

## Источники опасности при работе с органическими растворителями

Органические растворители занимают особое место среди применяемых в лабораториях огнеопасных веществ. Они легко воспламеняются, быстро горят и с трудом тушатся. При горении ЛВЖ выделяют теплоту в 10 раз интенсивнее, чем древесина. Пары многих органических растворителей даже при комнатной температуре способны образовывать с воздухом пожаро-взрывоопасные смеси. Опасность применения и хранения органических растворителей зависит от ряда условий — количества и горючести жидкости, температуры, герметичности аппаратуры или тары, наличия источников воспламенения и т. д.

### Классификация ЛВЖ по степени опасности.

В зависимости от *температуры вспышки* ЛВЖ принято условно относить к одному из трех разрядов:

Разряд	Характеристика жидкости	Температура вспышки, °С:	
		в открытом тигле	в закрытом тигле
I	Особо опасные	до -18	до -13
II	Постоянно опасные	от -18 до 23	от -13 до 27
III	Опасные при повышенной температуре	от 23 до 61	от 27 до 66

**К I разряду относятся:** акролеин, аллилхлорид, ацеталь, ацетальдегид, ацетон, бензины, гексан, диметилдихлорсилан, дипропиловый эфир, диэтиламин, диэтиловый эфир, изопропиламин, изопропилхлорид, метилаль, метилметакрилат, метилформиат, пропиленоксид, петролейный эфир, пропилахлорид, сероуглерод, тетрагидрофуран, фуран, циклогексан, циклогексен, этиламин, этилформиат и др.

**К II разряду относятся:** акрилонитрил, аллилбромид, аллиламин, амилхлорид, ацетонитрил, бензол, бутиламин, 2-метил-2-пропанол, бутилхлорид, ванилацетат, гексаметилдисилоксан, гептан, дибутиловый эфир, диоксан, дихлорэтан, диэтилхлорсилан, диэтилкетон, изопропилацетат, 2-пропанол, изопропилформиат, изопропилкарбонат, лигроин, метилацетат, метанол, метилтрихлорсилан, метилхлорформиат, метилэтилкетон, пиперидин, пиридин, толуол, триэтиламин, циклогексиламин, этилакрилат, этилацетат, этилбензол, этиленамин, этанол и др.

**К III разряду относятся:** амилацетат, амилбромид, амилформиат, анизол, ацетилацетон, бензилхлорид, бромбензол, бутанол, гексилхлорид, декан,

диамиловый эфир, дикетен, диметиламиноэтанол, диметилсульфат, N,N-диэтиламиноэтанол, диэтилкарбонат изоамилацетат, керосины, ксилол, метилакрилат, морфолин, муравьиная кислота, октиламин, пентанол, пропиленбензол, пропанол, скипидар, стирол, уайт-спирит, уксусная кислота, уксусный ангидрид, хлорбензол, циклогексанон и др.

Жидкости, имеющие температуру вспышки выше 61 °С в закрытом тигле или выше 66 °С в открытом тигле и способные гореть после удаления источника зажигания, относятся к ГЖ.

### **Образование пероксидов.**

Некоторые органические растворители в процессе хранения способны поглощать кислород воздуха и реагировать с ним, образуя пероксиды. Органические пероксиды представляют собой нестабильные соединения, разлагающиеся под действием удара, трения, тепла, пламени, загрязнений, а иногда и без видимых причин. Опасность применения растворителей, содержащих пероксиды, связана прежде всего с тем, что в определенных условиях разложение может происходить очень бурно и даже со взрывом.

Особенно велика опасность взрыва при перегонке или упаривании жидкости, содержащей пероксид. Как правило, пероксиды обладают меньшей летучестью по сравнению с исходным растворителем, и во время перегонки концентрация их в кубе увеличивается. При попытке отогнать растворитель досуха может произойти взрыв.

Некоторые жидкости при неблагоприятных условиях хранения способны накапливать пероксиды в таких количествах, когда вероятность взрыва возникает даже без упаривания растворителя.

Иногда взрывы могут быть следствием бурного взаимодействия пероксидов с теми или иными реагентами. Так, например, небезопасно добавление гранулированной щелочи к содержащим пероксиды тетрагидрофурану или диоксану с целью их осушки.

