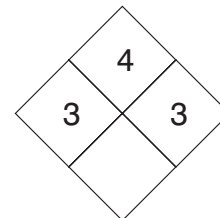


požarno opasne, toksične i reaktivne tvari

Uređuje: Branko Uhlík

244

METILHIDRAZIN (Methylhydrazine)



CAS br. 60-34-4

UN br. 1244

KEMLER 663

SINONIMI: monometilhidrazin (MMH)

KLASIFIKACIJA OPASNOSTI U POŽARU

Stupanj škodljivosti 3:

Taj stupanj škodljivosti pripisuje se tvarima koje pri kratkotrajnom djelovanju mogu izazvati privremenu ili trajnu oštećenost organizma, čak i ako se pruži brza medicinska pomoć. U ugroženo područje smije se ući samo s odgovarajućom osobnom zaštitnom opremom što uključuje i izolacijski aparat za disanje. Površina kože ne smije se izložiti djelovanju tvari tog stupnja škodljivosti.

Stupanj zapaljivosti 4:

Taj stupanj zapaljivosti pripisuje se lako zapaljivim plinovima i lako isparljivim zapaljivim tekućinama koje se pri normalnom atmosferskom tlaku i normalnoj temperaturi brzo ili potpuno isparuju i sa zrakom stvaraju zapaljive i eksplozivne smjese.

Stupanj reaktivnosti 3:

Taj stupanj reaktivnosti pripisuje se tvarima koje se eksplozivno razgrađuju ili eksplozivno reagiraju, ali zahtijevaju jaki inicirajući izvor energije ili se moraju zagrijati u ograničenom prostoru prije iniciranja. Tu spadaju tvari koje su osjetljive prema termičkom ili mehaničkom udaru na povišenim temperaturama.

FIZIČKO-KEMIJSKA SVOJSTVA

Kemijska formula: bruto: CH_6N_2 ; strukturna: CH_3NHNH_2

Relativna molna masa: 46,1

Fizički oblik: bezbojna tekućina, puši se na zraku

Miris: po amonijaku

Vrelište: 87 °C

Talište: -21 °C

Gustoća: 0,92 g cm^{-3}

Relativna gustoća para (voda = 1): 0,87

Relativna gustoća para (zrak = 1): 1,6

Tlak para: 48 mbara (36 mm Hg)

Topljivost u vodi: miješa se s vodom

Topljivost u drugim otapalima: topljiv u alkoholu, ...

Inkompatibilne tvari: jako oksidansi (npr. klor, fluor, vodikov peroksid, nitratna kiselina i sl.); oksidi željeza; bakar, mangan, olovo; slitine bakra; porozne tvari, tkanina...

Ostale značajke: vrlo zapaljiva tekućina i pare; pri normalnoj temperaturi i tlaku stabilan spoj. Reagira žestoko s jakim oksidansima.

MAKSIMALNO DOPUSTIVA KONCENTRACIJA U ZRAKU (MDK)

Prema Pravilniku o maksimalno dopustivim koncentracijama štetnih tvari u atmosferi radnih prostorija i prostora i o biološkim granničnim vrijednostima (N. N. br. 92/1993) maksimalno dopustiva koncentracija MMH-a je

ppm 0,2

mg m^{-3} 0,35Preračunavanje koncentracija: 1 ppm = 1,89 mg m^{-3}

ZAPALJIVOST I EKSPLOZIVNOST

Plamište: 21 °C

Temperatura zapaljenja: 196 °C

Granice eksplozivnosti: 2,5 – 97 vol. %

POŽARNA OPASNOST I ZAŠTITA OD POŽARA

Požarna svojstva metilhidrazina

Metilhidrazin (MMH) je vrlo zapaljiva tekućina, čije pare sa zrakom stvaraju eksplozivne smjese u širokom koncentracijskom rasponu. Pare su teže od zraka, mogu se širiti po tlu i privući plamen iz udaljenog izvora zapaljenja. Tekućina i pare mogu se zapaliti i toplinom, iskrom i statičkim elektricitetom. Spremnici s MMH-om izloženi povišenoj temperaturi mogu eksplodirati. Termičkom razgradnjom nastaju, ovisno o uvjetima, dušikovi oksidi (NO_x), CO , CO_2 , dušik.

