

FIRE-AND-EXPLOSION HAZARD OF CHLOROSILANES HYDRIDES AND MEANS OF THEIR FIRE EXTINGUISHING

Gabrielyan S.G., Gabrielyan G.S., Chibisov A. L., Soina E.A., Endovin U.P. ⁽¹⁾

FEDERAL STATE ESTABLISHMENT

ALL-RUSSIAN RESEARCH INSTITUTE FOR FIRE PROTECTION

(FGU VNIPO EMERCOM OF RUSSIA),

Pos. VNIPO, Build. 12, Balashikha District, Moscow Region, 143903, Russia

⁽¹⁾ STATE RESEARCH CENTER (SRC) "CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF HETERO-ORGANIC COMPOUNDS" Moscow, Shosse Entuziastov, 38

Introduction

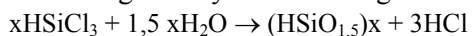
The most wide spread chlorosilanes hydrides (CSH) which are used in the production of organic-silicon polymers are the following : trichlorosilane(TCS), methyl-dichlorosilane (MDCS), dimethyl-dichlorosilane (DMDCS). All these substances are classified as highly flammable liquids (HFL), i.e. they are characterized by elevated fire-and-explosion hazard due to forming of explosion hazardous mixtures with air [1], they hydrolyze very actively under certain conditions including the contact with air.

A problem was posed to determine the rate and volume of hydrogen evolution during the hydrolysis of CSH, since at essential emergency spillages (hundreds of liters) a formation of hydrogen-air mixture in the room is possible

with the lower ignition limit of 4% vol. Besides it has been found that water and water-foam solutions are the most acceptable (see below) fire-extinguishing agents for CSH from the point of view of their efficiency, reliability and cost effectiveness.

Results and discussion

The reaction of hydrolysis of (TCS) according to the data from [2] proceeds with the formation of polysiloxanes containing hydrogen at Si atom and containing HCl by the following scheme:



Monograph [3] contains data testifying that at the excess of water a silicic acid and hydrogen are generated. A series of tests has been held to check and to make the available information relating to gas and smoke production at hydrolysis of CSH (TCS, MDCS) more precise using a specially designed test apparatus. The quantity of the inserted water exceeded that of the sample (TCS or MDCS) approximately in 4 times. TCS of 96% purity, MDCS of 99% purity and 4% solution of protein-based wetting agent (besides water) have been used in the tests.

As the hydrolysis temperature grows the rate of hydrogen evolution increases. The composition and concentration of gases have been determined

by the help of chromatograph. The repeatability of the results of relative measurements of chromatograph did not exceed $\pm 1\%$ in isothermal regime.

Data of chromatographic analysis of the gas volume has been compared to the calculation results by the equation $PV = nRT$ with actual test conditions correction (temperature, atmospheric pressure). The discrepancy between the results of analysis and that of calculation was $\pm 0,1 \dots 0,2\%$. The tests were carried out in the temperature regime of $23 \dots 25^\circ \text{C}$.

During the test the pressure in the system was determined and in parallel analysis of gas samples was made which was evolved during the hydrolysis.

A dependency of pressure (mm Hg) on time (min) at hydrolysis of TCS in "purely" water solution and water solution of the wetting agent.

The study of the obtained results shows that at the beginning of hydrolysis an abrupt decrease of pressure in the system occurs, it is stipulated by the formation of gel skin and by absorption of gases by water. Taking into account the full dissolution of HCl in water one can assume that in the early period of hydrolysis (2-5 min) an almost full absorption of HCL takes place causing a drastic pressure decrease in the system. There is no evolution of hydrogen at the indicated moment as the analysis data shows.

After short-term formation of gel skin a pressure leveling in the system is observed, then it increases due to hydrogen evolution. The results of chromatographic analysis and those of calculation of hydrogen quantity (ml) coincide.

