溶解。

劳动时间过长或劳动强度增大,使呼吸和血液循环加快,排汗也多,促进了人体吸收毒物的速度。

有资料表明,联合作用方式还决定于诸因素作用的顺序剂量、观察的指标和实验对象(如种属)。

(三) 个体因素

由于每个人的年龄、性别、健康状况、中枢神经系统、习惯性及致敏等情况不同,所以在同样的生产条件下,接触同样的毒物,有人发生中毒,而另一些人则不发生中毒,病情轻重亦各异,这是由于人体对毒物的耐受性不同所致。青少年由于各器官发育还不健全,易发生中毒。妇女在经期、孕期、哺乳期因内分泌和植物神经系统等功能的改变对毒物的敏感性会增高。

长期接触毒物后,有些人的耐受能力有所提高。这种提

高，有人称为“适应性”。

如毒物对某组织或器官有“选择性”或“亲合力”，而人体的这些器官已有缺陷时，则更易中毒。所以在就业健康体检时，应特别注意“就业禁忌症”。

六、毒性指标与分级

毒物的剂量与反应之间的关系，通常用“毒性”来表示。如前所述，工业毒物对人体有毒作用，但是如果进入人体的毒物剂量不足，则毒性再高也不致引起发生中毒。为了用一定数值表示毒性的程度，常用化学物质引起实验动物毒性反应所需的用量来表示。毒物引起毒性反应的用量，常用剂量与浓度表示。

剂量：某物质引起一定毒作用效应的量叫做剂量，其表示方法是每千克体重的毫克物质数（mg/kg）。

浓度：是表示气体、蒸气或以气溶胶状态存在、可经呼吸道进入人体的物质的量。其表示方法是单位体积空气中含有物质的量，用mg/m³或ppm表示。

ppm表示体积的百万分之一。如果以气温为25℃、气压为101325Pa为标准计算，则两种浓度的单位换算式为：

$$\text{ppm} = \text{mg/m}^3 \times \frac{24.45}{\text{该毒物的分子量}}$$

$$\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \cdot \frac{\text{该毒物的分子量}}{24.45}$$

常用的毒性指标是指在急性中毒实验中，对动物一次染毒

• 如气温以0℃为标准，则此数值为22.4；如以20℃为标准，则此数值为24.94。