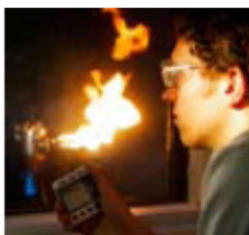


Безопасность органических пероксидов

Tomorrow's Answers Today



Испытание
голландского сосуда
высокого давления



Содержание

- 3 **Безопасность: наш наивысший приоритет**
- 4 **Наш опыт – это ваш опыт**
- 5 **Безопасность пероксидов**
- 6 **Параметры безопасности**
 - Пожар
 - Воспламеняемость
 - Температура разложения
 - Термический взрыв
 - Загрязнение
 - Механическая чувствительность
 - Физиологическое воздействие
- 8 **Термостабильность**
 - Графики SADT (самоускоряющегося разложения)
 - Температурные условия
 - Период индукции
- 11 **Опасность термического взрыва**
 - Неконтролируемое разложение
 - Взрывчатые свойства
 - Оценка опасности
- 12 **Контейнеры для пероксидов и их транспортировка**
 - Контейнеры
 - Правила транспортировки
- 14 **Хранение**
 - Месторасположение и постройки
 - а. Максимальная температура
 - Неохлаждаемая продукция
 - Охлаждаемая продукция
 - б. Противопожарная защита
 - в. Загрязнение
 - Общие рекомендации по хранению
- 16 **Промывка и утилизация**
 - Промывка
 - Утилизация
 - Горение
 - Химическое разложение
 - Разложение органических пероксидов
- 18 **Контакты**

Безопасность: наш наивысший приоритет



Танк общей ёмкостью 55 м³ для масштабных испытаний на безопасность в г. Девентер, Нидерланды

Практически для всех, кто принимает решения в перерабатывающей промышленности, безопасность является одним из основных вопросов, рассматриваемых в первую очередь. Значительные усилия в области техники безопасности, прилагаемые многими компаниями, уже привели к снижению числа несчастных случаев в химической промышленности.

Их достижению значительно способствуют обычные средства защиты работников (защитный шлем, спецодежда и т.п.), усовершенствованное управление процессом, надлежащая охрана и комплексное проектирование предприятия. Большинство компаний выполняет исследование опасностей и эксплуатационных возможностей, а также использует другие технические приёмы для оценки безопасности предприятия, такие как Количественный анализ риска.

Подобные исследования требуют глубоких знаний по различным сложным аспектам: по параметрам процесса и характеристикам сырьевых материалов. Для оценки объёма рисков также необходимо иметь знания о возможном воздействии неконтролируемых реакций, взрывах газа/пыли, воспламеняемости и т.п. Таким образом, эти аспекты подлежат постоянному исследованию для наилучшего понимания рисков.

Являясь мировым лидером в безопасности органических пероксидов, мы призываем к безопасному обращению и хранению нашей продукции. В компании АкзоНобель безопасность всегда имеет наивысший приоритет.

В этой брошюре мы представили обзор аспектов безопасности, связанных с органическими пероксидами, включая недавние ознакомления с их поведением, и общую безопасность.

Наш опыт – это ваш опыт



Компания АкзоНобель имеет длительную историю, связанную с органическими пероксидами, начиная с пероксидов бензоила, используемых для отбеливания муки в начале 1920-х годов. С тех пор мы добавили много новых органических пероксидов в ассортимент нашей продукции, поскольку потребность в использовании пластиков растет с каждым днем.

На сегодня мы являемся ведущим мировым производителем органических пероксидов. Каждый год миллионы тонн ПВХ, ПЭВД, акриловых, стирольных полимеров, высокоиндексного полипропилена и других термопластиков изготавливаются с помощью нашей продукции. Не следует забывать и о нашем ряде органических пероксидов, используемых для вулканизации термореактивных смол и сшивания эластомеров.

Органические пероксиды по существу представляют собой термически нестабильные соединения, требующие значительной защиты. Их поведение отличается от многих других органических реагентов, и в действительности они являются термически взрывоопасными.

Большей частью своим успехом мы обязаны нашим долгосрочным обязательствам по развитию и поддержанию высочайших стандартов безопасности. Наше полное понимание химии органических пероксидов является основой для развития безопасных процессов и продукции, адаптированным к нуждам потребителей в отношении хранения, обращения и поставки. Мы делимся нашим опытом в области безопасности и этот опыт является одним из наиболее важных ресурсов, которые мы предлагаем.



С точки зрения безопасности, снижение опасных воздействий является не единственным параметром, влияющим на риск при работе с органическими перекисями. Современное исследование опасностей и эксплуатационных возможностей формулирует риски следующим образом:

Риск = вероятность x воздействие
(формула 1)

Согласно этому определению вероятность того, что произойдет несчастный случай является независимой переменной, определяющей риск, присущий данной операции. В действительности любая промышленность, взаимодействующая с опасными материалами, (например, сжиженные газы) или включающая в себя опасные процессы (например, полимеризация при высоком давлении), старается предотвратить нежелательные воздействия за счёт снижения вероятности их возникновения.

Вероятность несчастного случая, связанного с пероксидом, снижается, а в некоторых случаях даже полностью устраняется различными способами.

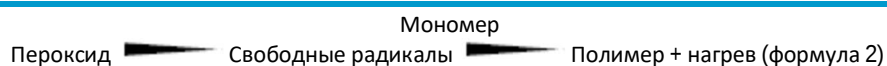
Например, для сухого пероксида бензоила, чувствительного к удару, вероятность взрыва, вызываемого механической обработкой, очень высока.

Тот же продукт, на 25% увлажнённый водой, практически нечувствителен к удару, поэтому вероятность его воспламенения значительно ниже. Наиболее простым способом снижения вероятности несчастных случаев является надлежащее обращение с продуктом. Параметр эффекта снижается до допустимого уровня путём удаления из перечня продукции тех пероксидов, которые показывают критическую или предотвратимую опасность в наших обширных испытаниях на безопасность.



Безопасность пероксидов

Существенным признаком органических пероксидов является их способность образовывать свободные радикалы при заданной температуре. Эти свободные радикалы инициируют желаемый химический процесс. Типичный процесс полимеризации может быть схематически представлен следующим образом:



где, фактически, концентрации пероксидов в мономере варьируются между 5 и 0.05%.

Основная проблема безопасности органических пероксидов, по сути, связана с их функционированием в качестве инициатора полимеризации. При отсутствии мономера вышеуказанная реакция происходит следующим образом:



Реакция является экзотермической, что влечёт за собой опасные явления, аналогичные тем, которые наблюдаются для многих реакций полимеризации, например, выход из под контроля. В случае с перекисями, выход из под контроля обычно называется термическим взрывом.

