

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГОУ ВПО «ВЯТСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

КАФЕДРА ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

В. А. ЛИХАНОВ, О. П. ЛОПАТИН

ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ

Киров 2009

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГОУ ВПО «ВЯТСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

КАФЕДРА ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

В. А. ЛИХАНОВ, О. П. ЛОПАТИН

ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ

**Учебное пособие
для студентов инженерного факультета,
обучающихся по специальности
280103 – Защита в чрезвычайных ситуациях**

Киров 2009

УДК 631.372

Лиханов В.А., Лопатин О.П. Пожарная опасность горючих веществ: Учебное пособие для студентов инженерного факультета, обучающихся по специальности 280103 – Защита в чрезвычайных ситуациях. - Киров: Вятская ГСХА, 2009. – 50 с.

Рецензенты: директор Чебоксарского института (филиала) Московского государственного открытого университета, профессор кафедры тракторов и автомобилей **А.П. Акимов** (Чебоксарский институт (филиал) МГОУ); заведующий кафедрой тракторов и автомобилей ФГОУ ВПО «Нижегородская ГСХА», профессор **Л.А. Жолобов** (ФГОУ ВПО «Нижегородская ГСХА).

Учебно-методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к печати учебно-методической комиссией инженерного факультета Вятской ГСХА (протокол № 2 от 9.10.2009 г.).

Учебное пособие разработано академиком Российской Академии транспорта, доктором технических наук, профессором, заведующим кафедрой двигателей внутреннего сгорания **Лихановым В.А.**, кандидатом технических наук, доцентом кафедры **Лопатиным О.П.** Пособие предназначено для студентов инженерного факультета, обучающихся по специальности 280103 – Защита в чрезвычайных ситуациях.

© ФГОУ ВПО «Вятская государственная сельскохозяйственная академия», 2009
© В.А. Лиханов, О.П. Лопатин, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1 Классификация пожароопасных веществ	6
2 Показатели пожарной опасности веществ	8
3 Пожарная опасность углеводородов	10
3.1 Предельные углеводороды	10
3.2 Непредельные углеводороды	11
3.3 Непредельные углеводороды с двойной связью	12
3.4 Непредельные углеводороды с тройной связью	13
3.5 Ароматические углеводороды	14
3.6 Нефть и нефтепродукты	15
4 Пожарная опасность органических соединений, содержащих кислород и азот	17
4.1 Спирты	17
4.2 Предельные одноатомные спирты	17
4.3 Многоатомные спирты	19
4.4 Простые эфиры	20
4.5 Альдегиды	21
4.6 Кетоны	22
4.7 Карбоновые кислоты	23
4.8 Предельные карбоновые кислоты	23
4.9 Непредельные карбоновые кислоты	23
4.10 Сложные эфиры карбоновых кислот	24
4.11 Нитросоединения	25
4.12 Сложные эфиры азотной кислоты	26
4.13 Аминосоединения	29
5 Пожарная опасность элементоорганических соединений	30
5.1 Кремнийорганические соединения	30
5.2 Металлорганические соединения	32
5.3 Фосфорорганические соединения	35
6 Пожарная опасность полимеров	37
6.1 Синтетические полимеры	37
6.2 Пластические массы	38
6.3 Синтетические волокна	41
6.4 Натуральный каучук	42
6.5 Синтетические каучуки	43

7	Пожарная опасность веществ, применяемых в сельском хозяйстве	44
7.1	Классификация веществ, применяемых в сельском хозяйстве	44
7.2	Пестициды	45
7.3	Удобрения	48

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов инженерного факультета, обучающихся по специальности 280103 – Защита в чрезвычайных ситуациях.

Горючими являются подавляющее большинство органических веществ. Знание основных физико-химических свойств необходимо для оценки пожарной опасности химических объектов и веществ, анализа причин возникновения пожаров, взрывов и загораний, для правильной постановки профилактической работы по охране химических предприятий от пожаров и взрывов, а также для правильного выбора огнетушительных средств.

Физико-химические свойства и показатели пожарной опасности связаны между собой. Так, низкая температура кипения, вещества указывает на низкую температуру вспышки данного вещества, а высокая химическая активность, особенно по отношению к окислителям, - на низкую температуру самовоспламенения.

1 Классификация пожароопасных веществ

Человек научился добывать огонь и применять его для своих нужд много тысячелетий назад. Но огонь не только выполняет полезную работу, но и приносит человеку материальный ущерб. Пожарами, в основе которых лежит химическая реакция горения, могут быть уничтожены жилые и производственные здания, корабли, самолеты, продукты питания, т. е. все, что способно гореть, разрушаться от действия температуры и гибнуть в среде продуктов сгорания.

Пожаром называется неконтролируемое горение вне специального очага, наносящее материальный ущерб. Ранее были указаны условия, необходимые для возникновения горения, а следовательно, для возникновения пожара. В отсутствие контроля при создании этих условий возникает пожар, который может развиваться до больших размеров и нанести значительный материальный ущерб. Следовательно, возможность создания условий возникновения пожара или его быстрого развития представляет собой пожарную опасность.

Пожарной опасностью называется возможность возникновения или развития пожара, заключенная в каком-либо веществе, состоянии или процессе. Из этого определения можно сделать вывод, что пожарную опасность представляют вещества и материалы, если они в силу своих свойств благоприятствуют возникновению или развитию пожара. Такие вещества и материалы относятся к пожароопасным.

Пожароопасные вещества по способности к горению подразделяются на горючие, трудногорючие и негорючие.

Горючими называются вещества (материалы, смеси, изделия), способные самостоятельно гореть после удаления источника зажигания. Среди пожароопасных веществ большинство являются горючими. Горючие вещества, в свою очередь, разделяются на легковоспламеняющиеся и трудновоспламеняющиеся.

Легковоспламеняющимся веществом (материалом, смесью) называется горючее вещество (материал, смесь), способное воспла-

меняться от кратковременного воздействия пламени спички, искры, накаливаемого электропровода и тому подобных источников зажигания с низкой энергией. Следует отметить, что воспламенение этих веществ происходит при хранении на открытом воздухе или в помещении без предварительного подогрева. К легковоспламеняющимся веществам относятся все горючие газы (водород, метан, этан, пропан и др.), горючие жидкости (ацетон, бензин, бензол, диэтиловый эфир и др.) и горючие твердые вещества (целлулоид, полистирол, древесная стружка, лист бумаги и др.).

Трудновоспламеняющимся веществом (материалом, смесью) называется горючее вещество (материал, смесь), способное воспламеняться только под воздействием мощного источника зажигания. К таким веществам относятся гетинакс, полихлорвиниловая плитка, фенольноформальдегидный стеклопластик, древесина, подвергнутая поверхностной огнезащитной обработке, и др.

Трудногорючими называют вещества (материалы, смеси, изделия), способные гореть под воздействием источника зажигания, но не способные к самостоятельному горению после удаления его.

По пожарной опасности их можно подразделить на три группы:

- вещества, горение которых происходит только при нагреве до температур, близких к температуре их самовоспламенения (трихлорацетат натрия, дихлоральмочевина и др.);

- вещества, имеющие определенную область зажигания при температурах, до которых возможен их нагрев в производстве, а также имеющие температуру вспышки в закрытом тигле (дихлорметан);

- вещества, выделяющие пары или газы, обладающие определенной областью воспламенения в воздухе (слабые водные растворы спиртов, кетонов, альдегидов, органических кислот, аммиачная вода).

Негорючими называют вещества (материалы, смеси, изделия), не способные к горению в атмосфере воздуха.

Среди негорючих веществ находится много весьма пожароопасных. Они могут быть объединены в следующие группы:

- вещества, выделяющие горючие продукты или тепло при взаимодействии с водой или друг с другом, например, карбид кальция CaC_2 , металлический натрий и негашеная известь с водой, разбавленные кислоты (серная, соляная и др.) с металлами;
- окислители: KMnO_4 , Na_2O_2 , CrO_3 , PbO_2 , HNO_3 , H_2O_2 , сжатый и жидкий кислород и др.;
- вещества, самовозгорающиеся на воздухе: желтый фосфор, триизобутилалюминий, жидкий фосфористый водород и др.

2 Показатели пожарной опасности веществ

Всесоюзный научно-исследовательский институт противопожарной обороны (ВНИИПО) создал систему оценки пожарной опасности обычных горючих веществ и материалов. Она состоит из описания параметров пожарной опасности веществ и материалов, указаний области их применения и методов определения, а также рекомендаций по использованию параметров пожарной опасности в практической работе пожарной охраны, проектных и других организаций. Для оценки пожарной опасности каждого горючего вещества определяется комплекс показателей, вид и число которых зависят от его агрегатного состояния. Для оценки пожарной опасности газов определяют следующие показатели:

- температура самовоспламенения;
- область воспламенения в воздухе;
- максимальное давление взрыва;
- категория взрывоопасной смеси;
- минимальная энергия зажигания;
- минимальное взрывоопасное содержание кислорода;
- нормальная скорость горения;
- критический (гасящий) диаметр;
- характер взаимодействия горящего вещества с водопенными средствами тушения.

Для оценки пожарной опасности жидкостей определяют показатели:

- температура самовоспламенения;

- группа горючести;
- температура вспышки;
- температура воспламенения;
- температурные пределы воспламенения паров в воздухе;
- скорость выгорания;
- характер взаимодействия горящего вещества с огнетушащими средствами тушения.

При оценке пожарной опасности легковоспламеняющихся жидкостей дополнительно определяются параметры, требуемые при оценке газов.

Для оценки пожарной опасности всех твердых веществ и материалов определяют показатели:

- температура самовоспламенения;
- группа горючести;
- температура воспламенения;
- характер взаимодействия горящего вещества с огнетушащими средствами.

Для твердых веществ с температурой плавления ниже 300°C дополнительно определяют:

- температуру вспышки;
- температурные пределы воспламенения паров в воздухе.

При оценке пористых, волокнистых и сыпучих материалов рекомендуется дополнительно определять:

- температуру самонагревания;
- температуру тления при самовозгорании;
- температурные условия теплового самовозгорания. При оценке порошкообразных или образующих пыль веществ дополнительно определяют:
- нижний предел воспламенения аэрозвеси;
- максимальное давление взрыва смеси;
- минимальную энергию зажигания;
- минимальное взрывное содержание кислорода.

