

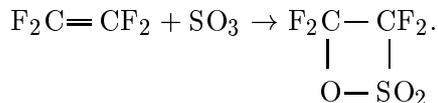
## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТИ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ $C_2F_4$ , $SO_3$ И $C_2F_4OSO_2$

Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк

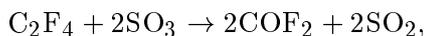
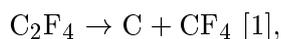
РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург  
cisp@mail.wplus.net

Определены концентрационные пределы взрываемости смесей и условия флегматизации смесей гелием и перфторпропаном. Для большинства смесей измерены максимальное давление взрыва и максимальная скорость роста давления при взрыве. Добавление серного ангидрида к тетрафторэтилену заметно снижает минимальную энергию зажигания по сравнению с чистым тетрафторэтиленом, но слабо влияет на максимальное давление взрыва и скорость роста давления при взрыве. Установлено, что взрывоопасны чистые пары тетрафторэтансультона, но наиболее опасны его смеси с серным ангидридом.

Настоящая работа выполнена в связи с оценкой взрывоопасности процесса получения тетрафторэтансультона (сультон) по реакции присоединения серного ангидрида к тетрафторэтилену:



Взрывоопасность процесса обусловлена возможностью протекания побочных реакций в режиме дефлаграции, например:



Смеси готовили и испытывали в вертикально расположенном цилиндрическом автоклаве из нержавеющей стали. Внутренний диаметр автоклава 48 мм, объем 344 мл. Температура автоклава с помощью электронагревателя и регулятора поддерживалась в пределах  $T_0 = 70 \div 73 \text{ }^\circ\text{C}$ , а температура прилегающих к нему трубопроводов и вентилях — в пределах  $70 \div 90 \text{ }^\circ\text{C}$ , чтобы избежать конденсации исследуемых веществ.

Давление при взрыве смеси измеряли малоинерционным индукционным датчиком ДД-10 (собственная частота колебаний мембраны не менее 10 кГц). Сигнал поступал на усилитель-преобразователь ИД-2и и регистрировался светолучевым осциллографом Н-117/1.

Датчик находился в верхнем торце автоклава, воспламенитель — на расстоянии  $25 \div 30$  мм от нижнего торца, по оси автоклава. Одновременно регистрировали напряжение на воспламенителе и сигнал хромель-алюмелевой термпары с открытым спаем (диаметр спая и термозлектродов 0,2 мм), установленной в верхней части автоклава. По осциллограммам определяли наличие или отсутствие распространения пламени (взрыва), максимальное давление взрыва и максимальную скорость нарастания давления при взрыве.

Все компоненты для приготовления исследуемых смесей, кроме сультона, подавались в автоклав в парогазовой фазе, при этом  $SO_3$  поступал из нагреваемого до  $100 \div 180 \text{ }^\circ\text{C}$  сосуда с олеумом.

Ввиду нестабильности сультона, во избежание нагрева жидкости в контакте с металлом была использована следующая методика введения продукта в автоклав. Сультон, хранившийся в запаянной стеклянной ампуле, разливали в закрытом боксе под сухим азотом в медицинские флаконы объемом 10 мл каждый и герметично закрывали резиновыми пробками. При проведении испытаний сультон через резиновую пробку флакона с помощью иглы для инъекций набирали в шприц из полипропилена и затем через резиновую мембрану вводили в предварительно откакумированный автоклав; мембрана после этого отсекалась от автоклава вентилем; объемы между автоклавом, вентилем и мембраной были минимальны.

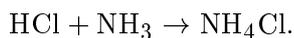
Состав смесей задавался по парциальным давлениям компонентов. Давление паров суль-

тона и  $\text{SO}_3$  в автоклаве контролировалось с помощью вышеуказанного датчика, давление  $\text{C}_2\text{F}_4$ , гелия и перфторпропана — с помощью манометра.

Приготовление смесей, содержащих  $\text{SO}_3$ , осложнялось реакциями взаимодействия  $\text{SO}_3$  с  $\text{C}_2\text{F}_4$  и сульфоном, протекавшими при температуре  $70^\circ\text{C}$  с заметными скоростями (период полупревращения  $\approx 1$  мин). Поэтому, чтобы избежать заметного изменения состава смеси за время, предшествующее моменту воспламенения, была отработана «быстрая» (за  $3 \div 5$  с) методика получения гомогенной смеси реагентов в автоклаве.

