

Załącznik Nr 2

Instrukcja obchodzenia się ze związkami glinoorganicznymi

Do omawianych w niniejszej instrukcji należą następujące związki glinoorganiczne: związki trialkiloglinowe, wodorki dialkiloglinowe, chlorki dialkiloglinowe, związki dichloroalkiloglinowe, sekswichlorki alkiloglinowe, metyloaluminoksan.

1. Własności

- 1.1. Związki glinoorganiczne są bezbarwnymi cieczami bardzo gwałtownie reagującymi z licznymi związkami chemicznymi, zwłaszcza związkami, posiadającymi ruchomy atom wodoru, takimi jak: woda, alkohole, fenole, kwasy, pierwszo- i drugorzędowe aminy. Wybuchowe reakcje tych związków z tlenem i wodą są powodem, że praca z nimi jest wysoce niebezpieczna.
- 1.2. Następujące (stężone) związki glinoorganiczne jak: trimetyloglin, trietyloglin, tripropyloglin, triizobutyloglin, dietylochloglin, seskwichlorek etyloglinowy reagują z tlenem powietrza tak gwałtownie, że przy zetknięciu z powietrzem następuje natychmiastowy samozapłon. Reaktywność tych związków maleje ze wzrostem łańcucha alkilowego, jednak samozapłon związków z dłuższym łańcuchem alkilowym może również nastąpić zwłaszcza przy zetknięciu ich z takimi palnymi substancjami jak: papier, wełna drzewna, pakuły. Samozapłon następuje wskutek dużej rozwiniętej powierzchni substancji oraz zaadsorbowanej wilgoci.
- 1.3. Powstające w wyniku reakcji z tlenem duże ilości ciepła powodują wzrost temperatury i rozkład związków glinoorganicznych, przy czym powstające gazowe olefiny jak etylen, propylen, izobutylen itp. mogą tworzyć z powietrzem mieszaninę wybuchową.
- 1.4. W przypadku węglowodorowych roztworów związków glinoorganicznych wzgl. związków glinoorganicznych posiadających dłuższe łańcuchy alkilowe, które na powietrzu nie ulegają od razu samozapaleniu, może dojść wskutek późniejszego samozapału, względnie wskutek zapłonu pochodzącego z innego źródła do groźnej w skutkach eksplozji pomieszczeń.
- 1.5. Wzrost temperatury związków glinoorganicznych w zamkniętych zbiornikach na przykład przez nasłonecznienie, może spowodować niebezpieczny wzrost ciśnienia wywołany wydzielaniem się gazowych olefin na drodze rozkładu termicznego związków.
- 1.6. Związki glinoorganiczne reagują z wodą rozkładając się wybuchowo z wydzielaniem dużych ilości dymów, wskutek powstającego w wyniku rozkładu aerozolu tlenku glinu. Podczas rozkładu uwalniają się odpowiednie gazowe węglowodory jak: etan, propan, itd., które z powietrzem mogą tworzyć mieszaninę wybuchową, a następnie mogą doprowadzić do eksplozji pomieszczenia. W przypadku związków glinoorganicznych zawierających chlor powstaje ponadto chlorowódór.
- 1.7. Reakcja związków glinoorganicznych z alkoholami, na przykład z metanolem jest równie gwałtowna i niebezpieczna jak z wodą. Dla wyższych homologów alkoholi gwałtowność reagowania maleje ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce.
- 1.8. Bardzo gwałtowny przebieg ma również reakcja stężonych związków glinoorganicznych z halogenami względnie z halogenowęglowodorami zawierającymi kilka atomów halogenu w cząsteczce. Zaobserwowano wybuchowy przebieg reakcji z

czterochlorkiem węgla. Z wydzieleniem dużych ilości ciepła i tworzeniem kompleksów reagują związki glinoorganiczne z eterami, aminami trzeciorzędowymi, fosfinami i tioeterami itp.