Postupci u slučaju požara

Prenosive spremnike s MMH-om treba na vrijeme ukloniti iz zone opasnosti, ako je to bez rizika, u protivnom ih treba hladiti velikom količinom vode.

OBJAŠNJENJA ZA

- sustavne oznake za klasifikaciju tvari s obzirom na opasnost u požaru
- označivanja otrova u prometu
- pločica za označivanje motornih vozila u međunarodnom prijevozu i
- označivanje nekih kratica objavljena su u *Kem. Ind.* 36 (1) (1987)

Gašenje požara

Manji požar može se gasiti ugljikovim dioksidom, prahovima, vodom ili pjenom a veći polivalentnom pjenom ili raspršenom vodom; na smije se gasiti vodenim mlazom! Zbog opasnosti od eksplozije požar treba gasiti iz sigurne udaljenosti a kad se ugasi, zgarište treba polijevati vodom još neko vrijeme kako bi se isključila mogućnost ponovnog zapaljenja.

Pri gašenju razbuktalog požara treba upotrebljavati potpunu, osobnu zaštitnu opremu i izolacijski aparat s potpunom zaštitom lica.

ZAŠTITA OD EKSPLOZIJA

Zaštita se svodi na sprječavanje stvaranja uvjeta pod kojima može doći do isparivanja tog spoja u ograničenom prostoru. Tehnološki procesi u kojima se MMH podvrgava povišenoj temperaturi/tlaku moraju se provoditi u zatvorenim (hermetiziranim) sustavima.

ŠKODLJIVOST ZA ZDRAVLJE

Metilhidrazin je vrlo otrovan spoj koji djeluje i nadražujuće. Ako dospije u organizam, posljedice mogu biti fatalne. Djeluje kancerogeno na životinje a vjeruje se i na ljude.

Koncentracija neposredno opasna po zdravlje i život: 20 ppm.

Mogući putovi ulaska u organizam: udisanje para, apsorpcija kroz kožu, gutanje.

Najugroženiji su: dišni sustav, koža, oči, krv, bubrezi, jetra, centralni živčani i kardiovaskularni sustav.

Djelovanje na organizam

Udisanje para

Pare MMH-a jako nadražuju gornje dišne putove uzrokujući kašalj, teško disanje i opekline sluznica. Ovisno o trajanju i jačini izloženosti znaci djelovanja mogu biti: povraćanje, proljev, drhtanje, nekoordinirani pokreti, pomanjkanje kisika i s time u vezi cijanoza, grčevi; u težem slučaju mogu se pojaviti edem pluća i koma, što može imati fatalne posljedice.

Dodir s kožom

Jaki nadražaji na mjestu dodira; tekućina može apsorpcijom kroz kožu dospjeti u organizam u kojem slučaju djeluje otrovno.

Dodir s očima

Tekućina i pare jako nadražuju sluznice očiju.

Gutanje

Posljedice gutanja tekućine mogu biti fatalne. Tekućina jako nadražuje sluznice probavnog sustava uzrokujući u organizmu niz poremećaja: promjene u krvi, oštećenje jetre itd., s posljedicama sličnim onima kod udisanja para.

Kronično djelovanje

Smatra se da stalno/često izlaganje djelovanju MMH-a može biti uzrokom kancerogenih oboljenja (crijeva, jetra, pluća...). Nema podataka o mogućem teratogenom i mutagenom djelovanju ni o djelovanju na reprodukciju.

PRVA POMOĆ

Štetne posljedice u slučaju nezgode pri radu s MMH-om mogu se pojaviti ako se odmah ne poduzmu mjere za njihovo sprečavanje. Blizu mjesta gdje se radi/rukuje MMH-om, treba na vidljivom mjestu istaknuti uputu o pružanju prve pomoći u slučaju nezgode. Prikladna je ova uputa:

METILHIDRAZIN

PRVA POMOĆ U SLUČAJU NEZGODE NA RADU

Udisanje para: osobu odmah izvedite na čisti zrak! Pozovite liječnika! Ako osoba teško diše, dobro je davati kisik (stručna osoba), a ako je disanje prestalo, treba odmah primijeniti umjetno disanje (po mogućnosti primijeniti prikladan mehanički uređaj s maskom i vrećicom).