3 Пожарная опасность углеводородов

3.1 Предельные углеводороды. Предельными углеводородами называют соединения, молекулы которых состоят из углерода и водорода, причем атомы углерода связаны между собой простой связью, а их свободные связи насыщены атомами водорода.

Предельные углеводороды при обычной температуре не окисляются и не вступают в реакцию с другими веществами. Малая химическая активность их объясняется тем, что атомы углерода полностью «насыщены» атомами водорода и не могут поэтому присоединять атомы других элементов. Молекулы предельных углеводородов способны только к замещению атомов водорода атомами других элементов (Cl, Br, F, I) или группой атомов. Предельные углеводороды являются горючими веществами.

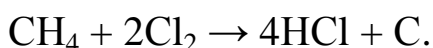
Таблица 1 - Показатели пожарной опасности предельных углеводородов

Углеводороды	Агрегатное состояние при нормальных условиях	Плотность, кг/м ³	Температура кипения, °С	Температура самовоспламенения, °С	Теплота сгорания, кДж/кг	НКПВ, %	ВКПВ, %
Метан СН ₄	Газ	0,415	-161,6	537	49560	5	15
Этан С ₂ Н ₆	Газ	0,546	-88,6	472	47460	2,9	15
Пропан С ₃ Н ₈	Газ	0,582	-42,1	466	46620	2,1	9,5
Бутан С ₄ Н ₁₀	Газ	0,600	-0,5	405	45780	1,9	9,1
Пентан С ₅ Н ₁₂	Жидкость	626	36,1	309	45360	1,4	7,8
Гексан С ₆ Н ₁₄	Жидкость	659	68,7	247	44940	1,2	7,5
Гексадекан С ₁₆ Н ₃₄	Твердый	775	287,0	-	-	-	-

Метан - простейший представитель предельных углеводородов, основной компонент природного газа. Метан - газ без цвета и запаха, малорастворим в воде, легче воздуха (относительная плот-

ность по воздуху равна $16/29 = 0,55$). Он не способен к реакции присоединения, только атомы водорода могут в нем замещаться атомами хлора, брома, иода и фтора.

С хлором метан образует смесь, взрывающуюся при действии на нее солнечного света или другого сильного источника света (пламени горящего магния, пламени ацетилена и т. д.). Это объясняется тем, что молекулы хлора, поглощая энергию световых лучей, способны диссоциировать на атомы. Атомы хлора энергично вступают в реакцию с молекулами метана, происходит взрыв, в результате которого образуется углерод и хлористый водород:



Взрыв смеси метана с хлором может произойти и при ее нагревании до 150°C . Следовательно, недопустимо совместное хранение баллонов с хлором и метаном.

На воздухе метан горит слабосветящимся пламенем с выделением большого количества тепла:



Максимальная температура пламени метана достигает приблизительно 2000°C . Смесь метана с воздухом взрывоопасна. При взрыве метано-воздушных смесей развивается давление до 706 кПа. Поэтому очень важно в производствах, где возможно образование метана, или в рудниках, где может выделяться природный газ, следить за составом воздуха и в аварийных случаях принимать срочные меры.

Для предупреждения взрыва при аварийном выделении метана и для тушения факела в закрытых объемах обычно используют диоксид углерода CO_2 или азот. Минимальная концентрация диоксида углерода как огнетушащего средства равна 26 % (об.), азота 39% (об.).

3.2 Непредельные углеводороды. Наряду с предельными существуют непредельные, или ненасыщенные, углеводороды. Эти

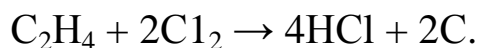
углеводороды отличаются от предельных строением молекул, а следовательно, и свойствами. Атомы углерода в молекулах непредельных углеводородов не полностью «насыщены» атомами водорода. Это приводит к тому, что между атомами углерода появляется двойная или тройная связь, в зависимости от того, сколько атомов водорода не хватает до полного насыщения.

3.3 Непредельные углеводороды с двойной связью. К непредельным углеводородам с одной двойной связью относится этилен и его гомологи (общая формула этих углеводородов C_nH_{2n}). В качестве примера рассмотрим свойства этилена.

Таблица 2 - Показатели пожарной опасности непредельных углеводородов

Углеводороды	Агрегатное состояние при нормальных условиях	Плотность, кг/м ³	Температура кипения, °С	Температура самовоспламенения, °С	Теплота сгорания, кДж/кг	НКПВ, %	ВКПВ, %
Этилен C_2H_4	Газ	1,259	-103,7	540	47250	3	32
Пропилен C_3H_6	Газ	1,875	-47,7	410	45780	2,2	10,3
Бутилен C_4H_8	Газ	2,500	-6,2	384	45360	1,6	9,4

Этилен - бесцветный газ со слабым эфирным запахом, немного легче воздуха ($d = 28/29 = 0,96$), плохо растворим в воде, ядовит. Этилен способен самовозгораться в атмосфере хлора:



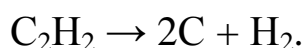
Эта реакция, как правило, протекает со взрывом, особенно если на приготовленную смесь попадает солнечный свет. Следовательно, совместное хранение баллонов с хлором и этиленом недопустимо. Этилен, как и все углеводороды, является горючим веществом. В отличие от метана он горит сильно светящимся пламенем,

это обусловлено повышенным содержанием углерода (86 % против 75 % в метане). Смеси этилена с воздухом при поджигании взрываются с большой силой. Давление при этом достигает 764 кПа.

Для предупреждения взрыва при аварийном истечении этилена и тушения факела пламени в закрытых объемах необходимая минимальная концентрация диоксида углерода как огнетушащего средства составляет 42 % (об.), а азота 52% (об.).

3.4 Непредельные углеводороды с тройной связью. К непредельным углеводородам с тройной связью относятся ацетилен и его гомологи.

Ацетилен - бесцветный газ, имеющий в чистом состоянии слабый эфирный запах. Газообразный чистый ацетилен под давлением неустойчив. При давлении более 196 кПа ацетилен способен разлагаться со взрывом (под действием удара или местного нагрева):



Температура взрыва достигает 3000°C, давление увеличивается приблизительно в 11 раз. Поэтому ацетилен нельзя хранить в сжатом состоянии, подобно другим газам, в стальных баллонах обычного типа. Для его хранения и перевозки применяют баллоны, наполненные активным углем, пропитанным ацетоном, в котором и растворяют ацетилен под давлением. При таком способе хранения ацетилен не взрывается даже при давлении 2940 кПа.

Ацетилен с воздухом образует взрывчатые смеси; пределы воспламенения НПВ - 2%, ВПВ - 81%. Температура самовоспламенения 335°C. При сжигании ацетилена в кислороде развивается высокая температура, достигающая 4000°C. Теплота сгорания 57960 кДж/м³.

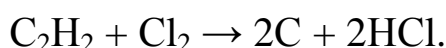
Ацетилено-воздушные смеси взрываются с большой силой. Давление взрыва достигает 931 кПа. Для предупреждения взрыва при аварийном истечении ацетилена, а также для тушения факела в закрытых помещениях требуются большие концентрации диоксида углерода как огнетушащего средства: 57 % (об.) CO₂ и 70 % (об.) N₂.

При поджигании ацетилен горит коптящим пламенем, что обусловлено большим содержанием углерода (92,3 %). Процесс горения ацетилена можно представить следующим уравнением



От контакта с бромом, хлором и фтором ацетилен самовозгорается, что можно продемонстрировать следующим опытом.

Возьмем цилиндр, заполненный хлором, и осторожно внесем в него стеклянную трубку, по которой поступает ацетилен. Как только трубка окажется в атмосфере хлора, ацетилен, выходящий из нее, загорается. Образуется сильно коптящее пламя. Реакцию горения ацетилена в хлоре можно представить уравнением



Если в смесь хлора с ацетиленом попадает воздух, происходит взрыв.

3.5 Ароматические углеводороды. Ароматические углеводороды - это соединения, в молекулах которых содержится шесть атомов углерода, образующих замкнутый шестичленный цикл, связи которого насыщены только наполовину. Это кольцо называют бензольным ядром или бензольным кольцом.

Рассмотрим пожарную опасность ароматических углеводородов на примере бензола.

Бензол (C_6H_6) - легковоспламеняющаяся, подвижная, бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. Эта жидкость относится к диэлектрикам. Пары бензола ядовиты. Бензол является хорошим растворителем масел и жиров.

При смешивании бензола с окислителями - пероксидом натрия Na_2O_2 , хромовым ангидридом CrO_3 - происходит разогревание. Очевидно, возможно и загорание.

Смесь, состоящая из бензола и бертолетовой соли KClO_3 , загорается от действия капли серной кислоты.

При поджигании бензол горит сильно коптящим пламенем вследствие большого содержания углерода (92,3 %).

Линейная скорость выгорания бензола со свободной поверхности составляет 30 см/ч.

Пары бензола с воздухом взрывоопасны. При взрыве паровоздушных смесей бензола развивается давление до 784 кПа.

Таблица 3 - Показатели пожарной опасности ароматических углеводородов

Углеводороды	Плотность, кг/м ³	Температура кипения, °С	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	НТПВ, °С	ВТПВ, °С	НКПВ, %	ВКПВ, %
Бензол	880	80,2	-14	540	-14	12	1,4	8
Толуол	862	110,6	5	536	5	30	1,27	7
<i>o</i> -Ксилол	881	144,4	-	590	24	50	0,93	4,5
<i>m</i> -Ксилол	864	139,0	29	-	-	-	-	-
<i>n</i> -Ксилол	861	138,4	26	595	24	55	1,15	5,53
Этилбензол	862	136,0	20	420	18	45	0,7	-
Винилбензол (стирол)	907	146,0	30	-	-	-	1,1	6,1

3.6 Нефть и нефтепродукты. Нефть – маслянистая, обычно темная, реже желтая или светлая жидкость, легче воды. Плотность большинства нефтей колеблется от 770 до 960 кг/м³.

Нефть является легко воспламеняющейся жидкостью, так как температура вспышки ее лежит в пределах от -34 °С до +34 °С. Нефть имеет сравнительно низкую температуру самовоспламенения, лежащую в пределах от 260 до 375 К. Кроме того, она имеет высокую теплоту сгорания (выше 42000 кДж/кг).

