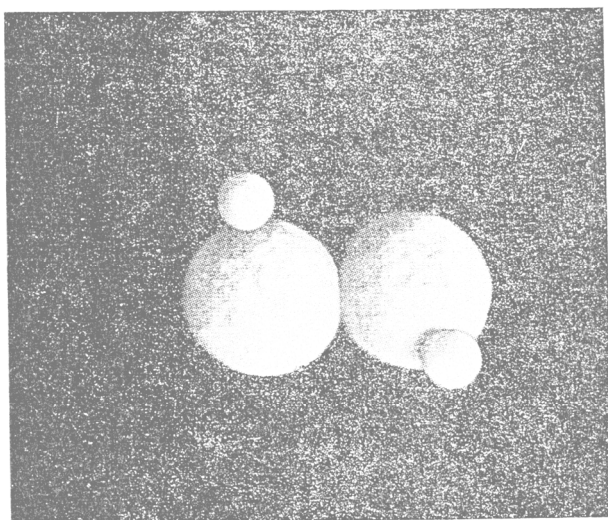


## Bezpieczna praca z nadtlenkami organicznymi.

### *Czym są nadtlenki organiczne?*

Nadtlenkiem organicznym jest każdy organiczny związek chemiczny, posiadający w swojej strukturze, co najmniej dwa atomy tlenu (-O-O-), połączone ze sobą wiązaniem chemicznym. Jest to grupa *nadtlenkowa* lub grupa *peroxy*. Nadtlenki organiczne są produktami łatwopalnymi i stwarzają duże niebezpieczeństwo wybuchu. Te wszystkie niebezpieczne właściwości nadtlenków, wynikają z budowy chemicznej cząsteczek. Znajomość natury tych substancji oraz podstawowych zasad obchodzenia się z nimi jest konieczna, aby bezpiecznie pracować i nie doprowadzić do niebezpiecznej sytuacji. Najprostszym znanym nadtlenkiem nieorganicznym szeroko wykorzystywanym w gospodarce jest nadtlenek wodoru. Poniższy rysunek przedstawia we właściwych proporcjach położenie i wzajemne połączenie atomów tlenu i wodoru. Jeżeli w tej strukturze zastąpimy jeden lub dwa atomy wodoru, przedstawione w postaci małych sfer, bardziej złożonymi strukturami organicznymi, wówczas otrzymamy związki chemiczne przynależne do grupy nadtlenków organicznych.



(R) HOOH (R)

Czysty nadtlenek wodoru jest oleistą cieczą o gęstości  $1,45\text{g/cm}^3$ . wrze w temperaturze  $151,4^\circ\text{C}$ , rozkładając się wybuchowo. Topi się w temperaturze  $-0,46^\circ\text{C}$ . Jest niemal bezbarwny, z lekkim niebieskawym odcieniem. Z wodą miesza się w każdym stosunku. W roztworach wodnych zachowuje się jak słaby kwas, o stałej dysocjacji  $K=1,5 \times 10^{-12}$ . Interesującą cechą charakterystyczną struktury nadtlenku wodoru jest to, że w związku tym obydwie grupy OH są połączone wiązaniem o ograniczonej swobodzie obrotu, ponieważ atomy wodoru nie znajdują się ani w pozycji cis ani trans, lecz w pośredniej. Rozpatrując budowę cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}_2$  można dojść do wniosku, że na położenie każdego atomu wodoru wywierają wpływ pary elektronowe dalej położonego atomu tlenu. Nadtlenek wodoru, który jest związkiem endotermicznym, łatwo rozkłada się z wydzieleniem tlenu. Wiele substancji przyspiesza ten proces, inne znów działają jako inhibitory i można ich używać do stabilizowania roztworów  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nadtlenek wodoru i jego roztwory są bardzo mocnymi czynnikami utleniającymi. W stosunku do związków chemicznych, które łatwo odczepiają tlen, jak np. tlenek srebrny, nadmanganian potasowy i inne, nadtlenek wodoru zachowuje się jako czynnik redukujący i reaguje z nimi wydzielając tlen.

Nadtlenki organiczne są dostępne w postaci stałej (najczęściej jako proszek), płynnej lub w postaci pasty. Woda, bezwonne alkohole i niektóre estry ftalowe nie reagują z nadtlenkami organicznymi i mogą być używane do rozpuszczania ich. Powstałe w ten sposób roztwory posiadają obniżone właściwości wybuchowe i mniejszą wrażliwość na działanie czynników mechanicznych. Rozpuszczenie powoduje, że produkcja, transport i stosowanie staje się bezpieczniejsze.

Stosowany termin „nadtlenki organiczne” odnosi się zarówno do nadtlenków rozpuszczonych jak i tych w postaci czystej. Dlatego należy każdorazowo sprawdzić na etykiecie lub w karcie charakterystyki niebezpiecznej substancji (MSDS) procentową zawartość nadtlenku. Jest rzeczą oczywistą, że należy traktować nieznanne materiały jako niebezpieczne, aż do momentu identyfikacji ich.

### *Dlaczego nadtlenki organiczne są niebezpieczne?*

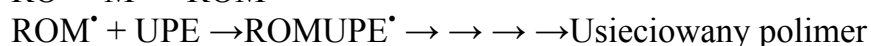
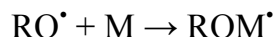
Głównym niebezpieczeństwem związanym z nadtlenkami organicznymi jest łatwopalność i wybuchowość. Nadtlenki organiczne mogą być także toksyczne i żrące. Zależy to od natury nadtlenku, sposobu kontaktu, dawki i czasu ekspozycji. Żrące nadtlenki organiczne mogą także atakować i niszczyć metale.

Podwójny tlen w grupie nadtlenkowej sprawia, że nadtlenki organiczne są zarówno bardzo użyteczne jak i niebezpieczne. Grupa nadtlenkowa jest chemicznie niestabilna. Może się łatwo rozkładać, wytwarzając szybko dużą ilość ciepła, co powoduje podwyższenie temperatury. Wiele nadtlenków organicznych rozkładając się, tworzy łatwopalne pary, które zmieszane z powietrzem stwarzają zagrożenie pożarowe.

Rozkład nadtlenku organicznego polega na rozerwaniu wiązania tlen-tlen i powstaniu dwóch rodników. Rozpad ten może być spowodowany temperaturą, działaniem innej substancji chemicznej typu przyspieszacz lub promieniowaniem ultrafioletowym.