- 1.9. Dwutlenek węgla, tlenki azotu, tlenki siarki reagują ze związkami glinoorganicznymi z wydzieleniem dużych ilości ciepła i dymów. Z tego powodu dwutlenek węgla jest nieprzydatny jako gaz ochronny względnie jako substancja gasząca, zwłaszcza przy pożarze większych ilości tych związków. Jedynie przy pożarze małych ilości związków glinoorganicznych rzędu 50-100g można stosować gaśnice z dwutlenkiem węgla.
- 1.10. Związki glinoorganiczne nie reagują z azotem i gazami szlachetnymi. Gazy te mogą być użyte jako atmosfera ochronna pod warunkiem, że są pozbawione wilgoci i tlenu. Zaleca się stosowanie suchego argonu, który z uwagi na swą wysoką gęstość utrudnia silnie dyfuzję tlenu aniżeli azot.
- 1.11. Roztwory związków glinoorganicznych, jak na przykład roztwór trietyloglinu, triizopropyloglinu w benzynie o zakresie temperatury wrzenia 80 - 100°C, przy koncentracji niższej od 25% nie posiadają własności samozapalnych. Dla związków glinoorganicznych o dłuższych łańcuchach alkilowych granica samozapłonu leży przy wyższych koncentracjach. Do godnych zalecenia rozcieńczalników, których użycie nie wywołuje przy rozcieńczaniu niebezpiecznego wzrostu temperatury zaliczyć należy węglowodory takie jak: heptan, oktan, benzynę, benzen, cykloheksan, toluen, ksylen i inne. Roztwory związków glinoorganicznych w oleju parafinowym są względnie bezpieczne z uwagi na brak zdolności do samozapłonu spowodowany rozcieńczeniem i wysoką temperaturą wrzenia oleju parafinowego. Bezpieczne w użyciu są zwłaszcza roztwory związków glinoorganicznych w stałej parafinie o temperaturze topnienia 50 - 60°C. Nawet roztwory 50% po zastygnięciu są bezpieczne w użyciu na wolnym powietrzu i w wilgotnej atmosferze.

2. Działanie szkodliwe

Stężone związki glinoorganiczne wywołują przy zetknięciu ze skórą bardzo silną poparzenie. Nawet 10% roztwory w węglowodorach mogą wywołać jeszcze oparzenia pierwszego i drugiego stopnia. Dotychczas nie określono ściśle przy działaniu na skórę bezpiecznej granicznej koncentracji tych związków. Powstające podczas rozkładu względnie pożaru związków glinoorganicznych dymy są również niebezpieczne dla zdrowia i mogą wywołać objawy zapalne względnie podrażnienie dróg oddechowych. Mogą również występować stany gorączkowe.

3. Praca ze związkami glinoorganicznymi

- 3.1. Prace ze związkami glinoorganicznymi należy prowadzić na wyodrębnionym stanowisku pracy. O ile jest to możliwe, należy je prowadzić pod wyciągiem przy stosowaniu zasłon z metapleksu wzgl. szkła akrylowego. Obecność osób postronnych jest niewskazana. Z miejsca pracy należy usunąć wszystkie zbędne substancje i ciecze, by w przypadku pożaru powstałego wskutek zalania wzgl. pęknięcia naczynia pożar ten zlokalizować.
- 3.2. Prace laboratoryjne należy prowadzić możliwie z roztworami związków ograniczając ilości stężonych związków do minimum.
- 3.3. Gaśnice należy mieć w pogotowiu blisko miejsca pracy.