Таблица 4 - Показатели пожарной опасности некоторых нефтей

Нефть	Плотность, кг/м ³	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	НТПВ, °С	ВТПВ, °С
Карадагская	831	-21	320	-21	19
Кара-Чухурская	874	34	290	31	80
Шубайнская	916	26	375	22	53
Сураханская:					
масляная	888	22	300	18	43
обыкновенная	864	13	270	13	56
отборная	851	12	300	12	60

Таблица 5 - Показатели пожарной опасности нефтепродуктов

Нефтепродукты	Плотность, кг/м ³	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	НТПВ, °С	ВТПВ, °С	НКПВ, %	ВКПВ, %
Бензины:							
Бр-1	722	-17	350	-17	10	1,10	5,40
авиационный	732	-37	440	-37	-17	1,27	8,04
Керосины:							
тракторный	810	28	260	26	65	1,4	7,5
осветительный	840	58	250	57	87	1,4	7,5
Лигроин	760	10	380	2	34	1,4	6,0
Смазочные масла:							
моторное	903	200	380	146	191	-	-
веретенное	892	164	280	125	175	-	-
соляровое	892	142	360	116	147	-	-

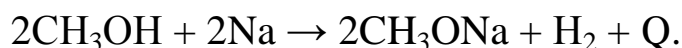
4 Пожарная опасность органических соединений, содержащих кислород и азот

4.1 Спирты. Спиртами называют органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп, соединенных с углеводородными радикалами.

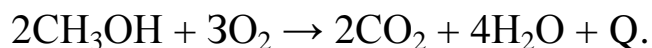
4.2 Предельные одноатомные спирты. Предельные одноатомные спирты можно рассматривать как продукты замещения водородного атома в молекуле предельного углеводорода гидроксильной группой.

В качестве примера рассмотрим свойства метилового спирта.

Метиловый спирт - легковоспламеняющаяся бесцветная жидкость, смешивающаяся с водой в любом соотношении, а также со многими органическими веществами. Температура замерзания - 97,1°C. Метиловый спирт очень ядовит, отравление им приводит к потере зрения, а часто даже к смерти. Пары спирта с воздухом образуют взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ - 6%, ВПВ - 34,5%. При взрыве паровоздушных смесей спирта развивается давление до 725,2 кПа. Метиловый спирт энергично реагирует с металлическим натрием, при этом выделяется водород и образуется метилат натрия:



Процесс горения метилового спирта идет по уравнению



Определенную пожарную опасность представляют водные растворы спирта (табл. 7).

Из данных, приведенных в таблице, видно, что водные растворы, содержащие 25 % спирта и более, являются легковоспламеняющимися жидкостями. Это необходимо учитывать при использовании в технологическом процессе водных растворов спирта, а также при его тушении.

Таблица 6 - Показатели пожарной опасности спиртов

Спирты	Плотность, кг/м ³	Температура кипения, °С	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламе- нения, °С	НТПВ, °С	ВТПВ, °С
Метиловый CH ₃ OH	791	64,7	8	464	7	39
Этиловый C ₂ H ₅ OH	793	78,4	13	404	11	41
Пропиловый C ₃ H ₇ OH	804	97,8	23	370	20	53
Бутиловый C ₄ H ₉ OH	809	117,4	34	345	31	60
Амиловый C ₅ H ₁₁ OH	814	138	40	300	38	80

Таблица 7 - Показатели пожарной опасности
водных растворов метилового спирта

Концентрация, %	Температура вспышки, °С	Температура самовоспла- менения, °С	НТПВ, °С	ВТПВ, °С
85	11	510	10	44
70	18	525	15	49
55	23	545	22	52
40	31	565	30	55
25	46	580	41	62
15	53	600	51	71
10	63	610	60	76
5	Нет	Нет	Нет	Нет

Аналогичную пожарную опасность представляют водные растворы этилового спирта.

От контакта с сильными окислителями спирт самовозгорается. Это можно наблюдать на опыте.

В фарфоровую чашку, опущенную на дно стакана, нальем дымящую азотную кислоту и добавим осторожно из пипетки 5 мл ме-

тилового спирта. Происходит энергичное окисление с воспламенением спирта и выделением бурых оксидов азота.

Метиловый спирт самовозгорается при контакте с хромовым ангидридом и перекисью натрия.

4.3 Многоатомные спирты. Наибольшее применение из многоатомных спиртов нашли этиленгликоль и глицерин.

Глицерин ($C_3H_5(OH)_3$) – представитель трехатомных спиртов. Это бесцветная густая сладкая на вкус жидкость, растворяется в воде. Растворы глицерина в воде имеют низкую температуру замерзания. При реакции с окислителями – перманганатом калия ($KMnO_4$), перекисью натрия (Na_2O_2), хлорной известью ($Ca(OCl)_2$) – глицерин самовозгорается.

Хранение глицерина с сильными окислителями недопустимо, так как в случае контакта этих веществ может возникнуть пожар. Аналогично ведет себя с окислителями и этиленгликоль.

Таблица 8 - Показатели пожарной опасности многоатомных спиртов

Спирты	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	НТПВ, °С	ВТПВ, °С
Этиленгликоль CH_2OH-CH_2OH	1114	-15,4	197,8	120	380	112	124
Глицерин $CH_2OH-CH_2OH-CH_2OH$	1261	17,9	290	200	400	158	240

При взаимодействии глицерина с азотной кислотой в присутствии серной образуется тринитроглицерин, который также является сложным эфиром.

Тринитроглицерин - одно из сильнейших взрывчатых веществ, взрывается от удара, сотрясения, взрыва запала гремучей ртути, в результате саморазложения. Его применяют для приготовления нитроглицериновых порохов и динамитов.

4.4 Простые эфиры. Простыми эфирами называют органические вещества, молекулы которых состоят из двух углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода.

В качестве примера рассмотрим свойства диэтилового эфира. Диэтиловый эфир (называемый также серным и медицинским) представляет собой бесцветную подвижную жидкость с температурой кипения $35,6^{\circ}\text{C}$, заморзания 117°C . Эфир плохо растворим в воде (один объем эфира растворяется в 10 объемах воды), легче воды (плотность по отношению к воде составляет 0,714) и имеет специфический запах.

Пары эфира почти в 2,5 раза тяжелее воздуха и образуют с ним взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ - 1,7 %, ВПВ - 49,0%. При работе с эфиром надо всегда помнить, что его пары могут распространяться на значительные расстояния, сохраняя при этом способность к горению. Поэтому основной мерой предосторожности при обращении с эфиром является удаление его от открытого огня или других каких бы то ни было источников воспламенения.

Температура вспышки диэтилового эфира -45°C , а температура самовоспламенения 164°C . При поджигании эфир горит синеватым пламенем с выделением большого количества тепла:



При воспламенении пламя эфира быстро увеличивается, так как верхний слой его быстро нагревается до температуры кипения. При горении эфир прогревается в глубину. Скорость роста прогретого слоя составляет 45 см/ч, а скорость выгорания его со свободной поверхности 30 см/ч.

Эфир самовозгорается при контакте с сильными окислителями: хлором, озоном, перекисью натрия, азотной кислотой, со смесью перманганата калия и серной кислоты, хлората калия и серной кислоты.

4.5 Альдегиды. Альдегидами называют органические вещества, в молекулах которых содержится группа $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, называемая альдегидной.

В качестве примера рассмотрим свойства уксусного альдегида.

Уксусный альдегид (ацетальдегид) - чрезвычайно летучая легковоспламеняющаяся жидкость с резким запахом, хорошо растворимая в воде, спирте и во многих других органических растворителях.

Таблица 9 - Показатели пожарной опасности альдегидов

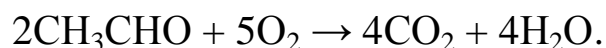
Альдегиды	Плотность, кг/м ³	Температура кипения, °С	Температура самовоспламенения, °С	Температура вспышки, °С	НКПВ, %	ВКПВ, %
Муравьиный CH_2O	815	-21	430	-	7	73
Уксусный CH_3CHO	780	20,2	185	-33	4	55
Пропионовый $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$	807	48,8	-	-9	2,9	17
Масляный $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$	817	75,7	230	-7	-	-

Вдыхание паров уксусного альдегида вызывает учащенное сердцебиение и раздражение слизистой оболочки глаз, носа и дыхательных путей. Острое отравление ацетальдегидом может привести к воспалению легких и плевры. Предельно допустимая концентрация паров уксусного альдегида в воздухе производственных помещений 5 мг/м³.

Ацетальдегид легко полимеризуется, образуя при этом паральдегид - жидкость с температурой кипения 124°С и температурой плавления 12°С. Этим свойством альдегида (свойством превращаться в паральдегид) пользуются для его перевозки и хранения.

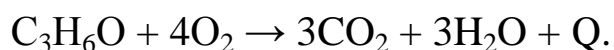
На месте потребления паральдегид деполимеризуют нагреванием, получая уксусный альдегид.

При поджигании ацетальдегид горит светящимся пламенем:



4.6 Кетоны. При окислении вторичных спиртов образуются кетоны.

В качестве примера рассмотрим свойства ацетона. Ацетон - бесцветная легко воспламеняющаяся жидкость с характерным эфирным запахом. Температура кипения его $56,1^\circ\text{C}$, температура плавления минус $94,3^\circ\text{C}$, плотность $0,79 \text{ г/см}^3$. Ацетон хорошо растворяется в воде, спиртах, эфирах, минеральных и растительных маслах, скипидаре и других веществах, является хорошим растворителем ацетилцеллюлозы, смол и жиров. Пары ацетона ядовиты, в два раза тяжелее воздуха и образуют с ним взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ - 2,2 %, ВПВ – 13 %. Температурные пределы воспламенения ацетона: НПВ минус 20°C , ВПВ плюс 6°C . При наличии источника воспламенения ацетон легко воспламеняется и горит светящимся пламенем:



При горении ацетон прогревается в глубину, образуя гомотермический слой; скорость роста прогретого слоя 60 см/ч . Температура прогретого слоя достигает 56°C . Скорость выгорания ацетона со свободной поверхности составляет 20 см/ч .

