

11:35

А 47

архив

ШАЯ ШКОЛА МООН РСФСР

**М. В. АЛЕКСЕЕВ, А. Г. ИСПРАВНИКОВА**

**ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА  
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС  
И ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН  
(ПОЛИВИНИЛХЛОРИД, ЛАВСАН)**

Лекция

Москва — 1964

М. В. АЛЕКСЕЕВ, А. Г. ИСПРАВНИКОВА

ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА  
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ  
ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС  
И ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН  
(ПОЛИВИНИЛХЛОРИД, ЛАВСАН)

Лекция

*Одобрена кафедрой пожарной профилактики  
в технологических процессах*

БИБЛИОТЕКА  
ФНП и Б  
Высшей школы  
МООП РСФСР

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
И РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ОТДЕЛ

Москва — 1964

## ВВЕДЕНИЕ

Пластические массы и химические волокна применяются во всех отраслях промышленности и прочно вошли в наш быт.

Решениями XXII съезда КПСС и декабрьского (1963 г.) Пленума ЦК КПСС предусмотрено ускоренное развитие химической промышленности, и особенно промышленности пластических масс и химических волокон. По сравнению с 1960 г. выпуск синтетических смол и пластмасс в 1970 г. должен увеличиться в 16 раз, в 1980 г. в 57—63 раза, а химических волокон соответственно в 6,4 и в 14,7—15,6 раза.

Производства синтетических смол и химических волокон представляют большую пожаро- и взрывоопасность, так как в качестве сырья применяют огнеопасные жидкости, горючие газы и твердые горючие вещества, технологический процесс протекает с использованием высоких температур и давлений, а также пожароопасных инициаторов и катализаторов. Наиболее широкое применение находят сейчас пластмассы на основе поливинилхлоридных смол, а из химических волокон весьма перспективными являются волокна из смолы лавсан. Пожарная опасность технологического процесса производства поливинилхлоридной смолы и волокна лавсан и пожарно-профилактические мероприятия до сих пор не нашли достаточного отражения в имеющейся технической литературе.

Исходя из этого, в работе дается краткое описание технологических процессов производства хлористого винила и его полимеризации; производства смолы лавсан и формирования волокна лавсан; приведены пожароопасные свойства используемого сырья, промежуточных веществ и готовой продукции; рассмотрены пожарная опасность основных стадий технологического процесса производств и противопожарные требования.

Работа написана в соответствии с содержанием учебной программы по курсу «Пожарная профилактика в технологических процессах».

Тема «Пожарная профилактика при производстве винилхлорида и поливинилхлорида» разработана М. В. Алексеевым, а тема «Пожарная профилактика при производстве смолы и волокна лавсан» — А. Г. Исправниковой.

---

## ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Поливинилхлорид  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$  нашел широкое применение в промышленности и в быту. Из полихлорвинила получают тонкие пленки и трубы, он используется для производства искусственной кожи и линолеума. Являясь хорошим диэлектриком, он широко применяется в электрокабельной промышленности как материал для электроизоляции проводов и кабелей, заменяя свинец. Высокая химическая стойкость поливинилхлорида позволяет использовать его для футеровки аппаратов, изготовления аппаратов и отдельных деталей, работающих в агрессивной химической среде. Путем дополнительного хлорирования поливинилхлорида получают перхлорвиниловые смолы, используемые для производства лаков, красок и химических волокон.

Исходным сырьем для получения поливинилхлоридных смол является хлористый винил  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . Хлористый винил способен к полимеризации с образованием твердого вещества — поливинилхлорида и к сополимеризации с другими химическими веществами.

Хлористый винил можно получить дегидрированием или пиролизом дихлорэтана и гидрохлорированием ацетилена.

Способ дегидрирования дихлорэтана не является совершенным. Это периодический способ получения хлорвинила, малопродуктивный и требующий больших капитальных и эксплуатационных затрат.

Получение хлорвинила пиролизом дихлорэтана связано с необходимостью использования высоких температур ( $800-1000^\circ\text{C}$ ), образованием значительного количества побочных продуктов, главным образом соляной кислоты, а получаемый хлорвинил трудно полимеризуется.

Получение хлорвинила методом гидрохлорирования ацетилена является наиболее совершенным. При этом реакция протекает в газовой фазе при сравнительно низких температурах ( $150-200^\circ$ ), процесс производства непрерывный, отличающийся



высокими выходами продукта и большой степенью конверсии ацетилена.

Вместе с тем этот способ производства хлористого винила представляет наибольшую пожаро-взрывоопасность, так как сырьем является ацетилен — один из наиболее опасных газов, а в процессе производства получают и применяются такие огнеопасные вещества, как ацетальдегид, этиленгликоль, минеральное масло и уголь.

Хлористый винил подвергают полимеризации чаще всего в водноэмульсионной среде, получая при этом твердую смолу — поливинилхлорид, которая идет на изготовление изделий и пленок. Процесс полимеризации также представляет значительную пожарную опасность, так как связан с использованием сжиженного газа (хлористый винил) и инициаторов, которые являются нестойкими химическими веществами.

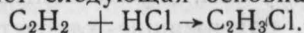
В данной работе приводятся краткие сведения о технологии и рассмотрены вопросы пожарной опасности и противопожарные требования при производстве и полимеризации хлористого винила.

## 1. ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВИНИЛХЛОРИДА

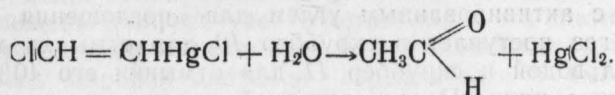
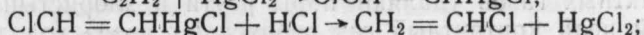
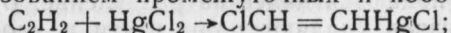
### 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Получение гидрохлорированием ацетилена хлористого винила осуществляется путем пропускания смеси ацетилена и хлористого водорода над катализатором — сулемой, нанесенной на активированный уголь. Процесс контактирования осуществляется при температуре 150—220° и атмосферном давлении.

При этом протекает следующая основная реакция:



Параллельно с основной реакцией происходит ряд побочных реакций с образованием промежуточных и побочных продуктов:



Для уменьшения выхода ацетальдегида ( $\text{CH}_3\text{COH}$ ) поступающие на контактирование ацетилен и хлористый водород подвергаются очистке от влаги.

Технологическая схема процесса показана на рис. 1. Ацетилен ротационным компрессором 1 через водоотделитель 2 подается в холодильник 3, охлаждаемый рассолом с температурой не выше 0°. Сконденсировавшаяся влага отбирается снизу холодильника, а ацетилен поступает в осушитель 4, заполненный ку-

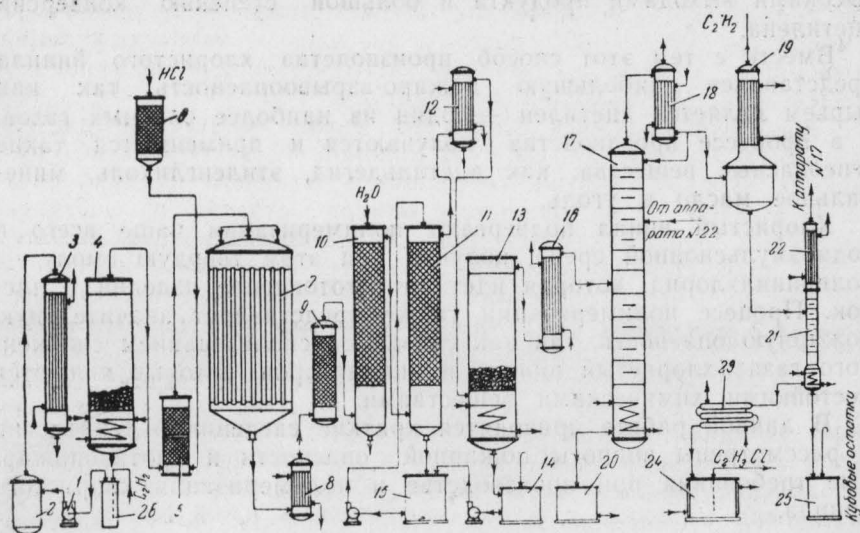


Рис. 1. Технологическая схема производства хлористого винила

сками твердого едкого кали. Образующаяся 45%-ная водная щелочь с примесью поташа спускается снизу сборника. Чтобы предотвратить кристаллизацию, нижняя часть осушителя подогревается. Осушенный ацетилен поступает в смеситель газов 5. В этот же аппарат подается пропущенный через ловушку 6 хлористый водород. Смесь газов в соотношении (ацетилен:хлористый водород) 1:1,1 из смесителя поступает в контактный аппарат 7. Контактный аппарат трубчатого типа. Трубки его заполнены активированным углем, пропитанным раствором сулемы.

Реакционные газы, содержащие хлористый винил, хлористый водород, непрореагировавший ацетилен, уксусный альдегид, инертные газы и др., подаются далее на разделение. В первую очередь из контактных газов удаляют пары ртути и хлористый водород. Для этой цели контактный газ пропускают через холодильник 8 и абсорбер 9 с активированным углем для поглощения паров ртути. Далее газ поступает в скруббер 10 для отмывки хлористого водорода водой и скруббер 11 для отмывки его 40%-ным раствором едкого кали. После щелочной промывки контактный газ проходит через конденсатор 12, где охлаждается до 10°. Для окончательной осушки и освобождения от углекислого газа контактный газ пропускают через щелочной осушитель 13. Образующийся 65%-ный раствор щелочи стекает в сборник 14 и насосом через сборник 15 подается в щелочной скруббер 11.

Очищенная от хлористого водорода, углекислого газа и ацетальдегида смесь газов поступает в холодильник-конденсатор 16, охлаждаемый рассолом с температурой  $-35^{\circ}$ , и далее на дистил-

ляцию для отделения от хлористого винила дихлорэтана, остатков ацетальдегида и ацетилен. В дистилляционной колонне 17 температура куба  $+30^{\circ}$ , поэтому ацетилен и хлористый винил отгоняются, выходят из верхней части колонны и поступают в конденсатор 18, имеющий температуру  $-30^{\circ}$ .

Сконденсировавшийся хлористый винил подается в дистилляционную колонну 19. Из куба колонны 17 в сборник 20 спускаются кубовые остатки, состоящие в основном из дихлорэтана. В колонне 19 от хлористого винила отделяется ацетилен. Хлористый винил поступает далее в ректификационную колонну 21 для окончательной очистки. Легколетучие примеси и остаточный ацетилен через дефлегматор 22 (рабочая температура  $-35^{\circ}$ ) отводятся в колонну 17, а хлористый винил из куба ректификационной колонны с температурой  $13-18^{\circ}$  проходит через холодильник 23, охлаждается до  $-30^{\circ}$  и подается в емкости 24 для хранения готового продукта. Из куба колонны 21 периодически спускают некоторое количество кубовых остатков в сборник 25.

Таким образом, производство хлористого винила состоит из следующих основных технологических процессов: осушка ацетилен, гидрохлорирование ацетилен, промывка и осушка реакционных газов, ректификация хлористого винила.

Рассмотрим пожарную опасность и профилактику этих процессов.

## 2. ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ И ПРОФИЛАКТИКА ОСНОВНЫХ СТАДИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

### Осушка ацетилен

Тщательная очистка ацетилен от влаги необходима для того, чтобы уменьшить возможность образования ацетальдегида и избежать образования соляной кислоты, которая разъедает материал аппаратов и трубопроводов.

Основными аппаратами отделения осушки являются осушители колонного типа. Обычно устанавливают три колонны, каждая из которых имеет три вертикальные корзины с твердым едким кали. Пожароопасные свойства ацетилен весьма подробно освещены в литературе. Отметим лишь, что ацетилен ( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ) является одним из наиболее взрыво-пожароопасных газов, имеет очень широкий диапазон взрывчатости в смеси с воздухом (нижний предел взрыва 2,7%, верхний 82% объемных или по весу соответственно 37 и 870 г/м<sup>3</sup>). Температура его самовоспламенения  $335^{\circ}$ . Основная опасность процесса очистки заключается в возможности взрывчатого распада ацетилен, образовании нестойких химических соединений, а также в возможности выхода ацетилен из аппаратов в помещение.

Ацетилен — эндотермическое соединение и поэтому способен к взрывному саморазложению даже при небольших давлениях

в зависимости от величины температуры и условий. Обычно считают, что взрывной распад чистого ацетилена может наступить при давлении 1,5 атм и более и температуре 550°. В действительности эти условия могут сильно изменяться. Так, температуру взрывчатого распада ацетилена могут в значительной мере снизить вещества, являющиеся катализаторами этого процесса. Это видно из табл. 1.

