

**РУКОВОДСТВО
ПО ХРАНЕНИЮ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

Март 2012 г.

«ОксиХим Групп»

**www.h2o2.ru
www.cefic.org**

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	5
СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИЯ	6
ОПАСНОСТИ И ОЦЕНКА ИХ ПОСЛЕДСТВИЙ.....	11
ОБЩИЕ ПРАВИЛА ХРАНЕНИЯ.....	16
ЕМКОСТЬ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА.....	19
БЕЗОПАСНЫЕ РАССТОЯНИЯ.....	25
ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ.....	27
ОПЕРАЦИИ.....	32
ПЛАНИРОВАНИЕ ДЕЙСТВИЙ ПРИ АВАРИЙНОЙ СИТУАЦИИ.....	35
МЕНЕДЖМЕНТ	39
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	40
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	42

Настоящее руководство поддерживается “Техническим Комитетом «CEFIC Пероксид Водорода», в который входят следующие компании:

Arkema

Eka Chemicals

Kemira

FMC

Evonic

Solvay

Belinka

Ercros

ЦЕЛИ И РАМКИ ДАННОГО РУКОВОДСТВА

Конечные потребители пероксида водорода (ПВ) быстро развивались последние десятилетия. Для различных целей было использовано более 2 млн тонн ПВ (по 100%). Основной мотив применения пероксида водорода - его окисляющие свойства. Признанный в качестве экологически чистого продукта, разлагающийся на кислород и воду, не представляющих никакого риска, ПВ, тем не менее, остается химикатом, хранение и применение которого является безопасным исключительно тогда, когда принципы безопасности этих процессов известны и признаны всеми заинтересованными сторонами.

Европейские производители ПВ, члены “Cefic Peroxugens Sector Group (SG)” решили объединить свои знания и опыт для обобщения последовательных рекомендаций по хранению ПВ. Данное руководство преследует следующие цели:

- Обеспечить пользователей, власти и прочие заинтересованные стороны информацией о степени риска новых и существующих хранилищ ПВ. Несмотря на то, что ПВ является хорошо известным продуктом и литературы, касающейся его много, она является неполной и неоднородной. Данное руководство, как источник информации, призвано исключить путаницу и непонимание между производителями, потребителями и регуляторами.

- Обеспечить безопасность производств и складов ПВ реальными предложениями, касающимися конструкции оборудования и операций при хранении ПВ. Данное руководство должно быть использовано как основа для обучения и улучшения знаний всех потребителей ПВ.

- Установить минимум приемлемых требований для складов ПВ, принятых производителями ПВ, членов Cefic.

Рамки данного руководства ограничены следующими положениями:

- Концентрация ПВ ниже 70%. Более высокие концентрации ПВ несут другие потенциальные риски (например, самопроизвольный взрыв) и могут быть использованы в небольших количествах для специальных целей.

- Склад является стационарным. Транспортировка, упаковка и использование ПВ не являются предметом данного руководства.

Принимая во внимание различия в условиях хранения ПВ (концентрация, размер и расположение емкостей) невозможно установить фиксированные технические и организационные стандарты, используемые во всех случаях. Наша методология построения данного руководства состояла в обеспечении рамок рисков и основных элементов для:

- проектирования емкостей для хранения ПВ и их вспомогательного оборудования,

- для определения технологических процедур при хранении ПВ,

- для плана действий при аварийных ситуациях с целью достижения максимального уровня безопасности для персонала и окружающей среды, осуществляемого наилучшим достижимым способом.

Настоящее руководство отражает наш лучший уровень знаний. Оно не заменяет уже применяемых правил, а лишь дополняет их. Общим пожеланием производителей является улучшение условий безопасности путем внедрения в жизнь данного руководства. Все компании готовы помочь заинтересованным сторонам в достижении этой цели.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Ниже даны определения терминов, используемых в данном Руководстве:

Адекватность: термин используется для оценки рисков в ч.3. Он относится к эффективности функций безопасности, касающимся травм людей и разрушения материалов с учетом современного уровня развития европейских производителей.

Лучшее практическое значение: методы максимального снижения риска, принимая во внимание экономический аспект.

ПВ: коммерческий водный раствор пероксида водорода с концентрацией ниже 70%.

Минимальное требование: означает, что пункт, о котором идет речь **должен** быть внедрен в хранилище ПВ в соответствии с требованиями данного руководства.

Новый объект: означает новую единицу оборудования, включающую в себя емкость для хранения.

Новая емкость для хранения: означает новую емкость, которая когда либо может быть установлена в существующем складе с учетом ограничений относительно местоположения, которые должны быть приняты во внимание при поиске лучшего практического решения.

Должно (Shall): означает **обязательное** требование.

Могло бы быть (Should): означает рекомендацию, совет, но не обязательность.

Емкость для хранения: в данном Руководстве означает **стационарную** емкость для хранения коммерческих растворов ПВ (емкость конечного продукта для производителя или емкость сырья для потребителя). Хранение и использование канистр и ИВС в данном руководстве не рассматриваются.

Рекомендация: означает совет, следование которому должно рассматриваться применительно к каждой конкретной установке.

1. СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИЯ

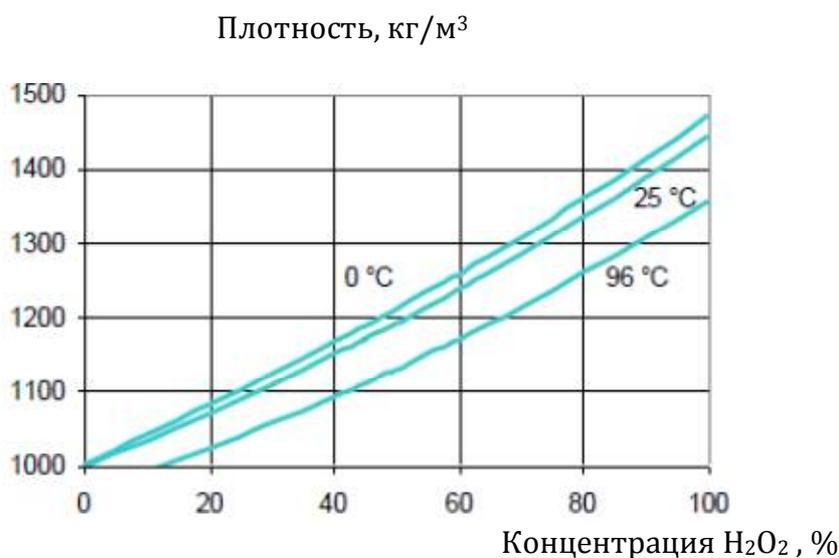
1.1 Физические свойства

ПВ является прозрачной бесцветной жидкостью. Используется только в виде водных растворов. Смешивается с водой в любых соотношениях. При низких концентрациях ПВ не имеет запаха. При высоких концентрациях имеет слегка едкий запах.

Формула H_2O_2 , молекулярный вес 34,016 г/моль.

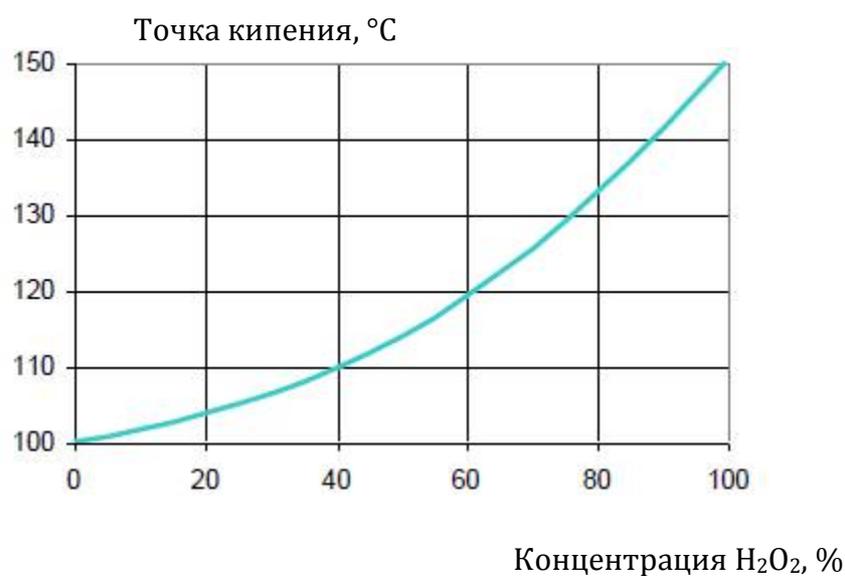
ПЛОТНОСТЬ

Плотность ПВ при различных температурах:



ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ

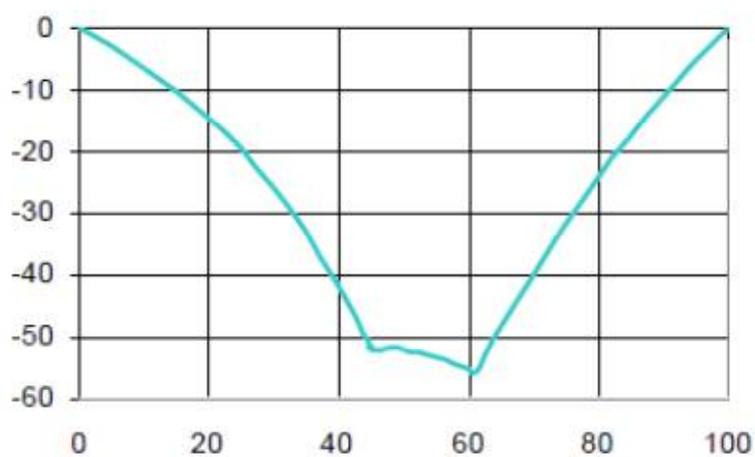
Температура кипения при атмосферном давлении:



ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ

ПВ различных концентраций имеет следующие температуры замерзания:

