



当代
杰出青年
科学文库

化 学 物 质

热危险性评价

孙金华 丁 辉 著



科学出版社
www.sciencep.com

当代杰出青年科学文库

化学物质热危险性评价

孙金华 丁 辉 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以化学反应动力学、化学反应热力学理论以及热自燃理论为基础,对反应性化学物质热危险性的评价从理论模型、数值方法和实验方法上进行了系统阐述,并介绍了反应性化学物质热危险性的预测,以及异物对反应性化学物质热危险性的影响。

本书可供从事化学化工,危险化学品生产、储存、运输及危险性评价的技术人员参考,也可作为高等院校安全工程专业高年级本科生和研究生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

化学物质热危险性评价/孙金华,丁辉著. —北京:科学出版社,2005
(当代杰出青年科学文库)
ISBN 7-03 015098-8

I. 化… II. ①孙…②丁… III. 反应性-化学物质-化学热力学-评价
IV. O642.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 031989 号

责任编辑:朱 丽 吴伶伶 王国华 / 责任校对:朱光光
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码 100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年5月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2005年5月第一次印刷 印张: 13 1/2

印数: 1—2 000 字数: 256 000

定价: 40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

序 言

安全是人类最重要和最基本的需求，是人民生命与健康、国家财产与安定的基本保障。我国政府一贯重视安全问题，目前，公共安全已列入我国“中长期科技发展规划”。国家“八五”、“九五”、“十五”科技攻关计划以及国家重点基础研究发展计划（973 项目）中都列入了安全科学与工程领域项目。在许多行业，安全科学技术得到了迅速发展，安全生产状况得到了明显改善。但是，在目前我国正处在经济高速增长，工业及城市化发展速度空前高涨，经济成分、经营方式多元化，私营、个体企业大量涌现的特殊时期，总体安全生产状况并不乐观，各类事故居高不下，重、特大事故频发，这直接困扰着我国社会和经济的可持续发展以及小康社会的全面建设。创造一个安全、健康的工作和生活环境是民众所望，也是构建社会主义和谐社会的必然要求。加强安全科学和技术的研究、为公共安全提供强大的科技支撑是全面建设小康社会、走新型工业化道路的迫切需要和重大需求。

反应性化学物质的热自燃（热爆炸）事故是常见的工业灾害。在工业生产和国民经济建设中，由反应性化学物质的热自燃等引起的火灾、爆炸事故频频发生，给人民的生命财产带来了巨大的损失。为了确保反应性化学物质在其生产、运输、储存及使用等过程中的安全性，必须对它们的化学反应热力学和动力学特性有充分的认识，对其潜在的热危险性进行科学的评价。然而，目前国内还没有一部系统介绍反应性化学物质热危险性评价的理论和实验方法的书籍，该书正是在这种背景下，在吸收学习了国内外最新研究成果的基础上，结合作者们多年来在该研究领域的心得撰写而成的。

该书是中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室孙金华教授、北京市科学技术研究院丁辉研究员等在多年来危险化学品物质热自燃、热爆炸理论和实验研究领域所取得的最新研究成果的基础上编写而成。该书以化学反应动力学理论、热力学理论及热自燃理论为基础，以小药量热分析方法为实验手段，从理论和实验方法上对反应性化学物质的热危险性评价方法进行了全面的论述，是一部系统、全面介绍反应性化学物质热危险性评价理论和实验方法的专著。该书内容新颖、逻辑性强、数据翔实。我相信，该书的出版对防治反应性化学物质在其生产、运输、储存和使用等过程中可能出现的火灾、爆炸等灾难性事故，确保人民的生命和财产安全具有重要的理论指导意义和较高的实用价值。

前 言

反应性化学物质的热自燃（热爆炸）事故是常见的工业灾害形式之一。在工业生产和国民经济建设中，由反应性化学物质的热自燃等引起的火灾、爆炸事故频频发生，给人民的生命财产带来了巨大的损失。由于反应性化学物质不需要借助外界的氧就能进行分子内分解、分子内或分子间的氧化还原反应，它不仅在外界能量作用下（热能、机械能等）容易发生火灾、爆炸等安全事故，而且即便没有外界能量的作用，在自然储存的条件下也会发生分解或氧化还原反应，放出热量。如果由这类化学物质组成的体系内的化学反应发热速度大于该体系向环境的散热速度，就会造成体系内的热积累，最终导致热自燃或热爆炸。

