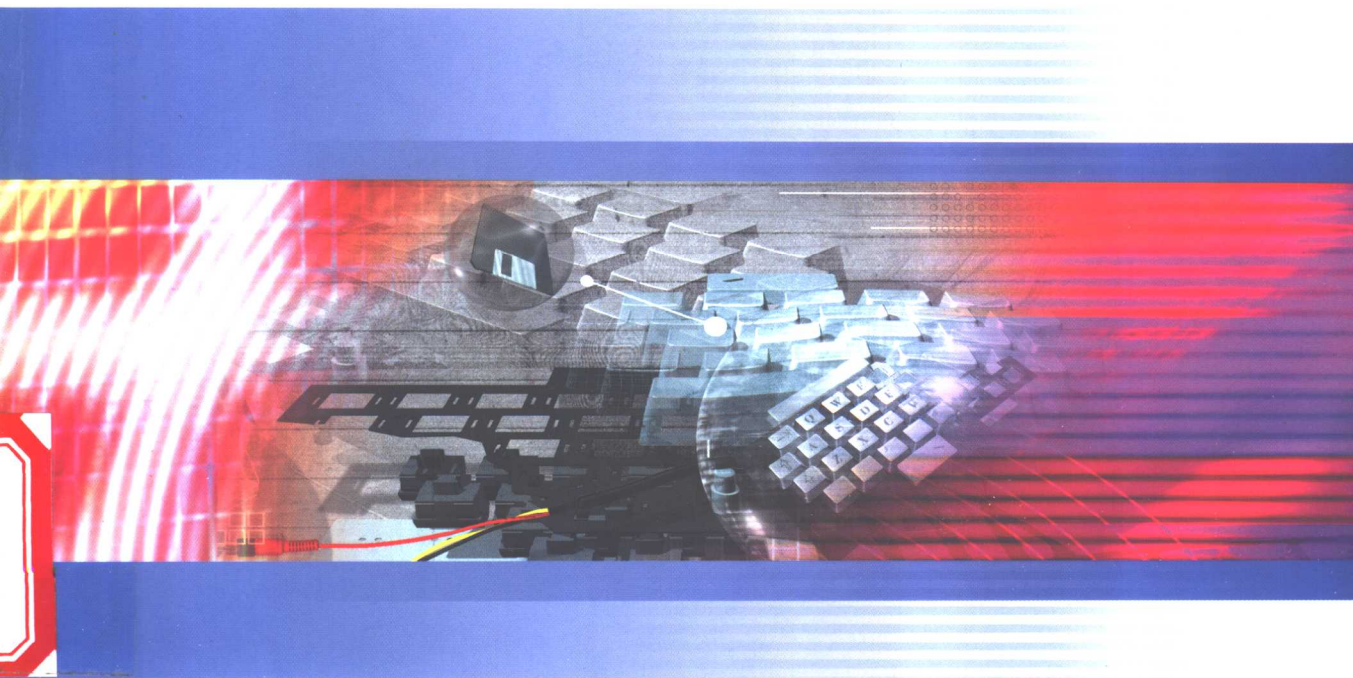


船载包装和散装固体 危险货物安全知识和操作

中华人民共和国海事局组织编写



人民交通出版社

海员特殊培训系列教材

船载包装和散装固体危险货物 安全知识和操作

中华人民共和国海事局组织编写

人民交通出版社

内 容 提 要

本书是中华人民共和国海事局指定的全国海员培训教材,全书共分为8章,其内容分别为:危险货物基本理化性质和危险特性,有关危险货物运输安全管理的规定,危险货物的安全适运,危险货物船舶的安全适载,散装固体危险货物安全运输,安全预防,应急措施和医疗急救,以及危险货物运输监督管理等。

本书可供海员培训机构的有关人员和广大海员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

船载包装和散装固体危险货物安全知识和操作/中华人民共和国海事局组织编写. —北京:人民交通出版社, 2003
ISBN 7-114-04605-7

I. 船... II. 中... III. 海上运输: 危险货物运输
—安全管理—技术培训—教材 IV. U695.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 013392 号

海员特殊培训系列教材

船载包装和散装固体危险货物安全知识和操作

Chuanzai Baozhuang he Sanzhuang Gutu Weixian

Huowu Anquan Zhishi he Caozuo

中华人民共和国海事局组织编写

正文设计:孙立宁 责任校对:张 莹 责任印制:张 恺

人民交通出版社出版发行

(100013 北京和平里东街10号 010 64216602)

各地新华书店经销

北京鑫正大印刷有限公司印刷

开本:787×1092 1/16 印张:12 插页:1 字数:289千

2003年5月 第1版

2003年5月 第1版 第1次印刷

印数:0001—2000册 定价:40.00元

ISBN 7-114-04605-7

《船载包装和散装固体危险货物安全 知识和操作》审定人员名单

郑和平 宋溱 陆卫东 隋旭东 陈鹭玲 王青春 李祎东

《船载包装和散装固体危险货物安全 知识和操作》编写人员名单

主 编：王玉宝

编写人员：李振清 王继宏 王宏生 严偕才 周连滨

钟浩池

前 言

为了履行经 1995 年修正案修正的《1978 年海员培训、发证和值班标准国际公约》(STCW78/95 公约),进一步做好船员培训、考试、评估和发证工作,提高船员培训的质量,满足有关培训机构和广大船员的要求,中华人民共和国海事局组织编写了全国统一的海员培训系列教材。

