

ОЦЕНКА ВЗРЫВООПАСНОСТИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ И ИХ СМЕСЕЙ ПО МИНИМАЛЬНОМУ ДАВЛЕНИЮ ЗАЖИГАНИЯ ПРИ ФИКСИРОВАННОЙ ЭНЕРГИИ ВОСПЛАМЕНИТЕЛЯ

Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк

ФГУП РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург, office@cisp.spb.ru

Определены значения минимального давления зажигания паров ряда фторсодержащих мономеров и их смесей при использовании одного типа воспламенителя — спирали из молибден-рениевой проволоки. Энергия, подводимая к воспламенителю, подобрана так, чтобы ее было достаточно для поджигания чистого тетрафторэтилена при давлении 0.6 МПа и выше.

Ключевые слова: тетрафторэтилен, трифторэтилен, дифторэтилен, гексафторпропилен, перфторбутadiен, взрывоопасность.

Актуальность оценки взрывоопасности паров фторсодержащих мономеров определяется все более широким их вовлечением в процессы получения новых полимерных материалов. Многие из этих мономеров способны разлагаться в режиме дефлаграции, что может приводить к разрушению технологических аппаратов [1, 2].

Понятие минимального давления распространения пламени (дефлаграции) довольно часто встречается в литературе. Однако его значения, полученные в экспериментах, как правило, связаны (см., например, [3, 4]) либо с достижением критического диаметра, либо с достижением предела по энергии зажигания, так как оба этих параметра быстро растут с понижением давления. Тем не менее для оценки взрывоопасности технологического оборудования (т. е. в привязке к конкретным размерам оборудования и вероятности появления источников зажигания той или иной мощности) минимальное давление дефлаграции (зажигания) имеет практическое значение.

В научных исследованиях и промышленности накоплен большой опыт получения и применения тетрафторэтилена (ТФЭ), который, по-видимому, является наиболее взрывоопасным из фторпроизводных этилена. За всю многолетнюю практику не отмечено ни одного взрыва ТФЭ в промышленности при давлениях менее 0.6 МПа, при давлениях же выше 1 МПа вероятность взрыва при нарушениях регламента производств и правил обращения с ТФЭ весьма высока.

В то же время авторы настоящей статьи при экспериментальном изучении взрывоопас-

ности ТФЭ с использованием мощных воспламенителей (до 0.4 г пиротехнического состава: 88.5 % BaO_2 + 8.85 % Al + 2.65 % ацетилцеллюлозы) наблюдали дефлаграцию ТФЭ при $p = 0.15$ МПа в сосуде диаметром 48 мм и при $p = 0.1$ МПа в сосуде диаметром 148 мм.

Отсутствие взрывов в промышленности при $p \leq 0.6$ МПа объясняется, по-видимому, тем, что вероятность появления внутри технологического оборудования источников зажигания с энергией, достаточной для инициирования дефлаграции ТФЭ при этих давлениях, практически равна нулю. Действительно, минимальная энергия зажигания ТФЭ растет с падением давления примерно обратно пропорционально давлению в третьей степени [5]. Аналогичная зависимость имеет место и для ацетиленов [3].

В связи с вышеизложенным представляется целесообразным сравнить взрывоопасность фторсодержащих мономеров и их смесей по минимальному давлению зажигания при фиксированной энергии воспламенителя, причем последний надо подобрать так, чтобы он инициировал дефлаграцию чистого ТФЭ только при $p \geq 0.6$ МПа.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Испытания проводились в вертикально расположенном цилиндрическом автоклаве, изготовленном из нержавеющей стали, объемом 0.325 л (диаметр 48 мм).

Регистрация давления осуществлялась в цифровом формате при помощи малоинерционного датчика давления ДД-10 (собственная частота колебаний мембраны датчика не ме-

нее 10 кГц) и электронного преобразователя ИВП-2. Датчик давления устанавливался на верхнем торце автоклава, мембрана датчика размещались заподлицо с внутренней стенкой автоклава.

Воспламенитель располагался на расстоянии $35 \div 40$ мм от нижнего торца автоклава вблизи его оси симметрии. Для интенсификации конвекции при перемешивании газов (паров) в нижней части автоклава устанавливалась электронагреваемая спираль.

Смеси мономеров готовили непосредственно в автоклаве. Состав смесей задавался по парциальным давлениям компонентов. Автоклав предварительно выводился на заданный температурный режим (100 ± 2 °С) с помощью автоматически регулируемого электрообогрева и вакуумировался. Выбор температуры определялся желанием минимизировать погрешность состава приготавливаемых смесей из-за отклонения уравнений состояния некоторых мономеров от уравнения идеального газа при более низких температурах. Время перемешивания составляло 10 мин, достаточность этого времени проверялась анализом на газовом хроматографе модельных смесей N_2/C_2F_4 .