Вследствие способности связи —О—О— к гемолитическому расщеплению с образованием двух радикалов пероксиды инициируют радикальные реакции. В случае применения растворителей, содержащих пероксиды, возможно непредусмотренное течение реакции, по радикальному механизму, которое иногда сопровождается сильным экзотермическим эффектом. Иницируемой пероксидами экзотермической полимеризации подвержены такие соединения, как метилметакрилат, стирол, акриловая кислота, акрилонитрил, бутадиен, винилиденхлорид, тетрафторэтилен, хлортрифторэтилен, винулацетилен, винилхлорид, винилпиридин, хлоропрен и др. При длительном контакте перечисленных соединений с кислородом воздуха в отсутствие ингибиторов образуется достаточное для инициирования полимеризации количество пероксида.

## **Работа с легковоспламеняющимися жидкостями.**

При работе с ЛВЖ следует придерживаться трех основных принципов:

1. не допускать попадания горючих паров в атмосферу (предотвращать образование пожаровзрывоопасных смесей);
2. исключать возможность воспламенения при случайном образовании пожаровзрывоопасной концентрации паров (исключать возникновение источников зажигания);
3. заранее принимать все возможные меры, чтобы последствия аварии, если она все же произойдет, были минимальными.

**Предотвращение образования пожаровзрывоопасных и токсичных концентраций паров ЛВЖ:**

- **Учет утяжеления воздуха**
- **Проведение процессов, связанных с нагреванием ЛВЖ**
- **Хранение и проливы ЛВЖ**
- **Предотвращение возможности воспламенения ЛВЖ**

## Учет утяжеления воздуха.

Вентиляция — эффективное средство, предотвращающее образование пожаровзрывоопасных концентраций горючих паров. Запрещается производить какие-либо работы с ЛВЖ вне вытяжного шкафа.

При отсутствии эффективной вентиляции пары низкокипящих органических растворителей способны опускаться вниз и «растекаться» по горизонтальным поверхностям, например по поверхности рабочего стола. При этом взрывоопасные концентрации неожиданно для экспериментатора создаются сравнительно далеко — на расстоянии до 3—5 м от места работы с ЛВЖ. В наибольшей степени это свойство проявляется у паров диэтилового эфира и сероуглерода, что создает дополнительную опасность при работе с ними.

Существует ошибочное мнение, будто свойство паров опускаться вниз определяется только молекулярной массой вещества. Однако пары ртути ( $M = 200,59$ ) даже в неподвижном воздухе не опускаются вниз, а рассеиваются конвективными воздушными потоками. Следует иметь в виду, что в воздух попадает не изолированный пар вещества, а паровоздушная смесь. Способность ее опускаться вниз или рассеиваться определяется степенью утяжеления воздуха парами, которая в свою очередь представляет собой функцию давления насыщенного пара данного вещества при данной, температуре и его молекулярной массы.

В соответствии с эмпирическими данными, при степени утяжеления воздуха 25% и более паровоздушная смесь (при отсутствии принудительного перемешивания) опускается вниз. Таким свойством обладают пары растворителей, кипящих около 80 °С и ниже: бензола, четыреххлористого углерода, диэтилового эфира и др.

При необходимости расчета степени утяжеления воздуха  $G$  (в %) парами какой-либо жидкости можно воспользоваться следующей приближенной формулой:

$$G = \left\{ \frac{[(760 - p_n) \cdot 29 + p_n M] \cdot 273}{1,205 \cdot 760 \cdot 22,4 \cdot 293} - 1 \right\} 100$$

где  $p_n$  — давление насыщенного пара жидкости при 293 К, мм рт. ст.;

$M$  — молекулярная масса жидкости

## Проведение процессов, связанных с нагреванием ЛВЖ.

К процессам, требующим нагревания ЛВЖ, относятся:

- перегонка
- перекристаллизация
- реакции в кипящих органических растворителях

При проведении этих процессов следует пользоваться эффективными водяными холодильниками.

### Перекристаллизация

При использовании ЛВЖ в качестве растворителей для перекристаллизации растворение веществ производят в колбе с обратным холодильником, используя в случае необходимости механическое перемешивание. Применение для этих целей химических стаканов, прикрытых часовым стеклом или чашкой Петри — часто встречающаяся грубая ошибка. При выборе растворителя для перекристаллизации предпочтение следует отдавать растворителям с более высокой температурой кипения или негорючим.

**Горячее фильтрование** насыщенного раствора в органическом растворителе - ответственная и опасная операция, для выполнения которой необходим некоторый опыт и предельная аккуратность. Для предотвращения свободного испарения растворителя можно рекомендовать замкнутую установку для горячего фильтрования с погружной обратной воронкой. Передавливание раствора осуществляется небольшим избыточным давлением воздуха или инертного газа из резиновой камеры. Приспособления для горячего фильтрования, в которых не предусмотрена защита горячего растворителя от испарения, пригодны для фильтрования водных растворов, но не ЛВЖ.