При приготовлении смесей  $\text{SO}_3/\text{C}_2\text{F}_4$  первым в откакумированный автоклав подавался  $\text{SO}_3$  (контроль давления датчиком).  $\text{C}_2\text{F}_4$  сначала набирался в промежуточный сосуд до давления, рассчитанного так, чтобы при открытии вентиля, соединяющего этот сосуд с автоклавом, давление после выравнивания равнялось начальному давлению испытания. Из промежуточного сосуда в автоклав  $\text{C}_2\text{F}_4$  вводился через четыре отверстия диаметром 1,5 мм, расположенных равномерно по высоте автоклава. Перед напуском  $\text{C}_2\text{F}_4$  в автоклав давление в промежуточном сосуде было не менее чем в 1,5 раза больше давления в автоклаве, т. е. в момент открытия перепускного вентиля  $\text{C}_2\text{F}_4$  вводился в автоклав с большой скоростью, что вызывало сильную турбулизацию содержащегося там газа и способствовало быстрому перемешиванию. Через  $1 \div 2$  с (за это время давление в промежуточном сосуде и автоклаве выравнивалось) перепускной вентиль закрывался, а еще через  $2 \div 3$  с подавалось напряжение на воспламенитель.

Время смешения при заправке автоклава этим способом было проверено методом «мгновенной» реакции [2], в качестве которой использовалась следующая:



газ газ кристалл

Сначала в автоклав набиралась смесь  $\text{HCl}$  с воздухом (1/1), затем из промежуточного сосуда быстро вводился  $\text{NH}_3$  с одновременной регистрацией давления и температуры в автоклаве (рис. 1). Как видно из рисунка, через 5 с после впуска  $\text{NH}_3$  давление перестает падать, т. е. происходит практически полное расходование реагентов (не менее 95 % — из расчета падения

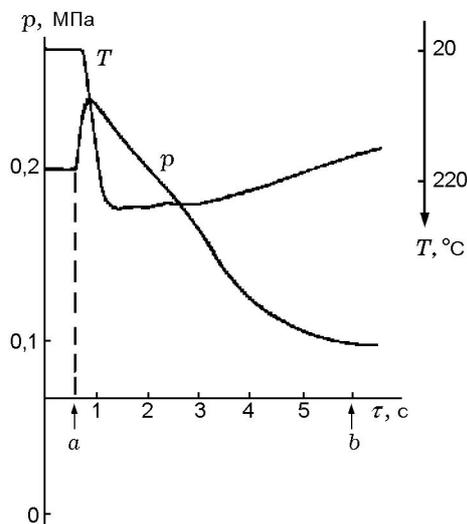


Рис. 1. Осциллограмма быстрого напуска  $\text{NH}_3$  в автоклав со смесью воздуха с  $\text{HCl}$  (1/1): давление в автоклаве перед напуском  $\text{NH}_3$   $p_0 = 0,2$  МПа,  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ ,  $a$  — момент ввода  $\text{NH}_3$  в автоклав,  $b$  — завершение смесеобразования и реакции

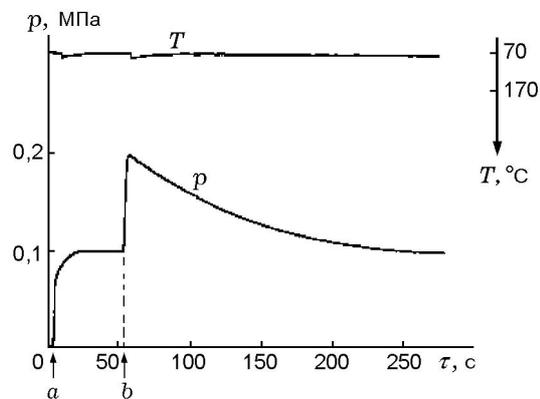


Рис. 2. Осциллограмма быстрого напуска  $\text{C}_2\text{F}_4$  в автоклав с  $\text{SO}_3$ :  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ ,  $a$  — момент начала ввода  $\text{SO}_3$ ,  $b$  — напуск  $\text{C}_2\text{F}_4$

давления), а следовательно, и их перемешивание.

Запись изменения давления при аналогичном напуске  $\text{C}_2\text{F}_4$  в автоклав с  $\text{SO}_3$  без срабатывания воспламенителя (рис. 2) показывает, что несмотря на взаимодействие  $\text{C}_2\text{F}_4$  с  $\text{SO}_3$  давление смеси (а следовательно, и состав) за 5 с практически не успевает измениться.