Ниже приведены используемые реагенты с указанием содержания основного вещества:

- C_2F_4 , не менее 99.9 %;
- C_2F_3H , не менее 99.5 %;
- $C_2F_2H_2$, не менее 99.9 %;
- C_3F_6 (гексафторпропилен), не менее 99.9 %;
- C_2H_4 , не менее 99.9 %;
- C_4F_6 (перфторбутadiен), не менее 98 %;
- H_2 , не менее 99.99 %.

В качестве воспламенителя использовалась раскаленная спираль из проволоки (сплав молибден — рений (47 %)) диаметром 0.2 мм. Диаметр спирали ≈ 2.8 мм, ее высота $8 \div 9$ мм, длина проволоки на одну спираль $140 \div 142$ мм. Напряжение на спираль подавалось от предварительно заряженного конденсатора с помощью мощного импульсного тиристора. Емкость конденсатора 880 мкФ, напряжение до 300 В.

В ходе наладочных испытаний было установлено следующее.

1. Максимальная температура нагрева спирали достигается примерно через 5 мс после срабатывания тиристора (установлено по максимуму свечения спирали с помощью фото диода).

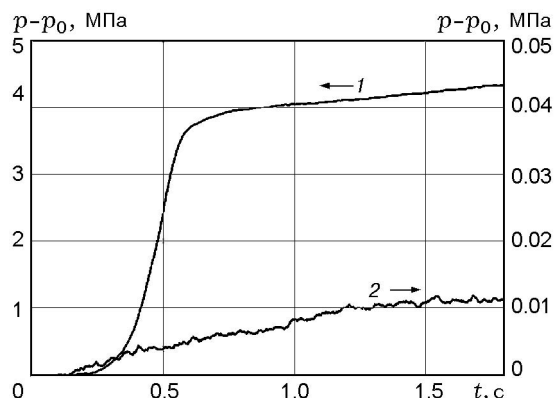


Рис. 1. Оциллограмма изменения давления в автоклаве при инициировании зажигания тетрафторэтилена:

1 — $p_0 = 0.6$ МПа, взрыв; 2 — $p_0 = 0.5$ МПа, нет взрыва

2. При оценке результатов необходимо исключать испытания, в которых перегорала спираль воспламенителя и имел место дуговой разряд.

3. Для получения воспроизводимых результатов при испытаниях необходимо каждый раз использовать вновь изготовленный воспламенитель, так как после первого срабатывания меняется состояние поверхности металла и падает его «поджигающая способность» при одной и той же подведенной энергии.

По результатам испытаний напряжение зарядки конденсатора выбрано 208 В (энергия, запасенная конденсатором, 19 Дж). Данный воспламенитель инициирует взрыв ТФЭ при $p = 0.6$ МПа и не зажигает ТФЭ при $p = 0.5$ МПа (рис. 1). Расчетная оценка максимальной температуры нагрева, полученная в предположении, что вся энергия идет на нагрев спирали, ≈ 1400 °С. Приведенное значение, по-видимому, близко к реальному, поскольку переплавление спирали наблюдали при энергии, близкой к прогнозируемой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Минимальное давление зажигания смесей $C_2F_2H_2/C_2F_4$. Результаты испытаний представлены на рис. 2. Чистые пары $C_2F_2H_2$ спирально при запасенной энергии конденсатора 19 Дж не поджигались при давлении 3 МПа. При увеличении запасенной энергии до 38 Дж (температура спирали ≈ 2400 °С) дифторэтилен удалось поджечь при начальном давлении 3 МПа. Максимальное давление взрыва при

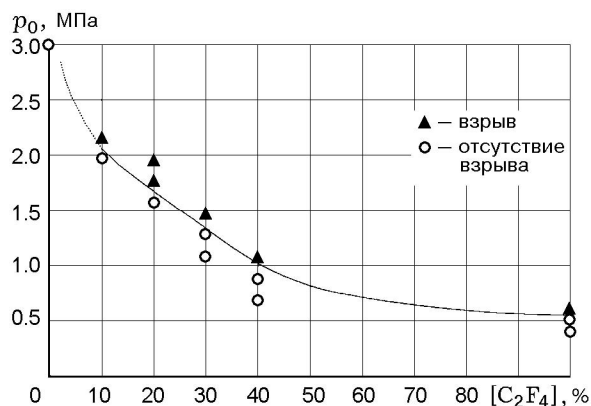


Рис. 2. Минимальное давление зажигания смесей тетрафторэтилена и дифторэтилена в зависимости от объемной доли тетрафторэтилена

