УТВЕРЖДАЮ

Зам. Главного государственного санитарного инспектора СССР

Т. Николаева

1 июня 1961 г.

№ 368—61

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ПРОВЕДЕНИЮ ПРЕДУПРЕДИТЕЛЬНОГО САНИТАРНОГО НАДЗОРА В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОРМАЛИНА

I. Краткая санитарно-гигиеническая характеристика технологии производства формалина

Формалин — водный раствор формальдегида (CH_2O), содержащий в 100 мл раствора от 33 до 40 г CH_2O и от 2 до 12 мл метилового спирта. Удельный вес формалина 1,065—1,095. При большом содержании CH_2O в растворе из него, при хранении на холоду, выпадает белый студенистый осадок — продукт полимеризации — параформ, содержащий соединения типа $(CH_2O) \cdot H_2O$ и безводные труднорастворимые оксиметилены (CH_2O). Сырьем для выработки формалина служит чистый метиловый спирт. Последний получают путем ректификации кустарного метанола сырца крепостью 50—60° (метанол, получаемый при кустарном способе производства), укрепленного метанола ТУ ГЛХ-08 крепостью до 95—98°, метанольной фракции с содержанием метилового спирта не менее 80° (МФ — получаемая в производстве сульфитного этилового спирта), синтетического метанола-сырца крепостью до 92° и др. Ректификация метанола производится на периодически и непрерывнодействующих спирторектификационных аппаратах (ПДА и НДА). Спирт-сырец первоначально рассиропливается водой (кроме кустарного метанола-сырца), отделяется от всплывших масел, загружается в куб аппарата и разгоняется на отдельные фракции — метиловый спирт, растворители МЭАФ и МАЦ, аллиловые масла, кубовый остаток.

Кустарный метанол-сырец и метанольная фракция (последняя после рассиропливания) обрабатываются раствором кау-

gost.e-ecolog.ru

стика для нейтрализации кислот и омыления метилформиата в метанольной фракции.

Ректификационные колонны, сборники отдельных фракций и насосы, качающие метанол, установлены в спирторектификационном цехе.

В основе производства формалина лежит реакция каталитической дегидрогенизации чистого метилового спирта в формальдегид в присутствии кислорода воздуха. Последний необходим для частичного связывания образовавшегося водорода и восполнения затрат тепла на эндотермическую реакцию образования формальдегида по уравнению:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + H_2 - 27{,}9 \text{ ккал};$$

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O + 68{,}4 \text{ ккал}.$$

Технологический процесс производства формалина слагается из нескольких этапов:

1. Подготовки спиртовоздушной смеси.
2. Контактирования.
3. Поглощения водой формальдегида и непрореагировавшего метилового спирта.
4. Регенерации остаточного метанола.
5. Стандартизации формалина.

Процесс протекает по следующей схеме: метанол концентрацией 80 ± 1% из емкостей, расположенных вне цеха, насосом перекачивается в напорный бак. Из напорного бака метанол непрерывно подается через подогреватель в спиртоиспарительный аппарат, где через него, при помощи вакуум-насоса, протягивают воздух. Последний, проходя через слой горячего метанола, насыщается его парами и образует спиртовоздушную смесь. Последняя противоточно промывается чистым метанолом и выходит при 58—62° через верхний штуцер испарителя. Пройдя огнепреградитель и перегреватель спиртовоздушная смесь при 85—100° поступает на контактный аппарат.

В контактном аппарате в присутствии катализатора «серебро на немзе», в результате происходящих реакций образуются контактные газы, в состав которых входят: формальдегид, водород, углекислота, окись углерода, азот, пары воды и непрореагировавшего метилового спирта.