Hydrolysis of TCS by the wetting agent solution has a similar nature. The difference is that hydrogen generates after the pressure decrease in the system throughout the test (~1 hour).

The tests show that FPC and halons as fire-extinguishing means for TCS are non effective, it is confirmed by the pressure rise in the system at elevated test temperatures (from 25 to 85°C).

A dependence of hydrogen evolution rate (ml/min) during the hydrolysis of TCS by water

and by the wetting agent solution has also been determined.

The test results testify that the total hydrogen volume (ml) depending on the temperature for the first 30 min of hydrolysis is 3-7% of the TCS quantity subjected to hydrolysis.

In order to study the scale factor the tests have been conducted in the reaction vessel the volume of which exceeded that of the original one by almost the order of magnitude. The rest of the conditions remained unchanged.

The general pattern of hydrolysis in this case is similar to the one described in tests with small reaction vessel i.e. the rate and the total volume of hydrogen are close to the results obtained in the first case. It gives grounds to make a conclusion that the scale change will not have a substantial influence upon the volume and rate of hydrogen evolution at TCS hydrolysis.

Besides TCS hydrolysis there has also been studied MDCS hydrolysis. The reason of performing such tests is explained by the difference between the MDCS hydrolysis (as well as trimethylchlorosilane, dimethyl-dichlorosilane hydrolysis) and hydrolysis of TCS and other monomeric organic-silicon compounds in the lack of the firm skin.

During MDCS hydrolysis by the wetting agent solution at elevated temperature (89° C) the quantity of hydrogen evolved for the first 30 min is 1,3 times less than at TCS hydrolysis under similar conditions.

On the basis of data obtained it is possible to predict that in actual situation of spillage of 1 t of TCS and hydrolysis of this quantity the maximal hydrogen volume can be ~ 5m³ during 30 min (temperature is 25° C) and explosion hazardous medium is formed in the room of up to 155 m³ in volume.

The following agents have been tested to extinguish CSH fires: sprayed water, water solutions of foamers of general purpose (protein-based), fire-extinguishing powder chemicals (FPC) and halons (gas compounds).

In case of FPC use facts of its repeated spontaneous ignition were registered after

extinguishment, and in case of halons use an additional large quantity of halon was required in comparison with the normative one (e.g. to extinguish fires of hydrocarbons) to provide a positive result.

Sprayed water with the discharge rate of 0,5-0,6 kg/m²s can be recommended for extinguishing of TCS fires though the combustion process is complicated by intensive flaming up and flaps at the early stage what is connected with the evolution of combustible gases including hydrogen.

In spite of these features only sprayed water provides a reliable positive result of TCS extinguishing.

Conclusions

The research into the TCS hydrolysis has allowed to state that :

- there is an evolution of hydrogen;
- the rate and volume of hydrogen evolution depend on the formation of firm skin of reaction products and hydrolysis temperature; the highest rate of hydrogen evolution has been observed during the first 30 min of hydrolysis;
- as the temperature increases the hydrogen evolution rises (from 25 to 80° C in 3-4 times);
- if wetting agent solution is used instead of water the hydrogen production increases in 1,5-3 times;
- during MDCS hydrolysis the rate and volume of hydrogen evolution is lower by ~30% than during TCS hydrolysis;
- it is determined that sprayed water discharged at the rate of at least 0,5 kg/m²s is the most efficient means for extinguishing CSH fires.

References

1. Fire-and-explosion hazard of substances and materials and means of their extinguishing. Manual. Volumes 1,2-M.: Chemistry, 1990.
2. K.A. Andrianov. Organic-silicon compounds. M.: GHI, 1995.
3. I.I. Lapidus, L.A. Niselson. Tetrachlorosilane and trichlorosilane. M.: GHI, 1970.

ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ГИДРИДХЛОРСИЛАНОВ И СРЕДСТВА ИХ ТУШЕНИЯ

Габриэлян С.Г., Габриэлян Г. С., Чибисов А.Л., Соина Е.А., Ендовин Ю.П.⁽¹⁾

Федеральное государственное учреждение “Всероссийский ордена “Знак Почета” научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России (ФГУ ВНИИПО МЧС России),

г. Балашиха Московской обл., пос. ВНИИПО, 12, 143903, Россия

⁽¹⁾ Государственный научный центр (ГНЦ) “Химия и технология элементоорганических соединений” Москва, Шоссе Энтузиастов, 38

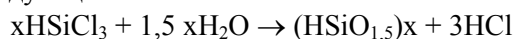
ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенными гидридхлорсиланами (ГХС), обращающимися в производстве кремнийорганических полимеров, являются трихлорсилан (ТХС), метилдихлорсилан (МДХС), диметилдихлорсилан (ДМДХС). Все эти вещества классифицируются как легко воспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ), т.е. обладают повышенной пожаровзрывоопасностью, образуя взрывоопасные смеси с воздухом [1], энергично гидролизуются, в т.ч. при контакте с влагой воздуха.

Ставилась задача - определить скорость и объем выделения водорода при гидролизе ГХС, поскольку при значительных по масштабам аварийных проливах (сотни литров) в помещениях возможно образование газовой смеси водорода с воздухом, имеющей нижний предел воспламенения - 4 % об. Кроме того, как оказалось, вода и водопенные растворы являются наиболее приемлемыми (см. ниже) средствами пожаротушения ГХС с точки зрения эффективности, надежности и экономичности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция гидролиза ТХС по данным [2] протекает с образованием полисилоксанов, содержащих водород у атома Si и HCl по следующей схеме:



В монографии [3] приводятся сведения о том, что при избытке воды образуются также кремниевая кислота и водород.

С целью проверки и уточнения имеющихся данных по газодымовыделению при гидролизе ГХС (ТХС и МДХС) на специально сконструированной установке проведена серия опытов. Количество вводимой воды превышало количество навески (ТХС или МДХС) примерно в 4 раза. В опытах использовался ТХС

чистотой 96%, МДХС - 99%, а также (кроме воды) 4%-ый раствор смачивателя белкового происхождения.

При увеличении температуры гидролиза интенсивность выделения водорода возрастает, определение состава и концентрации газов производилось с помощью хроматографа. Сходимость результатов относительных измерений хроматографа не превышала $\pm 1\%$ в изотермическом режиме.

Данные хроматографического анализа по объему газовой выделению сопоставлялись параллельно с расчетом по уравнению $PV = nRT$ с поправкой на реальные условия эксперимента (температура, барометрическое давление). Расхождение результатов анализа и расчета составляло $\pm 0,1 \dots 0,2\%$. Испытания проводились в диапазоне температур 23...25 °С.

В процессе испытаний определялось давление в системе и проводился параллельный анализ проб газа, выделяющегося в процессе гидролиза.

Определялась зависимость давления (мм рт.ст.) от времени (мин) при гидролизе ТХС в “чисто” водном растворе и водном растворе смачивателя.

Из рассмотрения полученных опытных результатов следует, что в начале гидролиза происходит резкое падение давления в системе, обусловленное образованием корки геля и поглощением газов водой. Учитывая практически полную растворимость HCl в воде, можно предположить, что в начальный период гидролиза (2-5 мин) происходит почти полное поглощение HCl, обуславливающее резкое понижение давления в системе. Выделение водорода, как показывает данные анализа, в указанный момент практически не происходит.

После непродолжительного времени формирования корки геля наблюдается стабилизация давления в системе, а затем - его повышение в связи с выделением водорода. При этом количество выделяющегося водорода (мл) по данным хроматографического анализа и по расчету совпадают.

* Факс: (095)5298252

Аналогичный характер имеют зависимости, полученные для случая гидролиза ТХС раствором смачивателя. Отличием является то, что выделение водорода после понижения давления в системе происходит в течение всего времени опыта (~ 1 час).

