

# Anwendungshinweise

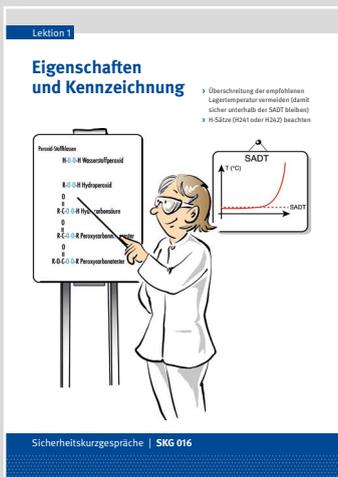


Das Sicherheitskurzgespräch richtet sich in erster Linie an Verantwortliche in den Betrieben, die ihre Beschäftigten regelmäßig unterweisen müssen.

Sicherheitskurzgespräche sind modular aufgebaut:

- › Im ersten Teil werden mit plakativen Zeichnungen wesentliche Sicherheitsaspekte der jeweiligen Tätigkeiten aufgezeigt. Diese können als besondere Gesprächsanlässe im Rahmen von Unterweisungen eingesetzt werden. Den Abschluss des ersten Teils bildet ein „Wimmelbild“, in dem verschiedene Fehlhandlungen als Suchbild zusammengestellt sind. Diese Seiten können je nach der betriebsüblichen Vorgehensweise bei Unterweisungen entweder ausgeteilt oder ausgehängt werden.
- › Den SKGs liegt außerdem ein Maxi-Wimmelbild im DIN A2-Format zur Unterweisung von Gruppen bei. Dieses lässt sich bequem an die Wand heften, wodurch es für alle an der Unterweisung beteiligten Personen gut erkennbar ist.
- › Im zweiten Teil folgen Erläuterungen für die Unterweisenden. Sie beleuchten für jede Lektion ausführlich unter Angabe von Quellen und Unfallereignissen einige Sicherheitsaspekte und liefern Informationen, die sich bei der Unterweisung als nützlich erweisen können. Diese Hinweise können im Gespräch verwendet, müssen aber nicht wörtlich wiedergegeben werden. Sie sollten unbedingt an die konkrete Situation vor Ort angepasst werden.
- › Den Abschluss des Sicherheitskurzgesprächs bildet ein Unterschriftenblatt, mit dem die Teilnahme an der Unterweisung dokumentiert werden kann.
- › Passende Unterweisungsfolien stehen als PDF-Datei und als PowerPoint-Präsentation im Downloadcenter der BG RCI unter [downloadcenter.bgrci.de](https://downloadcenter.bgrci.de) zur Verfügung. Viele Wimmelbilder bietet die BG RCI auch als interaktives Quiz unter [wimmelbilder.bgrci.de](https://wimmelbilder.bgrci.de) an.

## Lektion 1 Eigenschaften und Kennzeichnung



- Überschreitung der empfohlenen Lagertemperatur vermeiden (damit sicher unterhalb der SADT bleiben)
- H-Sätze (H241 oder H242) beachten

Organische Peroxide sind Derivate des Wasserstoffperoxids, bei dem ein oder beide Wasserstoffatome durch organische Gruppen ersetzt sind. Sie weisen als charakteristische Gruppe die -O-O-Gruppe auf.

Organische Peroxide sind verhältnismäßig instabile, temperaturempfindliche Verbindungen. Die meisten sind brennbar, manche sind leicht entzündlich, andere lediglich schwer entflammbar. Einige sind sogar explosionsgefährlich. Schon Reibung mit einem Spatel oder einer Schaufel kann bei einigen zur spontanen Zersetzung führen. Dibenzoylperoxid ist in trockener Form schlag- und reibempfindlich. Durch Verdünnung mit geeigneten inerten Stoffen (Phlegmatisierung) lassen sie sich jedoch in eine sicherheitstechnisch günstigere Form überführen. Grundsätzlich nimmt der Gefährlichkeitsgrad jedes Gemischs mit sinkendem Peroxidgehalt ab.