Температура в зоне контактирования 600—750°С. Контактные газы, пройдя подконтактный холодильник с температурой 120—170°С, поступают через нижнюю часть в поглотительную колонну, орошаемую водой. Получаемый формалин из нижней части поглотительной колонны поступает в холодильник и

после охлаждения до 30—60°С направляется в приемники. Отходящие из поглотительной колонны реакционные газы (CO_2, CO, CH_4, H и O_2) засасываются в общую цеховую промывную систему. Промытые газы через ресивер отсасываются вакуум-насосом и подаются в котельную для сжигания в топках котлов. Максимально допустимый вакуум в системе не более 380 мм ртутного столба. Стандартизация формалина осуществляется в хранилищах, расположенных вне помещения цеха, путем смешивания отдельных партий формалина из приемников или добавлением воды по расчету. Формалин выпускается по ГОСТу 1625-54.

Наличие вакуума в системе, с гигиенической точки зрения, является положительным фактором. Однако, и в этих условиях возможно выделение формальдегида, окиси углерода и паров метанола. Источниками выделения газов служат аппараты и коммуникации. Причины газации лежат, главным образом, в техническом состоянии аппаратуры и ее конструктивном оформлении — наличие флацевых соединений, пробоотборных кранов, открытых насосов для формалина и метанола.

Известное влияние на состояние воздушной среды оказывают сборники формалина, расположенные непосредственно в цехе. Недостаточный контроль за техническим состоянием аппаратов и нарушение технологического режима нередко приводят к изменению вакуума — в системе создается давление, вследствие чего резко усиливается выделение газов из аппаратов. Не редки в формалиновом производстве аварии, обусловленные корродирующим действием продукта.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТИЛОВОГО СПИРТА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

Метиловый спирт — CH_3OH. При окислении дает сначала формальдегид, затем муравьиную кислоту и, наконец, угольную кислоту. Метиловый спирт сильный, преимущественно, нервный и сосудистый яд с резко выраженным кумулятивным действием (наркотическое действие практически имеет малое значение). Пары метилового спирта сильно раздражают слизистые оболочки дыхательных путей и конъюнктивы глаз.

Смертельная доза метанола при приеме внутрь — 30 и более мл, но тяжелое отравление может быть вызвано 5—10 мл. В тяжелых случаях отравления резкая синюха, глубокое и затрудненное дыхание, судороги, слабый учащенный пульс. Зрачковая реакция отсутствует. Смерть наступает от остановки дыхания.

Острому отравлению путем вдыхания очень высоких концентраций паров метилового спирта препятствует вызываемое ими раздражение слизистых дыхательных путей и глаз. При меньших концентрациях отравление развивается постепенно, выражаясь в раздражении слизистых оболочек, подверженности заболеваниям дыхательных путей, головных болях, звоне в ушах, дрожании, невритах, расстройствах зрения. У работающих при концентрации метанола 0,75—6 мг/л никаких явных расстройств здоровья не обнаружено; при концентрациях в 0,03 мг/л токсических явлений у рабочих не наблюдается (Н. В. Лазарев. Химически вредные вещества в промышленности, ч. I, 1951 г.). Предельно допустимая концентрация паров метилового спирта в воздухе производственных помещений — 0,05 мг/л.

Формальдегид — CH_2O газ с резким запахом, обладающий раздражающим действием и общей протоплазматической ядовитостью. Запах формальдегида отмечается уже при концентрации 0,0002 мг/л; концентрация 0,025 мг/л вызывает уже сильное раздражение слизистых оболочек. Хроническое отравление выражается отсутствием аппетита и потерей в весе, слабостью, упорными головными болями, сердцебиением, бессонницей. Хроническое отравление формальдегидом приводит также к органическому нервному заболеванию, выражающемуся в расстройствах чувствительности к тактильным, болевым и температурным раздражениям. Известны случаи бронхиальной астмы. Формалин иногда вызывает заболевание ногтей, боли в концах пальцев, пузырчатые высыпи на коже, иногда крапивницу по всему телу (Н. В. Лазарев. Химически вредные вещества в промышленности, ч. I. Госхимиздат, 1951).