Определенную пожарную опасность представляют водные растворы ацетона. Водный раствор, содержащий только 10 % (масс.) ацетона, является легко воспламеняющейся жидкостью с температурой вспышки 11°C . Это свойство ацетона необходимо учитывать при использовании водных растворов его в технологическом процессе, а также при тушении горящего ацетона в резервуарах.

Ацетон самовозгорается при контакте с сильными окислителями: перекисью натрия, хромовым ангидридом, смесью серной кислоты с перманганатом калия или с бертолетовой солью (KClO_3) и др. Температура самовоспламенения ацетона 465°C , теплота сгорания $31012,8$ кДж/кг.

4.7 Карбоновые кислоты. В состав всех органических кислот входит группа $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$, или $-\text{COOH}$, которая носит название карбоксильной; она содержит подвижный водород.

4.8 Предельные карбоновые кислоты. Физические свойства и показатели пожарной опасности некоторых предельных карбоновых кислот приведены в таблице.

Таблица 10 - Показатели пожарной опасности карбоновых кислот

Кислоты	Плотность, кг/м ³	Температура кипения, °C	Температура вспышки, °C	Температура самовоспламенения, °C	НПВ, °C	ВТВ, °C
Муравьиная HCOOH	1220	100,7	60	504		
Уксусная CH_3COOH	1049	118,1	38	454	35	76
Пропионовая $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	998	141,1	54	402	45	83
Масляная $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	959	163,5	72	385	62	96

В качестве примера рассмотрим свойства уксусной кислоты. Уксусная кислота является одной из наиболее давно используемых человеком кислот. Уксусная кислота самовозгорается при контакте с хромовым ангидридом, перекисью натрия и другими сильными окислителями.

4.9 Непредельные карбоновые кислоты. Среди непредельных одноосновных кислот известны кислоты с одной, двумя и тремя двойными связями. Непредельные кислоты являются более сильными, чем предельные, в чем и сказывается влияние двойной связи.

Олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты в виде эфиров глицерина распространены в природе (жиры и масла).

Физические и химические свойства. Непредельные одноосновные карбоновые кислоты - маслянистые жидкости, нерастворимые в воде и легче ее. Они, как и все карбоновые кислоты, способны взаимодействовать с солями, щелочами и оксидами металлов. Физические свойства и показатели пожарной опасности этих кислот приведены в таблице.

Непредельные карбоновые кислоты на воздухе при определенных условиях способны к самовозгоранию.

Таблица 11 - Показатели пожарной опасности непредельных карбоновых кислот

Кислоты	Плотность, кг/м ³	Температура кипения, °С	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	Йодное число
Акриловая C ₂ H ₃ COOH	1062	141	48	440	-
Олеиновая C ₁₇ H ₃₃ COOH	891	286	184	280	89,96
Линолевая C ₁₇ H ₃₁ COOH	900	229	-	-	181,20
Линоленовая C ₁₇ H ₂₉ COOH	910	230	-	-	273,80

4.10 Сложные эфиры карбоновых кислот. Сложными эфирами называют органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов (остатков спирта) и кислотных остатков, соединенных атомом кислорода.

В качестве примера рассмотрим свойства этилацетата. Этилацетат - жидкость с приятным, ароматным запахом, легко испаряется, плохо растворяется в воде. С воздухом этилацетат образует взрывчатые смеси. Концентрационные пределы воспламенения: НПВ - 3,55 %, ВПВ - 16,8 % (вычисленные). Эфир способен к электризации. Этилацетат самовозгорается в контакте с хромовым ангидридом CrO₃, с перекисью натрия Na₂O₂ в присутствии воды, с

перманганатом калия KMnO_4 , хлоратом калия KClO_3 в присутствии серной кислоты. На воздухе горит светящимся пламенем с выделением значительного количества тепла.

Жиры (глицериды) представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта (глицерина) и карбоновых кислот. Все жиры легче воды (их плотность $900 \dots 950 \text{ кг/м}^3$) и не растворимы в ней. Жиры растворяются во многих органических растворителях (бензине, эфире, сероуглероде, четыреххлористом углероде и др.). Растворимость их в органических веществах используют, например, при извлечении масел из семян. Все жиры являются горючими веществами. При горении их выделяется большое количество тепла: 1 г жира при горении дает 39060 кДж.

Таблица 12 - Показатели пожарной опасности сложных эфиров

Эфиры	Плотность, кг/м^3	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	Температура вспышки, $^{\circ}\text{C}$	Температура самовоспламенения, $^{\circ}\text{C}$	НТПВ, $^{\circ}\text{C}$	ВТПВ, $^{\circ}\text{C}$
Метилацетат $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	927	57,3	-15	470	-15	10
Этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	884	77,1	2	400	1	31
Пропилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	887	101,3	-	450	-	-
Бутилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	870	126,1	29	421	25	57
Амилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	877	148,4	25	360	20	58

Масла и некоторые животные жиры склонны к самовозгоранию при определенных условиях. Для оценки способности масел к самовозгоранию необходимо знать количество ненасыщенных связей, что оценивают йодным числом. Чем больше йодное число, тем больше в масле непредельных соединений, а следовательно, оно будет более склонно к самовозгоранию. Практика показывает, что способны самовозгораться масла с йодным числом выше 50.

4.11 Нитросоединения. Нитросоединениями называют органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколь-

ко групп NO_2 , причем атом азота непосредственно связан с атомом углерода.

В качестве примера рассмотрим свойства нитробензола и тринитротолуола.

Нитробензол представляет собой желтоватую жидкость плотностью 1200 кг/м^3 , имеет запах горького миндаля, в воде не растворяется, хорошо растворяется в серной кислоте с выделением тепла, ядовит. Температура кипения нитробензола $210,9^\circ\text{C}$, температура плавления $5,7^\circ\text{C}$, температура вспышки 90°C , температура самовоспламенения 495°C .

Нитробензол не обладает взрывчатым свойством; при поджигании горит, выделяя большое количество тепла.

Тринитротолуол (тротил) представляет собой твердое кристаллическое вещество желтого цвета плотностью $1,66 \text{ г/см}^3$, с температурой плавления 81°C , температурой самовоспламенения $290...295^\circ\text{C}$. В холодной воде тринитротолуол не растворяется, хорошо растворяется в спирте, бензоле, толуоле, ацетоне и др. Тринитротолуол является сильным взрывчатым веществом.

При поджигании на воздухе тринитротолуол горит сильно коптящим пламенем, в определенных условиях горение тринитротолуола может перейти в детонацию (взрыв).

Сочетание таких свойств, как большая стойкость, малая чувствительность к внешним воздействиям, отсутствие взаимодействия с металлами, нерастворимость в воде, достаточная мощность взрыва (т.е. образование большого количества газообразных веществ при разложении), сделало тринитротолуол основным бризантным взрывчатым веществом. Тротил широко применяют для наполнения артиллерийских снарядов, мин, торпед, авиабомб, ручных и противотанковых гранат. Температура взрыва тринитротолуола составляет 2800°C . Для снаряжения боеприпасов тротил применяют как самостоятельно, так и в виде сплавов и смесей с другими взрывчатыми веществами.

4.12 Сложные эфиры азотной кислоты. Азотная кислота образует с многоатомными спиртами (этиленгликолем, глицерином, клетчаткой и др.) сложные эфиры.

Нитроглицерин - густая бесцветная маслянистая жидкость плотностью 1600 кг/м^3 , вязкость его в 2,5 раза больше вязкости воды, но меньше вязкости глицерина. Он хорошо растворяется в большинстве органических растворителей: метиловом спирте, ацетоне, эфире, амилацетате, бензоле, толуоле, ксилоле, нитробензоле и т. д.

При быстром нагревании до 180°C нитроглицерин взрывается. При поджигании нитроглицерин дает только местную вспышку, сопровождающуюся его расплескиванием, устойчивого горения не происходит. Однако при ударе и трении нитроглицерин способен взорваться, поэтому в свободном виде его перевозить не разрешается.

При взрыве 1 кг нитроглицерина выделяется 715 л газообразных продуктов, из них 58,15 % CO_2 , 19,82 % H_2O , 18,50 % N_2 , 3,53 % O_2 . Давление взрыва составляет 119560 МПа, процесс сопровождается выделением 6237 кДж/кг, при этом развивается температура выше 4000°C . На практике для возбуждения детонации нитроглицерина и нитроглицериновых взрывчатых веществ используют капсуль-детонатор.

Нитроклетчатка (нитрат целлюлозы) - сложный эфир клетчатки и азотной кислоты. Клетчатка (целлюлоза) является основой всякого вида растений, а потому чрезвычайно распространена в природе.

Практически различают следующие виды нитроцеллюлозы:

- коллоксилин, содержащий 11,5...12 % азота, полностью растворимый в смеси спирта с эфиром;
- пироксилин № 2, содержащий 12,05...12,4 % азота, растворимый в смеси спирта и эфира не менее чем на 90%;
- пирокolloдий Менделеева, содержащий 12,45 % азота, растворимый в смеси спирта с эфиром не менее чем на 95%;
- пироксилин № 1, содержащий 13,0...13,5 % азота, растворимый в смеси спирта с эфиром на 5...10 %.

Пироксилин является взрывчатым веществом (бризантным), в сухом состоянии может взрываться от удара и трения. В небольших количествах сгорает спокойно, в количестве выше 200 кг горение

заканчивается взрывом. Во влажном состоянии (20...30 % влажности) пироксилин представляет собой совершенно безопасное вещество плотностью около 1650 г/м^3 , с температурой самовоспламенения $160...180^\circ\text{C}$. При сгорании пироксилина образуются следующие продукты: 24,7 % NO, 41,9 % CO, 18,4 % CO₂, 7,9 % H₂, 5,8 % N₂ и 1,3 % CH₄. При взрыве пироксилин разлагается с выделением газов другого состава.

Целлулоид. Целлулоид представляет собой твердый раствор нитроклетчатки и камфоры в соотношении 2:1. Это прозрачная масса, твердая при обычной температуре и размягчающаяся при нагревании. Целлулоид не растворим в холодной и горячей воде. В тонких пластинах он гибок и эластичен. Плотность целлулоида $1340...1440 \text{ кг/м}^3$.