- 3.4. Przed rozpoczęciem pracy ze związkami glinoorganicznymi na nowej aparaturze laboratoryjnej aparatura ta winna być sprawdzona i dopuszczona do pracy przez kierującego pracą.
- 3.5. Dla przygotowywania i przechowywania związków glinoorganicznych należy stosować naczynia grubościennie z termicznie trwałego szkła, na przykład kolby ssawkowe. Również inne urządzenia i naczynia szklane winne być ze szkła termicznie odpornego. Kolby okrągłodenne ze szlifem należy zamykać korkami z polietylenu wzgl. gumy, gdyż zamknięcia szklane bardzo łatwo ulegają zapieczeniu.
- 3.6. Pobieranie próbek związków glinoorganicznych należy przeprowadzać ze szczególną uwagą i ostrożnością z uwagi na niebezpieczeństwo rozlania. Należy stosować strzykawki z tłoczkiem całoszklanym (w żadnym wypadku nie mogą posiadać uszczelk silikonowych). Strzykawki po użyciu należy przepłukać obojętną cieczą na przykład alifatycznym względnie aromatycznym węglowodorem lub olejem parafinowym. Po dalszym przepłukaniu alkoholem, można myć normalnie stosowanymi do tego celu substancjami.
- 3.7. Przelewanie, przechowywanie, prowadzenie reakcji nawet z małymi ilościami związków glinoorganicznych należy przeprowadzać w laboratorium w atmosferze suchego czystego azotu względnie argonu.
- 3.8. Transport związków glinoorganicznych w naczyniach szklanych jest możliwy jedynie przy zastosowaniu przenośnych pojemników metalowych wypełnionych suchą krzemionką względnie piaskiem. Przed wstawieniem do pojemnika naczynie szklane celowo jest opakować w worek z folii polietylenowej.

4. Dezaktywacja związków glinoorganicznych.

- 4.1. Dezaktywację związków glinoorganicznych prowadzi się jedynie w wyjątkowo uzasadnionych sytuacjach i może ją wykonywać jedynie osoba do tego upoważniona. Kierownik pracowni powinien określić sposób prowadzenia dezaktywacji i ją nadzorować.
- 4.2. Niewielkie ilości roztworów związków glinoorganicznych można dezaktywować w laboratoriach traktując je 25% roztworem alkoholu izopropylowego w eterze butylowym względnie oleju dieslowskim.
- 4.3. Nie należy przeprowadzać operacji dezaktywacji związków glinoorganicznych na wolnym powietrzu w warunkach dużej wilgotności powietrza i w obecności wody, alkoholi oraz kwasów.

5. Ochrona przeciwpożarowa

- 5.1 W miejscu pracy należy mieć w pogotowiu koce gaśnicze z tkanin szklanych do gaszenia palącego się ubioru personelu. Dla ewentualnego ugaszenia palącego się ubioru personelu, jeżeli brak pod ręką koca gaśniczego, można użyć gaśnicę proszkową. Kwaśny węglan sodowy wchodzący w skład proszku gaśniczego, aczkolwiek dokuczliwy nie działa jednak drażniąco i szkodliwie dla zdrowia.
- 5.2 Zabronione jest użycie takich środków gaśniczych jak woda, względnie piania. W przeciwnym razie dojść może do gwałtownych wybuchów. Również zabronione jest używanie gaśnic tetrowych i bromkowych ze względu na niebezpieczeństwo wybuchu,

5.3 Pożary związków glinoorganicznych najodpowiedniej gasić suchymi gaśnicami proszkowymi.

6. Pierwsza pomoc

6.1. Ubranie oblane związkami glinoorganicznymi należy natychmiast zrzucić. Nawet w przypadku ugaszenia płonącego ubrania należy je natychmiast zrzucić, ponieważ istnieją nadal możliwości obecności nierozłożonego aktywnego związku glinoorganicznego.

6.2. W przypadku poparzenia należy możliwie jak najszybciej usunąć związki glinoorganiczne ze skóry zmywając je olejem parafinowym. Następnie należy skórę przemyć dużą ilością wody i jeżeli zachodzi potrzeba zabandażować sterylnie.

6.3. Przy poparzeniach uszkodzona osoba winna być poddana opiece lekarskiej. Jeżeli poparzeniu uległa okolica oczu, należy zasięgnąć pomocy lekarza okulisty.

6.4. Osoby które poddane były oddziaływaniu dymu i par związków glinoorganicznych muszą również niezwłocznie być przebadane przez lekarza.

Zatwierdzili:

Kierownik Działu BHP

KIEROWNIK
Sekcja ds. bhp i p.poż.

Beata Deres

Kierownik Katedry Technologii Chemicznej i Chemii Polimerów


Prof. dr hab. inż. Krystyna Czaja

Opole, dn.2011r