Таблица 1

Присутствующие вещества	Температура распада ацетилена в °С	Присутствующие вещества	Температура распада ацетилена в °С
Оксид алюминия	490	Гидрат окиси железа	280—300
Медные стружки	460	Оксид железа	280
Активированный уголь	400	Оксид меди	240

Величина давления, при котором может возникнуть взрывной распад ацетилена, в сильной степени зависит от диаметра труб, как показано на графике (рис. 2).



Рис. 2. Давление взрывного распада ацетилена в зависимости от диаметра труб



Рис. 3. Предельное давление взрывного и детонационного распада ацетилена в зависимости от диаметра трубопровода

Источниками распада ацетилена могут явиться ацетилениды металлов, пирофорные металлы, неустойчивые химические соединения типа перекисей. Взрывчатый распад ацетилена в неко-

торых условиях может перейти в детонационный распад, при котором давление будет не 10—12 атм, а 500—600 атм. Условия перехода взрывного распада ацетилена в детонационный в зависимости от величины давления и диаметра трубопровода показаны на рис. 3. Влажный ацетилен по сравнению с сухим обладает меньшей способностью к взрыву. Разнообразие условий, при которых может происходить распад ацетилена, объясняется еще и тем, что при высокой температуре могут протекать процессы полимеризации ацетилена, сопровождающиеся выделением значительного количества тепла.

Взрывной распад ацетилена может начаться при нарушении установленного режима работы ацетиленовых генераторов и тогда взрывная волна пойдет в направлении отделения очистки ацетилена и, наоборот, при разложении ацетилена в осушителях взрывная волна пойдет в сторону ацетиленовой станции и отделения реакторов.

Так как в линиях большого диаметра и значительной протяженности создаются благоприятные условия для перехода взрывного распада в детонационный, то они должны быть надежно защищены соответствующими огнепреградителями. На ацетиленовой линии перед входом ее в отделение осушки устанавливают огнепреградители (см. поз. 26, рис. 1) в виде колонны 1 (рис. 4), заполненной металлическими кольцами или гра-

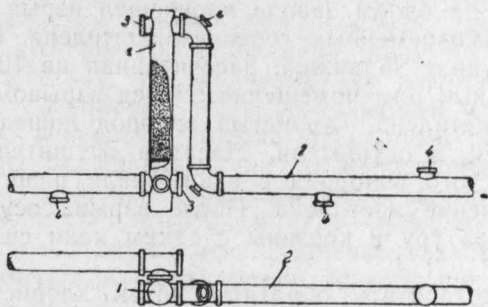


Рис. 4. Ацетиленовый трубопровод с огнепреградителем в виде колонны с гравийной засыпкой или кольцами

вием. Насадка колонны может орошаться водой. Кольца имеют размер 25×25 мм, а зерна гравия диаметр 10—12 мм. В соответствии с исследованиями Гипрокаучука<sup>1</sup> высота рабочей насадки огнепреградителя должна быть при условии орошения ее водой не менее 2 м, без орошения водой—4 м.

Огнепреградитель имеет торцовые мембраны 3 для защиты

<sup>1</sup> Охрана химических предприятий от пожаров и взрывов. НИИТЭХИМ, 1961, стр. 172—189.



его от разрушения при воздействии взрывной волны. Ацетиленовые линии 2 также защищены мембранными клапанами 4.

На ацетиленопроводе при входе в реакторное отделение также устанавливают огнепреградитель в виде колонны с инертным заполнением или трубчатого типа. Трубчатый огнепреградитель (рис. 5) состоит из корпуса 1 и пучка трубочек 2 малого диа-

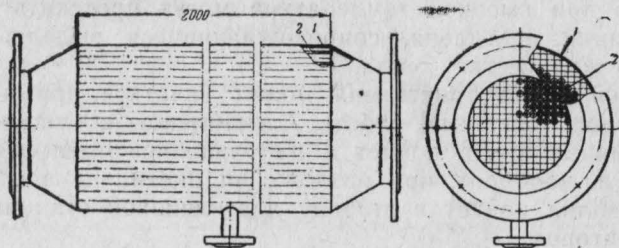


Рис. 5. Огнепреградитель трубчатый на ацетиленовой линии

метра (количество трубок 300, диаметр 10—14 мм) длиной около 2 м. Трубочки скреплены между собой и с кожухом путем сварки. Состояние огнепреградителей необходимо систематически проверять.

При эксплуатации осушителей может произойти сильный нагрев корзин с едким кали при попадании в них хлористого водорода. Так, на одном заводе произошел взрыв осушительной колонны с кратковременным горением ацетилена. Взрывом была разрушена чугунная задвижка, рассчитанная на 10 атм, и выбиты стекла оконных рам помещения. Перед взрывом упало давление в линии ацетилена, хлористый водород пошел из смесителя обратным путем в осушители. Насадка осушителя от теплоты реакции хлористого водорода с едким кали разогрелась и произошло разложение ацетилена. После взрыва осушители имели высокую температуру и корзины с едким кали сильно деформировались.

Чтобы предотвратить обратный поток хлористого водорода при снижении давления в ацетиленопроводе ниже 0,5 ати, на ацетиленовой линии после скрубберов устанавливают обратный клапан. Кроме того, систематически контролируют давление ацетилена в линиях. При снижении давления в линии подача ацетилена должна автоматически отсекаться, а также автоматически останавливаться ацетиленовые компрессоры и прекращаться подача хлористого водорода.

Если ацетилен не будет в достаточной степени очищен, то его примеси могут при взаимодействии с едким кали повышать температуру или давать нестойкие взрывчатые соединения. Так, например, наличие в ацетилене хлора или хлористого водорода может вызвать образование дихлорацетилена, который является нестойким взрывчатым соединением. Поэтому ацетилен тща-

тельно очищают и контролируют качество его очистки. Так, количество хлора в ацетилене не должно превышать 0,001 %. Очищают ацетилен и от других примесей (аммиак, сероводород, фосфористый водород и др.), так как они не только увеличивают пожароопасность, но и являются ядами для катализатора процесса гидрохлорирования.

Осушители защищают мембранными клапанами от возможного разрушения при взрыве ацетилена.

Значительную опасность вызывает утечка ацетилена из осушителей и трубопроводов. Повреждения могут образоваться в результате коррозии щелочью и повышенного давления при разложении ацетилена. Возможен выход ацетилена из осушителей при разгрузке их от корзин с отработанным едким кали. Иногда корзины, выгруженные из реторт, при попадании в них влаги загораются.

Продувку осушителей от ацетилена при остановке их на разгрузку и от воздуха при пуске в работу осуществляют азотом. Осушенный ацетилен подают на смешение с хлористым водородом. Повышение температуры в смесителе может иметь место при наличии хлора в хлористом водороде. Поэтому на газовых линиях устанавливают автоматические клапаны — отсекатели, которые при повышении температуры в смесителе до 50° прекращают подачу ацетилена и хлористого водорода.

Рассмотренный способ осушки ацетилена имеет существенные недостатки — он весьма пожароопасен, требует расхода значительного количества едкого кали, является процессом периодического действия, что затрудняет его автоматизацию. В настоящее время разработан более совершенный и менее пожароопасный способ осушки ацетилена, основанный на конденсации паров воды при охлаждении газа до низких температур в специальных холодильниках. Предварительно ацетилен смешивается с сухим хлористым водородом и его пожаро- и взрывоопасные свойства резко снижаются. Давление газа при этом 0,5—0,6 *ати*, а температура в смесителе 20—25°.

В холодильниках смесь газов охлаждается до —10° рассолом. Образующаяся при конденсации паров соляная кислота собирается в сборники. Холодильники, трубопроводы и сборники выполняются из материала, стойкого к воздействию соляной кислоты. Помещение осушки ацетилена по пожарной опасности относится к категории А, а по правилам устройства электроустановок — к классу В-1а.

### Гидрохлорирование ацетилена

Основным аппаратом процесса гидрохлорирования ацетилена является трубчатый реактор. Смесь ацетилена и хлористого водорода поступает в верхнюю часть, а образующийся контактный газ выходит из нижней части аппарата. Реактор (рис. 6)

представляет собой теплообменник, в кожухе 1 которого размещен пучок трубок 2. Трубки заполнены катализатором 3. Реакция взаимодействия ацетилена и хлористого водорода сопровождается выделением большого количества тепла (44 ккал/моль). Для охлаждения реактора в межтрубное пространство 4 подается циркулирующее через холодильник масло. Из реакторов контактные газы подают на очистку от сулемы и от остатка хлористого водорода, так как с целью более полного использования ацетилена в смеси находится избыток хлористого водорода.

При эксплуатации реакторов могут происходить взрывы внутри их объема, а также образовываться неплотности и выход газов в помещение.

Взрывы реакторов возможны в тех случаях, когда в хлористом водороде имеется свободный хлор, если по каким-либо причинам прекращается подача хлористого водорода, или же когда реакторы не продуваются перед пуском в работу.

Как уже говорилось выше, наличие хлора в хлористом водороде при смешении его с ацетиленом может вызвать химическую реакцию с выделением большого количества тепла и образованием дихлорацетилена, что послужит причиной разложения всей массы ацетилена.

Прекращение или уменьшение подачи хлористого водорода на смешение приведет к тому, что чистый ацетилен будет соприкасаться с разогретым катализатором. При этом могут протекать экзотермические реакции разложения и полимеризации ацетилена, понижаться температура его самовоспламенения и произойти взрыв в реакторе.

Отсутствие продувки реактора от воздуха в периоды пуска создаст возможность образования взрывоопасной концентрации, а также ряд побочных экзотермических реакций окисления.

Во избежание подобных явлений необходимо тщательно очищать хлористый водород и ацетилен от свободного хлора, вести контроль за его содержанием в газах, применяя для этого стационарные газоанализаторы. При повышении содержания хлора выше 0,001% подача газов в реакторы должна автоматически прекращаться.

Дозировка соотношения — ацетилен : хлористый водород (1 : 1,1) — поддерживается автоматически регуляторами соотношения. При прекращении подачи хлористого водорода автоматически прекращается и подача ацетилена.

Перед пуском реакторов их внутренний объем сначала продувают азотом до содержания кислорода не более 3%, после чего продувают хлористым водородом со скоростью 20—30 м<sup>3</sup>/час. Пропустив через реактор около 600 м<sup>3</sup> хлористого водорода, начинают подачу ацетилена в заданном соотношении к хлористому водороду.

Неплотности и повреждения при эксплуатации реакторов возникают главным образом в результате образования повышенного давления и действия коррозии на материал аппаратов.

Реакция взаимодействия ацетилена и хлористого водорода экзотермична<sup>1</sup>, и если избыточное тепло не отводить своевременно из зоны реакции, то будет повышаться температура, ускоряться процессы синтеза и разложения с образованием большого количества газообразных побочных веществ — все это вызовет рост давления. Подобное же явление наблюдается, если в реакторы поступает меньшее количество масла или загрязнена теплообменная поверхность трубок. Во избежание этого после предварительного прогрева аппаратов одновременно с подачей ацетилена начинается их охлаждение. Скорость подачи ацетилена увеличивают постепенно на 5—10 м<sup>3</sup> в сутки. Для контроля за температурным режимом реакторы оборудуют системой термопар, размещенных в разных точках по высоте и сечению катализатора. Температуры записываются потенциометрами, а при повышении сверх установленного предела, т. е. выше 150—220°, автоматически подается тревожный сигнал. Ведется также контроль за температурой подаваемого в реакторы масла, а при остановках производится очистка теплообменной поверхности от отложений.

Масло, в свою очередь, охлаждается в холодильниках с системами автоматического регулирования подачи воды. Строгий контроль за температурой в реакторах помогает избежать образования местных перегревов, вредно скрывающихся на плотности крепления трубок.

Давление в реакторах может возрастать при увеличенной подаче смеси газов, поэтому непрерывно ведут контроль за температурой и количеством поступающих газов, применяя соответствующие расходомеры и термометры. Нормальный расход ацетилена составляет 100—110 м<sup>3</sup>/час.

Давление в реакторах может возрасти при нарушении нормальной работы аппаратов за реакторами в связи с прекращением процессов конденсации и охлаждения контактного газа или отвода из системы абгазов.