Целлулоид хорошо растворяется в ацетоне, бутиловом спирте, амилацетате и других органических растворителях; является огнеопасным материалом. Температура самовоспламенения его не превышает 200°C , она может снижаться после длительного хранения, что обусловлено улетучиванием камфоры. Целлулоид сгорает с большой скоростью. Горение сопровождается образованием факела значительной высоты. Так, 70 г целлулоида дают факел высотой 1 м, 100 г - 2 м. При горении большого количества целлулоида высота факела может достигать 25 м (температура пламени до 1700°C). Сгорая, целлулоид выделяет большое количество газообразных продуктов. Так, при сгорании 1 кг целлулоида при 1100°C и нормальном давлении выделяется около 4 м^3 газообразных продуктов. Большое содержание кислорода в целлулоиде способствует его горению при малом доступе воздуха.

Разогретый целлулоид разлагается без доступа воздуха. При неполном сгорании выделяются газообразные продукты разложения, способные образовывать с воздухом взрывчатые смеси; в состав продуктов разложения входят такие отравляющие и горючие вещества, как оксид NO и диоксид NO₂ азота, оксид углерода CO, синильная кислота HCN. Объем газа, выделяющегося при разложении целлулоида, зависит от температуры. С повышением температуры увеличиваются объем и давление газов.

Огнетушащими средствами для целлулоида являются вода, четыреххлористый углерод, диоксид углерода, песок. Воду можно применять в виде сильных компактных струй (под давлением 0,5 МПа и более), в распыленном состоянии или в виде пара.

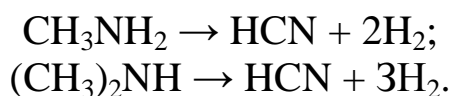
4.13 Аминосоединения. Аминами называются продукты, полученные в результате замены в молекуле аммиака одного, двух или трех атомов водорода углеводородными радикалами.

Амины легко воспламеняются от маломощных источников зажигания. Все амины энергично взаимодействуют с сильными окислителями.

Таблица 13 - Показатели пожарной опасности первичных аминов

Амины	Плотность, кг/м ³	Температура кипения, °С	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	НТПВ, °С	ВТПВ, °С
Метиламин CH ₃ NH ₂	-	-6,8	-	430		
Этиламин C ₂ H ₅ NH ₂	708	16,6	-39	555	-39	-22
Пропиламин C ₃ H ₇ NH ₂	719	48,7	-37	318		
Бутиламин C ₄ H ₉ NH ₂	740	77,8	-12	312		
Амиламин C ₅ H ₁₁ NH ₂	761	104	-1	-		
Анилин C ₆ H ₅ NH ₂	1022	184,4	79	262	70	90

Процесс взаимодействия обычно заканчивается воспламенением амина. При тушении аминов необходимо учитывать возможность появления в продуктах горения (особенно при недостаточном количестве воздуха) токсичных веществ - цианистого водорода и оксидов азота. При нагревании до высоких температур без доступа воздуха амины разлагаются также с образованием цианистого водорода:



5 Пожарная опасность элементоорганических соединений

К элементоорганическим соединениям относятся вещества, в молекулах которых содержатся атомы кремния, фосфора или металла.

5.1 Кремнийорганические соединения. Кремнийорганическими соединениями называются органические вещества, в молекулах которых содержатся атомы кремния.

Наиболее простыми соединениями кремния являются силаны - соединения кремния с водородом. Силан (SiH_4) и дисилан (Si_2H_6) являются газами, остальные - жидкостями. Все силаны представляют собой весьма пожароопасные и химически активные вещества. Силаны самовоспламеняются на воздухе ($t_{\text{св}} < -100^\circ\text{C}$). Причем первые члены гомологического ряда самовоспламеняются со взрывом; реакция протекает по уравнению



С галогенами силаны вступают в реакцию замещения, образуя галогенсиланы:



Галогенсиланы - летучие легковоспламеняющиеся жидкости.

Алкилсиланы. Метилсилан SiH_3CH_3 и диметилсилан $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ представляют собой газы с большой областью воспламенения (от 0,2 до 90 %) и сравнительно низкой температурой самовоспламенения. Триметилсилан $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ и тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ являются легковоспламеняющимися летучими жидкостями, пожарная опасность которых зависит от величины и числа радикалов. Например, тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ кипит при $26,5^\circ\text{C}$, имеет $t_{\text{всп}} = -70^\circ\text{C}$, а тетраэтилсилан $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ кипит при 157°C и имеет $t_{\text{всп}} = 30^\circ\text{C}$.

Низшие галогенпроизводные алкилсиланов с небольшим числом атомов хлора - летучие жидкости, относятся к классу ЛВЖ.

Они имеют весьма низкий нижний концентрационный предел воспламенения (0,2...0,8 %), большую область воспламенения (верхний концентрационный предел отдельных веществ превышает 90 %). Причем температурные пределы воспламенения также составляют широкий диапазон. Верхний температурный предел воспламенения близко приближается к температуре кипения.

Высшие галогенпроизводные алкилсиланов - мало летучие жидкости, по пожарной опасности характеризуются так же, как и обычные ГЖ.

Все низшие алкоксисиланы и их галогенпроизводные сильно гидролизуются даже влагой воздуха (поэтому на воздухе дымят). С увеличением молекулярной массы и числа радикалов склонность алкоксисиланов к гидролизу уменьшается и увеличивается активность к окислению и термическому разложению. Например, метилдихлорсилан $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ сильно гидролизуется влагой воздуха, окисляется при небольшом нагревании, имеет температуру самовоспламенения 175°C . Нонилтрихлорсилан $(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{SiCl}_3$ под действием воды гидролизуется лишь при нагревании, термически устойчив до 200°C , самовоспламеняется при 255°C .

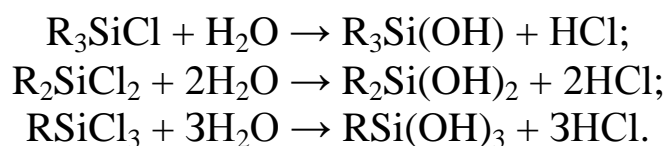
Низшие алкоксисиланы являются летучими легко воспламеняющимися жидкостями с низким концентрационным пределом воспламенения (0,7...3 %) и большим температурным интервалом воспламенения. В отличие от алкилсиланов имеют меньшую область воспламенения и более низкую температуру самовоспламенения. Например, область воспламенения диметилдихлорсилана $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 0,8...30 %, а температура самовоспламенения 380°C ; область воспламенения диметоксидихлорсилана $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiCl}_2$ 2,1...24 %, а температура самовоспламенения 210°C .

Алкоксисиланы и алкоксигалогенсиланы горят ярким пламенем, температура горения составляет $1200...1300^\circ\text{C}$, теплота сгорания их сравнима с теплотой сгорания кислородсодержащих органических соединений и лежит в пределах 20000—30000 кДж/кг. Алкоксисиланы легче воды, а алкоксигалогенсиланы тяжелее воды.

Как правило, с увеличением молекулярной массы и числа оксидрадикалов температуры кипения и вспышки вещества повышают-

ся. При введении атомов галоида в молекулу алкоксисиланов их температуры вспышки и самовоспламенения возрастают. Так, пропилтриэтоксисилан $(C_2H_5O)_3Si(C_3H_7)$ имеет температуру вспышки $28^\circ C$; при введении атома хлора в пропильный радикал $(C_2H_5O)_3Si(C_3H_6Cl)$ температура вспышки повышается до $45^\circ C$.

Силанолы. Силанолы являются продуктами гидролиза алкилсиланов и алкоксисиланов. По строению они аналогичны спиртам. В зависимости от числа атомов галогена в молекуле алкилгалогенсилана или алкоксигалогенсилана образуются моносиланолы, силандиолы и силантриолы:



Моносиланолы представляют собой устойчивые на воздухе жидкости. В воде не растворимы. Низшие являются легковоспламеняющимися жидкостями, высшие относятся к классу ГЖ.

Силантриолы. Силантриолы - вещества весьма неустойчивые и в момент образования легко теряют воду, превращаясь в полимер трехмерной структуры.

Полученные таким образом трехмерные полисилоксаны представляют собой твердые неплавкие смолы. Они находят применение в качестве термостойкого электроизоляционного материала, который выдерживает температуру до $300^\circ C$.

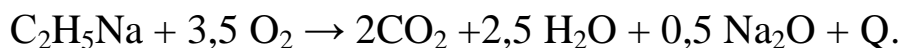
5.2 Металлорганические соединения. Металлорганическими соединениями называются вещества, в молекулах которых атомы металла непосредственно связаны с атомами углерода.

Все металлорганические соединения являются горючими веществами.

Металлорганические соединения легких металлов и отдельные соединения средних металлов являются пирофорами, так как имеют температуру самовоспламенения ниже $0^\circ C$. Например, метилнатрий (CH_3Na) имеет температуру самовоспламенения ниже $-100^\circ C$; триэтилалюминий $(C_2H_5)_3Al$ самовоспламеняется при $-68^\circ C$, диэтила-

люминийхлорид $(C_2H_5)_3AlCl$ - при $-60^\circ C$. На воздухе эти соединения самовозгораются, с водой взаимодействуют бурно, со взрывом; загораются в атмосфере углекислого и сернистого газов.

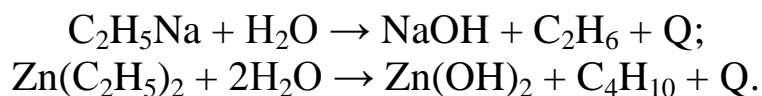
Органические соединения щелочных металлов на воздухе самовоспламеняются со взрывом:



Металлорганические соединения алюминия, магния, цинка самовоспламеняются спокойно:



Взаимодействие органических соединений легких металлов и некоторых средних с водой протекает со взрывом. Например:

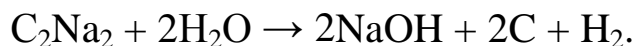


Многие металлорганические соединения легких и средних металлов (натрия, бериллия, алюминия, магния и т. д.) самовозгораются в атмосфере углекислого газа, хлористого водорода, накаляются до свечения в атмосфере сернистого газа:



Особое положение в ряду металлорганических соединений занимают ацетилениды и карбиды. Эти соединения устойчивы на воздухе, но при трении, ударе, нагревании до $120...200^\circ C$ они взрываются. Карбиды щелочных металлов бурно со взрывом взаимодействуют с водой. Ацетиленид натрия C_2Na_2 - белый порошок, нерастворимый в растворителях. Кислород и сухой воздух на него не действуют. При нагреве на воздухе превращается в Na_2CO_3 , разогреваясь до свечения; взаимодействует энергично с сухим хлором с выделением светящейся сажи и $NaCl$. В парах брома реакция идет

со взрывом. С водой ацетиленид натрия взаимодействует со взрывом:



Широкое применение в синтезе высокомолекулярных соединений нашли алюминийорганические соединения. Это - пирофорные жидкости, самовоспламеняющиеся на воздухе. Они легко взаимодействуют с эфиром, образуя комплексные соединения - эфиры алюминийалкилов. Эти эфиры - бесцветные легкоподвижные жидкости, на воздухе сильно дымят и самовозгораются. Взаимодействие с водой сопровождается взрывом. При разбавлении бензолом активность эфиров понижается.

