

К ВОПРОСУ О ТУШЕНИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

канд. техн. наук Ю.В. Луценко, канд. техн. наук Е.В. Тарахно, канд. техн. наук В.В. Олейник
(представлено докт. физ.-мат. наук С.В. Яковлевым)

В работе рассмотрен вопрос о возможности использования различных огнетушащих средств для тушения кремнийорганических соединений и даны рекомендации по их применению

Безопасность эксплуатации современных химических предприятий, а также обеспечение нормальных условий труда в значительной степени зависят от того, как предотвращаются выделения пожаро- и взрывоопасных, а также токсичных продуктов производства в атмосферу и производственные помещения. На заводах, производящих кремнийорганические соединения (КОС), и вообще на предприятиях химической промышленности, техника безопасности и противопожарная техника неотделимы от производственного процесса.

Многие кремнийорганические соединения являются пожароопасными. Повышенная опасность их характеризуется, в первую очередь, широкой областью воспламенения, а также низкими показателями температур вспышки и самовоспламенения.

Наиболее пожароопасными веществами в производстве КОС являются трихлорсилан и его смеси с полихлоридами. Получение технического трихлорсилана (ТТХС) является многостадийным процессом, включающим переделы измельчения металлургического кремния, синтеза хлористого водорода, синтеза технического трихлорсилана, очистки технического трихлорсилана.

Как показал анализ аварий и загораний отдельные переделы, характеризуемые большой потенциальной пожарной опасностью, недостаточно снабжены средствами, предупреждающими залповый выброс горючих продуктов в атмосферу, их воспламенение и взрывы в закрытых системах. В связи с этим остро стоит вопрос эффективного тушения возникших пожаров.

Установлено [1], что использование воды для тушения кремнийорганических соединений и в частности трихлорсилана нежелательно, учитывая его высокую реакционную способность. При тушении выделяется большое количество паров HCl и значительно увеличивается интенсивность горения.

Характерная особенность горения трихлорсилана (в отличие от других ЛВЖ и ГЖ) – это отсутствие видимого пламени. О горении трихлорсилана можно судить только по обильному выделению белого

дыма. Окисление трихлорсилана протекает в несколько стадий:



Реакция (1) имеет место, поскольку было экспериментально определено наличие SiO_2 , HCl , Cl_2 . Однако можно предположить, что реакция (2) может протекать, а образовавшийся SiCl_4 , будет окисляться кислородом воздуха до SiO_2 и Cl_2 (7).

В свою очередь образование SiCl_4 связано, по-видимому, с реакцией диспропорционирования трихлорсилана.



Этим, вероятно, объясняется тот факт, что трихлорсилан практически невозможно потушить такими эффективными средствами как CF_2Br_2 , SiCl_4 , CF_3Br , $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ [2], так как образующийся H_2SiCl_2 самовозгорается на воздухе.

Кроме того при нагревании галоидсиланам свойственна общая для большинства соединений кремния склонность к образованию симметричных молекул:



При этом SiH_4 также как и H_2SiCl_2 окисляется со вспышкой даже при температуре сжижения воздуха (-191°C).

В связи с этим специально для кремнийорганических соединений был разработан порошковый состав СИ-ВК и рекомендован также состав СИ-2 [2]. Однако отсутствие промышленного выпуска оборудования для подачи этих средств делает практически невозможным создание стационарных систем пожаротушения производств кремнийорганических соединений. Но даже в случае создания таких систем, надежность пожарной защиты производственных помещений с их помощью будет недостаточной, поскольку в реальных производственных помещениях, заполненных технологическим оборудованием, невозможно обеспечить равномерную подачу порошка на всю поверхность аварийно разлившегося продукта, а эффективное тушение порошками СИ-ВК обеспечивается только при этом условии и удельном расходе не менее 20 кг м^{-2} .

Применение химической воздушно-механической пены и углекислого газа не обеспечивает тушения трихлорсилана, а введение добавок к воде, снижающих разгорание кремнийорганических

соединений при тушении, оказалось малоэффективным [2].

Из приведенного анализа видно, что для тушения кремнийорганических соединений и в частности трихлорсилана необходим поиск новых, более эффективных средств пожаротушения.