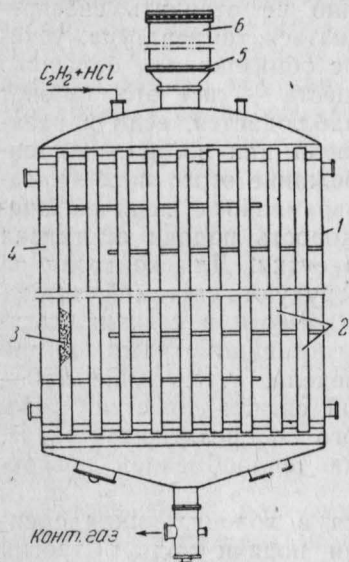
При нормальном режиме работы реактора давление в его трубном пространстве не превышает 0,4—0,6 *ати*. Чтобы это давление во всех случаях не увеличивалось, реакторы защищают предохранительными клапанами в виде мембраны (см. поз. 5, рис. 6) диаметром 350 мм. Мембраны рассчитывают на срабатывание при давлении, на 25% превышающем рабочее давление в реакторе. Не следует применять чугунных мембран, так как при их срабатывании может быть высечена искра и воспламениться ацетилен. От клапанов необходимо устраивать отводные

<sup>1</sup> Предполагают, что ацетилен в определенном соотношении с хлористым водородом может самовозгораться, но это требует дополнительного исследования.



трубы 6 или размещать мембраны так, чтобы при выбросе из аппарата газы отводились в наиболее безопасное место.

При эксплуатации реакторов, особенно в пусковой период работы, возможно образование соляной кислоты. В этот период



температура реакторов еще не достигает заданного рабочего значения и пары соляной кислоты имеют возможность конденсироваться на стенках. Соляная кислота разъедает теплообменную поверхность и стенки аппарата, вызывая неплотности и повреждения. При этом начальная смесь или реакционные газы будут выходить из системы в производственное помещение и образовывать в нем взрывоопасные концентрации.

Реакционные газы представляют собой смесь паров, образовавшихся при реакции хлористого винила (93—95%), не вступившего в реакцию хлористого водорода (5—7%) и ацетилена (0,5%), а также небольшого количества дихлорэтана и ацетальдегида (примерно по 0,3%).

Ацетальдегид ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) — легко воспламеняющаяся жидкость с температурой кипения  $20,8^\circ$  и температурой вспышки  $-4,5^\circ$ , пары которой в смеси с воздухом дают взрывоопасные концентрации от 4 до 5%. Ввиду весьма малого количества ацетальдегида в смеси газов (около 0,3%) он не оказывает заметного влияния на ее пожароопасные свойства.

Дихлорэтан ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) — легко воспламеняющаяся жидкость с температурой кипения  $83,5^\circ$  и температурой вспышки  $9^\circ$ . Пары дихлорэтана в смеси с воздухом образуют взрывоопасные смеси в пределах 6,2—15,9%, температура самовоспламенения паров  $485^\circ$ . Так же как и ацетальдегид, дихлорэтан образуется в малых количествах (около 0,3%) и не оказывает заметного влияния на пожароопасные свойства реакционных газов.

Основной составляющей реакционного газа являются пары хлористого винила. Они бесцветны, имеют слабый запах хлороформа, сгущаются в жидкость при температуре  $-13,8^\circ$ . В смеси с воздухом образуют взрывоопасную смесь от 4 до 22%. Температура самовоспламенения  $545^\circ$ . При горении выделяется 282,6 ккал/моль тепла.

Оценивая пожароопасные свойства реакционных газов (контактного газа), можно принимать их такими же, как и для хлористого винила.

Следует также учитывать, что в составе реакционных газов



находится небольшое количество уносимых из катализаторной массы паров сулемы, которые очень ядовиты.

Внутреннюю часть аппарата от воздействия соляной кислоты защищают футеровкой свинцом или кислотоупорными плитками и мастикой. При остановках реакторов проверяют состояние защитного слоя и состояние стенок. Самое же главное — обеспечение хорошей очистки ацетилена от влаги.

При нормальных рабочих температурах в реакторах соляная кислота почти не образуется, но за аппаратами, когда температурный режим снижается, она может образовываться. Поэтому контроль за наличием соляной кислоты необходимо вести в течение всего процесса.

Так как утечки газов из реакторов визуально трудно заметить, то целесообразно использовать стационарные газоанализаторы СГГ—2 или СВК. Датчики газоанализатора размещают вблизи от аппаратов. При повышении концентрации газов выше установленного предела (обычно выше 20% от величины нижнего предела взрыва) газоанализатор подает звуковой и световой сигналы, может быть использован для автоматического включения аварийной вентиляции, отключения питания аппаратов, усиления их охлаждения и т. д.

Для охлаждения реакторов, как было сказано выше, применяют большое количество компрессорного или трансформаторного масла. Всего в системе охлаждения находится до 100 т масла при температуре 100—110°. Развитая сеть циркуляционных трубопроводов, наличие масляных насосов и холодильников увеличивают и без того большую опасность цеха. Как известно, трансформаторное масло легче воды, имеет температуру вспышки 135° и температуру самовоспламенения 300°. При горении выделяется 10 000 ккал/кг тепла.

Чтобы снизить пожарную опасность процесса гидрохлорирования ацетилена, следует заменить масло какой-либо негорючей жидкостью. Для этой цели может быть использована даже вода, но специально очищенная во избежание отложения солей на трубках реакторов и при условии использования индикаторов, приборов или устройств, позволяющих определять попадание даже незначительного количества воды в трубное пространство реакторов.

В каждом реакторе находится катализатор в виде активированного угля марки АР—3, пропитанного сулемой. Размеры зерен угля 2,5—5 мм. Как известно, активированный уголь является горючим веществом, его температура самовоспламенения равна 340°. Свежий уголь при хранении может самовозгораться. Активированный уголь, подготовленный к загрузке и находящийся в цехе, а также будучи загруженным в аппарат, может воспламениться, особенно, если будет соприкасаться с горячими паровыми или масляными линиями.

Уголь силой взрыва может быть выброшен из аппарата и

создать дополнительные очаги горения в цехе. Выгружаемый из аппаратов уголь следует сразу же удалять из помещения.

По пожарной опасности реакторное отделение относится к категории А, а по правилам устройства электроустановок — к классу В-1а.

Помещение оборудуют приточно-вытяжной вентиляцией и устраивают легкобрасываемое покрытие.

### Промывка и осушка реакционных газов

Аппараты для очистки реакционных газов от хлористого водорода, ацетилена и углекислого газа представляют собой скрубберы мокрой очистки и размещаются обычно на открытых площадках. Внутри этих аппаратов взрывоопасные концентрации могут образоваться только в периоды их остановки или пуска. Возможны случаи утечки газа через неплотности, а также повреждения и аварии с выходом большого количества газа. Основной причиной повреждений является коррозия стенок аппаратов и трубопроводов соляной кислотой, а также водным раствором едкой щелочи при осушке газов.

### Конденсация и ректификация хлористого винила

Процессы конденсации реакционных газов и ректификации хлористого винила характерны наличием большого количества огне- и взрывоопасных газов и жидкостей: реакционные газы, абгазы, хлористый винил, дихлорэтан и этиленгликоль.

При охлаждении реакционных газов получают хлористый винил-сырец, который затем очищают от примесей путем ректификации. Пожароопасные свойства хлорвинила-сырца и ректификата не отличаются друг от друга.

Хлористый винил представляет собой легкоподвижную жидкость с температурой кипения  $-13,8^{\circ}$ . Она легче воды, ее удельный вес  $d = 0,67 \text{ г/см}^3$ . Интенсивно испаряется, причем 1 кг жидкости дает около 300 л пара. Пары хлорвинила тяжелее воздуха ( $\gamma = 2,8 \text{ кг/м}^3$ ).

Давление паров в зависимости от температуры приведено в табл. 2.

Таблица 2

$^{\circ}\text{C}$	$P$ в мм рт. ст.	$^{\circ}\text{C}$	$P$ в атм	$^{\circ}\text{C}$	$P$ в атм	$^{\circ}\text{C}$	$P$ в атм
-56	100	-10	1,16	30	4,75	80	17,2
-40	196	0	1,75	40	6,35	90	21,3
-30	372	10	2,5	50	8,34	100	26,1
-20	581	15	2,86	60	10,76	—	—
-13,8	760	20	3,49	70	13,7	—	—

Температура вспышки хлористого винила очень низкая, около  $-50^{\circ}$ . Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси (нижний предел взрыва 4%, верхний 22%). Температура самовоспламенения паров  $545^{\circ}$ . При сгорании хлористого винила выделяется значительное количество тепла (282,6 ккал/моль).

Аппараты процессов конденсации паров и ректификации хлористого винила (конденсаторы, холодильники, ректификационные колонны) подробно освещены в имеющейся литературе, поэтому здесь достаточно остановиться лишь на особенностях пожарной опасности и профилактики. Конденсационно-отпарная колонна, дистилляционная и ректификационные колонны работают при температурном режиме соответственно  $-12^{\circ}$  и  $-30^{\circ}$ . Холод создается за счет подачи холодильного рассола и жидкого аммиака. Прекращение или уменьшение подачи холодильного рассола в колонны и дефлегматоры приведет к резкому увеличению температуры и соответственно к резкому повышению давления. Повышенное давление может образоваться также при нарушении нормального процесса конденсации паровой фазы в конденсаторе конденсационно-отпарной колонны или в хвостовом конденсаторе дистилляционной колонны. Это может произойти, как и в первом случае, при прекращении подачи охлаждающей среды (аммиак) или сильном загрязнении теплообменной поверхности трубок.

Повышенное давление способствует возможности образования повреждений и выхода наружу паров и сжиженного хлористого винила.

Неплотности и повреждения могут образоваться в аппаратах, работающих под разрежением (ректификационные колонны, холодильники), что вызовет подсос воздуха внутрь аппаратов и возможность образования взрывоопасных концентраций.

В целях устранения отмеченных причин необходимо систематически контролировать состояние аппаратов и трубопроводов, производить проверку и испытания на прочность и герметичность. Чтобы избежать образования повышенных давлений, необходимо строго поддерживать заданный температурный режим в колоннах, автоматически регулировать подачу холодильного рассола и аммиака в колонны и конденсаторы в зависимости от величины давлений или температуры; на линиях подачи теплоносителя и начальной смеси в колонны должны быть установлены регуляторы давления. Колонны следует защищать предохранительными клапанами.

Подогрев куба колонн производят этиленгликолем ( $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ). Это вязкая бесцветная, горючая жидкость, хорошо растворима в воде и немного тяжелее воды (уд. вес 1,11 г/см<sup>3</sup>). Температура вспышки этиленгликоля  $120^{\circ}$ ; температура самовоспламенения  $380^{\circ}$ . Нижний предел взрыва паров этиленгликоля в смеси с воздухом 3,8% (что соответствует температуре жидкости  $112^{\circ}$ ), верхний предел взрыва 6,35% объемн. (что соответ-

ствуется температуре жидкости 124°). Теплота горения 4550 ккал/кг. В условиях данного производства этиленгликоль нагрет значительно ниже температуры вспышки (рабочая температура куба колонн 30°), поэтому при выходе наружу (через неплотности и при повреждениях) его можно поджечь только достаточно мощными источниками воспламенения, но при начавшемся пожаре наличие значительного количества этиленгликоля может сильно усложнить обстановку.

Линия абгазов, идущая от хвостового конденсатора, перед выходом из отделения ректификации должна защищаться огнепреградителем. Абгазы для полного улавливания из них паров хлористого винила направляют на очистку абсорбцией хлорэтаном.

Весьма опасными являются промежуточные емкости (см. поз. 24, рис. 1) и трубопроводы со сжиженным хлористым винилом. Даже при небольших неплотностях или повреждениях сжиженный газ будет выходить наружу, интенсивно испаряться и образовывать взрывчатые смеси с воздухом. Так, при испарении 1 кг излившегося наружу хлористого винила при температуре 20° образуется следующее количество паров:

$$V = 0,082 \frac{T_{\text{раб}}}{M} = 0,082 \frac{273 + 20}{62,5} = 0,384 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Такое количество пара способно образовать смесь с концентрацией нижнего предела взрыва в объеме производственного помещения около 10 м<sup>3</sup>. Поэтому промежуточную емкость следует выносить из помещения цеха, а еще лучше для определения количества получаемого хлористого винила применять измерители расхода и подавать жидкость сразу на склад.

Причинами повреждения емкостей с хлористым винилом могут быть их переполнение, эксплуатация при неисправности или отсутствии предохранительных клапанов, коррозия стенок. Емкости с хлорвинилом должны быть защищены не менее чем двумя предохранительными клапанами. Линии от предохранительных клапанов идут к кожухотрубному конденсатору для улавливания паров хлорвинила. Пройдя конденсатор, газ выбрасывается наружу. Лучше всего промежуточные емкости держать под защитой негорючего газа. Это даст возможность снизить потери хлористого винила при «дыханиях» и позволит давлением инертного газа подавать жидкость в основной склад или на дальнейшую переработку. Емкость оборудуют также измерителем уровня и манометром для контроля за давлением. Целесообразно обеспечить возможность аварийного слива хлористого винила из промежуточной емкости и ректификационных колонн 19 и 21 (см. рис. 1).