该套教材由三大部分组成:海员专业培训系列教材(从之一到之八);海员特殊培训系列教材(从之一到之九);船员适任证书考前培训系列教材(按科目划分)。该套教材由航海院校、培训机构和海事部门等有关单位具有丰富教学经验和实践经验的专家、学者,根据《STCW78/95 公约》、国际海事组织(IMO)示范培训教程和我国颁布的一系列船员考试大纲编写。该套教材的著作权和版权属中华人民共和国海事局,任何单位和个人未经授权,不得翻印。

全国海员培训系列教材是中华人民共和国海事局指定的培训教材,系海员和航海院校学生参加相应的专业培训、特殊培训和适任证书考前培训指定用教材。

《船载包装和散装固体危险货物安全知识和操作》(海员特殊培训系列教材之八和之九)由交通部危险货物运输咨询中心承担编写,王玉宝主编,参加编写人员有李振清、王继宏、王宏生、严偕才、周连滨、钟浩池。审定人员有郑和平、宋溱、陆卫东、隋旭东、陈鹭玲、王青春、李伟东。

由于编写过程中,恰值《国际海运危险货物规则》改版,因此教材编写过程较长。在编写过程中得到原广东省港监局和厦门海事局的大力支持和协作,在此表示衷心感谢。由于《国际海运危险货物规则》改版后时间较为仓促,书中难免有疏漏和不当之处,请广大读者批评指正。

中华人民共和国海事局

目 录

第一章 危险货物基本理化性质和危险特性	1
第一节 危险货物的基本理化性质	1
第二节 危险货物特性及其对运输安全的影响	4
思考题	12
第二章 有关危险货物运输安全管理的规定	14
第一节 危险货物运输安全管理的有关国际公约	14
第二节 有关危险货物运输的国际规则、指南和建议	17
第三节 我国有关海运危险货物安全管理的法规	22
思考题	27
第三章 危险货物的安全适运	28
第一节 危险货物分类和定义	28
第二节 正确运输名称、联合国编号、标志和标记	38
第三节 危险货物运输包装	42
第四节 可移动罐柜	56
第五节 集装箱装运危险货物	58
第六节 限量危险货物运输	61
第七节 危险货物运输单证	63
第八节 经批准的运输	66
思考题	70
第四章 危险货物船舶的安全适载	72
第一节 船舶技术条件	72
第二节 危险货物船上积载	76
第三节 危险货物的隔离	88
第四节 船舶安全适载单证	123
思考题	124
第五章 散装固体危险货物安全运输	125
第一节 散装固体危险货物的定义和分类	125
第二节 散装固体危险货物的特性及其对运输安全的影响	126
第三节 散装固体危险货物的安全适运要求	129
第四节 散装固体危险货物的装运要求	132
第五节 散装固体危险货物的积载与隔离	134

第六节 附录 A 和 C 物质的安全运输要求	137
思考题	139
第六章 安全预防	140
第一节 船载危险货物可能造成的危害	140
第二节 安全预防措施和检测仪器	141
第三节 进入缺氧、有毒或可燃蒸气舱室的预防措施	146
第四节 温度控制要求	148
思考题	150
第七章 应急措施和医疗急救	151
第一节 应急措施	151
第二节 危险货物事故医疗急救指南	156
第三节 事故报告	158
思考题	162
第八章 危险货物运输监督管理	163
第一节 危险货物申报	163
第二节 监督检查	166
第三节 违章处理	170
思考题	171
附件 我国海运危险货物单证	173
危险货物安全适运申报单	173
危险货物安全适运申报单	174
集装箱装运危险货物装箱证明书	175
包装危险货物技术说明书	176
散装液态化学品货物技术说明书	177
限量危险货物证明	178
放射性货物剂量检查证明	179
船舶载运危险货物申报单	180
船舶载运危险货物申报单	181

第一章 危险货物基本理化性质和危险特性

各种化学危险物品都具有不同的危险特性,有的易燃,有的有毒,有的能发生爆炸,有的能灼伤人体,还有的能相互作用发生危险性反应等。为什么这些物质各具不同的性质,会产生危险后果呢?这就是由物质本身所具有的物理和化学性质所决定的。

第一节 危险货物的基本理化性质

危险货物的理化性质是指其物理、化学方面的性质。化学危险品在运输过程中经常出现下述现象:如冰乙酸在冬季遇冷结成冰状固体,当气候暖和时又熔化成为液体;整袋装的精茶和樟脑经过较长时间运输后重量就会减轻;在炎热季节,汽油、酒精等低沸点液体物品,受温度影响,会产生膨胀,甚至发生包装容器破裂等。要了解这些物品为什么会发生这样的变化,首先应了解物质形态变化的原因和规律。这些变化即是物质的物理性质所决定的。

在同一条件下,各种物质自然存在的形态,有的是固体,如食盐;有的是液态,如水;有的是气态,如空气中的氧、二氧化碳等。这种形态上的区别,说明分子构成物质时并不是分子间的简单堆积,而是通过分子之间存在的相互作用力结合在一起的。不同物质的分子间作用力的大小不一样,它在很大程度上决定了物质的物理性质,如熔点、沸点等。

物质的这些形态并不是固定不变的,而是可以在一定条件下互相转化。各种物质都是由无数个分子组成,它们都不是静止的,而是在不停地运动着的,因此,分子之间就有或大或小的距离和作用力。随着分子运动速度加快,分子间距离加大,物质就成为可流动的液体状态,当分子运动速度很快,分子间的距离很大时,物质就成为扩散性的气体状态。