Данные о термической нестабильности подробно обсуждаются ниже. Они представляют собой существенную часть термической характеристики, которая отличает пероксиды от большинства других веществ. Большинство других проблем безопасности пероксидов схожи с проблемами обычных органических веществ. С точки зрения оценки риска (см. формулу 1) специфическая опасность пероксидов может быть описана следующим образом:

Вероятностный параметр отражает риск того, что пероксид будет подвергнут нежелательному увеличению температуры, как представлено в формуле 3. Термическая активность пероксидов действует только в процессе полимеризации, как показано в формуле 2, но её следует избегать на более ранних этапах.

Параметр эффекта отражает размеры воздействия термического взрыва. Степень интенсивности может сильно изменяться. Например, водные суспензии пероксидов и эмульсии имеют такую несущественную интенсивность разложения, что ей можно пренебречь. Для большинства пероксидов воздействие является значительным, и потому требуются соответствующие меры предосторожности. С другой стороны, следует отметить, что пероксиды, имеющие свойства взрывчатых веществ, не продаются компанией АкзоНобель.

Параметры безопасности

Испытание твёрдого органического
пероксида на взрыв пыли



Разложение
загрязнённого
пероксида



Безопасное обращение и поддержание в надлежащем состоянии органических пероксидов, а также предотвращение развития неблагоприятных ситуаций возможно только, если известна опасность. В этом параграфе представлены все известные опасные случаи, включая те, когда органические пероксиды схожи с большинством других химикатов.

Пожар

Большинство пероксидов сильно горят. Причина состоит в том, что высокие температуры фронта пламени вызывают разложение в поверхностном слое пероксидов. Таким образом, скорость горения получается высокой, что в сочетании с наличием воспламеняющихся продуктов распада вызывает обширный пожар. Выбор места и конструкций для зданий склада органических пероксидов главным образом основывается на опасности возгорания (см. параграф Хранение на стр. 14). Некоторые формы пероксидов, например, водные суспензии и эмульсии представляют собой исключение из этого правила.

Воспламеняемость

Благодаря низкому давлению своего пара точка воспламенения органических пероксидов обычно выше, чем их температура разложения. Поэтому смеси взрывоопасных паров не присутствуют в помещениях хранения пероксидов. Явным исключением является пероксид третичного бутила, с точкой воспламенения 6°C.

С другой стороны, пары разложения органических пероксидов, конечно же, являются воспламеняемыми. Воспламенение пероксидов может произойти вследствие наружного возгорания, горячих поверхностей или разложения самих пероксидов.

Температура разложения

Самая низкая температура, при которой может произойти неконтролируемая ситуация с веществом в транспортировочной упаковке, называется температурой самоускоряющегося разложения (SADT). Значения SADT можно обнаружить в нашем каталоге продукции или Спецификации на продукцию (PDS),

которые можно найти на нашем сайте www.akzonobel.com/polymer.

Более подробная информация об этом важном аспекте безопасности пероксидов представлена в параграфе Термическая устойчивость на стр. 8. Для получения значений SADT пероксидов, содержащейся в других контейнерах (не в транспортировочных), например, резервуары-хранилища и сосуды, пожалуйста, обратитесь к вашему поставщику.

Термический взрыв

Эффект разложения варьируется от умеренного до сильно выраженного. Пероксиды проходят серию испытаний с целью классификации опасности (см. параграф Опасность термического взрыва на стр. 11). Запрещается помещать пероксиды в закрытые металлические контейнеры или стеклянные бутылки без установки соответствующих устройств сброса давления.

Загрязнение

Загрязнения представляют собой опасность, т.к. многие химические продукты значительно снижают температуру разложения (SADT) органических пероксидов. Общеизвестными примерами являются соли металлов, амины, кислоты, фундаментные и строительные материалы, такие как железо, медь и другие тяжелые металлы. Совместимость должна быть доказана до того, как чужеродные материалы перемешаются с перекисями. Такие термическая устойчивость иногда понижается растворителями.

Механическая чувствительность

Трение, сотрясение и удар могут вызвать разложение, главным образом, за счёт высоких температур в данной точке, которые они создают. Разложение может распространиться по всему пероксиду.

Большинство коммерчески доступных органических пероксидов демонстрируют низкую степень механической чувствительности. Тем не менее, следует уделить внимание этому моменту при жестком механическом воздействии, которое происходит во время перемалывания, подачи насосом, интенсивного перемешивания и на мельнице.

Физиологическое воздействие

Обычно, пероксиды являются умеренно токсичными при вдыхании и проглатывании. Благодаря их низкому давлению пара при температуре обращения, специальных мер предосторожности, связанных с их вдыханием при регулярном взаимодействии с ними, не требуется. Настоятельно рекомендуется вентиляция. В случае образования пыли также рекомендуется ношение респираторов. Запрещается проглатывать пероксиды, т.к. они могут оказать негативное воздействие на внутренние органы.

Значительную физиологическую опасность представляет собой контакт жидких пероксидов с органами зрения и кожными покровами. Особенно, к серьезным повреждениям органов зрения и, иногда, слепоте, может привести пероксид кетона и гидропероксиды, если после его попадания не промыть глаза сразу же большим количеством воды.

Контакт пероксидов с кожей может привести к повреждению и раздражению кожных покровов. По этой причине рекомендуется носить персональные средства защиты, такие как защитные очки и перчатки.

Более подробную информацию по конкретному пероксиду вы можете найти в Карте безопасности материала (MSDS) на нашем сайте www.akzonobel.com/polymer.

Свободные радикалы образуются в результате термической активации пероксидов. Для сильно разбавленных пероксидов скорость образования свободных радикалов при различных температурах может быть определена на основании графика полураспада или уравнения Аррениуса на стр. 30 нашего каталога продукции.

Термостабильность



Монитор термической активности для точного измерения скорости распада органических пероксидов

Компания АкзоНобель предлагает широкий спектр органических пероксидов для полимеризации различных мономеров при температурах от 40°C до 250°C. Однако, с целью обеспечения качества и безопасности необходимо избегать образования свободных радикалов во время хранения транспортировки и обращения.

Проблема безопасности оценивается исследованиями термической стабильности концентрированных пероксидов при низкой температуре. Впоследствии эти результаты в графиках SADT используются для обращения с пероксидами.

В некотором смысле графики SADT дополняют собой графики полураспада, используемых для ведения процесса. Графики полураспада применяются к низким концентрациям пероксидов. Полураспад является важным технологическим параметром в реакциях полимеризации.

Графики SADT

Для концентрированных органических пероксидов возникновение неконтролируемого разложения определяется температурой. При высоких температурах экзотермическое разложение вызывает саморазогрев. Что, в свою очередь, вызывает увеличение температуры. При более высоких температурах продукта, разложение происходит еще быстрее, и, таким образом, мы имеем самоускоряющееся разложение, приводящее к явлению, описанному в параграфе Опасность термического взрыва на стр. 11. Самая низкая температура, при которой происходит самоускоряющееся разложение, называется Температурой самоускоряющегося разложения (SADT). При температурах ниже SADT может происходить некоторое разложение пероксида, но оно не приводит к самоускорению и его сопутствующим опасным эффектам.