Точка замерзания, °С

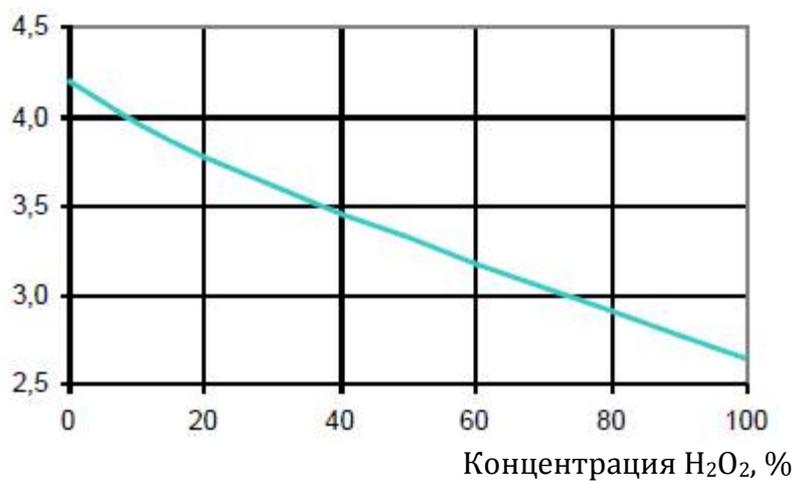


Концентрация H₂O₂, %

УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

При 25°С

Теплоемкость, кДж/кг·К

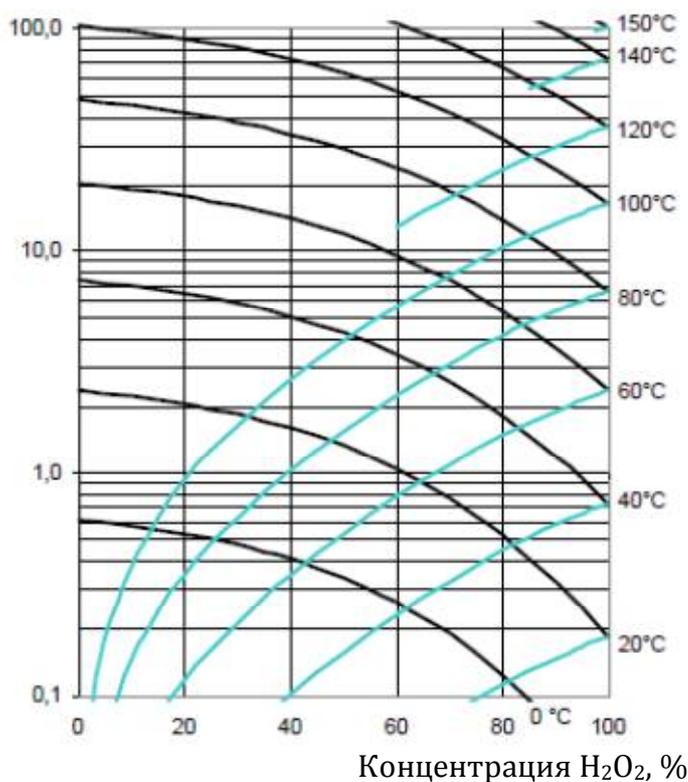


Концентрация H₂O₂, %

ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ

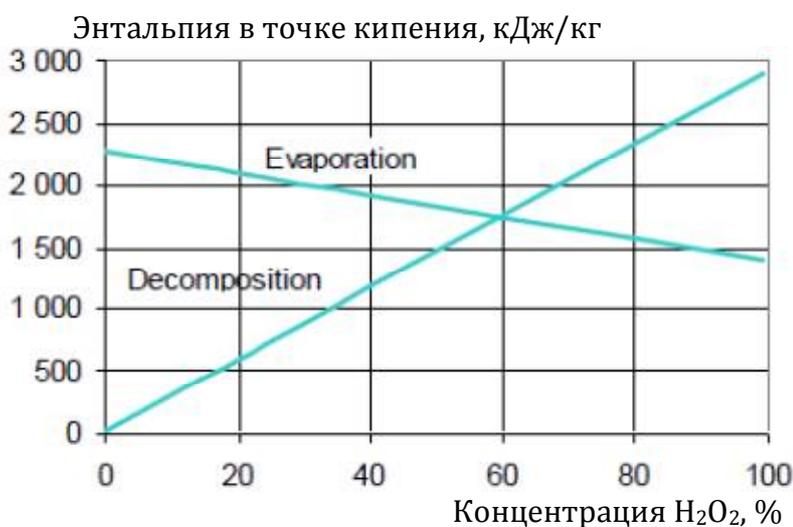
Общее давление паров (черная кривая) над раствором пероксида водорода увеличивается с увеличением температуры и уменьшается с повышением концентрации ПВ. Порционное давление паров (синяя кривая) увеличивается с повышением температуры и концентрации ПВ.

Давление паров, кПа



ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ

Переход в газообразное состояние требует меньше тепла с увеличением концентрации ПВ.



Комментарий: Расчеты и тесты показывают, что всегда происходит снижение концентрации ПВ в случае адиабатического разложения, даже при концентрациях выше 64%.

Физические свойства типичных растворов ПВ:

Концентрация H ₂ O ₂ , %	Плотность при 20°C, кг/м ³	Температура кипения, °C	Температура замерзания, °C	Вязкость, 10 ⁻³ Па·C
0(вода)	1000	100	0	1,002
35	1132	108	-33	1,11
50	1196	114	-52	1,17
70	1288	126	-40	1,24

1.2 Химические свойства

ПВ является высокореакционноспособным веществом и может вступать в различные химические взаимодействия, основанные на механизмах:

- разложения;
- окислительно-восстановительных реакций;
- реакций с органическими материалами.

Несовместимость с веществами и материалами следует **всегда** предполагать, если обратное однозначно не доказано.

РАЗЛОЖЕНИЕ

В своих коммерческих формах ПВ является стабильным соединением. рН промышленных растворов контролируется производителями для обеспечения максимальной стабильности ПВ. Разложение происходит в результате загрязнения, например, металлами.

Разложение вызывается нагревом, изменением рН или загрязнением и сопровождается выделением тепла, количество которого может быть значительным.



98 кДж на моль H₂O₂

2882 кДж/кг

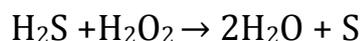
Влияние рН: как уменьшение, так и в особенности повышение значения рН может иметь негативное влияние на стабильность. Если рН повышается, то скорость разложения значительно увеличивается. Это может происходить при смешении щелочных агентов (например каустическая сода, силикат натрия, известь, гипохлорит Na, аммиак) с ПВ.

Гомогенное разложение: ускоренное разложение может происходить когда ПВ загрязнена несовместимыми растворимыми веществами даже когда уровень загрязнения очень низкий (несколько ppm). Это называется гомогенным разложением и происходит в присутствии широкого ряда загрязнений, особенно солей меди, хрома, железа, ванадия, вольфрама, марганца, молибдена и платины.

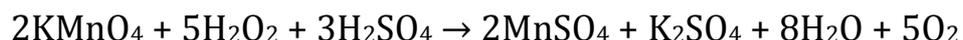
Гетерогенное разложение: обычно происходит очень быстро в присутствии нерастворимых материалов. Оно происходит при контакте почти со всеми материалами, но скорость этого разложения сильно варьируется в зависимости от природы загрязнителя и свойств его поверхности.

Окислительно-восстановительные реакции

ПВ имеет высокий окислительный потенциал и действует как сильный окислитель. Зловонный сероводород, растворенный в воде окисляется, что используется при очистке сточных вод.



В некоторых условиях ПВ может выступать в качестве восстановителя, например в реакции с перманганатом калия. Эта реакция может быть использована для определения концентрации ПВ.



Реакции с органическими веществами

Обычно ПВ действует как окисляющий агент в реакциях разложения органических веществ. При низких концентрациях эти реакции протекают медленно и безопасно. Однако когда концентрация пероксида водорода в гомогенной смеси достигает 30%, реакция может сопровождаться взрывом.

При концентрациях ниже 30% ПВ при контакте с некоторыми веществами может образовывать опасные соединения (например, органические пероксиды).

1.3 Классификация и лабильность

Классификация и лабильность в соответствии со стандартами CLP/GHS

Физическое состояние: жидкость

Состав: пероксид водорода H_2O_2

Классификация

Физико-химические свойства:

окисляющий агент: может вызывать пожар или взрыв, сильный окислитель.

Опасность для здоровья:

Орально: вредно при глотании.

Ингаляции: вредно при вдыхании, вызывает раздражение органов дыхания.

Кожа: вызывает раздражение кожи и поражение глаз.

2.1 ОПАСНОСТИ И ОЦЕНКА ИХ ПОСЛЕДСТВИЙ

2.1 Опасности

Потенциальные опасности на складах ПВ классифицируются следующим образом:

Разложение, ведущее к

- выбросу пара;
- к взрыву из-за повышения давления (при недостаточной вентиляции).

Потеря герметичности, приводящая к

- пожару;
- к вреду для здоровья и окружающей среды.

2.1.1 Разложение

Всегда существует так называемое естественное разложение пероксида водорода, которое легко контролировать (продукт ни в коем случае не должен храниться в абсолютно герметичных емкостях).

Разложение может вызываться внешним нагревом или загрязнителями-катализаторами, такими как переходные металлы, сильные кислоты или основания.

Удобным методом классификации всех потенциальных источников загрязнителей является предписывание им уровня каталитической активности, выраженной в увеличении скорости разложения, скажем, в 100, 1000 или 10000 раз по отношению к нормальной. Эффект от загрязняющих частиц чрезвычайно зависит от их природы и их количества, от стабилизатора продукта и других факторов. Исходя из опыта, щелочные примеси наиболее критически влияют на скорость разложения ПВ в емкости для хранения.

Для получения скорости разложения более чем в 100 раз и выше необходимо чрезвычайно сильно загрязнить раствор ПВ, что является необычным при нормальной эксплуатации оборудования. В некоторых случаях любое увеличение скорости разложения, как и ожидалось, происходит из-за увеличения количества ионов металлов в растворе, происходящего из-за коррозии (особенно в небольших емкостях) оборудования или в результате снижения эффективности действия стабилизаторов. В этих обстоятельствах скорость разложения возрастает в 10-100 раз по сравнению с нормальной. Стократное увеличение скорости разложения является реальным максимумом при каталитически индуцируемом разложении, а 1000-кратное увеличение скорости разложения рассматривается как, возможно, консервативное значение при проектировании дыхательной вентиляции. В случае экстремального загрязнения (например, щелочью) нужно ожидать более высокой скорости разложения.