Einige Organische Peroxide können beim Verdampfen explosionsgefährliche Atmosphären bilden. Dies gilt auch für einige der zur Verdünnung von Organischen Peroxiden verwendeten Lösemittel. Folglich sind beim Umgang mit Organischen Peroxiden Zündquellen konsequent zu vermeiden.

Organische Peroxide zerfallen exotherm unter Temperatur- oder Katalysatoreinwirkung (das können auch Verschmutzungen sein) in Radikale. Die Zerfallsgeschwindigkeit erhöht sich mit steigender Temperatur und Katalysatorkonzentration. Bei ausreichend hoher Temperatur kann spontane Zersetzung erfolgen, die – je nach Peroxid-Struktur, -Konzentration und -Menge – unterschiedlich heftig verlaufen kann, bis hin zur Selbstentzündung. Solange die Zerfallswärme vollständig abgeführt werden kann, resultiert lediglich eine Abnahme des Peroxidgehalts. Bei einem Wärmestau erhöht sich die Temperatur, dadurch auch die Zerfallsgeschwindigkeit und in Folge wiederum die Wärmeentwicklung. Der Peroxid-Zerfall beschleunigt sich immer mehr – in ungünstigen Fällen bis hin zur Selbstentzündung.

### GHS-Piktogramm, Gefahrenklasse, Gefahrenkategorie, Signalwort und H-Satz

#### Organische Peroxide

	Typ A	Gefahr	H240: Erwärmung kann Explosion verursachen.
	Typ B	Gefahr	H241: Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
	Typ C & D	Gefahr	H242: Erwärmung kann Brand verursachen.
	Typ E & F	Achtung	H242: Erwärmung kann Brand verursachen.
keine Kennzeichnung	Typ G	–	–

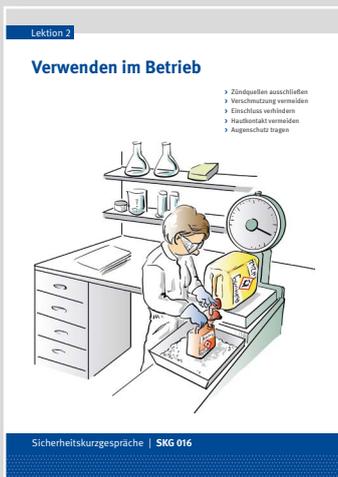
Die Temperatur, oberhalb welcher diese Reaktion selbstbeschleunigend abläuft, ist für jede Peroxidformulierung in Abhängigkeit von der Gebindegröße bestimmbar und wird als **SADT** (Self Accelerating Decomposition Temperature) bezeichnet.

Zur Kennzeichnung nach CLP-Verordnung siehe Tabelle.

Transportverpackungen tragen den Gefahrzettel 5.2. In Abhängigkeit der Nebengefahren sind weitere Gefahrzettel möglich. Typ A darf nicht transportiert werden.



Ausführliche Informationen bieten die Merkblätter M 001 „Organische Peroxide“ und M 058 „Organische Peroxide – Antworten auf häufig gestellte Fragen“.



- › Zündquellen ausschließen
- › Verschmutzung vermeiden
- › Einschluss verhindern
- › Hautkontakt vermeiden
- › Augenschutz tragen

### Unfallbeispiele:

So kam es beim Innenbeschichten eines 5000 l-Behälters mit einem ungesättigtem Polyesterharz zu einem tödlichen Unfall. Der Beschäftigte hatte trotz anders lautender Betriebsanweisung nicht das Präharz vorgelegt, sondern erst das Organische Peroxid und dann das Präharz langsam hinzugefügt. Die Mischung reagierte unter starker Wärmeentwicklung – eine Wärme, die aufgrund der fehlenden Verdünnung durch die Präharzmasse nicht abgeführt werden konnte –, sodass die flüchtigen Anteile des Präharzes verdampften und eine explosionsgefährliche Atmosphäre bildeten. Diese wurde durch das sich selbstentzündende Peroxid gezündet.

## Lektion 2 Verwenden im Betrieb

*Hinweis für die Unterweisenden:* Die betrieblichen Informationen aus den Sicherheitsdatenblättern, Betriebsanweisungen und aus dem Hautschutzplan ergänzen.