Dodir s očima: treba ih odmah ispirati blagim mlazom mlake tekuće vode, najmanje 15 minuta; čistim prstima povremeno rastvorite vjeđe i kružite očima, tako da voda dospije u sve dijelove oka. Ako se pojavi crvenilo, treba nastaviti ispirati još neko vrijeme a potom zatražiti savjet/pomoć liječnika oftalmologa.

Dodir s kožom: mjesto dodira treba odmah i temeljito oprati sapunom i vodom.

Gutanje: Odmah pozvati liječnika; do njegova dolaska osoba neka odmah popije 3–4 čaše mlijeka ili vode i potakne povraćanje nadraživanjem grla prstom. Osobi koja ima jake grčeve ili je blizu nesvijesti ne smije se ništa stavljati u usta! Ako liječnik nije brzo dostupan treba osobu, nakon pružanja prve pomoći, hitno otpremiti u bolnicu.

Kontaminirana odjeća/obuća: treba je odmah skinuti, osobito ako je od propusnog/neotpornog materijala; mjesta eventualnog dodira tekućine s kožom treba odmah i temeljito oprati. Odjeću staviti u hermetizirani kontejner.

VAŽNO! U slučaju jakog izlaganja MMH-u treba pružiti prvu pomoć što brže i istodobno pozvati liječnika! Ako se primjenjuje umjetno disanje, najprije treba provjeriti da osoba u ustima nema neko strano tijelo (ostatke hrane, zubnu protezu i sl.), koje treba prije izvaditi.

SIGURNOST I ZAŠTITA NA RADU

Upozorenja

Osobe koje rade/rukuju MMH-om treba upoznati s štetnim svojstvima tog kemijskog spoja i opasnostima koje im prijete pri radu ne pridržavaju li se osnovnih propisa i uputa o zaštiti na radu sa štetnim tvarima. Za upozorenje izrađuju se posebne ploče, natpisi i kartice koji sadrže kratak opis prirode opasnosti i preporuke o ponašanju u slučaju nezgode na radu.

Istu namjenu imaju i naljepnice za spremnike u kojima se drži opasna tvar. Za obilježavanje spremnika u kojima se drži MMH prikladna su ova upozorenja:

METILHIDRAZIN

**OPASNOST! OTROVNA I LAKO ZAPALJIVA TEKUĆINA!
DJELUJE NADRAŽUJUĆE!**

- Držati daleko od izvora zapaljenja i topline!
- Ne udisati pare! Paziti da ne dospije u oči ili na kožu.

**PROUČITE UPUTE O PRUŽANJU PRVE POMOĆI
I O PONAŠANJU U IZVANREDNOJ SITUACIJI!**

Ventilacija radnih prostorija

U radnoj prostoriji/prostoru gdje se radi/rukuje MMH-om treba osigurati dobru mehaničku ventilaciju u protueksplozivnoj izvedbi. Ovaj ventilacijski sustav ne smije se priključiti na druge sustave provjetravanja već kontaminirani zrak treba odvoditi neposredno u vanjsku atmosferu. Procese u kojima se MMH podvrgava

povišenoj temperaturi/tlaku treba provoditi u zatvorenim (hermetiziranim) sustavima. U neposrednoj blizini onih mjesta gdje postoji mogućnost propuštanja para MMH-a, treba predvidjeti lokalni odsis para.

Ako se tehničko-tehnološkim i drugim mjerama ne može osigurati da zrak u radnom prostoru ne sadrži više od maksimalno dopustive koncentracije MMH-a, treba pri boravku u takvoj atmosferi upotrebljavati prikladna osobna zaštitna sredstva. U radnom prostoru gdje se stalno radi s MMH-om treba u određenim vremenskim razmacima provjeravati čistoću zraka.

