

偶氮二甲酰胺配制品的运输危险性分类探究

贺小双,王高俊,李京楠

上海化工院检测有限公司,上海 200062

摘要:目的 探究偶氮二甲酰胺配制品在运输中的危险性分类方法,为该类物质的安全运输提供参考。方法 选取 4 种配方的偶氮二甲酰胺制品(样品 A 含质量分数 25% 的偶氮二甲酰胺和 75% 的碳酸氢钠,样品 B 含 33.3% 的偶氮二甲酰胺和 66.7% 的聚乙烯,样品 C 含 40% 的偶氮二甲酰胺和 60% 的聚乙烯,样品 D 含 50% 的偶氮二甲酰胺和 50% 的碳酸氢钠),依据联合国《关于危险货物运输的建议书 规章范本》和《关于危险货物运输的建议书 试验和标准手册》,对样品进行适当的自发热试验、热积累储存试验,判定样品的运输危险性。结果 试验结果表明样品 A 可按非限制性货物运输;样品 B 在不超过 3 m³ 包件中运输时,可按非限制性货物运输,在超过 3 m³ 包件中运输时,属于自发热物质,需划入 UN3088;样品 C 和 D 属于与自反应物质相关的物质,可划入 UN3242。此外样品 C 还具有自发热次级危险性。结论 当偶氮二甲酰胺质量分数 ≤ 35% 时,无需考虑自反应相关的危险性,但可能存在自发热危险;偶氮二甲酰胺质量分数 > 35% 时,可能同时存在自反应和自发热危险性。

关键词:偶氮二甲酰胺配制品;自反应;自发热;运输;危险化学品

中图分类号: TQ086.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-1326(2021)04-0468-04

引用:贺小双,王高俊,李京楠. 偶氮二甲酰胺配制品的运输危险性分类探究[J]. 职业卫生与应急救援,2021,39(4):468-471.

Study on hazards classification of azodicarbonamide products during transportation

HE Xiaoshuang, WANG Gaojun, LI Jingnan (Shanghai Research Institute of Chemical Industry Testing Co. Ltd, Shanghai 200062)

Abstract: **Objective** To study on the hazards classification method of azodicarbonamide products in transportation, and thus to provide reference for the safe transportation of this type of substances. **Methods** According to the Recommendations on the Transport of Dangerous Goods and Recommendations on the Transport of Dangerous Goods Manual of Tests and Criteria published by United Nations, 4 kinds of azodicarbonamide products (sample A contains 25% azodicarbonamide and 75% sodium bicarbonate, sample B contains 33.3% azodicarbonamide and 66.7% polyethylene, sample C contains 40% azodicarbonamide and 60% polyethylene, and sample D contains 50% azodicarbonamide and 50% sodium bicarbonate) were subjected to appropriate self-heating test, and heat accumulation storage test was conducted to determine their transportation hazards. **Results** The test results indicated that sample A can be transported as unrestricted goods; sample B can be transported as unrestricted goods when it is transported in packages less than 3 m³. However, when the package exceeding 3 m³, sample B belongs to self-heating substance and needs to be classified into UN3088. Sample C and D were classified as substances related to self-reactive substances. In addition, sample C also had a secondary risk of self-heating. **Conclusions** When azodicarbonamide does not exceed 35% of mass content, there is no need to consider the self-reactive hazards, while the product may be self-heating; when azodicarbonamide is greater than 35% of mass content, the product may be both self-reactive and self-heating.