为了确保反应性化学物质在其生产、运输、储存及使用等过程中的安全性，必须对该类化学物质的自反应特性、化学反应热力学和动力学特性具有充分的认识，对其潜在的热危险性进行科学的评价。然而，目前国内还没有一部系统介绍反应性化学物质热危险性评价的理论方法和实验方法的书籍，正是在这种背景下，我们在吸收学习了国内外最新研究成果的基础上，结合多年来的研究心得，撰写了本书。

《化学物质热危险性评价》以化学反应动力学和热力学理论以及热自燃理论为基础，对反应性化学物质的热危险性评价方法从理论和实验上进行了系统全面的阐述。全书共分7章。第1章主要介绍了国内外关于危险性化学物质的分类方法以及反应性化学物质的热自燃、热爆炸事故案例。第2章主要介绍了化学反应动力学和热力学基础知识及典型化学反应动力学参数和热力学参数的求解方法。第3章主要介绍了反应性化学物质热危险性评价的理论模型和数值方法，给出了均温及非均温系统下热自燃临界参数的求解方法，并采用直接迭代法和根据分歧理论发展的数值算法对 Frank-Kamenetskii 系统和 Thomas 系统的热爆炸临界参数进行了计算。第4章详细介绍了基于反应性化学物质的活化能、反应热、燃烧热等化学反应动力学和热力学参数进行热危险性预测的方法。第5章分析了表征反应性化学物质热危险性的各种参数的特点，介绍了评价反应性化学物质热危险性的综合指标——自加速分解温度（SADT）的全尺寸实验方法和小药量实验方法。第6章介绍了基于 C80 微量量热仪、加速度量热仪 ARC 的实验曲线求解化学反应动力学和热力学参数的方法，并给出了基于反应性化学物质的化学反应动力学和热力学参数以及在 Semenov 和 Frank-Kamenetskii 理论模型求解 SADT 的方法。第7章列举了一些实验事实，对反应性化学物质的混合危险性和催化危

险性进行了探讨,并指出少量杂质的存在有时是反应性化学物质热自燃、热爆炸事故发生的根本原因。

本书是一部系统介绍反应性化学物质热危险性评价的理论和实验方法的专著。在本书的撰写过程中引用了中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室孙占辉博士、王瑜、陈荣等的部分相关实验结果。博士研究生王青松、褚冠全、陈思凝、陈先锋、刘义、陈东梁等参与了部分稿件的校对和修改工作。同实验室的范维澄院士、王清安教授、廖光煊教授、霍然教授、陆守香教授等以及北京市劳动保护科学研究所的汪彤副研究员、姜传胜博士自始至终都非常关心本书的撰写工作,并提出了许多宝贵建议,在此一并向他们表示深深的谢意。

本书是作者们诸多科研项目研究成果的结晶,如中国科学院“百人计划”资助项目、国家重大基础研究项目(973项目)(2001CB409600)、奥运科技专项(2002BA904B11)、“十五”“211工程”项目、安徽省自然科学基金项目等。在此衷心感谢国家科技部、国家自然科学基金委员会、中国科学院等部门在研究经费上给予的大力资助。

作者在本书的撰写过程中虽然尽了自己最大的努力,但由于水平有限且时间仓促,错误和疏漏在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2005年2月

目 录

序言

前言

第 1 章 危险性化学物质的分类及事故事例	1
1.1 物质的分类	1
1.2 化学物质	2
1.3 危险性化学物质	2
1.4 危险性化学物质的分类方法	3
1.4.1 化学物质的危险性	3
1.4.2 国外关于危险性化学物质的分类方法	5
1.4.3 我国关于危险性化学物质的分类方法	7
1.5 危险性化学物质的分类、运输等的国际协调	9
1.5.1 联合国关于危险性化学物质分类的最新动向	10
1.5.2 国际化大趋势和中国的课题	12
1.6 反应性化学物质热自燃、热爆炸案例	14
1.6.1 硝化物的事故案例	15
1.6.2 有机过氧化物的事故案例	17
1.6.3 硝酸铵的事故案例	19
1.6.4 氧化剂与可燃剂混合物的事故案例	21
1.6.5 其他事故案例	23
1.7 热危险性研究的目的及意义	24
参考文献	25
第 2 章 化学反应动力学和热力学基础	28
2.1 化学反应	28
2.1.1 化合反应	28
2.1.2 分解反应	28
2.1.3 置换反应	29
2.1.4 复分解反应	29