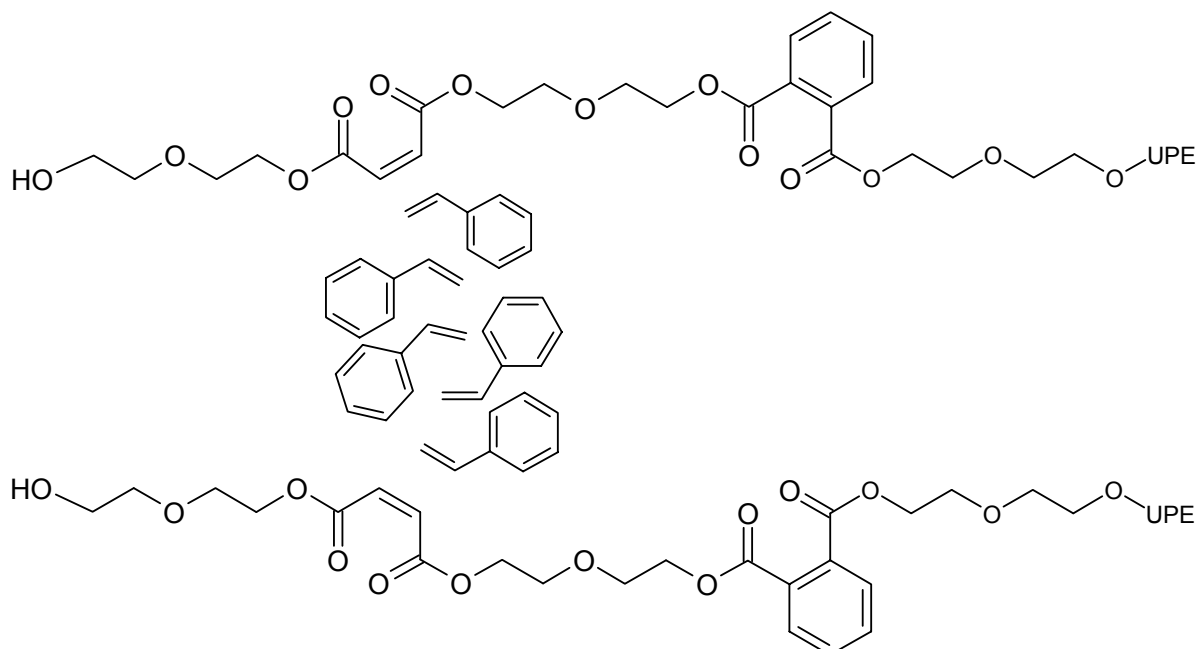
Powstały w ten sposób rodnik jest bardzo reaktywnym indywiduum, które atakuje wiązania podwójne znajdujące się w łańcuchu poliestrowym oraz w styrenie. Powstaje nowy rodnik o większej strukturze, reagujący z następnym podwójnym wiązaniem. Ten schemat działania powtarza się setki lub tysiące razy. Proces propagacji, czyli wydłużania łańcucha prowadzi w końcu do utworzenia usieciowanego polimeru.



M – monomer.

UPE - nienasycona żywica poliestrowa.

Poniższy rysunek przedstawia fragment nienasyconego łańcucha poliestrowego oraz kilka cząsteczek styrenu stanowiącego rozpuszczalnik dla żywicy. Obecne wiązania podwójne we fragmencie łańcucha (w części bezwodnika maleinowego) oraz w monomerze stanowią miejsca reakcji polimeryzacji podczas procesu tworzenia trójwymiarowej struktury.

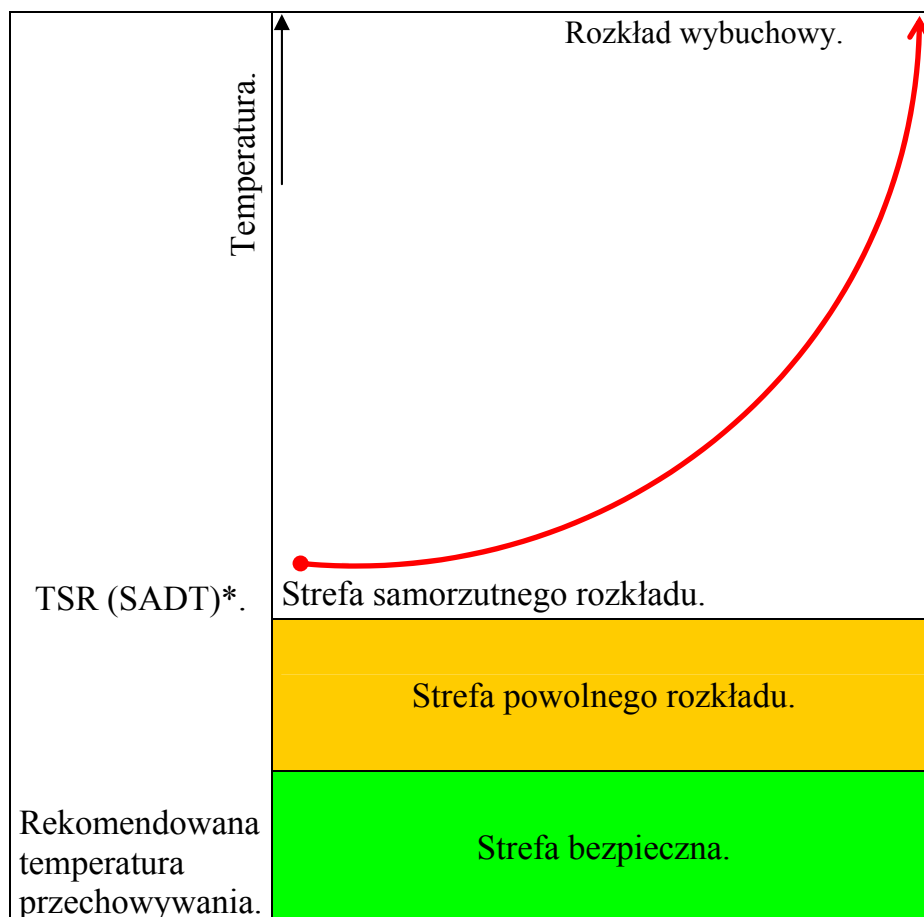


Nadtlenki organiczne palą się bardzo szybko i intensywnie, ponieważ zawierają w jednej cząsteczce zarówno paliwo (węgiel) jak i tlen. Niektóre nadtlenki organiczne są niebezpieczne i bardzo reaktywne. Mogą rozkładać się błyskawicznie i w sposób wybuchowy, pod wpływem nieznacznego tarcia, temperatury lub kontaktu z substancjami, o właściwościach redukujących. Nadtlenki organiczne są silnymi czynnikami utleniającymi. Materiały palne z domieszką nadtlenków organicznych mogą łatwo zapalać się i palić bardzo intensywnie.

Z rozkładem nadtlenków organicznych związane są dwa pojęcia: *deflagracja* i *detonacja*. Te dwa terminy są stosowane przy klasyfikacji nadtlenków organicznych do poszczególnych klas. Deflagracja, czyli szybkie spalanie i detonacja są chemicznie podobnymi procesami z wyjątkiem tego, że w detonacji szybkość palenia jest większa od prędkości, z jaką rozchodzi się fala dźwiękowa. Ta naddźwiękowa prędkość powoduje powstanie fali uderzeniowej, której prędkość wynosi od 2000 do 9000 metrów na sekundę i to niezależnie od ciśnienia zewnętrznego. Natomiast szybkość deflagracji rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia.

*Dlaczego posiadanie kart charakterystyki niebezpiecznej substancji dla nadtlenków organicznych jest tak ważne?*

Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji (MSDS, ang. Material Safety Data Sheet) oraz informacje zawarte na etykiecie określają rodzaj zagrożeń występujących podczas stosowania i przechowywania nadtlenku organicznego. Karty MSDS opisują warunki, w których nadtlenki organiczne przekształcają się w substancje niebezpieczne i reaktywne, mogące spowodować wybuch. Zawierają również informacje, w jakich warunkach należy przechowywać nadtlenki. Niektóre nadtlenki muszą być składowane w chłodniach, aby ograniczyć możliwość rozkładu. Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji określa najwyższą i najniższą temperaturę przechowywania wyrobu. Poniżej minimalnej temperatury przechowywania z roztworu inicjatora mogą wypadać kryształy nadtlenku. Krystalizacja nadtlenku stwarza zagrożenie wybuchem pod wpływem uderzenia, tarcia i innych zmian w otoczeniu. Natomiast powyżej maksymalnej temperatury przechowywania, inicjator ulega szybszym procesom rozkładu, prowadzącym do utraty pierwotnych parametrów.