### Augen- und Hautschutz

Kontakt von Organischen Peroxiden mit Haut und Schleimhäuten ist wegen der möglichen Reiz- bzw. Ätzwirkung zu vermeiden. *[Siehe Sicherheitsdatenblatt]*

Vor Pausen und nach der Arbeit Hautreinigungs- und Hautpflegemaßnahmen nach Hand- und Hautschutzplan durchführen. *[Siehe Hand- und Hautschutzplan]*

Besteht die Möglichkeit des Hautkontakts, müssen geeignete Chemikalienschutzhandschuhe getragen werden. Handschuhmaterial und -stärke richten sich streng nach dem eingesetzten Stoff und dem eventuell verwendeten Verdünnungsmittel.

Bei Tätigkeiten mit Organischen Peroxiden muss ständig ausreichender Augenschutz getragen werden.

### Zündquellen ausschließen

Organische Peroxide von Zündquellen fernhalten (z. B. nicht Rauchen, keine offenen Flammen). Nur Betriebsmittel mit entsprechender Gerätekategorie (Explosionsschutz) verwenden. Schlag und Reibung vermeiden.

Für Instandsetzungs-, Änderungs-, Abbruch- oder Heiß-/Feuarbeiten ist eine schriftliche Erlaubnis erforderlich (Freigabe).

Um elektrostatische Aufladungen zu vermeiden, Anlagenteile, Behälter und andere Betriebsmittel durchgängig erden sowie Baumwollkleidung bzw. ableitfähige Kleidung und ableitfähige Schuhe bei Tätigkeiten mit Organischen Peroxiden tragen.

### Einschluss verhindern

Gefahr besteht, wenn Organische Peroxide eingeschlossen werden. Dies ist z. B. in Rohrleitungen zwischen Absperrorganen oder beim Aufbewahren in metallischen Vorratsgefäßen gefährlich. Verhindert wird das z. B., wenn in einem Rohrleitungsabschnitt zwischen zwei Absperrorganen nicht beide gleichzeitig geschlossen sind. Kühltruhen für die Aufbewahrung Organischer Peroxide dürfen keine arretierenden Verschlüsse aufweisen.

### Verschmutzung vermeiden

Häufig genügen bereits kleine Mengen an Fremdstoffen, um eine sehr heftige, manchmal sogar explosionsartige Zersetzung auszulösen. Das bedeutet, dass bereits scheinbar geringfügige Verunreinigungen (vor allem von Beschleunigern) in Lösemitteln sowie Schmutz, Asche, Rost, Metallabrieb in Behältern, Abfüllgeräten und Dosieranlagen eine schnelle Peroxidzerersetzung bewirken können. **Daher ist absolute Sauberkeit bei Tätigkeiten mit Organischen Peroxiden oberstes Gebot.**

Um einen Eintrag unerwünschter Stoffe zu verhindern, dürfen entnommene Mengen niemals in Originalgebinde zurückgefüllt werden. Möglicherweise kontaminierte Gebinde dürfen nicht ins Lager zurückgebracht werden.

Das direkte (unverdünnte) Vermischen von Peroxiden mit Fremdstoffen – insbesondere mit Beschleunigern (Härter) – ist zu gefährlich und ohnehin nicht erforderlich. Beim Anmischen von Harzmassen z. B. für Beschichtungen oder beim Bootsbau ist unbedingt die vorgeschriebene Mischungsreihenfolge einzuhalten. Bei einer Abweichung reichen bereits sehr kleine Mengen, um ein Unglück auszulösen.



- › Temperaturüberwachung sicherstellen
- › Möglichst im Originalgebinde lagern
- › Auffangvolumen für flüssige OP vorsehen
- › Zusammenlagerungsverbote beachten
- › Restentleerte Gebinde sachgerecht entsorgen

## Lektion 3 Sicheres Lagern und Entsorgen

Bei der Lagerung Organischer Peroxide wird unterschieden zwischen empfohlener, maximaler und minimaler Lagertemperatur (entsprechende Hinweise im Sicherheitsdatenblatt beachten!).