В связи с этим работа проводилась по следующим направлениям:

– исследование огнетушащей эффективности тетраоксида кремния;

– исследование огнетушащей эффективности водных растворов аммиака с добавкой поверхностно-активных веществ;

– проведение экспериментов по тушению трихлорсилана комбинированными составами;

В качестве объекта исследования были выбраны три группы веществ:

1. SiCl_4 – флегматизатор горения.

Это соединение неограниченно растворимо в трихлорсилане. Уменьшает область воспламенения и повышает температуру самовоспламенения трихлорсилана.

2. NH_4OH , $\text{NH}_4\text{OH-ПО-1Д}$, $\text{NH}_4\text{OH-КМЦ}$ – коркообразующие.

Соединения этой группы представляют собой 25% - техническую аммиачную воду (водный раствор аммиака), аммиачную воду со смачивателем ПО-1Д и КМЦ - карбоксиметилцеллюлозой (загустителем).

Пенообразователь вводится в NH_4OH для увеличения смачивающей способности огнетушащей жидкости, а также для получения более жидкотекучих продуктов взаимодействия. Растекаясь по поверхности горячей жидкости продукты реакции должны предотвращать доступ кислорода воздуха в зону горения. Введение КМЦ должно обеспечивать образование прочного коркообразного поверхностного слоя. Кроме того, при взаимодействии трихлорсилана и NH_4OH должен связываться образующийся при гидролизе хлористый водород:



3. Комбинированные составы.

NH_4OH - водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, SiCl_4 - NH_4OH

SiCl_4 - водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, SiCl_4 - водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Эти соединения сочетают в себе свойства веществ 1 и 2 групп. Огнетушащая эффективность исследуемых веществ оценивалась по

времени тушения, наличию и характеру отрицательных эффектов, сопровождающих тушение.

Необходимо отметить то, что характерная особенность горения трихлорсилана (в отличии от других ЛВЖ и ГЖ) - это отсутствие видимого пламени. О горении трихлорсилана можно судить только по обильному выделению белого дыма.

Тушение проводилось в противне диаметром 200 мм с высотой борта 50 мм. Высота заливки горючей жидкости составляла 20 мм. Время свободного горения 60 секунд. Интенсивность подачи огнетушащих средств во всех опытах была постоянной $0,2 \text{ л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. В ряде экспериментов тушение проводилось из макета огнетушителя емкостью 5л.

В качестве горючей жидкости применялся чистый трихлорсилан.

Эксперименты по тушению комбинированными составами проводили на площади $0,64 \text{ м}^2$ с интенсивностью $0,6 \text{ л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$.

Как видно из представленных данных наибольшей огнетушащей эффективностью по отношению к трихлорсилану обладает 25% водный раствор аммиака с добавками 2-3% смачивателя ПО-1Д. Увеличение концентрации смачивателя более 3% сопровождается снижением огнетушащей эффективности соединения. Аналогичный эффект имеет место и при уменьшении концентрации аммиака в воде.

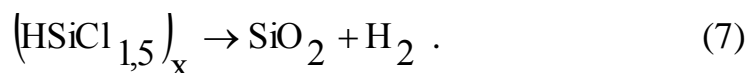
Следует отметить, что тушение с помощью огнетушителя оказалось эффективней чем при стационарной установке распылителя. Это можно объяснить тем, что тушение основной площади горения кремнийорганических соединений достигается за сравнительно короткий промежуток времени с последующим дотушиванием отдельных очагов, имеющих «фитильный» характер горения. А для этого как показали эксперименты, наиболее эффективен огнетушитель, так как оператор производящий тушение может своевременно направлять поток огнетушащего вещества на те участки, где еще имеет место горение.

Из результатов экспериментов следует, что при тушении трихлорсилана опытным составом NH_4OH – ПО-1Д, время тушения практически остается постоянным начиная с $I = 0,3 \text{ л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$.

При тушении распыленной водой время тушения уменьшается пропорционально количеству подаваемой воды. Такая зависимость обусловлена тем, что механизм тушения трихлорсилана водой заключается в переводе трихлорсилана в конденсированную фазу в результате гидролиза. При этом, чем выше его скорость, тем меньше времени требуется на его тушение.