SIGURNI RADNI POSTUPCI

Osobe koje rade/rukiju MMH-om moraju poznavati njegova osnovna svojstva i rizike kojima se izlažu ako se ne pridržavaju općih i posebnih propisa i uputa o zaštiti na radu s otrovnim tvarima i lako zapaljivim tekućinama.

- S MMH-om treba raditi/rukovati samo u dobro provjetravanoj prostoriji/prostoru u kojem se ne smiju nalaziti/koristiti izvori zapaljivanja i topline.
- Kadgod je to moguće, preporučuje se upotrebljavati vodene otopine MMH-a, jer se tako smanjuje mogućnost njegova isparivanja i opasnost od zapaljivanja/požara.
- Na radnom mjestu treba držati samo onoliko MMH-a koliko se može utrošiti istog dana.
- Ovisno o prirodi posla i uvjetima rada treba upotrebljavati prikladna osobna zaštitna sredstva.
- Pri stvaranju zatvarača na metalnom spremniku s MMH-om ne smije se upotrebljavati alat koji iskri.
- Pretakanje MMH-a iz jednog spremnika u drugi ne smije se obavljati primjenom stlačenog zraka a spremnike treba uzemljiti.
- Ako pri radu s MMH-om dođe do kontaminacije odjeće/obuće, treba ih odmah skinuti, osobito ako su od propusnog materijala; mjesta eventualnog dodira tekućine s kožom treba odmah i temeljito oprati.
- Odjeća kontaminirana MMH-om ne smije se odnositi kući na pranje; taj posao treba povjeriti osobi koja je upoznata sa svojstvima tog spoja.
- U radnoj prostoriji gdje se radi/rukiju MMH-om ne smije se jesti, piti ni pušiti (!).
- Blizu radnih mjesta gdje se stalno radi/rukiju MMH-om, treba postaviti ispiralice za oči, umivaonik i tuš.
- Nedaleko radnih prostorija/prostora gdje se stalno radi/rukiju MMH-om treba držati u pripremi opremu i sredstva za hitne intervencije u izvanrednim situacijama.

OSOBNA ZAŠTITNA SREDSTVA

VAŽNO! Osobna zaštitna sredstva **nisu** zamjena za dobre uvjete rada, propisno rukovanje opasnim tvarima i razumno ponašanje na radnom mjestu. Preventivne tehničko-tehnološke i higijenske mjere djelotvornija su zaštita od štetnih tvari nego osobna zaštitna sredstva, no pri obavljanju nekih poslova te u nekim situacijama upotreba zaštitnih sredstava može biti nužna.

Zaštita dišnih organa

Pri radu/boravku u atmosferi koja sadrži više od maksimalno dopustive koncentracije ili nepoznatu koncentraciju MMH-a ili se osjeti nadražujuće djelovanje tog kemijskog spoja treba za zaštitu dišnih organa upotrijebiti ili cijevnu masku s potpunom zaštitom lica/glave, s dovodom čistog zraka pod pozitivnim tlakom ili izolacijski aparat pod pozitivnim tlakom i s potpunom zaštitom lica/glave.

Zaštita tijela/ruku

Zaštitni ogrtač i/ili zaštitna odjeća od nepropusnog/otpornog materijala i zaštitne gumene rukavice.

Zaštita očiju

Zaštitne kemijske naočale koje dobro prijanjaju uz lice i/ili plastični štitnik za lice; upotrebljavaju se samo kao zaštita od prskanja tekućine. U atmosferi koja sadrži više od MDK metilhidrazina zaštita očiju postiže se upotrebom uređaja za zaštitu disanja s potpunom zaštitom lica.

Zaštitna sredstva opće namjene

To su tuševi koji daju obilan mlaz vode umjerene temperature i tlaka i ispiralice za oči; najprikladnije su ispiralice koje rade na principu vodoskoka.

USKLADIŠTENJE

Ako se spremnici s MMH-om drže u zatvorenom prostoru, skladišna prostorija mora biti odijeljena od drugih prostorija, hladna, izgrađena od vatrootpornog materijala, dobro ventilirana i zaštićena od neposrednog sunčevog svjetla. Pod prostorije mora biti nepropustan i malo ukošen prema izlaznim vratima, gdje treba biti poprečni kanal prekriven rešetkom u kojem se tekućina, u slučaju prolijevanja, može zadržati i potom ukloniti. Električni vodovi i instalacije treba da su izvedeni u skladu s propisima o držanju lako zapaljivih tekućina. Zbog reaktivnosti i zapaljivosti MMH-a najsigurnije je držati ga u atmosferi nekog inertnog plina.

