

ВЗРЫВООПАСНОСТЬ СМЕСЕЙ ТРУДНОГОРЮЧИХ ХЛАДОНОВ С ВОЗДУХОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк

Российский научный центр «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург

Экспериментально определена минимальная энергия зажигания трудногорючих хладонов в смесях с воздухом при различных давлениях.

В настоящее время смеси хладонов 134а ($C_2F_4H_2$), 22 (CF_2HCl) и 125 (C_2F_5H) с воздухом считаются невзрывоопасными при атмосферном давлении (см. существующие стандарты испытаний: ГОСТ 12.1.044 (Россия), ASTM E681 (США)). Однако имеются экспериментальные данные [1, 2] о возможности дефлаграции смесей хладонов 134а и 22 с воздухом при давлении выше атмосферного. Термодинамический расчет адиабатической температуры продуктов реакции окисления этих хладонов кислородом воздуха дает значения $T > 2000$ К. Это подтверждает возможность протекания таких реакций в режиме дефлаграции.

Отсутствие режима дефлаграции для указанных смесей при атмосферном давлении, возможно, объясняется следующими причинами:

— увеличение критического диаметра распространения пламени при снижении давления до величины диаметра испытательного сосуда;

— увеличение минимальной энергии зажигания смесей при снижении давления до значений, превышающих энергию воспламенителя.

Цель данного исследования — определить минимальную энергию зажигания смесей хладонов 134а, 125 и 22 с воздухом при различных давлениях.

Испытания проводили в сферическом автоклаве из нержавеющей стали объемом 10 л. Автоклав оборудован люком для осмотра и чистки; гнездами для установки датчика давления, двух термопар и воспламенителя; рубашкой термостатирования. Открытые спай термопар расположены на расстоянии $10 \div 15$ мм от стенки, одна в верхней части автоклава, другая — в средней.

С помощью вентиля автоклав соединяется с системами сброса давления, вакуумирования, подачи сжатого воздуха и газов, а также паров, используемых для приготовления сме-

сей. Смеси готовили непосредственно в автоклаве. Состав задавали по парциальным давлениям компонентов. Для уменьшения времени смешения за счет интенсификации конвекции использовалась электронагреваемая спираль диаметром $18 \div 20$ мм и длиной $20 \div 25$ мм, диаметр нихромовой проволоки 1,1 мм, число витков 8. Температура спирали при перемешивании на $70 \div 100$ °С превосходила температуру стенок автоклава. Время полного перемешивания ($t = 10$ мин) установлено с помощью газохроматографического анализа.

В процессе испытаний с помощью светолучевого осциллографа регистрировались давление в автоклаве и сигналы обеих термопар.

В качестве воспламенителя применялись таблетки пиротехнического состава (88,5 % (по массе) BaO_2 , 8,85 % Al, 2,65 % связующего — ацетилцеллюлозы) различной массы. Горение состава инициировалось нагретой электрическим током нихромовой проволокой.

Энергия, подводимая к газовой смеси при сгорании таблетки пиротехнического состава, оценивалась сравнением с подъемом давления в автоклаве при сгорании аналогичной таблетки в воздухе без хладона (рис. 1). В диапазо-

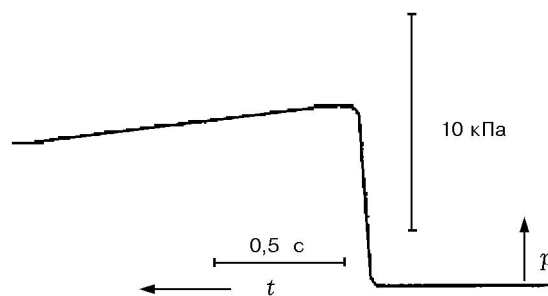


Рис. 1. Осциллограмма давления в автоклаве в процессе сгорания пиротехнического состава в воздухе:

начальное давление воздуха — 0,3 МПа, масса широсоства — 0,12 г

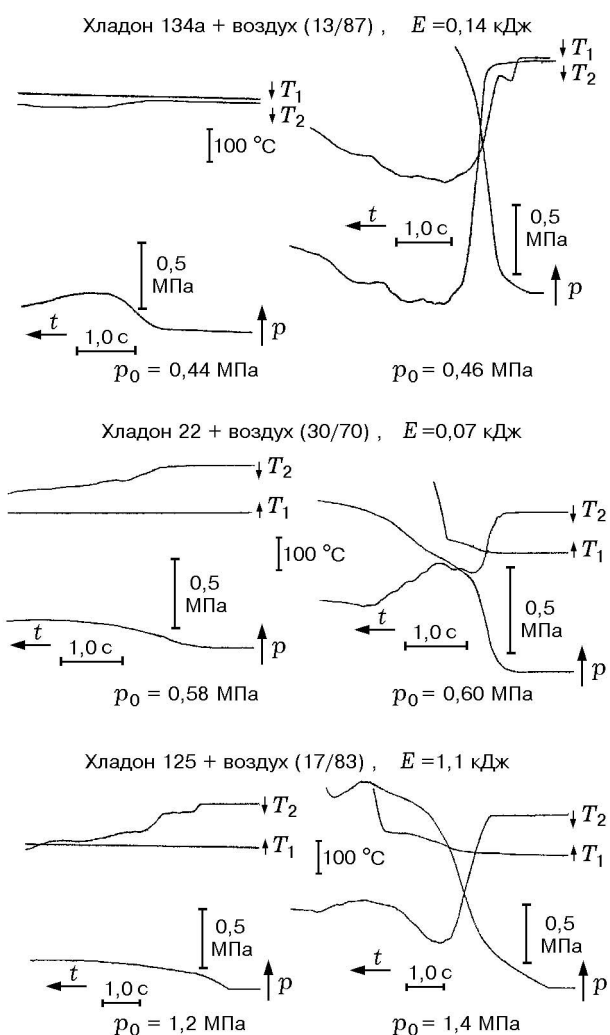


Рис. 2. Осциллограммы давления и температуры в автоклаве при воспламенении хладоновоздушной смеси:

T_1 — температура, измеряемая термопарой, расположенной в средней части автоклава, T_2 — в верхней части, на рисунке указано объемное соотношение компонентов

нах давления $0,1 \div 0,5$ МПа и массы таблетки воспламенителя $0,05 \div 0,5$ г энергия, подводимая к газу, составляла $(2,3 \pm 0,2)$ кДж на 1 г пиротехнического состава. Время сгорания таблетки $\approx 0,1$ с.

Зависимость минимальной энергии зажигания газовых смесей от давления определяли в серии опытов с различным начальным давлением (p_0) стехиометрической смеси хладон — воздух при одинаковой массе таблетки воспламенителя (разброс по массе внутри одной партии не превышал 10 %).

На рис. 2 приведены типичные осциллограммы в области перехода от очага горения, созданного воспламенителем, к дефлаграции. По мере увеличения p_0 наблюдается рост максимального давления, фиксируемого после сгорания пиросостава. Существует переходная область значений давления, в которой наблюдается незначительный $(0,2 \div 0,5)p_0$ подъем давления по истечении времени горения пиросостава. Это указывает на увеличение размеров очага в процессе его всплывания. Последующий процесс горения происходит в верхней части автоклава при охлаждающем воздействии стенки, затем очаг гаснет. При дальнейшем увеличении начального давления горение захватывает большую часть объема автоклава, что фиксируется термопарой в средней части автоклава (T_1). Этот переход и принимался за начало дефлаграции.

Хроматографический анализ газовой фазы в опытах, где был зарегистрирован процесс дефлаграции, показал резкое снижение концентрации кислорода, образование тетрафторметана, углекислого газа, а также, предположительно, фторфосгена.

Минимальная энергия зажигания смесей хладон+воздух при различных давлениях

Смесь, % по объему	p , МПа	E , кДж	n
Хладон 134а — воздух 13/87	0,56	0,07	2,7
	0,46	0,14	
	0,34	0,28	
	0,1	6,8*	
Хладон 22 — воздух 30/70	0,59	0,07	1,8
	0,43	0,14	
	0,27	0,28	
	0,1	1,6*	
Хладон 125 — воздух 17/83	1,3	1,1	1,6
	0,8	2,2	
	0,1	60*	

Примечание. * — экстраполяция.

Минимальную энергию зажигания E исследуемых смесей при атмосферном давлении находили методом экстраполяции в предположении, что $E \sim 1/p^n$. Показатель степени n определялся по результатам испытаний при различных давлениях (таблица).

Проведение опытов при атмосферном давлении оказалось невозможным, так как необходимый для воспламенения очаг пламени превосходит объем автоклава. Приближенную оценку размера очага пламени, необходимо для воспламенения смеси, можно сделать, рассчитав массу реакционной смеси, которая при найденных значениях E будет нагрета до температуры самовоспламенения. Установлено, что для испытания хладонов 134а и 22 при атмосферном давлении размер автоклава должен быть не менее 1 м^3 , а для хлада 125 — 10 м^3 .

Проведенные исследования показали, что минимальная энергия зажигания испытанных смесей хладон — воздух значительно превос-

ходит рекомендованные в стандартах значения ($20 \div 40 \text{ Дж}$). Даже при повышенных давлениях зажигание таких смесей требует большей энергии. Результаты экспериментов по горению смесей хладонов 134а, 22 и 125 с воздухом при повышенных давлениях ставят под сомнение выводы об их невзрывоопасности при атмосферном давлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dekleva Th. W., Lindley A. A., Powell Ph.** Flammability and reactivity of select HFCs and mixtures // ASHRAe Journal. December, 1993. P. 40–47.
2. **Sand J., Audrjeski D.** Combustibility of chlorodifluoromethane // ASHRAe Journal. May, 1982. P. 32–36.

*Поступила в редакцию 9/VIII 1999 г.,
в окончательном варианте — 24/IX 1999 г.*