Поведение температуры продукта, как функции различных температур окружающей среды, представлено на графике SADT. Графики SADT специфических пероксидов можно получить по запросу.

На рисунке 1 на стр. 9 представлены экспериментальные результаты исследования термической стабильности трет-бутилперокси-2-этилгексаноата (Trigonox® 21S).

Четыре пробы Trigonox 21S температурой около 10°C помещаются в печи при температуре 40°C, 35°C, 30°C и 25°C, соответственно. Изменение температуры продукта в последующие дни представлено на рисунке. Проба, установленная в печь при 40°C, разлагается через 12 часов после того, как продукт нагревается до температуры 40°C. Проба, установленная в печь при 35°C, разлагается через 115 часов после того, как продукт достиг температуры печи. Третья проба превышает температуру печи на 3°C, но больше не увеличивается.

Через семь дней после достижения температуры среды 30°C, содержание пероксида уменьшилось с 97,2 % до 93,5%. В конечном итоге, продукт при 25°C достигает температуры печи и не демонстрирует заметного увеличения температуры, но испытывает некоторое ухудшение качества в рассматриваемый промежуток времени 7 дней.

Условия испытаний таковы, что пробы моделируют поведение 25 кг Trigonox 21S в 30-литровом контейнере. Используемый метод испытаний называется Проба на аккумуляцию тепла (Wärmestau). Испытание было разработано немецким институтом по испытанию материалов (BAM) и рекомендуется для определения величин SADT группой экспертов ООН для Перевозки опасных грузов. Из рисунка 1 можно заключить, что самая низкая температура, при которой трет-бутилперокси-2-этилгексаноат демонстрирует самоускоряющееся разложение в течение 7 дней, составляет 35°C, при измерении кратном 5°C.

Температурные условия

Возникновение неуправляемого нагрева, например, ускоряющегося разложения, основным образом определяется тепловым балансом между теплом, образованным в результате реакции экзотермического разложения, и теплом, рассеянным во внешней среде.

Соответственно, значения SADT отличаются для каждого пероксида и подвержены влиянию внешних условий, таких как количество пероксида, коэффициент теплообмена и тип упаковки. Вы скажете, что лучше было бы упаковать органическую пероксид в контейнеры, способствующие теплообмену между продуктом и его окружающей средой.

Это действительно привело бы к более высоким значениям SADT, но не к более высоким температурам хранения. Несмотря на то, что тепловые потери возрастают, разложение, т.е. ухудшение качества, остаётся.

При рекомендуемых температурах хранения тепло, образуемое пероксидом, столь низкое, что оно легко рассеивается. Информацию о SADT, также как и о выработке тепла пероксидами, можно найти по ссылкам 1-4.

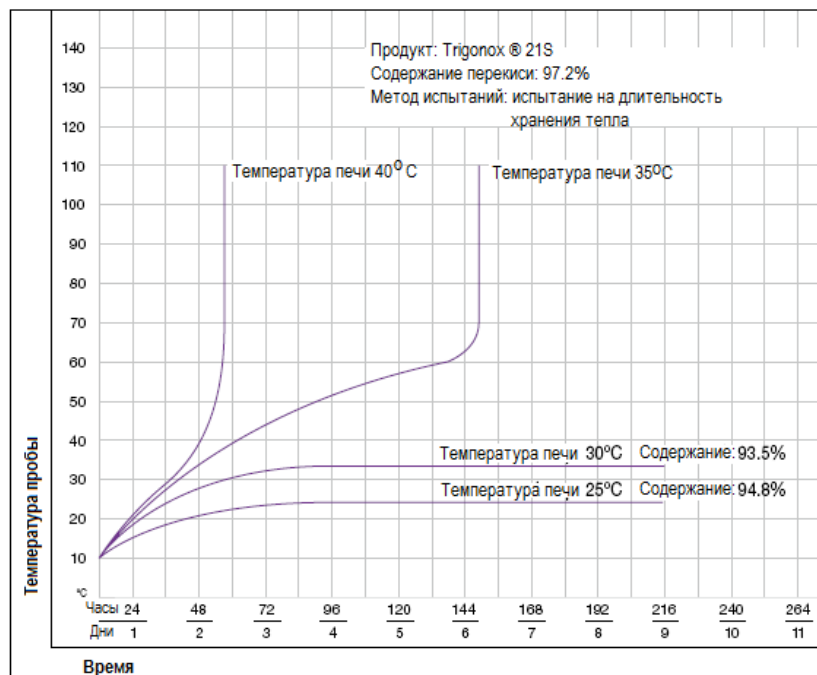
На значения SADT оказывает влияние количество пероксидов в контейнере. Методом испытаний и расчётов можно определить значения SADT для пероксидов в цилиндрических контейнерах, сосудах и резервуарах-хранилищах. В связи с тем, что внешние условия в этих случаях будут изменяться, одинаковые значения SADT выданы быть не могут (см. также рисунок 3 и сопутствующий текст на стр. 10). Загрязнение пероксидов может существенно снизить значения SADT. Значения SADT твёрдых органических пероксидов могут значительно отклоняться при растворении этих пероксидов.

Упаковки пероксидов и помещения хранения разработаны таким образом, чтобы поддерживать температуру продукта постоянной, а не охлаждать продукт, имеющий слишком высокую температуру, до нормальной температуры. Существенное неправильное представление обусловлено как раз этим моментом, что часто приводит к нежелательным разложениям.

Пероксиды со слишком высокой температурой, конечно же, могут быть охлаждены. Но для этого требуются дополнительные средства охлаждения, например, лёд, жидкий N_2 или твёрдый CO_2 (сухой лёд).

‘Пероксиды со слишком высокой температурой’ представляют собой продукты, которые достигли максимально высокой температуры хранения, но не достигли ещё SADT.

Рисунок 1: График SADT вещества Trigonox 21S



SADT: самая низкая окружающая температура (печи), при которой разложение приводит к увеличению температуры более чем на 6°C.

Критическая температура: температура, при которой может быть осуществлено заданное критическое воздействие.

Рисунок 2: Термическая устойчивость органических пероксидов



Ссылки:

1. «Тепловые свойства пероксидов», Дж.Дж. де Грут и Ф. Хапкенс ванн дер Элст в «Бесконтрольных реакциях», Ай. Чем. Е. Серия совещаний № 68, 3/VII
2. Термическая устойчивость трет-бутил перокси пивалата» А.С. Хордижк, Дж. Верхоефф, Дж.Дж. де Грут в 'Thermochimica Acta', 43 (1981)
3. «Опытные данные термодинамики органических пероксидов» А.С. Хордижк и Дж.Дж. де Грут в 'Thermochimica Acta', 101 (1986) 45-63.
4. «Оценка достоверности UN SADT H.4 испытаний для твёрдых органических пероксидов и аутореактивных веществ» М. Стинсма, П. Шуурман, М. Малов, У. Краузе, К.Д. Вехрштедт в «Журнале опасных материалов» A117 (2005) 89-102.

