

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВООПАСНОСТИ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ФТОРОМ И ТРИФТОРИДОМ ХЛОРА

Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк

РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург, cisp@mail.wplus.net

Определены концентрационные пределы взрываемости смесей $\text{CF}_3\text{CFH}_2/\text{F}_2/\text{N}_2$, $\text{C}_3\text{F}_8/\text{F}_2/\text{N}_2$, $\text{C}_4\text{F}_8/\text{F}_2/\text{N}_2$, $\text{C}_4\text{F}_8/\text{ClF}_3/\text{N}_2$, $\text{C}_4\text{F}_{10}/\text{ClF}_3/\text{N}_2$ и $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}/\text{F}_2/\text{N}_2$. Для ряда составов первых двух смесей измерены максимальное давление взрыва и максимальная скорость роста давления при взрыве. В неразбавленных смесях, близких к стехиометрическим, наблюдался переход дефлаграции в детонацию. Скорости горения изученных смесей сопоставимы со скоростями горения кислородоводородных смесей.

Настоящая работа выполнена в связи с оценкой взрывоопасности процессов, использующих фтор и трифторид хлора в качестве фторирующих агентов.

АППАРАТУРА

Смеси испытывались в вертикально расположенных цилиндрических автоклавах из нержавеющей стали объемом 0,344 л (диаметр 48 мм) и 4,8 л (диаметр 148 мм).

Давление при взрыве испытываемых смесей регистрировали при помощи малоинерционного датчика давления ДД-10 (собственная частота колебаний мембраны датчика не менее 10 кГц), электронного преобразователя ИВП-2 и электронно-лучевого осциллографа С8-17. Датчик устанавливался в верхнем торце автоклавов. В нижней части обоих автоклавов размещалась электронагреваемая спираль для интенсификации конвекции при перемешивании испытываемых газов. Диаметр спирали $18 \div 20$ мм, диаметр нихромовой проволоки 1,1 мм, число витков 8, длина спирали $20 \div 25$ мм. Воспламенитель устанавливался на расстоянии $20 \div 30$ мм от нижнего торца автоклавов вблизи их оси симметрии.

При испытании смесей тетрафторэтана (CF_3CFH_2) с фтором в качестве воспламенителя использовалась проволока из нихрома диаметром 0,25 мм и длиной $15 \div 18$ мм, нагреваемая электрическим током до температуры $1150 \div 1300$ °С. В остальных испытаниях использовалась та же проволока длиной $5 \div 13$ мм, переплавляемая подачей электрического напряжения $15 \div 150$ В. Минимальное на-

пряжение использовали при определении максимального давления взрыва и максимальной скорости роста давления при взрыве, максимальное напряжение — для оценки возможного влияния энергии воспламенителя на определяемые концентрационные пределы взрываемости. При варьировании энергии воспламенителя в указанных пределах ее влияние на концентрационные пределы взрываемости не наблюдалось.

РЕАГЕНТЫ

Массовое содержание основного вещества в реагентах следующее: в CF_3CFH_2 — не менее 99,9 %, в C_3F_8 (октафторпропан) — не менее 99,9 %, в C_4F_8 (октафторциклобутан) — не менее 99,5 %, в C_4F_{10} (нормальный декафторбутан) — не менее 99,9 %, в $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ — не менее 99,7 %, в F_2 — не менее 99,4 %, (примеси: не более 0,1 % CO_2 , не более 0,2 % HF , не более 0,1 % O_2 , остальные — не более 0,2 %), в ClF_3 — не менее 99,5 % (основная примесь — ClF), в CF_4 — не менее 99,9 %. N_2 содержал до 1,3 % O_2 .