**Перекристаллизация при комнатной или пониженной температуре** дает возможность избежать сложной операции горячего фильтрования. Насыщенный раствор подлежащего перекристаллизации вещества в органическом растворителе готовят либо без нагревания, либо (для ускорения процесса) нагревают, но значительно ниже температуры кипения растворителя. Отфильтровывание механических примесей или обработку активным углем проводят при комнатной температуре, что не только гораздо безопаснее, но и проще. Для выделения кристаллов к раствору приливают заранее подобранный второй растворитель, в котором очищаемое соединение нерастворимо, а примеси растворяются, по возможности, хорошо. Разумеется, приливаемый растворитель должен смешиваться с основным во всех соотношениях. Так, из спиртовых и ацетоновых растворов часто удается выделить вещество водой, из растворов в четыреххлористом углероде или хлороформе - петролейным эфиром. Подходящие пары растворителей подбирают с помощью пробирочных опытов.

Следует иметь в виду, что если второй растворитель прилить быстро, в один прием, вещество выпадает в виде мути или очень мелких кристаллов, которые, обладая большой суммарной поверхностью, в значительной степени адсорбируют загрязнения. Поэтому такой прием, называемый осаждением, приводит к получению более грязного, по сравнению с кристаллизацией, продукта.

Чтобы получить кристаллы нужного размера, растворитель добавляют по каплям из капельной воронки при постоянном перемешивании массы с помощью электромотора. В зависимости от количества раствора время операции составляет от нескольких десятков минут до нескольких часов. По мере выпадения кристаллов их можно при желании отфильтровать, а затем продолжать процесс, получая таким образом фракции вещества различной степени чистоты.

В случае, если основной растворитель образует при комнатной температуре насыщенный раствор низкой концентрации (в пределах 5—10%), кристаллизацию можно провести путем испарения части растворителя под вакуумом без нагревания. Необходимое условие получения чистых кристаллов — непрерывное перемешивание в процессе испарения. Особенно удобен для этих целей *ротационный испаритель*.

Выпавшие кристаллы можно периодически отфильтровывать и повторять упаривание маточного раствора. Последняя порция кристаллов при этом оказывается наименее чистой. Дополнительное преимущество такого способа — возможность регенерации большей части растворителя. Описанные способы перекристаллизации не только менее опасны, но и во многих случаях позволяют добиться гораздо более высокой степени очистки, так как процесс выделения кристаллов можно контролировать.

Пожаро-взрывоопасные концентрации паров ЛВЖ могут возникнуть также при сушке на воздухе или в сушильном шкафу больших количеств веществ после перекристаллизации из органических растворителей. Проведение процесса сушки в эксикаторе или вакуум-сушильном шкафу позволяет избежать этой опасности. По той же причине нельзя производить упаривание органических растворителей в открытых сосудах. Упаривание под вакуумом с обязательной конденсацией паров на установке для перегонки веществ или на ротационном испарителе не только безопаснее, но и экономичнее.

## Хранение и проливы ЛВЖ.

Пары ЛВЖ могут попадать в атмосферу при несоблюдении температурных режимов хранения или при хранении их в негерметично закрытой таре. Концентрация паров ЛВЖ в воздушном пространстве внутри тары всегда выше верхнего концентрационного предела воспламенения (ВКПВ) для жидкостей I разряда и выше и близка к ВКПВ для жидкостей II разряда. При выходе из горловины через неплотности в укупорке пары разбавляются воздухом, и в некотором объеме рядом с емкостью образуется зона взрывоопасных концентраций. Поскольку пары этих жидкостей тяжелее воздуха, при отсутствии вентиляции они могут скапливаться в нижних частях складских помещений, что создает условия для длительного сохранения опасной обстановки. Поэтому следует строго соблюдать нормы и режимы хранения ЛВЖ, не допуская размещения их запасов в подвальных неветилируемых помещениях.

В лабораторных помещениях не допускается хранение даже небольших количеств ЛВЖ с температурой кипения ниже 50 °С (пентан, сероуглерод, диэтиловый эфир). В конце рабочего дня остатки таких растворителей следует вынести в специальное холодное помещение. Хранение прочих ЛВЖ, в соответствии с нормами, утвержденными руководителем организации, допускается в толстостенных бутылках вместимостью не более 1 л, снабженных герметичными пробками. Бутылки с ЛВЖ помещают в специальные металлические ящики, установленные вдали от источников тепла. Запрещается выливать отходы ЛВЖ в канализацию.