Воспламененные органические пероксиды загораются более резко, чем растворители, такие как, например, ацетон



Период индукции

С пероксидами можно обращаться в течение ограниченного периода времени при температурах близких и даже выше их значений SADT. Во-первых, обратитесь к рисунку 1 на стр. 9, т.к. достижение новой температуры окружающей среды пероксидом занимает некоторое время; во-вторых, процесс саморазогрева занимает какое-то время, которое называется периодом индукции.

Первый период может использоваться для транспортировки охлажденных пероксидов из одного помещения в другое, второй период для доставки пероксида в процесс полимеризации.

Обращение с пероксидом во время периода индукции требует тщательной проработки. На Рисунке 3 на данной странице также представлены периоды индукции для Trigopox 21S в 30-литровых упаковках: 12 часов при 40°C и 11 часов при 35°C, окружающая температура. График на стр. 15 иллюстрирует другое использование периодов индукции: пероксидов в сосудах-хранилищах. Периоды индукции были подсчитаны для 600-литрового сосуда, наполненного 25%-ным раствором Trigopox 25.

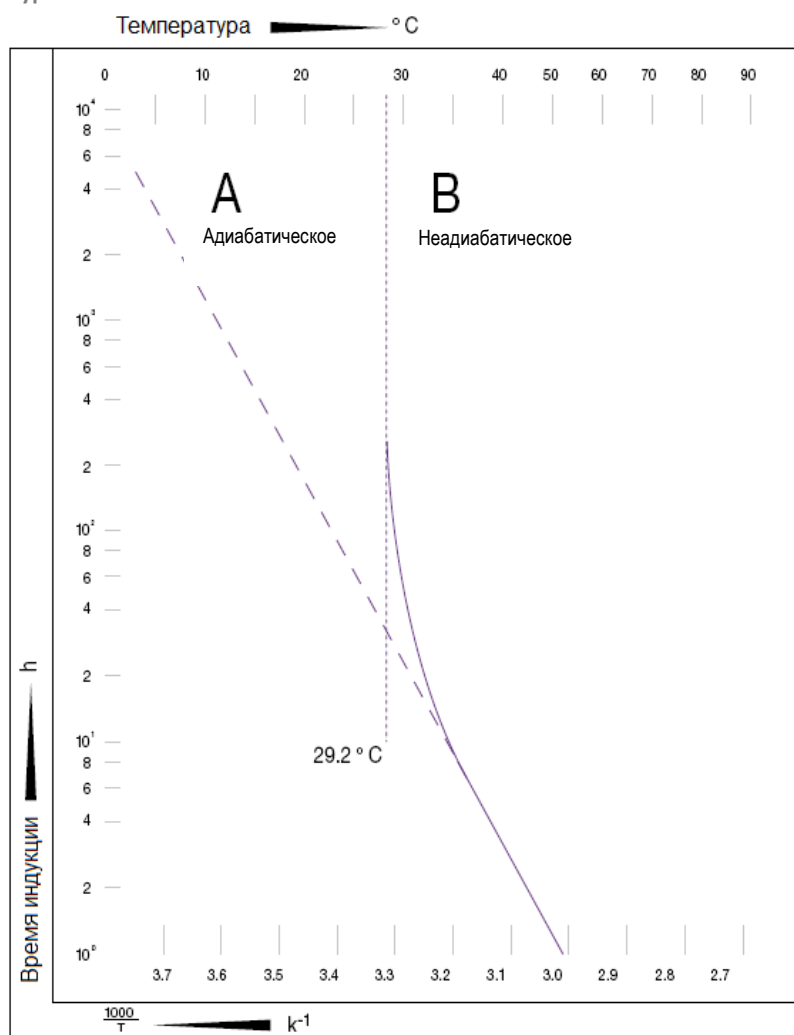
Охлаждение влияет на SADT и время индукции. При низкой температуре период индукции становится бесконечным; для продукта в баке критическим значением является SADT.

При высоких температурах период индукции уменьшается по экспоненте с температурой. Периоды индукции заметно короче, чем соответствующие периоды полураспада продукта.

График периода индукции может использоваться для определения времени, имеющегося для неотложных действий в критической ситуации.

Длительность операции при высоких температурах следует ограничить до одной четверти периода индукции.

Рисунок 3: Период индукции Trigopox 25-C25 в 600-литровом сосуде в функции температуры



Данный график приведён для примера и представлен исключительно в информативных целях. Конкретные диаграммы выполняются по специальному запросу.

Опасность термического взрыва

Разложение пероксидов в результате термического взрыва не является самым распространенным происшествием для пероксидов; пожар.

Тем не менее, знание вредных воздействий, вызванных интенсивным разложением, полезно для подготовки сбалансированного комплекта мер предосторожности и необходимо для разработки соответствующих средств защиты. Пероксиды проходят несколько тестов на безопасность для определения влияния разложения при различных внешних обстоятельствах. Для получения представления об опасности термического взрыва ниже приводится краткое описание наиболее важных явлений.

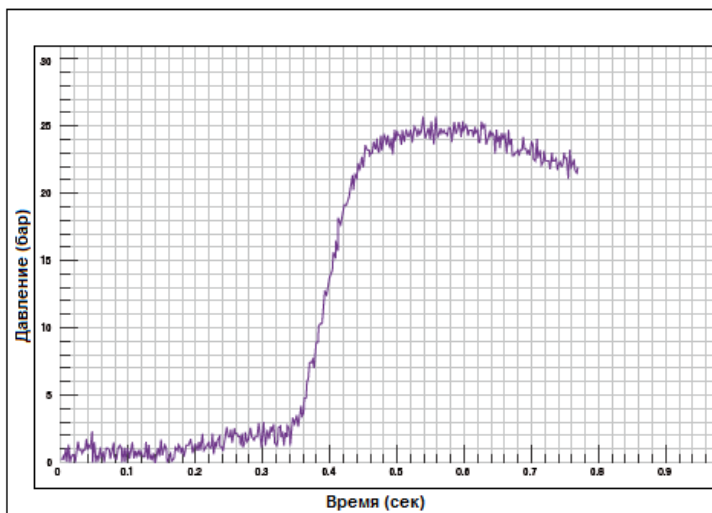
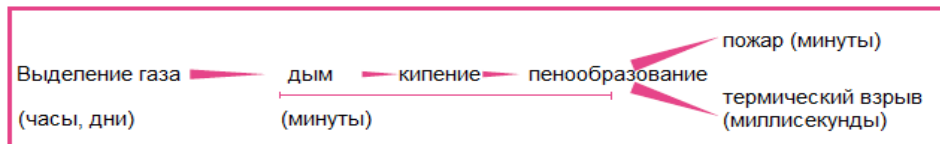


Рисунок 4: Быстрое увеличение давления в результате термического взрыва
 P_{max} : 25,3 бар,
 dP/dt_{max} : 250 бар/с.