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ

Смеси готовили непосредственно в автоклавах. Состав смесей задавался по парциальным давлениям компонентов с относительной погрешностью не более 5 %. Время перемешивания составляло 10 мин при токе через спираль, интенсифицирующую перемешивание, $1,6 \div 1,8$ А. Допустимый ток через спираль (по отсутствию самовоспламенения в

Таблица 1

Нижний и верхний (по первому компоненту) концентрационные пределы взрываемости в бинарных смесях и флегматизирующая концентрация

Смесь	p_0 , МПа	T_0 , °С	C_n , %	C_v , %	C_f , %	
					N ₂	CF ₄
C ₂ F ₄ H ₂ +F ₂	0,2	Комнатная	1,5 ± 0,2	92,0 ± 0,5	94,0 ± 0,5	—
C ₃ F ₈ +F ₂	0,1	—//—	14,6 ± 0,5	83 ± 1	82,5 ± 0,5	—
	0,4	—//—			84 ± 1	
C ₄ F ₈ +F ₂	0,1	50	2,9 ± 0,1	83,5 ± 1,5	92,0 ± 0,5	77,5 ± 2,5
	2,1	50				
	0,1	150				
C ₂ F ₄ Cl ₂ +F ₂	0,1	50	4,7 ± 0,2	83,2 ± 0,5	88,0 ± 0,5	—
C ₄ F ₈ +ClF ₃	0,1	50	10,2 ± 0,5	81 ± 1	88 ± 2	—
	2,1	50				
	0,1	150				
C ₄ F ₁₀ +ClF ₃	0,1	50	18 ± 1	66 ± 1	79 ± 1	—
	2,1	50				

Примечание. Результаты, приведенные в таблице, получены в автоклаве объемом 0,344 л (C_n , C_v , C_f — объемные доли).

процессе перемешивания) определялся в серии предварительных экспериментов. Достаточность времени перемешивания проверялась анализом на газовом хроматографе на модельных веществах.

Анализ показал, что за время перемешивания в результате медленного взаимодействия фтора с CF₃CFH₂ в смеси появляются CF₃CF₂H, CF₃CF₃ и фтористый водород, но степень превращения CF₃CFH₂ при этом не превосходила 1,6 %. В остальных смесях заметного изменения состава за время их приготовления не происходило.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

При исследовании смесей CF₃CFH₂/F₂ и C₄F₈/F₂ неоднократно наблюдались самопроизвольные взрывы при достаточно быстром напуске в автоклав второго реагента, при быстром напуске азота после напуска обоих реагентов, а также в процессе перемешивания. Это, возможно, объясняется низкой температурой самовоспламенения исследуемых смесей.

В табл. 1 приведены нижний и верхний (по первому из указанных компонентов смеси)

концентрационные пределы взрываемости (C_n и C_v) в бинарных смесях и флегматизирующая концентрация (C_f) N₂ или CF₄. Максимальное количество флегматизатора требуется при соотношении реагентов, близком к стехиометрическому.

При испытании смесей C₄F₈/F₂/N₂ и C₄F₈/ClF₃/N₂ начальная температура варьи-

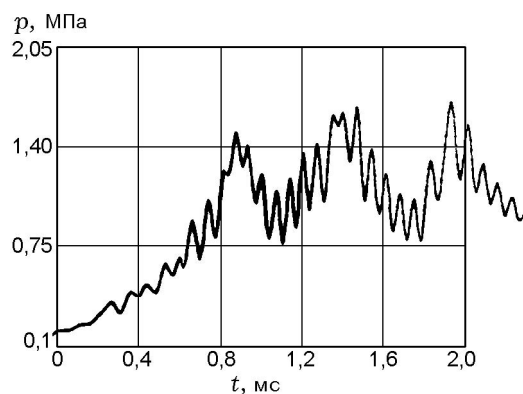


Рис. 1. Оциллограмма давления при взрыве смеси 28,7% об. C₃F₈ + 57,3% F₂ + 14,0% N₂: объем автоклава 0,344 л, $p_0 = 0,1$ МПа, $T_0 = 16 \div 20$ °С

Таблица 2

Результаты определения показателей взрыва смесей $\text{CF}_3\text{CFH}_2/\text{F}_2/\text{N}_2$ ($T_0 = 16 \div 20$ °С)

p_0 , МПа	Объем автоклава, л	C , %			p_{\max}/p_0	$(dp/dt)_{\max}$, МПа/с
		F_2	CF_3CFH_2	N_2		
0,2	0,344	11,1	10,0	78,9	6,3	100
		13,1	8,0	78,9	6,2	140
		18,75	6,25	75,0	8,4	510
		20,0	5,0	75,0	8,2	550
		21,0	4,0	75,0	5,6	130
		17,5	7,5	75,0	7,9	420
		15,0	5,0	80,0	7,1	250
		12,75	4,25	83,0	6,5	130
		11,4	3,8	84,8	5,5	65
		20,0	20,0	60,0	8,6	600
		20,0	12,5	67,5	8,0	710
0,05	0,344	75,0	25,0	0	35	Детонация
0,2	4,8	20,0	5,0	75,0	8,8	390
		20,0	20,0	60,0	9,5	380

Примечание. Относительная погрешность определения (p_{\max}/p_0) 5 %, $(dp/dt)_{\max}$ — 20 %; C — объемные доли.