Алюминийгалогидалкилы, например $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, - это жидкости от коричневого до темно-коричневого цвета, разлагающиеся при температуре выше 130°C с выделением свободного галогена. На воздухе дымят и самовозгораются. При взаимодействии с водой взрываются. Комплексные металлорганические соединения тяжелых металлов характеризуются сравнительно малой стойкостью. На свету и особенно при нагревании до определенной температуры разлагаются со взрывом. Например, золотобромдиэтилпиридин взрывается при нагревании до 79°C .

Металлорганические соединения тяжелых металлов (ртути, свинца и т. д.) представляют собой жидкости, устойчивые к действию воздуха и воды. Многие из них сильно летучи. Как правило, все они чрезвычайно ядовиты. По степени пожарной опасности характеризуются как ЛВЖ или ГЖ (в зависимости от молекулярной массы углеводородного радикала). Например, диэтилртуть $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ - бесцветная, легкоподвижная, летучая, чрезвычайно ядовитая жидкость с температурой кипения 159°C и температурой вспышки 18°C .

Особую группу образуют соединения железа, кобальта, никеля с оксидом углерода.

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ - карбонилгидрид железа - желтоватая жидкость с отвратительным запахом. На воздухе самовозгорается со взрывом.

Таким образом, наиболее пожароопасными являются металлоорганические соединения легких и средних металлов. Эффективного средства тушения этих соединений нет. Наибольший эффект дает тушение их составами СИ-2 и СИ-ВК. Расход состава СИ-2 составляет 20 кг на 1 м² горячей поверхности разлитого металлоорганического соединения, при этом толщина слоя огнетушащего порошка должна быть не менее 10 см. Можно применять также хлористый натрий, но он менее эффективен. Ни в коем случае не допускается применять воду, пену, диоксид углерода для тушения металлоорганических соединений I и II групп.

Металлоорганические соединения тяжелых металлов тушат так же, как обычные ЛВЖ или ГЖ.

5.3 Фосфорорганические соединения. Органические соединения фосфора систематически начали исследовать во второй половине XIX века.

Фосфины. Первичные, вторичные и третичные фосфины, содержащие низшие алкильные радикалы, являются жидкими веществами с отвратительным запахом. Лишь метилфосфин CH_3PH_2 является бесцветным газом. Фосфины не растворимы в воде. Легко окисляются под действием окислителей с выделением тепла, что может привести к самовозгоранию. На воздухе жадно поглощают кислород. Поэтому низшие фосфины на воздухе самовоспламеняются.

Третичные фосфины, содержащие в радикале четыре и более атомов углерода, являются твердыми веществами; в воде не растворяются. На воздухе окисляются медленно и имеют сравнительно невысокую температуру самовоспламенения. Например, трибутилфосфин $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ имеет температуру самовоспламенения 200°C.

Производные фосфорсодержащих кислот. Производные фосфорсодержащих кислот можно успешно тушить водой, воздушно-механической пеной, диоксидом углерода или азотом.

Рассмотрим пожарную опасность двух производных фосфорсодержащих кислот.

Диэтилэтилфосфонат (диэтиловый эфир этилфосфоновой кислоты) представляет собой бесцветную жидкость с неприятным за-

пахом; ядовит, в воде не растворяется, тяжелее воды, плотность 1025 кг/м^3 при 25°C ; при нагревании до 250°C разлагается; температура вспышки 105°C ; хорошо тушится водой, воздушно-механической пеной.

Би- (2-этилгексил) -2-этилгексилфосфонат (диоктиловый эфир октилфосфоновой кислоты) представляет собой жидкость, имеющую токсические свойства; при нагревании выше 200°C начинает разлагаться; легче воды (плотность 908 кг/м^3 при 25°C); температура вспышки 215°C .

Поскольку производные фосфорсодержащих кислот при нагревании до высокой температуры разлагаются с выделением различных веществ, состав которых зависит от температуры и условий процесса разложения, температура самовоспламенения этих веществ изменяется в определенных пределах и лежит выше 400°C .

Неполные фосфиты (диметилфосфит, диэтилфосфит, дипропилфосфит, дибутилфосфит) интенсивно взаимодействуют с окислителями и самовозгораются. Вата, тряпки, стружка и другие подобные материалы, пропитанные этими соединениями, на воздухе самовозгораются.

Хлорпроизводные фосфитов при слабом нагревании разлагаются на галоидные алкилы и оксиды фосфора, энергично взаимодействуют с окислителями. Большинство фосфитов характеризуются как ГЖ. Наиболее опасными являются триметилфосфит, трихлорэтилфосфит.

Триметилфосфит - бесцветная легкоподвижная летучая жидкость с неприятным запахом, нерастворимая в воде; при нормальном давлении температура кипения составляет 112°C . В этих условиях кипение не сопровождается разложением. Пары в смеси с воздухом образуют взрывоопасные концентрации. Температура вспышки 54°C . При нагревании до температуры выше 150°C разлагается на этан и оксиды фосфора.

Трихлорэтилфосфит - бесцветная легкоподвижная горючая жидкость с температурой вспышки 135°C ; в воде не растворима; при слабом нагревании разлагается с выделением хлористого этила

и оксидов фосфора. Интенсивно взаимодействует с окислителями и при определенных условиях может самовозгораться.

Производные фосфорной кислоты H_3PO_4 представляют собой главным образом бесцветные с неприятным запахом токсичные жидкости. Температура вспышки выше $100^\circ C$. Низшие члены гомологического ряда фосфатов кипят при температуре выше $200^\circ C$ без разложения при нормальном давлении. Высшие члены гомологического ряда имеют температуру кипения, превышающую $300^\circ C$, причем кипение сопровождается их разложением. Продуктами разложения являются углеводороды и оксиды фосфора.

Температура самовоспламенения фосфатов $350^\circ C$. Фосфаты не растворимы в воде; некоторые из них под действием воды разлагаются, например, тригексилфосфат. Горение фосфатов, как и других фосфорорганических соединений, сопровождается образованием яркого пламени. Самовозгораются они под действием сильных окислителей. Хорошо тушатся водой, воздушно-механической пеной и инертными газами.

Триэтилфосфат - бесцветная легкоподвижная жидкость с характерным запахом; не растворим в воде; плотность 1070 кг/м^3 при $25^\circ C$; плавится при $56,5^\circ C$, кипит при $210^\circ C$ без разложения; температура вспышки $116^\circ C$; самовоспламеняется при $362^\circ C$.

Пирофосфаты по степени пожарной опасности характеризуются так же, как и фосфаты.

Тиофосфаты - производные тиофосфорной кислоты; представляют собой горючие вещества (жидкие или кристаллические); растворимы в воде; на воздухе устойчивы; могут самовозгораться под действием сильных окислителей; горение сопровождается образованием яркого пламени и выделением оксидов фосфора и серы; такие соединения, как тиофос, фосфомид, применяют в качестве инсектицидов.

6 Пожарная опасность полимеров

6.1 Синтетические полимеры. Полимерами называются высокомолекулярные вещества с молекулярной массой от 10000 до

нескольких миллионов, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся одинаковых звеньев.

6.2 Пластические массы. Синтетические полимеры являются основой для получения пластических масс. В основном все пластические массы, полученные полимеризацией, под действием источника зажигания плавятся, разлагаются, продукты разложения образуют с воздухом горючие смеси, которые воспламеняются и горят. Температура воспламенения пластических масс выше 200°C , температура самовоспламенения выше 400°C . Теплота сгорания полимеров составляет более 31500 кДж/кг. В условиях пожара температура горения может достигать 1300°C . Смеси пыли пластических масс с воздухом взрывоопасны.

Продукты разложения токсичны. В состав продуктов разложения входят синильная кислота HCN , оксид углерода CO , оксиды азота NO , NO_2 , хлористый водород HCl и др.

Пластмассы плохо смачиваются водой, поэтому при тушении их желательнее применять смачиватели.

Если в состав пластических масс входят негорючие компоненты (асбест, стеклянное волокно, тальк), то пожарная опасность таких пластических масс снижается. При добавлении в состав пластических масс горючих веществ (бумаги, ткани, древесной муки и др.) пожарная опасность их повышается. В условиях пожара пластические массы на основе полимеризационных смол размягчаются, плавятся, воспламеняются и горят.

Рассмотрим свойства, характеризующие пожарную опасность пластических масс, полученных на основе полиэтилена, полистирола и поливинилхлорида.

Пластические массы на основе полиэтилена представляют собой твердые белые роговидные вещества, устойчивые к действию растворителей и концентрированных кислот; они являются хорошими диэлектриками. Температура плавления около 300°C . При температуре выше 100°C происходит их окисление и изменение физико-химических свойств. Для замедления процессов старения добавляют от 1 до 10 % стабилизаторов (фенолы, ароматические диамины). Пластические массы на основе полиэтилена горят светя-

щимся пламенем. Температура воспламенения выше 300°C, температура самовоспламенения выше 400°C. В условиях пожара выделяется большое количество тепла. Теплота сгорания составляет 47767 кДж/кг.

Таблица 14 - Показатели пожарной опасности пластических масс

Полимеры	Агрегатное состояние	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Температура воспламенения, °С	Температура самовоспламенения, °С	Теплота сгорания, кДж/кг
Полистирол	Твердое прозрачное кристаллическое вещество	1040... 1070	200... 300	210... 250	440... 480	41832
Поликапролактан (полиамид 6)	Твердое роговидное вещество	1113	215... 220	395	440	30815
Полиэтилен (низкого давления)	Твердое вещество матового цвета	940... 960	300	306	417	46771
Полиметилметакрилат (органическое стекло)	Твердое прозрачное кристаллическое вещество	1180	200	214	439	27808

При нагревании они деполимеризуются с выделением горючих газообразных продуктов, которые с воздухом могут образовывать взрывоопасные смеси. Продукты деполимеризации токсичны. Пыль полимера образует с воздухом взрывоопасные смеси с НКПВ - 12,6 г/м³.