影响分子运动速度的因素有两个,即温度和压力。当温度升高或外界压力减小时,分子的运动就随之加快;当温度降低或外界压力加大时,分子的运动速度就随着减慢,所以当温度升高或压力减小时,会使物质从固体变成液体,以至变成气体;温度降低或压力加大时,物质又能从气体变为液体或固体,如液化气体。

在同一温度下,各种液体物质变为气体的蒸发速度是不同的。如乙醚、丙酮、乙醇等挥发很快,这类物质如包装不严,就会因蒸发而很快减少。吡啶等蒸发较慢,汞蒸发更慢。流体物质蒸发速度和它们的沸点有密切关系。一般来说,在同一温度下,沸点越低的物质蒸发速度越快。

物质由液体变为气体时,由于分子运动速度的急剧增加,它们的体积往往能成百倍、上千倍地增加,因而就产生了巨大的向外扩散的能力。如易燃、易挥发液体,在温度的影响下,若包装容器不严、破漏,就会不断地蒸发出气体,扩散到空气中,若遇明火极易引起燃烧或爆炸。

冰乙酸可以结成固体,还可以再变为液体和气体,精茶可以由固体直接变为气体。虽然形态发生了变化,它们的性质并没有发生变化,这种可以复原的变化,就叫物理变化。如果我们把茶点燃,它便会冒出黑烟而燃烧生成二氧化碳、水和碳,这种不能复原的变化,就叫化学变化。各种物质由于组成和结构的不同,它们的化学性质也不一样。

化学危险物品在运输过程中经常发生的化学变化主要包括氧化、燃烧、爆炸、腐蚀、中毒等

几个方面,物质发生化学变化以后,在性质上就发生了根本的变化。如黄磷和空气接触就能与空气中的氧化合,生成五氧化二磷,同时放出大量的热并引起燃烧,燃烧实际上就是强烈的氧化反应。

总之,各种物质都有不同的物理和化学特性,当受到日晒、摩擦、撞击,或接触明火,或在运输中温度不适宜,或与性质相抵触的物质混合积载时,都容易引起各种物理或化学变化,使承运的危险货物发生潮解、风化、氧化、发热、溶化、熔化、沉淀、聚合、挥发、燃烧、爆炸等。

因此,各种化学危险品在运输过程中,必须根据它们的各种理化特性,严格执行各种安全操作规程,遵守有关安全规则的规定,做好安全防范工作,随时消除不安全隐患,确保化学危险品运输安全。为了更好地掌握和了解危险货物的基本特性,下面简要介绍一下有关危险货物的基本物理和化学性质的有关术语:

1. 外观与形状

是对危险货物在常温常压下的颜色、气味、存在状态、潮解性和挥发性等性质的直接描述。

2. 比重

一种物体的质量与同体积参比物质的质量之比。液(固)体的参比物质是 4℃ 的水;与气体的参比物质是空气,空气的标准状态是 0℃、1 个大气压,这时空气的密度为 1.293kg/m³。

3. 密度

单位体积的质量。由于质量与湿度、压力有关,所以一般规定:在标准大气压下、15℃ 或 20℃ (中国和日本等国家以 15℃ 为标准温度,而有一些国家以 20℃ 为标准温度)时,选定一个标准温度,就能测得其相对应的标准密度。关系式为 $D = M/V$ 。单位为:kg/m³ 或 t/m³、kg/L、g/cm³。常见液体的密度见表 1-1。

常见液体的密度

表 1-1

物 质	密度(g/cm ³ , 20℃)	密度(lb/ft ³ , 68°F)	物 质	密度(g/cm ³ , 20℃)	密度(lb/ft ³ , 68°F)
丙 酮	0.792	49.42	乙 醇	0.791	49.36
苯	0.879	54.85	汽 油	0.66~0.69	41.0~43.0
二硫化碳	1.274	79.50	煤 油	0.82	51.17
四氯化碳	1.595	99.53	汞	13.6	848.64
氯 仿	1.489	92.91	松 节 油	0.87	54.29
乙 醚	0.730	45.55	水(4℃)	1.00	62.40

4. 沸点

指在标准大气压(101.3kPa)下,无水物质的沸腾温度或沸程。

5. 升华点

一种物质在加热时,未经熔解直接从固相转变为气相的相变温度。

6. 熔点

指物质在标准大气压(101.3kPa)下的熔解温度或温度范围。如果物质的熔点和凝固点之间有明显差异,则给出熔点范围。对于含结晶水的物质,则给出表观熔点。熔点是化学物质鉴定的重要指标之一,可以反映出一种物质的纯度,并可推断出该物质在各种环境介质(水、土壤和空气)中的分布。

7. 相对密度

在给定的条件下,某一物质的密度与参考物质(水)密度的比值。通常给出的数据均指 20℃ 时该物质的密度与 4℃ 时水的密度的比值。对于在其他条件得出的数据,均标出相应的

技术条件。

8. 蒸气相对密度

指在给定条件下,化学物质的蒸气密度与参比物质(空气)密度的比值。当蒸气相对密度值小于1时,表示该蒸气比空气轻,能在相对稳定的大气中趋于上升。其值大于1时,表示重于空气,能在较低处扩散到相当远的距离。若气体可燃,遇明火可能引起远处着火回燃。

9. 饱和蒸气压

指在一定压力下,在真空容器中放入纯净的液体,当液体与蒸气达到平衡量时所显示出的压力,称为该物质在该温度下的饱和蒸气压。在给定的温度下,每种液体的饱和蒸气压是个常数,温度数值有标明。一般手册中所标的蒸气压力,指20℃的饱和蒸气压。