Die empfohlene Lagertemperatur gewährleistet für den vom Hersteller angegebenen Verwendungszeitraum eine Lagerung ohne nennenswerte Qualitätsminderung. Bei Aufbewahrung bei der maximalen Lagertemperatur (bei temperaturkontrollierten Peroxiden entspricht diese der Kontrolltemperatur, berechnet aus der SADT) kann der Peroxidgehalt bei längerer Lagerung abnehmen. Selbst bei Lagerung in den Originalbehältern und Einhaltung der empfohlenen Lagertemperatur haben Organische Peroxide nur eine begrenzte Lagerzeit. Es empfiehlt sich, alle Peroxid-Behälter bei Erhalt zu datieren und den Inhalt innerhalb der empfohlenen Zeit zu verarbeiten.

Eine minimale Lagertemperatur wird nur bei solchen Produkten angegeben, die bei niedrigen Temperaturen Klumpenbildung, Kristallisation oder Phasentrennung zeigen, wodurch diese Produkte in sicherheitstechnisch kritische Zustände kommen können.

Auch bei der Lagerung Organischer Peroxide muss ein Einschluss verhindert werden (siehe auch Lektion 2). Grundsätzlich sollten Organische Peroxide in Originalverpackungen aufbewahrt werden.

Für flüssige Organische Peroxide müssen ausreichend große Auffangräume vorhanden sein. Der Auffangraum bzw. die Auffangwanne muss den Inhalt des größten Gebindes, mindestens aber 10 % der Gesamtlagermenge aufnehmen können.

Organische Peroxide gehören nach TRGS 510 in die Lagerklasse (LGK) 5.2. Sie sollten aufgrund ihres hohen Brandauslösungspotenzials möglichst separat (in einem eigenen Brandabschnitt) oder nur zusammen mit nichtbrennbaren Materialien der LGK 12 oder 13 gelagert werden. Weitere Regelungen zur Lagerung finden sich in der TRGS 741, unter anderem auch zu erlaubten Lagermengen in Geschäftsräumen. Kleine Mengen Organischer Peroxide dürfen auch an geeigneten Orten außerhalb von Lagern abgestellt werden. Die Voraussetzungen hierfür sind in Abschnitt 4.4.2 der TRGS 741 beschrieben.

Vorsicht beim Umgang mit Leergebinden. Nach dem Entleeren bleiben je nach Gebindeart unterschiedlich große Mengen Organischer Peroxide in den Behältern zurück. Bei handelsüblichen Kanistern wurden Peroxidreste von bis zu 60 ml festgestellt. Auch diese Reste können sich zersetzen und schlimmstenfalls entzünden, insbesondere, wenn sie erwärmt werden oder in der Sonne stehen. Unfälle können auch bei der Entsorgung auftreten, z. B. beim mechanischen Zerkleinern von Leergebinden.

(Gegebenenfalls zuvor verdünnte) Peroxidabfälle und peroxidhaltiger Kehrriech sind in besonderen, nur lose abgedeckten, gekennzeichneten Behältern zu sammeln. Zur Vermeidung von Zersetzungen oder Selbstentzündungen dürfen hier keine anderen Stoffe eingebracht werden – insbesondere keine beschleunigerhaltigen Abfälle (z. B. noch nicht vollständig abreagierte Harze, Kobaltverbindungen, Amine). Als Werkstoff für den Behälter empfiehlt sich derjenige der Originalverpackung.

## Lektion 4 Umgang mit unerwünschten Ereignissen



- › Notfallmaßnahmen einleiten
- › Kleidung ausziehen
- › Augen und Haut spülen
- › Verschüttetes abstreuen, aufnehmen, entsorgen

Bei allen unerwünschten Ereignissen die festgelegten Notfallmaßnahmen einleiten (z. B. Kolleginnen und Kollegen warnen, Vorgesetzte informieren, Feuerwehr alarmieren).

Wenn in einem Gebinde eine Zersetzung eines Organischen Peroxids begonnen hat, beginnt dieses sich aufzublähen (Fachwort: bombieren). Vom bombierten Gebinde sicheren Abstand halten. Auf keinen Fall das Gebinde bewegen.

Läuft Organisches Peroxid aus, besteht die Gefahr der Bildung einer explosionsgefährlichen Atmosphäre. Auch kann es durch vorhandene Verschmutzung auf dem Boden zur Zersetzung des Peroxids kommen.