Температура самовоспламенения аэровзвеси 800°C, максимальное давление при взрыве пылевоздушных смесей равно 0,56 МПа. Полиэтилен применяют для изготовления труб, пленок, электроизоляционных и других материалов.

Пластические массы на основе полистирола представляют собой твердые прозрачные хрупкие вещества, растворимые в бензоле, толуоле и других ароматических углеводородах. Являются хорошими диэлектриками.

Температура плавления и воспламенения выше 200°C, температура самовоспламенения выше 400°C. Горят сильно коптящим пламенем. В условиях пожара выделяется большое количество тепла. Теплота сгорания выше 37800 кДж/кг. Пыль полистирола с воздухом взрывоопасна (НКПВ - 15 г/м³). Температура самовоспламенения аэровзвеси 488°C. Максимальное давление при взрыве пылевоздушных смесей равно 0,65 МПа. Осевшая пыль пожароопасна. Температура тления 200°C.

Таблица 15 - Показатели пожарной опасности сополимеров

Сополимеры	Температура плавления, °С	Температура воспламенения, °С	Температура самовоспламенения, °С	НКПВ, г/м ³	Минимальное опасное содержание кислорода, %
Стирол, акрилонитрил и бутадиен-нитрильный каучук	260...280	290	465	28	9
Стирол, акрилонитрил и метилметакрилат	220	296	465	25	10
Стирол с метилметакрилатом (МС)	240	285	442	25	13
Этилен и пропилен (СЭП)	300...400	316	403	37,5	8

Пластические массы на основе поливинилхлорида представляют собой твердые прозрачные вещества. При температуре 120...150°C разлагаются. При нагревании вспучиваются, обугливаются с выделением хлористого водорода HCl. Пыли поливинилхлорида с воздухом взрывоопасны (НКПВ - 100 г/м³). Температура самовоспламенения аэрозвеси 500°C. Максимальное давление при взрыве пылевоздушных смесей равно 0,28 МПа.

Пластические массы на основе резольных смол устойчивы к действию химических реактивов, воды, являются хорошими диэлектриками. Если в состав пластмассы на основе резольных смол входит несгораемый наполнитель (стеклянное волокно, стеклянная ткань, асбест), то такие пластические массы являются трудносгораемыми и горят только в присутствии постороннего источника зажигания. Пыль пластмасс, взвешенная в воздухе, взрывоопасна. Нижний концентрационный предел воспламенения 22,7 г/м³. Температура самовоспламенения аэрозвеси 500°C. Осевшая пыль пожароопасна. При тепловой обработке пластических масс, например при вальцевании и сушке прессматериалов, выделяются пары фенола, анилина, формальдегида, которые при попадании в организм в значительных количествах могут вызвать отравление.

При горении пластических масс на основе поликонденсационных полимеров выделяется большое количество токсичных продуктов разложения (оксид углерода, оксиды азота). Тушить их следует водой, воздушно-механической и химической пенами, применяя изолирующие противогазы.

6.3 Синтетические волокна. Синтетические волокна заняли прочное место в промышленности и быту.

Волокно капрон. Капрон является наиболее распространенным из всех видов синтетических волокон. В химическом отношении капроновые волокна нестойки. Под действием кислот и щелочей, даже малой концентрации, они растворяются. Плотность их 140 кг/м³. Температура плавления 208...215°C, при 300°C волокно начинает разлагаться с выделением различных продуктов разложения. Температура воспламенения 395°C, теплота сгорания 31206 кДж/кг. Волокно легко воспламеняется, в расплавленном состоянии интен-

сивно горит с выделением большого количества дыма, в котором содержится много продуктов разложения. К тепловому самовозгоранию волокно не склонно.

Волокно лавсан. Лавсан относится к химически устойчивым волокнам. Он стоек к действию органических и минеральных кислот. В пламени волокно плавится и воспламеняется. Температура воспламенения 390°C . В расплавленном состоянии интенсивно горит ярким сильно коптящим пламенем. Теплота сгорания 22638 кДж/кг. Температура самовоспламенения его 440°C . К тепловому самовозгоранию волокно не склонно.

Волокно нитрон. Волокно легко воспламеняется под действием пламени (температура воспламенения 200°C). При $220\dots 230^{\circ}\text{C}$ оно размягчается и одновременно разлагается. Температура самовоспламенения 505°C . Горит ярким коптящим пламенем. Теплота сгорания 30828 кДж/кг. К тепловому самовозгоранию волокно не склонно.

Волокно хлорин. Волокно хлорин относится к трудносгораемому материалу. Температура самовоспламенения составляет 540°C , а теплота сгорания $12127,6$ кДж/кг. К самовозгоранию волокно не склонно.

6.4 Натуральный каучук. Натуральный каучук содержится в млечном соке некоторых тропических деревьев – каучуконосов. Из всех видов каучуков натуральный каучук наиболее пожароопасен, он имеет сравнительно низкую температуру воспламенения (129°C). Разложение каучука при температуре выше 250°C , сопровождающееся выделением различных газообразных продуктов, способствует образованию взрывоопасных концентраций продуктов разложения и при определенных условиях может повлечь за собой взрыв.

При горении каучук плавится и растекается, образуя подвижную среду, способствующую распространению пожара и затрудняющую процесс тушения пожара. Температура горения каучука зависит от условий протекания горения и может достигать $1500\dots 1700^{\circ}\text{C}$. Пламя яркое, коптящее, характеризуется большим тепловым излучением.

6.5 Синтетические каучуки. Основным сырьем для получения синтетических каучуков служат нефтяные газы, гидролизный и синтетический этиловый спирт, ацетилен.

Натрийбутадиеновый каучук (СКВ). Этот каучук является пластичным продуктом с плотностью 890...920 кг/м³, диэлектрической проницаемостью 2,8, температурой стеклования от -48 до -73°С. Каучук горюч, горит ярким коптящим пламенем. Теплота сгорания 45360 кДж/кг, температура горения 1550...1560°С, температура воспламенения 220°С, температура самовоспламенения 352°С, склонен при определенных условиях к химическому самовозгоранию.

Хлоропреновые каучуки. Хлоропреновыми каучуками называются полимеры хлоропрена с другими мономерами, получаемыми полимеризацией. Российский эмульсионный хлоропреновый каучук называют наирит (от Наири - древнего названия Армении, где впервые был синтезирован этот каучук). Каучуки типа наирит в основном горючи.

Таблица 16 - Показатели пожарной опасности каучукогенов

Каучукогены	Плотность, кг/м ³	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	НКПВ, %	ВКПВ, %
Бутадиен	0,621	-4,5	-108,9	-40	420	2	11,5
Изопрен	679	34,07	-146	-48	400	1,66	11,5
Диметилбутадиен	730,4	69	-	-	-	-	-
Хлоропрен	958,3	59,4	-	15	-	1,6	8,6
Изобутилен	0,595	-6,9	-140	-	456	1,8	9,6
Стирол	903	146	-33	32	490	1,05	7,5
Нитрил акриловой кислоты	811	78,5	-83	-5	370	3,05	17,0

Бутадиен-стирольный каучук (СКС, Буна S). Этот каучук представляет собой продукт сополимеризации бутадиена и стирола. Каучуки СКС горючи, имеют сравнительно низкие температуры воспламенения 285°С и самовоспламенения 336°С. Горят ярким сильно коптящим пламенем. Теплота сгорания около 43680...44100 кДж/кг, температура горения 1500...1600 °С. При определенных условиях каучук СКС склонен к самовозгоранию (если в качестве наполнителя не содержит масло НП-6).

7 Пожарная опасность веществ, применяемых в сельском хозяйстве

7.1 Классификация веществ, применяемых в сельском хозяйстве. По степени пожарной опасности химические вещества, применяемые в сельском хозяйстве, можно разделить на следующие группы:

1. Врывоопасные - вещества, способные взрываться или детонировать без участия кислорода воздуха. К ним относятся динитро-ортокрезол, аммиачная и калийная селитры и др. Эти вещества могут взрываться при резком нагревании, что может быть при пожаре, а также под действием детонации - взрыва другого взрывчатого вещества. К этой же группе можно отнести и сильные окислители. Например, хлорат магния, селитры, которые в чистом виде не взрываются, но при наличии в них диспергированных горючих примесей становятся взрывоопасными при нагреве, ударе. Многие из веществ этой группы, являясь сильными окислителями, могут вызвать самовозгорание горючих веществ при совместном хранении и транспортировании.

2. Легковоспламеняющиеся - вещества (материалы, смеси), способные воспламениться от кратковременного действия источника зажигания с низкой энергией (искры, накалинные тела и т. п.). К таким веществам можно отнести бутанон, гербицид 2,4-ДА, дихлорэтан, керосин тракторный, хлорсмесь, цинеб, аммиак и др. Вещества этой группы являются газообразными или жидкими, имеют низкую температуру вспышки, как правило, ниже обычной

(20...25°C), летучи; могут самовозгораться при смешивании с окислителями. Пары их с воздухом образуют смеси, способные к воспламенению при наличии источника зажигания.

3. Горючие - вещества, способные к самостоятельному горению после удаления источника зажигания. Это севин, сера, симазин, фосфамид, хлорофос 80 %-ный и др. Вещества этой группы по агрегатному состоянию бывают жидкими или твердыми. Пыль твердых горючих веществ с воздухом может образовывать взрывоопасные смеси (например, серная пыль).

4. Трудногорючие - вещества, способные гореть только под действием источника зажигания (например, в условиях пожара), но не способные к самостоятельному горению после его удаления: бромистый метил, аммиак водный технический, хлоренфенолят меди, дихлоральмочевина и др. Многие из них при смешивании с веществами первой группы способны интенсивно гореть и при определенных условиях взрываться.