10. 溶解性

指在常温常压下该物质在常用溶剂(以水为主)中的溶解性,分别用混溶、易溶、溶于、微溶、不溶等表示其溶解的程度,没有定量标注。

11. 水中溶解度

指在20℃时一种化学物质在水中溶解达到饱和时的浓度,用g/100mL表示。水中溶解度是决定化学物质在环境中行为和生物活性的重要参数之一。如果溶解度值不能准确测定,则分别用不溶(None)、微溶(Poor)、适度溶解(Moderate)、溶解(Good)和易溶(Very good)表示其溶解的程度。其溶解的程度分别为:

不溶: < 0.1g/100mL;

微溶: (0.1 ~ 1)g/100mL;

适度溶解: (1 ~ 10)g/100mL;

溶解: (10 ~ 100)g/100mL;

易溶: > 100g/100mL。

12. 闪点

闪点表示在大气压力(101.3kPa)下,一种液体表面上方释放出的可燃蒸气与空气完全混合后,可以被火焰或火花点燃的最低温度。闪点是表明可燃性液体发生爆炸或火灾的危险程度的重要参数。

13. 自燃温度

一种物质与空气接触发生起火或引起自身燃烧的最低温度,并且在此温度下无火源(火焰或火花)时,物质可继续燃烧。自燃温度不仅取决于物质的化学性质,而且还与物料的大小、形状和性质等因素有关。

14. 燃点(着火点)

是指在常压下持续燃烧的最低温度。

15. 爆炸(燃烧)极限

指一种可燃气体或蒸气和空气的混合物能着火或引燃爆炸的浓度范围。空气中含有可燃气体(如氢、一氧化碳、甲烷等)或蒸气(如乙醇蒸气、苯蒸气)时,在一定浓度范围内,遇到火花就会使火焰蔓延而发生燃烧或爆炸。其最低浓度称为下限,最高浓度称为上限。浓度低于或者高于这一范围,都不会发生燃烧或爆炸。一般用可燃气体或蒸气在混合物中的体积百分数表示。

16. 临界温度

指物质处于临界状态时的温度,也就是加压使气体液化时所允许的最高温度。在这温度

以上,物质只能处于气体状态,单用压缩方法不能使之液化。各种物质的临界温度不同,如氧是 118.8℃,氨是 132.4℃等。

17. 临界压力

指物质处于临界状态时的压力(压强),即在临界温度时使气体液化所需要的最小压力,也就是液体在临界温度时的饱和蒸气压。各种物质的临界压力(压强)不同,如氧是 4.87MPa,氨是 11MPa,氯是 7.46MPa 等。

第二节 危险货物特性及其对运输安全的影响

前面提到危险货物具有不同的物理和化学性质,这些理化性质对运输安全有什么影响呢?我们还是应该从货物所具有的危险性来分析。从危险货物发生的事故不难看出,危险货物具有以下一种或多种危险性。

一、燃烧性

许多危险货物具有燃烧性,所以火灾危险是危险货物运输中的主要危险之一。决定物质燃烧特性的指标是闪点、燃点、自燃温度和燃烧(爆炸)极限。

燃烧性是定性描述物质在空气中遇明火、高温、氧化剂和易燃物等的燃烧行为,一般分为易燃、可燃、助燃、不燃四个层次,未有严格的技术数据。易燃液体的闪点是衡量液体自包装中漏出时形成爆炸性或可燃混合物而产生危险的一种尺度。易燃液体只要其温度保持在闪点以下就不能燃烧。闪点一般是对液体而言,但有些固体如樟脑、萘等在常温下也有一定的挥发性,所以也有闪点。对一种给定的液体,闪点不是一个精确的物理常数。它在一定程度上取决于使用的测试仪器的构造及测试的程度。因此,对闪点的数据,应说明其所使用的测试仪器的名称。

目前通用的有几种标准仪器。这些仪器都是按同一原理操作的:将特定数量的液体在远低于预期闪点的温度下注入容器中,然后慢慢加热;断续地将一个小的火焰移近液体的表面,可以看到“闪光”的最低温度,这就是闪点。

测试的方法可根据使用的仪器分为两类,打开的仪器(开杯方法)和只在放入火焰才打开的关闭仪器(闭杯方法)。开杯测试得出的闪点,通常比闭杯测试得出的稍高几度。

总的说来,闭杯仪器测试的数据要比开杯精确。因此建议应以闭杯方法确定闪点,特别是闪点在 23℃(73°F)左右的液体。

《国际海运危险货物规则》中的闪点数据,一般根据闭杯方法求得。但须指出的是,不应将闪点与着火温度相混淆。着火温度是必须加热到该温度时,爆炸性的蒸气(空气混合物)才能发生实际爆炸的温度。

有些物质易于自发的着火燃烧,通常是由于迟缓的氧化作用所引起。例如沾油的布或纸以及潮湿的煤末或柴草等不容易传热而易于氧化的物料,大量堆集在通风不良的环境中,在室温时进行迟缓的氧化作用,产生的热又不容易散失,使温度逐渐升高,氧化加快,以致最后达到着火点而自发地燃烧。

二、爆炸性

爆炸性是具有燃烧、爆炸性物质的又一重要特性。

爆炸性物质在由火花或摩擦引燃时,能够猛烈分解造成局部温度升高,触发快速链式反应。虽然这种分解常伴随着着火现象,但该反应与易燃蒸气/空气混合物爆炸燃烧相比,不需要外来的氧气源,爆炸性物质也可以是易燃的。“爆炸”一词用于如果触发爆炸的最低引燃能量超过一定标准时或确定已知该物质是爆炸物时。