2.1.5 聚合反应	29
2.2 化学反应动力学	29
2.2.1 简单化学反应	30
2.2.2 反应级数	32
2.2.3 具有简单反应级数的化学反应动力学特性	33
2.2.4 反应级数的确定方法	38
2.2.5 几种典型的复杂化学反应	41
2.3 化学反应速率的影响因素	46
2.3.1 温度对化学反应速率的影响	46
2.3.2 活化能对化学反应速率的影响	47
2.4 热化学	49
2.4.1 化学反应的热效应	49
2.4.2 赫斯定律	51
2.5 化学平衡	52
2.5.1 多组分体系的化学势	53
2.5.2 化学反应的平衡条件	53
2.5.3 化学反应平衡常数	55
参考文献	57
第3章 反应性化学物质热危险性评价的理论模型和数值方法	58
3.1 热危险性	58
3.2 热自燃温度和自加速分解温度	59
3.3 热危险性研究的理论模型及其应用	60
3.3.1 Semenov 模型	60
3.3.2 Semenov 模型下的热平衡	60
3.3.3 Semenov 模型下热自燃临界条件和界限	61
3.3.4 热自燃延滞时间	64
3.3.5 Semenov 模型下的临界参数计算	69
3.4 Frank-Kamenetskii 理论模型及其应用	71
3.4.1 Frank-Kamenetskii 模型	71
3.4.2 Frank-Kamenetskii 模型下的热平衡方程	71
3.4.3 特殊坐标下的热平衡方程	74

3.4.4 热平衡方程的近似与边界条件	75
3.4.5 Frank-Kamenetskii 系统的热自燃	77
3.4.6 Frank-Kamenetskii 系统的热自燃的数值方法	79
3.5 Thomas 理论模型及其应用	86
3.5.1 Thomas 理论模型	86
3.5.2 Thomas 系统爆炸判据的分析解	86
3.5.3 Thomas 系统爆炸判据的数值解	87
参考文献	91
第4章 反应性化学物质热危险性的预测	93
4.1 反应性化学物质危险性评价的一般步骤	93
4.2 反应性化学物质危险性的文献调查	93
4.2.1 从资源网上调查	94
4.2.2 文献调查	95
4.2.3 我国资源网的现状	95
4.3 反应性化学物质热危险性的计算预测	96
4.3.1 概述	96
4.3.2 基于活化中心理论的危险性预测方法	98
4.3.3 基于反应热、燃烧热的危险性预测	102
4.4 热危险性预测的可靠性分析	110
4.4.1 量热仪的实测结果和计算结果的比较	110
4.4.2 DSC 的实测结果和计算结果的比较分析	111
参考文献	111
第5章 反应性化学物质热危险性的实验评价方法	113
5.1 引言	113
5.2 中小尺寸实验模拟实验	114
5.2.1 常用热分析仪的特性和用途	114
5.2.2 热危险性的表征参数	122
5.3 反应发热开始温度	125
5.3.1 反应发热开始温度的确定方法	125
5.3.2 热分析仪的感度对反应发热开始温度的影响	127
5.3.3 测试条件对反应发热开始温度的影响	129