В результате испытаний установлено, что ОПС и хладоны как средства тушения ТХС неэффективны о чем свидетельствует повышение давления в системе при повышенных температурах опыта (от 25 до 85 °С).

Определялась также зависимость скорости выделения водорода (мл/мин) в процессе гидролиза ТХС водой и раствором смачивателя.

Из результатов опытов следует, что общий объем выделившегося водорода (мл) и скорости выделения (мл/мин) в зависимости от температуры за первые 30 мин гидролиза составляет 3-7% от количества подвергнутого гидролизу ТХС.

С целью изучения масштабного фактора проведены опыты с использованием реакционного сосуда объемом почти на порядок превосходящим первоначальный. Остальные условия испытаний были аналогичны.

Общая картина гидролиза в данном случае аналогична описанной в опытах с малым реакционным сосудом, т.е. скорость и общий объем выделения водорода близки к результатам, полученным в первом случае. Это дает основание сделать заключение, что изменение масштаба испытаний не будет оказывать существенного влияния на объем и скорость выделения водорода при гидролизе ТХС.

Кроме гидролиза ТХС проводились опыты по гидролизу МДХС. Целесообразность проведения таких испытаний определялась тем, что характер гидролиза МДХС (а также триметилхлорсилана, диметилдихлорсилана) отличается от гидролиза ТХС и других мономерных кремнийорганических соединений тем, что при этом не образуется плотная корка.

При гидролизе МДХС раствором смачивателя при повышенной температуре (89 °С) количество выделившегося водорода за первые 30 мин в 1,3 раза меньше, чем при гидролизе ТХС в аналогичных условиях.

Исходя из полученных данных, можно прогнозировать, что в практических условиях при проливе 1 тонны ТХС и гидролизе этого количества максимальный выход водорода может составить ~ 5 м³ в течение 30 мин (температура 25 °С), а взрывоопасная среда создается в помещении объемом до 155 м³.

В опытах по тушению ГХС испытывались вода в распыленном виде, водяные растворы пенообразователей общего назначения (протеиновые), огнетушащие порошковые составы (ОПС) и хладоны (газовые составы).

В первом случае (применение ОПС) при тушении наблюдались факты их повторного самовоспламенения после тушения, а во втором (с хладонами) - требовалось использование значительных по сравнению с нормативным (например, для тушения углеводородов) дополнительных расходов хладона для достижения положительного результата.

Распыленная вода с интенсивностью подачи 0,5-0,6 кг/м²с может быть рекомендована для тушения ТХС, хотя сам процесс тушения осложнен в начальный период разгоранием и хлопками, что связано выделением горючих газов, в т.ч. водорода.

Несмотря на эти особенности, только с помощью распыленной воды достигается надежный положительный результат тушения ТХС.

ВЫВОДЫ

При исследовании процесса гидролиза ТХС установлено следующее:

- имеет место выделение водорода;
- интенсивность и объем выделения водорода зависят от образования плотной корки продуктов реакции и температуры гидролиза; наибольшая интенсивность выделения водорода наблюдалась в течение первых 30 мин от начала гидролиза;
- с увеличением температуры увеличивается выделение водорода (от 25 до 80 °С в 3-4 раза);
- при использовании вместо воды раствора смачивателя выход водорода увеличивается в 1,5 - 3 раза;
- при гидролизе МДХС скорость и объем выделения водорода ниже на ~ 30%, чем при гидролизе ТХС;
- определено, что наиболее эффективным средством пожаротушения ГХС является вода, подаваемая в распыленном виде с интенсивностью подачи не менее 0,5 кг/м²с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. Т.Т. 1,2 - М.: Химия, 1990.
2. К. А. Андрианов. Кремнийорганические соединения. М.: ГХИ, 1995.
3. И. И. Лapidус, Л. А. Нисельсон. Тетрахлорсилан и трихлорсилан. М.: ГХИ, 1970.