Особую опасность представляет пролив ЛВЖ в лабораторных помещениях. Хотя полностью предотвратить возможность пролива по неловкости невозможно, следует принимать меры, чтобы свести вероятность пролива к минимуму и ограничить количество жидкости, которое может пролиться.

В лабораторию жидкости следует доставлять в плотно закрытых бутылках вместимостью не более 1 л, помещенных в специальную металлическую корзину с ручками. Расфасовку ЛВЖ из больших бутылей производят в специально оборудованных подсобных помещениях. Под приборы, содержащие более 0,5 л ЛВЖ, необходимо помещать кювету, чтобы в случае аварии ограничить площадь растекания жидкости. При необходимости хранения ЛВЖ в тонкостенных емкостях (ампулы, сосуды Шленка) их следует помещать в металлические контейнеры или фарфоровые стаканы, заполненные на 4—5 см песком или асбестовой крошкой.

Одной из причин разрушения стеклянной тары могут послужить температурные колебания окружающей среды. Необходимо строго следить, чтобы емкости с ЛВЖ не оказались рядом с нагретыми предметами и не освещались прямыми лучами солнца. При температуре 58 °С внутри герметично закрытой емкости с пентаном создается давление, в 2 раза превышающее атмосферное, что может вызвать разрушение стеклянных бутылок,

имеющих механические повреждения. Для этилового эфира такое же избыточное давление достигается при 56 °С, для метилформиата — при 51,9 °С, для трихлорфторметана — при 44,1 °С, для этиламина — при 35,7 °С.

Гораздо более высокие давления развиваются при повышении температуры в тех случаях, когда тара заполнена жидкостью полностью, без воздушного пространства. Расчет показывает, что для разрушения даже неповрежденных стеклянных бутылей, заполненных органическими растворителями «под пробку», достаточно повышения температуры всего на 5—10 °С. Для предотвращения подобных явлений при расфасовке жидкостей тару не доливают примерно на 10%.

При замерзании органических жидкостей в стеклянных бутылках, как правило, не происходит их разрушения. Однако водные растворы в процессе замерзания расширяются и разрушают даже очень прочную тару. Аварии подобного рода особенно опасны тем, что пролив жидкости может остаться долгое время незамеченным, в результате чего образуется значительный объем взрывоопасной смеси, как это произошло в описанном ниже случае.

Рабочий ночной смены в цехе химического завода почувствовал сильный запах бензола. Удалось установить, что источник запаха находится в одном из помещений заводской лаборатории, расположенной этажом выше. Начальник смены вместе с работником охраны вскрыли лабораторную комнату, чтобы обнаружить и ликвидировать причину утечки бензола. Пытаясь включить освещение, они ошибочно включили силовой рубильник. В тот же момент в комнате возник пожар, огонь охватил вытяжной шкаф. Несмотря на оперативные действия по ликвидации пожара, площадь горения стала быстро увеличиваться, и вскоре пламя распространилось на часть помещения. В результате пострадала большая часть мебели и оборудования.

В ходе анализа происшествия выяснилось следующее. Работники лаборатории в конце рабочего дня принесли в комнату бутылку с замерзшим бензолом вместимостью 20 л для оттаивания. Бутылка хранилась на складе в плетеной корзине; в той же корзине она была принесена в лабораторию и поставлена в вытяжной шкаф.

Поскольку во время тушения пожара бутылка разбилась, причину ее повреждения, вызвавшего вытекание бензола, удалось установить только путем сопоставления фактов. Бензол, хранившийся в бутылке, представлял собой отгон водного азеотропа, полученного в цехе. По технологическому журналу удалось установить, что отгон содержал до 7% воды. При хранении образовался слой воды толщиной 4—5 см. При понижении температуры замерз вначале бензольный слой. Поскольку бутылка была заполнена почти доверху (верхняя, коническая часть бутылки, как показали работники лаборатории, была заполнена