Spremnici s MMH-om treba da su uzemljeni i uvijek dobro začepljeni što treba povremeno provjeravati. Prazne spremnike, prikladno označene, treba držati odvojeno od punih; s njima treba rukovati oprezno jer mogu sadržavati ostatke MMH-a u obliku tekućine i para. Prazni spremnici, ako prethodno nisu dobro očišćeni, ne smiju se podvrgavati postupcima kao što su rezanje, brušenje, bušenje, varenje i sl. ni izlagati toplini.

U skladišnoj prostoriji ne smiju se držati tvari s kojima bi MMH mogao nepoželjno reagirati (v. Inkompatibilne tvari).

Spremnike s MMH-om koji se drže na otvorenom treba zaštititi od sunčevog svjetla i atmosferskih padalina i uzemljiti; za topla vremena treba ih zaštititi od zagrijavanja (sistemom hlađenja).

Nedaleko od skladišnog prostora treba držati u pripremi opremu i sredstva za hitne intervencije u izvanrednim situacijama (prolijevanje tekućine/propuštanje spremnika, požar...). Prilaz skladišnom prostoru treba obilježiti prikladnim znacima upozorenja/zabrane a prilaz i rukovanje spremnicima dopustiti samo ovlaštenim osobama.

POSTUPCI U IZVANREDNIM SITUACIJAMA

Ako se u ograničenom radnom prostoru prolije ili dođe do jakog isparivanja MMH-a, predlaže se postupiti na ovaj način:

- (1) Sve osobe moraju odmah napustiti taj prostor i pri tome paziti da ne dođu u dodir s prolivenom tekućinom;
- (2) O incidentnoj situaciji treba odmah obavijestiti osobu/službu odgovornu za provođenje zaštitnih mjera;
- (3) U kontaminirani prostor smiju ući samo osobe osposobljene za djelovanje u incidentnim situacijama, opremljene odgovarajućom osobnom zaštitnom opremom. U slučaju jakog isparivanja MMH-a treba ukloniti/isključiti sve potencijalne izvore zapaljivanja uključujući i električnu struju; ako se to ne učini odmah, bolje je električne prekidače ne dirati! Treba otvoriti sve prozore i vrata i forsiranom ventilacijom provjetriti prostoriju.

DETOKSIKACIJA I DEKONTAMINACIJA

Ako se u radnom prostoru prolije mala količina MMH-a, može se posipati suhim pijeskom ili dijamantskom zemljom. Upozorenje! Prolivena tekućina se ne smije pokupiti krpom ili posipati pilovinom jer može doći do nepoželjnih reakcija! Materijal s adsorbiranim tekućinom stavi se u vreću od čvrste plastike i spali u jami iskapanoj u zemlji na nekom prikladnom mjestu.

Ako se proljeva veća količina MMH-a, treba pokušati veći dio tekućine pokupiti aspiracijom pomoću uređaja koji funkcionira slično kao uređaj za prikupljanje prolivene žive. Ovako prikupljeni otpadni MMH može se uništiti na dva načina: (1) tekućina se razrijedi vodom na koncentraciju od približno 40 %, neutralizira razrijeđenom sumpornom kiselinom (pH!) i s velikom količinom vode postupno izlije u kanalizaciju; (2) prikupljena tekućina se razrijedi otpadnim alkoholom ili benzenom i oprezno spali u jami iskopanoj u zemlji na nekom udaljenom mjestu odobrenom u tu svrhu. Prilikom spaljivanja treba stati s onu stranu plamena odakle puše vjetar, a mjesto spaljivanja smije se napustiti tek kada je plamen potpuno ugašen. Ovaj postupak je prihvatljiv samo ako se radi o manjoj količini otpadnog materijala.