Неконтролируемое разложение

Продукт, нагреваемый до температуры, слегка превышающей его SADT, демонстрирует следующую последовательность событий:



Регистрация температуры разложения пероксидов представлена на графике на стр. 9. Асимптотический прирост температуры может достичь нескольких сотен градусов по Цельсию. Регистрация давления разложения в результате взрыва в закрытом лабораторном сосуде выполняется в Лаборатории по исследованию безопасности компании АкзоНобель в рабочем порядке.

На рисунке 4 показано влияние давления 5-граммовой пробы в 200-мл сосуде. Давление достигает 35 бар приблизительно за 75 миллисекунд. Форма кривой давления аналогична кривым давления газа и пыли при взрыве в закрытых контейнерах. Максимальное давление взрыва пероксидов определяется количеством пероксидов по отношению к общему объему контейнера.

Взрывчатые свойства

Большая часть опасных пероксидов была подвергнута детонационным испытаниям. Детонация представляет собой характеристическое свойство взрывчатых веществ. Некоторые пероксиды продемонстрировали резкий или сомнительный результат. Эти пероксиды обычно флегматизируются до тех пор, пока не будет продемонстрировано отсутствие явной детонации. Невзрывающиеся химические вещества могут рассматриваться как имеющие взрывчатые свойства, если продукт демонстрирует резкое разложение или быстрое распространение разложения.



Оценка опасности и маркировка

Опасность пероксидов существенно различается при сравнении друг с другом. Пероксид лауроила, пероксид трет-бутил кумила, дицетилпероксидкарбонат и другие демонстрируют минимальное опасное воздействие. Пероксид бензоила, диизопропил пероксидкарбонат и в особенности пероксид диацетона могут представлять опасность в чистом состоянии или в случае несоответствующего разбавления. Более того, разложение сухого пероксида бензоила и сухого пероксида ацетона легко возникает в результате трения. В связи с чем следует избегать комбинации высокой опасности и высокой механической чувствительности, связанной с молекулами органических пероксидов.

Наши пероксиды промышленного назначения были выбраны таким образом, чтобы избежать такого воздействия. Механическая чувствительность является существенной характеристикой для применения органических пероксидов, следовательно, механически чувствительные вещества либо не выбираются, либо делаются нечувствительными с помощью выбора соответствующей формы.

Флегматизация, разбавление и форма часто используются для того, чтобы сделать пероксид менее опасным. Например, опасные свойства пероксидов в водных суспензиях и эмульсиях были снижены до такого уровня, что эти продукты рассматриваются как безопасные.

Все органические пероксиды маркируются в соответствии с правилами международных перевозок (см. параграф Правила перевозок на стр. 13). Дополнительно к красной и желтой этикетке Класс 5, Раздел 5.2, могут использоваться оранжевая «взрывоопасная» этикетка и/или белая этикетка «вызывает коррозию», означающие дополнительные риски.

Этикетка «Взрывоопасная» применяется для тех органических пероксидов, которые демонстрируют резкое разложение или быстрое выгорание взрывчатого вещества в упаковке, используемой для транспортировки.

Этикетка «вызывает коррозию» главным образом используется для пероксидов кетона и гидропероксидов.

В дополнение к маркировке в соответствии с международными правилами перевозок, этикетки могут наноситься на упаковки в соответствии с Всемирной согласованной системой (GHS), национальными нормативами, действующими в некоторых географических частях света (например, Европейский Союз, Малайзия, Канада). В связи с тем, что пероксиды так широко отличаются по своим опасным свойствам, очень важно ознакомиться с этими свойствами до использования пероксидов.

Контейнеры для пероксидов и их транспортировка

Упаковка и способ транспортировки очень важны для пользователя, который должен соответствующим образом приспособить под них свою систему хранения и обращения с продуктом. Размер контейнера выбирается с учётом критериев безопасности. Основным моментом является тот факт, что некоторое количество небольших упаковок продукта менее опасно, чем тот же объём продукта, помещённый в один большой контейнер. В критичном случае в большом контейнере будет происходить разложение сразу всего содержимого контейнера, тогда как содержимое небольших упаковок не может начать разлагаться одновременно.





Контейнеры

Большая часть чистых и высококонцентрированных жидких пероксидов поставляется в 30-литровых полиэтиленовых контейнерах.

Большая часть твёрдых пероксидов упакована в полиэтиленовые пакеты, уложенные в коробки из гофрированного картона. Другие помещены в цилиндрические контейнеры. Сама по себе упаковка обеспечивает оптимальную безопасность: изоляцию (см. параграф Термостабильность на стр. 8), разрыв, при необходимости (см. параграф Опасность термического взрыва на стр. 11).

Контейнеры укладываются на паллеты в два или четыре слоя.

Некоторые пероксиды упакованы в 200-литровые цилиндрические контейнеры или контейнеры большего объёма. Пероксид и контейнеры должны отвечать требованиям определенных стандартов. Основные критерии безопасности для транспортировки пероксидов в большом контейнере: отсутствие механической чувствительности, минимальная дефляция, низкая сила взрыва, низкий эффект теплового взрыва. Контейнер должен учитывать опасности, которые представляет пероксид. Совместимый конструкционный материал, механическая прочность, предохранительные клапаны, разрывная мембрана, представляют собой лишь некоторые из требуемых условий. Основной целью является предотвращение фрагментации танка в случае разложения.

Компания АкзоНобель была первым производителем органических пероксидов, которая стала использовать контейнеры типа IBC (Intermediate bulk container). Эти IBC обеспечивают сбалансированность экономичности и безопасности для транспортировки, хранения и обращения с органическими пероксидами. Кроме этого, IBC имеют некоторые преимущества по сравнению с небольшими упаковками, такие как: снижение воздействия паров органических пероксидов на работников, снижение количества использованной тары и сокращение времени работы с органическими пероксидами и упаковкой.

Специально разработанные 1250-литровые IBC контейнеры из нержавеющей стали для разбавленных органических пероксидов и эмульсий получили разрешение на перевозку автомобильным и морским транспортом, по суше и морем. Зажимное приспособление с пружинной фиксацией, используемое в качестве аварийного вентиляционного отверстия, является изобретением компании АкзоНобель, и на него имеется патент. Мы постоянно находимся в поиске новых путей оптимизации безопасности перевозок, обращения и хранения органических пероксидов.

Совсем недавно мы показали пример со своим уникальным составным IBC контейнером для органических пероксидов разбавленного типа F. Благодаря своей массе и размерам, эти IBC контейнеры обеспечивают преимущества в безопасности и обращении, сохраняя при этом все положительные характеристики наших контейнеров из нержавеющей стали. Они также оказывают небольшое влияние на окружающую среду. Мы обеспечиваем сбор и переработку, демонстрируя нашу направленность на разработку новых продуктов и более стойких упаковок, без риска для их эксплуатационных характеристик.

Разработка компаний АкзоНобель охлаждаемого трейлера с IBC контейнерами, соединенными в магистраль, избавляет от внутренних манипуляций и перевозок IBC контейнеров. Органические пероксиды могут быть напрямую закачаны насосом в резервуары-хранилища благодаря герметичному соединению. Трейлер оснащён всеми необходимыми откачивающими средствами.