Прогрессирующее разложение приводит либо к безопасному выходу выделяющегося газа и пара, либо к взрыву из-за роста давления при неадекватной вентиляции. В первом случае единственным следствием будет выделение вредных паров ПВ с риском вредного воздействия, во втором – дополнительные проблемы, связанные со взрывом, разлетом осколков и горячей жидкости.

2.1.2 Разгерметизация

Опасность пожара

ПВ, обладая окислительными свойствами, может вызвать пожар в присутствии органических соединений и горючих материалов (дерево, бумага, текстиль, кожа..). В присутствии ПВ интенсивность горения будет сильно увеличиваться. Нужно понимать, что воспламенение может произойти внезапно в результате медленного подъема температуры.

Вред для здоровья

ПВ создает риски для здоровья. При концентрациях выше 5% он раздражает глаза и кожу, при концентрации выше 20% вызывает воспламенения горючих материалов. При глотании он может быть вредным с увеличением риска серьезных повреждений и даже фатального исхода при увеличении концентрации.

ПВ не является канцерогеном.

Вдыхание паров или тумана вызывает сильное внутреннее раздражение.

Производственные лимиты (ПДК):

Время контакта 8 часов: 1 ppm (1,4 мг/м³), в РФ – 0,3 мг/м³.

Короткая экспозиция (15 мин): 2ppm (3 мг/м³)

Резкое повышение концентрации с риском для жизни и здоровья: 75 ppm (105 мг/м³).

Опасность для окружающей среды

Естественное содержание ПВ находится на уровне 0,1-4 ppb (миллиардных долей) в воздухе и 0,0001 - 0,1 мг/л в воде.

Воздух: промышленные выбросы не регулируются.

Вода: ПВ быстро разлагается, но потенциально убивает микроорганизмы и более высокие формы жизни. Лабораторные исследования показали, что наиболее чувствительными являются водоросли. Безопасным для них содержанием ПВ в воде является концентрация 10 ppb (миллиардных долей).

Почва: ПВ быстро разлагается на кислород и воду.

2.1.3 Внешний пожар, пары и взрывы

Эти сценарии не рассматриваются в данном Руководстве по следующим причинам. Взрыв паров или самого ПВ в принципе невозможен при концентрациях ниже 74%. Следовательно, этот вариант исключен из дальнейшего рассмотрения.

Для других сценариев возможных взрывов принципиально наличие органических материалов на складе хранения. Этот сценарий исключается на стадии проектирования и дальнейшей эксплуатации хранилища. В частности, внимание фокусируется на исключении каких-либо загрязнений и несовместимых с ПВ органических материалов.

В принципе, смесь ПВ с органикой может вести к взрыву в конденсированной фазе при концентрации ПВ в смеси выше 40% при соблюдении определенных условий (смешиваемость, концентрации и распределение в смеси органических соединений). При огромных выбросах энергии (детонация) не существует аппаратных методов уберечься от ее последствий. Для предприятий, имеющих подобный риск особый акцент должен быть сделан на **абсолютном** исключении органических загрязнителей. Должны быть соблюдены следующие требования:

- отдельное хранение и канализация;
- должны быть установлены жесткие процедуры, исключающие попадание органических материалов в емкость для ПВ и наоборот. Это касается также трубопроводов и прочей арматуры.

Что касается пожара, то он влияет на ПВ минимально, наихудшим сценарием является возможный разрыв трубопровода.

Только небольшие емкости (особенно пластиковые) могут подвергнуться разрушению. В этом случае нужно продумывать специальную защиту от пожара. Большие емкости (50 м³ и более) могут выстоять несколько часов из-за малого соотношения площадь емкости/масса, что подтверждено экспериментально.

2.2 Оценка возможных последствий

2.2.1 Разложение

Разложение и распространение ПВ

Одним из последствий разложения является выброс потенциально вредных паров в атмосферу. Следовательно необходимо установить характеристики возможного распространения паров ПВ таким образом, чтобы была оценена их концентрация на уровне земли и ее можно было сравнить с допустимой для определения границ вредного воздействия паров ПВ. Лучшим методом для этого является компьютерное моделирование. Исходными данными для такой модели являются:

- скорость высвобождения;
- продолжительность/количество выброса;
- его температура (давление).

При каталитически индуцированном разложении расчетное количество паров ПВ (концентрация 70%) составляет ок. 60кг H_2O_2 на тонну продукта, продолжительность выброса составляет 3-300 мин (0,2 -20 кг/мин/тонна) и зависит от уровня каталитической активности.

При разложении, вызванном пожаром, уровень выброса паров относительно низкий (ок. 0,4 кг/мин на 50 т в емкости) и эта цифра может быть принята в качестве основной в подобных случаях.

Температура паров является важным моментом как в первоначальном образовании тумана, так и в дальнейшем увеличении его плотности. Более низкая температура паров способствует уменьшению количество тумана.

Результаты симуляции, проведенной на известной компьютерной модели для 70 %-го ПВ, находящегося в емкости в количестве 200 т, подвергнутого термическому разложению со скоростью в 100 раз выше нормальной показало, что первоначальная "плаучесть" облака, выброшенного из клапана, является такой, что оно быстро поднимается на высоту 80м прежде чем превратится в туман. Распределение облака при двух разных метеоусловиях таково, что никогда в приземном слое не достигаются уровни концентраций ПВ, опасных для жизни и здоровья даже на расстоянии нескольких км от места выброса.

Похожие расчеты показывают, что выброс на уровне земли (аварийная ванна) приводит к тому, что концентрация ПВ, опасная для жизни и здоровья, может распространяться на расстояние 300 м от места выброса (100т 70% -го ПВ, скорость разложения выше нормы в 1500 раз).

Эти модели не берут в расчет каплеобразование в горячем паре. Хотя в принципе оно может происходить в широком диапазоне, случайные инциденты показывают, что этого не происходит в ближайших окрестностях выброса.

Взрыв под давлением

Емкости для хранения должны снабжаться дыхательным клапаном для сброса давления. В случае мгновенного разложения избыточное давление может привести к взрыву емкости. В этом случае результатом разрушения станет ударная волна и выброс горячих продуктов реакции.

Ударная волна

В случае избыточного давления внутри емкости всегда накапливается некая доля энергии, способная разорвать её (некая часть уходит через дыхательные клапаны, разрывные мембраны и т.д.). Эта доля трудноопределяема из-за разных разрушающих факторов. Считать, что половина энергии уходит на возможное разрушение емкости не будет большой ошибкой.

Метод оценки разрушающего воздействия основывается на тротиловом эквиваленте (ТНТ).

Разрушения от взрыва происходят в непосредственной близости от места взрыва и обычно они слабые (выбитые окна, поврежденные стены..) при избыточном давлении ниже 50 mbar.

Выброс жидкости

Если пожар происходит параллельно с утечкой ПВ, выделяющийся при разложении кислород увеличивает интенсивность горения. Это приводит также к увеличению температуры горения. Следствием данного фактора являются:

- увеличение высоты пламени до 50 %;
- увеличение интенсивности излучения пламени вдвое до прим. 250 кВт/м².

Контакт с людьми

Разрушение глаз, кожи в случае непосредственного контакта; разрушение бронхов в случае ингаляции. Эти повреждения могут быть необратимыми и даже фатальными.

Окружающая среда

Может вызвать краткосрочные разрушения. Однако ПВ нестойк и природа полностью восстанавливается.

3. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ХРАНЕНИЯ

Целью данного руководства является быть источником информации для всех заинтересованных сторон с целью достижения приемлемых уровней риска при хранении и операциях с большими количествами ПВ. Первым шагом является установление каркаса системы управления рисками.

Для каждого из опасных сценариев (ускоренное разложение и разгерметизация) существует два этапа, позволяющих избежать влияния на людей, разрушения оборудования и материалов. Это предотвращение и контроль/ограничение ущерба (К/ОУ).

Принцип данного руководства, в соответствии с опытом: несмотря на то, что для предотвращения ущерба необходимы многие элементы, их может оказаться недостаточно (дефекта одного элемента может быть достаточно для инициирования инцидента). Следовательно для получения приемлемого риска должны быть осуществлены дополнительные меры по оценке К/ОУ.

Для уточнения масштаба требуемых дополнительных оценок сначала необходимо разъяснить философию категорирования рисков, на которых основывается данное руководство.

Три основных категории:

- Предпочтительный: высочайший стандарт и как следствие минимальный риск. Может рассматриваться как цель новых проектов.
- Приемлемый: стандарт не такой высокий, как указано выше, но приемлемый для существующих хранилищ.
- Неприемлемый: этот стандарт представляет неприемлемый риск для человека и окружающей среды, требующий улучшений.

В следующих частях обе опасности рассматриваются вкуче и по отдельности, при этом из доступных комбинаций измерений К/ОУ выделяются наиболее предпочтительные, приемлемые или неприемлемые.

3.1 Опасности

3.1.1 Неуправляемое разложение

Это событие может иметь место при увеличении скорости разложения ПВ, вызванном каталитическими примесями. Существует много их источников и все они должны быть исключены. Типичные примеры:

- неподходящие материалы конструкций (емкости, трубопроводы, фитинги, компоненты оборудования и т.д.);
- плохая пассивация оборудования;
- внешние загрязнения (воздушная пыль, от обслуживания, перекрестные загрязнения, ошибочные поставки химикатов).

Детальные меры по предотвращению неуправляемого разложения изложены в последующих главах. В таблице ниже показаны стандарты для оценки К/ОУ. Они были разработаны исходя из оценки риска травм человека при взрывной разгерметизации оборудования из-за недостаточной вентиляции, либо выброса

пара или жидкости при неконтролируемом разложении ПВ. Промывка водой на месте и разбавление розливов является обязательными.