5. Негорючие - вещества, не способные к горению. К этой группе относятся хлористый калий, сульфат калия, сульфат аммония, суперфосфат и др. При смешивании их с веществами (окислителями) первой группы образуются смеси, склонные при определенных условиях к разогреванию и саморазложению, чувствительные к удару, трению и нагреву. Такая смесь при контактировании с веществами второй, третьей и четвертой групп может привести к их самовозгоранию.

7.2 Пестициды. Большинство пестицидов являются веществами токсичными. Яд в человеческий организм может проникать через дыхательные пути, желудочно-кишечный тракт, кожу, даже неповрежденную. Всасывание через кожу усиливается при интенсивном потоотделении.

Подавляющее большинство пестицидов являются горючими веществами, загорающимися от кратковременно или длительно действующего источника зажигания. Процесс горения пестицидов сопровождается выделением большого количества ядовитых продуктов горения: хлористого водорода HCl , цианистого водорода HCN , оксида углерода CO , оксидов азота NO , NO_2 и др. При непол-

ном горении количество выделяющихся ядовитых газов и паров увеличивается. Горение пестицидов сопровождается значительным выделением тепла. Теплота сгорания их в среднем составляет 12600...15000 кДж/кг. Температура горения в условиях пожара может достигать 1500°C. Температура воспламенения многих горючих пестицидов выше 300°C; исключения составляют сероуглерод и дихлорэтан, температура воспламенения которых значительно ниже. Температура самовоспламенения пестицидов в среднем выше 450°C.

Пожарная опасность растворов пестицидов в горючих растворителях зависит главным образом от вида и количества горючего растворителя. Пожарная опасность горючих пестицидов в воде или в водных эмульсиях значительно понижается. Эмульсии вспыхивают и горят только в условиях длительно действующего на них открытого пламени или других высокотемпературных источников зажигания.

Основными средствами тушения многих ядохимикатов является вода, высокократная воздушно-механическая и химическая пены, порошковые составы, песок и др.

Динитроортокрезол [ДН, динок, селинон, 2-метил-4,6-динитрокрезол $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}$] - кристаллическое вещество желтого цвета. Плохо растворим в воде. Хорошо растворяется в этиловом спирте. Легко воспламеняется и горит коптящим пламенем с большой скоростью. Динитроортокрезол и его соли взрывоопасны.

На основе динитроортокрезола можно приготовить пастообразный препарат типа динок. Паста содержит около 50 % динитроортокрезола (в виде аммонийной соли), 2,0...25 % воды, а также добавки (сульфат натрия, смачиватели). Пастообразные препараты динок после высыхания становятся взрывоопасными, поэтому следует предотвращать высыхание динитроортокрезольных паст подачей значительного количества воды. Динитроортокрезол и препараты на его основе ядовиты.

Дихлорэтан (этилен хлористый $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$) - бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с сильным запахом хлороформа. В

воде труднорастворим, ядовит. Температура вспышки 9°C ; температура самовоспламенения 413°C , область воспламенения паров в воздухе 6,2...16 % (об.), или $250\text{...}640\text{ г/м}^3$; температурные пределы воспламенения насыщенных паров в воздухе: нижний 8°C , верхний 31°C ; теплота сгорания 11196 кДж/кг . В воздухе горит коптящим пламенем; дымовые газы содержат токсичные пары. Тушить дихлорэтан следует тонкораспыленной водой или пеной, избегая при этом попадания дихлорэтана на резино-технические изделия (пожарные рукава, резиновые перчатки, обувь и т. п.), так как эти изделия быстро портятся.

Сероуглерод (CS_2) - бесцветная легко воспламеняющаяся сильно ядовитая жидкость с неприятным запахом тухлой редьки. Температура вспышки -43°C , температура самовоспламенения 90°C , область воспламенения паров в воздухе 1...50 % (об.), или $31\text{...}1560\text{ г/м}^3$; температурные пределы воспламеняемости насыщенных паров в воздухе: нижний -50°C , верхний -26°C , теплота сгорания 14070 кДж/кг .

При добавлении четыреххлористого углерода к сероуглероду пожарная опасность последнего несколько уменьшается, но даже смесь из 20 % (масс.) сероуглерода и 80 % (масс.) четыреххлористого углерода имеет температурные пределы воспламенения: нижний -15°C , верхний 7°C . Температура самовоспламенения 151°C .

Ортокрезол ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) — бесцветная жидкость или кристаллы с сильным запахом фенола, растворяется в воде, плотность $1046,5\text{ кг/м}^3$, температура плавления $30,3^{\circ}\text{C}$. При нагревании выше температуры плавления смешивается со спиртом и эфиром. Температура вспышки 91°C , температура самовоспламенения 480°C , теплота сгорания 34200 кДж/кг .

Препарат 2,4-Д (натриевая соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты) - горючий кристаллический порошок серого цвета, хорошо растворяется в воде. Температура плавления $215\text{...}218^{\circ}\text{C}$. Температура вспышки 273°C , температура воспламенения 362°C , температура самовоспламенения 651°C . Взвешенная в воздухе пыль не взрывоопасна до концентрации 500 г/м^3 .

7.3 Удобрения. Пожарную опасность представляют следующие удобрения: селитры, аммиачная вода, мочеви́на.

Аммиачная селитра (NH_4NO_3) - бесцветное кристаллическое вещество, содержащее 60% кислорода, 5% водорода и 35% азота, причем половина азота находится в виде азота аммиака, а половина - в виде азота азотной кислоты. При повышении температуры селитра разлагается с выделением кислорода, который увеличивает интенсивность и распространенность пламени. Но даже без добавки горючих примесей аммиачная селитра способна к детонации. Это подтверждается примерами взрывов, происшедших в разных странах мира при попытке разрыхления селитры.

Скорость детонации селитры колеблется от 1500 до 3000 м/с. Объем выделяющихся газов при взрыве составляет 976 л/кг, теплота взрыва 1470 кДж/кг, температура взрыва 1230°C. При влажности выше 2,5 % детонационные свойства селитры пропадают. К удару аммиачная селитра нечувствительна, взрывается только при достижении так называемой критической массы.

Смеси аммиачной селитры с горючими материалами (деревом, соломой, торфом, льном, мешкотарой и др.) склонны к тепловому самовозгоранию, что обусловлено экзотермической реакцией нитрования. За счет теплоты реакции нитрования при температуре около 100°C начинается автокаталитическое разложение аммиачной селитры, в результате которого органические продукты разогреваются до температуры их самовоспламенения. Автокатализ вызывается главным образом выделяющимися при разложении аммиачной селитры диоксидом азота и в меньшей степени водяным паром. Особенно повышают пожаро- и взрывоопасность аммиачной селитры примеси порошкообразных металлов, которые могут служить сильнейшими катализаторами ее экзотермического разложения.

Калиевая селитра (KNO_3) в чистом виде - бесцветное кристаллическое вещество; температура плавления 337°C. Калиевая селитра более чувствительна к удару и трению, чем аммиачная. Пожарная опасность калиевой селитры может быть оценена хотя бы по тому показателю, что ее применяют для изготовления порохов и других быстрогорящих пиротехнических составов. Способность к

взрыву калиевой селитры увеличивается при смешении ее с органическими веществами. Поэтому запрещается хранить селитры с другими органическими веществами.

На складах селитр возникший пожар распространяется с большой скоростью, что обусловлено выделением кислорода при разложении солей. Не рекомендуется приближаться вплотную к очагу горения, так как в результате выгорания селитры в массе ее могут образовываться пустоты, заполняемые водой. При нагревании вода превращается в пар, выделение которого аналогично взрыву.

Аммиак жидкий синтетический. Аммиак жидкий синтетический представляет собой бесцветную жидкость, хорошо растворимую в воде. Температура кипения $33,4^{\circ}\text{C}$, теплота испарения 1373 кДж/кг. Жидкий аммиак имеет температуру самовоспламенения 650°C . На воздухе он интенсивно испаряется, образуя с воздухом взрывоопасные смеси. Область воспламенения $15...28$ % (об.). Давление при взрыве достигает $0,6$ МПа. Горит бледно-желтым пламенем. Теплота горения 18690 кДж/кг. При взаимодействии жидкого аммиака с йодом или хлором образуется йодистый или хлористый азот - сильные взрывчатые вещества.

Аммиак водный технический (аммиачная вода) - бесцветная или желтая жидкость с резким запахом аммиака. Представляет собой раствор газообразного аммиака в воде. В растворе его содержится $20...25$ %, трудногорюч. Однако при нагревании аммиак легко испаряется и образует с воздухом в закрытом объеме взрывоопасные смеси. Температура вспышки 23°C при 25 %-ной концентрации аммиака. Температурные пределы воспламенения $23...33^{\circ}\text{C}$, температура самовоспламенения выше 750°C . Аммиак образует взрывоопасные смеси с кислородом воздуха и оксидом азота N_2O . Области воспламенения: в кислороде $13,5...79$ %, в оксиде азота N_2O $2,2...72$ %.

Мочевина (карбамид) - диамид угольной кислоты (NH_2CONH_2), выпускается в виде кристаллов или гранул и относится к азотным удобрениям.

По данным ВНИИПО МВД СССР, мочеви́на имеет температуру вспышки 182°C, температуру воспламенения 233°C, температуру самовоспламенения 610°C. Дым при горении карбамида содержит токсичные пары. Взвешенная в воздухе пыль карбамида не взрывоопасна. При взаимодействии карбамида с азотной кислотой может образоваться взрывчатый нитрат мочевины.

Биоминеральные удобрения. Биоминеральные удобрения - это продукт переработки торфа, бурого угля, лигнина, сланцев бактериями. Почти все исходные продукты удобрений являются горючими материалами. Процесс приготовления биоминеральных удобрений является наиболее пожароопасным.

Учебное издание

**Лиханов Виталий Анатольевич
Лопатин Олег Петрович**

**ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ
ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ**

Учебное пособие
для студентов инженерного факультета,
обучающихся по специальности
280103 – Защита в чрезвычайных ситуациях

Редактор И.В. Окишева

Заказ № 344. Подписано к печати 1.12.2009 г.
Формат 60x84 1/16. Объем усл. печ. л. 3,125. Тираж 100 экз.
Бумага офсетная. Цена договорная. Отпечатано с оригинал-макета.
Отпечатано в типографии ФГОУ ВПО Вятская ГСХА
610017, г. Киров, Октябрьский проспект, 133