В разбавленном состоянии (концентрация пероксидов от 20 до 40%) перевозка наливом возможна практически для всех пероксидов, налитых в баки ёмкостью от 10 до 20 м³. Как пероксид, так и танк должны быть утверждены государственными органами. В связи с тем, что при изготовлении полимеров и в обрабатывающей промышленности в основном используются пероксиды в разбавленном состоянии, то это не представляет никаких проблем. Компания

АкзоНобель располагает постоянно увеличивающимся количеством грузовиков для перевозки пероксидов методом налива.

В стандартах вещества разделяются на следующие классы: легковоспламеняющиеся жидкости, сжатые газы, токсичные вещества и т.п. Органические пероксиды представляют собой отдельный класс, обычно пронумерованный, как 5.2 «Органический пероксид». Класс 5.2 является так называемым ограниченным классом: к перевозке допускаются только те продукты, которые внесены в список стандартов.

Некоторые регламентированные пункты: температура транспортировки, тип упаковки, максимальное количество продукта в упаковке, маркировка, критичная температура, и т.п.

Дополнительные условия зависят от способа транспортировки, например, для морского транспорта, месторасположение груза, хранение, контроль, порядок действий в аварийной ситуации, и т.п. Мы располагаем многочисленным парком морских контейнеров, каждый из которых оснащён двумя независимыми холодильными установками для безопасной транспортировки нашей продукции.

Правила транспортировки

Существуют различные правила транспортировки:

Всемирные

транспортировка
рекомендации
морские перевозки
воздушные перевозки

ООН
IMDG код
ICAO

Европейские

автомобильный транспорт
ж/д

ADR
RID

Перевозка ИВС в
охлаждаемое помещение
для хранения пероксидов



Хранение

Настоящий параграф описывает хранение органических пероксидов, упакованных в контейнеры. Хранение в резервуарах – см. параграф «Контейнеры для пероксидов и их транспортировка» на стр.12. Благодаря своим специфическим свойствам органические пероксиды не могут быть просто помещены в любое складское помещение для химических веществ. Рекомендуется использовать отдельные складские помещения. Отдельное хранилище и требования к такому хранилищу имеют одни и те же основные принципы.

Основные пункты:

1. Пероксиды должны храниться при температуре ниже, чем их максимальная рекомендованная температура
2. Пероксиды энергично горят
3. Загрязнение не допускается.

Все условия и положения должны учитывать эти основные пункты. Пункты 1 и 3 представляют собой меры предосторожности, тогда как пункт 2 означает основную опасность.

Опасность термического взрыва была снижена до опасности вторичной важности благодаря типу упаковки (небольшая и хрупкая). Этот факт подтверждается записями о происшествиях, содержащимися в хранилищах пероксидов. Разложение пероксидов в их контейнерах, главным образом, приводит к большому количеству дыма или возгоранию пероксидов.

Возгорание пероксидов с дальнейшими последствиями для хранилищ подвергалось широким исследованиям как со стороны производителей пероксидов, так и со стороны государственных органов. Опыты, выполненные Федеральным институтом исследования и испытаний материалов (BAM) в Берлине включили в себя испытания 5,000 кг жидкого пероксида. В результате этих испытаний были получены следующие технические данные для высококонцентрированных жидких пероксидов:

Типичные значения скорости сгорания пероксидов:

- 10,000 кг 250 кг/мин.
- Теплота горения 30,000 кДж/кг
- Доля теплоты излучения пригл. 25%

Это привело к 8 кВт/м² излучению на 25 метрах, интенсивность, которая обугливает древесину, и которую человек может выдержать только в течение короткого времени (5 секунд).

Соответственно требования к хранилищам

пероксидов вытекают из вышеуказанных пунктов.

Максимальная температура

Контроль температуры возможен, только если установлен термометр: Тип Т1 для неохлаждаемых продуктов и тип Т1С для охлаждаемых продуктов. Желательно также вывести показания температуры снаружи входа, с тем чтобы персонал мог определять температуру внутри помещения перед тем, как зайти. Надлежащая температура хранения должна быть указана на входе. Термометр также можно использовать для пожарной сигнализации (функция T1A или T1CA).

В случае, если используются две заданные установки: сигнал тревоги для индикации увеличения температуры выше максимального значения температуры хранения и сигнал тревоги для указания разложения или пожара (см. также раздел Противопожарная защита на стр. 15). Необходимо тщательно контролировать любую аварийную ситуацию. С целью избегания любого увеличения температуры пероксидов в результате саморазогрева (см. параграф Параметры безопасности на стр. 6), необходимо обеспечить циркуляцию воздуха внутри здания. Расстояние между паллетами с пероксидом и естественной конвекционной вентиляцией достаточно для предотвращения самонагревания при температурах хранения.

Проектные требования к удержанию температуры внутри хранилища ниже максимальной температуры хранения продукта отличаются для неохлаждаемых и охлаждаемых пероксидов.



Неохлаждаемая продукция

С целью обеспечения качества пероксидов для всех неохлаждаемых продуктов настоятельно рекомендуется поддерживать температуру хранения максимум 40°C. Для этого следует ознакомиться с температурными условиями летнего периода и парниковым эффектом. Надлежащие меры: стены и крыша (невоспламеняемые или огнестойкие), изготовленные из материалов с низким теплообменом, отсутствие окон и достаточная вентиляция воздуха. Вентиляционные отверстия приблизительно должны составлять 0.5% площади пола и быть покрытыми решётками. Между стенами и пероксидом необходимо оставить некоторое пространство. Таким образом, солнечное излучение от стены не перейдёт напрямую к продукту, а циркуляция воздуха удалит поступление тепла снаружи. В жарком климате удерживать температуру ниже 40°C поможет дополнительная крыша от солнца или установка водного орошения на крыше. Зимний период представляется наиболее проблематичным, т.к. некоторые продукты могут затвердевать. Если используется отопление, то температура нагревательного прибора не должна превышать 50°C, и он не должен представлять собой источник возгорания. Пероксиды необходимо хранить на безопасном расстоянии от нагревательного прибора.

Охлаждаемая продукция

Здесь требуется охлаждение/замораживание. Охлаждающее вещество: невоспламеняющееся и химически невосстанавливаемое. Очевидно обязательное использование изолированных стен, крыши и дверей. Для устранения поломки охлаждающего устройства требуется соблюдение специальных положений. Во-первых, необходимо, чтобы система аварийной сигнализации выявляла поломку на ранней стадии. Во-вторых, требуется резервная система охлаждения, которая сможет использоваться в случае отказа первичного устройства. Аварийное охлаждение льдом или сухим льдом должно использоваться только в качестве последнего средства. Знание скорости возрастания температуры внутри складского помещения при отказе охлаждающих устройств поможет в планировании графика безотлагательных мер.