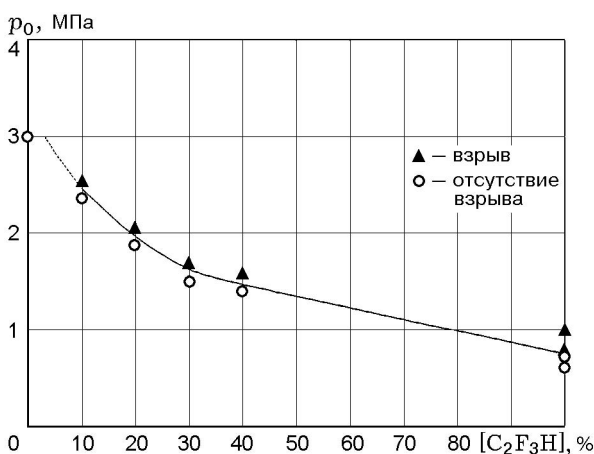


Рис. 3. Минимальное давление зажигания смесей трифторэтилена и дифторэтилена в зависимости от объемной доли трифторэтилена

этом составило 42 МПа, максимальная скорость роста давления при взрыве 200 МПа/с.

Минимальное давление зажигания смесей $C_2F_3H/C_2F_2H_2$ и C_2F_3H/H_2 . Результаты испытаний представлены на рис. 3, 4.

Как видно из рис. 2, 3, граница взрывоопасной области по давлению для смесей $C_2F_3H/C_2F_2H_2$ лежит несколько выше, чем для смесей $C_2F_4/C_2F_2H_2$. Добавление водорода к C_2F_3H повышает его взрывоопасность (см. рис. 4). Возможно, это объясняется высокой теплопроводностью водорода, а также тем, что тепловой эффект реакции $C_2F_3H + H_2 = 2C + 3HF$ (≈ 330 кДж) значительно больше теплового эффекта реакции $C_2F_3H = 1.5C + 0.5CF_4 + HF$ (≈ 250 кДж).

Минимальное давление зажигания смесей $C_2F_4/C_2F_2H_2/C_3F_6/C_2H_4$. Результаты испы-

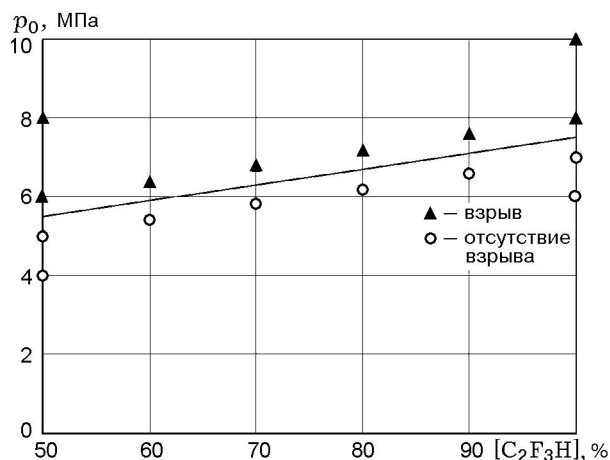


Рис. 4. Минимальное давление зажигания смесей трифторэтилена и водорода в зависимости от объемной доли трифторэтилена

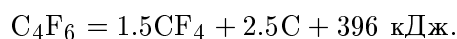
Минимальное давление зажигания парогазовых смесей $C_2F_4/C_2H_4/C_3F_6/C_2F_2H_2$

Объемный состав смеси, %				p_{min} , МПа
C_2F_4	C_2H_4	C_3F_6	$C_2F_2H_2$	
100	0	0	0	0.55 ± 0.05
90	10	0	0	0.50 ± 0.05
80	20	0	0	0.50 ± 0.05
70	30	0	0	0.50 ± 0.05
25*	0	25	50	> 3.0
22.5	10	22.5	45	2.9 ± 0.1
20	20	20	40	2.7 ± 0.1
17.5	30	17.5	35	2.5 ± 0.1

Примечание. *При увеличении энергии воспламенителя до 38 Дж (температура спирали ≈ 2400 °С) смесь взорвалась при давлении 3 МПа, максимальное давление взрыва 5.7 МПа, максимальная скорость роста давления при взрыве 4 МПа/с.

таний представлены в таблице. За минимальное взрывоопасное давление принималось среднее арифметическое ближайших значений давления, при котором наблюдался взрыв или был получен отрицательный результат.