\*/ TSR – temperatura samoprzyspieszającego rozkładu, SADT – Self-accelerating decomposition temperature.

### *Przykład nadtlenu organicznego?*

Roztwór nadtlenu metyloetyloketonu jest używany w procesach katalitycznej polimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych, żywic akrylowych oraz jako czynnik utwardzający do tworzyw wzmocnionych włóknem szklanym. Jest to bezbarwny, łatwopalny płyn o charakterystycznym zapachu. Opary jego są również palne i drażniące. Podczas stosowania występuje duże zagrożenie wybuchem, dlatego należy eliminować tarcie, uderzenie, ogień lub inne źródło zapłonu. Nadtlenek metyloetyloketonu jest bardzo reaktywny i może rozkładać się gwałtownie. Kontakt z wodą lub nawet z wilgotnym powietrzem może powodować częściowy rozkład i powstanie drażniących gazów. Jeżeli nadtlenek jest narażony na kontakt z wodą, to emisja lotnych składników może spowodować wzrost ciśnienia w opakowaniu. Nadtlenek ten jest także bardzo toksyczny. Może spowodować śmierć przy połknięciu i poważnie zmiany w organizmie przy ciągłym wdychaniu lub dużej absorpcji przez skórę. Jest żrący dla oczu, skóry i układu oddechowego. Może powodować uszkodzenia płuc, chociaż objawy występują z opóźnieniem.

### *Czy nadtlutki organiczne mogą powstawać spontanicznie?*

Tak, niektóre związki chemiczne mogą przekształcać się w wybuchowe nadtlutki podczas przechowywania np. eter dwuetylowy, eter izopropylowy, chlorek winylu. Ekspozycja na światło lub wysoka temperatura mogą powodować wzrost szybkości powstawania nadtlenu. Również podczas destylacji mogą powstawać nadtlutki, które w wyniku zagęszczania stają się wyjątkowo niebezpieczne. Do tej grupy możemy zaliczyć nadtlutki powstające podczas destylacji eteru etylowego, tetrahydrofuranu (THF), p-dioksanu, niektórych drugorzędowych alkoholi jak: 2-propanolu, 2-butanolu i niektórych nienasyconych węglowodorów jak acetylenu, cykloheksenu i

tetra- oraz dekahydronaftalenów. Także styren może w obecności inicjatora tworzyć nadtlenek, który przyczynia się do polimeryzacji i tworzenia polistyrenu. Proces ten w niektórych warunkach może zachodzić wybuchowo. Innymi przykładami nienasyconych mieszanin monomerów są: halogenoalkeny, dieny, winylowe monomery, winyloacetyleny, nienasycone cykliczne węglowodory, takie jak tetrahydronaftalen lub dicyklopentadien.

Bardzo duża grupa związków chemicznych wykazuje reaktywność w kierunku tworzenia nadtlenczków organicznych, należy zaliczyć do nich aldehydy, etery i liczne nienasycone węglowodory (węglowodory zawierające w swoim wzorze strukturalnym wiązania podwójne lub potrójne). Celem powyższej wzmianki jest podkreślenie, jak ważną rzeczą jest zrozumienie i przyswojenie sobie czynników zagrożenia, podczas czytania kart charakterystyki (MSDS) oraz informacji przygotowanych przez producenta. Opisy powinny zawierać informacje, jak często testować substancje na obecność nadtlenczków. Na przykład chlorek winylu oraz eter diizopropylowy powinny być sprawdzane na zawartość nadtlenczków, co trzy miesiące, natomiast eter etylowy raz na rok. Jeżeli we wnętrzu butelki z eterem etylowym widać kryształki, to należy podejrzewać obecność nadtlenczków eteru i nie dotykać takiego pojemnika. Należy jak najszybciej zadzwonić do jednostki zajmującej się sprawami bezpieczeństwa. Nadtlenek eteru jest bardzo czuły na tak zwany „szok” i może eksplodować podczas przenoszenia w nie odpowiedni sposób.

Należy zawsze postępować zgodnie z procedurami uważanymi za bezpieczne, które są rekomendowane przez producenta.

### *Klasyfikacja nadtlenczków organicznych.*

U.S. National Fire Protection Association (NFPA) stworzyła w USA system klasyfikacji typowych nadtlenczków organicznych oparty na czynnikach zagrożenia. System klasyfikacji NFPA opisuje zagrożenia powstania ognia oraz czynniki wpływające na eksplozje tych materiałów podczas transportu i magazynowania w opakowaniach, zaakceptowanych przez Transport Canada i U.S. Department of Transport (DOT).

Należy zwrócić uwagę na fakt, że przelanie nadtlenczk organicznego do innego pojemnika, powoduje zmianę klasy zagrożenia. Szczegółowe informacje zawiera dokument NFPA 432, w przepisach dotyczących magazynowania nadtlenczków organicznych (1997).

#### **Klasa I.**

To substancje mogące łatwo wywołać eksplozje. Nadtlenczki przynależne do tej klasy bardzo łatwo ulegają aktywacji, inicjacji oraz szybkiemu rozkładowi. W skład pierwszej klasy wchodzi substancje, które są bezpieczne pod warunkiem przechowywania ich w odpowiednio niskiej temperaturze (chłodnia) lub w formie rozcieńczonej.

#### **Klasa II.**

To nadtlenczki stwarzające znaczne zagrożenie powstania pożaru w wyniku reaktywności chemicznej. Rozkład wybuchowy następuje bardzo szybko, ale nie tak szybko jak dla substancji należących do klasy pierwszej. Do tej klasy należą nadtlenczki względnie bezpieczne pod warunkiem przechowywania w odpowiedniej temperaturze lub rozpuszczone.

#### **Klasa III.**

To nadtlenczki łatwopalne, ale już o średnich parametrach wybuchowych i przeciętnej reaktywności. Palą się szybko, dając dużą ilość ciepła. Wiele nadtlenczków należących do tej klasy wymaga przechowywania w chłodni lub rozpuszczenia.

#### **Klasa IV.**

Są to substancje łatwopalne i stanowią ten sam czynnik zagrożenia jak inne materiały palne. Wiele z nich jest rozpuszczonych, a niektóre wymagają przechowywanych w chłodni. Znaczna część z nich nie powinna być przechowywana w zbyt niskich temperaturach, ze względu na możliwość powstawania kryształów czułych na wstrząs. To dotyczy także niektórych nadtlenków organicznych należących do klasy drugiej i trzeciej.

#### **Klasa V.**

Są to substancje mniej łatwopalne, stwarzające niewielkie czynniki zagrożenia. Nie mają takiej reaktywności chemicznej jak wcześniej wymienione. Mogą powodować większą łatwopalność materiałów, w których się znajdują.

#### **Bezpieczna praca z nadtlenkami organicznymi.**

*Czy możliwe jest zastąpienie nadtlenków organicznych innymi substancjami?*

Zastosowanie innych substancji może być najlepszą drogą, aby zapobiec lub zredukować niebezpieczeństwo występujące podczas pracy z nadtlenkami organicznymi. Znalezienie odpowiedniego substytutu dla nadtlenku organicznego nie jest łatwe, a najczęściej niemożliwe. Jeżeli istnieje taka konieczność należy skontaktować się z producentami, którzy potwierdzą, czy taki zamiennik na produkt bezpieczniejszy istnieje. Następnie należy zebrać właściwe karty charakterystyki niebezpiecznych substancji (MSDS). Po zapoznaniu się z nimi i przeanalizowaniu wszystkich czynników zagrożenia (palność, reaktywność, warunki samozapłonu i szkodliwość) możemy wybrać najbezpieczniejszy produkt.