5.4 反应性化学物质的 SADT	130
5.4.1 联合国推荐的 SADT 实测方法	130
5.4.2 SADT 实测方法的缺点	135
5.4.3 反应发热开始温度与 SADT 的关系	136
参考文献.....	136
第 6 章 SADT 的小药量实验推算方法	138
6.1 引言	138
6.2 SADT 的理论及实际意义	138
6.2.1 SADT 的现实意义	138
6.2.2 SADT 的理论意义	139
6.3 SADT 的推算方法(一)——C80 法	141
6.3.1 化学动力学和热力学参数的求解	141
6.3.2 Semenov 模型下 SADT 的推算方法.....	144
6.3.3 Semenov 模型下 SADT 的推算实例.....	145
6.3.4 与美国式实验法实测结果的比较	146
6.3.5 Frank-Kamenetskii 模型下 SADT 的推算方法	147
6.3.6 C80 推算法存在的问题讨论	149
6.4 SADT 的推算方法(二)——ARC 推算法	150
6.4.1 化学反应动力学和热力学参数的求解方法	150
6.4.2 基于 ARC 实验结果的 SADT 推算方法	152
6.4.3 基于 ARC 实验结果的 SADT 推算实例	153
6.4.4 ARC 推算法的问题和改进方法	156
6.5 SADT 求解方法的比较	158
6.5.1 两种推算方法的比较	158
6.5.2 实测和推算方法的总结	159
参考文献.....	161
第 7 章 混合危险性.....	163
7.1 引言	163
7.2 杂质对硝酸铵热分解特性的影响	164
7.2.1 盐酸对硝酸铵热分解特性的影响	164
7.2.2 盐酸对硝酸铵分解促进机理分析	166

7.2.3 硫酸对硝酸铵分解特性的影响	167
7.2.4 其他杂质对硝酸铵分解特性的影响	169
7.2.5 有机油类与硝酸铵混合物热解反应机理分析	175
7.3 杂质对硝酸铵热自燃危险性的影响	177
7.3.1 基于 Semenov 模型的热自燃温度	177
7.3.2 基于 Frank-Kamenetskii 模型的热自燃温度	177
7.4 杂质对羟胺反应特性的影响	179
7.4.1 羟胺的物理化学性能和爆轰特性	179
7.4.2 铁离子及铁粉对羟胺水溶液分解特性的影响	180
7.5 酸及金属对过氧化甲乙酮分解的影响	182
7.5.1 硫酸对过氧化甲乙酮分解特性的影响	183
7.5.2 金属对过氧化甲乙酮分解特性的影响	184
参考文献	185
附录	187
附表 1 预想的生成物和生成顺序	187
附表 2 具有整体爆炸特性的危险物品	194
附表 3 有机过氧化物	195
附表 4 易燃固体	196
附表 5 自燃化学物品	197
附表 6 遇湿易燃物品	198
附表 7 氧化剂	199

第 1 章 危险性化学物质的分类及事故事例

1.1 物质的分类

物质是自然界存在的物体的总称。我们的日常生活中所接触到的物质不仅形态各异，其物理化学性质也不同。关于物质的分类方法，就其研究目的不同而不同。在物理学研究中常按物质的物理形态进行分类，通常用物质在常温常压下的形态来进行分类。这样可将物质简单地分为气态物质、液态物质和固态物质。但是物质的形态不是一成不变的，当温度或压力改变时，物质的形态也将会发生改变。例如，多数气态物质在降温、加压后会变成液态。水降温后会变成固态。对于金属类固体物质，当温度升高并超过其熔点时，固态金属会变成液态。当温度继续升高时，它还可以从液态变为气态。因此，用物质的形态来对物质进行分类在科学上是不严格的。图 1-1 为物质相态变化关系图。

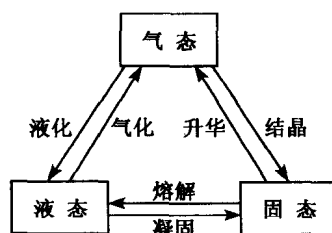


图 1-1 物质相态变化关系图

在一般化学研究中，根据研究的目的不同分类方法也不同。通常是将物质按其成分的形态进行分类，即先将物质笼统地分成两大类：一类是纯物质；另一类是混合物。这两大类物质还可以进一步划分。纯物质又可分为单体和化合物。图 1-2 是按化学成分对物质的分类。