Отделение конденсации и ректификации хлористого винила по пожарной опасности относится к категории А, а по правилам устройства электроустановок (ПУЭ) к классу В-1а. От реакторного отделения его следует изолировать глухой стеной. Во вновь



строющихся и проектируемых установках аппараты процессов конденсации реакторного газа и ректификации хлористого винила целесообразно размещать на открытых этажерках.

Для тушения пожаров могут быть использованы вода, химическая пена, негорючие газы, песок и асбестовые одеяла.

## **II. ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Хлористый винил легко полимеризуется под влиянием тепла и инициаторов с образованием поливинилхлорида. Полученный впервые в 1911 г. русским ученым И. И. Остромысленским, сейчас поливинилхлорид является одним из наиболее распространенных термопластичных полимеров. Широкое использование поливинилхлорида объясняется доступностью сырья и простотой синтеза мономера, а также весьма ценными свойствами полимера (высокая химическая стойкость, хороший диэлектрик, легко обрабатывается, дает возможность получить пленку и пластикат).

Поливинилхлорид можно получить путем полимеризации хлористого винила в растворителях (спирте, дихлорэтане, ацетоне и др.) или водно-эмульсионным методом.

Полимеризация в растворителях из-за сложности процесса, большого расхода легковоспламеняющихся жидкостей и повышенной пожарной опасности не нашла широкого применения. Основным методом получения поливинилхлорида является водно-эмульсионный метод.

### **1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС**

Эмульсионная полимеризация хлористого винила осуществляется в полимеризаторах периодического и непрерывного действия. Подаваемая на полимеризацию смесь состоит из хлористого винила и дистиллированной воды в соотношении 1:1, эмульгатора, стабилизатора, регулятора кислотности среды (рН), инициатора и регулятора поверхностного натяжения.

В качестве эмульгаторов применяют небольшое количество (0,1—0,5%) некаля (натриевая соль изобутилсульфонафталиновой кислоты) или мыло. Эмульгаторы увеличивают дисперсность частиц эмульсии и делают ее более устойчивой.

В качестве инициаторов применяют перекись водорода, перекись бензоила, персульфат аммония, порофор ЧХЗ-57 (азодинитрил изомасляной кислоты).

Стабилизаторами обычно служат желатин, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота и др. в количестве 0,5—2%.

В качестве регуляторов рН среды применяют фосфорную кислоту, уксуснокислый натрий и другие соли в количестве до 1%. В подкисленной среде происходит энергичное разложение



перекиси на активные радикалы и быстрее протекает реакция.

Для уменьшения поверхностного натяжения среды вводят амиловый, гексиловый и другие спирты в количестве 0,1—0,5%.

Реакция полимеризации осуществляется в основном аппарате процесса — полимеризаторе.

Весьма существенное влияние на ход течения реакции полимеризации оказывают температура и давление. Чем выше температура, тем быстрее протекает реакция, больше выделяется тепла, выше давление и труднее регулировать качество полимера. Поэтому температура при полимеризации поддерживается путем отвода избыточного тепла в пределах 35—80° в зависимости от марки получаемой смолы; давление при этом будет 5—12 ати.

Технологическая схема непрерывно действующей установки по производству поливинилхлорида эмульсионным способом показана на рис. 7.

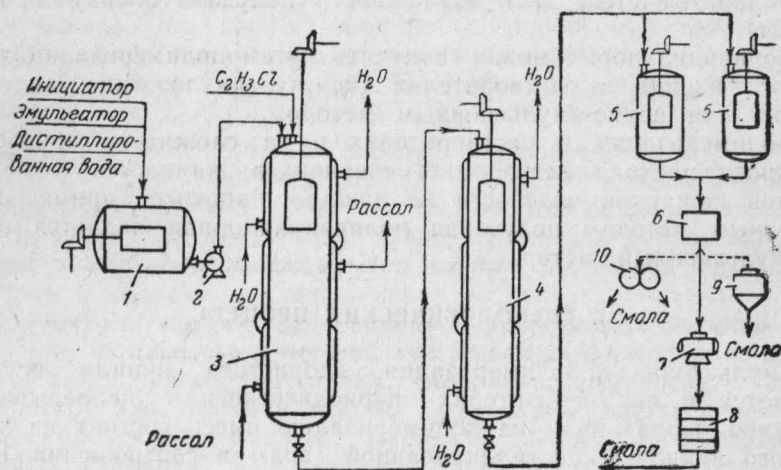


Рис. 7. Технологическая схема производства поливинилхлорида

В смесительный бак 1 подаются дистиллированная вода, а также инициатор и эмульгатор для тщательного перемешивания. Полученная смесь насосом 2 закачивается в полимеризационную колонну 3, имеющую мешалку и рубашку для подачи горячей воды и холодильного рассола. При тщательном перемешивании в эту же колонну подают хлористый винил. Температуру повышают до 40—50° и начинается реакция полимеризации. Из первой колонны смесь поступает в последующие одну или несколько полимеризационных колонн 4, имеющих такое же устройство, но охлаждаемых водой для отвода теплоты реакции. Из последней полимеризационной колонны полученный латекс

поступает в емкости 5 на коагулирование какими-либо электролитами и разложение применяемого в процессе инициатора. После этого смесь разделяется в осадительной бачке 6. Жидкая фаза отводится на очистку, а мокрая смола направляется в центрифуги 7 и сушилки 8. Сухая смола в виде порошка подается в бункеры и на расфасовку в мешки. Поливинилхлоридные латексы имеют также и самостоятельное применение для пропитки и поверхностной отделки тканей, кожи, бумаги и т. п.; в этом случае латекс не коагулируют.

Сушку смолы производят также в распылительной 9 или вальцовой 10 сушилках; в этом случае необходимость центрифугирования отпадает.

## 2. ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ И ПРОФИЛАКТИКА ОСНОВНЫХ СТАДИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

### Эмульсионная полимеризация хлористого винила

Процесс полимеризации характерен наличием значительного количества хлористого винила, использованием весьма пожароопасных инициаторов, горючих веществ в качестве эмульгаторов и стабилизаторов, а также экзотермичностью химической реакции и высокими давлениями в полимеризаторах.

Пожароопасные свойства хлористого винила (сжиженный газ, температура вспышки  $-40^{\circ}$ ) освещены выше. В качестве инициатора чаще всего применяют порофор ЧХЗ-57 или перекись бензоила.

Хранение и использование инициаторов связано с опасностью взрыва и загораний, так как они являются нестойкими соединениями, весьма чувствительными к повышенным температурам, особенно в сухом состоянии.

**Порофор ЧХЗ-57** —  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN} = \text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$  — кристаллический порошок белого или зеленоватого цвета. Его удельный вес равен  $1,03 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $91^{\circ}$ . Склонен к самонагреванию и взрывчатому разложению. При температуре  $60^{\circ}$  начинает возгораться с саморазогреванием, что может привести к воспламенению всей массы. При температуре  $112^{\circ}$  возможно взрывчатое разложение с обильным выделением газа. На некоторых заводах имели место случаи разложения и воспламенения порофора в мешках, находившихся вблизи от батарей центрального отопления. Порофор горит очень энергично, ярким пламенем. Температура вспышки паров порофора ЧХЗ-57 равна  $97^{\circ}$ , а температура самовоспламенения в воздухе  $340^{\circ}$ . Он не представляет собой взрывчатое вещество, но огне- и взрывоопасен при нагревании и даже при действии солнечных лучей. Разложение порофора не имеет брызгантного характера, при нормальной температуре он не чувствителен к трению. При ударе на копке

не наблюдается хлопков или пламенного горения, хотя и выделяются продукты разложения.

Порофор в сухом состоянии при длительном хранении слеживается, а влажный при воздействии воздуха частично разлагается с выделением газов с запахом синильной кислоты. Он нерастворим в воде, поэтому его иногда хранят во влажном состоянии. В неотопливаемых складах влажный порофор замерзает и быстрое отогревание его может привести к воспламенению. Порофор хорошо растворяется в изопропиловом спирте, частично в этиловом спирте, диэтиловом эфире и в ацетоне.

Пары и продукты разложения порофора обладают высокой токсичностью, вызывают повышенную возбудимость и удушье. Это объясняется тем, что в составе порофора имеются группы CN, которые при разложении вещества, соединяясь с водородом, образуют синильную кислоту (HCN). Предельно-допустимая концентрация порофора в воздухе помещений составляет 0,0003 мг/л.

Хранение и транспортировка порофора производятся в деревянных барабанах емкостью 100 л, выложенных изнутри водонепроницаемой бумагой. Расфасовка должна производиться на рабочих местах с местными отсосами, не допуская загрязнения пола и оборудования.

**Перекись бензоила**  $(C_6H_5CO)_2O_2$ . Твердое вещество белого или кремового цвета с температурой плавления 103,5°. Нестойкое химическое соединение, склонное к медленному разложению при нагреве до температуры выше 50° и быстрому взрывчатому разложению при температурах, близких к плавлению. От открытого огня взрывается с некоторым периодом индукции (задержки). Перекись бензоила в сухом виде чувствительна к удару и трению. Считают, что в сухом состоянии перекись бензоила относится к инициирующим взрывчатым веществам<sup>1</sup>.

Перекись бензоила выпускается в виде гранул с влажностью не менее 20% (по техническим условиям допускается влажность от 20 до 35%), хранится в стеклянных бутылках с водой, занимающей около 1/3 объема бутылки. Перекись бензоила применяется в качестве инициатора в производстве полихлорвиниловых смол марок ПБ.

В лабораторных условиях подсушку увлажненной перекиси бензоила и сушку при определении влажности допускается производить в количествах не более 10—15 г при температуре не выше 30° под вакуумом.

Разрушение остатков перекиси бензоила, в том числе и малых растворов, после перекристаллизации осуществляется обработкой их смесью 20%-ного водного раствора едкого натра и насыщенного водного раствора сернокислого закисного желе-

<sup>1</sup> Правила и нормы техники безопасности и промсанитарии для проектирования, строительства и эксплуатации производств этилена, синтетического спирта и синтетического каучука. Госхимиздат, 1961.

за. Растворы смешиваются непосредственно перед обработкой. Прекращение выпадения желто-бурого осадка соединений окисного железа при повторном добавлении смеси растворов показывает, что вся перекись разрушена.

Остатки перекиси бензоила, подлежащие уничтожению, должны быть предварительно растворены в хлороформе и уничтожены вышеописанным способом.

Продукты разложения перекиси бензоила не содержат особо ядовитых веществ, кроме некоторого количества окиси углерода.

Другие вещества, используемые при полимеризации хлористого винила в качестве стабилизаторов, эмульгаторов и регуляторов, являются менее опасными, чем инициаторы и хлористый винил. Это горючие жидкости (поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, амиловый и гексиловый спирты и др.) или негорючие вещества (некаль, фосфорная кислота и др.).

Начальная стадия технологического процесса производства поливинилхлорида, т. е. процесс полимеризации хлористого винила, является наиболее пожароопасной.

Мерники и трубопроводы для подачи хлористого винила к полимеризаторам и сами полимеризаторы находятся под давлением свыше 5 *ати*, поэтому наиболее вероятной опасностью является утечка хлористого винила при неплотностях и повреждениях корпуса аппаратов и труб. При наличии повреждений хлористый винил или его пары будут поступать в помещение и сравнительно быстро могут создать взрывоопасную концентрацию в смеси с воздухом. Так, например, при аварии трубопровода диаметром 50 мм, находящегося под давлением 5 *ати*, в цех будет изливаться следующее количество сжиженного хлористого винила:

$$G = \mu f \gamma \sqrt{2gH},$$

где  $\mu$  — коэффициент расхода, равный 0,8;

$f$  — площадь сечения трубы в  $m^2$ ;

$\gamma$  — удельный вес хлорвинила, 969  $кг/м^3$ ;

$H$  — давление в м вод. ст.

Подставляя указанные данные, получим

$$G = 0,8 \frac{3,14 \cdot 0,05^2}{4} 969 \sqrt{2 \cdot 9,81 \cdot 5 \cdot 10} \approx 47 \text{ кг/сек.}$$

Если принять объем помещения 5000  $m^3$  и считать, что вентиляция в момент аварии не будет работать, то время нарастания концентрации до взрывоопасных пределов составит:

$$\tau = \frac{V_{\text{пом}} C_{\text{н.п.в.}}}{G} = \frac{5000 \cdot 103}{47 \cdot 1000} = 11 \text{ сек.,}$$

где  $V_{\text{пом}}$  — объем помещения в  $m^3$ ;

$C_{\text{н.п.в.}}$  — концентрация нижнего предела взрыва, равная 103  $г/м^3$ .