*Dlaczego wentylacja jest tak ważna?*

Problem ten dotyczy szczególnie pomieszczeń produkcyjnych, w których musi być zamontowana sprawna instalacja wyciągowo-nawiewna oraz system monitorujący stężenie par niebezpiecznych substancji. Natomiast aparatura procesowa powinna zawierać automatyczne systemy nadzorujące temperaturę i ciśnienie. W przypadku przekroczenia wartości bezpiecznych powinno nastąpić automatycznie wyłączenie oraz uruchomienie systemu ostrzegającego o niesprawności systemu

Dobrze zaprojektowana i sprawna wentylacja zmniejsza stężenie par w miejscu pracy, a tym samym zmniejsza czynniki ryzyka. Ilość i typ wentylacji zależy od rodzaju wykonywanej pracy, ilości materiału niebezpiecznego oraz wielkości pomieszczeń. Określenie sposobu magazynowania, transportowania, rodzaju nadtlenków organicznych jest najlepszym sposobem do ustalenia wydajności systemu wentylacyjnego. Są sytuacje, w których system wentylacyjny musi być dodatkowo zmodyfikowany w celu lepszej funkcjonalności. W przypadku bardzo małych ilości substancji, nie emitujących par nie stosuje się żadnych szczególnych systemów lub tylko proste układy wymiany powietrza (klasyczne układy wentylacyjne). Zaprojektowanie i budowa systemów wentylacyjnych w pomieszczeniach z nadtlenkami organicznymi musi uwzględniać wszystkie możliwe czynniki zagrożenia związane z ewentualną emisją. Do budowy systemów wentylacyjnych nie należy używać materiałów palnych takich jak: tworzywa sztuczne, drewno i materiały drewnopodobne. Należy stosować iskrobezpieczny sprzęt elektryczny typu Ex, dotyczy to wyciągów, wentylatorów, oczyszczaczy powietrza i innych urządzeń. Układy wentylacyjne w pomieszczeniach z nadtlenkami organicznymi muszą być odseparowane od układów, w których mogą się znaleźć substancje niekompatybilne. Zabrania się z korzystania ze sprzętu, w którym dochodzi do procesów spalania i iskrzenia. Zawsze należy korzystać z wyrobów atestowanych, których używanie w znacznym stopniu redukuje czynniki zagrożenia.

*Co powinieneś wiedzieć o zasadach przechowywania nadtlenków organicznych?*

Magazynuj nadtlarki organiczne zgodnie z podstawowymi zasadami bezpieczeństwa, zdrowia oraz przepisami przeciwpożarowymi budynków. Do przechowywania wyznacz specjalne pomieszczenia spełniające wymagania zawarte w Rozporządzeniu Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 1 marca 1995 roku wraz ze zmianami, (Dziennik Ustaw nr 37, poz. 181) w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy produkcji, stosowaniu, magazynowaniu i transporcie wewnątrz-kładowym nadtlarków organicznych.

W czasie przyjęcia towaru do magazynu postępuj według poniższych zasad:

1. Sprawdź aktywność oraz warunki przechowywania nadtlarku, zawarte w MSDS.
2. Sprawdź czy jest on prawidłowo zapakowany i czy kanistry lub kontenery nie są uszkodzone. Nigdy nie przyjmuj produktu, jakim są nadtlarki w uszkodzonych pojemnikach.
3. Przechowuj je w oryginalnych pojemnikach. Przepakowywanie jest bardzo niebezpieczne, a przelewanie do opakowań niekompatybilnych lub zanieczyszczonych niedopuszczalne.
4. Upewnij się czy wszystkie pojemniki są prawidłowo oznaczone. Dla nadtlarków organicznych wymagających kontrolowanej temperatury, rekomendowana temperatura przechowywania powinna być podana na etykiecie. Dobrym zwyczajem jest także sprawdzenie daty produkcji, zaznaczenie daty odbioru towaru i daty pierwszego otwarcia pojemnika.
5. Chronь pojemniki od uderzeń i innych uszkodzeń w czasie magazynowania i transportowania, mogących przyczynić się do zaistnienia sytuacji niebezpiecznych. Nie używaj materiałów łatwopalnych, na przykład drewnianych palet.
6. Przechowuj opakowania szczelnie zamknięte, z wyjątkiem przypadku, gdy informacje zawarte w karcie charakterystyki mówią inaczej.
7. Przechowywanie nadtlarku organicznego w otwartym lub częściowo otwartym opakowaniu, może powodować parowanie, co znacznie zwiększa czynniki zagrożenia, ponieważ czysty lub tak zwany suchy nadtlarek szybciej ulega zapaleniu.
8. Niektóre ciekłe nadtlarki na przykład nadtlarek metyloetyloketonu stopniowo rozkładają się tworząc produkty gazowe. Takie nadtlarki są przesyłane w pojemnikach z nakrętkami z odpowietrznikiem. Zawsze używaj takich zamknięć. Zakrętki tego typu przepuszczają nadmiar gazu, wyrównując ciśnienia pomiędzy wnętrzem pojemników, a otoczeniem. Przy zastosowaniu innych nakrętek w przypadku nagromadzenia gazu może dojść do rozsądzenia pojemnika. Sprawdź, czy odpowietrzniki nie są uszkodzone. Pojemniki muszą być postawione w odpowiedniej pozycji w celu umożliwienia sprawnej pracy zaworkom. Pojemników nie powinno układać się jeden na drugim, aby nie spowodować zamknięcia odpowietrzników.
9. Małe ilości nadtlarków przechowuj na specjalnych tacach, zbierających ewentualne wycieki.
10. Wysokość magazynowania nie powinna przekraczać poziomu linii oczu, w celu zmniejszenia ryzyka dostania się substancji do oka.
11. Unikaj zbytniego zatłoczenia w magazynach. W pomieszczeniach przechowuj tylko taką ilość substancji, jaką dopuszczają przepisy dotyczące budynku i substancji niebezpiecznych.
12. Opakowań z nadtlarkami nie pozostawiaj w przypadkowych miejscach, gdyż możesz o nich zapomnieć. Produkt może stać tylko w wyznaczonych do tego miejscach.

13. Nadtlenki w magazynie układaj z dala od drzwi, aby nie blokować drogi ewakuacji, w przypadku wystąpienia niebezpiecznej sytuacji.
14. Chroń je przed ciepłem i promieniowaniem słonecznym, które powodują rozkład nadtlenu.

*Co powinieneś wiedzieć o magazynach, w których są nadtlenki organiczne?*

Magazyny powinny być oddzielone od pozostałych budynków i pomieszczeń specjalnymi strefami bezpieczeństwa. Nie mogą w nich być przechowywane niekompatybilne substancje takie jak: kwasy, zasady, substancje utleniające, palne oraz materiały ulegające utlenieniu chemicznemu. Oddzielne magazynowanie ma na celu zmniejszenie czynników zagrożenia zdrowia lub życia w przypadku wycieku, rozlania lub zapalenia substancji.