Предельно допустимая концентрация формальдегида в воздухе производственных помещений — 0,0001 мг/л.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДУХА

Методы определения формальдегида, метилового спирта и метилацетата опубликованы в книге «Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений» М. В. Алексеева, Б. Е. Андронова, С. С. Гурвиц, А. С. Житкова (Гос. научн. техн. изд-во химической литературы. Москва, 1954, 335, 337, 357).

Метод определения формальдегида основан на взаимодействии с фуксинсернистой кислотой в кислой среде с образованием продукта, окрашенного в голубой цвет.

Методы раздельного определения метилового спирта и метилацетата основаны на раздельном поглощении их, первого

в воду, второго в щелочь с омылением до метилового спирта. Метиловый спирт окисляют до формальдегида и определяют как описано выше.

Небольшие количества метанола в присутствии больших количеств формальдегида определяют по реакции образования 3,5-динитробензоата метилового спирта с хроматографическим отделением от избытка реактива. (Ж. Заводская лаборатория, т. XXVI № 1, 55, 1960 г. Липина Т. Г.).

II. Санитарные требования к размещению и устройству зданий производства формалина

1. Заводы по выработке формалина, как выделяющие в атмосферу вредные вещества, должны располагаться по отношению населенных пунктов и производств, не имеющих вредных выбросов с подветренной стороны для господствующих ветров.

2. Формалиновые заводы должны располагаться по отношению к ближайшему району ниже по течению водоема.

3. Ширина санитарно-защитной зоны для формалиновых заводов, расположенных с подветренной стороны по отношению к жилому району должна быть не менее 300 метров от основных источников загрязнения воздуха (Н-101-54 вып. 1958 г. класс III п. 74 — химические производства).

В случае размещения завода с наветренной стороны по отношению к жилому району, ширина защитной зоны увеличивается до 600 метров.

При строительстве формалиновых заводов в комплексе со спирторектификационными цехами, ширина защитной зоны не меняется.

4. Формалиновый и спирторектификационный цехи следует располагать в специальных зданиях изолированно друг от друга.

5. В формалиновом цехе спиртоподогревательное и спиртоиспарительное отделения должны быть изолированы от контактного отделения капитальной стеной.

6. Расположение зданий и застройка окружающей их промышленной площадки не должна создавать «аэродинамической тени» для аэрируемых производственных помещений и должна исключать возможность заноса выбросов в аэрационные проемы и заборные шахты приточной вентиляции смежных цехов.

7. Здания спирторектификационного и особенно формалинового цеха (тепловыделения значительные) должны быть одноэтажными и ориентированы в отношении господствующих

ветров наиболее благоприятно (под углом 45°) для удаления из помещения избытков тепла, путем аэрации.

8. На кровле формалинового цеха должен быть оборудован аэрационный фонарь незадуваемого типа; в спирторектификационном цехе, где количество тепловыделений меньше, чем в формалиновом цехе, можно ограничиться устройством вытяжных шахт с дефлекторами.

9. В наружных ограждениях цехов должны быть устроены приточные аэрационные проемы, оборудованные фрамугами с механическими приспособлениями для открывания их с пола.

10. Для улучшения естественного воздухообмена площадки для обслуживания аппаратов целесообразно делать решетчатыми.

11. Полы в контактно-поглотительном отделении формалинового цеха должны быть водонепроницаемыми и иметь соответствующие уклоны и устройства для удаления воды.

12. В контактно-поглотительном отделении следует устанавливать специальные гидранты для промывки полов. Нейтрализацию формалина при проливах можно производить растворами аммиака.

13. Емкости для смешивания отдельных партий формалина и его хранения устанавливаются на открытой площадке, с подветренной стороны по отношению к цеху, на расстоянии не менее 50 метров от него.

14. Розлив формалина в тару производить вне цеха; места розлива должны быть защищены от влияния атмосферных осадков. Для обогрева рабочих розлива в холодное и переходное время года должны устраиваться теплые помещения. Площадь помещения должна отвечать требованиям Н-101-54 п. 163.