Если учесть, что не весь сжиженный газ быстро испарится, то время нарастания взрывоопасной концентрации может увеличиться, но все же оно не может быть большим. За такой промежуток времени, при отсутствии автоматических средств локализации аварии, практически невозможно принять какие-либо действенные меры по предупреждению взрыва. Поэтому линию подачи хлористого винила необходимо защищать автоматическими прерывателями потока, срабатывающими при резком увеличении скорости движения жидкости в результате уменьшения сопротивления в момент аварии. При аварии линии можно отключить также быстродействующими задвижками с электрическим или электромагнитным приводом, срабатывающим от датчиков газоанализатора СГГ-2. Количество прерывателей потока или скоростных задвижек устанавливают (исходя из протяженности линий, их диаметра, давления, при котором они работают, и особенностей самого производственного помещения) такое, чтобы выходящий при аварии продукт не мог создать взрывоопасной смеси во всем объеме помещения.

Прерыватели потока и скоростные задвижки необходимо блокировать с насосами подачи хлористого винила или с компрессорами инертного газа, чтобы при аварии сразу же остановить их работу.

Для измерения и дозировки количества подаваемого в полимеризаторы хлористого винила следует применять автоматические счетчики-дозаторы или автоматические кольцевые весы. Необходимо также тщательно наблюдать за состоянием фланцевых соединений и арматуры.

Значительную пожарную опасность представляют и сами полимеризаторы, особенно головные по потоку жидкости, работа которых сопровождается выделением большого количества тепла. На 1 кг мономера при полимеризации выделяется 320 ккал тепла. Если это тепло не отводить из зоны реакции, то температура будет резко возрастать, соответственно этому будет резко возрастать и скорость химической реакции и количество выделяемого тепла. Такой процесс может привести к сильному увеличению давления и даже взрыву.

Как было сказано выше, нормальная температура в процессе полимеризации должна быть чаще всего в пределах 40—50°, а давление 5—7 атм. Нарушение установленного регламента вызывает повышенную опасность, приводит к ухудшению качества получаемой смолы и даже к полному браку (спекание массы в виде сплошного куска или образование грубодисперсных частиц в виде гороха).

Повышение температуры и давления в полимеризаторах выше установленных пределов может произойти в результате снижения интенсивности отвода тепла охладительной системой или в результате увеличения количества выделяющегося тепла в зоне химической реакции.



Снижение интенсивности отвода тепла охладительной системой имеет место при уменьшении подачи холодильного рассола или воды, а также при подаче того же количества охлаждающей жидкости, но с более высокой начальной температурой. Такое же явление может быть при сильном загрязнении теплообменной поверхности полимеризаторов отложениями полимера со стороны эмульсии или солей со стороны рассола и воды. При этом увеличивается термическое сопротивление прохождению тепла, и результирующий тепловой поток уменьшается. То же самое произойдет при снижении числа оборотов или остановке мешалки — уменьшится интенсивность движения эмульсии в полимеризаторе, следовательно, уменьшится коэффициент теплопередачи от эмульсии к рассолу и снизится количество отводимого тепла из зоны реакции.

Чтобы избежать указанных явлений, ведут строгий контроль за температурой в полимеризаторе и системе подачи холодильного рассола и воды. Температура в полимеризаторах измеряется в разных точках по высоте, а при подаче рассола и воды — на их вводе и на выходе.

Начальная температура холодильного рассола обычно равна  $-20^{\circ}$ , а воды  $15^{\circ}$ .

Целесообразно иметь системы автоматического регулирования подачи охладительной жидкости в зависимости от их начальной температуры и температуры внутри полимеризатора. Теплообменную поверхность полимеризаторов систематически очищают от отложений полимеров и солей в сроки, предусмотренные технологической инструкцией.

При остановке мешалки следует увеличить подачу охладительного рассола и прекратить поступление сырья в аппарат. Целесообразно применять мешалки скребкового типа.

Количество выделяющегося в зоне реакции тепла может возрасти при увеличенной подаче инициатора или хлористого вина.

Раствор инициатора давлением азота подают в расходный мерник, а из него насосом нагнетают в полимеризатор. При этом следует тщательно регулировать количество подаваемого инициатора, устанавливая на линии автоматические дозаторы. Количество подаваемого хлористого вина также строго регулируют, поддерживая соотношение фаз (вода : мономер) 1 : 1.

Отклонение от заданных температур и давлений при нормальном ходе процесса не должно превышать соответственно  $\pm 2^{\circ}$  и 0,2 атм.

Несмотря на наличие контрольных приборов и регуляторов, все же могут быть случаи нарушения установленного режима работы и, следовательно, повышения давления в полимеризаторах. При повышении давления избыток паров нужно стравливать, для этого полимеризаторы защищают предохранительными клапанами и линиями ручного стравливания.

Отводные трубы от клапанов и задвижек для стравливания выводят за пределы производственного помещения. Чтобы клапаны и задвижки не забивались полимерами, их следует покрывать слоем ингибитора, а также проверять их состояние. Задвижки ручного стравливания необходимо прокручивать не реже одного раза в 3—5 дней.

Неплотности и повреждения полимеризаторов могут быть вызваны также интенсивно протекающими процессами коррозии металла со стороны эмульсии и охлаждающего рассола. При коррозии теплообменной поверхности хлористый винил будет попадать в охлаждающий рассол и создавать опасность в помещении приготовления холода. Во избежание этого внутреннюю поверхность полимеризаторов защищают стеклянными плитками, при каждой остановке аппаратов проверяют состояние защитного слоя, а также в установленные Госгортехнадзором сроки производят проверку и испытание аппаратов на прочность и герметичность.

Отделение полимеризации хлористого винила относится к взрывоопасным категориям А, а по ПУЭ к классу В-1а.

Основным средством тушения горящего хлористого винила являются вода (компактная и распыленная), а также негорючие газы; небольшое количество излившихся эмульгатора, инициатора и регулятора можно тушить огнетушителями, песком и кошками.

### Высадка и сушка смолы

В последующих за полимеризаторами аппаратах полимер находится во влажной среде и пожарной опасности не представляет. Вместе с тем следует иметь в виду, что в емкостях 5 (см. рис. 7) для коагулирования латекса или стабилизации полимера могут выделяться пары хлористого винила, не вступившего в реакцию полимеризации. Оставшийся хлористый винил в этих аппаратах должен быть полностью отогнан с целью его утилизации и обеспечения пожарной безопасности процессов осаждения полимера, центрифугирования и сушки.

Сушка смолы производится в вакуумных, полочных или распылительных сушилках при температуре воздуха от 85 до 120° в зависимости от сорта смолы. Пожарная опасность процесса сушки определяется в основном пожароопасными свойствами получаемых смол. Смолы выпускаются различных марок:

- а) ПФ-1; ПФ-2; ПФ-3 и ПФ-4 и др. (инициатор порофор-57);
- б) ПБ-3; ПБ-4 и др. (инициатор перекись бензоила).

Пожароопасные свойства смол всех марок примерно одинаковые. Это — порошкообразное вещество с удельным весом 1,35—1,45 г/см<sup>3</sup> (насыпной вес 0,4—0,6 г/см<sup>3</sup>); при температуре 120—165° начинает разлагаться. Разложение поливинилхлорида — процесс сложный, радикального характера, сопровождаю-

щийся потемнением полимера. В составе поливинилхлорида находится 35—40% хлора (по весу), поэтому процесс разложения идет с выделением хлористого водорода. Процесс разложения — автокаталитический, т. е. самоускоряющийся, так как отщепленный хлористый водород, в свою очередь, ускоряет разложение смолы в присутствии кислорода.

Разложение смолы сопровождается выделением тепла и самонагреванием массы, что в определенных условиях (при незначительной теплоотдаче в окружающую среду) может привести к ее горению. Часто поливинилхлоридную смолу и изделия из нее ошибочно считают негорючими. Сама смола и полученные на ее основе изделия способны гореть с выделением значительного количества тепла. Вместе с тем наличие в составе смолы большого количества хлора делает ее трудновоспламеняемой. Температура воспламенения полихлорвинила, содержащего небольшое количество пластификатора, по данным ЦНИИПО МООН РСФСР, более 580°, температура самовоспламенения также более 580°<sup>1</sup>.

Источником воспламенения с небольшим запасом тепла (искра, спичка) смолу не воспламенить, но при более мощных тепловых воздействиях, а также в условиях уже начавшегося пожара поливинилхлорид будет гореть с выделением значительного количества хлористого водорода. Известны случаи самонагревания смолы в бункерах с разложением под воздействием источников тепла с температурой 140—180°. Наличие в продуктах разложения и горения смолы хлористого водорода может привести к отравлению людей.

В процессе сушки и расфасовки в производственное помещение может выделяться пыль смолы. Пыль смолы практически не взрывоопасна. По данным ЦНИИПО, образцы пыли сухой смолы, собранные с производственного оборудования, не взрывались до концентрации 500 г/м<sup>3</sup>. Температура вспышки взвешенной пыли 624°, а температура самовоспламенения выше 1100°.

Таким образом, этот участок производства является пожароопасным и относится к категории В, а по ПУЭ к классу П-11. Основным средством тушения смолы и ее пыли является распыленная вода.

При проектировании подобных производств отделение приготовления раствора инициатора в хлористом виниле, как наиболее пожаро- и взрывоопасное, изолируют от отделения полимеризации, а отделение полимеризации (категория А) изолируют от последующих процессов разделения и сушки смолы от маточной жидкости (категория В).

---

<sup>1</sup> С. И. Таубкин и др. Справочник пожароопасности твердых веществ и материалов. Изд. МХХ РСФСР, 1961.

### 3. ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Пластические массы из поливинилхлорида могут быть как не содержащими, так и содержащими пластификаторы.

Пластмассы, не содержащие пластификаторов, носят общее название «винипласты». Эти материалы обладают высокими антикоррозионными и электроизоляционными свойствами. Процесс их получения состоит в термической пластификации смолы на вальцах при температуре 160—170°. Чтобы при таком температурном режиме обработки не было процессов термического разложения смолы, к ней предварительно добавляют при тщательном перемешивании в шаровых мельницах 2—3% стабилизатора (стеарат или силикат свинца или кальция).

Стабилизатор повышает термостойкость смолы. Так получают листы и пленку, а также фасонные изделия (трубы, стержни и т. п.) путем выдавливания (экструзия) через соответствующие насадки. Температура самовоспламенения таких смол более 580°.

Пластмассы, содержащие значительное количество пластификаторов (до 40—50 вес. частей на 100 частей смолы) носят общее название «пластики». Наличие пластификаторов позволяет снизить температурный режим вальцевания до 130—150°. Температура воспламенения таких смол (по данным инженерного факультета ВШ МООП РСФСР) 210—240°, теплота горения 5250 ккал/кг. Из пластика делают ленты, трубки, пленки, электроизоляцию кабелей и проводов и другие изделия. Введением красителей можно получить изделия любой окраски.

Винипласты и изделия из них по своим пожароопасным свойствам мало отличаются от смолы, а пластикаты более горючи, так как в их состав входит значительное количество пластификатора, чаще всего дибутилфталата (горючая жидкость с температурой вспышки паров 154° и температурой самовоспламенения 390°).

При пожарах в помещениях и складах с наличием полихлорвиниловых пластмасс выделяется значительное количество дыма и хлористого водорода. Во избежание отравления работы по тушению пожара следует вести в противогазах и в первую очередь эвакуировать людей из опасных зон.





Сырьем для производства лавсана являются диметиловый эфир терефталевой кислоты (диметилтерефталат — ДМТ) и этиленгликоль (ЭГ). ДМТ получают из нефти или каменного угля, ЭГ — из природного газа (метана) или этилена.

Сочетание ценных свойств и наличие дешевой сырьевой базы (естественный газ, нефть) обуславливают широкое развитие производства волокна лавсан.

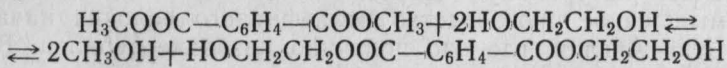
## 1. ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ПРОИЗВОДСТВА

Производство волокна лавсан состоит из трех стадий:

- а) синтез полимера (смолы лавсан);
- б) формование волокна;
- в) отделка волокна.

Синтез полимера сводится к проведению реакции переэтерификации ДМТ этиленгликолем и поликонденсации.