Keywords: azodicarbonamide products; self-reactivity; self-heating; transportation; hazardous chemicals

根据联合国《关于危险货物运输的建议书 规章范本》^[1](以下简称《规章范本》),自反应物质主要是指排除爆炸物、有机过氧化物或氧化物质的物质和混合物以外,即使没有氧(空气)也容易发生激烈放热分解的热不稳定物质。自反应物质的分解可因

作者简介:贺小双(1986—),女,硕士,工程师

热、与催化性杂质(如酸、重金属化合物、碱)接触、摩擦或碰撞而发生。分解速度随温度而增加,所以在处理某些自反应物质时,温度必须加以控制。自反应物质的主要危险性在于其受热易分解并释放能量,进而对承载体造成强烈的破坏作用。此类危险货物在运输过程中的燃爆事故时有发生,但其分

类流程复杂^[2-4]。自反应物质通常含有不稳定的化学键结构,这些物质包括脂肪族偶氮化物、有机叠氮化物、重氮盐等。

偶氮二甲酰胺(CAS号:123-77-3),又称为发泡剂AC。偶氮二甲酰胺在高温下会受热分解产生氮气、一氧化碳、二氧化碳、氨气等气体,可在塑料、橡胶等制品中形成多孔结构,因此广泛应用于聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚酰胺11、氯丁胶、丁苯胶和硅橡胶等的发泡^[5]。依据《规章范本》的分类原则,偶氮二甲酰胺及其制品可能划入B型-D型自反应物质范畴,具有列明的联合国运输编号(UN编号):即UN3232 B型偶氮二甲酰胺配制品,控制温度的;UN3224 C型偶氮二甲酰胺配制品;UN3234 C型偶氮二甲酰胺配制品,控制温度的;UN3226 D型偶氮二甲酰胺配制品;UN3236 D型偶氮二甲酰胺配制品,控制温度的。当其不满足自反应物质的分类标准时,还可能划入另一个UN编号:UN3242 偶氮二甲酰胺。根据JT/T 617—2018《危险货物道路运输规则》和欧洲危险货物国际公路运输协定(ADR)中的定义,UN3242 属于与自反应物质相关的物质^[6]。基于此,本研究按照《规章范本》和《关于危险货物运输的建议书 试验和标准手册》^[7](以下简称《试验和标准手册》)中的分类原则和试验方法,对偶氮二甲酰胺配制品危险性分类方法进行探讨,为该物质的安全运输提供参考。

1 分类原则

根据《规章范本》的定义,按照运输危险性从低到高,偶氮二甲酰胺配制品可能存在3类情况,即豁免为非限制性货物,划入UN3242 或者划入B型-D型自反应物质。根据自反应物质的定义,分解热 $< 300 \text{ J/g}$ 或50 kg包件的自加速分解温度(self-accelerating decomposition temperature, SADT) $> 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,不属于自反应物质。另外,《规章范本》特殊规定215指出,当均相混合物中含有偶氮二甲酰胺质量分数不超过35%且惰性物质质量分数不低于65%时,不分类为自反应物质。据此,可以将偶氮二甲酰胺配制品分为两组:(1)偶氮二甲酰胺质量分数 $\leq 35\%$,惰性固体物质质量分数 $\geq 65\%$;(2)偶氮二甲酰胺质量分数 $> 35\%$ 。此外,由于偶氮二甲酰胺的放热性,如果热产生的速度超过热损耗的速度,其温度便会上升,甚至可能引发起火。因此推测还可能具有自发热危险性,分类时也要进行自发热试验测试。

根据《规章范本》的规定,自反应物质根据危险

程度分为7个类型,即A型(不得接受装在所试验的容器中运输)至G型(不受4.1项自反应物质规定的限制)。B型至F型的分类与容器允许装载的最大数量直接有关。判定自反应物质的危险性时,通过《试验和标准手册》的试验系列H来确定该物质装在50 kg包件中运输时其自加速分解温度(SADT)是否大于 $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。其中对于容器、中型散货箱或小型槽罐(容积 $< 2 \text{ m}^3$)运输的物质推荐采用试验H.4(热积累储存试验)。该方法可确定被测物在代表该物质的运输包件中发生放热分解的最低恒定空气环境温度。

根据《规章范本》和《试验和标准手册》的规定,判定物质自发热危险性时,需要采用试验N.4 自发热物质的试验方法,即确定物质25 mm或100 mm立方体试样在试验温度 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下是否出现自燃或危险的自热,后者用温度在24 h内上升到比烘箱温度高 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 表示。