炸药是爆炸性物质的俗称,各种炸药按其性质和用途不同其发生爆炸的表现形式也不同,有的发生整体爆炸,有的具有抛射特性,有的发生燃烧,有的仅产生热、光、声或烟雾。不管怎样,炸药爆炸变化的形式主要有两种典型形式:一种形式为燃烧亦称爆燃,它与一般可燃物燃烧的区别是因炸药本身含有氧化剂和可燃物,构成了一个氧化—还原体系,因此该反应在进行时,不需要空气中的氧。由于在密闭容器中进行,压力升高,反应速度明显增加。另一种形式是爆轰,是以爆轰波的形式,沿着炸药高速度地自行传播的现象。爆轰速度即爆速,是指炸药爆炸时,爆轰波沿炸药内部传播的速度。该速度很少受外界条件的影响。炸药爆炸变化的两种形式其传播机理是不同的,前者是通过热传导、扩散、辐射在炸药中传播;后者则是通过冲击波传播,爆轰波就是伴有高速化学反应的冲击波。

炸药爆炸必须具备三要素:爆炸反应放出大量的热、爆炸反应产生大量气体和爆炸反应的速度很大。严格地说,能以超过声速度传播膨胀的物质才算是炸药。爆炸品是由于热力机制而发生爆炸的,即温度差引起爆炸产生的气体迅速膨胀。由于炸药一般含有 C、H、O、N,其次是 F、S 等元素,所以爆炸反应的气体产物主要是 CO 、 CO_2 、 N_2 、 H_2O (气)和 O_2 等。

影响炸药爆炸的因素很多,其中与运输关系密切的是炸药的敏感度。敏感度又简称感度,是指炸药在外界作用下发生爆炸的难易程度。炸药虽然是一种能发生爆炸的物质,但要引起炸药爆炸,还必须具备一定的外界作用条件。不同炸药所要求的外界作用条件是不同的,也即不同炸药在外界作用下发生爆炸敏感程度(难易程度)是不一样的。这里所指的外界作用,通常是指引起炸药爆炸所需最小外界能量。这种能量一般又叫初始冲量或起爆能,该能量愈小,其敏感度愈高。常见的起爆能如机械能(冲击、摩擦、针刺),热能(热、火花、火焰),光能(电光、激光)以及爆炸产生的爆轰波(炸药、雷管)等。按不同的起爆能,炸药的敏感度又可分为:

撞(冲)击感度:是指炸药在机械冲击的外力作用下,对冲击能量的敏感度。通常可用落锤试验仪来测定炸药的这种感度。

炸药的纯净度对其撞击感度有很大影响,当炸药内混入坚硬物质如玻璃、铁屑、砂石等时,其撞击感度增加,危险性增大。因此,在运输装卸过程,严禁混入坚硬杂物,货舱应保持干净,炸药破包撒漏千万不能再装入原包装内。当炸药内加入石蜡、硬脂酸等钝感剂时,其撞击感度会降低。

摩擦感度:是指炸药受到暂短的强烈摩擦引起爆炸的敏感程度。通常可用擦摩摆来测定。摩擦感度较大的炸药,在运输过程中易受摩擦而发生危险,应引起注意。

热感度:是指炸药在外界热能的作用下,发生爆炸反应的难易程度。一般用爆发点表示。爆发点是指炸药在一定延滞期内发生爆炸的最低温度。延滞期不同,爆发点也不同。同一爆炸品,延滞期越短,爆发点越高;延滞期越长,爆发点越低。例如 TNT 炸药的爆发点在不同延滞期下的测定值相差甚远。

除此之外,爆炸品还有爆轰感度等。

易燃气体或蒸气能与空气形成可燃的爆炸性混合物,但如果气体或蒸气浓度低到某限度以下或者高到某限度以上时都不能传播火焰,也就燃烧(爆炸)不起来。这是因为,处于上限以上时,体系中的氧气太少;处于下限以下时,可燃物质太少。气体爆炸的机制是自由基的链式

反应,可燃气体和空气必须满足确定的比例才能进行反应。若气体或蒸气与空气的混合比例在燃烧范围内,则见明火即发生爆炸(燃烧)。这是因为,预先使可燃气体或蒸气与空气混合,浓度又在燃烧范围内,一旦遇上明火,不但会因省掉了扩散过程,使燃烧的传播速度极快,而且一旦点燃,则形成局限于火源上的反应(燃烧波),燃烧波在混合气体中会迅速传播,燃烧产生的热使气体膨胀,产生巨大的压力,在容器内或闭塞场合,能造成破坏容器或建筑物。爆炸极限一般用可燃气体或蒸气对混合气体的体积百分数来表示。常见可燃气体或蒸气的爆炸极限有手册可查,实际场所中的可燃气体或蒸气的含量(浓度)可用测爆仪测定。各种可燃气体或蒸气爆炸极限的高低限的差值是衡量该种气体或蒸气爆炸危险性的一个尺度,差值越大,越危险。

氧化剂与易燃物质或强还原性物质反应引起的燃烧爆炸理论上服从化学理论中的氧化还原反应,但危险品中的氧化剂还具有自己的特征,因此与化学中的氧化剂又存在差异。

自反应物质和有机过氧化物发生的爆炸则是一种特殊的化学爆炸。

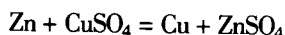
三、化学反应性

危险货物的化学反应性很复杂,主要包括氧化、分解、聚合和与水反应等。

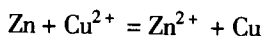
(一)氧化反应

氧化反应是一种广泛存在的化学反应。例如:无机化工生产中硫酸和硝酸的制造、氨的合成;有机合成中对苯二甲酸、苯胺的生产,金属腐蚀、电解、电镀等,都涉及氧化反应。

分析一些氧化(还原)反应,不难看出它们的共同特点是反应中有某些元素的化合价发生了改变。如金属锌与硫酸铜溶液的反应:



离子反应式:



锌的化合价由 0 升高到 +2,铜的化合价由 +2 降低为 0。

在这一类反应中,元素化合价改变的实质是什么呢?