Адекватная вентиляция	Правильное месторасположение	Детектирование и сигнализация	Статус	Комментарии
Да	Да	Да	Предпочтительно	Стандарт для новых складов
Да	Да	Нет	Приемлемо	Опасность ограничена, если продукт остается в ёмкости
Да	Нет	Да	Приемлемо	
Нет	Да	Да	Приемлемо	
Нет	Нет	Да	Неприемлемо	
Да или Нет	Нет	Нет	Неприемлемо	
Нет	Да или Нет	Нет	Неприемлемо	

3.1.2 Потеря герметичности

Как и в случае неконтролируемого разложения к этой ситуации можно прийти различными путями. Типичные примеры:

- розлив (перелив);
- дефектные прокладки;
- человеческий фактор (неправильная установка клапана/затяжка фланца);
- механическая ошибка (шланги, соединения);
- нарушение уплотнения насоса;
- сброс давления.

В следующих главах конкретизируются превентивные меры. Однако стандарты по контролю и пределам разрушения даны в Таблице ниже. Они получены исходя из оценки риска травм и влияния на окружающую среду в условиях потери герметичности.

Адекватное сдерживание	Правильное месторасположение	Детектирование и сигнализация	Статус	Комментарии
Да	Да	Да	Предпочтительно	Стандарт для новых складов
Да	Да	Нет	Приемлемо	Аварийное реагирование
Да	Нет	Да	Приемлемо	
Нет	Да	Да	Приемлемо	Требуется высокоэффективная система аварийного реагирования и отсутствие горючих материалов
Да	Нет	Нет	Неприемлемо за исключением специальных условий	
Нет	Нет	Да	Неприемлемо за исключением специальных условий	
Нет	Да или Нет	Нет	Неприемлемо	
Нет	Да или Нет	Нет	Неприемлемо	

3.2 Предотвращение инцидентов

Важнейшими элементами в предотвращении инцидентов являются следующие:

- исключение любых загрязнений;
- соответствие оборудования для использования с ПВ и исключение контакта с другими химикатами;
- всё оборудование и фитинги должны быть сконструированы из материалов, пригодных для использования с ПВ;
- конструкция оборудования должна соответствовать высоким стандартам прочности;
- оборудование должно быть снабжено соответствующей вентиляцией;
- исключение контактов с несовместимыми материалами.

3.3 Выявление отклонений и уменьшение последствий аварий

Первым шагом для уменьшения последствий аварийной ситуации является **выявление** любых отклонений и сделать это необходимо как можно раньше:

- измерение температуры в емкости с сигнализацией о ее повышении;
- измерение уровня и/или сигнализация о высоком уровне в емкости;
- регулярная инспекция и контроль на предприятии.

Выполнение следующих правил **уменьшат последствия** от аварии:

- наличие адекватной вентиляции емкости и ее оснастки;
- наличие аварийного душа и системы для промывки глаз рядом с рабочим местом;
- использование персональных средств защиты;
- расположение оборудования на бетонной поверхности с аварийным бассейном;
- соблюдение безопасных расстояний между емкостями для хранения и между соседними зданиями;
- наличие воды для ликвидации разливов;
- планирование действий персонала при аварийных ситуациях и тренировки действий при их возникновении.

4. ЁМКОСТЬ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

В этой главе рассматриваются минимальные требования и рекомендации, касающиеся проектирования и конструкции емкости для хранения ПВ. Минимальные требования могут быть использованы при проектировании новой установки или при модернизации существующей. Оптимальный выбор оборудования зависит от местных условий эксплуатации.

Для хранения может использоваться только емкость, сообщающаяся с атмосферой. Она может быть либо вертикальной, либо горизонтальной. Важно, чтобы емкость была произведена компанией, способной производить оборудование высокого качества с учетом специфических требований к его конструкции. Качественные характеристики емкости должны соответствовать требованиям хранения вредных химикатов. В любом случае проект склада хранения ПВ желательно согласовать с производителем.

4.1 Контроль температуры

Температура является наилучшим параметром для контроля происходящего в емкости в случае разложения ПВ. По этой причине рекомендуется постоянно контролировать данный параметр, установив аварийную сигнализацию.

Однородность жидкой фазы не может быть гарантирована (это принципиально в случае гетерогенного разложения). Нужно понимать, что мы видим температуру именно в точке измерения и эта температура не обязательно является такой же во всем объеме жидкости. Поэтому, в зависимости от объема емкости, необходимо установить несколько датчиков температуры. Для получения адекватной картины рекомендуются следующие количества датчиков:

- 1, если V менее 100 м^3 ;
- 2, если $V = 100\text{-}500 \text{ м}^3$;
- 3, если $V = 500\text{-}1000 \text{ м}^3$;
- 4, если V более 1000 м^3 .

Поскольку температура поверхности может быть выше, чем где-либо в объеме, существуют альтернативные способы измерения температуры поверхности (измерение по уровню инфракрасного излучения, например); при этом количество датчиков измерения может быть уменьшено до 1 или 2, даже в отношении емкостей большого объема.

Аварийная сигнализация: поскольку скорость разложения растет с ростом температуры, сигнализация должна срабатывать как можно раньше, но с учетом местных условий. Первый сигнал должен подаваться при температуре на 5°C выше максимально нормальной; реальная тревога должна срабатывать при 10°C выше максимально нормальной. С другой стороны, для контроля разложения температура должна отслеживаться при отклонении 2°C от максимально нормальной.

Датчики температуры и сигнализации должны быть совместимы с ПВ и не должны быть ртутными или масляными.

4.2 Аварийный дыхательный клапан

Емкость для хранения обязательно должна иметь возможность аварийного сброса давления на случай разложения ПВ. Лучший способ – установка разрывной мембраны, срабатывающей при небольшом избыточном давлении. Желательно, чтобы эта мембрана была установлена совместно с сеткой из соответствующего материала для предотвращения падения в ёмкость крупных предметов. Размер этой мембраны подбирается расчетным путем при рассмотрении наихудшего сценария разложения. Далее рассмотрены ситуации, которые **должны** быть приняты во внимание при оценке адекватности вентиляции.

Ситуация А: загрязнение танка сильными катализаторами разложения типа каустической соды должны быть исключены. В подобном варианте вентиляция должна быть максимально технически возможной (50% крышки емкости при минимальном давлении разрыва мембран).

Ситуация Б. Вышеуказанная ситуация исключена, но допускается возможность загрязнения другими катализаторами разложения. В первом приближении площадь мембран должна рассчитываться по формуле:

$$200 \text{ см}^2/\text{т H}_2\text{O}_2 \text{ по } 100\%.$$

Эта формула используется независимо от концентрации ПВ.

Случай В: емкость располагается на хорошо контролируемой территории, где организация работы и проект предприятия значительно уменьшает возможность жесткого течения разложения (специализированный склад хранения ПВ, например). Теоретически, подход к устройству вентиляции может быть разработан в тех случаях, когда понятен наихудший сценарий разложения с учетом концентрации, объема хранимого продукта, кинетики разложения, основанной на эволюции ускорения разложения, изученной в лабораторных тестах.

В любом случае конструкция аварийной вентиляции должна быть согласована с производителем ПВ.

Для минимизации последствий взрыва емкости рекомендуется обеспечить разрыв мембран при как можно более низком давлении. Одним из вариантов является конструктивная слабость крышки (слабый сварной шов). В случае серьезного повышения давления вышибается крышка, предотвращая взрыв емкости. На существующих складах, где эти конструктивные моменты не были учтены, следует провести анализ рисков и действий в аварийной ситуации (заливка водой, аварийный слив).

Никто не должен полагаться на то, что рекомендованные методы гарантируют безопасность: это всего лишь рекомендации, которые используются в сочетании с другими мерами безопасности, а не вместо них.

4.3 Выявление потери герметичности

ПВ не является корродирующим агентом по отношению к подходящим материалам, описанным в данном руководстве. Поэтому вероятность протечек вследствие коррозии стационарных трубопроводов и соединений очень низкая: визуального осмотра оборудования, проводимого на регулярной основе, будет достаточно. Оборудование из пластика должно инспектироваться более тщательно из-за увеличения его хрупкости в процессе эксплуатации. В любом случае переполнение емкости является намного более вероятным событием с точки зрения потери герметичности.

Индикатор уровня/ аварийная сигнализация превышения уровня

Для контроля перелива ПВ желательно установить сигнализацию превышения максимального уровня. Может быть установлена система, прерывающая наполнение емкости для предотвращения перелива.

Индикатор уровня с сигнализацией верхнего и нижнего значения может быть предпочтительнее, поскольку позволяет контролировать и количество продукта. Для измерения уровня используются стандартные технологии, при этом материалы оборудования должны быть совместимы с ПВ.

Если риск переполнения не может быть исключен, то присутствующая в обязательном порядке переливная труба должна быть вынесена в безопасное место. Для исключения неконтролируемого загрязнения рабочего пространства ПВ в некоторых случаях должны быть установлены детекторы наличия жидкости для предупреждения персонала с целью возможного проведения корректирующих действий (например, в случае недостаточного размера аварийной ванны). Могут быть использованы стандартные технологии (например, датчик вибрации).

4.4 Герметичность

Емкость желательно установить на бетонной поверхности. Во избежание загрязнения окружающего пространства вследствие протечек площадь хранения оборудуется защитной ванной. Объем этой ванны регулируется местными правилами, но ее емкость должна быть не менее по крайней мере 110% объема самой большой ёмкости (если на данной площади установлены несколько емкостей).

4.5. Материалы

Выбор материалов, контактирующих с ПВ, должен быть проведен с осторожностью во избежание проблем с разложением. Список допущенных материалов конструкций, включая рамки применения, в деталях представлены в Приложении 1. Необходимо учесть, что ЛЮБЫЕ материалы, не представленные в этом списке, не могут быть использованы без сравнительных тестов, проведенных совместно с производителем ПВ.

Для хранения ПВ обычно используются следующие материалы:

Нержавеющая сталь:

Предпочтительно использование марок 304L или 316L. Важно качество сварки; она должна быть проведена в среде инертного газа во избежание попадания посторонних примесей в металл. Специальные меры безопасности предпринимаются для окончательной обработки поверхностей, включая травление и пассивацию (Приложение 2).