Реакция переэтерификации заключается в замене метильных групп (CH<sub>3</sub>) ДМТ этиленгликолевыми (—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ОН). При этом образуется дигликольтерефталат (ДГТ)



дигликольтерефталат (ДГТ)

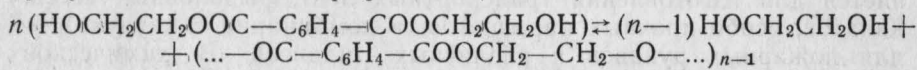
Реакция переэтерификации проводится в растворе (ДМТ растворяется в ЭГ) в присутствии катализатора, при атмосферном давлении и температуре 160—165° под защитой азота.

В качестве катализатора в промышленности применяются ацетаты цинка, марганца или кобальта (в чистом виде и в смеси с трехокисью сурьмы), а также окись свинца (Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в смеси с арсенатом кобальта (CoAs).

Для обеспечения большего выхода ДГТ реакцию проводят при избытке этиленгликоля (весовое соотношение ДМТ и ЭГ составляет 8 : 10). Реакция сопровождается выделением метилового спирта.

Реакция поликонденсации ДГТ осуществляется также в среде азота при 260—280° и глубоком вакууме (остаточное давление 1 мм рт. ст.).

При поликонденсации ДГТ выделяется этиленгликоль и образуется полиэтилентерефталат (лавсан)



полиэтилентерефталат

Выделяющийся при реакции этиленгликоль необходимо быстро удалять из реакционной среды, так как молекулярный вес полимера, определяющий его механические свойства, зависит от давления паров ЭГ над расплавом. Для получения смолы, обладающей требуемыми свойствами, в процессе поликон-

денсации необходимо поддерживать остаточное давление не выше 2 мм рт. ст. Полученный полимер формуют в виде ленты или отливают в виде «чушек» и затем измельчают в крошку.

Основные стадии производства представлены на схеме (рис. 8).

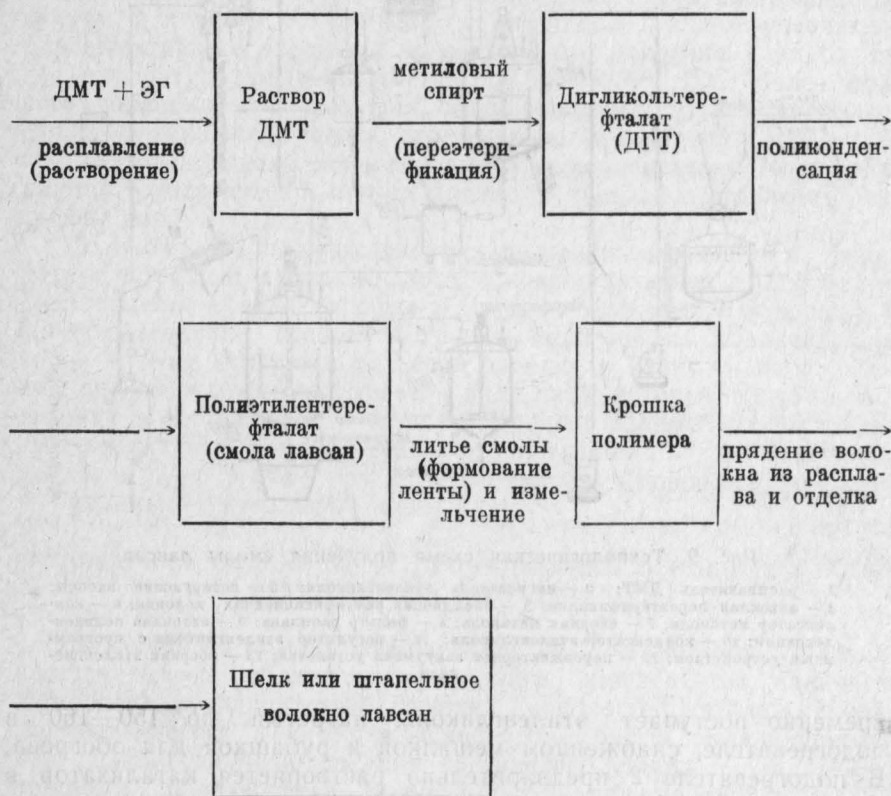


Рис. 8. Основные стадии производства волокна лавсан

Синтез смолы (полиэтилентерефталата) производится в химическом цехе, прядение и отделка волокна — в прядильно-текстильном.

## II. ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СМОЛЫ ЛАВСАН

### 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Основное сырье (ДМТ) поступает со склада по пневмотранспорту в химический цех и загружается в расплавители 1, где он плавится при 160—170° (рис. 9). Расплавители имеют внутри





сборника насосом подается в отделение ректификации, где производится разделение метанола и этиленгликоля.

После отгонки избытка этиленгликоля полученный расплав, нагретый до 250—260°, давлением азота подается из аппарата переэтерификации в автоклав поликонденсации 9. После перехода всего продукта в автоклав поликонденсации в нем создается вакуум в течение 30—90 мин. с помощью многоступенчатого парожекторного насоса 12 до остаточного давления 1 мм рт. ст.

Температура поддерживается до 260—280°. Для более полного удаления этиленгликоля, выделяющегося при поликонденсации, реакционная масса перемешивается якорной мешалкой. Пары этиленгликоля конденсируются в конденсаторе 10 и собираются в сборнике 13, откуда подаются насосом в отделение ректификации.

По окончании поликонденсации полимер выгружают из аппарата с помощью давления азота в ковши литейной машины, где он застывает в виде «чушек» и затем измельчается в крошку в кондукс-мельнице. Можно выгрузить полимер из поликонденсаторов и через отверстие литейной насадки в ванну с водой. Смола при охлаждении застывает в виде лент, которые в рубильных станках превращаются в крошку. Крошка полимера сушится во вращающихся барабанах-сушилках при 140—150° и остаточном давлении 2—5 мм рт. ст. и затем подается пневмотранспортом в прядельно-текстильный цех.

## 2. ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ И ПРОФИЛАКТИКА ОСНОВНЫХ СТАДИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Пожарная опасность химического цеха, в котором осуществляется синтез полиэтилентерефталата, определяется наличием легковоспламеняющихся и горючих жидкостей: этиленгликоля, применяющегося в качестве исходного сырья и выделяющегося при реакции поликонденсации; метилового спирта — побочного продукта производства, получающегося при переэтерификации ДМТ; органического теплоносителя — даутерма.

В цехе может сосредотачиваться также значительное количество твердых горючих материалов: ДМТ, измельченного в крошку и расплавленного полимера.

В табл. 3 приведены пожароопасные свойства основного сырья, вспомогательных и промежуточных продуктов производства.

### Хранение и транспортировка ДМТ

Диметилтерефталат — белый кристаллический порошок — поступает на завод синтетического волокна упакованным в мешки из полиэтилена весом до 125 кг, в многослойные бумажные или резиновые мешки весом 40—60 кг, а также в картонные

Таблица 3

№ п/п	Наименование вещества	Температура выпыш- ки паров в град.	Температура само- воспламенения в град.	Пределы взрываемости в воздухе				Теплота сгорания Q в ккал/кг
				Температурные (для паров) в град.		Концентра- ционные в % по объему		
				нижний	верх- ний	нижний	верх- ний	
1	Метиловый спирт	7	500	7	39	6	34,7	5700
2	Этиленгликоль	120	380	112	124	3,8	6,35	—
3	Даутерм (Динил)	115	695	115	130	1,35	2,5	—
4	ДМТ } кристаллический	104	465	—	—	—	—	—
		618	852	—	—	37,8 г/м³	—	5722
	(аэровзвесь)							

бочки. Такая упаковка применяется для того, чтобы избежать загрязнения или увлажнения продукта.

При 140—141° ДМТ плавится; температура кипения равна 288°. Пыль ДМТ с воздухом образует взрывоопасные смеси (НПВ=37,8 г/м<sup>3</sup>). При трении о воздух и о поверхность трубопроводов системы пневмотранспорта на кристаллах ДМТ может накапливаться статическое электричество, что может привести к взрыву. Поэтому транспортировку порошкообразного ДМТ со склада в цех необходимо осуществлять в токе инертного газа.

Места загрузки ДМТ в бункер пневмотранспорта должны быть тщательно герметизированы и оборудованы местными отсосами. При хранении и загрузке следует наблюдать за целостностью тары и не допускать загрязнения пола складского помещения порошкообразным ДМТ.

В условиях пожара ДМТ плавится, растекаясь по производственному помещению, и в расплаве интенсивно горит, выделяя значительное количество тепла и газообразных продуктов. На одном из заводов по производству химических волокон произошел пожар на складе ДМТ, в результате которого сгорело несколько тонн ДМТ, хранившегося в мешках. К складу, располагавшемуся в заблокированном здании, примыкал транспортный цех. Пожар произошел в транспортном цехе от самовозгорания промасленных концов, попавших в траншею для трубопроводов, проходящую через склад и загрязненную кристаллическим ДМТ. Отсутствие вытяжных шахт в заблокированном здании привело к быстрому задымлению производственного помещения. Высокие температуры вызвали обрушение покрытия и образование трещин в кирпичных стенах и перегородках, расположенных на расстоянии более 60 м.

Хранить ДМТ необходимо на складах, изолированных от производственных помещений и имеющих самостоятельный выход наружу. Площадка для обслуживания, на которой ДМТ из мешков загружается в бункер пневмотранспорта, должна быть изолирована от основного помещения склада. Для предотвращения растекания расплавленного ДМТ в случае пожара в местах складирования мешков с ДМТ необходимо устраивать преграды в виде несгораемых бортиков высотой 15—20 см. Основным средством тушения ДМТ является распыленная вода.

Склады большой площади (1700 м<sup>2</sup> и более) целесообразно оборудовать автоматическими дренажными установками, питаемыми от объединенного хозяйственно-противопожарного водопровода.

По пожарной опасности склад ДМТ относится к категории В; изолированное помещение загрузки ДМТ в бункер пневмотранспорта — к категории Б; электрооборудование в этом помещении взрывозащищенное класса В-1б, электрооборудование основного склада защищенного вида класса П-IIа.

### Расплавление (растворение) ДМТ

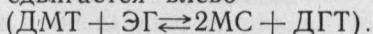
Пожарная опасность процесса плавления, осуществляемого при 160—170°, определяется возможностью образования повышенных давлений в расплавителях и системе трубопроводов при нарушении температурного режима обогрева, а также при перегрузке аппарата ДМТ. Перегрев продукта может привести к вскипанию и выбросу его из аппарата. Для предотвращения повышения температуры сверх допустимой линии подачи пара в рубашку и плавильную решетку аппарата оборудуют автоматическим регулятором давления; температурный режим плавления контролируется с помощью термопар, подключенных к самопишущим потенциометрам. Для поддержания постоянного уровня расплава подача пара в плавильную решетку должна автоматически регулироваться в зависимости от уровня расплава в аппарате. После достижения заданного уровня подача пара в решетку прекращается, чем предотвращается плавление ДМТ.

Загрузка ДМТ в аппарат из бункера осуществляется автоматически в зависимости от уровня расплава. Расплавление ДМТ не является обязательной технологической операцией. Кристаллический ДМТ может предварительно растворяться в этиленгликоле. Этиленгликоль ( $t_{\text{кип}}=197,4^\circ$ ) подается насосами из отделения ректификации в теплообменник для подогрева до 140—150°. Полученный раствор затем подают на переэтерификацию. В этом случае очень важно осуществлять подачу готового раствора в автоклав переэтерификации сразу же после окончания растворения. В противном случае в растворителе начнется реакция переэтерификации, сопровождаемая выделением метилового

спирта, что может привести к выбросу продуктов реакции из аппарата.

Для предотвращения повышения давления при растворении ДМТ растворители необходимо оборудовать обратными конденсаторами для конденсации паров метанола.

Возвращение метанола в аппарат будет предотвращать развитие процесса переэтерификации, так как равновесие реакции при этих условиях сдвигается влево



Расплав или раствор ДМТ дозирующим насосом подается в автоклав переэтерификации.

### Переэтерификация ДМТ

Выше отмечалось, что переэтерификация ДМТ осуществляется под защитой азота, что в значительной степени снижает пожарную опасность процесса. Но нарушение нормального режима работы аппаратов может привести к повышенным давлениям, расстройству герметичности системы и выходу продуктов реакции в производственное помещение. Рассмотрим основные причины образования повышенных давлений в автоклавах переэтерификации и систем трубопроводов, по которым транспортируются расплав (раствор) ДМТ и продукты реакции.