ровалась в диапазоне $50 \div 150$ °С. В указанных пределах влияние температуры на концентрационные пределы взрываемости этих смесей не обнаружено.

Помимо определения концентрационных пределов взрываемости, для смесей $\text{CF}_3\text{CFH}_2/\text{F}_2/\text{N}_2$ и $\text{C}_3\text{F}_8/\text{F}_2/\text{N}_2$ были проведены испытания с целью определения максимального давления взрыва (p_{\max}/p_0) и максимальной скорости роста давления при взрыве $[(dp/dt)_{\max}]$. Результаты этих испытаний представлены в табл. 2 и 3. Для обеих смесей показатели взрыва максимальны при соотношении реагентов, близком к стехиометрическому.

Приведенные в табл. 2, 3 данные позволяют оценить влияние объема автоклава на получаемые значения показателей взрыва. Как видно, для смесей $\text{CF}_3\text{CFH}_2/\text{F}_2/\text{N}_2$ значения p_{\max}/p_0 , полученные в автоклаве объемом 4,8 л, на $12 \div 15$ % выше значений, полученных в автоклаве объемом 0,344 л, что, по видимому, объясняется снижением доли теплотеря при увеличении объема. Для смесей

$\text{C}_3\text{F}_8/\text{F}_2/\text{N}_2$ значение p_{\max}/p_0 , полученное в автоклаве объемом 4,8 л при содержании азота 70 %, существенно выше (на 34 %) значения, полученного в автоклаве объемом 0,344 л; при уменьшении содержания азота (увеличении скорости горения) эта разница становится незначительной. При испытаниях в вертикально расположенных цилиндрических ($H/D \geq 1$) автоклавах с иницированием воспламенения в их нижней части получаемые значения $(dp/dt)_{\max}$ должны быть примерно обратно пропорциональны высотам автоклавов [1]. Отношение высот использованных автоклавов 1,5. С учетом разброса экспериментальных данных значения $(dp/dt)_{\max}$, полученные в автоклавах разных объемов, удовлетворительно согласуются между собой.

При снижении содержания азота в смесях, близких к стехиометрии, скорость горения становится столь высокой, что оказывается заметной неравномерность распределения давления по сосуду при взрыве: на осциллограмме, приведенной на рис. 1, датчик зарегистрировал приход волн сжатия с периодом $\approx 0,6$ мс

и колебания с резонансной частотой мембраны датчика давления ≈ 13 кГц, что указывает на ударную нагрузку датчика.

На осциллограмме, приведенной на рис. 2, присутствуют явные признаки перехода дефлаграции горючей смеси в детонацию [2, 3]:

— максимальное зарегистрированное давление взрыва примерно вдвое превосходит расчетную оценку для дефлаграционного сгорания смеси;

— ярко выражены колебания с резонансной частотой мембраны датчика давления (см. выше);

— четко виден (обозначен стрелкой) приход к датчику ударных волн, отраженных от нижнего торца автоклава; зная высоту автоклава (19 см) и время прихода отраженной ударной волны, можно оценить скорость ее распространения (≈ 950 м/с);

— скорость роста давления, зарегистрированная в этом испытании к концу взрыва, соответствует пределу быстрогодействия использованной аппаратуры (датчик давления и электронный преобразователь) — $0,05 \div 0,1$ мс.

Переход дефлаграции в детонацию наблюдался также при испытании неразбавленных азотом смесей $\text{CF}_3\text{CFH}_2/\text{F}_2$, $\text{C}_4\text{F}_8/\text{F}_2$ и $\text{C}_4\text{F}_8/\text{ClF}_3$.