Magazyn przeznaczony do przechowywania nadtlenu organicznego powinien spełniać następujące warunki:

1. Wszystkie elementy konstrukcyjne muszą być wykonane z materiałów niepalnych.
2. Dach lub jedna ze ścian powinna być lekkiej konstrukcji, aby spełniać rolę powierzchni odciążającej.
3. Podłogi wykonuje się z materiałów odpornych na penetrację nadtlenu, które są w danym pomieszczeniu. System kanalizacyjny powinien być tak zaprojektowany i wykonany, aby w przypadku wycieku, substancja nie dostała się do ziemi, lecz poprzez system odpływu została skierowana do awaryjnego, zbiornika zewnętrznego.

Obiekty przeznaczone do magazynowania nadtlenu organicznego powinny być:

1. Dobrze wentylowane.
2. Suche, chłodne i zabezpieczone przed bezpośrednim działaniem słońca.
3. Wyposażone w sprzęt przeciwpożarowy oraz system spryskiwaczy.
4. Zaopatrzone w sprzęt służący do posprzątania substancji rozsypanej lub rozlanej.
5. Usytuowane z dala od źródeł otwartego ognia, gorących powierzchni, miejsc gdzie używany jest sprzęt iskrzący oraz palarni tytoniu.
6. Zawsze dostępne tylko dla uprawnionych jednostek i ludzi niezależnie od pory dnia i nocy.
7. Oznaczone właściwymi znakami informacyjnymi i ewakuacyjnymi.
8. Zapelnione tylko dopuszczalną ilością nadtlenu organicznego.
9. Często kontrolowane oraz sprzątane.

*W jakiej temperaturze przechowywać nadtlenki organiczne?*

Należy postępować zgodnie z zaleceniami producenta, dotyczącymi minimalnej i maksymalnej temperatury przechowywania. Wysoka temperatura może być czynnikiem zagrożenia, gdyż przyspiesza rozkład nadtlenu. Maksymalna temperatura przechowywania powinna być niższa niż 38°C (100°F). Niektóre nadtlenki muszą być przechowywane w niższych temperaturach, to znaczy w chłodniach. Do tego celu używa się specjalnie skonstruowanego sprzętu. Zwykle, codziennego użytku lodówki nie spełniają warunków bezpieczeństwa – posiadają wiele iskrzących elementów. Jeżeli warunki przechowywania są bardzo restrykcyjne i wymagają specjalistycznego sprzętu, to musi się on znajdować na zewnątrz magazynu w dobrze wentylowanych szafach.

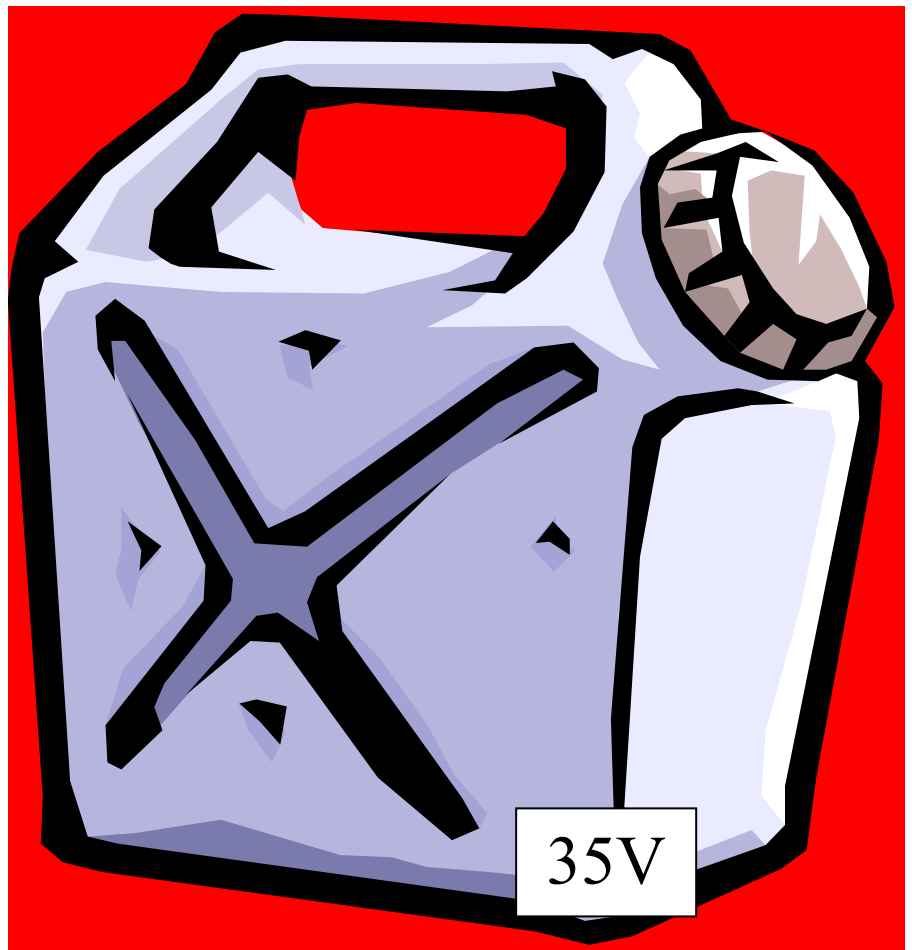
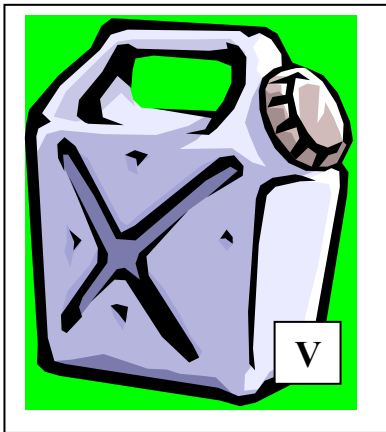


Sytuacją niebezpieczną może być także przechowywanie nadtlenków poniżej rekomendowanej temperatury minimalnej. Nadtlenek acetylu, który jest bardzo wrażliwy na czynniki mechaniczne i wyjątkowo niebezpieczny, jest sprzedawany jako 25% roztwór we ftalanie dwumetylu. Jednak już w temperaturze minus 8°C następuje krystalizacja nadtlenku. Nadtlenków organicznych w postaci roztworów wodnych, nigdy nie należy przechowywać poniżej 0°C, gdyż może nastąpić rozdział i wydzielenie czystego nadtlenku.

Nowoczesne magazyny do nadtlenków organicznych posiadają systemy alarmowe informujące o przekroczeniu temperatur, zarówno minimalnej jak i maksymalnej.

### *Co należy wiedzieć o przelewaniu i rozcieńczaniu nadtlenków organicznych?*

Otwieranie opakowań i rozlewanie nadtlenków organicznych powinno odbywać się w specjalnym, do tego celu przeznaczonym pomieszczeniu, poza magazynem oraz z dala od materiałów łatwopalnych. Czynności tych nie należy wykonywać w bliskim sąsiedztwie substancji powodujących rozkład nadtlenków. Do rozcieńczania lub rozlewania najlepiej używać pomp membranowych, czepaków oraz innego sprzętu przeznaczonego dla tego typu substancji i rekomendowanych przez producentów. Sprzęt musi być wykonany z materiału nie iskrzącego i powinien być zawsze czysty. W przypadku przelewania nadtlenku z jednego naczynia do drugiego, należy postępować bardzo ostrożnie, aby substancja nie rozlała się oraz nie doszło do jej kontaktu ze skórą lub ubraniem. Możliwość pochłapania z otwartych, niestabilnie stojących lub tłukących się pojemników podczas przelewania, jest często powodem poważnych wypadków. Nadtlenków nie wolno transferować z naczynia do naczynia, wykorzystując do tego ciśnienie powietrza lub innego obojętnego gazu. Ciśnienie panujące w pojemniku może doprowadzić do rozsadzenia. Co więcej, znajdujące się w pojemniku powietrze może wytworzyć palną mieszaninę gazów i par. Szklane pojemniki z zamknięciami na szlif nie mogą być stosowane do przechowywania niektórych nadtlenków, szczególnie tych wrażliwych na tarcie lub ściskanie. Nie wolno nigdy przelewać roztworów nadtlenków z pojemnika posiadającego odpowietrznik do innego, który go nie posiada, ponieważ ciśnienie wytworzone w szczelnym opakowaniu może je rozerwać.