Нарушение дозировки расплавленного ДМТ и этиленгликоля в автоклав переэтерификации вызовет повышение давления и нарушит герметичность в местах соединений крышки аппарата с корпусом и трубопроводами. Для обеспечения установленной дозировки исходного сырья продуктовые трубопроводы оборудуют автоматическими регуляторами подачи.

Опасной является загрузка в автоклав переэтерификации не расплава, а раствора ДМТ в этиленгликоле, так как одновременно с раствором загружается катализатор. Загрузка катализатора при выключенной мешалке может вызвать бурное выделение метилового спирта вследствие высокой концентрации катализатора в отдельных местах, выбросу и образованию пробок в паропроводящих трубопроводах в результате застывания реакционной массы. Это приведет также к засорению насадочной ректификационной колонки твердым продуктом. Следовательно, в этом случае загружать катализатор необходимо при включенной мешалке для перемешивания реакционной смеси и быстрого уравнивания концентрации катализатора.

В процессе переэтерификации выделяющиеся пары метилового спирта через насадочную колонку и конденсатор отводятся в сборник. Температура у входа паров во внутренний холодильник не должна превышать температуры кипения метанола (64,7—65°). Нарушение температурного режима верха колонки (при перегреве продуктов реакции в аппарате, нарушении или прекращении режима конденсации паров метанола) затруд-



нит нормальный отвод паров и приведет к повышению давления в системе.

Температурный режим в верхней части колонки необходимо автоматически регулировать путем изменения подачи холодной воды в холодильник на охлаждение. Примерная схема автоматического регулирования с применением электронного потенциометра показана на рис. 10.

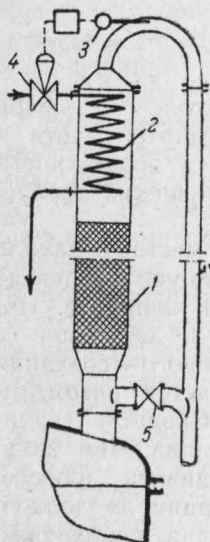


Рис. 10. Схема автоматического регулирования насадочной колонки автоклава перееэтерификации

1 — насадка; 2 — холодильник; 3 — термopapa; 4 — автоматический клапан; 5 — шибер

Повышение давления в автоклаве и связанных с ним трубопроводах возможно при нарушении температурного режима, а также при образовании пробок в линиях.

Повышение температуры сверх установленной вызовет бурное выделение паров метилового спирта и этиленгликоля. Кроме того, при повышенных температурах ДГТ интенсивно возгоняется, вызывая забивание линий, отводящих пары из автоклава. Следует отметить, что возгонка ДМТ имеет место и при нормальном температурном режиме перееэтерификации. Возгоняющийся ДМТ осаждается на насадке колонки и смывается стекающим сверху этиленгликолем и частично конденсирующимся метиловым спиртом, возвращаясь в автоклав. При повышенных температурах и интенсивном парообразовании кристаллики ДМТ будут задерживаться не только на насадке колонки, но также в линиях, отводящих пары, что приведет к образованию пробок. Кроме того, при повышенных температурах может иметь место термический распад этиленгликоля с образованием полигликолей и других нежелательных продуктов.

Температурный режим в автоклавах перееэтерификации регулируется автоматически по теплоносителю, температура контролируется термopарой, подключенной к самопишущему потенциометру.

Образование пробок в системе трубопроводов может произойти при застывании продукта. Расплав ДГТ, нагретый до 200—270°, выгружается из автоклавов перееэтерификации с помощью азота ( $P=0,5-0,7$  атм). Передавливание продукта может привести к нарушению уплотнений, а также к разрыву продуктопровода. Усиленное образование пробок наблюдается в местах поворота линий и установки задвижек. Для предотвращения образования пробок передавливание расплавленного ДГТ нужно осуществлять по системе обогреваемых трубопроводов (труба в трубе), так как расплав при 140° затвердевает. Трубо-

провода следует прокладывать с небольшим уклоном (1/500) по направлению движения продукта.

Кроме того, трубопроводы и автоклавы переэтерификации необходимо периодически (в установленные инструкцией сроки) очищать от отложений твердых продуктов промывкой растворителем с последующей продувкой азотом. Промывке и очистке должны подвергаться также фильтры, через которые расплав ДГТ проходит в поликонденсаторы.

### Поликонденсация ДГТ

Пожарная опасность поликонденсации дигликолевого эфира терефталевой кислоты, осуществляемой под защитой азота и остаточном давлении 1 мм рт. ст., заключается в возможности выброса продуктов реакции из аппарата при нарушении требуемого режима проведения реакции.

Выброс продуктов реакции может иметь место в начале процесса поликонденсации через линию, отводящую конденсат в холодильник, при быстром создании вакуума в аппарате. Поэтому вакуум в аппарате необходимо создавать медленно (в течение 30—90 мин.). Для обеспечения постепенного создания вакуума на линии к вакуум-наосу устанавливается автоматический регулятор с программным устройством. Скорость создания вакуума должна определяться объемом расплава. Чем больше объем расплава, тем медленнее нужно создавать вакуум. Коэффициент заполнения автоклава поликонденсации не должен превышать 50%. Поддержание постоянного уровня необходимо из-за интенсивного вспенивания массы в вакууме или при остановке мешалки в процессе поликонденсации. При испарении этиленгликоля расходуется большое количество тепла, в результате чего температура расплава сильно понизится и расплав затвердеет. Это и вызовет остановку мешалки.

Для создания вакуума следует применять многоступенчатые парозжекторные насосы. Масляные вакуум-насосы применять не рекомендуется, так как в процессе работы попадаемые в них пары этиленгликоля и метилового спирта будут поглощаться маслом.

В течение всего процесса поликонденсации расплав необходимо перемешивать для более интенсивного и полного удаления паров этиленгликоля.

Чтобы избежать выхода из строя мешалки, при затвердевании расплава электропривод должен автоматически останавливаться.

Температурный режим в реакторе можно надежно регулировать по теплоносителю при помощи автоматических регуляторов.

Кроме рассмотренных выше причин, выход горючих веществ в производственные помещения химического цеха может происходить через неплотности в соединениях, в результате механиче-

ских повреждений и коррозии аппаратов и трубопроводов, а также через неплотности сальников валов мешалок и дыхательных линий аппаратов и сборников.

Линии отвода конденсата из аппаратов переэтерификации и поликонденсации, как правило, оборудуются смотровыми стеклами, позволяющими вести визуальное наблюдение за процессом конденсации. При механическом повреждении стекол возможен излив метилового спирта и этиленгликоля. В зависимости от количества излившихся жидкостей возможно образование местных, а в некоторых случаях и общеобъемных взрывоопасных концентраций. Смотровые стекла необходимо предохранять от механических повреждений колпаками или сетками.

Валы мешалок аппаратов в местах прохода их через крышки аппаратов должны иметь тщательное уплотнение. В качестве уплотняющего материала можно рекомендовать асбестовые кольца (18×18 мм) с фторопластом-4 (3 мм). При действии повышенных температур фторопласт размягчается и, имея небольшой коэффициент трения, плотно прилегает к валу мешалки, обеспечивая надежное уплотнение.

Растворители, автоклавы переэтерификации и поликонденсации оборудуются воздушками, выведенными за пределы производственного помещения. На воздушках устанавливаются огнепреградители.

Обогреваемые поверхности аппаратов и трубопроводов должны иметь надежную изоляцию. Во избежание коррозии аппараты и трубопроводы химического цеха рекомендуется выполнять из нержавеющей стали с молибденом. Аппараты переэтерификации и поликонденсации связаны со сборниками метилового спирта и этиленгликоля. Емкости с метиловым спиртом представляют значительную пожарную опасность, так как в условиях нормальной работы концентрация паров метилового спирта в паровоздушном пространстве будет находиться в пределах взрыва ( $НТПВ = 7^\circ$ ,  $ВТПВ = 39^\circ$ ). В сборники метиловый спирт поступает нагретым до  $40^\circ$ . В емкостях с этиленгликолем концентрация паров находится ниже нижнего предела воспламеняемости ( $НТПВ = 112^\circ$ ,  $ВТПВ = 124^\circ$ ). Максимальная температура, с которой этиленгликоль поступает в сборники, не превышает  $50^\circ$ .

Сборники метилового спирта и этиленгликоля должны быть герметичными, иметь переливные трубы ( $d_{пер} > d_{нал}$ ), соединенные с аварийной емкостью, расположенной вне производственного помещения. Дыхательные трубы сборников выводятся за пределы производственного помещения и оборудуются огнепреградителями. Сборники необходимо также оборудовать безопасными измерителями уровня. Не рекомендуется применять уровнемеры в виде стекол (особенно на сборниках метилового спирта, являющегося не только легковоспламеняющейся жидкостью, но и сильным ядом). Допустимые концентрации по санитарным нормам для метилового спирта и этиленгликоля составляют 0,05 мг/л.

Сборники и трубопроводы, по которым транспортируются жидкости, должны надежно заземляться. При остановке на ремонт и профилактический осмотр все аппараты и трубопроводы химического цеха должны продуваться азотом. Продолжительность продувки должна указываться в производственной инструкции.

Количество метилового спирта и этиленгликоля в производственных помещениях необходимо строго ограничивать. При установлении нормы необходимо исходить из минимального количества, обеспечивающего нормальное проведение технологического процесса.

В химическом цехе находится значительное количество горючего теплоносителя — даутерма. В рубашках аппаратов и разветвленной системе трубопроводов может находиться более 10 т горючей жидкости при повышенных температурах (160—290°) и давлении, что в значительной степени повышает пожарную опасность производственных помещений<sup>1</sup>.

Даутерм — горючая жидкость с температурой вспышки 115°, легко проникает через прокладки в местах соединений. Выходу теплоносителя способствуют неплотности в системе трубопроводов, образующиеся в результате повышенных давлений, вызываемых нарушением температурного режима обогрева или наличием пробок в линии (температура застывания даутерма 12°). Внутри обогревательных рубашек аппаратов и в системе трубопроводов могут образоваться горючие смеси даутерма с воздухом, если пуск и останов системы обогрева будет осуществляться без предварительной продувки ее азотом. На практике часто применяют электрообогрев. При этом рубашку аппарата целиком заполняют жидким теплоносителем, который нагревается при помощи местных нагревательных электрических элементов (трубок Баккера). Эта система обеспечивает сравнительно простое регулирование температуры, но увеличивает пожарную опасность, так как наличие открытых электрических контактов может привести к пожару при попадании на них динильной смеси. На одном из заводов произошел пожар в динильной котельной, в результате которого сгорело 300 кг динила. Пожар был вызван попаданием динила, нагретого до 300° (динил был спущен из котла на пол), в клеммную коробку электронагрева котла. Так как пары динила электропроводны, то это привело к «перекрытию клемм» и воспламенению.

При наличии электрических элементов в системе обогрева открытые контакты должны тщательно изолироваться. Уровень динила не должен превышать трубок Баккера более чем на 100 мм.

Трубопроводы для жидкого и парообразного динила должны

<sup>1</sup> Пожарная опасность и профилактика при обогреве даутермом подробно рассматривается в пособии М. В. Алексеева. Процессы нагрева. Изд. ВШ МВД РСФСР, 1959.



выполняться из бесшовных труб. Во избежание утечки паров динила в помещение соединение труб должно выполняться на сварке. Для фланцевых соединений применяют металлические прокладки из мягкой стали и меди; вентили на линиях — бесальниковые, сильфонного типа.

Ремонтные работы допускается проводить только после освобождения трубопроводов и рубашек аппаратов от динила и продувки их азотом.

### Отливка и измельчение смолы

Из аппаратов поликонденсации полученная смола азотом выдавливается в ковши литейной машины, где застывает, а затем измельчается на кондукс-мельницах в крошку. Крошка полимера из мельниц в токе азота подается во вращающиеся барабаны-мешалки для смешивания нескольких партий, чтобы обеспечить получение волокна одинакового качества. В производственном помещении химического цеха, где осуществляются эти операции, как правило, находится значительное количество горючего полимера. Кроме того, измельчение смолы и смешивание крошки сопровождается выделением пыли, что способствует загрязнению производственного помещения. Полученный полимер — полиэфирная смола лавсан — при  $230-240^{\circ}$  размягчается, при  $255-265^{\circ}$  плавится. Разлагается полимер при  $285-290^{\circ}$  с выделением углекислого газа, окиси углерода, ацетальдегида и терефталевой кислоты. При  $440^{\circ}$  полимер интенсивно горит в расплаве с выделением значительного количества тепла ( $5392$  ккал/кг) и газообразных продуктов разложения. При обработке сухой смолы образуется статическое электричество, поэтому кондукс-мельницы, барабаны-мешалки линии пневмотранспорта должны надежно заземляться.