Для дополнительной проверки «быстрого» метода приготовления гомогенной смеси реагентов в автоклаве были определены

Результаты исследования смесей паров  $C_2F_4$ ,  $SO_3$  и  $C_2F_4OSO_2$  ( $T_0 = 70^\circ C$ )

Смеси	$p_0$ , МПа	$C_n$ , % об.	$C_v$ , % об.	$C_{max}$ , % об.	$p_{max}/p_0$	$(dp/d\tau)_{max}$ , МПа/с	$C_f$ , % об.	
							He	$C_3F_8$
$C_2F_4$	0,3	—	—	—	5,7	13	$36 \pm 3$	$13,5 \pm 2$
$C_2F_4+SO_3$	0,3	$18 \pm 2$	100	$60 \pm 10$	7,3	13	$60 \pm 5$	$18 \pm 2$
	0,15	$24 \pm 3$	$85 \pm 5$	—	5,6	6,5	—	—
$C_2F_4OSO_2$	0,3	—	—	—	3,8	2	—	—
$C_2F_4OSO_2+C_2F_4$	0,3	0	100	0	5,7	13	$36 \pm 3$	$13,5 \pm 2$
$C_2F_4OSO_2+SO_3$	0,3	$21 \pm 5$	100	$50 \pm 10$	5,8	130	$92 \pm 1$	—
	0,15	—	—	—	5,3	60	—	—

Примечания.  $C_n$ ,  $C_v$  — соответственно нижний и верхний концентрационные пределы (по первому из указанных компонентов смеси) взрываемости бинарных смесей;  $C_{max}$  — состав смеси, при котором параметры взрыва максимальны;  $p_{max}/p_0$  — отношение максимального давления взрыва к начальному давлению смеси;  $(dp/d\tau)_{max}$  — максимальная скорость роста давления при взрыве;  $C_f$  — флегматизирующая концентрация He или  $C_3F_8$ .

пределы взрываемости смесей  $C_2F_4$  с воздухом (0,1 МПа,  $20^\circ C$ ). Эти пределы совпали с данными, полученными при длительном ( $\approx 10$  мин) выдерживании смеси после напуска компонентов с проверкой качества перемешивания газохроматографическим анализом.

При испытании смесей сульфтон/ $SO_3$  была принята следующая методика проведения эксперимента:

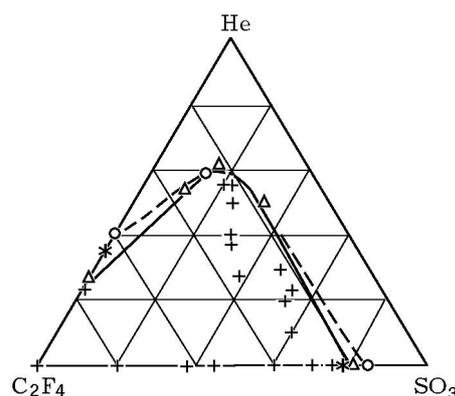
- первым в автоклав с помощью шприца (см. выше) вводился сульфтон;
- затем, по возможности быстро (за  $10 \div 15$  с), с помощью вентиля через четыре отверстия, расположенных равномерно по высоте автоклава (см. выше), вводились пары  $SO_3$ ;
- через  $10 \div 20$  с подавалось напряжение на воспламенитель.

При испытании смесей сульфтон/ $SO_3$ /He гелий вводился сразу после  $SO_3$  по «быстрой» методике.

Погрешность задания состава смеси (по парциальным давлениям) при ее приготовлении не превышала 5%.

Начальное давление смеси при испытаниях отличалось от заданных значений (0,3 и 0,15 МПа) не более чем на 3%.

При исследовании смесей с  $C_2F_4$  и  $SO_3$  в качестве воспламенителя использовались главным образом таблетки пиротехнического состава: Al/ $VaO_2$ /ацетилцеллюлоза с массовым соотношением компонентов 1/10/0,3. В опытах по определению зависимости максимального давления взрыва и максимальной скорости

Рис. 3. Область взрываемости смеси  $C_2F_4/SO_3/He$ :

состав дан в объемных долях;  $p_0 = 0,3$  МПа,  $T_0 = 70^\circ C$ ; +, \* — взрыв,  $\Delta$ , o — отсутствие взрыва; сплошная линия — пиротехнический воспламенитель (+,  $\Delta$ ), штриховая — воспламенителем служит раскаленная спираль (\*, o)

роста давления от состава смеси масса таблетки составляла 0,06 г, в опытах по определению концентрационных пределов взрываемости — чаще всего 0,24 г.