на половину высоты), при замерзании нижнего водного слоя за счет расширения было выдавлено дно. Так как бутылка стояла в корзине, лаборанты не заметили трещины. К моменту возникновения пожара успела оттаять и вытечь только часть бензола. Оставшаяся часть растаяла уже под действием пламени, что и вызвало усиление пожара. Воспламенение паров бензола, как показала экспертиза, произошло от искры при срабатывании реле сушильного шкафа — бутылка стояла рядом с ним. Сушильный шкаф большой мощности был подключен к распределительному щиту. Тумблер "Сеть" в момент происшествия находился в положении «Вкл». Поэтому при включении общего рубильника сушильный шкаф оказался включенным. Гораздо труднее оказалось определить степень виновности каждого из участников происшествия. Практика оттаивания бензола в лабораторном помещении была вызвана необходимостью: склад ЛВЖ не отапливался, и в зимнее время бензол перед расфасовкой приходилось размораживать. Специального помещения для этой цели на заводе не было. Прежде такие операции неоднократно роводились с ведома отдела техники безопасности. Правда, отгон водного азеотропа бензола использовался в лаборатории впервые. С другой стороны, не существует каких-либо правил, запрещающих применение регенерированных растворителей. Действия начальника смены были признаны правильными. Ошибочное включение силового рубильника вряд ли можно поставить ему в вину, так как он не был знаком с расположением выключателей в комнате и действовал в темноте.

Одной из причин разрушения тары явилось слишком большое количество растворителя в бутылке. Если бы была заполнена только цилиндрическая часть, при замерзании водного слоя масса бензола поднялась бы вверх. Но аппаратчик, заполнявший бутылку, не мог предвидеть, что присутствие водного слоя приведет к таким последствиям. Чистый бензол при том же уровне не разрушает бутылку во время замерзания.

Характерно, что вскоре после происшествия в цехе был оборудован отапливаемый склад ЛВЖ.

При случайном проливе ЛВЖ необходимо принять меры для ликвидации аварийной ситуации в зависимости от конкретных обстоятельств. При проливе значительных количеств ЛВЖ (более 1 л) следует прежде всего устранить возможность воспламенения паров — обесточить работающее электрооборудование общим рубильником, погасить газовые горелки и спиртовки. В зоне вероятных пожаровзрывоопасных концентраций паров нельзя выключать электроприборы с помощью тумблеров или выдергивания вилки из розетки: в момент прерывания электрической цепи образуется искра, которая может явиться источником зажигания.

Следует помнить, что пары многих органических растворителей весьма токсичны. При проливе за счет большой поверхности испарения быстро создаются высокие концентрации, представляющие опасность для здоровья и даже для жизни. В некоторых случаях острые отравления могут возникнуть после 5—10 минут пребывания в отравленной атмосфере или даже после нескольких вдохов. Поэтому ликвидацию пролива значительных количеств токсичных жидкостей необходимо осуществлять в противогазе. Лица, не участвующие в уборке, должны покинуть помещение. Значительные количества пролитой ЛВЖ, если позволяют обстоятельства, рекомендуется убирать с помощью водоструйного насоса, засасывая жидкость в склянку подобно тому, как это делается при сборе пролитой ртути. Остатки ЛВЖ, которые не удастся собрать водоструйным насосом, а также небольшие проливы засыпают фильтроперлитовым порошком, мелкими сухими древесными опилками, песком. После полного впитывания, жидкости массу собирают пластмассовым совком в ведро и выносят в безопасное место для сжигания.

## Предотвращение возможности воспламенения.

Источниками зажигания паровоздушной смеси могут служить не только открытое пламя и сильно нагретые предметы. Пары ЛВЖ могут воспламеняться также от искр, возникающих при работе исправного электрооборудования, в том числе электродвигателей, реле и т. д., от искр, образующихся при падении металлических предметов. Другие источники воспламенения — теплота химических реакций, контакт с каталитически активными материалами, с сильными окислителями. В определенных условиях источниками воспламенения могут быть искры, возникающие в результате накопления статического электричества.

**Поэтому любые работы с ЛВЖ, при которых в окружающее пространство могут выделяться горючие пары, следует проводить при выключенных горелках, электрических приборах и потенциальных источниках зажигания.** Чтобы избежать случайного применения пламени или электричества в опасном соседстве с ЛВЖ, следует перед началом работы с пожароопасными веществами поставить об этом в известность всех работающих в данном помещении.

Примерами работ, при которых возможно выделение горючих паров в атмосферу, могут служить экстрагирование веществ с помощью делительных воронок, тонкослойная и бумажная хроматография, работы связанные с необходимостью переливания ЛВЖ, и др. **Нагревание ЛВЖ можно производить только в приборах и установках, обеспечивающих полную конденсацию образующихся паров.** В качестве нагревательных приборов нельзя использовать электроплитки с открытой спиралью, а также открытое пламя. При необходимости нагревания ЛВЖ, относящихся к I разряду, особенно диэтилового эфира и сероуглерода, следует либо использовать предварительно нагретые в другом месте жидкостные бани, либо применять бани с погружным нагревательным элементом.