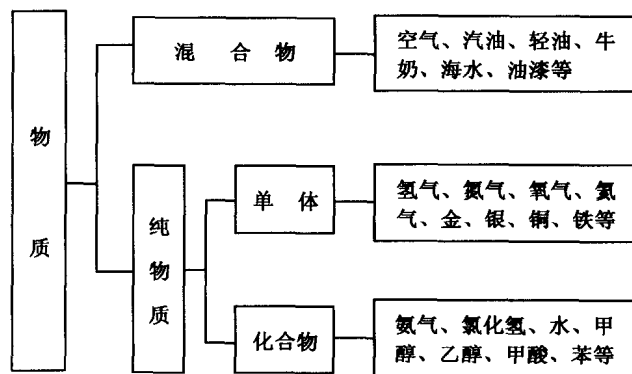


图 1-2 按化学成分对物质的分类

本书的研究对象是化学物质的危险性，特别是对反应性化学物质的热危险性（热自燃、热爆炸等）进行分析和评价，故有必要对物质按其化学性质以及反应特性进行重新分类。

1.2 化学物质

所谓化学物质就是通过化学反应过程制得的物质，或者是在化学过程中使用的物质。这里的化学过程不仅有普通化学反应过程，还包括燃烧与爆炸反应。

现代化学工业始于 18 世纪的法国，随后传入英国。到了 19 世纪，以煤为化学原料的有机化学工业迅速在德国发展起来。随之染料化工、化肥农药、炸药等工业迅速崛起。到了 19 世纪末 20 世纪初，石油的开采和石油加工厂的大规模兴建为石油化学工业的发展和化学工程技术的产生奠定了基础。从此以后，化学物质的种类和数量显著增加。现代科学技术的进步可谓一日千里。在 20 世纪的最后几十年里的发明和发现，比过去两千多年的总和还要多。

1.3 危险性化学物质

危险性化学物质是指那些具有物理化学危险性（易燃易爆、氧化性等）、生物危险性（毒性、腐蚀性、生物病变性等）和环境危险性的化学物质。

在工业生产和日常生活中，每天都要接触成百上千种化学物质。在这些众多的化学物质中，很多化学物质是易燃、易爆的物质，又有很多化学物质是具有毒性和腐蚀性的，也有很多化学物质是自反应性物质。这些物质的特性也就决定了它们在化学工业生产，化工产品的储存、运输和使用等过程中安全事故的多发性和严重性。反应器、压力容器的爆炸以及燃烧传播速度超过声速的爆轰，都会产生破坏性极强的冲击波，它将导致厂房及设备破坏、人员的大量伤亡。由管道设备、储存容器的破损造成的有毒、易燃易爆化学品的泄漏，并由此造成的中毒事故、火灾爆炸事故也是重要的化学工业事故源。

在现代化学工业飞速发展的今天，世界各地环境污染和重大工业事故相继发生，毒气泄漏、化学危险品的火灾爆炸事故层出不穷。这些事故不仅在发展中国家中经常发生，在发达国家中也时常发生。从 1960~1977 年的 18 年中，美国和西欧共发生化学物品的重大火灾爆炸事故 360 余起，死伤 1979 人，直接经济损失超过 10 亿美元。我国化学工业事故更是频频发生，从 1950~1999 年的 50 年中，发生各类伤亡事故 23 425 起，死伤 25 714 人，其中化学物品的火灾爆炸事故死伤人数 4043 人^[1]。

1.4 危险性化学物质的分类方法

1.4.1 化学物质的危险性

如果按照化学物质危险性的形态来分的话可以将所有的化学物质的危险性划分三大类别，即物理化学危险、生物危险和环境危险。

1. 物理化学危险

化学物质的物理化学危险又有三大类型：爆炸性危险、氧化性危险、易燃性危险。

1) 爆炸性危险

爆炸性危险是指化学物质或制剂在明火、热、冲击、摩擦等外界能量作用下发生爆炸的危险性。国际上一般将化学物质的爆炸难易程度与二硝基苯作比较，其爆炸性比二硝基苯敏感的化学物质就认为它具有爆炸危险性。化学物质的爆炸是指瞬间内发生化学反应并放出大量能量的一种形式。除化学爆炸外，还有物理爆炸（如高压锅炉的蒸汽爆炸、高压容器爆炸等）和核爆炸。

但要指出的是，有些化学物质本身并不具有爆炸性但将它粉碎成微粒子或者雾化后与空气或其他助燃剂形成的混合物就具有爆炸性，如工业粉尘爆炸就是一些本身不具有爆炸性的有机物、纤维粉、粮食粉、金属粉等与空气或助燃性气体混合，在适当的条件下引起的。可燃液体在空气或助燃气体中雾化后在适当的条件下也会发生爆炸。