Защита от пожара

Профилактика пожара и пожаротушение являются ключевыми вопросами стратегии безопасности для хранилищ пероксидов. В некоторых странах для этого предусмотрены специальные инструкции. Наиболее важные моменты кратко изложены ниже:

- Конструкция зданий; стены и крыша должны

быть изготовлены из жаропрочного материала (кирпич, бетон, пеностекло, и т.п.) Одна часть здания (стены, крыша или двери) должна быть лёгкой конструкции.

Разложение и возгорание пероксидов образуют большое количество газов и дыма. Их следует выпустить до того как избыточное давление разрушит здание.

Оборудование пожаротушения:

- Система потока/распыления воды в сочетании с выявлением дыма или
- Автоматическая система потока/распыления, приводимая в действие датчиками температуры
- Распылительная система, которая может использоваться в случае отказа основного устройства. Сухая распылительная система для охлаждённых продуктов; или в случае с охлаждёнными продуктами можно использовать систему пожаротушения жидким азотом
- 10 кг порошковый огнетушитель, работающий на основе гидрокарбоната натрия для небольших возгораний, открытых мест рядом с дверью.

Борьба с пожаром:

Горящий материал, жидкий или твёрдый пероксид, плавающий на поверхности воды пожаротушения, может распространяться во всех направлениях, если он содержится в хранилище ненадлежащей конструкции.

Надлежащие средства борьбы с пожаром:

- Конструкция пола бассейнового типа
- Каналы, которые направляют горящий поток в открытый приемок. Обычная канализационная заводская сеть для этой цели не подходит.
- Безопасные расстояния: быстрое возгорание пероксидов может означать угрозу для окружающей среды. Безопасное расстояние зависит от чувствительности соседних объектов (больницы, жилые дома, дороги, заводы), количества и типа хранящегося продукта, конструкции хранилища, и т.п. Например, для хранилища, рассчитанного на 7,200 кг, расстояние может варьироваться от 10 до 40 метров.

Загрязнение

Одна из главных причин в определении отдельного хранилища для пероксидов – это предотвращение загрязнения, которое может серьёзно снизить термостабильность пероксидов. Соответственно, гарантировать поддержание максимальной температуры хранения будет нельзя. В самом хранилище пероксидов утечки и проливы представляют собой опасность загрязнения другого типа. Пролитый на землю пероксид смешивается с грязью, которая известна как отличный источник возгорания. Протечку следует удалять

с помощью вермикулита, перлита или песка. Поддержания стандартного порядка и чистоты будет достаточно.

Общие рекомендации к хранению

Рекомендуемый максимальный объём одного хранилища пероксидов зависит от имеющегося безопасного расстояния. При хранении большого количества здание хранилища может быть разделено на несколько блоков с помощью жаропрочных стен. На входе должен быть чётко указан международный знак органического пероксида и требуемая температура хранения. Также необходимо обеспечить наличие следующих условий: громоотвод и огнеупорное электрическое оборудование внутри хранилища.

Необходимо соблюдать следующие правила в отношении хранящегося продукта:

- В первую очередь использовать тот материал, который попал на склад раньше (принцип расходования запасов в порядке получения)
- Запрещается хранить продукт более чем полгода.

Небольшое количество

Небольшое количество органического пероксида не нуждается в отдельном здании. Вполне достаточно будет отдельного помещения, контейнера или, для охлаждаемых продуктов, холодильного шкафа/морозильной камеры. В основном, применяются те же принципы, которые были изложены в предыдущих параграфах. В частности, необходимо обратить внимание на следующие пункты:

- двери и крышки должны легко открываться, чтобы можно было выпустить накопленное внутри давление (никаких замков и т.п.)
- органический пероксид может самовозгораться
- максимальная температура хранения продукта.

Окончательные примечания

Конструкция хранилища пероксидов представляется достаточно сложной, как и для других химических веществ (LPG, HCl, и т.п.). Этого можно избежать, если с самого начала учесть некоторые вопросы и аспекты:

- национальное законодательство, местные постановления, строительные нормы и правила и т.п.
- планировка предприятия, местная обстановка, количество хранящихся пероксидов
- заключение специалиста
- консультация опытного и знающего поставщика пероксидов.

Компания АкзоНобель может предоставить вам подробные инструкции и примеры хранилищ.

Промывка и утилизация

Утилизация органических пероксидов также должна осуществляться должным образом. Ликвидация пероксидов и очистка оборудования для пероксидов, например, контейнеров, достаточно проста, но при этом она должна выполняться очень тщательно.



Прямок с
огнеупорной стенкой.



Промывка

В первую очередь необходимо убедиться в том, что контейнер или оборудование пустое. После чего следует промыть оборудование минеральным маслом; подойдут гептан, додекан и т.п. Запрещается в самом начале использовать ацетон, особенно с перекисями кетона и гидропероксидами, т.к. может образоваться и выпасть в осадок опасный твёрдый пероксид ацетона. Далее следует использовать большое количество воды. Затем, достаточно выполнять регулярную процедуру промывки или утилизации.

С целью исключения недоразумений, удалите или перечеркните этикетки с органическим пероксидом. Запрещается повторно использовать полиэтиленовый контейнер для пищевых продуктов и напитков.

Оборудование, которое через какое-то время планируется повторно использовать для пероксидов, или любое новое оборудование должно быть пассивировано перед использованием (процедуру пассивации следует уточнить у вашего поставщика).

Следует помнить о том, что любая одежда, намоченная в пероксидах, должна быть немедленно помещена в воду, и её запрещается одевать, пока она не будет выстирана. Утечки жидких органических пероксидов могут поглощаться большим количеством вермикулита. Для насыщения вермикулита следует добавить воды.

Утилизация

Наиболее эффективным способом удаления пероксидов является её сжигание. Альтернативный способ — химическое разложение. Вы, конечно, можете заключить контракт на переработку и утилизацию отходов с официально признанной компанией по утилизации.

Горение

Органические пероксиды горят очень хорошо. Однако технически чистые пероксиды возгораются слишком внезапно для их прямого сожжения.

В результате разбавления опасные свойства пероксидов сводятся к минимуму. Подходящими растворителями, главным образом, являются обычные углеводороды и топливное масло.

При обращении с разбавленной загрязнённой пероксидом следует учесть две возможных опасности:

- загрязнённая пероксидом может вызвать выделение газа
- нагревание загрязнённых пероксидов, содержащихся в закрытых металлических сосудах или участках труб, приводит к значительному увеличению давления.

Эти опасности можно взять под контроль с помощью соответствующих воздуховыпускных клапанов. Небольшое количество органических пероксидов можно сжечь и без разбавления, если требуется и если это разрешается соответствующими властями.

Лучше всего сжигать в прямке. В критических ситуациях пероксид может быть сожжен прямо в пластиковом контейнере. В данном случае наилучшим способом будет укрыть контейнер древесной стружкой или другим аналогичным материалом и слегка опрыскать бензином. В любом случае поджигание следует осуществлять с безопасного расстояния, например, с помощью горячей ветоши, прикрепленной к шесту. Поджог такого типа, если он разрешён, следует выполнять на открытом воздухе, на некотором расстоянии (минимум 15 метров) от зданий.