Оценка взрывоопасности перфторбутана (ПФБ). Наличие двух двойных связей в молекуле ПФБ и термодинамический расчет, выполненный по исходным данным [6, 7], указывают на возможность протекания экзотермической реакции по уравнению



При протекании реакции в газовой фазе, в адиабатических условиях, при постоянном объеме и в предположении отсутствия термической диссоциации CF_4 температура может подниматься с 298 до 2410 К, т. е. ПФБ потенциально взрывоопасен и в случае разложения в режиме дефлаграции давление может вырасти в 12 раз.

Минимальное давление зажигания ПФБ, определенное вышеописанным методом, оказалось равным (0.55 ± 0.05) МПа, т. е. совпало с аналогичным значением для ТФЭ.

В этом же автоклаве при использовании пиротехнического воспламенителя (состав см. выше) массой 0.2 г взрывы были зарегистрированы при начальном давлении $p_0 \geq 0.125$ МПа.

В автоклаве объемом 4.8 л (диаметр 148 мм) использовался пиротехнический воспламенитель того же состава массой 0.4 г. Взрывы зарегистрированы при $p_0 \geq 0.07$ МПа. Максимальное давление взрыва превосходило начальное в 12 раз. Скорость роста давления при взрыве достигала 4 МПа/с при $p_0 = 0.1$ МПа.

При использовании и транспортировке мономеров наибольшую опасность представляет переход горения паровой фазы в горение жидкости. Опыты с ТФЭ [8] показали, что в этом случае разрывные мембраны не обеспечивают защиту аппаратов от разрушения.

Для выяснения возможности перехода взрыва паровой фазы ПФБ над жидкостью в горение жидкости был поставлен следующий эксперимент. В автоклаве объемом 0.325 л воспламенитель (таблетка пиротехнического состава массой 0.12 г) был перенесен в центр сосуда. Автоклав вакуумировали, и в него при комнатной температуре переконденсировали 62 г ПФБ. Далее автоклав термостатировали при температуре $60 \div 62$ °С. Давление паров ПФБ при этом составило 0.63 МПа. После срабатывания воспламенителя максимальный подъем давления составил около 30 МПа, что указывает на практически полное превращение ПФБ, содержавшегося в автоклаве, в сажу и тетрафторметан. Значение давления CF_4 в автоклаве после его остывания подтвердило полное превращение ПФБ в сажу и CF_4 . При вскрытии автоклава оказалось, что он полностью заполнен сажей, масса которой соответствовала количеству заправленного ПФБ. Тонкие конструкционные детали воспламенителя и сифон (трубка диаметром 4×0.5 мм) были переплав-

лены. Каких-либо признаков (звук, вид осциллограммы давления, следы бризантного действия внутри автоклава) перехода дефлаграции жидкой фазы ПФБ в детонацию не обнаружено.

Таким образом, на основании проведенных испытаний можно сделать вывод, что по критерию «минимальное давление зажигания» наиболее взрывоопасными из рассмотренных в статье мономеров являются тетрафторэтилен и перфторбутадиев. По совокупности других свойств тетрафторэтилен опаснее перфторбутадиев, так как характеризуется более высоким давлением насыщенных паров при одной и той же температуре и склонен к самопроизвольной полимеризации на стенках оборудования, что в определенных условиях может приводить к взрыву его паров [9].

Добавление водорода к трифторэтилену и этилена к тетрафторэтилену повышает взрывоопасность этих фтормономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторпласты. Л.: Химия, 1978.
2. Промышленные фторорганические продукты. Справочник / Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов и др. СПб.: Химия, 1996.
3. Иванов Б. А. Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969.
4. Корольченко А. Я., Цариченко С. Г., Шебеко Ю. Н. и др. Концентрационные пределы распространения пламени в газоздушных смесях при пониженных давлениях // Хим. физика. 1992. Т. 11, № 2. С. 258–263.
5. Бирюлин Ю. С., Борисов А. А., Маилков А. Е., Хомик С. В. Взрывные характеристики тетрафторэтилена // Кинетика и механизм физико-химических процессов: Сб. тр. ИХФ АН СССР. Черноголовка, 1981. С. 68.
6. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд.: В 4 т. / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. М.: Наука, 1978.
8. Encyclopedia of Chemical Technology. 2nd Ed. Kirk-Othmer, 1966. V. 19. P. 805.
9. Бабенко Ю. И., Лисочкин Я. А., Позняк В. И. Взрыв тетрафторэтилена в процессе неизотермической полимеризации // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 5. С. 56–62.