由原子结构知识知道,0 价锌 Zn 和 +2 价锌 Zn^{2+} 的区别,在于 Zn^{2+} 比 Zn 少两个电子;同理,Cu 比 Cu^{2+} 多两个电子。元素化合价的改变是原子间转移(或得失)电子的过程。我们把有电子得失的化学反应,都叫做氧化(还原)反应。

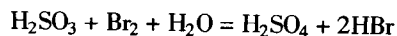
氧化(还原)反应的基本概念如下:

1. 失去电子(化合价升高)的过程,叫做氧化,得到电子(化合价降低)的过程,叫做还原。
2. 失去电子的物质,叫做还原剂,得到电子的物质,叫做氧化剂。

在氧化(还原)反应中,氧化剂被还原,还原剂被氧化。氧化剂与还原剂这一对矛盾,依据一定的条件,各向着其相反的方面转化。

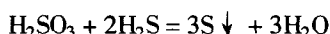
3. 某一元素失去电子,必定有另一元素夺得电子,而且得失电子数必然相等。

氧化剂与还原剂有强弱之分,越容易夺得电子的物质就是强氧化剂,越容易失去电子的物质就是强还原剂。但是,应该指出,某一物质的氧化性与还原性,只有相对意义。有时,同一种物质与一种强氧化剂作用时表现出还原性,而与一种强还原剂作用时则表现出氧化性。例如:亚硫酸 H_2SO_3 与 Br_2 作用生成 H_2SO_4 和 HBr ,反应式如下:



这里 H_2SO_3 表现出还原性,因为 Br_2 是强氧化剂。而 H_2SO_3 与 H_2S 作用生成 S 和 H_2O ,反

应式为:



这里 H_2SO_3 表现出氧化性, 因为 H_2S 是强还原剂。

氧化剂多数为无机氧化剂, 大致包括这样几类:

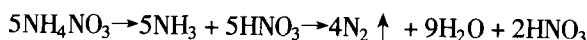
无机的含氧酸盐, 如硝酸或亚硝酸盐、高氯酸或氯酸或亚氯酸或次氯酸盐、高锰酸盐、溴酸盐、重铬酸盐、过硫酸盐等; 某些含氧酸, 如高氯酸(按重量含酸大于 50%, 但不超过 72%)、氯酸水溶液(按重量浓度不超过 10%); 无机过氧化物或超氧化物, 如过氧化氢(按重量浓度大于 8%)、过氧化钠(钾等)、超氧化钠(钾等); 某些氧化物, 如二氧化铅、三氧化铬; 某些卤素互化物, 如三氟化溴、五氟化溴、五氟化碘。

几类中以无机含氧酸盐占的比例最大, 其特点是氧化价高, 金属活泼性强, 易分解, 有极强的氧化性。其本身未必可燃, 但可与大多数可燃物质或强还原性物质起反应, 可能引起燃烧, 甚至引起爆炸事故。这些物质许多是常见的, 如洗涤剂、润滑剂、油、油脂等。而像硫磺、木炭、松节油之类, 即使沾上极微量的氧化物物质(剂)也会引起着火。由此可见, 这些所指可燃性物质绝大多数为有机化合物。

(二) 自身分解反应

无机氧化剂大多数本身不燃不爆, 但受热或受撞易分解释放出氧气, 若接触易燃物、有机物, 特别是与木炭粉、硫磺粉、淀粉等混合时, 能引起燃烧和爆炸。

例如, 高氯酸、过氧化氢、氯酸钾、硝酸铵等氧化剂, 其本身不燃, 但受外力的作用能爆炸。硝酸铵在加热到 210°C 时即能分解, 分解出来的氨一部分被分解出来的硝酸氧化为氮及氮的氧化物:



这个变化是放热反应, 整个变化过程即是硝酸铵爆炸反应的过程, 在这个变化的过程中所生成的硝酸, 对硝酸铵的分解有催化作用, 当有大量的硝酸铵存在, 且温度超过 400°C 时, 这个变化就能引起危害很大的爆炸反应, 若有易燃物或还原剂掺入, 危险性就更大。

硝酸铵具有吸湿性, 易在空气中吸收水分而结块, 若用铁质的或其他硬质的工具敲击会形成热点, 致使硝酸铵迅速分解而爆炸。

自反应物质和有机过氧化物在正常或升高的温度下易发热分解。分解可因受热、与杂质(如酸、重金属化合物、胺)接触、摩擦或碰撞而引起, 分解速度随温度而增加, 并视该物质的成分而不同, 分解的结果可能产生有害或易燃气体或蒸气。某些自反应物质或有机过氧化物在运输时应控制温度。有些自反应物质或有机过氧化物可能引起爆炸性的分解, 特别是处于封闭的情况下。这一特性可通过加入稀释剂或使用适当的包装而改变。有些自反应物质或有机过氧化物可猛烈燃烧, 有些其他反应基的物质和一些物质的混合物可能也有类似性质。