Алюминий и его сплавы:

Могут быть использован высокочистый алюминий (99,5 %) и его сплав Al-Mg₃, однако производство оборудования из этих материалов является более сложным, чем из нержавеющей стали. В производстве используется аргонная сварка с соответствующим прутком из металла, оборудование пассивируется.

Пластики:

Могут быть использованы некоторые пластики для объема емкостей до 30 м³ и концентраций ПВ, не превышающих 50%. Необходим тщательный отбор материала и дальнейшее обслуживание оборудования. Должна быть установлена совместимость материала с ПВ и определен срок службы оборудования. Предпочтителен полиэтилен высокой плотности. Должны приниматься строгие меры безопасности поскольку эти материалы склонны к разложению с течением времени и легко разрушаются при ударах. Они не должны содержать никаких пигментов, минеральных наполнителей и остатков катализаторов производства пластиков, несовместимых с ПВ. При эксплуатации на свету они должны содержать совместимые антиоксиданты и УФ-стабилизаторы (проконсультируйтесь у производителя ПВ).

4.6 Вспомогательное оборудование

Дыхательный клапан

Он **должен** быть установлен для предотвращения скачков давления в ту или другую сторону (минимальное требование). Конструкция клапана должна соответствовать наличию риска загрязнения емкости воздушной пылью (если таковая имеется). Если необходимо, устанавливается соответствующий воздушный фильтр.

Аварийное опорожнение (опционно)

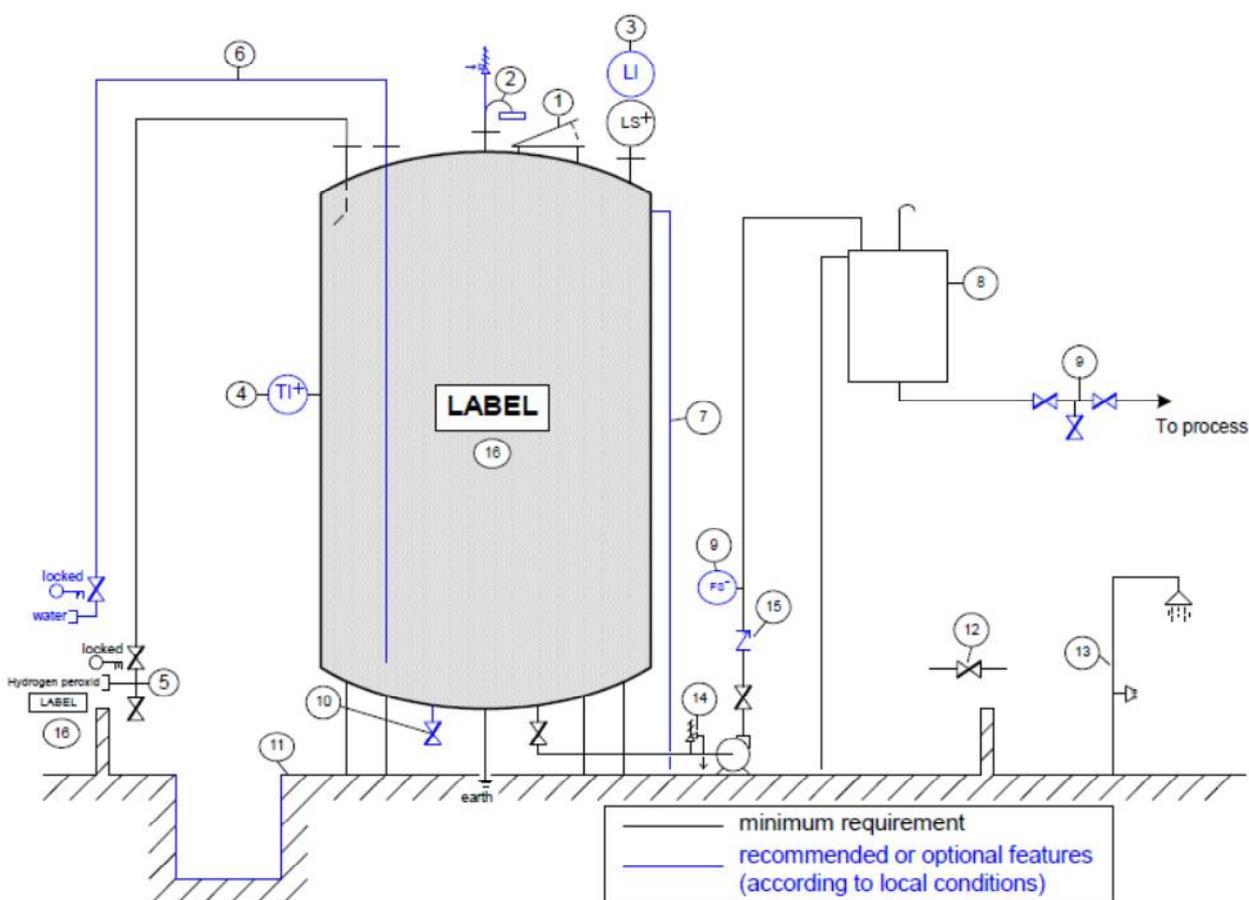
Стратегия защиты ёмкости от повышения давления включает наличие аварийной ванны. Она должна соответствовать размеру емкости и управляться из безопасного места.

Источник воды для охлаждения и проливки (опционно)

Источник воды может присутствовать для охлаждения и разбавления в случае разложения. Расход воды зависит от размера емкости и наличия других защитных мер (дыхательный клапан и разрывная мембрана). Предпочтительно использовать деионизированную или питьевую воду, хотя и техническая вполне подойдет. Вода должна подаваться сверху емкости посредством погружной трубы для лучшего смешения. При неиспользовании эта труба не должна быть соединена с

водопроводной сетью во избежание загрязнения (должен стоять клапан).
Управление подачей воды должно осуществляться из безопасного места.

ТИПИЧНАЯ ОБВЯЗКА ДЛЯ ЕМКОСТИ ХРАНЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА



1. Люк – аварийный сброс давления
2. Дыхательный клапан (+фильтр и вакуумный предохранительный клапан)
3. Аварийная сигнализация превышения максимального уровня (+индикатор уровня)
4. Индикатор температуры (+сигнализация)
5. Соединения трубы наполнения (с отсечным клапаном или заглушкой *)
6. Вода для разбавления (с отсечным клапаном или заглушкой *)
7. Переливная труба
8. Промежуточная емкость (с переливом и адекватной вентиляцией)
9. Напорная труба низкого давления и защита от протечек
10. Клапан аварийного сброса
11. Ванна
12. Вода для разбавления протечек
13. Аварийный душ и промывка для глаз
14. Отсечной клапан (для всех ловушек)
15. Обратный клапан
16. Наклейки

*заглушка с системой сброса давления или отверстием

5. БЕЗОПАСНЫЕ РАССТОЯНИЯ

5.1 Расположение

Желательно расположение емкости снаружи, вдали от источников тепла и горючих материалов. Расположение емкости по отношению к другим емкостям и оборудованию, содержащему другие химикаты должно быть рассмотрено очень тщательно.

Емкость и ее обвязка должны находиться в безопасной зоне, доступной только для авторизованного персонала. Трубопроводы и насосы должны располагаться в легкодоступном месте, но там, где они не могут быть легко повреждены и где протечки ПВ из негерметичности линий или фланцев не попадут на воспламеняющиеся материалы или в рабочую зону.

Подземное хранение нежелательно. Хранение в закрытом помещении или на верхних этажах нежелательно. В случае хранения в закрытом помещении должны быть учтены соответствующие риски, а именно:

- возможность выброса паров и накопление кислорода в случае разложения;
- риск пожара и проблемы с дренированием при потере герметичности. Должны присутствовать аварийная вентиляция и аварийные выходы.

Расположение емкостей на верхних этажах возможно только в том случае, если решена проблема аварийного слива и ликвидации протечек.

Если несколько емкостей расположены на одной площадке или в аварийной ванне, расстояние между ними должно позволять корректно осуществлять необходимые действия при аварийной ситуации и текущее обслуживание.

Участок выгрузки/ загрузки ПВ должен быть надежно защищен таким образом, чтобы предотвратить повреждение емкости для хранения грузовым транспортом. Этот участок должен быть надежно изолирован от других химикатов.

5.2 Безопасные расстояния

Определение безопасных расстояний между атмосферными емкостями хранения ПВ и защищаемыми объектами происходит с учетом оценки риска и обсуждается в каждом конкретном случае. В наихудшем варианте нужно рассматривать взрыв под давлением, выброс ПВ и его паров.

Данная глава дает необходимую информацию для оценки риска:

Пожар. Как было указано ранее, влияние внешнего пожара можно рассматривать только для маленьких емкостей. Мы рекомендуем расстояние в 7,5 м от воспламеняющихся материалов. Это расстояние относится к риску пожара воспламеняющихся материалов. Как альтернативу безопасному расстоянию можно рассматривать негорючую стену между емкостью и воспламеняющимися материалами.

Взрывное разрушение танка из-за роста давления. Может произойти из-за недостаточного сброса давления. Представляет риск для персонала и смежного

оборудования (эффект домино). Для расчета безопасных расстояний в каждом индивидуальном случае нужно определить:

- риск для соседнего оборудования в случае взрыва под давлением;
- безопасное расстояние для персонала в случае разложения.

Выбросы и диспергирование в случае разложения: как было показано во второй части, расчеты для поведения капель показывают, что их оседание происходит в 20-30 м от емкости. Выбросы через дыхательный клапан никогда не превышают 75 ppm на уровне земли даже когда облако может дрейфовать на несколько км. Если разложение происходит непосредственно на земле, то безопасное расстояние увеличивается.

Риск взрыва газа или жидкости для оценки безопасных расстояний не рассматривается по причинам, упомянутым во второй части.

6. ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Общие правила выбора вспомогательного оборудования:

- Всегда консультируйтесь у производителя ПВ в случае сомнений насчет оборудования, описанного в этой части.
- Всегда используйте одобренные материалы конструкций и подходящие технологии сварки, описанные в части 4. Лист соответствия материалов находится в Приложении 1; совместимость неуказанных там материалов должна проверяться в обязательном порядке. Типичные несовместимые материалы: графит, латунь, медь, никель, бронза, хром, железо и мягкие стали, синтетический каучук.
- Имейте в виду, что большинство жидкостей (смазки, гидравлические жидкости) несовместимы с ПВ. Могут быть использованы силиконы и фторорганика (консультируйтесь у производителя ПВ).
- Все материалы после производства или ремонта моются, а металлы травятся и пассивируются подходящим способом. См. Приложение 2.
- Избегайте контактов несхожих материалов (особенно алюминия и нержавеющей стали).
- Все трубопроводы, насосы и оборудование в которых может скапливаться ПВ, должны иметь систему сброса давления.
- Избегайте накопления грязи (в мертвых зонах и фильтрах). Наличие фильтров вообще нежелательно. Если же он все таки необходим, консультируйтесь с производителем на предмет его конструкции и дальнейшей эксплуатации.
- На всех линиях и оборудовании должна быть маркировка. Они могут быть использованы только для ПВ.
- Обеспечивайте высокие стандарты изоляции от других жидкостей.

6.1 Трубопроводы

Все трубопроводы должны легко опорожняться; следует избегать образования застойных зон и “слепых концов” (во избежание накопления примесей).

При использовании стандартных концентраций трубопроводы не нуждаются в термоизоляции.

Конструкция оборудования должна обеспечивать отсутствие накопления ПВ в его частях, поэтому количество фланцев и запорной арматуры должно быть сведено к минимуму. Что касается систем, обеспечивающих безопасность эксплуатации, то они должны быть установлены даже в случае наличия возможности накопления ПВ в его частях.

Трубопроводы должны быть сконструированы так, чтобы избежать обратного перетока сифонированием или иным способом.

Все открытые трубопроводы должны быть заглушены во избежание загрязнения извне.

Соединение трубопроводов:

Должно осуществляться встык или с помощью фланцев. Патрубки под приварку или резьбовые соединения могут быть использованы только в особых случаях (напр. при установке приборов). Использование сварных фланцев является предпочтительным. Фланцы могут быть типа шип-паз или с выступом. Соединения должны быть свободны от масел и смазок.

Прокладки: список материалов для прокладок дан в Приложении 1. Предпочтительны чистый ПТФЭ и его разновидности.

Дыхательные клапаны

Дыхательный клапан должен обеспечивать выход любых газов, образующихся в незагрязненной ПВ. Образующийся поток газов мал, поэтому минимальный коммерческий размер дыхательного клапана будет достаточен. Случай большого диаметра и/или длинного трубопровода обсуждается отдельно. Обратите внимание на совместимость материалов конструкции клапана между собой (особенно с многочисленными внутренними элементами).

Полезно стандартизировать соответствие давления в емкости с размерами дыхательного клапана.

Выход из дыхательного клапана нужно направить в безопасном направлении.

Клапаны

Критерии выбора клапанов (включая обратные) следующие:

- отсутствие застоя ПВ при любой позиции клапана,
- совместимые материалы: эта рекомендация трудна для обзора из-за внутренних элементов клапана: корпус, венттрубка, прокладки, кольца. Проверьте совместимость материалов с жидкостью.
- Отсутствие необходимости смазки

Шаровые краны: отверстие для дегазации должно быть высверлено таким образом, чтобы в положении "закрыто" отверстие было в сторону течения жидкости. Обычно используются краны с DN 150. Диаметр отверстия должен быть мин 3 мм.

Шаровый вентиль: обычно используются все размеры.

Кран-бабочка (двухстворчатый кран): обычно размер более DN 150

Диафрагменные, конические краны и задвижки **не рекомендуются**.

Шланги

Количество шлангов, так же как их длина должны быть сведены к минимуму, они должны быть тщательно соединены. Предпочтительно использовать шланги в качестве временной меры (по возможности нужно использовать стационарные трубопроводы).

Тщательно выбирайте тип шланга и его материал. В случае сомнений консультируйтесь у производителя ПВ (см. Приложение 1).

Насосы

Для ПВ обычно используются центробежные насосы. Допустимы объемные насосы. Использование иных типов насосов нужно согласовывать с производителем ПВ.

Общая рекомендация: желательно наличие аварийной остановки насоса из безопасного места. Материал конструкции подбирается в соответствии с Приложением 1.

Центрифужные насосы:

Уплотнение вала: механическое (рекомендуемый материал: карбид кремния. Как альтернатива стеклонаполненный ПТФЭ, алюминиевая керамика). O-кольцо: ПТФЭ или перфторэластомеры.

Избегайте сдвоенных уплотнений (риск накопления ПВ) и трущегося металлических частей (риск разложения ПВ, несовместимость со смазками).

Избегайте установки насосов вблизи тупиковых зон из-за риска повышения температуры и разложения ПВ.

Объемные насосы

Диафрагменные, поршневые и шестеренчатые насосы тоже могут быть использованы. Важно правильно выбрать материал конструкции и смазочных жидкостей. Производитель насоса должен быть предупрежден об использовании насоса для перекачки ПВ.

Мембраны должны быть выполнены из ПТФЭ, стали или циркония. В конструкции насоса должны использоваться только совместимые с ПВ материалы, даже не со стороны ПВ, на случай разрыва мембраны.

Поршень должен быть с толкателем и сальниковой набивкой из ПТФЭ.

Защита объемного насоса против превышения давления осуществляется путем перекрытия линии выгрузки. В случае установки дыхательного клапана выгрузку предпочтительно соединить со всасывающим патрубком насоса.

6.3 Промежуточная емкость

Для предотвращения любого обратного хода жидкости и контакта с другими химикатами выше по ходу течения жидкости **устанавливается механическая защита (минимальное требование)**.

Лучшим решением является установка промежуточной емкости: не нужно полагаться на обратный клапан и датчики.

Промежуточная емкость должна иметь:

- о граниченный размер,
- перелив, для предотвращения обратного хода жидкости,
- адекватную вентиляцию, предпочтительно максимального размера,
- возможность измерения температуры (опция),
- блокирующую и прокачивающую систему на линии выгрузки в процесс.

Промежуточная емкость может быть использована в качестве дозирующей емкости для ПВ.

6.4 Измерительные приборы

Пользователям желательно обратиться за помощью к производителю ПВ для определения наиболее подходящего типа прибора.

Убедитесь, что в приборе не может накапливаться ПВ и одобрен материал его конструкции.

Если в приборе присутствует рабочая жидкость, она должна быть совместима с ПВ на случай разрушения прибора.

Приборное пространство должно быть сухим и свободным от масел.

6.5 Оборудование для безопасности.

Аварийный душ и фонтанчик для глаз должны быть установлены в рабочей зоне.

Источник воды должен быть доступен для разбавления проливов и протечек. Запасы воды должны быть легко доступны и промаркированы, при этом должна иметься возможность использования их при отрицательных температурах.

6.6 Зона выгрузки

Для выгрузки ПВ предпочтительно использовать взрывозащищенный центрифужный насос; он должен быть выделен только для работы с ПВ. Выгрузка сухим воздухом или азотом тем не менее тоже приемлема; при этом система должна быть снабжена подходящим фильтром, клапаном сброса давления, предохранительным клапаном и манометром (не использовать выгрузку с бензиновым или дизельным двигателем).

Для предотвращения загрязнения другими продуктами, выгружаемыми на этой площадке, **должен быть установлен физический барьер (минимальное требование)**, например, крышка или вентиль, закрываемый ключом, хранящимся у ответственного лица.

Дублирование: дублирование оборудования рекомендуется.

Трубопроводы должны быть выделены только для ПВ: ничего общего с другими трубопроводами быть не должно.

Наклейки должны быть хорошо видны.

Любые проливы в результате рассоединения шлангов не должны представлять опасности: они собираются в аварийной ванне или удаляются разбавлением большим количеством воды.

6.7 Установка разбавления ПВ

Разбавление продукта до, после и даже во время хранения часто практикуется поскольку низкие концентрации применяются широко.

При разбавлении до или во время хранения используйте только деминерализованную или деионизированную воду (требуемая проводимость менее 10 мкС/см). Не допускается использование парового конденсата. При разбавлении после хранения или непосредственно перед процессом использования требования к качеству воды не столь высоки. Рекомендуется проводить тесты на стабильность для подтверждения качества воды.

Материалы трубопроводов для транспортировки воды должны быть совместимы с ПВ (это требование обязательно для всех секций трубопроводов, где не исключено попадание ПВ). Конструкция должна исключить попадание ПВ в водопроводные сети (не полагайтесь на обратный клапан или на обычный вентиль). Конфигурация соединений между трубопроводами ПВ и деминерализованной водой должны включать дренирующий клапан.

7. ОПЕРАЦИИ

7.1 Поставка

Выгрузка ПВ из танка должна быть организована таким образом, чтобы избежать следующих **специфических** опасностей:

- прием ПВ в емкость, не предназначенную для его хранения, равно как и использование трубопроводов и иного оборудования, используемого для обработки других грузов.
- Прием других продуктов в танк, предназначенный для приема ПВ и использование для этого трубопроводов и иного оборудования, предназначенного только для работы с ПВ.
- Загрязнение ПВ во время выгрузки.
- Перелив ПВ из емкости для хранения ПВ.
- Проливы и протечки ПВ, приводящие его контакту с персоналом и окружающей средой.
- Превышение установленных для оборудования значений повышенного давления или вакуума.