Wyobraźmy sobie następującą sytuację. W kanistrze z polietylenu znajduje się 30 kilogramów inicjatora. Zawiera on około 10% tlenu aktywnego. Z nieokreślonego bliżej powodu inicjator ulega rozkładowi, któremu towarzyszy wydzielenie tlenu. Ilość tlenu znajdującego się w nadtlenu organicznym odpowiada 35-krotnej objętości pustego kanistra. W przypadku braku zaworka odpowietrzającego, wytworzone ciśnienie rozrywa opakowanie. Dalsze skutki są już łatwe do przewidzenia.

Podczas rozcieńczania pamiętaj, aby rozlać najpierw zawartość jednego kanistra, uzupełnić wymaganą ilością rozpuszczalnika i zamknąć opakowania. Dopiero potem, można rozlewać i rozcieńczać nadtlenek z kolejnego kanistra. Wszystkie operacje jednostkowe należy wykonywać bez pośpiechu i jedną po drugiej. Jednorazowo należy rozlewać jak najmniejsze ilości. Nie powinno się przygotowywać rozcieńczonych roztworów na zapas. Czynności te najlepiej wykonywać codziennie. Po zakończeniu rozlewania należy szczelnie zamknąć opakowanie, żeby nie doszło do zanieczyszczenia. Nigdy nie wolno ponownie wlewać nadtlenu wcześniej rozlanego, z powrotem do oryginalnego pojemnika, nawet jeżeli wydaje się czysty. Jeżeli dojdzie do zamarznięcia wody, która wchodzi w skład roztworu nadtlenu nie wolno powstałego ciała stałego łamać, rozcierać, a tym bardziej topić przy użyciu ciepła. Należy postępować według zaleceń producenta. Ważne jest zapobieganie upadkom, osuwaniu, ocieraniu i innym niekontrolowanym ruchom pojemników z nadtlenkami, które mogą powodować rozkład niektórych typów związków, wrażliwych na bodźce mechaniczne.

*Na co powinieneś zwracać uwagę, używając nadtlenu organicznego?*

Upewnij się czy miejsce, w którym są używane nadtenki jest wolne od materiałów łatwopalnych i innych materiałów mogących być źródłem ciepła i otwartego ognia. Temperatura otoczenia i samego produktu powinna być ściśle kontrolowana, ponieważ za wysoka, może spowodować rozkład. Sprawdź, czy stosowany sprzęt jest czysty i czy jest wykonany z właściwych materiałów. W sytuacjach wątpliwych skontaktuj się z producentem zarówno sprzętu jak i nadtlenu.

ków, aby potwierdzić kompatybilność narzędzi z produktem. Ten warunek jest niezwykle istotny i powinien być zawsze spełniony. Miedź, mosiądz i ołów wchodzące w skład narzędzi mogą być czynnikiem zwiększającym prawdopodobieństwo rozpadu substancji niebezpiecznej, szczególnie w podwyższonej temperaturze. Niektóre metale oraz stopy aluminium, cynku i galwanizowanych metali mogą powodować bardzo szybki rozpad inicjatorów.

| Materiały niekompatybilne z nadtlenkami organicznymi. | Nadtlenoketale. | Nadtlenowęglany. | Nadtlenki ketonów. | Nadtlenoestry. | Nadtlenki dialkylowe. | Nadtlenki diacylowe. | Wodoronadtlenki. |
|---|-----------------|------------------|--------------------|----------------|-----------------------|----------------------|------------------|
| Mocne kwasy.  | -               | -                | -                  | -              | -                     | -                    | -                |
| Mocne zasady.   | -               | -                | -                  | -              | -                     | -                    | -                |
| Mocne utleniacze.                                     | -               | -                | -                  | -              | -                     | -                    | -                |
| Czynniki redukujące.                                  |                 | -                | -                  | -              |                       | -                    | -                |
| Aminy.  |                 | -                |                    | -              |                       | -                    |                  |
| Sole metali.  |                 |                  | -                  | -              |                       |                      | -                |

- oznacza materiał niewłaściwy. Kontakt może spowodować samo przyspieszający rozpad.

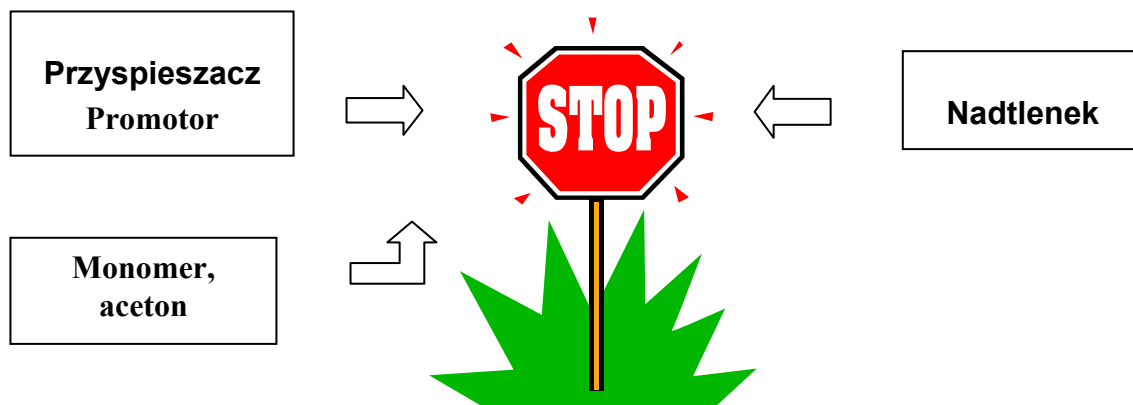
Niektóre prace wymagają rozcieńczenia nadtlenku przed finalnym użyciem. Operację tą należy wykonać bardzo dokładnie, zgodnie ze wszystkimi normami i zaleceniami producenta. Użycie złego rozpuszczalnika lub zanieczyszczonego może spowodować eksplozję. Na przykład zmieszanie nadtlenku metyloetyloketonu z nadtlenkiem cykloheksanonu i acetonem może wywołać wybuch. W sytuacji, gdy nie jesteś pewien, czy dana substancja może być stosowana do rozpuszczania, to nigdy jej nie używaj. Może ona zawierać niewielkie ilości zanieczyszczeń, wystarczające do spowodowania rozkładu nadtlenku.

Również niektóre operacje fizyko-chemiczne mogą być wyjątkowo niebezpieczne. Do niebezpiecznych procesów należą: destylacja, ekstrakcja i krystalizacja. Są to procesy przyczyniające się do zwiększenia stężenia nadtlenku w danej jednostce objętości. Także proces filtracji, w którym następuje tarcie i ściskanie, należy do procesów o zwiększonym ryzyku. Nie należy poddawać roztworów nadtlenków organicznych procesom, w których wydzielą się dużo ciepła. Przed zastosowaniem nowych materiałów, urządzeń i składników niezbędnych do procesu, musisz się dokładnie dowiedzieć, czy są one kompatybilne w każdym aspekcie ze sobą i czy jeden z nich nie wpływa utleniająco lub redukująco na drugi.