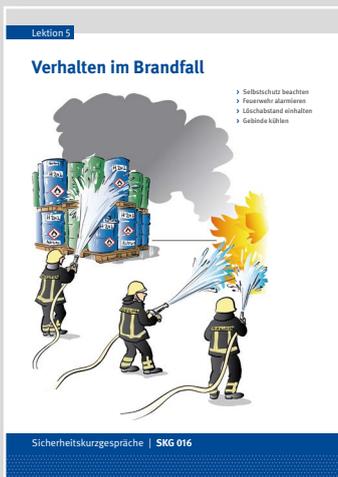
Gefahrenbereiche sind abzusperren, unbeteiligte Personen zu entfernen. Das weitere Ausbreiten von Peroxiden ist zu verhindern, z. B. durch Abstellen in einer Auffangeinrichtung.

Verschüttetes flüssiges Organisches Peroxid sollte mit geeignetem Chemikalienbindemittel (inertes Absorptionsmittel) aufgenommen und der gefahrlosen Vernichtung zugeführt werden. Es kann auch reiner, trockener Sand verwendet werden. Festes Organisches Peroxid sollte mit geeignetem Gerät aufgenommen, befeuchtet und anschließend entsorgt werden. Wenn Umverpackungen von Peroxidbehältern mit Organischen Peroxid durchtränkt sind, müssen sie entfernt und sachgerecht entsorgt werden.

Verschüttetes Material, aber auch Peroxidreste, peroxidhaltige Lösemittel usw. sind zunächst auf einen Peroxidgehalt unter 10 % zu verdünnen. Als Verdünnungsmittel eignen sich Lösemittel, die mit dem Organischen Peroxid mischbar und verträglich sind, z. B. Diesel. Sicherheitstechnisch ideal ist das gegebenenfalls bereits enthaltene Verdünnungsmittel (Angabe im Sicherheitsdatenblatt). Feste Organische Peroxide werden durch inerte Feststoffe verdünnt (z. B. Gips, Kreide). Schwerlösliche Reste Organischer Peroxide können mit Wasser aufgeschlämmt werden.

Bei Verdacht auf eine Kontamination mit Organischen Peroxiden müssen die Betroffenen aus dem Gefahrenbereich gebracht werden (Achtung: auch bei subjektiver Beschwerdefreiheit sollten die Verletzten nicht selbst gehen, sondern – wenn möglich – getragen oder gefahren werden). Die Helferinnen und Helfer haben sich dabei vor Kontakt mit Organischen Peroxiden zu schützen. Ärztliche Hilfe ist unverzüglich in Anspruch zu nehmen. Der Ärztin oder dem Arzt sind der chemische Stoff und die bereits durchgeführten Erste-Hilfe-Maßnahmen anzugeben. Ein Unfalleitblatt und das Sicherheitsdatenblatt sind mitzugeben.

Sofortmaßnahmen bei	
<b>Kontakt mit den Augen:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>› Auge unter Schutz des unverletzten Auges sofort ausgiebig (mindestens 10 Minuten) bei geöffneten Augenlidern mit Wasser spülen</li> <li>› Steriler Schutzverband</li> </ul>
<b>Einatmen:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>› bei Atemstillstand künstliche Beatmung nach Möglichkeit mit einer Atemhilfe (Beatmungsbeutel), auf jeden Fall Einatmen von Organischen Peroxiden vermeiden (Selbstschutz)</li> <li>› Unmittelbar nach dem Unfall, auch bei fehlenden Krankheitszeichen, ein inhalatives Steroid (Dosieraerosol) einatmen lassen: Dosierung, Art der Anwendung und weitere Behandlung nach betriebsärztlicher Anordnung</li> <li>› Bei Atemnot Sauerstoff inhalieren lassen</li> </ul>
<b>Hautkontakt:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>› Verunreinigte Kleidung, auch Unterwäsche und Schuhe, sofort ausziehen, auf Selbstschutz achten</li> <li>› Haut mit viel Wasser spülen</li> <li>› Wunden keimfrei bedecken</li> </ul>
<b>Verschlucken:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>› Sofortiges kräftiges Ausspülen des Mundes</li> <li>› Wasser in kleinen Schlucken trinken lassen (Verdünnungseffekt)</li> </ul>