Для выполнения вышеуказанных требований следует соблюдать следующие процедуры:

- подтверждение качества продукта перед выгрузкой (понять, что это действительно ПВ).
 - выгрузку производить с помощью подходящего для этих целей насоса, установленного либо на траке, либо у получателя. Как альтернатива может быть использовано давление воздухом или азотом при условии обеспечения их чистоты (отсутствие масла, наличие фильтров, сухость и тд). При этом должно быть обеспечена защита от превышения установленного давления.
- Процедура выгрузки включает наличие подтверждения ее окончания, предстартовой проверки для обеспечения правильности положений исполнительных механизмов запорной арматуры и отсутствия дефектов, целостности шлангов, наличие спецодежды у персонала (исключая дыхательное оборудование), наличия достаточного объема в емкости для приема ПВ и наличия надзора за процессом выгрузки.
- Ответственность за процесс выгрузки опирается на постоянный контроль. Выгрузка должна производиться обученным персоналом.

7.2 Разбавление

Разбавление оказывает некоторый неблагоприятный эффект на стабильность ПВ. В частности, уменьшается концентрация стабилизатора, при этом теряется его эффективность. Кроме того, даже небольшие количества примесей, неизбежно присутствующие в воде, могут вызвать серьезную дестабилизацию. Разбавление также вызывает рост значения рН.

Влияние разбавления на стабильность нужно оценивать в динамике.

Производители ПВ обычно могут что-либо посоветовать в этой ситуации.

7.3 Операции

Обслуживание лучше проводить в выделенных, вентилируемых и чистых помещениях, свободных от воспламеняющихся материалов и источников тепла. В соответствии с правилами производственной гигиены курение, прием пищи и питье должны быть запрещены. Обслуживание должно производиться одобренными методами и процедурами. Импровизации и самодеятельность должны быть запрещены. При осуществлении операций должны соблюдаться следующие принципы:

- Соблюдать технику безопасности, особенно избегать проливов и загрязнения ПВ.
- Скрупулезная чистота.
- Хорошее ведение хозяйства.
- Избегание контактов с несовместимыми материалами.
- Оборудование должно быть закрыто во избежание попадания грязи. Оно должно быть обеспечено свободный выход выделяющихся газов.
- Оборудование должно быть совместимым, чистым и отпассивированным (где необходимо) и иметь этикетки: только для ПВ.
- Избегать застоя ПВ на длительный период, даже если оборудование снабжено защитой от роста давления.
- Избегать использования неодобренного оборудования.
- После использования передвижное оборудование должно быть тщательно промыто большим количеством воды.
- Промывка всего, что контактировало с ПВ.
- Как минимум использовать защитные очки и перчатки. Улучшать уровень защиты оборудования, где возможно разбрызгивание и выброс паров.
- Не использовать кожаные перчатки.
- Не носить кожаную обувь там, где возможен ее контакт с ПВ.
- Близость и осведомленность об этом: душа, воды и возможности промывки глаз.
- Однажды выкачанная, ПВ не должна возвращаться в емкость.

7.4 Обслуживание

Контроль за обслуживанием осуществляется формальными утвержденными процедурами с учетом поставленных задач, текущих условий работы, с учетом соблюдения техники безопасности.

Из-за специфических требований, предъявляемых к материалам и оборудованию, необходимому для ПВ систем, должна проявляться большая осторожность при ремонте, модификации, очистке или других операций по обслуживанию. В частности, персонал, проводящий работы должен иметь необходимую подготовку, чтобы использовать только подходящие, правильно обработанные и пригодные материалы.

При замене прокладок и других аксессуаров, нужно удостовериться, что устанавливается аналогичное. Опыт показывает, что даже незначительные отличия могут привести к серьезным проблемам в отношении безопасности, т.е. минимальные изменения в материале прокладок или субкомпонентов приводит к заметным последствиям.

Склад хранения нужно ежедневно инспектировать на предмет утечек, повреждений, порчи и соответствующего функционирования оборудования.

7.5 Удаление ПВ

Все операции по удалению ПВ должны проводиться в соответствии с разработанными процедурами и с учетом требований безопасности людей и окружающей среды. Включает следующие операции:

- ПВ разбавляется большим количеством воды до концентрации 5% максимум и смывается в канализацию, не представляя опасности. В добавок к этому ПВ может быть разрушена отработанной водой.
- Попадание ПВ в окружающую среду может быть предотвращено путем обработки ее песком или разложением.

8. Планирование действий при аварийной ситуации

8.1. Планирование

В местах нахождения емкостей для ПВ необходимо наличие плана действий при аварийной ситуации.

Этот план должен по крайней мере описывать:

- приведение в действие аварийной сигнализации,
- действия в случае опасной ситуации, связанной с разложением ПВ, пожаром, разливами ПВ,
- распределение ответственности,
- процедуру уведомления ответственных лиц и властей,
- план эвакуации (включая систему предупреждения, пути эвакуации, регистрация эвакуированных и забота о них).

Весь персонал, прямо или косвенно задействованный в операциях хранения и использования ПВ должен быть ознакомлен с планом действий при аварийной ситуации. Этот план должен быть по возможности согласованным с властями и быть им доступен. Это особенно важно в части, касающейся внешней помощи (пожарные, скорая помощь и т.д.).

План действий при аварийной ситуации должен регулярно проверяться и обновляться. Эффективность мер при аварийных ситуациях должна регулярно проверяться с учетом опыта, накопленного за последний год.

8.2 Неконтролируемое разложение

Существует два аспекта процесса неконтролируемого разложения, которые ДОЛЖНЫ быть приняты во внимание. Во-первых, это то, что процесс протекает с ускорением, а, во-вторых, последствия этого процесса могут сильно изменяться. Природа процесса авторазложения такова, что на ранних стадиях оно происходит очень медленно и незаметно. Однако поскольку разложение прогрессирует, оно происходит все быстрее и быстрее, температура все время растет и выделяется большое количество газа и пара в очень короткий период. Кроме того, само значение ускорения сильно зависит от природы случайных примесей.

Аварийное разложение может происходить в течение определенного периода, например несколько минут, часов и даже дольше. В момент обнаружения начавшегося процесса разложения нельзя предсказать когда его скорость достигнет максимального значения.

Общие основные правила:

Основным приоритетом среди прочего является безопасность персонала. Меры по защите окружающей среды, сохранения продукта и оборудования являются вторичными. При обнаружении разложения в первую очередь предпринимаются следующие действия:

- **удаление лишнего и неподготовленного персонала** из зоны потенциальной опасности (критерии опасности являются предметом обсуждения),
- **информирование** спасателей и другого персонала, а также властей в зависимости от обстоятельств,
- если это безопасно, **вмешательство тренированного и защищенного персонала**.

Руководство по вмешательству в ситуацию резюмировано ниже в виде основных общих правил, применяемых в зависимости от ситуации:

1. Важно иметь предварительный план действий.
2. Вмешательство осуществляется полностью защищенным и тренированным персоналом.
3. В случае сомнений или каких либо неожиданностей все удаляются в безопасное место.
4. Всё, что попало наружу должно быть разбавлено в соответствии с ч 7.5.
5. Власти должны быть извещены в случае воздействия на окружающую среду.
6. Наличие медиков, способных помочь при поражениях, связанных с воздействием ПВ на человека.

Ответы на вопросы:

В случае аварийного разложения выбор ответа зависит от двух основных факторов:

- знания фактической скорости разложения,
- размера установки.

Знание скорости разложения может быть для удобства классифицировано следующим образом:

- A. Видимое и слышимое выделение газа или повышение температуры на примерно 15°C выше нормальной температуры жидкости. Это все признаки разложения, которое вполне может быть неизбежным и которое нельзя остановить (при сомнениях слышимые и видимые индикаторы должны иметь первоочередное значение). Безопасным выбором является эвакуация и, в конечном счете, дистанционное опорожнение/слив емкости.
- B. Температура увеличивается менее, чем на 15°C по сравнению с окружающей. С учетом предостережения по температурной индикации это является разложением в начальной стадии, где возможно вмешательство в процесс (пока не будут достигнуты показатели п. А). В этом случае возможны наблюдение и локальный слив или охлаждением разбрызгиванием воды. Для небольших емкостей может быть эффективно добавление стабилизатора.
- C. Другие моменты, т.е. известное загрязнение, чрезмерное образование пузырьков, косвенные признаки, такие как необычное поведение процесса или оборудования. В этом случае все ответы годны до достижения параметров в пп. А и В.

Комментарии:

Если касаться объема емкости, то его увеличение уменьшает эффективность добавления стабилизатора или внешнего ее охлаждения. Однако не существует однозначных взаимозависимостей и корреляций. Эффективность добавления стабилизатора скорее всего низка, если конструкцией не предусмотрено

перемешивающее устройство. Наружное охлаждение малоэффективно за исключением начальных стадий разложения и не для больших емкостей.

В случае большого выделения паров аварийный план **должен** предусматривать мероприятия для персонала, находящегося с подветренной стороны. Персоналу нужно либо передвигаться перпендикулярно направлению ветра, либо находится внутри помещения с закрытыми окнами и дверьми, либо находится наверху лестницы на подветренной стороне здания. Водную завесу может генерировать пожарная бригада в случае разложения на уровне земли (например, в случае слива в аварийную ванну) для уменьшения образования паров; риск последствий повышения давления в емкости должен учитываться при выборе местоположения пожарной команды.

8.3 Разгерметизация

В случае разгерметизации емкости ответственные за ТБ должны рассматривать риски для персонала и окружающей среды, как и риск пожара или даже взрыва в случае контакта с горючими материалами, если они находятся в водостоках, ямах или закрытых коллекторных емкостях.

8.3.1 Борьба с огнём

ПВ не горит, хотя может воспламенить горючие материалы и увеличивать интенсивность горения. Рекомендуется применять воду для тушения любых пожаров с участием ПВ. Если ПВ находится по соседству с пожаром, то может быть применено наружное охлаждение емкостей водой для предотвращения ускоренного разложения, но при условии, что это можно делать с безопасной позиции. Это рекомендовано в основном для маленьких емкостей; опыт показывает, что в случае больших емкостей пожар практически не вызывает увеличения температуры внутри емкости.

Во всех случаях необходима защитная спецодежда. При угрозе взрыва вода должна подаваться из безопасного места.

8.3.2 Окружающая среда

ПВ не следует сливать в водоемы или почву. Если необходимо, проливы нужно собрать, используя неорганические адсорбенты такие как песок или вермикулит.