Для предотвращения попадания пыли смолы в помещение места ее выделения необходимо оборудовать местными отсосами. Нельзя засорять пол производственного помещения крошкой полимера. Допустимое количество крошки в производственном помещении должно строго ограничиваться производственной инструкцией. В инструкции необходимо указать места складирования крошки; при этом особое внимание следует обратить на пути эвакуации. Проходы между оборудованием должны обеспечивать связь с эвакуационными выходами. Места складирования крошки полимера следует оборудовать несгораемыми бортиками высотой  $15-20$  см для предотвращения растекания расплавленного полимера в случае пожара. Источниками воспламенения в химическом цехе могут быть разряды статического электричества, неисправность электрооборудования и открытый огонь при проведении ремонтных работ.

Производственные помещения, в которых осуществляется расплавление (растворение) полимера, по степени пожарной опас-

ности относятся к категории Б (пыль ДМТ имеет НПВ=37,8 г/м<sup>3</sup>). Электрооборудование выполняется в соответствии с требованиями к классу помещений В-1б.

Отделения переезтерификации и поликонденсации относятся к наиболее опасной категории А. Электродвигатели и светильники необходимо применять во взрывозащищенном исполнении, соответствующем классу помещений В-1а. Электропроводка выполняется в стальных трубах с резиновой или полихлорвиниловой изоляцией.

Помещения необходимо оборудовать внутренними пожарными кранами и первичными средствами пожаротушения. Для тушения этиленгликоля и метилового спирта целесообразно применять химическую пену. Для целей пожаротушения следует также использовать применяемый в производстве азот. Отделение расплавления (растворения), а также отделение переезтерификации и поликонденсации необходимо оборудовать самостоятельной системой приточно-вытяжной вентиляции. Вентиляторы вытяжной системы должны быть взрывобезопасного исполнения и установлены в изолированных вентиляционных камерах. Электродвигатели к ним применяются взрывозащищенного исполнения или выносятся в отдельные помещения.

Отделение химического цеха, в котором полимер измельчается в крошку, по степени пожарной опасности относится к категории В. Электрооборудование отделения должно соответствовать классу помещений П-IIа.

Светильники и электродвигатели применяются защищенного исполнения, проводка — защищенного типа.

Исходя из наличия значительного количества полимера в виде крошки, а также пожароопасных свойств полимера, рассмотренных выше, отделение химического цеха целесообразно оборудовать автоматической дренажной системой. При тушении водой рекомендуется применять смачивающие средства, так как смола плохо смачивается водой.

Отделение измельчения смолы должно быть изолировано глухими несгораемыми стенами от остальных производственных помещений химического цеха.

При возникновении пожара в одном из производственных помещений химического цеха огонь может распространяться через отверстия в междуэтажных перекрытиях, в местах установки производственного оборудования, а также по системе пневмотранспорта и вентиляции.

При разливе жидкостей на пол через технологические проемы они могут растекаться на нижележащие этажи. Поэтому технологические проемы в междуэтажных перекрытиях должны оборудоваться несгораемыми бортиками высотой 15—20 см от уровня пола.

Воздуховоды системы пневмотранспорта в местах прохода

через несгораемые стены должны иметь автоматически закрывающиеся задвижки.

При проведении огневых работ в химическом цехе должны выполняться требования, установленные типовым положением, разработанным Госгортехнадзором<sup>1</sup>.

### III. ПОЖАРНАЯ ПРОФИЛАКТИКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВОЛОКНА ЛАВСАН

#### 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА

Формование волокна производится в прядильно-текстильном цехе, куда поступает крошка смолы по пневмотранспорту из химического цеха. Формуют волокно аналогично капрону из расплава полимера под защитой азота на тех же машинах. Крошка смолы подается в бункер прядильной машины (рис. 11), где плавится на решетке, обогреваемой динилом (рис. 12), при 260°. Расплав поступает в прядильную головку (см. рис. 11), в которой располагается прядильный насосик и фильера с отверстиями диаметром 0,4—0,6 мм.

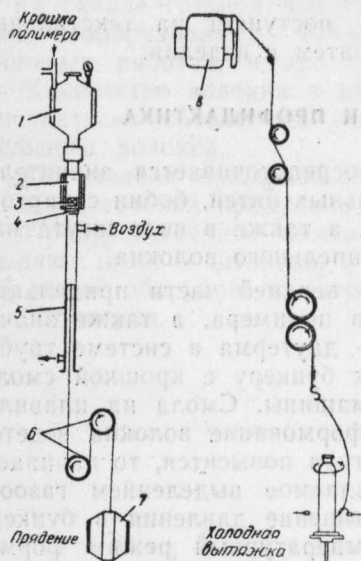


Рис. 11. Схема прядильной машины

1 — бункер для крошки; 2 — прядильная головка; 3 — насос; 4 — фильера; 5 — шахта; 6 — замасливающие валики; 7 — бобина; 8 — бобина с волокном

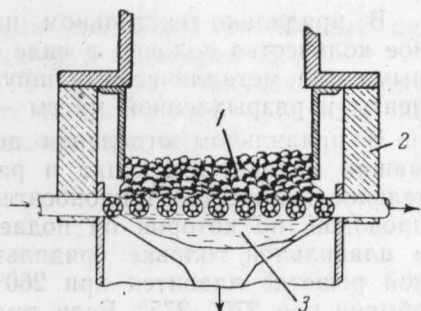


Рис. 12. Схема плавильной решетки

1 — крошка полимера; 2 — теплоизоляция; 3 — расплав полимера

<sup>1</sup> Типовое положение по организации и проведению огневых работ в пожароопасных и взрывоопасных производствах химической и нефтегазоперерабатывающей промышленности. Госгортехнадзор РСФСР, 1964.

По выходе из фильеры струйки расплава попадают в шахту, обдуваемую воздухом, и затвердевают. Выходящее из шахты волокно поступает на специальные замасливающие ролики для нанесения замасливающего препарата, обеспечивающего снятие статического электричества. Нити наматываются на вращающиеся бобины, которые некоторое время выдерживаются при определенной температуре и влажности, затем поступают на производства шелка или штапельного волокна.

При получении шелка волокно подвергается крутке и вытяжке при нагреве до  $100^{\circ}$ , после чего осуществляется окончательная крутка и фиксация крутки при нагреве горячим воздухом. Полученное волокно перематывается на специальные шпули и поступает на склад.

При получении штапельного волокна бобины из отделения прядения поступают на специальный станок, на котором из большого количества отдельных нитей (1—2 тыс.) образуется один жгут или плоская лента. Волокно в жгуте или в виде ленты вытягивается в 4—5 раз при нагреве до  $120$ — $140^{\circ}$  острым паром или горячим воздухом, затем извивается на специальных машинах, режется и упаковывается.

Полученное штапельное волокно поступает на текстильные фабрики для переработки в нить и затем в изделия.

## 2. ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ И ПРОФИЛАКТИКА

В прядильно-текстильном цехе сосредоточивается значительное количество волокна в виде отдельных нитей, бобин с картонными или металлическими шпулями, а также в виде жгута или ленты и разрыхленной массы — штапельного волокна.

В прядильном отделении цеха в верхней части прядильных машин находится крошка и расплав полимера, а также значительное количество теплоносителя — даутерма в системе трубопроводов, по которой он подается к бункеру с крошкой смолы и плавильной головке прядильной машины. Смола на плавильной решетке плавится при  $260^{\circ}$ , а формирование волокна ведется обычно при  $270$ — $275^{\circ}$ . Если температура повысится, то начинается разложение полимера, сопровождаемое выделением газообразных продуктов, что вызовет повышение давления в бункере и плавильной головке. Поэтому температурный режим формирования требует тщательного контроля и регулирования. Контроль за температурным режимом обычно осуществляется с помощью электронных потенциометров путем изменения подачи теплоносителя.

Для предотвращения выделения пыли в производственное помещение места загрузки крошки смолы в бункер прядильной машины необходимо оборудовать местными отсосами.

Пожарная опасность прядильно-текстильного цеха будет



определяться в основном пожароопасными свойствами волокна лавсан.

Результаты испытания химических волокон на возгораемость, проведенные ЦНИИПО, показали, что синтетическое волокно лавсан является менее горючим материалом, чем искусственные волокна (вискозное и ацетатное). Для воспламенения волокна лавсан необходимы высококалорийные источники огня. При кратковременном действии пламени спички оно лишь плавится.

Пожароопасные свойства волокна аналогичны полимеру, из которого оно получено.

Полимер, сформованный в волокнах, будет быстрее воспламеняться, чем отлитый полимер в ковшах литейной машины или измельченный в виде крошки. Вследствие наличия более развитой поверхности соприкосновения с воздухом разрыхленное волокно в виде штапеля, а также волокно в рыхлом жгуте будет быстрее воспламеняться, чем волокно, плотно намотанное на бобины. Поэтому наибольшую пожарную опасность будут представлять производственные помещения прядильно-текстильного цеха, в которых получается и отделяется волокно в виде штапеля.

Источниками воспламенения в прядильно-текстильном цехе и на складе готовой продукции может явиться неисправность электрооборудования, открытый огонь, применяемый при ремонтных работах, и др.

Количество волокна в помещениях цеха должно строго ограничиваться, особенно на участках производства и отделки штапельного волокна.

По степени пожарной опасности прядильно-текстильный цех и склад готовой продукции относятся к категории В.

Производственные помещения, в которых получают и отделывают шелк и штапель, а также склад готовой продукции необходимо оборудовать автоматической дренчерной системой пожаротушения.

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. Общая химическая технология. Под редакцией акад. С. И. Вольфovichа. Том II. Госхимиздат, 1959.
2. П. П. Юкельсон. Технология основного органического синтеза. Госхимиздат, 1958.
3. Е. А. Брацыхин. Технология пластических масс. Госхимиздат, 1963.
4. В. А. Веселов. Оборудование для переработки пластических масс в изделия. Машгиз, 1961.
5. Охрана химических предприятий от пожаров и взрывов. Под общей редакцией И. В. Рябова. НИИТЭХИМ, 1961.
6. Б. В. Петухов. Полиэфирное волокно (терилен, лавсан). Госхимиздат, 1960.
7. Информационный сборник ЦНИИПО «Пожарная профилактика». Изд. МКХ РСФСР, 1961.
8. Противопожарные технические условия проектирования предприятий промышленности химических волокон и производства сероуглерода. Госхимиздат, 1961.
9. С. Л. Сосин. Шерсть и шелк из нефти и газа. Изд. АН СССР, 1962.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
<b>Пожарная профилактика при производстве винилхлорида и поливинилхлорида</b>	<b>4</b>
I. Пожарная профилактика при производстве винилхлорида	5
1. Технологический процесс	5
2. Пожарная опасность и профилактика основных стадий технологического процесса	7
Осушка ацетилена	7
Гидрохлорирование ацетилена	11
Промывка и осушка реакционных газов	16
Конденсация и ректификация хлористого винила	16
II. Пожарная профилактика при производстве поливинилхлорида	19
1. Технологический процесс	19
2. Пожарная опасность и профилактика основных стадий технологического процесса	21
Эмульсионная полимеризация хлористого винила	21
Высадка и сушка смолы	26
3. Пластические массы из поливинилхлорида	28
<b>Пожарная профилактика при производстве смолы и волокна лавсан</b>	<b>29</b>
1. Основные стадии производства	30
II. Пожарная профилактика при производстве смолы лавсан	31
1. Технологический процесс	31
2. Пожарная опасность и профилактика основных стадий технологического процесса	33
Хранение и транспортировка ДМТ	33
Расплавление (растворение) ДМТ	35
Перезтерификация ДМТ	36
Поликонденсация ДГТ	38
Отливка и измельчение смолы	41
III. Пожарная профилактика при производстве волокна лавсан	43
1. Технологическая схема производства	43
2. Пожарная опасность и профилактика	44

МИХАИЛ ВАСИЛЬЕВИЧ АЛЕКСЕЕВ  
АНТОНИНА ГРИГОРЬЕВНА ИСПРАВНИКОВА

**Пожарная профилактика при производстве пластических масс и химических волокон (поливинилхлорид, лавсан)**

Редактор В. П. Перевалюк  
Технический редактор Э. П. Чурова  
Корректор К. И. Патарецкая

Сдано в набор 25 августа 1964 г. Подписано к печати 19 октября 1964 г.  
Л-72456. Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub> Печ. л. 3,0. Уч.-изд. л. 2,84.  
Тираж 1800. Цена 10 коп. Зак. 325.

Типография Высшей школы МООП РСФСР, Москва