Metilhidrazin zaostao nakon aspiracije najvećeg dijela tekućine prolivene u radnom prostoru posipa se dijatomejskom zemljom ili suhim pijeskom, materijal stavi u plastične vreće, a ove u tvrde kartonske kutije koje se spale u spalionici otpadnih industrijskih tvari. Mjesto prolijevanja MMH-a u radnom prostoru treba nakon uklanjanja tekućine dobro oprati sapunastom vodom.

Prilikom uklanjanja otpadnog materijala koji sadrži MMH na jedan od prije opisanih načina treba voditi računa o općim i lokalnim propisima o zaštiti ljudi i okoliša.

ODREĐIVANJE METILHIDRAZINA U ZRAKU

Koncentracija MMH-a u zraku može se odrediti kolorimetrijskom i plinskromatografskom metodom; opis prve metode može se naći npr. u NIOSH Manual of Analytical Methods, 2nd Ed., Vol. 3/S-149 (1977.) a druge metode u istom priručniku Vol. 1/248.

Određivanje koncentracije MMH-a u zraku najbolje je povjeriti nekom od specijaliziranih analitičkih laboratorija koji raspolažu potrebnom opremom i iskustvom, kako u pogledu izbora analitičke metode tako i interpretacije rezultata mjerenja.

Analitički laboratoriji/institucije koje se u Zagrebu bave određivanjem štetnih tvari u zraku i rješavanjem problema u vezi sa zaštitom na radu i zaštitom okoliša su, osim ostalih, ANT – Laboratorij za analitiku i toksikologiju, Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zavod za istraživanje i razvoj sigurnosti i dr.

ZAŠTITA OKOLIŠA

Otpadni materijal koji sadrži MMH ne smije se izbacivati u kanalizaciju i u vodotoke bez prethodne obrade ni zakapati u zemlju.

Nema kriterija o maksimalno dopustivoj koncentraciji MMH-a u vodi.

PRIJEVOZ

Metilhidrazin se obilježava i prevozi kao tvar klase 6 (otrovne tvari) i kao tvar klase 3 (zapaljive tekućine).

U međunarodnom cestovnom prijevozu MMH se prevozi na način i pod uvjetima navedenim u Europskom sporazumu o prijevozu opasne robe u cestovnom prometu (ADR).

U međunarodnom prijevozu željeznicom MMH se prevozi na način i pod uvjetima navedenim u Međunarodnoj konvenciji o prijevozu robe željeznicama (CIM) – Pravilnik o prijevozu opasne robe željeznicama (RID).

Havarija prilikom prijevoza

Ako prilikom cestovnog prijevoza MMH-a dođe do propuštanja spremnika, odnosno do prolijevanja tekućine, zaustavite vozilo što prije i po mogućnosti podalje od javnih putova. Odmah isključite motor, osigurajte dovoljno veliku zaštitnu zonu, blokirajte prilazne putove i spriječite prilaz nepozvanim osobama. Unutar zaštitne zone ne pušite i ne palite plamen! O havariji obavijestite najbliže institucije sigurnosti (policija, vatrogasci) i pošiljatelja pošiljke.

Ako je propustio spremnik u kojem se nalazi MMH, treba pokušati privremeno začeptiti mjesto propuštanja tekućine, pri čemu se ne smije upotrebljavati materijal/alat koji može izazvati iskru.

Ako se MMH proljeva na tvrdj podlozi, tekućina se može posipati smrvljenom zemljom ili pijeskom nakon čega se materijal s adsorbiranim tekućinom stavi u hermetizirani kontejner; taj materijal najbolje je predati na daljnji postupak poduzeću/agenciji ovlaštenoj za zbrinjavanje štetnog otpada. Osobe koje obavljaju navedene poslove moraju pri tom upotrebljavati prikladnu osobnu zaštitnu opremu.

Ako se havarija dogodi u neposrednoj blizini ili unutar naselja, treba postupiti kako je već opisano a okolno stanovništvo treba upozoriti na mogućnost kontaminacije nadzemnih i podzemnih voda, imajući u vidu da se MMH lako miješa s vodom.

– • –

Ovaj prikaz o metilhidrazinu izrađen je u suradnji s inž. Z. Habušom.