Более того, очевидно, что подобная работа должна выполняться опытным персоналом пожарной команды.

Химическое разложение

Химическое разложение возможно, но требует установки химического оборудования: химический реактор с рубашкой для охлаждения и нагревания, смеситель и поглотитель газа. Химическое восстановление пероксидов не должно выполняться без надлежащего описания технологического процесса. Большинство процессов основываются на гидролизе пероксидов в 25% растворе каустической соды с поверхностно-активным раствором, с последующей или параллельной обработкой водным раствором сульфата натрия.

Пероксид должен добавляться медленно; общее количество на одну партию должно быть не больше 30% от всего водного раствора. После разделения фаз необходимо проверить концентрацию активного кислорода. Время одной партии составляет несколько часов. В случае если вы заинтересовались возможностью химического разложения, пожалуйста, обратитесь к вашему поставщику за консультацией по технологическому процессу.

Свяжитесь с нами

Чтобы узнать более подробную информацию по использованию, безопасному обращению и хранению наших продуктов, свяжитесь с менеджером по работе с клиентами АкзоНобель или региональным офисом продаж АкзоНобель.

Северная и Южная Америка

В Мексике

В Бразилии

Европа, Ближний Восток и Африка

Во Франции, Италии, Испании и Португалии

В России и странах СНГ
 ООО Акзо Нобель
 Акзо Нобель Н.В.,
 Представительство в Москве
 Россия, 125445, Москва
 ул.Смольная, 24Д,
 Коммерческая башня Меридиан
 Т +7 495 9602890
 Ф +7 495 9602884
 E info.moscow@akzonobel.com
 W www.akzonobel.com/ru

На Ближнем Востоке

Азиатско-Тихоокеанский регион

В Индии

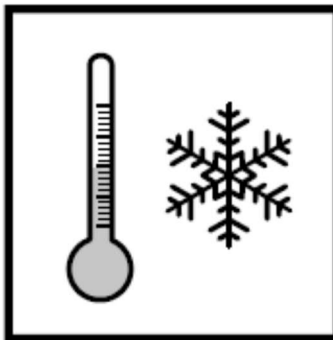
Дополнительная информация

Со спецификациями продукции и картами безопасности вещества для органических пероксидов можно ознакомиться на сайте www.akzonobel.com/polymer

Trigopox является зарегистрированной торговой маркой Akzo Nobel Chemicals B.V или ее дочерних компаний на одной или более территориях.



Хранение пероксидов



- Хранить в прохладном месте, вдали от воздействия прямых солнечных лучей.
- Соблюдать максимальную и минимальную температуру хранения, напечатанную на упаковке и в карте безопасности материала.
- Хранить в оригинальной упаковке.
- После использования всегда закрывать упаковку.
- После использования возвращать упаковку на склад хранения пероксидов.



- Запрещается хранить вместе с ускорителями и другими химическими веществами.
- Запрещается смешивать пероксиды с ускорителями.
- Избегать любого контакта с пылью, металлом и другими химическими веществами.

Впереди всех в области безопасности

Компания АкзоНобель считается общепризнанным мировым лидером в области безопасности органических пероксидов. Для нас безопасность всегда имеет наивысший приоритет.

Обмен опытом в области безопасности представляет собой один из наиболее важных ресурсов, которые мы предлагаем. Доклады и лекции на тему безопасности и обращения с органическими пероксидами, консультации по вопросам хранения и дозирующего оборудования для пероксидов, а также презентации и публикации о безопасном использовании и обращении с органическими пероксидами являются лишь некоторыми нашими услугами, которые мы вам предлагаем.

www.akzonobel.com/polymer

Обращение с пероксидами



- Носить защитные очки.
- Носить защитные перчатки и спецодежду.
- Немедленно устранять проливы.
- При обращении использовать только совместимые материалы.



- Не курить.
- Избегать контакт с источниками тепла.
- Не допускать источники открытого огня.
- Никогда не нагревать пероксиды.

Порядок действий в случае:

Возгорания

Предупредить о происшествии службу пожарной охраны. Попытаться потушить небольшое возгорание с помощью порошкового или углекислотного огнетушителя и воды.

Протечки

Жидкости: впитать протечку с помощью инертного материала и добавления воды.
Твёрдые вещества/пасты: устранить с помощью совместимых средств и добавления воды.
Переместить в безопасное место и утилизировать как можно скорее.

Попадания на кожу

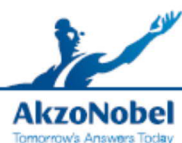
Промыть водой с мылом.

Попадания в глаза

Сначала промыть глаза водой в течение 15 минут. Обязательно обратиться к врачу.

Проглатывания

Выпить большое количество воды, а затем немедленно обратиться к врачу.
Не вызывать рвоту.



Вся информация о перечисленных выше продуктах, а также обращении с ними и их использовании, тщательно проверена и является надежной. Однако, компания AkzoNobel Functional Chemicals и ее дочерние компании не дают гарантий точности и полноты приведенной информации и/или рекомендаций, а также товарного состояния продукции или ее пригодности для каких-либо специальных целей и отсутствие нарушений патентных прав третьих сторон при любом использовании продукции компании. Никакая часть этого документа не может рассматриваться как передача или продление каких-либо лицензионных прав. Покупатель должен сам определить пригодность указанных выше продуктов для своих целей с помощью предварительных испытаний или другим способом. Данный документ делает недействительной аналогичную информацию предыдущих версий документа. Пользователь может передавать, распространять или ксерокопировать этот документ только в неизменном и полном виде, включая все заголовки и сноски. Не следует допускать несанкционированного пользования документом. Этот документ нельзя распространять через веб-сайты.

www.akzonobel.com/polymer

AkzoNobel - крупнейший мировой производитель красок и покрытий, занимающий лидирующие позиции также в области химикатов специального назначения. Мы снабжаем различные отрасли промышленности и потребителей во всем мире инновационными продуктами, стремясь постоянно предлагать решения для устойчивого развития. В спектр нашей продукции входят такие широко известные марки, как Butanox, Perkadox, Trigonoх, Dulux и Sikkens. Со штаб-квартирой в Амстердаме (Нидерланды), компания АкзоНобель входит в список крупнейших в мире компаний "Global Fortune 500" и неизменно занимает лидирующие позиции по индексу устойчивости "Dow Jones Sustainability Indexes". 55 000 наших сотрудников в более чем 80 странах мира стремятся к совершенству, отвечая на завтрашние вопросы сегодня.

© 2011 AkzoNobel Functional Chemicals, все права защищены

"Tomorrow's Answers Today" (Ответы на завтрашние вопросы сегодня) - зарегистрированная торговая марка фирмы Akzo Nobel N.V.