15. На территории завода должно быть оборудовано искусственное освещение.

Освещенность главных проходов и проездов должна быть не ниже 3 лк, а остальной территории — не ниже 0,5 лк.

16. Территории завода и санитарно-защитной зоны должны быть благоустроены и озеленены древесными насаждениями.

III. Требования к технологическому процессу и производственному оборудованию

А. Ректификация метилового спирта-сырца

17. Метиловый спирт-сырец должен подаваться в рассиропники насосом по специальным коммуникациям.

18. Предусмотреть устройство специальных баков для приема кустарного спирта-сырца; подача его из бочек в баки должна производиться при помощи насоса. Закатывание бочек со спиртом-сырцом в цех запрещается.

19. Баки с метанолом должны быть укрыты плотными, герметичными крышками и оборудованы воздушными трубками, выведенными выше конька крыши на 1—2 метра.

20. Метанол из рассиропников должен загружаться в кубы периодически действующих спирторектификационных аппаратов (ПДА) и непрерывно действующих спирторектификационных аппаратов (НДА) специальным насосом по коммуникациям.

21. Приготовление раствора каустика должно производиться в изолированном помещении и в закрытой аппаратуре.

22. Подача раствора в куб ПДА для нейтрализации метилового спирта-сырца должна быть механизирована.

23. Рассиропники должны быть укрыты плотными, герметичными крышками и оборудованы воздушными трубками, выведенными выше конька крыши на 1—2 метра.

24. Спирторектификационные ПДА и НДА, холодильники и дефлегматоры подлежат теплоизоляции.

25. Все паропроводы должны быть теплоизолированы. Температура поверхности теплоизоляции аппаратов и коммуникаций, расположенных в рабочей зоне (на уровне 2-х метров от пола) должна быть не выше 30—35°С.

26. Спирторектификационные ПДА и НДА, их арматура и коммуникации должны иметь плотные соединения, обеспечивающие полную их герметизацию.

Б. Производство формалина

27. Спиртоподогревательный и спиртоиспарительный аппараты должны размещаться в отдельных изолированных помещениях, не сообщающихся с контактно-поглотительным отделением.

28. Воздух через испарительный аппарат просасывать при помощи вакуум-насоса. Система — спиртоиспаритель, разделительная колонна и ресивер должны находиться под разрежением. Вакуум в ресивере должен быть не более 380 мм рт. ст.

29. Ведение технологического процесса с избыточным давлением (нагнетание воздуха в систему под давлением) запретить.

30. Реакционные газы, отходящие из поглотительной колонны должны промываться и через ресивер отсасываться вакуум-насосом.

31. Управление технологическим процессом на всех этапах производства должно быть дистанционное, с выносом пульта управления в изолированное помещение.

32. Вся аппаратура (контактный аппарат, поглотительная и разделительная колонны, холодильники и т. д.), коммуникации и паропроводы подлежат теплоизоляции. Температура поверхности теплоизоляции аппаратов и коммуникаций, расположенных в рабочей зоне (на уровне 2-х метров от пола) должна быть не выше 30—35°С.

33. Перед вскрытием контактного аппарата для смены катализатора, с целью предупреждением попадания формальдегида, окиси углерода и других газов в воздух помещения, должна производиться предварительная продувка аппарата и коммуникаций (после отключения подачи спиртовоздушной смеси).

34. Замеры уровней во всех емкостях и аппаратах должны быть механизированы.

IV. Требования к вентиляции, отоплению и освещению производственных помещений

35. Метеорологические условия в рабочих зонах производственных помещений должны удовлетворять требованиям Н-101-54 вып. 1958 г. (приложение 5, гр. 1-Б легкая работа).

36. Для предупреждения проникания холодных масс воздуха в помещения спирторектификационного и формалинового цехов должны устраиваться воздушные тепловые завесы у ворот.