有机过氧化物是一种有机化学物质, 它含有二价的 -O-O- 结构, 从化学理论的角度有机过氧化物可看作为过氧化氢(H_2O_2)的衍生物, 有机过氧化物有几百种, 常用的约有几十种, 它主要用作自由基聚合反应的引发剂, 也用作不饱和树脂的固化剂, 有的(如过氧酸)常作为消毒杀菌剂。

有机过氧化物分子结构中的过氧基(-O-O-)是造成有机过氧化物具有爆炸性分解危险的主要原因。-O-O-的键能很小, 约为 $125 \sim 190\text{kJ/mol}$, 故易受环境因素的影响而发生均裂分解, 不仅放出热量, 而且形成自由基 $\text{R}\cdot$, 它是具有未成对电子的原子或原子团。由于要满足正常

价键的需要,因此,具有易分解的不稳定性和易于与其他化合物作用的显著反应性,一般只能暂时存在。当它周围有其他中性分子存在时,自由基 $R\cdot$ 会与它们反应,形成新的自由基或分子,从而导致自由基的链锁反应。当体系中产生自由基的速率超过其消失速率时,此时体系中处于高能状态的大量活性自由基相对集中,就必须通过爆炸瞬间释放出大量能量,使整个体系处于稳定状态。

当然各种有机过氧化物的贮运稳定性是有区别的。其影响因素,从理论上分析主要有:

结构的影响;如-O-O-的两端的取代基不同,稳性有异,还与整个分子结构密切相关;

溶剂的影响,溶剂影响有机过氧化物的分解速率,同一有机过氧化物,在不同溶剂中其分解速率不同;

浓度的影响,一般浓度越高,危险性增大;

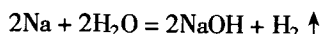
温度的影响,温度越高,危险性增大。在运输中,主要通过稀释或控温等方法来确保有机过氧化物的运输安全。

(三)与水反应

《国际海运危险货物规则》中“与水反应”一词,其所涉及的是与水接触释放易燃气体的物质。本类物质是具有与水相互作用,易于自燃或产生大量的危险易燃气体的液体或固体。主要有活泼金属及其合金类,如锂、钠、钾、铷、铯、钙、钾汞齐、钠汞齐、钾钠合金等;金属氢化物,如氢化锂、氢化钠、氢化钙、氢化铝等;硼氢类,如乙硼烷、丁硼烷、硼氢化钾、硼氢化钠等;碳的金属化合物,如碳化钙、碳化铝、石灰氮等;其他还有一些金属的粉末如铝粉、锌粉、铝镁粉等。

有些物质与水接触会散发出大量易燃气体,这种气体与空气混合将形成爆炸性混合物。这种混合物通过普通的火源,如明火灯具、飞溅火花的手工工具、无保护装置的灯泡或由于反应作用放出的热而易于被点燃。

如金属钾、钠、锂等与水反应,其反应方程式:



碳的金属化合物与水反应,其反应方程式:



以上两个反应均属剧烈的化学反应,生成氢氧化物(氢氧化钠、氢氧化钙)和可燃性气体(氢气、乙炔)并放出大量的热,在达到其自燃点或与明火接触,都能引起燃烧、爆炸。

有些物质遇潮、水或酸类还会散发出毒性气体。如硅铁,在与水接触条件下,硅铁中的杂质会产生剧毒气体膦及磷化氢。

当这类物质遇到酸类或氧化剂时,发生的反应更为剧烈,危险性也更大。因为酸类物质和氧化剂都具有较强的氧化性(得电子能力),而遇水燃烧物质大多具有很强的还原性(失电子能力),所以当他们接触后,反应就更加剧烈。

(四)聚合(反应)

又称加聚(反应)。一般指一种或几种不饱和或环状单体,聚合成高聚物而不析出低分子副产物的过程。按照参加聚合的单体种类可分均聚(反应)和共聚(反应)两种。按照反应历程可分为逐步聚合(反应)和连锁聚合(反应)两种。其特点是:绝大多数是不可逆反应和连锁反应。聚合反应通常放出热量,可能导致压力累积或引起火灾和/或爆炸。

四、毒性及健康危害性

(一)毒性

毒性是指毒物引起机体损伤的能力,它总是同进入体内的量相联系的,当评价毒性时,应将危害性和危险度两者区别。前者表示某种物质在一定条件下引起机体损伤的可能性,而后者则表示接触某种物质出现不良作用的预期频率。

有毒物质存在的状态不同,侵入人体的途径也不同,主要有三种途径:

- 经口吞咽;
- 皮肤接触;
- 吸入。

有毒物质急性毒性的 LD_{50} 值和 LC_{50} 值,可通过下面的动物试验所得的数据经统计处理而得。

1. 急性经口吞咽毒性 LD_{50} :

在 14 天内,使雄性和雌性刚成熟的天竺鼠半数死亡所施用的物质剂量。受试验的动物数目足以作出有效的统计结果并应与药理学实践相一致。其结果应以毫克/千克身体质量表示。

2. 急性皮肤接触毒性 LD_{50} :

在白兔赤裸皮肤上连续 24h 接触,在 14 天内使受试验动物半数死亡所施用的物质剂量。受试验的动物数目足以作出有效的统计结果并应与药理学实践相一致。其结果应以毫克/千克身体质量表示。

3. 急性吸入毒 LC_{50} :

使雄性或雌性刚成熟的天竺鼠连续吸入 1h,在 14 天内使受试验的动物半数死亡所施用的蒸气、烟雾或粉尘的浓度。固态物质如果按其总质量至少 10% 是在可吸入范围的粉尘,该物质应进行试验。例如,其粉尘微粒的气体动力直径为 $10\mu m$ 或小于 $10\mu m$ 。液态物质如果在运输装置泄漏时很可能产生烟雾,该物质应作试验。准备用于吸入毒性试验的样品 90% 以上(按质量)应在上面规定的可吸入范围。