Для сопоставления полученных значений $(dp/dt)_{\text{max}}$ с результатами ранее хорошо изученных смесей в автоклаве объемом 0,344 л были проведены испытания смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при комнатной температуре и атмосферном давлении. Оказалось, что максимальная скорость роста давления при взрыве водородовоздушной смеси в этом автоклаве при таком же расположении воспламенителя

примерно такая же, как и у стехиометрических смесей $\text{CF}_3\text{CFH}_2/\text{F}_2/\text{N}_2$ и $\text{C}_3\text{F}_8/\text{F}_2/\text{N}_2$, содержащих 80 и 42 % об. азота соответственно. При $\text{O}_2/(\text{O}_2 + \text{N}_2) > 0,4$ на осциллограммах давления при взрыве смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ появляются пульсации, свидетельствующие о неравномерности распределения давления по сосуду при взрыве, но перехода дефлаграции в развитую детонацию в данном автоклаве не наблюдается даже у неразбавленных азотом смесей водорода с кислородом.

ВЫВОДЫ

Испытания подтвердили высокую взрывоопасность смесей фторпроизводных предельных углеводородов с фтором и трифторидом хлора, прогнозируемую по результатам термодинамических расчетов.

По ширине области взрываемости и скорости горения исследованные смеси сопоставимы с кислородоводородными смесями.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Водяник В. И.** Взрывозащита технологического оборудования. М.: Химия, 1991.
2. **Льюис Б., Эльбе Г.** Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
3. **Розловский А. И.** Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.

*Поступила в редакцию 20/X 2000 г.,
в окончательном варианте — 19/II 2001 г.*

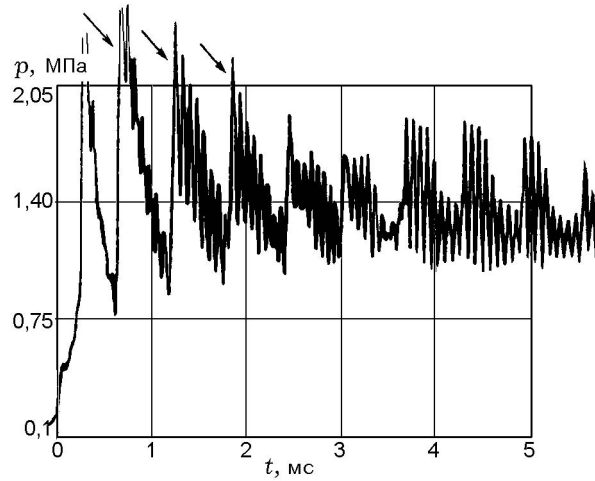


Рис. 2. Осциллограмма давления при взрыве смеси 25 % об. C_3F_8 + 75 % F_2 :
 объем автоклава 0,344 л, $p_0 = 0,1$ МПа, $T_0 = 16 \div 20$ °С, стрелками указан момент прихода к датчику давления ударных волн, отраженных от нижнего торца автоклава

Таблица 3

Результаты определения показателей взрыва смесей $C_3F_8/F_2/N_2$
 ($p_0 = 0,1$ МПа; $T_0 = 16 \div 20$ °С)

Объем автоклава, л	C, %			p_{\max}/p_0	$(dp/dt)_{\max}$, МПа/с
	C_3F_8	F_2	N_2		
0,344	10,0	20,0	70,0	6,1	30
	8,7	21,3	70,0	5,9	25
	11,8	18,2	70,0	6,0	25
	14,7	29,3	56,0	8,4	145
	19,3	38,7	42,0	9,5	280
	24,0	48,0	28,0	11,0	650
	28,7	57,3	14,0	12,2	1550
	33,3	66,7	0	22,3	Детонация
	50,0	50,0	0	11,2	900
	25,0	75,0	0	≥ 25	Детонация
4,8	10,0	20,0	70,0	8,2	29
	14,7	29,3	56,0	9,7	95
	19,3	38,7	42,0	10,2	215
	24,0	48,0	28,0	11,5	400

Примечание. Относительная погрешность определения (p_{\max}/p_0) 5 %, $(dp/dt)_{\max}$ — 20 %, C — объемные доли.