37. В летний период года в спирторектификационном и формалиновом цехах воздухообмен следует проводить путем аэрации. В зимний период в формалиновом цехе можно также полностью использовать аэрацию, в спирторектификационном цехе — удаление загрязненного воздуха также можно осуществлять через фонарь или шахты, оборудованные дефлекторами.

Приточный воздух следует подавать механической установкой с подогревом его до +16, +17°С на рабочие места в зону дыхания со скоростью 0,5—1 м/сек; приточные патрубки должны быть оборудованы направляющими лопатками конструкции инженера Батурина.

38. Места отбора технологических проб должны быть оборудованы специальными укрытиями (шкафчики) с устройством вытяжной вентиляции из них.

39. При установке насосов для перекачивания метилового спирта и формалина в производственных помещениях, они должны быть оборудованы локальной вытяжной вентиляцией.

40. В контактно-поглотительном отделении производства формалина предусматривать устройство аварийной вентиляции (Н-101-54 п. 79).

41. Аппарат для приготовления раствора каустической соды (спирторектификационный цех) должен быть обеспечен местной вытяжной вентиляцией. Скорость движения воздуха в рабочих проемах должна быть не менее 1 м/сек. Для компенсации удаляемого воздуха оборудовать в помещении приточную вентиляцию с подачей воздуха в верхнюю зону.

42. Вентиляторы и моторы вентиляционных систем должны размещаться вне цеха с выполнением технических требований по звукоизоляции.

43. Естественное освещение в спирторектификационном и формалиновом цехах, по характеру выполняемых работ, должно соответствовать III разряду «Строительных норм и правил» гл. II — в. 5. При расчете естественного освещения, кроме указанных норм и правил, следует пользоваться инструкцией, утвержденной Госстроем СССР — 30/XI-59 г.

44. Искусственное освещение должно выполняться в соответствии со «строительными нормами и правилами» гл. II — в. 6, с изменениями, внесенными Госстроем в 1958 году. Для указанных выше производств следует принимать разряд IV, подразряд-б. Осветительные приборы должны приниматься во взрывобезопасном исполнении.

V. Требования к очистке выбрасываемых в атмосферу технологических газов и вентиляционного воздуха

45. Реакционные газы, образующиеся в процессе производства формалина должны подаваться в топку котлов на сжигание. Выброс реакционных газов в атмосферу запретить.

VI. Требования к очистке сточных вод

46. Кубовый остаток и промывные воды из ПДА, перед спуском их в канализацию, должны подвергаться очистке.

VII. Требования к производственно-бытовым помещениям и устройствам

47. Производственные процессы по ректификации метанола и получению формалина по составу бытовых помещений должны быть отнесены по Н-101-54 вып. 1958 г. приложение 7 к группе II-д.

48. В составе бытовых помещений, при количестве женщин до 100 человек в наибольшую смену должно быть предусмотрено устройство кабины с восходящим душем.

49. Для систематического контроля за чистотой воздуха в производственных помещениях должны устанавливаться автоматические сигнализаторы на формальдегид и окись углерода. В составе центральной заводской лаборатории должна быть выделена группа службы воздуха.

VIII. Индивидуальные защитные приспособления

50. Работающие в формалиновом цехе, на случай аварии, должны обеспечиваться противогазами марки «М» (красная коробка).

IX. Медицинское обслуживание

51. Рабочие, занятые в производстве формалина, должны подвергаться медицинскому осмотру — предварительному при приеме на работу и периодическому 1 раз в год.

При медицинском обследовании необходимо участие терапевта, невропатолога, дерматолога, окулиста (приказ Министра здравоохранения СССР № 136-м от 7 сентября 1957 г.; список клинических специальностей, участвующих в периодических медицинских осмотрах и необходимых лабораторных исследованиях пп. 19 и 49, и списки противопоказаний, препятствующих приему на работу пп. 18 и 42).

М 111828 от 9/VI 1961 г. Зак. 738 Тир. 1000
gost.e-ecolog.ru
Типография Министерства здравоохранения СССР