(二)健康危害性

有毒物质对人的健康危害主要是指中毒作用的机理和中毒表现。职业中毒的表现是多种多样的,取决于有毒物质的品种、接触情况、吸收剂量以及个体差异等因素。从各种不同角度,可将职业中毒分为若干类型:

1. 按吸收及发病时状况来分可分成急性中毒、亚急性中毒、间慢性中毒及迟发性中毒。
2. 按中毒严重程度来分可分为轻度、重度中毒两级,或轻度、中度、重度三级。

为了保证作业人员身体健康,一些国家规定了职业接触限值(Occupational exposure limits),职业接触限值通常指为了保护作业人员而规定的工作场所空气中毒有害物质含量不应超过的接触水平。我国目前采用的限值主要有:

最高容许浓度(Maximum allowable concentration, MAC)

指工作场所空气中有害物质的最高容许浓度。在对工作场所空气中有害物质进行长期分次有代表的采样测定中,均不应超过此浓度,以保证作业人员在日常生产中不致发生急性和慢性职业性危害。用 MAC 表示,单位为 mg/m^3 。

阈限值(Threshold limit value, TLV)

指美国政府工业卫生学家会议(ACGIH)推荐的接触限值。对大多数毒物是指在 8h 工作日或 40h 内所接触的平均浓度限值。单位为 mg/m^3 或 ppm。

五、生物感染

生物感染的危害性是指船舶在运输和装卸感染性物质、生物制品或诊断样品时,会使动物

或人感染某些微生物(包括细菌、病毒、立克次氏体、寄生虫、真菌)或重组合的微生物(杂交体或突变体),或具有生物危险性,从而引起疾病的危害特性。

六、放射性

放射性是放射性物质所特有的性质。所谓放射性通常的说法是指某些物质具有不断地自发地放射出某种射线(粒子)的特性。天然存在的放射性物质自发地放射出射线的特性称为天然放射性,用人工方法获得的放射性物质自发地放出射线的特性称为人工放射性。在运输中常见的放射性货物主要有:放射性核素,如钴-60、镭-226等,放射性的矿石和矿砂,如独居石、锆英石、沥青铀矿;涂有放射性发光剂的工业成品,如涂有夜光粉或发光粉的工业成品,放射性的化学试剂和化工制品,如金属钍、金属铀、硝酸钍、硝酸铀酰、六氟化铀等。

我们把凡是原子核中质子数(核电荷数或原子序数)、中子数和能态都相同的一类原子称为一种核素。至今已发现 2000 多种核素,其中稳定性核素有 274 种,有 1700 多种为不稳定性核素。不稳定核素绝大部分是人工方法获得的,实际应用中的多为此类人工放射性核素。同一元素的不同核素称之为同位素。放射性核素即为不稳定性核素,一种放射性核素是由全部具有同样原子质量和原子序数的同一原子所组成的。它常用化学元素名称后附加其核素原子质量的号码来标示,如钴-60、铀-235。这些核素能自发地放出某种射线(粒子)而变为另一种核素。

放射性核素的原子核自发地放出某种射线(粒子)而转化成另一种核素的过程称为核衰变。由于核衰变使处于原来状态的大多数原子核数目不断减少,故核衰变也可以说成是使处于原来状态的原子核数目不断减少的过程。原子核衰变常见的有三种类型: α 衰变和 β 衰变是某种不稳定核素自发地发射出 α 粒子或 β 粒子而转变为另一种核素过程。生成的新核素又叫子核素与原来母核素有本质的差别。 γ 衰变过程中不稳定核素发射出的是电磁波,原子核仅是能态改变,因此子核素与母核素没有本质差别,它们之间互为同质异能素, γ 衰变常伴随 α 衰变或 β 衰变而产生。 α 、 β 、 γ 射线的实质和特性如表 1-2 所示。

α 、 β 、 γ 射线的特性比较表 表 1-2

射线名称	实质	电离密度	穿透能力 (对空气)	对照相胶 片的作用	对人体的 内照射	对人体的 外照射
α	氦原子核	10×10^7 对/cm	3 ~ 4cm	感光	最大	几乎没有
β	电子核	60 ~ 7000 对/cm	10 ~ 20cm	感光	最大	浅层
γ	电磁波	最强	最强	感光	最大	全身

在三种射线中, α 粒子的质量最大,所带的电量也最大。 β 射线的实质是电子流, β^- 和 β^+ 分别代表负电子和正电子。 γ 射线的实质是电磁波,不带电荷,静止质量为零,随着其波长由小到大,其能量由大到小。除上述三种射线(粒子)外,还有一种粒子叫中子。中子是不带电的中性粒子,它与质子共同组成原子核,它们都称为核子。单独存在的中子是不稳定的,会自发地变成一个质子、一个电子和一个中微子,其半衰期为 15min。根据中子的能量大小不同,凡能量超过 103eV 的中子称为快中子。当快中子在和周围介质的碰撞过程中能量逐渐消失,最后中子和介质原子核达到热平衡,其能量为 0.025eV,处于这种状态下的中子称为热中子。核衰变中不产生中子,中子是通过人工核反应产生的,我们把产生中子的人工装置称为中子源。所谓核反应是指原子核与某种微观粒子,如中子、质子、重粒子、电子或光子等(这些统称为外来因素)发生相互作用时,导致核结构发生变化,形成新的原子核并放出一个或几个粒子(射线)的过程。