综上所述,本研究为判定偶氮二甲酰胺配制品在运输中的危险性,设计如表1所示的危险性分类程序。

表1 偶氮二甲酰胺制品的危险性分类程序

偶氮二甲酰胺制品	试验程序	试验结果
偶氮二甲酰胺质量分数 $\leq 35\%$ 且惰性固体物质 $\geq 65\%$	自发热试验	属于4.2项自发热物质; 不属于4.2项自发热物质
偶氮二甲酰胺质量分数 $> 35\%$	热积累储存试验 自发热试验 自反应物质分类流程图	SADT $> 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ UN3242; SADT $> 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ UN3242 且有自发热次级危险; SADT $\leq 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 属于自反应物质,需开展自反应物质分类试验,划入适当的类型

2 方法

2.1 含偶氮二甲酰胺质量分数 $\leq 35\%$,惰性固体物质质量分数 $\geq 65\%$ 的配制品分类

根据《规章范本》特殊规定215,配制品中含有偶氮二甲酰胺质量分数 $\leq 35\%$ 且惰性固体物质质量分数 $\geq 65\%$ 时,不考虑划入自反应物质或UN3242 与自反应物质相关的物质,此时,只需考查是否具有自反应物质以外的其他危险性。根据推测,这类物质还可能具有自发热危险性,分类时需要进行自发热试验测试。

2.1.1 试验方法

选取两种偶氮二甲酰胺配制品A和B,样品A含质量分数25%偶氮二甲酰胺和质量分数75%碳酸氢钠,样品B含质量分数33.3%偶氮二甲酰胺和质量分数66.7%聚乙烯。参照《试验和标准手册》第33.3.1.6小节所载的试验方法,分别对样品A和B

进行自发热试验。

2.1.2 试验仪器

自发热试验主要使用 3 种设备材料:热空气循环式烘箱(内容积 > 9 L),边长 25 mm 和 100 mm 的立方形金属笼,直径 0.3 mm 的铬铝热电偶。具体要求详见《试验和标准手册》33.3.1.6 [7]。

2.2 含偶氮二甲酰胺质量分数 > 35%的配制品分类

根据《规章范本》中自反应物质的定义,偶氮二甲酰胺制品的自加速分解温度 (SADT) > 75 ℃时,不属于自反应物质,可划入 UN3242 与自反应相关的物质。自加速分解温度(SADT) ≤ 75 ℃时,考虑划入 B 型-D 型自反应物质,即需根据《规章范本》中的自反应物质分类流程图进行具体的试验测定,并划分为合适的自反应物质类型。此外,根据推测,配制品还可能具有自发热危险性,分类时也需要进行自发热试验测试。

2.2.1 试验方法

选取两种偶氮二甲酰胺制品 C 和 D,以质量分数计,样品 C 含偶氮二甲酰胺 40%和聚乙烯 60%,样品 D 含偶氮二甲酰胺 50%和碳酸氢钠 50%。参照《试验和标准手册》28.4.4 小节所载的试验 H.4 [7],分别对样品 C 和样品 D 进行热积累储存试验;参照《试验和标准手册》第 33.3.1.6 小节 [7] 所载的试验方法,分别对样品 C 和 D 进行自发热试验。

2.2.2 试验仪器

热积累储存试验设备由热损失率为 80 ~ 100 mW/(kg·K)的 500 mL 杜瓦瓶及其封闭装置、温度传感器和测量设备构成,规格要求详见《试验和标准手册》28.4.4.2,该测试条件可代表 50 kg 包件。固体试样装至杜瓦瓶容量的 80%并适当压实,加热试样,连续地测量试样温度和实验室温度,至试样温度上升至实验室温度以上 6 ℃或试验连续进行 7 d 为止,记录最高试样温度。杜瓦瓶及其封闭装置如图 1 所示:

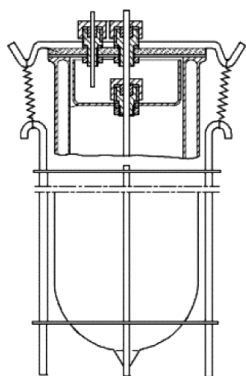


图 1 杜瓦瓶及其封闭装置

3 结果及讨论

3.1 含偶氮二甲酰胺质量分数 ≤ 35%, 惰性固体物质质量分数 ≥ 65%的配制品试验结果及讨论

由表 2 可知,样品 A 在 140 ℃,100 mm × 100 mm × 100 mm 条件下取得否定结果(阴性),不属于 4.2 项自发热物质。样品 B 在 140 ℃,100 mm × 100 mm × 100 mm 条件下取得肯定结果;在 140 ℃,25 mm × 25 mm × 25 mm 条件下取得否定结果;在 120 ℃,100 mm × 100 mm × 100 mm 条件下取得否定结果,因此,样品 B 在容积不超过 3 m³ 的包件中运输时不属于 4.2 项自发热物质,但在容积超过 3 m³ 的包件中运输时属于 4.2 项自发热物质。

综上所述,样品 A 可依据特殊规定 215 豁免为非限制性货物进行运输。样品 B 在容积不超过 3 m³ 的包件中运输时,可依据特殊规定 215 豁免,但在容积超过 3 m³ 的包件中运输时,划分为“UN3088 有机自热固体,未另作规定的”。

表 2 样品 A 和 B 的自发热试验结果

样品	样品体积	试验温度/℃	测试期间样品最高温度/℃	试验结果
A	100 mm × 100 mm × 100 mm	140	127.7	阴性
B	100 mm × 100 mm × 100 mm	140	209.7	阳性
B	25 mm × 25 mm × 25 mm	140	139.1	阴性
B	100 mm × 100 mm × 100 mm	120	119.9	阴性

3.2 含偶氮二甲酰胺质量分数 > 35%的配制品试验结果及讨论

由表 3 可知,整个试验周期中,试样 C 最大温度为 75.17 ℃,试样 D 最大温度为 75.14 ℃。根据《试验和标准手册》中对 SADT 的定义,若试验中不超过实验室温度 6 ℃或更多,则 SADT 记为大于所使用的最高储存温度。因而本次热积累储存试验下样品的 SADT 均可记为 > 75 ℃,即样品 C 和 D 不具有自反应性,不属于 4.1 项自反应物质,因此可划入 UN3242。

由表 4 可知,样品 C 在 140 ℃,100 mm × 100 mm × 100 mm 条件下取得否定结果,不属于 4.2

表 3 样品 C 和 D 的热积累储存试验结果

样品	测试时间/h	设定温度/℃	箱内温度/℃	样品温度/℃	热损失率 L/[mW/(kg·K)]	备注
C	0	75.0	40.50	35.7	82	试验开始
C	168	75.0	75.47	75.01	82	试验结束
C	167	75.0	75.57	75.17	82	样品温度达到最高时
D	0	75.0	28.94	23.59	82	试验开始
D	168	75.0	75.14	75.14	82	试验结束
D	165	75.0	75.54	74.59	82	样品温度达到最高时

项自发热物质。样品 D 在 140 ℃,100 mm × 100 mm × 100 mm 条件下取得肯定结果;在 140 ℃,25 mm × 25 mm × 25 mm 条件下取得肯定结果,因此,样品 D 还属于自发热物质,Ⅱ类包装。

综合表 3 和表 4 的试验结果,样品 C 和 D 可划入 UN3242,样品 D 还具有自发热次级危险性。

表 4 样品 C 和 D 的自发热试验结果

样品	样品体积	试验温度/℃	测试期间样品最高温度/℃	试验结果
C	100 mm × 100 mm × 100 mm	140	142.32	阴性
D	100 mm × 100 mm × 100 mm	140	231.1	阳性
D	25 mm × 25 mm × 25 mm	140	206.6	阳性