Поскольку  $SO_3$  химически активен и может взаимодействовать с компонентами пиротехнического состава, после окончания серии опытов по определению пределов взрываемости проводились контрольные опыты, в которых воспламенителем служила раскаленная спираль из нихромовой проволоки. Диаметр спирали  $18 \div 20$  мм, диаметр проволоки 1,1 мм,

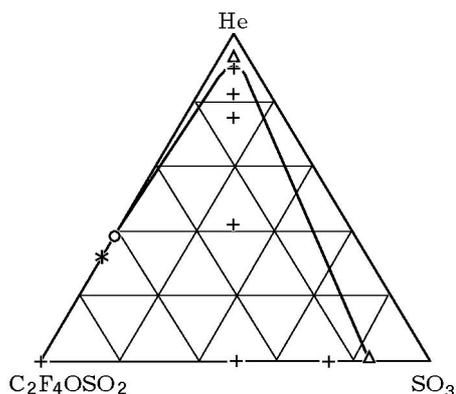


Рис. 4. Область взрываемости смеси сульфтон/ $\text{SO}_3$ /He:

состав дан в объемных долях;  $p_0 = 0,3$  МПа,  $T_0 = 70$  °С; +, \* — взрыв,  $\Delta$ ,  $\circ$  — отсутствие взрыва; ввиду отсутствия достаточного количества сульфтона точки \* и  $\circ$  построены по результатам для  $\text{C}_2\text{F}_4$

число витков 8, длина спирали  $20 \div 24$  мм. Время подачи напряжения на спираль 0,25 с, за это время спираль нагревалась до температуры не менее 1200 °С. При испытаниях смесей с сульфтоном в качестве воспламенителя использовалась только спираль.

Результаты испытаний представлены на рис. 3, 4 и в таблице.

Добавление  $\text{SO}_3$  к  $\text{C}_2\text{F}_4$  заметно снижает минимальную энергию зажигания смеси по сравнению с чистым  $\text{C}_2\text{F}_4$ : смесь  $\text{C}_2\text{F}_4/\text{SO}_3$  при  $p_0 = 0,3$  МПа и  $T_0 = 70$  °С легко поджигается пиротехнической таблеткой массой 0,06 г, чистый  $\text{C}_2\text{F}_4$  при тех же условиях поджигается только таблеткой массой не менее 0,24 г. В то же время отношение максимального давления взрыва к начальному давлению смеси и максимальная скорость роста давления при взрыве меняются мало (см. таблицу).

Оказалось, что взрывоопасны чистые пары сульфтона: при инициировании их разложения был зафиксирован режим распространения пламени. Параметры взрыва паров сульфтона заметно ниже, чем у  $\text{C}_2\text{F}_4$ .

Параметры взрыва смесей сульфтон/ $\text{C}_2\text{F}_4$  лежат в промежуточном диапазоне. Поэтому

минимальная флегматизирующая концентрация He или  $\text{C}_3\text{F}_8$  для этой смеси может быть оценена по чистому  $\text{C}_2\text{F}_4$ .

Неожиданно высокой оказалась взрывоопасность смесей сульфтон/ $\text{SO}_3$ . На рис. 4 построена ориентировочная граница взрывоопасной области в трехкомпонентной смеси сульфтон/ $\text{SO}_3$ /He при  $p_0 = 0,3$  МПа и  $T_0 = 70$  °С. Видно, что взрывоопасная область для этих смесей значительно перекрывает такую для смесей  $\text{C}_2\text{F}_4/\text{SO}_3$ /He (см. рис. 3). Скорость роста давления при взрыве смесей сульфтон/ $\text{SO}_3$  на порядок выше, чем у остальных и у чистого  $\text{C}_2\text{F}_4$ , что примерно соответствует уровню скорости горения углеводородов в воздухе.

## ВЫВОДЫ

В процессе получения тетрафторэтансульфтона взрывоопасны как исходный ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ), так и конечный продукты.

Поскольку чистые пары сульфтона взрывоопасны, нельзя исключать возможность того, что в режиме дефлаграции может разлагаться и жидкий продукт без доступа какого-либо окислителя. Дефлаграция жидкой фазы представляет особую опасность для хранения и применения таких продуктов.

Добавление  $\text{SO}_3$  к  $\text{C}_2\text{F}_4$  заметно снижает минимальную энергию зажигания по сравнению с чистым  $\text{C}_2\text{F}_4$ , но слабо влияет на максимальное давление взрыва и скорость роста давления при взрыве. Скорость роста давления при взрыве смесей тетрафторэтансульфтона с  $\text{SO}_3$  на порядок выше, чем у остальных.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Encyclopedia** of Chemical Technology. 2nd ed. Kirk-Othmer, 1966. V. 19. P. 805.
2. **Методы** исследования быстрых реакций / Под ред. Г. Хеммиса. М.: Мир, 1977.

Поступила в редакцию 10/V 2000 г.