- › Selbstschutz beachten
- › Feuerwehr alarmieren
- › Löschabstand einhalten
- › Gebinde kühlen

## Lektion 5 Verhalten im Brandfall

Bei Bränden mit Organischen Peroxiden ist primär der Selbstschutz zu beachten und unter allen Umständen eine Eigen- oder Fremdgefährdung zu verhindern. Um dies sicherzustellen, ist bei der Brandbekämpfung stets ein ausreichender Löschabstand einzuhalten. Vor Annäherung an den Brandherd ist eine Kontrolle der unbeschädigten Gebinde auf beginnende Zersetzung, z. B. mittels Fernthermometer oder Wärmebildkamera, durchzuführen!

Da eine begonnene Zersetzung im Brandfall nicht unterbunden werden kann, ist auch nach dem ersten Ablöschen eines Feuers mit der erneuten Bildung brennbarer oder explosionsfähiger Atmosphäre zu rechnen. Eine Selbstentzündung oder eine Rückzündung der Zersetzungsgase an heißen Oberflächen oder durch elektrische Einrichtungen im Umfeld ist jederzeit möglich! Dies wird verhindert durch intensives Kühlen unter die Zersetzungstemperatur des Organischen Peroxids.

Die Zugabe großer Mengen Wasser eignet sich zur Kühlung der Umgebung, zur Benetzung der Organischen Peroxide und deren Verpackung sowie zur Verdünnung bestimmter wassermischbarer Organischer Peroxide (z. B. Peressigsäure).

Dies kann aber auch zur Brandausbreitung durch brennend aufschwimmende Organische Peroxide führen. Es ist deswegen immer eine gesicherte Ableitung und Beseitigung des Löschwassers zu gewährleisten. Dabei besteht allerdings die Gefahr einer Zersetzung oder Zündung in Kanälen oder Sammelbecken. Abdecken mit Schwer- oder Mittelschaum kann ein geeignetes Mittel sein, wenn ein Weglaufen des Schaums wirksam verhindert und eine ausreichende Schaumdicke erreicht werden kann.

Fremdbrände oder Brände einzelner Peroxidgebände können gegebenenfalls zur Erwärmung benachbart gelagerter Organischer Peroxide und nach entsprechender Branddauer zu deren Zersetzung und Entzündung (Kettenreaktion) führen. Daher kann die Kühlung benachbarter Bereiche Vorrang vor der eigentlichen Brandbekämpfung (kontrollierter Abbrand) haben.

### Bekämpfung von Klein- und Entstehungsbränden

Bei Bränden von Kleinstmengen können Schaum- und Kohlendioxid-Handlöscher verwendet werden.

Kleinbrände (Einzelgebände bis 30 kg) lassen sich im Anfangsstadium (Entstehungsbrand) durch massiven Einsatz von Pulver-, Kohlendioxid- oder Schaumlöschern bekämpfen. Falls eine Löschanlage vorhanden ist, diese aktivieren.

Nach dem Erlöschen der Flammen den Brandherd und die Umgebung mit viel Wasser oder, wenn kein Abfließen möglich ist, Schaum bedecken, um die verbliebenen Reste der Organischen Peroxide unter die Zersetzungs- und Entzündungstemperatur abzukühlen.

Die Umgebung ist, falls erforderlich, ebenfalls mit viel Wasser zu kühlen, um eine Brandausbreitung zu verhindern.

### Bekämpfung von Großbränden

Großbrände unter Beteiligung von Peroxiden können nur durch den massiven Einsatz der Feuerwehr bekämpft werden. Auch diese wird häufig einem kontrollierten Abbrand den Vorzug geben. Beim Eintreffen der Feuerwehr ist die Einsatzleitung über Personenschäden und über Art, Menge und Ort der betroffenen Peroxide zu informieren.

Entsteht in der Nähe eines Peroxidlagers ein Brand, so ist die Außenseite des Lagers mit ausreichenden Wassermengen zu kühlen, um eine gefährliche Aufheizung der gelagerten Peroxide zu vermeiden.