4 结论

根据《规章范本》及《试验和标准手册》中关于偶氮二甲酰胺及其制品的相关规定,对 4 个偶氮二甲酰胺制品进行了自发热试验和热积累储存试验。其中,样品 A 和样品 B 含偶氮二甲酰胺质量分数 ≤ 35%,无需考虑自反应相关的危险性,但可能存在自发热危险性。经自发热试验,样品 A 不属于 4.2 项自发热物质。样品 B 在容积不超过 3 m³ 的包件中运输时不属于 4.2 项自发热物质,但在容积超过 3 m³ 的包件中运输时属于 4.2 项自发热物质。样品 C 和样品 D 含偶氮二甲酰胺质量分数 > 35%,需通过热积累储存试验测定自加速分解温度(SADT),当 SADT > 75 ℃时,可划入 UN3242,但同时还需考虑

自发热危险性。经自发热试验,样品 C 不属于 4.2 项自发热物质。样品 D 具有自发热次级危险性。

需要说明的是,对于偶氮二甲酰胺制品,当偶氮二甲酰胺质量分数 > 35%时,如果样品的自加速分解温度(SADT)≤ 75℃,则不属于法规中列明 UN 号的危险品,此时需根据《规章范本》中自反应物质分类流程图进一步开展自反应物质的分类程序试验,依据结果划入相应的自反应物质类型。

作者声明 本文无实际或潜在的利益冲突

参考文献

[1] 联合国. 关于危险货物运输的建议书 规章范本[S]. 21 版. 纽约和日内瓦:联合国欧洲经济委员会秘书处,2019.

[2] 陈舒馨,董学胜,周敏. 自反应物质危险性的分类现状及方法研究[J]. 精细与专用化学品,2020,28(9):33-37.

[3] 王琛,郭永华,张伟. 物质自反应危险特性的判定方法[J]. 中国公共安全(学术版),2014(1):112-116.

[4] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. 化学品分类和标签规范 第 9 部分:自反应物质和混合物:GB 30000.9—2013 [S]. 北京:中国标准出版社,2013.

[5] 张婕,史翎,张军营. 偶氮二甲酰胺热分解机理及氧化锌对其分解的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2011,38(3):39-43.

[6] 全国道路运输标准化委员会. 危险货物道路运输规则:JT/T 617—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.

[7] 联合国. 关于危险货物运输的建议书 试验和标准手册[S]. 7 版. 纽约和日内瓦:联合国欧洲经济委员会秘书处,2019.

收稿日期:2020-11-20

(上接第 464 页)

[5] TIMP J F, BRAEKKAN S K, VERSTEEG H H, et al. Epidemiology of cancer-associated venous thrombosis[J]. Blood, 2013, 122(10):1712-1723.

[6] 陈旭锋,吕金如,李琳,等. 肺栓塞的危险因素、症状与危险分层的相关性分析[J]. 南京医科大学学报(自然科学版), 2017, 37(12):1633-1635.

[7] 宋玉果,郝凤桐,朱钧,等. 尘肺并发肺血栓栓塞症的临床特征及其诊治[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,2008,26(1):39-42.

[8] 陈宗喻,杜娟,张先明. 肺血栓栓塞症的临床诊治进展[J]. 中

华全科医学,2020,18(7):1181-1184.

[9] 程克斌,刘锦铭,宫素岗,等. Geneva 量表结合血浆 D-二聚体对肺栓塞的诊断价值[J]. 中华全科医师杂志,2008,7(12):822-824.

[10] KLOK F A, MOS I C, HUISMAN M V. Brain-type natriuretic peptide levels in the prediction of adverse outcome in patients with pulmonary embolism: a systematic review and meta-analysis [J]. Am J Respir Crit Care Med, 2008, 178(4):425-430.

收稿日期:2021-04-23