2) 氧化性危险

氧化性危险是指化学物质或制剂与其他物质（一般为可燃剂），特别是易燃物质接触产生强放热反应危险性。氧化性物质根据其作用可分为中性、酸性和碱性。臭氧、氧化铅等为中性氧化性物质的典型代表，高锰酸钾、硝酸铵等为碱性氧化性物质的典型代表，硝酸、硫酸等为酸性氧化性物质的典型代表。

所有的氧化性物质都具有助燃作用，会增加反应或燃烧的强度。由于氧化反应的放热特性，这类物质与其他可燃剂接触后，在一定的条件下会发生氧化还原反应并发热，进而有可能发生热积累，最终发生火灾和爆炸事故。

另外，大多数氧化剂都具有较高的毒性，按其生物作用，有些可称为刺激性气体，如硫酸、氯酸和过氧化氢等；而有些甚至是窒息性气体，如硝酸烟雾、氯气等；有些是具有特殊危险性的，如铬化合物、锰化合物等。

3) 易燃性危险

易燃危险物是指易于燃烧的化学物质，其具有易燃危险性。易燃性危险又可

细分为极度易燃、高度易燃和易燃三个等级。

极度易燃是指那些闪点在 0℃ 以下，沸点小于或等于 35℃ 的物质或制剂。如乙醚、甲酸甲酯、氢气、乙烷、液化石油气、乙烯、乙炔等物质。它们在环境温度下多为气态，可形成较宽的爆炸极限范围的混合气。

高度易燃性物质是指那些无需加热，在常温下与火源短暂接触后就能起火，火源移去后还能继续燃烧的物质。如闪点低于 21℃ 的液体物质、氢化合物、烷基铝、磷以及一些溶剂均属于高度易燃性物质。

易燃性物质是指闪点在 21~61℃ 的液体及一些固体物质。大多数溶剂和石油馏分属于此类。

2. 生物危险

1) 毒性

化学物质的毒性是指可造成人类或动物急性或慢性中毒甚至发生死亡的性质，通常用动物实验的半致死剂量来表征其毒性的强度。化工产品中的许多物质具有毒性，毒性反应的大小很大程度上取决于物质与生物系统的接受部位反应生成的化学键的类型。毒性反应起重要作用的化学键的基本类型是共价键、离子键和氢键，还有范德华力。

一些化工产品的毒性，如有机化合物的毒性与成分、结构和性质之间有密切关系已为人们所知。例如，在有机物中引入卤素原子肯定会增加该有机物的毒性。硝基、亚硝基或氨基官能团的引入会剧烈改变化合物的毒性，而羰基的存在或酰基化反应往往会降低化合物的毒性。

2) 腐蚀性和刺激性

化学物质的腐蚀性是指能够严重损伤活性生物细胞组织的性质。一般的腐蚀性物质除具有生物危险性外，还能损伤金属、木材等其他物质。

在化工产品中最具有代表性的腐蚀性物质有酸和酸酐，碱，卤素和含卤的盐，卤代烃、卤代有机酸四类化合物。此外，还有如硫化氢、过氧化氢、肼等不属于上述四类中任何一类的腐蚀性化合物。

化学物质的刺激性是指物质和药品与皮肤或黏膜直接、长期接触会引起炎症现象的性质。虽然腐蚀性常常是指引起深层损伤的结果，而刺激性一般只有浅的表征现象，但是两者间却没有明显的界面，是很难区分的。

3) 致癌性和致变性

化学物质的致癌性是指一些通过呼吸、饮食或皮肤吸收等进入人体而诱发癌症或增加癌变危险的性质。1978 年，国际癌症研究机构制定的一份文件宣布，有 26 种物质基本确认具有致癌性质。随后又有 22 种物质经动物实验被认为能诱发癌症。实际上具有致癌性的化学物质可能远不止这些，只是目前我们还不清

楚,还有待认识和证实。

在致癌物质中,由于人们目前对癌变的机理还不甚了解,还不能建立起完全符合科学论证的管理网络。但是对于物质的总毒性却可以测出一个浓度水平,在此浓度水平以下,物质不再显示出致癌作用。对于有些致癌物质,已有了剂量-致癌反应的曲线图,曲线图表明,当致癌物质的剂量足够小时,有机体的防护机制不允许致癌物质发挥作用。需要指出的事,大部分剂量-致癌反应的曲线图是经过动物实验得到的,而动物实验的结果与人体作用之间的换算还有待进一步解决。