Гидролиз трихлорсилана обычной водой протекает по

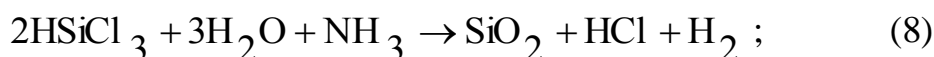
следующей схеме:



Лимитирующей стадией процесса гидролиза, а следовательно и тушения является стадия выделения водорода (7).

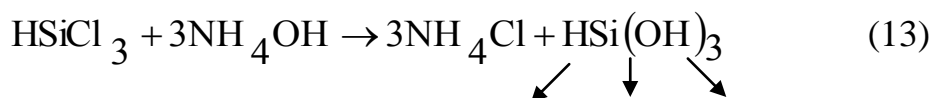
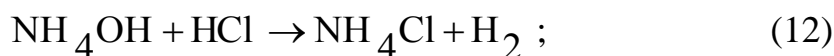
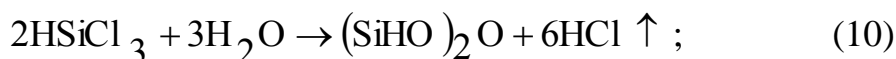
Водород выделяется длительное время в течении всего процесса, что и определяет продолжительность тушения. Поэтому при увеличении интенсивности подачи воды, ускоряется полнота протекания гидролиза и как следствие, уменьшается продолжительность тушения.

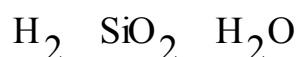
Гидролиз трихлорсилана аммиачной водой можно описать следующими уравнениями химических реакций:



Как показали эксперименты, гидролиз протекает интенсивно (в отличии от гидролиза чистой водой), что в начальный момент приводит к резкому повышению давлений. В дальнейшем давление стабилизируется и выделение водорода уже к пятой минуте полностью прекращается. При этом объем выделившегося водорода соответствует расчетному значению. Этим и объясняется высокая эффективность аммиачной воды при тушении трихлорсилана.

В общем виде взаимодействие трихлорсилана с опытным огнетушащим составом можно представить в виде следующих уравнений:





Как видно процесс взаимодействия является многостадийным. Поэтому любая из приведенных реакций на определенной стадии может оказаться лимитирующим звеном.

Образующееся при этом большое количество продуктов взаимодействия, является дополнительным фактором, определяющим более высокую эффективность NH_4OH по сравнению с водой.

Результаты экспериментов по тушению трихлорсилана аммиачной водой со смачивателем позволили получить оптимальное значение интенсивности подачи $I=0,2 \text{ лм}^{-2}\text{с}^{-1}$.

Помимо состава (NH_4OH – ПО-1Д), для тушения трихлорсилана может быть рекомендован тетрахлорид кремния SiCl_4 . Однако, применение его в распыленном виде не целесообразно, так как дополнительно образуется значительное количество HCl .

Эксперименты показали, что подача тетрахлорида кремния под слой горящего трихлорсилана более эффективна. При этом тушение протекает без отрицательных эффектов и достигается при трехкратном разбавлении трихлорсилана.

В соответствии с вышеизложенным можно сделать следующие выводы:

- в качестве универсального средства тушения веществ производства и переработки трихлорсилана рекомендуется применение 25% водного раствора аммиака со смачивателем ПО-1Д (2-3%);

- уменьшение концентрации аммиака в воде (менее 25 %), а также увеличение концентрации смачивателя более (2-3%) сопровождается снижением огнетушащей эффективности состава;

- оптимальное значение интенсивности подачи аммиачной воды со смачивателем ПО-1Д составляет $0,22 \text{ л}\cdot\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$;

- для тушения трихлорсилана также рекомендуется применение тетрахлорида кремния, который можно подавать как на поверхность, так и под слой горючей жидкости. Причем тушение достигается при трехкратном разбавлении трихлорсилана. В распыленной воде применение тетрахлорида кремния не рекомендуется;

- тушение с помощью огнетушителя более эффективно по сравнению со стационарно установленными распылителями.

ЛИТЕРАТУРА

1 Рекомендации по противопожарной защите объектов с наличием исследованных ВНИИПО кремнийорганических

соединений. – М.: ВНИИПО, 1986. – 46 с.

2 Рекомендации по средствам тушения некоторых кремнийорганических соединений. – М.: ВНИИПО, 1991. – 38 с.