В случае слива в окружающую среду власти должны быть оповещены об этом незамедлительно. См. ч.7.5.

Ни при каких обстоятельствах не утилизируйте ПВ путем перелива в другой сосуд. В особенности нельзя использовать емкости для отходов или вакуумные линии.

8.3.3 Первая помощь

ПВ разрушает кожный покров и слизистые оболочки, а также может вызвать поражения глаз при непосредственном контакте. Во всех местах хранения и использования ПВ должны находиться устройства для интенсивной промывки глаз и кожи.

В случае инцидента следует произвести следующие действия:

Для кожи:

- промыть большим количеством холодной воды,
- в случае ожога промывать 15 мин,
- немедленно снять загрязненную спецодежду, избегая контакта с кожей (поместите одежду в воду для исключения ее самовоспламенения),
- покройте обожженную кожу стерильной марлей,
- обратитесь к врачу.

Для глаз:

- немедленно промыть слегка теплой водой, держа глаза открытыми в течение по крайней мере 15 мин,
- в случае серьезных повреждений продолжать промывание в течение всей транспортировки пациента к врачу,
- немедленно проконсультироваться у офтальмолога.

При проглатывании:

- не вызывать рвоту,
- промыть рот и дать достаточное количество воды, но только если пострадавший находится в сознании,
- оставить пострадавшего в тепле и покое,
- немедленно получить консультацию врача.

При вдыхании:

- переместить пострадавшего на свежий воздух и оставить в тепле и покое,
- в случае симптомов раздражения дыхательного тракта и легких (кашель, сбивчивое дыхание) поместить пострадавшего в полусидячее положение,
- давать кислород 8-10 л/мин (только обученный персонал),
- немедленно проконсультироваться у врача.

В случае сомнения обратиться к карте безопасности (SDS).

9. Менеджмент

Менеджмент назначает достаточное количество хорошо инструктированного персонала для управления, наблюдения процессами хранения и использования ПВ.

Менеджмент обязан

- обеспечить техническими средствами и оборудованием для хранения ПВ правильным и безопасным способом,
- обеспечить точными и недвусмысленными инструкциями для надлежащего обращения с ПВ,
- обеспечить достаточным и адекватным обслуживанием и инспекциями,
- обеспечить планом на случай аварий и пожара.

Менеджмент обязан осуществлять регулярный аудит на предмет соблюдения вышеуказанных требований. Аварии и прочие инциденты должны быть тщательно расследованы. По результатам расследований должны внедряться корректирующие мероприятия, а их эффективность позднее проверяться.

Менеджмент должен понимать, что все модификации и изменения оборудования не могут быть произведены без согласования с компетентными специалистами, ответственными за его работу.

Менеджмент должен позаботиться о том, что персонал, вовлеченный в операции хранения и использования ПВ, имеет адекватные инструкции и тренирован, как на предмет безопасного и надлежащего использования ПВ, так и в отношении аварийных процедур при проливах, загрязнении, разложении, пожара, правил приема пищи, контакта с кожей и глазами. Обновление процедур должно происходить по крайней мере раз в год.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Список рекомендуемых материалов

Вид оборудования	Материал	Класс	Концентрация ПВ	Комментарии
Ёмкость для хранения	Нержавеющая сталь: 304L (1.4306) 316L (1.4404-1.4435) 316Ti (1.4571) 316 (1.4401)	1	Ниже 70%	Необходима пассивация.
		1		
		1		
		2		
		2		
	Сплавы алюминия: Al 99,5 (1060, 1080A) Al 5254, Al 5652 Al-Mg ₃	1	Ниже 70%	Необходима пассивация. В присутствии хлорид-ионов может ржаветь.
		1		
		2		
	Пластики: ПЭВП (HDPE)	1	Ниже 50%	Для небольших ёмкостей (до 30 м ³). Подвержены физическому разрушению. Не должны содержать пигментов, минеральных волокон или остатков катализаторов, несовместимых с ПВ. В случае нахождения под открытым небом должны содержать антиоксиданты и совместимые с ПВ УФ-стабилизаторы.
	Трубопроводы (трубы и фитинги)	Нержавеющая сталь: 304L (1.4306) 316L (1.4404-1.4435) 316Ti (1.4571)	1	Ниже 70%
1				
1				
1				
Сплавы алюминия: Al 99,5 (1060, 1080A) Al 5254, Al 5652		1	Ниже 70%	Смотри ёмкость для хранения
		1		
		1		
Пластики: ПЭВП (HDPE) ПТФЭ (PTFE)		2	Ниже 50%	Смотри ниже
		2	Ниже 50%	
			2	Ниже 50%
Насосное оборудование	Нержавеющая сталь: 304 (1.4301) 316 (1.4401) 316Ti (1.4571)	2	Ниже 70%	Смотри ниже
		1		
		1		
		1		

Вид оборудования	Материал	Класс	Концентрация ПВ	Комментарии
	Пластики: ПТФЭ ПВХ ПЭВП ПТФЭ	1 2 2 2	Ниже 70% Ниже 50% Ниже 50% Ниже 50%	Смотри ниже
Прокладки	Чистый в массе ПТФЭ Вспененный ПТФЭ Стеклонаполненный ПТФЭ Перфторэластомер	1 1 1 2	Ниже 70% Ниже 70% Ниже 70% Ниже 50%	Чистый в массе ПТФЭ подвержен текучести; подходит для шпунтов и пазов фланцев.
Шланги	Нержавеющая сталь: 304L (1.4306) 316L (1.4404-1.4435) (с наружной стальной оплеткой) Пластики: ПЭ Армированный ПВХ Армированный Гипалон ПТФЭ с витой наружной стальной оплеткой	1 2 2 2 1	Ниже 70% Ниже 70% Ниже 50% Ниже 50% Ниже 70%	Прекрасная химическая стойкость, но склонны к механической усталости. Не рекомендуется для толстых шлангов (тяжелы и трудны в использовании) Хлорсульфированный полиэтилен
Наружные болты	С кадмиевым покрытием или из нержавеющей стали			Предотвращает ржавление
Уплотнители трубных резьб	Лента ПТФЭ			Нельзя использовать обычные смазки
Термогильза	Нержавеющая сталь (316, 304)			Жидкость: основана на силиконе или фторорганике

Классификация: 1: Материалы, полностью совместимые с ПВ и подходящие для длительного контакта

2: Материалы, удовлетворительные для недлительного контакта - зависит от качества используемого материала

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Обработка поверхности оборудования, контактирующего с Пероксидом Водорода

Правила, представленные в данном Приложении могут быть использованы для обработки всего стального или пластикового оборудования, контактирующего с ПВ (емкости, трубопроводы, краны, вентили, другие аксессуары). Может использоваться любая другая эквивалентная процедура. Для алюминия и других конструкционных материалов данные процедуры неприменимы; проконсультируйтесь у производителя ПВ.

1. Обработка стальных поверхностей.

1.1 Сфера применения и цели:

Эта процедура может применяться для нержавеющей сталей, указанных в Приложении 1. Эти стали под действием кислорода воздуха покрываются защитным слоем, который предотвращает коррозию.

Все новообразования, полученные в результате сварки и прочих процедур в процессе производства конструкций не являются пассивными и должны быть удалены. Это может быть сделано посредством специальных процедур и они должны быть получены от производителя ПВ или одобрены им. Это предполагает шлифовку и полировку сварных швов с последующей оценкой их качества радиографией в процессе производства.

1.2 Общие:

Процедура обработки проводится перед заполнением ПВ. Нужно убедиться в том, что после обработки не осталось каких-либо загрязнений.

Запрещены следующие продукты:

- хлорированные и галогенированные растворители;
- ионы галогенов (за исключением процесса травления);
- гидроксиды натрия и калия.

Должны соблюдаться меры безопасности и уважение к окружающей среде.

Состав обрабатывающего раствора устанавливается обрабатывающей компанией в контакте с производителем ПВ.

Качество воды: для обрабатывающего раствора и последующего ополаскивания пригодна вода с содержанием хлорид-ионов не выше 25 ppm.

1.3 Общая процедура:

Предварительная обработка/обезжиривание:

Необходима механическая обработка для очистки поверхности от окалины и прочих примесей. Очистка проводится стальными щетками. Этого достаточно при отсутствии больших требований в плане защиты от коррозии, например, для наружных стенок аппаратуры, трубопроводов, не находящихся в агрессивной атмосфере.

Обезжиривание: процедура проводится опрыскиванием или полным погружением. Жидкость основана на фосфорной кислоте или детергентах.

Травление:

Травление преследует цель удаление поверхностного слоя металла растворением. Проводится опрыскиванием или полным погружением. Применяется травильная жидкость или паста. Нельзя использовать растворы с содержанием железа более 8 г/л. Температура не должна превышать 50 град. По Цельсию; в общем достаточно комнатной температуры. Максимальное время травления должно быть таким, чтобы избежать разрушения металлической поверхности.

Ополаскивание:

Проводится деминерализованной или питьевой водой из гидропневматического пистолета. Окончание промывки контролируется по окончанию изменения рН воды до и после промывки.

Пассивация:

Целью пассивации является появление защитной пленки на металлической поверхности. Естественная пассивация происходит под действием кислорода воздуха. Установки рекомендуется пассивировать с использованием азотной кислоты.

Окончательная промывка:

Проводится деминерализованной водой. Окончание промывки контролируется по рН.

1.4 Инспекция

Перед заполнением оборудования высококонцентрированным ПВ оно должно быть проинспектировано и принято в эксплуатацию производителем ПВ. Общепринятым является проведение теста с разбавленным раствором ПВ для того, чтобы убедиться в пригодности емкости для использования с ПВ.

2. Обработка пластика

Проводится визуальная инспекция внутренней поверхности и удаления приклеившихся частиц.

Вымести любой отслаивающийся мусор.

Промыть горячей (50 град) водой с детергентом. Рекомендуется применение 1-5% го раствора бензилсульфоната или додецилбензилсульфоната хорошего качества.

Мойка осуществляется опрыскиванием, оттиранием с использованием швабры.

Последующая промывка производится деминерализованной водой.