致变性是指那些诱发生物活性性质。对于具体诱发的生物活性的类型,如细胞、有机体等的生物活性目前还无法确定。致变性也称异变性,受其影响的如果是人或动物的生殖细胞,受害个体的正常功能会有不同程度的变化;如果是躯体细胞,则会诱发癌变。

3. 环境危险

环境危险主要是指与生态环境和我们的生活密切相关的空气和水的污染。当某些化学物质在水和空气中的浓度超过某一正常计量时,它就会危害人或动物的健康,也可以危害植物的生长。

环境危险是一个不易确定的综合概念,环境危险往往是指化学物质的物理化学危险和生物危险的综合作用。为了评价化学物质对环境危险,必须对化学物质的危险性进行全面评价;必须考虑化学物质固有的危险程度,化学物质流入环境的量,化学物质经过生物和非生物降解的难易程度,化学物质的分解产物的性质及其所具有的新陈代谢功能。

1.4.2 国外关于危险性化学物质的分类方法

上面讨论了化学物质的危害方式,参考国际上对危险性化学物质的分类方法将其分成物理化学危险化学物质、生物危险化学物质和环境危险化学物质3大类别。但这种方法并不是根据化学物质的物理化学特性来分类的。为了确保具有危险性质的化学物品在生产、储存、运输和使用等过程的安全性,有必要对它们按其危险特性进行分类,制定相应的法律法规。在危险性化学物质的管理方面,必须采取更科学的方法。下面就国内外的一些分类方法加以介绍。

1. 日本的分类方法^[2,3]

日本的消防法第2条第7项将危险物分成六大类:第一类危险物是氧化性固体;第二类危险物是可燃性固体;第三类危险物是自发火物质和禁水物质;第四类危险物是可燃性液体;第五类危险物是自反应性物质;第六类危险物是氧化性

液体。

1) 氧化性固体

日本消防法规定的氧化性固体是指氯酸盐、过氯酸盐、无机过氧化物、硝酸盐等物质。这些物质自身虽不能燃烧，但它们具有很强的氧化性。这些物质与可燃物混合时，在热、冲击、摩擦等外界能量作用下能发生剧烈的氧化还原反应，并有发生爆炸的可能。

2) 可燃性固体

日本消防法规定的可燃性固体是指那些在外界火源作用下很容易着火或者是在比较低的温度下（40℃以下）易发火的固体物质。这些物质的特点是不仅易着火、燃烧速度快，且不易扑救。典型的代表物有赤磷、硫磺、镁以及一些易燃固体。

3) 自发火物质以及禁水物质

这一类物质是指裸露在空气中或在自然储存的条件下具有自发火可能性物质和遇水能着火或者是发生大量可燃性气体的物质。典型的代表物有钾、钠以及其他碱金属和碱土金属，黄磷、金属磷化物，有机金属化合物等。

4) 可燃性液体

油类等易燃液体都属于该类危险物。典型代表物有汽油、柴油、食用油、乙醇等易燃液体。

5) 自反应性物质

自反应性物质是指在一定温度下（一般温度较低）能发生自分解、分子内或分子间自身氧化还原反应并放出较多热量的物质。如果这些热量得不到及时散发，势必将升高物质自身的温度，从而进一步加速反应的进行，最后发生自燃或爆炸。这一类物质的主要代表是有机过氧化物、硝酸酯类化合物、硝基化合物、硝酸铵等。

6) 氧化性液体

氧化性液体是指这样一些液体，它虽不能燃烧，但它能加速和促进可燃剂的燃烧。主要代表物有过氯酸、硝酸等。

2. 联合国的分类方法^[4,5]

联合国危险物运输专家委员会根据危险性化学物品自身的物理化学特性、生化特性及其危险性等将它们分成9个类别，这种分类方法在国际上普遍得到认可，我国也基本沿用该分类方法。

1) 爆炸性物质

爆炸性物质就其爆炸的难易程度、爆炸威力等又分成5个级别，详见1.4.3节。