Bardzo niebezpieczną czynnością jest dodawanie utwardzacza do styrenu lub innego monomeru, gdyż może dojść do polimeryzacji z wydzielaniem dużej ilości ciepła, co z kolei może przyczynić się do zapalenia mieszaniny.

Gdy żywica poliestrowa nie jest przyspieszona (akcelerowana) lub jest, ale zbyt słabo, dodajemy odważoną ilość przyspieszacza do żywicy i całość intensywnie mieszamy. Po upewnieniu się, że roztwór przyspieszacza jest równomiernie rozpuszczony w żywicy, pobieramy odpowiednią jej ilość, dodajemy utwardzacz i ponownie mieszamy. Otrzymana kompozycja musi być szybko zużyta, ponieważ jej czas życia jest krótki.

Zapamiętaj, że opisany powyżej sposób dodawania reagentów, w celu utwardzenia żywicy poliestrowej jest jedynym bezpiecznym rozwiązaniem, które należy stosować.



Nigdy nie rozcieńczaj nadtlenków acetonem.

Nigdy nie mieszaj nadtlenku z przyspieszczem, promotorem lub monomerem, bo może dojść do eksplozji.

W celu zmniejszenia czynników zagrożenia, należy przeprowadzane częste szkolenia i inspekcje na stanowiskach pracy, aby przypominać pracownikom o zasadach i normach bezpiecznego postępowania.

*Jak likwidować odpady nadtlenków organicznych?*

Pozostałości nadtlenków oraz materiały zanieczyszczone nadtlenkami, czyli odpady stwarzają bardzo duże zagrożenie. Szczególnej uwagi wymagają odpady nadtlenków, zawierające nieznane lub obce związki chemiczne. Nigdy nie próbuj ratować rozlanych lub zanieczyszczonych resztek nadtlenków, wlewając je do oryginalnych naczyń. Odpady powinny być przechowywane w niepalnych pojemnikach, stojących w zadanych miejscach. Postępując tak, zapobiegasz dalszemu rozpadaniu się nadtlenków organicznych i powstawaniu ciepła, co w efekcie finalnym może spowodować zapalenie się pojemnika, w którym są przechowywane. Dobrym sposobem uniknięcia zapalenia się odpadów jest zalanie ich wodą. Puste opakowania, to znaczy: butelki, torebki, worki i kanistry zawierają bardzo niebezpieczne resztki nadtlenków. Nigdy nie używaj tych opakowań do innych produktów, nawet wtedy, gdy wydają się być zupełnie czyste. Postępuj zgodnie z zaleceniami producenta odnośnie pozbywania się odpadów i pojemników po ich produktach. Magazynuj odpady nadtlenków, tak jak produkty zawierające nadtlenki. Odpady przechowuj w niepalnych i atestowanych pojemnikach i opisz je w odpowiedni sposób. Nie wlewaj odpadów do pospolitych śmieci, kanalizacji, burzowców oraz innych systemów sanitarnych. Postępuj według zaleceń producenta i korzystaj z usług firm zajmujących się utylizacją i przetwórstwem odpadów chemicznych. Możesz także skontaktować się z władzami i ekologami w celu uzyskania dodatkowych informacji.

Pamiętaj, że musisz postępować zgodnie z przepisami europejskimi, polskimi oraz lokalnymi.

*Najważniejsze zasady obowiązujące podczas pracy z nadtlenkami.*

Podczas pracy przestrzegaj poniższych reguł:

1. Jak najszybciej sprzątnij rozlany nadtlenek zgodnie ze wszystkimi zasadami bezpieczeństwa, kierując się wskazówkami zawartymi w karcie charakterystyki produktu.

2. Uważaj, aby podczas sprzątania nie zabrudzić odpadów substancjami niekompatybilnymi, które mogą się zapalić. Poważne pożary zdarzały się w wyniku stosowania bawełnianych szmat, zabrudzonych inicjatorem i przyspieszaczem.
3. Nie używaj trocin i innych łatwopalnych materiałów do sprzątania rozlanego nadtlenu organicznego.
4. Szybko usuń łatwopalne materiały takie jak drewno, papier, szmaty i inne ze strefy zagrożenia.
5. Staraj się zapobiegać osadzeniu kurzu zawierającego nadtlenuki organiczne na wszelkich powierzchniach.
6. Upewnij się, czy wszystkie kontenery przeznaczone do odpadów są odpowiednie i zgodne z wymogami. Oznakuj je i umieść w specjalnej strefie.

Podstawowe zasady czystości w znacznym stopniu zmniejszają zagrożenia w czasie pracy z nadtlenukami organicznymi:

1. Myj ręce przed jedzeniem, pić oraz pójściem do toalety.
2. Zmień odzież i buty, jeżeli zostały pobrudzone nadtlenukiem.
3. Przemyj zabrudzone rzeczy wodą natychmiast po zdjęciu.
4. Nie wnoś zanieczyszczonych rzeczy do pomieszczeń, w których istnieje możliwość zapłonu.
5. Przechowuj jedzenie i napoje w specjalnie przeznaczonych do tego miejscach.
6. Nie dotykaj swojego ubioru zanieczyszczonymi rękoma.
7. Umyj się dokładnie na koniec dnia pracy.

*Dlaczego konserwacja sprzętu jest taka ważna?*

Regularne przeglądy sprzętu mogą zapobiec wyciekaniu i emisji nadtlenuków organicznych w miejscu pracy. Aby uniknąć niebezpieczeństw postępuj według poniższych zasad:

1. Upewnij się, czy ekipa remontowa wie o możliwych zagrożeniach, które mogą powstać i zna zasady postępowania.
2. Zapobiegaj wypływowi tłuszczu lub innych smarów ze sprzętu, w czasie pracy z nadtlenukami.
3. Nie doprowadzaj do kontaktu nadtlenuków organicznych z detergentami, farbami i tym podobnymi substancjami.
4. Bądź szczególnie ostrożny podczas cięcia, spawania oraz wykonywania innych prac, podczas których dochodzi do wytworzenia ciepła.
5. Spełniaj wszystkie wymogi, a jeśli nie jesteś czegoś pewien, korzystaj z porady producentów.

*Jak powinieneś się zabezpieczyć podczas pracy z nadtlenukami organicznymi?*

*Zadbaj o właściwy ubiór.*

Ubiór roboczy musi być odpowiedni do rodzaju wykonywanej pracy i odporny na stosowane nadtlenuki organiczne. W karcie charakterystyki MSDS powinny być informacje o środkach ochrony osobistej. Warto także zasięgnąć opinii producentów odzieży chemo odpornej lub producentów nadtlenuków, jaki typ ubioru w danym przypadku jest wskazany.

*Unikaj kontaktu ze skórą.*

Jeżeli substancje, z którymi pracujesz są szkodliwe, to zawsze noś odzież ochronną, rękawice, buty, fartuch oraz inne środki ochrony osobistej w zależności od stopnia zagrożenia. Wybieraj materiały odporne na uszkodzenia i penetrację przez dany nadtlenek organiczny.

*Chroń swoje oczy i twarz.*

Zawsze noś okulary ochronne, kiedy pracujesz z nadtlenkami organicznymi. Nie używaj zwykłych okularów. Powinny to być okulary chemoodporne o specjalnej konstrukcji. W niektórych sytuacjach powinieneś używać maskę ochraniającą nie tylko oczy, ale również twarz.

*Unikaj wdychania pyłów, par lub mgieł.*

Jeżeli praca zmusza do stosowania specjalnych masek, to obowiązkowo musisz je stosować. W wielu krajach obowiązują specjalne normy dotyczące rodzajów masek oraz ich właściwości ochronnych. Używaj je zgodnie z opisem, pamiętaj o wnikliwym przeczytaniu instrukcji. Często występuje znaczna różnica opinii w zakresie skuteczności ochrony, pomiędzy maskami pochodzącymi od różnych producentów. Sorbenty zawarte we wkładach filtracyjnych muszą być odpowiednie dla absorbowanych substancji. Wydajność materiałów ochronnych w zakresie pochłaniania zależy także od stężenia nadtlenu organicznego. Niektóre sorbenty zawarte w filtrach mogą reagować z nadtlenkami organicznymi, co może stanowić dodatkowe zagrożenie.

Pamiętaj, jeżeli środki ochrony osobistej będą uszkodzone lub nieodpowiednio dobrane, to nie spełnią swojej funkcji.

*Jak powinieneś reagować w przypadku powstania zagrożenia?*

W przypadku wycieku, rozlania lub zapalenia się nadtlenców organicznych musisz działać jak najszybciej:

1. Jeśli nie jesteś w stanie zapanować nad zagrożeniem, a sytuacja wymyka się spod kontroli, musisz jak najszybciej ewakuować ludzi z terenu zagrożenia.
2. Koniecznie zawiadom innych o niebezpieczeństwie.
3. Zadzwoń natychmiast do straży pożarnej.
4. Poinformuj odpowiednie służby ratownicze działające na terenie zakładu pracy.
5. Zdejmij jak najszybciej zanieczyszczoną odzież. Zgłoś się natychmiast do lekarza, jeżeli byłeś narażony na kontakt ze szkodliwymi chemikaliami.

Pamiętaj, że działania prewencyjne, zmniejszą straty podczas akcji ratunkowej.

Dlatego tak ważna jest świadomość i wyrobienie pewnych zwyczajów w funkcjonowaniu zespołu ludzi. Aby wyeliminować straty należy systematycznie:

1. Sprawdzać funkcjonowanie pryszniców bezpieczeństwa oraz urządzeń służących do przepłukiwania oczu, gdyż nadtlunki organiczne mogą poważnie uszkodzić powłoki skórne i narząd wzroku.
2. Dbać o odpowiednie oznakowanie i zabezpieczenie stref zagrożenia, aby osoby niepowołane nie miały do nich wstępu.
3. Planować i ćwiczyć akcje ewakuacyjne i udzielanie pierwszej pomocy. W wyznaczonych miejscach powinny być umieszczone plany ewakuacji.
4. Testować i modernizować systemy alarmowe, w celu zwiększenia ich funkcjonalności i niezawodności.

5. Aktualizować karty charakterystyki MSDS zawierające podstawowe informacje o postępowaniu w przypadku rozlania, zapalenia, skażenia środowiska oraz o neutralizacji i pierwszej pomocy.

Warto w tym miejscu przypomnieć, że palący się nadtlenek organiczny posiada wystarczającą ilość tlenu, aby palić się pomimo odcięcia dopływu powietrza. Dlatego gaszenie z zastosowaniem piany, dwutlenku węgla i wody ma głównie na celu odprowadzenie powstającego ciepła w postaci wytworzonej pary wodnej i doprowadzenia do mniej intensywnego palenia się.

Poniżej przytoczono jeszcze raz głównie zasady postępowania z nadtlenkami organicznymi, które mogą pomóc każdemu użytkownikowi ograniczyć do minimum zagrożenia, wynikające z natury tych substancji:

1. Przeczytaj kartę charakterystyki niebezpiecznej substancji (MSDS).
2. Zapoznaj się ze wszystkimi czynnikami zagrożenia oraz metodami zapobiegania. Musisz wiedzieć; co to jest nadtlenek organiczny, jak z nim postępować oraz z jakimi substancjami nie może mieć kontaktu.
3. Przechowuj nadtlenki organiczne w odpowiednio oznakowanych pojemnikach, w chłodnym i suchym miejscu.
4. Przed przelaniem do innych opakowań sprawdź czy nie są uszkodzone.
5. Pomieszczenia przeznaczone do przechowywania nadtlenków powinny być dobrze wentylowane.
6. W tych samych pomieszczeniach nie powinny znajdować się substancje łatwopalne.
7. Przestrzegaj minimalnej i maksymalnej temperatury przechowywania.
8. Nie używaj nadtlenków w miejscach, w których mogą pojawić się iskry, dym, ogień i gorące przedmioty.
9. Podczas przenoszenia opakowań z nadtlenkami organicznymi uważaj, aby ich nie uszkodzić.
10. Zawsze przechowuj pojemniki zamknięte.
11. Ilość nadtlenku na produkcji nie powinna przekraczać zapotrzebowania na jeden dzień.
12. Rozcieńczaj roztwory nadtlenków organicznych bardzo ostrożnie, używając właściwych rozpuszczalników, narzędzi i opakowań.
13. Chronić nadtlenki od różnorodnych bodźców mechanicznych (uderzenia, tarcia).
14. Unikaj takich procesów jak: destylacja, separacja, zagęszczanie.
15. Nigdy nie zlewaj resztek nadtlenku do pojemników z czystym produktem.
16. Na koniec dnia pracy wszystkie opakowania z nadtlenkami organicznymi przenieś do magazynu.
17. Dbaj o czystość pomieszczeń, ubioru oraz urządzeń.
18. Odpady zawierające nadtlenki organiczne traktuj bardzo ostrożnie i zgodnie ze wszystkimi przepisami.
19. Noś osobisty sprzęt ochronny podczas wykonywania każdej pracy.
20. Bądź zorientowany jak postąpić w sytuacji nagłego zagrożenia.
21. Stosuj podstawowe zasady bezpieczeństwa podczas wykonywanej pracy.

Obecnie na świecie istnieje wiele organizacji, zajmujących się opracowaniem zasad bezpiecznej pracy z nadtlenkami organicznymi. Coraz więcej informacji jest w materiałach publikowanych przez wielkie koncerny chemiczne oraz przez organizacje specjalnie powołane do normowania warunków pracy ze szczególnie niebezpiecznymi substancjami, jakimi są nadtlenki organiczne (OSHA – Occupational Safety and Health Administration w USA, CCOHS – Canadian Centre for Occupational Health and Safety w Kanadzie). Krajowym odpowiednikiem tych orga-

nizacji jest Biuro do Spraw Substancji i Preparatów Chemicznych (90-950 Łódź, Św. Teresy 8, tel./fax (0-42)631-46-81, e-mail: jerzy.majka@imp.lodz.pl).

Powyższe opracowanie powstało na bazie informacji zawartych w ogólnie dostępnych materiałach literaturowych, jak również w oparciu o dane umieszczone w kartach MSDS niektórych produktów. Wykorzystano także dostępne w Internecie opracowania dotyczące bezpieczeństwa pracy z inicjatorami stosowanymi w procesach polimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych. W końcu wykorzystano własne doświadczenia z blisko dziesięcioletniej pracy z nadtlenkami organicznymi.